



HAL
open science

Les phonons : un 'mésoscope' naturel pour l'étude du désordre d'alliage

Allal Chafi

► **To cite this version:**

Allal Chafi. Les phonons : un 'mésoscope' naturel pour l'étude du désordre d'alliage. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2008. Français. NNT : 2008METZ034S . tel-01752601

HAL Id: tel-01752601

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752601>

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>



Ecole Doctorale SESAMES

THESE

Présentée par

ALLAL CHAFI

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE-METZ

Spécialité : **Physique du solide**

Les phonons: un 'MESOSCOPE' naturel pour l'étude du désordre d'alliage

Soutenue le 10 novembre devant la commission d'examen

J. Geurts	Physikalisches Institut, Würzburg	Rapporteur
H. Mariette	CEA-CNRS, Grenoble	Rapporteur
F. Demangeot	CEMES-CNRS, Toulouse	Rapporteur
G. Le Caër	GMCM-CNRS, Rennes	Examineur
D. Bormann	CNRS, Orléans	Examineur
A. Postnikov	LPMD, Metz	Examineur
J. Hugel	LPMD, Metz	Examineur
O. Pagès	LPMD, Metz	Directeur de thèse

Laboratoire de Physique des Milieux Denses (LPMD)

Résumé

Nous montrons de quelle manière il est possible de surmonter de sérieux problèmes de compréhension et de classification du comportement phonon des alliages semiconducteurs usuels, qui découlent de l'utilisation classique de l'Approximation du Cristal Virtuel (ACV) pour décrire le désordre d'alliage. Ainsi, des systèmes aussi différents que InGaAs (1-liaison→1-phonon), InGaP (2-phonon modifié) et ZnTeSe (2-liaison→1-phonon) trouvent une unité de comportement - vraisemblablement universelle - dans le cadre d'un modèle de 'Percolation' (1-liaison→2-phonon) développé sur site. Le changement de paradigme de la VCA (échelle macroscopique) vers la Percolation (échelle mésoscopique) révèle une authentique spécificité des phonons du centre de la zone de Brillouin - qui est d'apporter une information naturelle sur le désordre d'alliage à cette échelle inhabituelle qu'est le mésoscopique. Nous irons jusqu'à introduire une terminologie propre, et dire que ces phonons se comportent en véritable 'MESOSCOPE'. En particulier, cela ouvre des perspectives nouvelles pour l'étude des effets d'organisation spontanée à longue portée dans les cristaux mixtes, qu'il s'agisse de ségrégation (InGaP₂) ou d'anti-ségrégation (GaInAsN).

Abstract

We demonstrate how to overcome serious problems of understanding and classification of vibration spectra in semiconductor alloys, following from traditional use of the Virtual Cristal Approximation (VCA). We show that such different systems as InGaAs (1-bond→1-phonon behavior), InGaP (modified 2-phonon) and ZnTeSe (2-bond→1-phonon) obey, in fact, the same phonon mode behavior, hence probably a universal one, of a percolation type (1-bond→2-phonon, developed in our group). The change of paradigm from the VCA (macroscopic scale) to the Percolation (mesoscopic scale) reveals a specificity of zone-center phonons, that is to provide natural insight into the alloy disorder at the unusual mesoscopic scale. In fact, we introduce a terminology, and say that these phonons behave as a true 'MESOSCOPE'. In particular, this opens up new perspectives for studying the effects of long-range spontaneous organization in mixed crystals, ranging from segregation (InGaP₂) to anti-segregation (GaInAsN).

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique de Milieux Denses (LPMD) de l'université Paul Verlaine-Metz, dirigé par le O. PAGÈS.

Tout d'abord, je tiens sincèrement à remercier le Pr. Dr. Jean GEURTS, le Pr. Henri MARIETTE et le Dr. François DEMANGEOT qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail, et avec qui les discussions ont été fructueuses et passionnées. Je remercie également le Pr. Gérard le CÄER, le Pr. Denis BORMANN, le Pr. Joseph HUGEL et Pr. Andrei POSTNIKOV qui ont bien voulu examiner ce travail et participer à ce jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, le Pr. Olivier. PAGÈS, qui est à la source de ma démarche doctorale. Je le remercie de m'avoir accueilli et intégré dans son équipe de recherche et de m'avoir très vite encouragé à participer à des échanges scientifiques (congrès, voyages et collaborations) qui m'ont été bénéfiques. Remplissant pleinement son rôle de Directeur de thèse, ses conseils scientifiques avisés m'ont, à maintes reprises, indiqué la direction à suivre. Je le remercie pour sa rigueur et son souci de clarté qui m'ont aidé à aller plus loin et à remettre en question certains fondements. Malgré son emploi du temps très chargé, il n'a pas hésité à allonger ses horaires de travail pour améliorer un article, démontrer à nouveau une équation ou établir un plan de thèse. J'ai particulièrement apprécié l'intérêt qu'il a porté à mes travaux. Durant ces années, il a invariablement manifesté sa confiance en moi et m'a aidé à me redresser lorsque le doute m'envahissait. Ces encouragements constants tout au long de la thèse m'ont donné suffisamment de confiance en moi pour mener ce travail à bout. J'apprécie les longues heures qu'il a passées à lire et relire les premières versions de cette thèse. Merci chef.

Je tiens sincèrement à remercier Andrei POSTNIKOV, pour avoir entrepris des calculs ab initio pour déterminer les paramètres nécessaires à notre modèle de percolation, mais surtout pour ses très bons conseils, sa patience, sa disponibilité, sa sympathie et son attitude positive et encourageante tout au long de mon travail de thèse.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères aux autres membres de l'équipe fort bien sympathiques et ceux et celles qui ont participé de loin ou de près au bon déroulement de ce travail. Je pense particulièrement à Jérôme GLEIZE (merci pour tes précieux conseils et tes remarques pertinentes et pour ton soutien dans ma mission d'enseignement), à Danièle FRISTOT pour sa bonne humeur, ma collègue Jihane SOUHABI pour son

soutien constant et sa perpétuelle bonne humeur. Pascal FRANCHETTI, Aotmane EN NACIRI, Stéphane DALMASSO, Olivier GREFFIER et le Pr. Jean-Paul DECRUPPE. Un grand merci pour les cadeaux de soutenance de thèse à tous les participants. Merci à tous pour l'ambiance chaleureuse.

Ce travail de thèse n'aurait pu être complet sans l'aide apportée par les collaborations que nous avons eu la chance d'établir. Je me permets donc de remercier chaleureusement Jean-Christophe HARMAND et Vincent SALLET pour les échantillons de GaInAsN, Denis BORMANN pour la spectroscopie Raman. Je tiens à remercier également M. Kailash RUSTAGI pour les discussions et les avis sur mon travail, ils permettront d'apporter des idées nouvelles en vue d'études futures.

Je remercie également mes amis et mes collègues du doctorat, pour leur discussion et pour leur soutien moral. Je leurs adresse toute ma reconnaissance pour leur amitié.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux équipes du secrétariat et de la comptabilité pour leur aide précieuse et leur dévouement. Merci Angela!!

Finalement, j'exprime ma plus profonde gratitude à ma famille, notamment à mes parents, à mes frères et sœurs, pour m'avoir soutenu durant toutes ses années. Sans leur aide, ce projet n'aurait pas pu aboutir. Je leur serai toujours redevable de tous les efforts qu'ils ont fournis à mon égard. Vos preuves d'amour ou de sympathie ont toujours été pour moi un soutien essentiel. Au delà des mots, Merci. Je vous aime.

Table des matières

Introduction	11
I Systèmes et méthodes	21
I.1 Propriétés physiques des semiconducteurs simples	22
I.1.1 Éléments	22
I.1.2 Composés semiconducteurs	22
I.1.3 Relations de dispersion des phonons	25
I.2 Problématiques ouvertes relatives aux alliages	31
I.2.1 Paramètre du réseau. Un comportement simple	31
I.2.2 Relaxation locale du réseau : un comportement moins simple qu'il n'y paraît	33
I.3 Diffusion Raman dans un cristal pur (AB)	37
I.4 Diffusion Raman - aspect technique	41
I.4.1 Règles de sélection Raman (Rétrodiffusion)	41
I.4.2 Section efficace Raman (TO, LO) pour un cristal parfait AB	46
I.4.3 Diffusion Raman dans un alliage $AB_{1-x}C_x$	48
I.4.4 Modèle MREI-ACV - Critère Elliott-CPA	49
I.5 Modèle de Percolation	56
I.5.1 Fonction de distribution de taille des amas - $n_s(p)$	58
I.5.2 Structure interne des amas finis – Fréquence des modes TO	64
I.5.3 Le ‘Modèle de Percolation’ : Formulation synthétique et représen- tation schématique	69
I.5.4 Détermination des paramètres d’entrée du ‘modèle de percolation’ : un protocole simple.	73
II Unification de la classification	77
II.1 Introduction	78
II.2 GaInP	80
II.2.1 Ré-examen critique de la littérature	80

II.2.2	(Ga, In)P : un comportement standard 1-liaison→2-phonon	88
II.2.3	Représentation TO	89
II.2.4	Section efficaces Raman de l'alliage aléatoire (Ga, In)P	92
II.2.5	Conclusion	98
II.3	ZnSeTe	99
II.3.1	Ré-examen critique de la littérature	99
II.3.2	Une version du modèle de percolation pour ZnTeSe	107
II.3.3	Spectres de vibration Raman/IR	110
II.3.4	Conclusion	115
II.4	Changement de paradigme ACV→Percolation	115
III	Le modèle de percolation et l'ordre spontané	121
III.1	Introduction	122
III.2	OS à la stoechiométrie (ségrégation) : GaInP ₂	128
III.3	OS hors de la stoechiométrie : ZnBeSe	135
III.4	OS dans les limites diluées (anti-ségrégation) : GaInAsN	146
	Conclusion	155
	Annexe I : Mise en œuvre du protocole <i>ab initio</i>	161
	Annexe II : Calculs <i>ab initio</i> de la distribution de longueurs de liaisons au voisinage des seuils de percolation	165
	Annexe III : Calcul <i>ab initio</i> de la densité d'état (TO) au centre de zone de Brillouin	167
	Annexe IV : Calculs <i>ab initio</i> de la distribution de longueurs de liaison et de la densité d'états TO de centre de zone en fonction du paramètre d'ordre CuPt.	169
	Annexe V : GaInAsN (N~2%, In~8%) : Calcul <i>ab initio</i> des modes d'impuretés de l'azote.	175

Liste des tableaux

I-1	Extrait de la classification périodique des éléments	22
I-2	Quelques paramètres utiles des composés binaires II-VI et III-V	25
I-3	Règles de sélections pour les faces d'une structure zinc-blende	44
I-4	Fréquences des vibrations, coefficients de Faust-Henry et constantes diélectriques des matériaux II-VI et III-V	48
II-1	Valeurs (ω_{imp} , Δ) expérimentales et théoriques pour les alliages $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$.	117

Table des figures

1	Distances premiers-voisins Ga-As et In-As en fonction de la composition de l'alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	14
2	Représentations simplifiées des schémas de comportements MREI-ACV pour InGaAs, InGaP et ZnTeSe	17
I-1	Structure cristalline cubique de type zinc-blende	23
I-2	Première zone de Brillouin d'un réseau cubique face centré	23
I-3	Polarité de la liaison de matériaux à structure diamant/zinc-blende	24
I-4	Courbes de dispersion des phonons dans ZnSe	26
I-5	Courbes de dispersion des phonons dans ZnTe	26
I-6	Courbes de dispersion des phonons dans BeSe	27
I-7	Courbes de dispersion des phonons dans BeTe	27
I-8	Courbes de dispersion des phonons dans GaAs	28
I-9	Courbes de dispersion des phonons dans GaN	28
I-10	Courbes de dispersion des phonons dans GaP	29
I-11	Courbes de dispersion des phonons dans InN	29
I-12	Courbes de dispersion des phonons dans InP	30
I-13	Histogramme et simulations numériques à 0 K de la distribution de longueurs de liaisons premiers-voisins de l'alliage aléatoire $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ calculées par Silverman <i>et al.</i> (1995)	34
I-14	Variation des longueurs de liaison premiers-voisins au sein de l'alliage aléatoire $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, calculées par Bellaiche <i>et al.</i> (1996)	35
I-15	Éléments diagonaux de la matrice des constantes de force entre premiers voisins Be-Se et Zn-Se obtenus par Postnikov <i>et al.</i>	36
I-16	Configuration des vecteurs de polarisation \vec{e}_i , \vec{e}_d , \vec{e}^{T_1} , \vec{e}^{T_2} et \vec{e}^{L} d'un cristal cubique dans le cas d'une géométrie de rétrodiffusion	42
I-17	Géométries de diffusion Raman utilisées dans ce travail	44
I-18	Représentation schématique d'un montage micro-Raman en rétrodiffusion	45

I-19	Représentation schématique du comportement phonon (TO) 1-liaison→1-mode pour la liaison A-C d'un alliage $AB_{1-x}C_x$ selon le modèle MREI	53
I-20	Représentation explicite du comportement (TO) 1-liaison→1-mode d'un alliage $AB_{1-x}C_x$ selon le modèle MREI	54
I-21	Spectres Raman de symétrie TO enregistrés par Groenen <i>et al.</i> (1998) sur le bord (110) de couches épitaxiées de $Ga_{1-x}In_xAs$	56
I-22	Évolution de la force de l'amas infini en fonction du taux d'occupation de sites dans le réseau de Bethe de dimension $z=3$	61
I-23	Données numériques relatives au nombre d'amas au seuil de percolation en fonction de la taille des amas	63
I-24	Tracés log-log de la force de l'amas infini et du moment de second ordre de la distribution de taille en fonction de l'écart (absolu) au seuil de percolation pour un réseau triangulaire 500×500	64
I-25	Données Monte-Carlo relatives à l'évolution de la masse de l'amas infini au seuil de percolation pour le réseau triangulaire en fonction de la dimension du réseau	66
I-26	Densités de sites connectés à l'amas infini sur un réseau carré	70
I-27	Représentation schématique du comportement phonon (TO) 1-liaison→2-mode pour la liaison A-C d'un alliage $AB_{1-x}C_x$ selon le modèle de percolation	71
I-28	Représentation explicite du comportement (TO) 1-liaison→2-mode pour les alliages de chalcogénures de (Zn,Be)	73
II-1	Schéma de percolation en symétrie TO pour l'alliage $In_{1-x}Ga_xAs$ aléatoire	79
II-2	Courbes $Im(\varepsilon)$ et $Im(-1/\varepsilon)$ de $Ga_{0.65}In_{0.35}P$ calculées par Lucovsky <i>et al.</i> (1971)	80
II-3	Spectres Raman enregistrés par Beserman <i>et al.</i> (1976) à partir d'un monocristal de $Ga_{0.94}In_{0.04}P$	82
II-4	Signal Raman obtenu à basse température dans la gamme spectrale de la liaison In-P en symétrie LO pure par Jusserand and Slempek (1984) à partir de couches épitaxiées de $In_{1-x}Ga_xAs_{0.02}P_{0.98}$	83
II-5	Évolution des fréquences des modes TO et LO sur toute la gamme de composition x de monocristaux de $In_{1-x}Ga_xP$ déterminées par Kato <i>et al.</i> (1988)	85
II-6	Évolution du rapport d'intensité entre les modes TO mineur et dominant de monocristaux de $In_{1-x}Ga_xP$ déterminée par Kato <i>et al.</i> (1988)	86
II-7	Densité d'état des phonons calculée pour l'alliage aléatoire $Ga_{0.5}In_{0.5}P$ par Ozoliņš and Zunger (1998)	87

II-8	Évolution de l'asymétrie du mode TO dominant déterminée expérimentalement par Beserman <i>et al.</i> (1976) à partir de spectres Raman	88
II-9	Spectres Raman obtenus par Jahne <i>et al.</i> (1979) à partir de lingots polycristallins de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$	89
II-10	Schéma de percolation pour l'alliage aléatoire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	90
II-11	Spectres Raman multi-modes de symétrie TO calculés dans le cadre de notre version du modèle de percolation '1-liaison→2-mode' pour $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$	93
II-12	Spectres LO théoriques qui font pendant aux spectres TO théoriques de la fig. II-11	95
II-13	Formes de raie Raman de symétrie LO théoriques calculées via le modèle de percolation pour l'alliage GaInP (1%Ga) pour deux fréquences controversées du mode d'impureté $\text{InP}:\text{Ga}$	96
II-14	Comparaison du schéma de percolation TO et LO pour l'alliage aléatoire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, et comparaison avec les données expérimentales	98
II-15	Spectres de réflectivité infrarouge enregistrés par Burlakov <i>et al.</i> (1985) avec divers monocristaux de $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$	100
II-16	Courbes $\text{Im}(\varepsilon)$ et $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ calculées pour $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ par Lucovsky <i>et al.</i> (1971) à partir des spectres de réflectivité IR reportés en fig. II-15	101
II-17	Évolution des fréquences des modes LO et TO en fonction de la composition x des alliages $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$, déterminée expérimentalement par Yang <i>et al.</i> (1999)	103
II-18	Spectres Raman de symétrie LO et spectres de réflectivité IR enregistrés par Yang <i>et al.</i> (1999) avec deux couches épitaxiées de $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ à incorporation modérée en Te	104
II-19	Spectres Raman enregistrés par Artamonov <i>et al.</i> (1983) à partir de lingots polycristallin de $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ pour différentes compositions	106
II-20	Schéma de percolation TO et LO pour $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ construit d'après les différentes séries de données expérimentales obtenues par Burlakov <i>et al.</i> (1985), Yang <i>et al.</i> (1999) et Artamonov <i>et al.</i> (1983)	107
II-21	Évolution des longueurs de liaisons Zn-Se et Zn-Te en fonction de la composition de l'alliage $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ obtenues au moyen de mesures EXAFS effectuées sur des poudres par Pellicer-Porres <i>et al.</i> (2004)	109
II-22	Formes de raie Raman TO et LO multi-modes calculées dans le cadre du modèle de percolation pour l'alliage aléatoire $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$	111
II-23	Spectres Raman de symétrie LO enregistrés par Yang <i>et al.</i> (1999) avec l'ensemble de ses couches épitaxiées de $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$	112

II-24	Courbes de réflectivité infrarouge pour des couches de $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ d'épaisseur $\sim 1 \mu\text{m}$ épitaxiées sur substrat GaAs correspondant à $x=0.08$ et 0.21 calculées en utilisant le modèle de percolation	114
II-25	Schémas de percolation TO simplifiés pour les alliages InGaAs, InGaP et ZnTeSe, construits à partir des couples de valeurs expérimentales $(\omega_{\text{imp}}, \Delta)$ tirés du tableau II-1	116
III-1	Calcul par Zhang <i>et al.</i> (1995) de l'histogramme de la distribution de longueurs de liaison dans l'alliage InGaP_2 partiellement ordonné	124
III-2	Calcul par Zhang <i>et al.</i> (1995) de la fluctuation de l'énergie de bande interdite de l'alliage InGaP_2 en fonction de η , le paramètre d'ordre CuPt	125
III-3	Schéma de principe du comportement de percolation 1-liaison \rightarrow 2-TO pour les chalcogènes de (Zn,Be) aléatoires	128
III-4	Spectres Raman de symétrie LO enregistrés par Cheong <i>et al.</i> (1997b) avec l'alliage InGaP_2 dans les gammes spectrales des modes acoustiques et optiques	129
III-5	Spectres de transmission infrarouges obtenus par Alsina <i>et al.</i> (1999) pour une incidence quasi-normale sur un échantillon InGaP_2 quasi-désordonné	131
III-6	Spectres Raman de symétrie TO obtenus par Mestres <i>et al.</i> (1996) avec un échantillon de InGaP_2 nominalemt désordonné et un échantillon de InGaP_2 ordonné représentatif	132
III-7	Spectres Raman (TO,LO) calculés selon le modèle de percolation pour l'alliage InGaP_2 désordonné et ordonné	133
III-8	Spectre Raman de symétrie TO obtenu par Cheong <i>et al.</i> (1997a) avec un alliage InGaP_2 ordonné au plus haut taux accessible expérimentalement ($\eta \sim 0.5$)	134
III-9	Spectres Raman de symétrie TO enregistrés en rétrodiffusion sur la tranche de couches épitaxiées épaisses de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ pour des compositions d'alliages voisines de la stoechiométrie	136
III-10	Superposition de spectres Raman de symétrie TO de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ enregistrés avec des couches épitaxiées et avec des lingots massifs monocristallins	140
III-11	Forces d'oscillateurs $S_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ et $S_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ dans les lingots monocristallins massifs et les couches épitaxiées de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$	142
III-12	Évolution de la valeur de la bande interdite de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ en fonction de la composition d'alliage	145
III-13	Variation de la largeur de bande interdite de l'alliage InGaP_2 en fonction du paramètre d'ordre CuPt pour différentes valeurs du paramètre d'ordre η	146

III-14	Population des différents clusters de type $N\text{-Ga}_{4-n}\text{In}_n$ en fonction de la fraction d'In dans les couches épitaxiales de $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$	149
III-15	Spectres Raman TO et LO enregistrés avec la couche épaisse de InGaAsN	151
C-1	Pendant à la fig. 2 de l'introduction qui résumé l'apport du travail de thèse	158
A-1	Densité d'états par atome des phonons TO du centre de la zone de Brillouin (ZC TO-DOS) relativement à l'espèce substituante dominante, à l'impureté substitutionnelle isolée et à la paire d'impuretés aux limites diluées en Se et Te d'une supercellule ZnTeSe cubique simple à 64 atomes	163
A-2	Formes de raie Raman TO et LO de $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$, calculées d'après l'information en fréquence et intensité donnée en fig II-20	168
A-3	Distributions des longueurs de liaison Zn-Se et Be-Se de l'alliage aléatoire ZnBeSe_2 ($\eta = 0$) et totalement ordonné de type CuPt ($\eta = 1$)	171
A-4	Distributions des longueurs de liaison Zn-Se (haut) et Be-Se (bas) dans les cinq clusters $\text{Zn}_{4-n}\text{Be}_n$ ($n = 0 - 4$) tétraédriques élémentaires centrés sur l'invariant (Se) pour différentes valeurs du paramètre d'ordre η	173
A-5	Évolution de la densité d'états par atome des phonons TO du centre de la zone de Brillouin relativement à Zn et Be en fonction du paramètre d'ordre	174
A-6	Spectre Raman LO obtenu avec InGaAsN dans la gamme spectrale relative à l'impureté d'azote	176
A-7	Variation des fréquences de divers modes de vibration localisés de l'atome d'azote, obtenues en fixant les positions de tous les atomes sauf celle des atomes d'azote, en fonction de la taille de la supercellule	177

Introduction

A l'émergence de la Science des Matériaux, au tout début du XX^{me} siècle, Wolfgang Pauli "fixe le cap" en statuant que pour "faire" de la science propre, les physiciens doivent concentrer leur attention sur ces matériaux quasi-idéaux émergents à l'orée 1930 que sont les cristaux purs semi-conducteurs de la colonne IV du tableau périodique (Pauli, 1931), dont le silicium est le chef de file. Ici les constituants élémentaires sont réduits à leur plus simple expression, i.e. de simples atomes, qui plus est de la même espèce, disposés aux noeuds d'un réseau parfaitement régulier et isotrope. Plus précisément, la terminaison électronique en sp^3 rend 4 électrons disponibles par site pour la liaison chimique, ce qui amène un empilement atomique de type diamant où chaque atome de Si se voit disposé au centre d'un tétraèdre régulier. L'ordre est tout simplement parfait, i.e. la nature semble offrir au physicien un objet quasi-mathématique à l'étude, sur lequel peuvent être développés des modèles à l'échelle ultime des constituants de la matière, c'est-à-dire les atomes eux-mêmes. On est bien là dans l'esprit de Pauli.

Au tournant du siècle apparaissent les composés semiconducteurs AB qui s'inscrivent dans la filiation du Si constitués de deux éléments situés symétriquement de part et d'autre de la colonne IV du tableau périodique. Le déficit en électrons du cation A par rapport à la situation sp^3 est exactement compensé par l'excédent en électrons de l'anion B de la colonne symétrique à IV, si bien qu'un total moyen de 4 électrons par site reste disponible pour la liaison chimique. Il s'ensuit que l'environnement tétraédrique perdure, simplement les premiers voisins pour une espèce donnée correspondent à l'autre espèce, ce qui aboutit à une structure où les deux espèces occupent des sous-réseau cubiques faces centrées propres, imbriqués. La structure cristalline en question est dite de type zinc-blende. Là encore le réseau est régulier et l'ordre parfait, si bien que les modèles déjà éprouvés pour la structure diamant peuvent être directement adaptés. Le schéma de pensée reste le même.

Les problèmes surviennent au milieu des années 1960, avec la synthèse des premiers cristaux mixtes semiconducteurs $AB_{1-x}C_x$, où A désigne indifféremment un anion ou un cation, et (B,C) deux éléments de la – même – colonne symétrique à IV. L'environnement électronique moyen par site se trouve encore préservé, et donc également la structure cris-

talline. Une nouveauté cependant, et de taille : l'apparition du désordre d'alliage, terme générique qui recouvre le désordre topologique, celui des masses atomiques, des longueurs de liaison, des constantes de forces, etc. En outre la différence de longueur de liaison est à l'origine d'une contrainte locale qui est accommodée/résolue par le cristal au moyen d'une distorsion locale du réseau. De ce fait, celui-ci perd son caractère régulier. En substance, l'ordre est irrémédiablement perdu dans les cristaux mixtes, et ce, dès les plus faibles incorporations, ce qui condamne en principe l'utilisation des modèles microscopiques précédemment mis en oeuvre pour les matériaux parents. Un problème majeur, d'ordre théorique, s'ouvre ici.

Qu'en est-il en pratique ? Justement, l'ambition derrière la synthèse des cristaux mixtes semiconducteurs est d'ordre pratique. Il s'agit de réaliser des systèmes avec des propriétés physiques intermédiaires entre celles des composés parents. Une propriété physique de première importance concerne la structure elle-même, qui permet de juger de la qualité cristalline - déterminante, on le comprend, en vue de la réalisation de dispositifs fiables sur la durée. Les moyens consacrés pour juger cet aspect sont les mesures de diffraction de rayons X, qui donnent accès au paramètre de maille du matériau. Il est révélateur que l'on retrouve à peu près systématiquement cet équipement de base dans tous les centres de croissance de semiconducteurs. En reprenant le fil de notre argumentation, il s'avère que le paramètre de réseau varie généralement de façon linéaire en fonction de la composition d'alliage, avec pour valeurs limites les grandeurs propres des parents. On comprend que pour rendre compte d'un tel comportement d'un point de vue théorique, il suffise d'adopter une vision d'un cristal mixte où le désordre d'alliage se trouve simplement moyenné localement. Cela revient à considérer que chaque site de substitution est occupé par le même atome virtuel ($B_{1-x}C_x$). Les propriétés physiques sont alors moyennées en rapport. En outre, les liaisons chimiques deviennent de fait toutes identiques dans le cristal, ce qui élimine les distorsions locales de réseau. Par le biais du modèle celui-ci 'redevient' donc régulier. Finalement, de cette façon, un ordre parfait est artificiellement reconstruit dans le cristal. Tout cristal mixte ainsi décrit se voit donc idéalement assimilé à une sorte de pseudo-binaire, avec cet avantage majeur que, dès lors, les modèles microscopiques déjà éprouvés avec les matériaux parents (re)deviennent utilisables. C'est l'approximation dite du cristal virtuel (ACV).¹ Cependant, force est de reconnaître que, conceptuellement, l'ACV n'est pas satisfaisante pour l'esprit, en cela qu'elle semble nier, en quelque sorte, l'essence même du désordre d'alliage.

L'essentiel cependant reste que du point de vue scientifique, où l'expérience fait loi, l'ACV semble conforme à l'observation, au moins pour ce qui concerne le paramètre de maille, et en cela l'ACV est pleinement justifiée au moins pour cette propriété. A ce stade

¹dans la littérature anglophone : VCA = virtual crystal approximation

on peut se demander quelle est la raison profonde qui fait que l'ACV s'applique. Celle-ci peut être que le paramètre de maille est une propriété physique à caractère intégral, et, par là, réalise une moyenne naturelle sur le désordre d'alliage. En effet, la constante de réseau mesure la distance moyenne entre plans consécutifs de haute densité atomique, et n'est pas sensible aux distorsions locales du réseau requises pour accommoder la différence de longueur des liaisons constitutives A-B et A-C.

Maintenant, qu'en est-il des propriétés physiques à caractère local, comme la longueur de liaison (L) ou la constante de force (K) qui devraient être, elles, dépendantes de la topologie des espèces en substitutions ? Là, encore les données expérimentales doivent être mises en avant. Ultimement ce sont elles qui 'décident' du type d'approche qui devra être développée pour formaliser les tendances.

La longueur de liaison, accessible via des mesures EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ou HEXRD (High Energy X-Ray Diffraction) sur les grands instruments nationaux, est un paramètre structural, au même titre que la constante de réseau, et constitue à ce titre une grandeur de première importance pour la communauté semiconducteur. *A contrario* la constante de force de la liaison chimique, que l'on peut se figurer simplement du point de vue classique, dans une représentation linéaire du cristal, comme la raideur d'un ressort idéalisant la liaison chimique cation-anion, reste un paramètre plutôt obscur pour cette communauté. Expérimentalement, on y a accès via la dynamique de réseau et plus précisément via la fréquence des phonons transverses optiques (TO) dans des expériences de diffusion Raman ou d'absorption infrarouge (IR). Généralement les spectroscopies optiques vibrationnelles sont utilisées comme moyens indirects de sonder les contraintes (information de nature structurale) et aussi le dopage des semiconducteurs (information de nature électronique) en complément de mesures plus directes réalisées au moyen de techniques de microscopies résolues à l'échelle atomique et de mesures de Hall, respectivement. Notons encore que ces derniers équipements font eux aussi partie de la panoplie des techniques routinières à l'appui de la synthèse dans les grands centres de semiconducteurs. Deux registres qui semblent plus spécifiques aux spectroscopies vibrationnelles cependant, mais qui ne semblent pas justifier l'implantation systématique de ces techniques dans les centres d'épitaxie, sont, d'une part, leur sensibilité au l'environnement local d'impuretés (probablement limité aux premiers voisins), et, d'autre part, leur capacité de révéler, sous certaines conditions, la présence de champs électriques d'interface à la jonction de semiconducteurs.

Maintenant, en jouant sur cette corrélation naturelle et intuitive entre L et K selon laquelle '*plus la liaison est courte, plus la constante de force est élevée et vice versa*' – la liaison chimique est dite anharmonique (il faut 'voir' la liaison chimique comme une sorte de 'chewing-gum' plutôt que comme un ressort lorsqu'elle est sollicitée en étirement), il

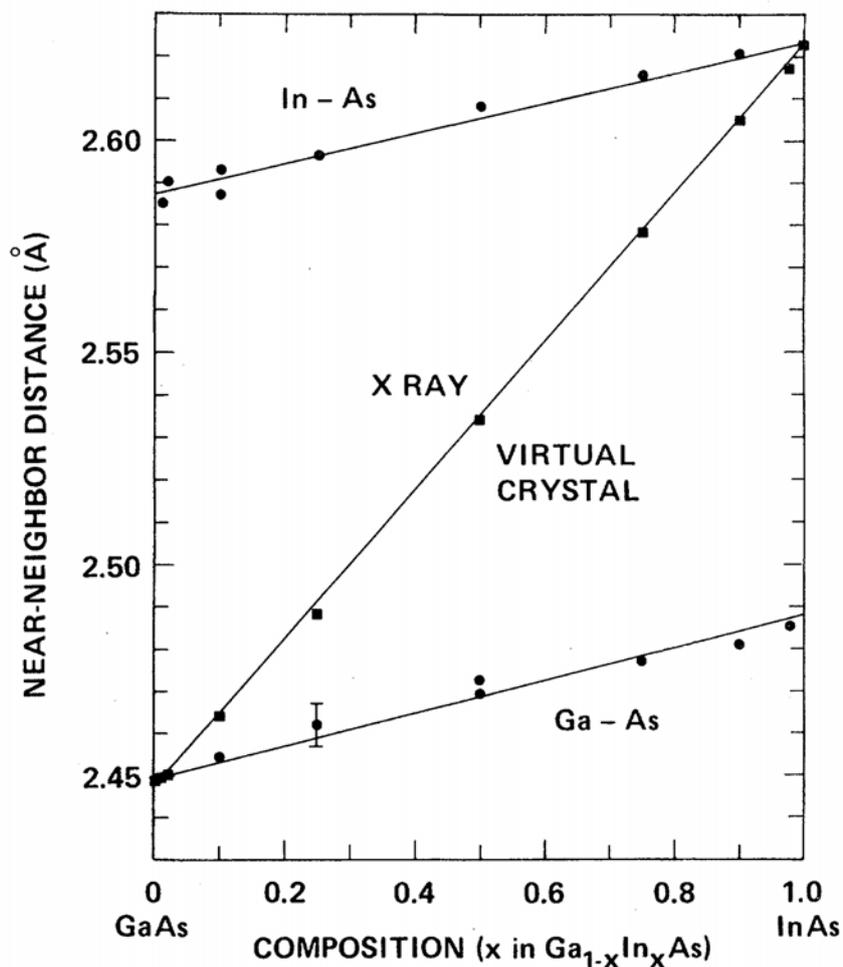


FIG. 1 – Distances premiers-voisins Ga-As et In-As en fonction de la composition de l’alliage $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$. Le tracé central désigne la longueur de liaison moyenne déduite de la mesure de la constante de réseau par diffraction de rayons X. La moyenne pondérée des deux distances premiers voisins est en bon accord avec la moyenne calculée selon l’ACV (Mikkelsen and Boyce, 1983).

est permis d’envisager un nouveau registre d’application pour les spectrométries vibrationnelles, i.e. celui de révélateur potentiel du désordre d’alliage lui-même, en renseignant sur la richesse de la distorsion locale du réseau (au même titre que L en principe). Encore faut-il pour cela que l’information apportée par les spectroscopies vibrationnelles soit compétitive vis à vis de celle déjà apportée par EXAFS/HEXRD. Si elle était au moins aussi riche, l’expérimentateur aurait déjà gagné en confort de mesure puisque les spectroscopies vibrationnelles sont mises en oeuvre directement à l’échelle du laboratoire. Si elle était plus riche, les spectroscopies vibrationnelles y gagneraient une véritable spécificité.

Quel est l’état de l’art pour L et K ? Pour ce qui est de L , on peut se rapporter aux mesures EXAFS pionnières effectuées par Mikkelsen and Boyce (1983) sur InGaAs. Celles-ci sont reportées en Figure 1. Des mesures HEXRD réalisées sur le même système

par Petkov *et al.* (1999), plus tardives, montrent la même tendance. En substance, il apparaît que la distribution de longueur est uni-modale pour chaque liaison et que chaque liaison tend à garder sa longueur naturelle dans un alliage telle qu'elle est héritée du matériau parent. Seules de légères adaptations sont nécessaires pour parfaire l'intégration au réseau, qui se dilate ou se contracte de façon monotone, en suivant une simple loi de Végard, lorsque la composition d'alliage varie. Par la suite nous nous référerons à ce comportement sous la terminologie 1-liaison \rightarrow 1- L .

A strictement parlé cependant, le comportement 1-liaison \rightarrow 1- L n'est pas rigoureusement de type ACV, puisque cette dernière approche prévoit une seule longueur de liaison par alliage, celle-ci évoluant de façon régulière entre celle des parents lorsque la composition x varie. Nous entendons ACV ici d'une façon spécifique : il faut imaginer une liaison donnée, disons A-B, comme immergée dans un continuum de type ACV à propriétés physiques lentement variables en fonction de la composition d'alliage. Dans une telle représentation les liaisons A-B sont toutes équivalentes dans l'alliage à une composition donnée, et contribuent donc, par là, à une seule longueur de liaison, i.e. à un seul pic EXAFS. Lorsque la composition d'alliage varie, l'intensité du pic change proportionnellement à la fraction de liaisons A-B, et le pic glisse entre ces deux longueurs limites que sont la longueur de liaison naturelle dans le matériau AB pur et la longueur de l'impureté A-B isolée dans la matrice AC. Il s'agit bien de la tendance générale observée par EXAFS.

Là surgit un premier problème de fond. En effet il est difficile de comprendre, sur la base de la représentation 1-liaison \rightarrow 1- L , l'apparition de l'ordre spontané (OS) dans les alliages semiconducteurs. Rappelons que celui-ci a été surtout observé autour de la stoechiométrie ($x\sim 0.5$, l'alliage étant alors noté A_2BC pour simplifier), là où le désordre d'alliage est maximum. Il correspond alors à la formation d'un quasi super-réseau $AB_{0.5(1-\eta)}C_{0.5(1+\eta)}$ / $AB_{0.5(1+\eta)}C_{0.5(1-\eta)}$ le long des directions cristallines de type [111]. η , le paramètre d'ordre, mesure la déviation moyenne par rapport à la situation d'égale représentation des espèces B et C dans les plans de substitution (111), situation idéalement attendue dans le cas d'un cristal aléatoire. Les valeurs extrêmes de η correspondent à la substitution aléatoire ($\eta = 0$) et à l'alternance de plans de substitution de type tout-B et tout-C ($\eta = 1$) (Alsina *et al.*, 1996; Hassine *et al.*, 1996). Ce type d'ordre spontané, le plus fréquent, est couramment désigné sous la terminologie 'ordre CuPt'. En substance, les plans consécutifs de substitution (B,C) possèdent en alternance un excès puis un déficit de l'espèce B (ou C). En d'autres termes, l'OS se manifeste à travers une ségrégation alternée des espèces B et C, i.e. il amène à la formation de régions qui, localement, ressemblent aux matériaux purs. Si l'on s'en tient à la représentation 1-liaison \rightarrow 1- L telle que reportée dans la Figure 1, cela devrait augmenter le contraste entre les longueurs A-B et A-C, et donc réduire la stabilité du cristal.

En résumé donc, si l'on part de la représentation 1-liaison \rightarrow 1- L , non seulement il n'est pas possible de saisir par l'intuition en quoi le cristal peut tirer avantage de l'OS, mais pas d'avantage de comprendre pourquoi l'OS prend spécifiquement la forme d'un empilement de type CuPt. Très certainement ces limites ont pu décourager une discussion de l'OS en tant qu'effet *intrinsèque*, i.e. le résultat d'une relaxation optimale du cristal en masse qui viserait à réduire l'énergie élastique due au contraste de longueur de liaison entre les espèces A-B et A-C, pour privilégier plutôt une explication en tant qu'effet *extrinsèque*, liée aux conditions de croissance à la surface. Cependant, en invoquant un effet purement extrinsèque il devient difficile de comprendre pourquoi l'OS CuPt ne se développe jamais dans AlGaAs en particulier, où le contraste de longueur de liaison est proche de zéro ($\sim 1.5\%$). Cela semble indiquer qu'il faudrait plutôt chercher un mécanisme de l'OS reposant sur le contraste des longueurs de liaison, et donc de nature *intrinsèque*.

Plus généralement nous verrons au sein du chapitre I d'autres raisons qui amènent à penser que le paradigme ACV est 'pauvre' pour rendre compte également de la relaxation du réseau d'un cristal mixte aléatoire (cf. chapitre I).

Venons-en à K . En principe il suffit de transposer directement le comportement formalisé pour L en suivant la règle simple de corrélation ' L vs K ' énoncée en italiques ci-avant. On aboutit naturellement alors à un comportement vibrationnel du type 1-liaison \rightarrow 1- K de même caractéristique que pour L . Il suffit simplement de remplacer 'pic EXAFS' par 'phonon TO' et 'longueur de liaison' par 'fréquence TO', de sorte que le comportement phonon est complètement déterminé en principe par la seule donnée du mode d'impureté relatif à chaque liaison. Les aspects intensité et fréquence des modes TO ont été formalisés sur cette base dans les années soixantes par Chang and Mitra (1968) à travers leur modèle dit 'modified-random-element-isodisplacement' (MREI), basé sur l'ACV, celui-ci fait autorité en la matière depuis sa conception. De fait il est couramment admis dans la littérature que les alliages semiconducteurs aléatoires obéissent effectivement à un comportement phonon générique du type 1-liaison \rightarrow 1-TO (MREI) dans les spectres Raman/IR, celui-ci pouvant être décliné en trois sous-types principaux :

- (i) 1-liaison \rightarrow 1-TO pur, avec deux modes TO bien distincts pour les liaisons A-B et A-C, et des variations d'intensités antagonistes en fonction de la composition d'alliage pour les deux modes ;
- (ii) 2-liaison \rightarrow 1-TO, ou mixte, avec un mode TO unique à caractère mixte (A-B, A-C) glissant entre les deux modes TO parents, à intensité quasi-fixe ;
- (iii) 2-mode-modifié, intermédiaire entre (i) et (ii), avec deux modes mixtes (A-B, A-C), un mode dominant à basse fréquence de type (ii) et un mode mineur, qui ne permet pas d'exclure totalement le type (i). Les systèmes représentatifs pour les types (i), (ii) et (iii) sont InGaAs, ZnTeSe et InGaP, respectivement.

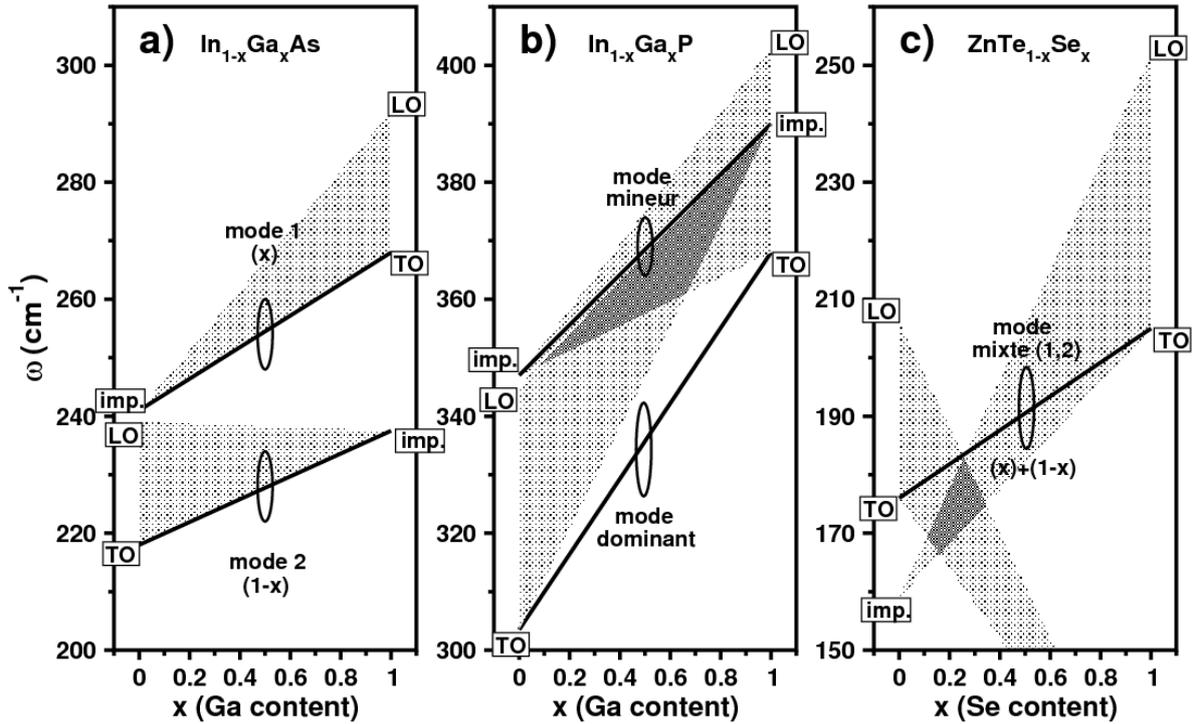


FIG. 2 – Représentations simplifiées des schémas de comportements MREI-ACV pour InGaAs (2-mode, a), InGaP (2-mode modifié, b) et ZnTeSe (1-mode, c). Seuls les modes TO effectivement observés dans les spectres Raman et infrarouges sont représentés. L'intensité de chaque mode TO varie selon les fractions d'oscillateurs correspondantes, telles qu'elles sont indiquées entre parenthèses (lorsqu'elles sont connues). Les bandes optiques utilisées dans le cadre du critère théorique d'Elliott sont représentées en grisé. Les valeurs des fréquences des modes d'impuretés utilisées pour les différents alliages sont tirées de Groenen *et al.* (1998) et Genzel *et al.* (1974).

Cependant, un ré-examen des spectres Raman/IR de ces systèmes représentatifs révèle que mêmes ceux-ci ne peuvent se satisfaire de la classification proposée (voir détail au chapitre I).

En substance, la vision des choses, que nous défendons dans ce mémoire est que fondamentalement l'ACV – qui sous-tend la classification ci-dessus, n'est pas adaptée pour rendre compte de la nature du comportement phonon des alliages. L'approche que nous envisageons correspond en fait à un véritable changement de paradigme. Elle propose, de reconnaître à part entière le caractère local de K , le corollaire étant dès lors que la compréhension de base des phonons dans les alliages doit reposer sur une information détaillée de la topologie des espèces de substitution (B,C) dans l'alliage, ce qui amène à la théorie de la percolation de site (Stauffer and Aharony, 1998). Précisément dans le cadre de la thèse précédemment menée au sein du groupe, i.e. celle de M. Teddy Tite (Dir. O. Pagès), il nous a été possible d'expliquer les anomalies apparentes dans les spectres Raman/IR de

GaInAs en s'appuyant sur le modèle de type 1-liaison \rightarrow 2-TO, dit de percolation, que nous avons initialement élaboré dans le cadre de la thèse encore précédente, i.e. celle de M. Mustapha Ajjoun (Dir. O. Pagès), pour rendre compte de la complexité plutôt inhabituelle des spectres Raman des alliages aléatoires de nouvelle génération impliquant les éléments légers Be ou N de la première rangée du tableau périodique, à fort contraste entre les propriétés physiques des liaisons (L , K). Le détail du modèle, qui fait l'objet de nouveaux développements dans le cadre du travail de thèse, actuel est exposé dans le chapitre I de ce mémoire. Retenons simplement que l'alliage n'est plus décrit en terme de continuum homogène, comme avec l'ACV, mais en terme de composite, fait de deux régions l'une de type-AB et l'autre de type-AC, toutes les deux résultant de fluctuations naturelles dans la composition d'alliage à l'échelle locale. En substance, chaque région apporte un mode TO spécifique pour une liaison donnée, le résultat de faibles différences de distorsions locales des liaisons d'une région à l'autre. En particulier, il faut s'attendre à des singularités dans les caractéristiques des modes au voisinage des seuils de percolation des liaisons, où les amas finis (dispersion) qui forment chaque région minoritaire coalescent en un continuum arborescent. Les seuils de percolation des liaisons A-B et A-C dans la structure zinc-blende ont été estimés par Stauffer à $x=0.19$ et 0.81 , respectivement, sur la base de simulations purement statistiques (Stauffer and Aharony, 1998). Deux paramètres d'entrée par liaison suffisent à déterminer totalement le schéma de percolation pour un alliage donné, le mode d'impureté (comme pour le modèle MREI) et Δ , l'onset du caractère bimodale dans les fréquences des phonons hors de la limite diluée d'un certain espèce.

Dans ce mémoire notre objectif est double. Il s'agit dans un premier temps d'étudier si, après InGaAs, l'alliage représentatif du type (i) – ACV (thèse de T. Tite), le modèle semi-empirique de percolation peut s'étendre à InGaP et ZnTeSe, les systèmes leaders des deux classes restantes, i.e. (ii) et (iii). A la clé il y aurait tout simplement *l'unification* du comportement phonon des alliages aléatoires dans le contexte de la percolation (échelle mésoscopique). Le cas échéant, en jouant sur l'analogie de principe $L\leftrightarrow K$, il deviendrait intéressant d'aborder à nouveau la question de l'OS sur la base du nouveau paradigme 1-liaison \rightarrow 2- L sous-tendu par la percolation, l'ambition étant dès lors d'explorer la piste d'un mécanisme intrinsèque. Les deux questions successives de l'unification de la classification phonon, et de l'OS, sont abordées à travers les chapitres II et III de ce mémoire, respectivement. Enfin, au terme de ce travail, et en guise de bilan, nous nous interrogerons sur les perspectives que peut offrir le changement de paradigme ACV (échelle macroscopique) \rightarrow Percolation (échelle mésoscopique) en terme de spécificité pour les spectroscopies vibrationnelles. Plus précisément se pourrait-il qu'en jouant sur l'analogie $L \leftrightarrow K$ les spectroscopies vibrationnelles détiennent une clé pour l'accès à une information structurelle nouvelle ou plus fine, relative à la nature du désordre d'alliage

lui-même, à laquelle il n'est pas possible d'accéder autrement, serait-ce par ces techniques très sophistiquées que sont l'EXAFS ou la HEXRD ?

Chapitre I

Systemes étudiés et méthodes expérimentales

I.1 Propriétés physiques des semiconducteurs simples

I.1.1 Éléments

Notre propos dans ce mémoire concerne les propriétés vibrationnelles des alliages semiconducteurs $AB_{1-x}C_x$ de symétrie zinc-blende. Les propriétés physiques de base – importantes du point de vue vibrationnel – des éléments qui constituent ces systèmes sont reportées dans le tableau I-1.

I.1.2 Composés semiconducteurs

Le système leader parmi les semiconducteurs est le silicium (Si) qui appartient à la colonne IV du tableau périodique. Il possède donc une terminaison électronique en sp^3 . De ce fait, quatre électrons sont disponibles pour des liaisons chimiques, ce qui amène un environnement tétraédrique régulier. La structure cristalline résultante est cubique de type diamant. La symétrie intrinsèque amène à une liaison chimique à caractère purement covalent, qui peut être représentée par une charge électronique ponctuelle, accumulée à distance intermédiaire entre les atomes. Cette disposition 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 (Weber, 1974). La même configuration moyenne sp^3 peut être atteinte en combinant deux éléments AB pris symétriquement de chaque côté de la colonne IV du tableau périodique, le numéro de rangée n'ayant pas d'importance en soi. Le déficit d'électrons du côté cation A (colonne inférieure à IV) se voit alors exactement compensé par un excès d'électrons du côté anion B (colonne supérieure à IV).

La structure cristalline correspondante, dite zinc-blende, correspond à deux réseaux cubiques à faces centrées imbriqués, décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart suivant la diagonale principale, l'un portant l'espèce A et l'autre portant l'espèce B, chaque atome étant au centre d'un tétraèdre régulier formé par des atomes de l'autre espèce. Par exemple les composés AB, où A est un élément trivalent et B un élément pentavalent, sont appelés composés III-V. L'arséniure de gallium (GaAs) et l'antimonium d'indium (InSb) sont des exemples. Lorsque A est divalent et que B est hexavalent, le composé est dit II-VI ; le sulfure de zinc et les composés BeX avec (X=Se, Te, S) en font partie. De même il

TAB. I-1 – Extrait de la classification périodique des éléments

Element :	Zn	Se	Te	Be	Ga	In	As	P	N
Masse atomique :	65.40	78.96	127.59	9.01	69.72	114.82	74.92	30.97	14.01
Rayon de covalence (Å) :	1.25	1.17	1.37	0.89	1.25	1.5	1.21	1.06	0.70

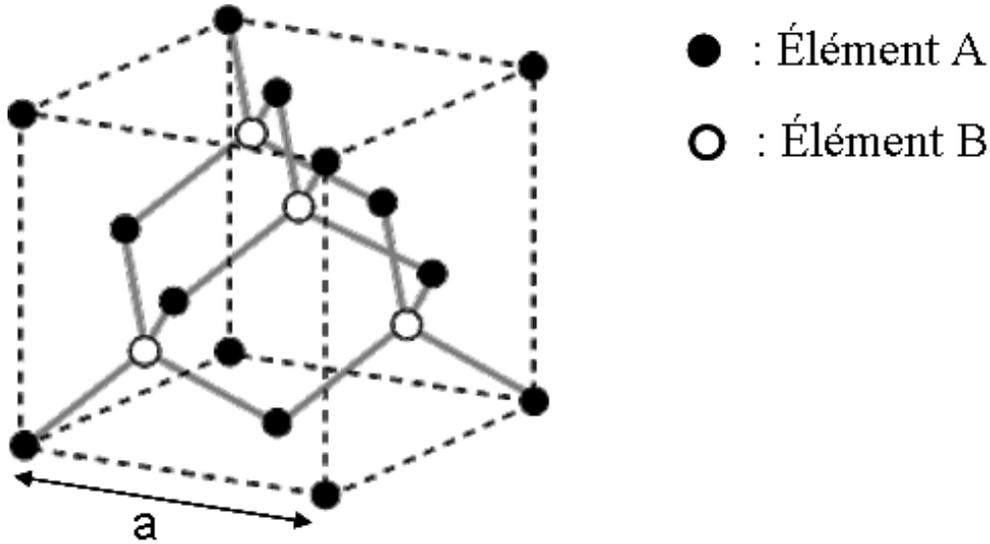


FIG. I-1 – Structure cristalline cubique de type zinc-blende de paramètre de maille a , les cercles pleins sont occupés par un type d'atome et les cercles vides par un autre.

est possible de réaliser des systèmes I-VII, mais ceux-ci n'ont pas retenu notre attention jusqu'ici. La maille conventionnelle de la structure zinc-blende est représentée en figure I-1. La figure I-2 donne un schéma descriptif de la première zone de Brillouin associée, ainsi que les différentes coordonnées des points et des directions de haute symétrie correspondantes.

Dans les composés AB la position de la charge de liaison est asymétrique, recentrée vers l'anion. La liaison est alors dite polaire ou ionique (Liang, 2000). La figure I-3 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.

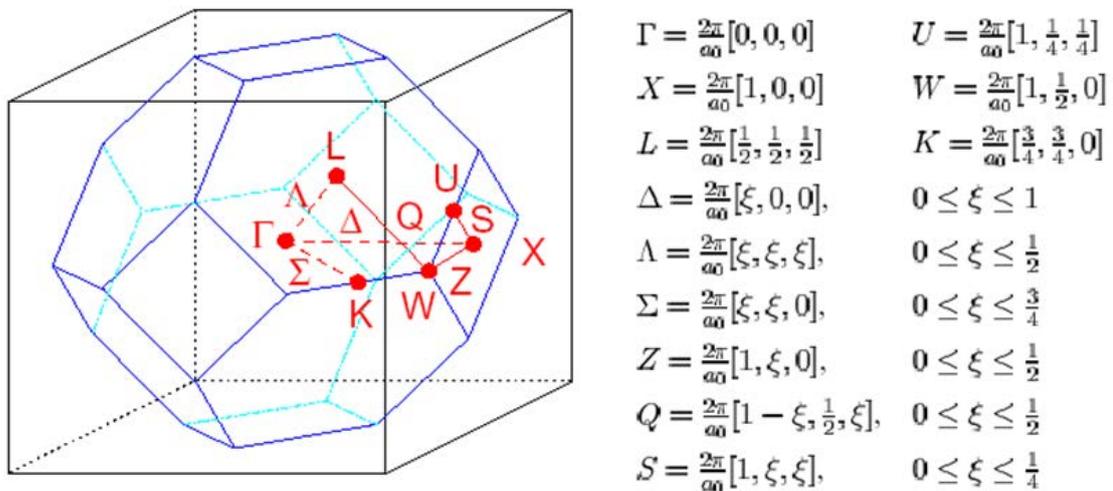


FIG. I-2 – Première zone de Brillouin d'un réseau cubique face centrée. Les coordonnées des points et des directions de haute symétrie figurant sur le schéma sont indiquées à droite de la figure.

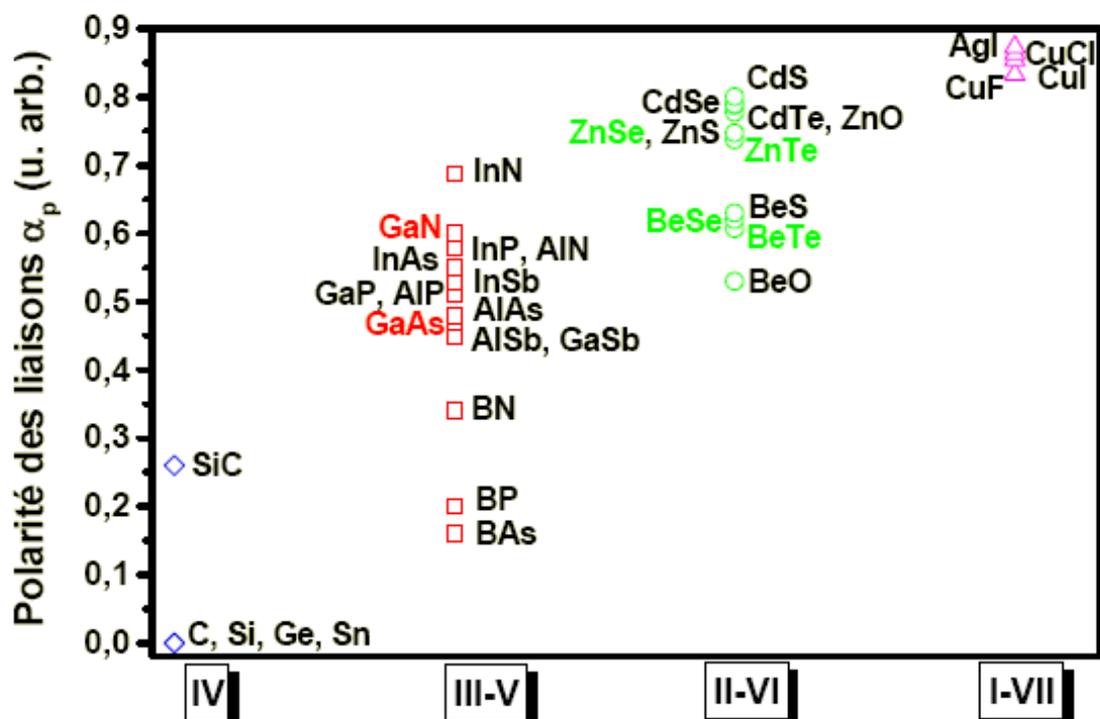


FIG. I-3 – Polarité de la liaison de quelques matériaux à structure diamant/zinc-blende en fonction de la classe de la liaison. Les données sont extraites de Liang (2000).

En particulier il apparaît clairement que les chalcogènes de Be (BeTe, BeSe, BeS et BeO), sont moins ioniques que la plupart des composés II-VI. En fait, ces composés II-VI possèdent une liaison chimique à caractère covalent quasi similaire à celui des III-V. Les alliages ternaires de chalcogénures de (Zn, Be) pourront ainsi être vus comme les premiers alliages ternaires “inter-classes” du point de vue de leurs propriétés mécaniques. En cela ils sont particulièrement attractifs pour l’étude des propriétés vibrationnelles. Une explication possible (Vèrié, 1996) est que la structure électronique du Be permet une meilleure hybridation $s - p$ de la liaison inter-atomique que ne le permettent les éléments II plus lourds.

La principale conséquence du caractère covalent marqué des composés BeX est que ceux-ci possèdent théoriquement une grande rigidité élastique qui se définit comme la capacité d’un corps solide à résister à la déformation 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 de bons indicateurs macroscopiques de la rigidité élastique. 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 sont élevés, plus le matériau sera résistant. Le tableau I-2 rassemble les valeurs de ces modules pour quelques uns des matériaux qui nous inté-

TAB. I-2 – Quelques paramètres utiles des composés binaires II-VI et III-V. Le module de cisaillement C_s et le module de compression B_s sont déduites des constantes élastiques C_{ij} tirées de Martin (1970).

Composé	a (Å)	C_s (GPa)	B_s (GPa)	α (N/m)	β (N/m)	β/α	f_i (ionicté)	E_g (eV)
ZnSe	5.668 ^a	16.1 ^e	59.6 ^e	35.24 ^h	4.23 ^k	0.120	0.676 ^e	2.7 ⁱ
ZnTe	6.089 ^a	15.3 ^e	50.9 ^e	31.35 ^a	4.45 ^k	0.142	0.546 ^e	2.27 ⁱ
BeSe	5.139 ^b	45.0 ^g	92.0 ^g	–	–	0.246	0.261 ^a	5.6 ^m
BeTe	5.627 ^b	34.0 ^g	67.0 ^g	–	–	0.221	0.169 ^a	4.1 ⁱ
GaAs	5.653 ^c	32.5 ^f	74.9 ^f	41.19 ^e	8.95 ^e	0.217	0.310 ^e	1.43 ^l
GaP	5.451 ^c	39.4 ^e	88.7 ^e	47.32 ^e	10.44 ^e	0.221	0.374 ^e	2.25
GaN	4.50 ^a	67.0 ^f	204.0 ^f	96.3 ^h	14.8 ^h	0.154	0.5 ^a	3.2 ^j -3.3 ⁿ
InAs	6.053 ^c	19.0 ^e	58.0 ^e	35.18 ^h	5.50 ^e	0.156	0.357 ^e	0.36 ^l
InP	5.869 ^d	–	–	43.04 ^a	6.24 ^k	0.145	0.421 ^e	1.27
InN	4.98 ^c	31.0 ^f	146.0 ^f	79.24 ^h	7.1 ^h	0.089	0.57 ^k	0.65 ⁿ

^aLandoltBornstein (1987); ^bYim *et al.* (1972); ^cVurgaftman *et al.* (2001); ^dShimbo *et al.* (1998); ^eMartin (1970); ^fWang and Ye (2003); ^gGonzález-Díaz *et al.* (1997); ^hKim *et al.* (1996); ⁱChe *et al.* (2000); ^jAmbacher (1998); ^kVan Vechten (1974); ^lMathieu (1998); ^mWaag *et al.* (1998); ⁿContreras-Solorio *et al.* (2008).

ressent dans ce mémoire, avec en outre les constantes de force centrale α et non-centrale β , leur rapport β/α qui mesure la rigidité de liaison, l'ionicté f_i et la bande interdite (gap) E_g . On nota que les paramètres mécaniques C_s , B_s des composés à base de Be sont clairement de type III-V, ce qui fait écho aux considérations relatives à l'ionicté des liaisons.

I.1.3 Relations de dispersion des phonons

Les propriétés vibrationnelles des systèmes semiconducteurs cristallins pré-décrits et attenants (les alliages) révèlent la dynamique de réseau, i.e. les modes de vibrations sont collectifs, appelés phonons. Idéalement ceux-ci sont représentés par des ondes planes. En tant qu'onde de vibration, un phonon est mieux décrit dans l'espace réciproque, où la relation de dispersion, i.e. la liaison entre la pulsation (ω) et le vecteur d'onde (\vec{q}), est explicite. En pratique, une information portant sur les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, s'avère suffisante. Les courbes de dispersion de phonons des composés semiconducteurs abordés dans ce mémoire sont montrées des figures I-4 à I-12. La symétrie cubique est privilégiée puisque tous les alliages que nous examinerons

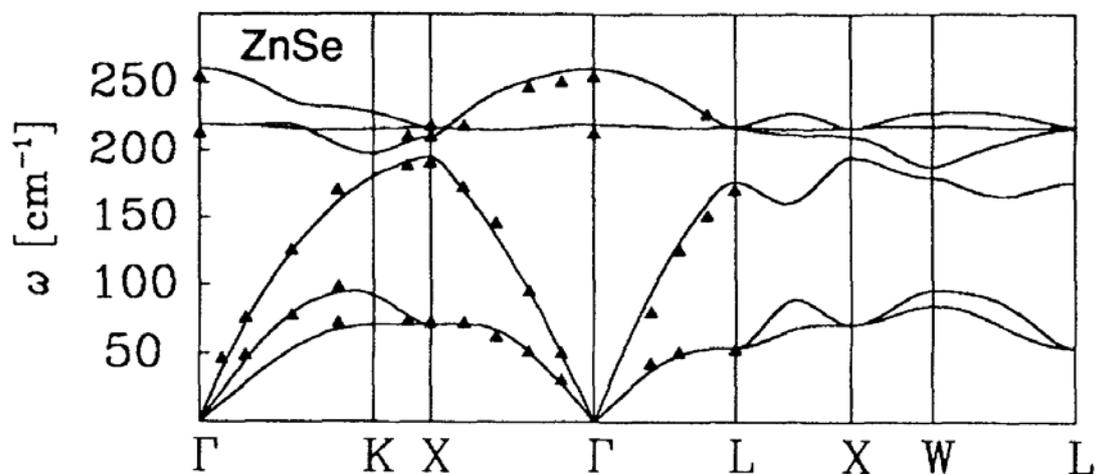


FIG. I-4 – Courbes de dispersion des phonons dans ZnSe, tirées de Dal Corso *et al.* (1993). Les triangles représentent des valeurs expérimentales.

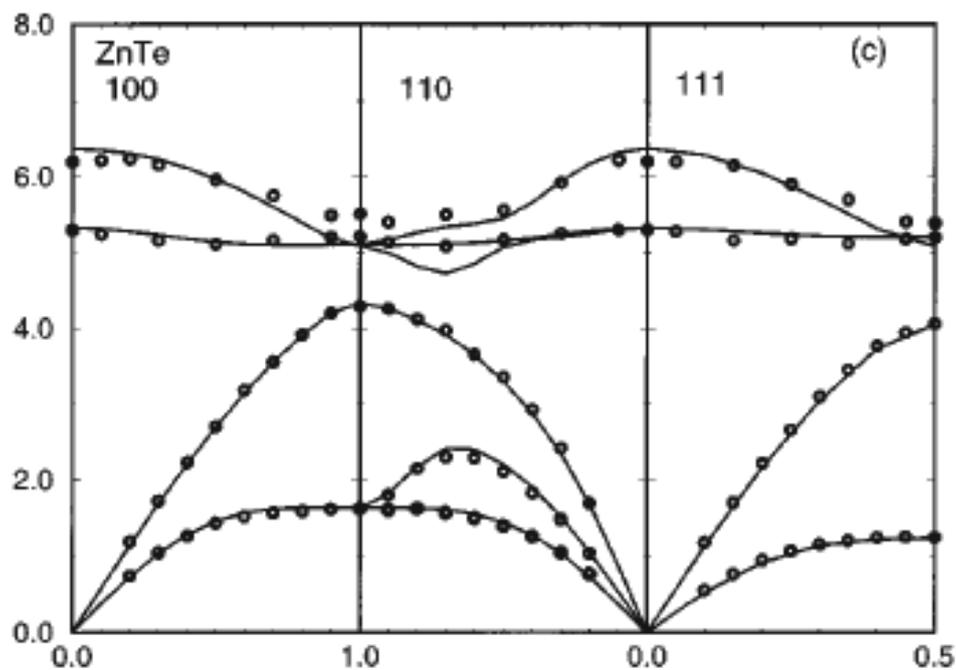


FIG. I-5 – Courbes de dispersion des phonons dans ZnTe calculées via le modèle de la charge de liaison (BCM : Bond Charge Model) par Rajput and Browne (1996). Les cercles représentent des valeurs déterminées expérimentalement par diffusion neutron (Vagelatos *et al.*, 1974). Pulsations en THz ; 1 THz \approx 33,36 cm^{-1} .

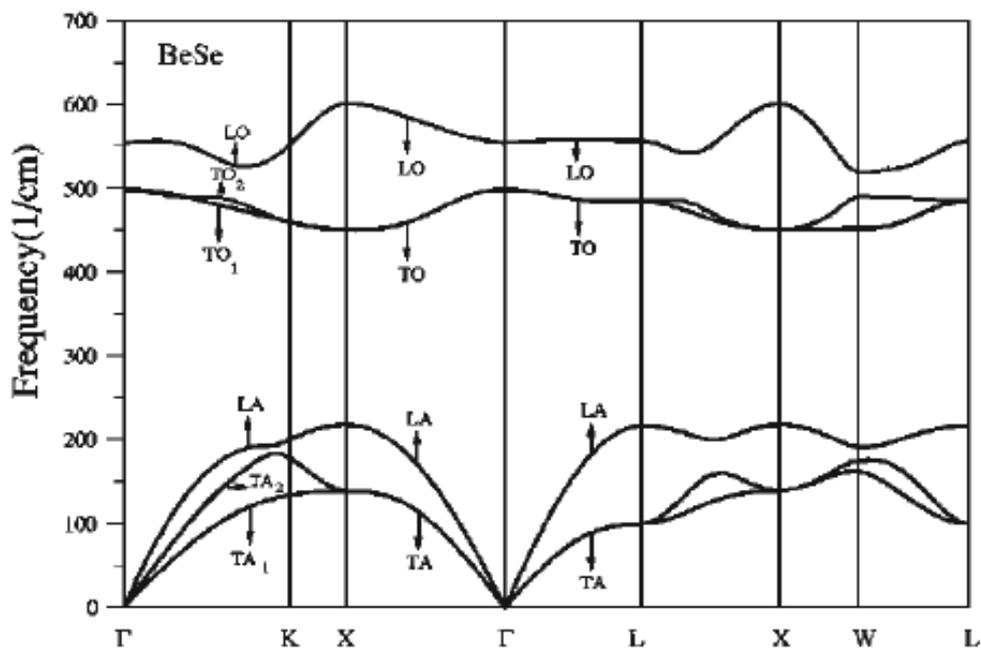


FIG. I-6 – Courbes de dispersion des phonons dans BeSe calculées par la méthode du pseudo-potentiel dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) d'après Srivastava *et al.* (2004).

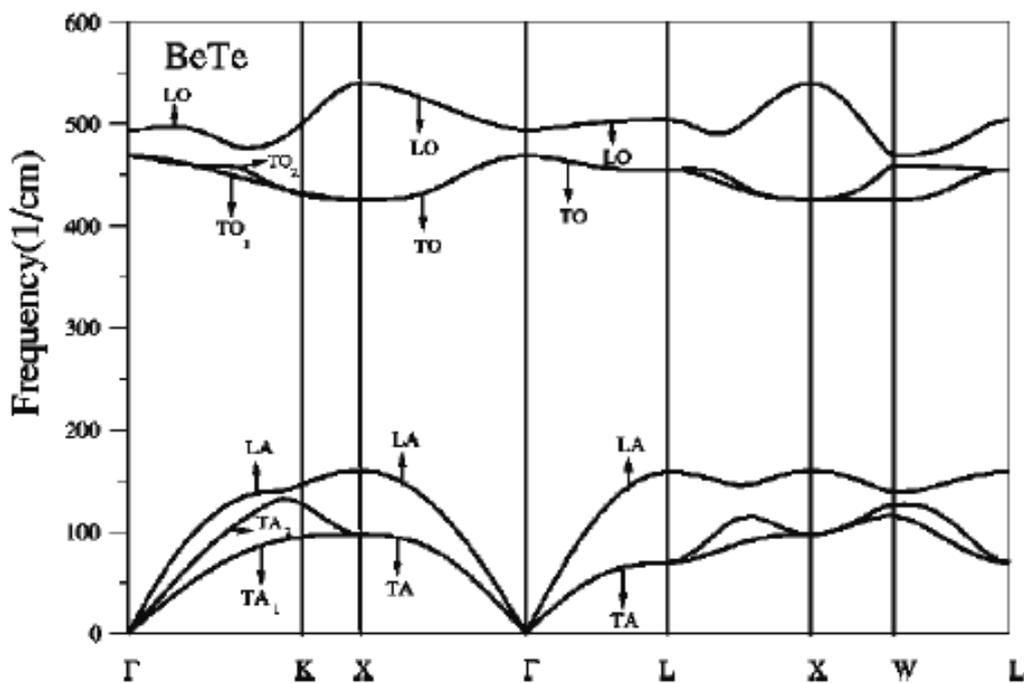


FIG. I-7 – Courbes de dispersion des phonons dans BeTe calculées par la méthode du pseudo-potentiel dans le cadre de la DFT d'après Srivastava *et al.* (2004).

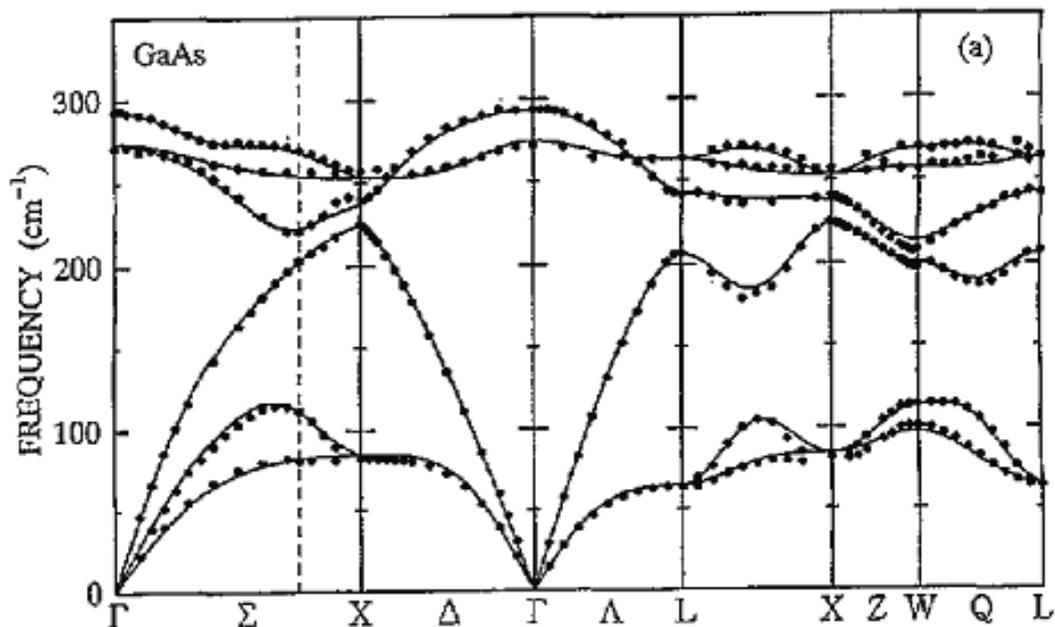


FIG. I-8 – Courbes de dispersion des phonons dans GaAs cubique calculées par le modèle de la charge de liaison (= BCM :Bond Charge Model) par Azuhata *et al.* (1995). Les points correspondent aux données expérimentales de Strauch and Dorner (1990).

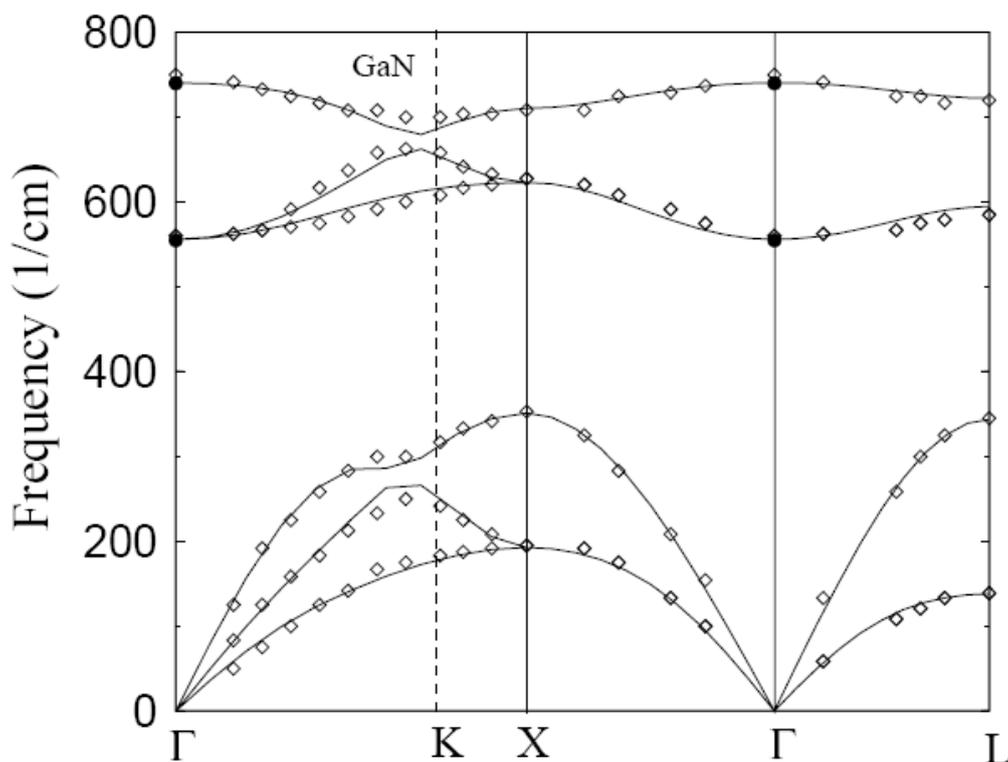


FIG. I-9 – Courbes de dispersion des phonons dans GaN de structure zincblende (Tütüncü and Srivastava, 2000).

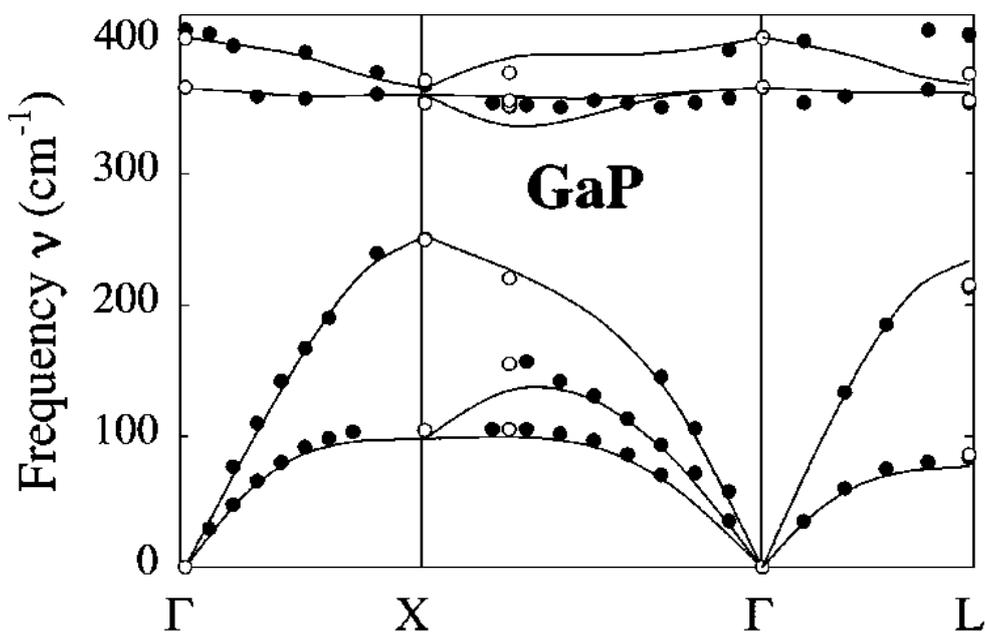


FIG. I-10 – Courbes de dispersion des phonons dans GaP extraite de Ozoliņš and Zunger (2001). Les données expérimentales sont tirées des travaux de Borchers *et al.* (1975, cercles pleins), Pödör (1983, cercles vides), Borchers *et al.* (1979, carrés pleins) et Trommer *et al.* (1980, carrés vides).

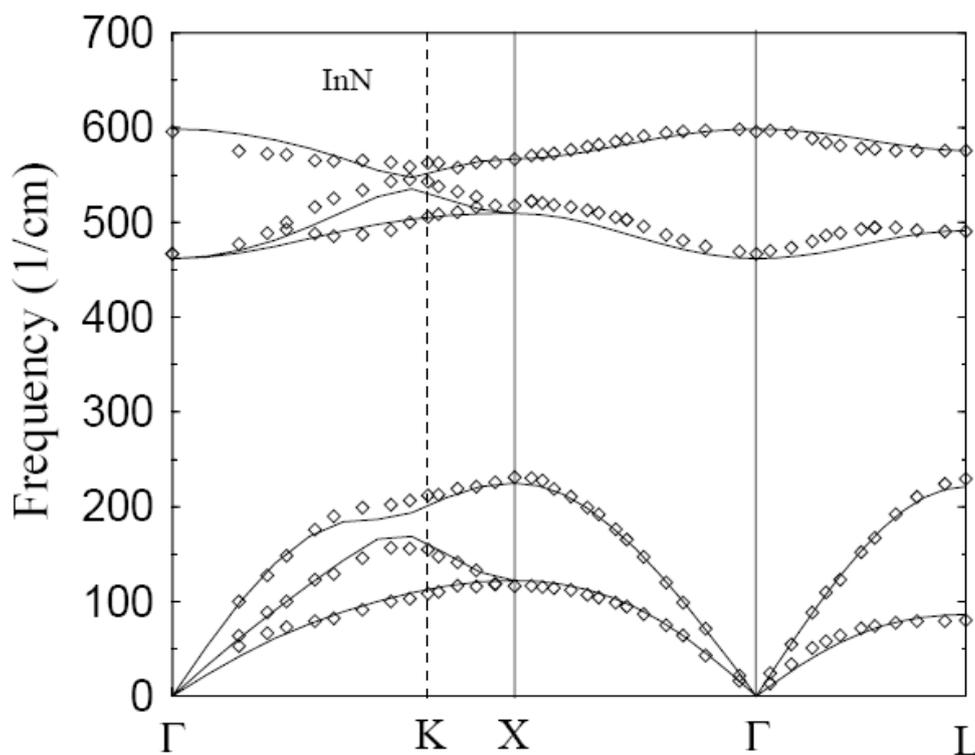


FIG. I-11 – Courbes de dispersion des phonons dans InN de structure zincblende (Tütüncü *et al.*, 2002).

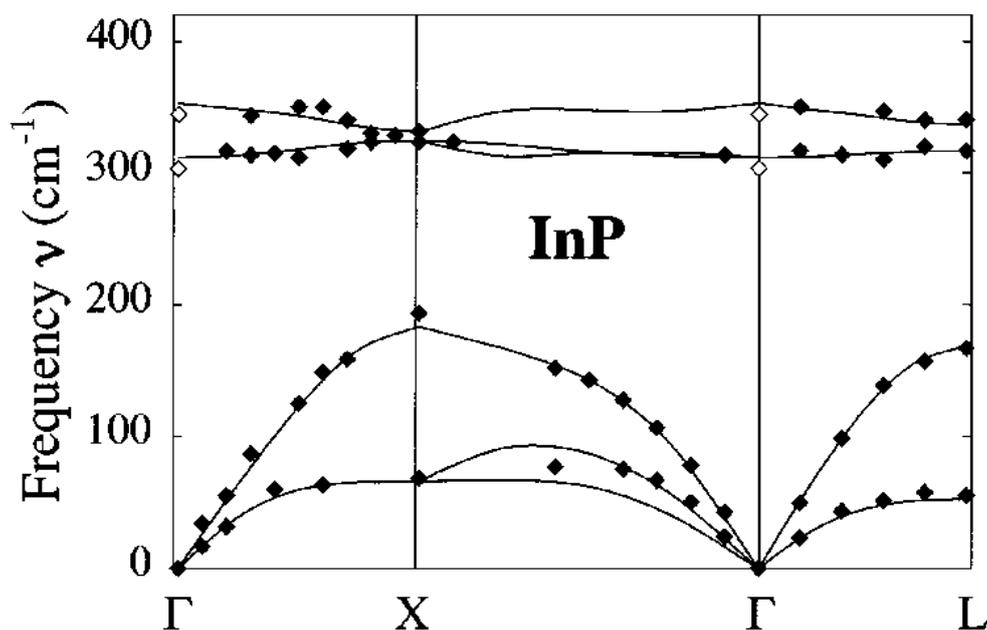


FIG. I-12 – Courbes de dispersion des phonons dans InP extraite du travail de Ozoliņš and Zunger (2001). Les données expérimentales sont tirées des travaux de Borchers *et al.* (1975, cercles pleins), Pödör (1983, cercles vides), Borchers *et al.* (1979, carrés pleins) et Trommer *et al.* (1980, carrés vides).

s'inscrivent dans cette symétrie, quelle que soit la composition d'alliage. Il est aisé de distinguer deux grandes familles de phonons : les modes optiques, qui possèdent un caractère propagatoire à l'approche du centre de la zone de Brillouin, et les modes acoustiques dont la relation de dispersion converge vers $\omega = 0$ dans les mêmes conditions. Ces modes correspondent à des vibrations en opposition de phase et en phase des sous-réseaux anionique et cationique, respectivement.

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 (fixée par le vecteur d'onde \vec{q}).

Finalement, on classe les phonons en quatre types associés à quatre modes de vibration possibles : transverse acoustique (TA), longitudinal acoustique (LA), transverse optique (TO) et longitudinal optique (LO).

Les données expérimentales dans les chalcogénures de Be restent quasi-inexistantes et peu de résultats théoriques sont connus à l'heure actuelle (Wagner *et al.*, 1999; Doyen-Lang *et al.*, 2002; Srivastava *et al.*, 2004). Les calculs *ab initio* menés par Srivastava *et al.* (2004) montrent que les courbes de dispersion des phonons dans BeS, BeSe et BeTe diffèrent de celles des composés II-VI usuels. En particulier, un comportement fortement dispersif vers les hautes fréquences est prédit pour le mode LO, accompagné d'une dispersion plus classique vers les basses fréquences pour le mode TO. Srivastava *et al.* (2004) étayent

leurs résultats par des considérations physiques simples, basées sur la faible masse des atomes de Be. A noter que le modèle classique de De Launay, satisfaisant pour les II-VI conventionnels, prévoit un comportement exactement contraire pour les deux modes dans BeSe, ce qui montrent les limites de cette approche classique (Doyen-Lang *et al.*, 2002),

I.2 Problématiques ouvertes relatives aux alliages

I.2.1 Paramètre du réseau. Un comportement simple

Les semi-conducteurs suscitent l'intérêt de leur bande interdite optique (gap optique), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres suivants de la bande de conduction. Lorsque le minimum de la bande de conduction possède le même vecteur d'onde que le maximum de la bande de valence, le gap est dit direct ; il est dit indirect dans le cas contraire. Les transitions optiques s'opérant à vecteur d'onde quasi constant, les semi-conducteurs à gap direct font preuve d'une attention toute particulière en vue d'applications optoélectroniques.

Le monde des semi-conducteurs est dominé, en terme de marché, par le silicium. Assez remarquablement, ce dernier a un gap indirect ! de 1,11 eV. Le germanium, moins utilisé mais cependant présent, a également un gap indirect !, de 0,66 eV. Ces matériaux étant utilisés depuis longtemps, ils ont défini une valeur de référence pour le gap, de l'ordre de 1 eV. On distingue alors les semi-conducteurs petit gap qui ont une bande interdite très inférieure à 1 eV et les semi-conducteurs grand gap qui ont une bande interdite très supérieure. Par exemple, le carbure de silicium SiC est un matériau grand gap (indirect), de valeur variant suivant les polytypes autour de 3,3 eV. Le diamant, réseau cubique de carbone, est un autre exemple de semi-conducteur grand gap (5,5 eV) constitué d'atomes de la colonne IV du tableau périodique. Certains semi-conducteurs II-VI sont à petit gap comme CdTe (1,46 eV) (Kumar *et al.*, 2000) alors que d'autres, tels que ZnS (3,68 eV) et ZnSe (2,7 eV), sont à grand gap. Enfin, les semi-conducteurs III-V sont presque tous à gap direct, GaAs est le représentant le plus connu, (gap = 1,414 eV). InP en est un autre exemple, (gap = 1,35 eV).

La motivation pratique principale pour la réalisation d'alliages $AB_{1-x}C_x$, A jouant indifféremment le rôle du cation ou de l'anion, est de combiner deux matériaux parents (AB) et (AC) de manière à pouvoir ajuster le gap optique de façon continue entre celui des parents en jouant sur la composition d'alliage (x). Incidemment, dans le cas des chalcogénures de (Be, Zn) la motivation est d'un autre ordre ; i.e. il s'est agi de renforcer le réseau hautement ionique, et donc très fragile, des dispositifs à base de chalcogènes de Zn au travers de l'incorporation du Be, mais l'idée de base – acquérir de la flexibilité sur

les propriétés physiques – reste le même.

D'un point de vue fondamental, l'apparition des alliages pose le problème du désordre d'alliage, sur lequel nous nous sommes déjà appesantis en Introduction. En substance le désaccord de longueur de liaisons entre les liaisons constituantes occasionne une distorsion locale du réseau, qui se résout au prix d'un déplacement statique des atomes par rapport à leur position attendue dans le cas d'un réseau régulier. Comment cette perte de périodicité (topologie, désordre de masse, désordre de constante de force, distorsion de réseau...) est-elle prise en compte au niveau des modèles ? cela dépend bien sûr des propriétés physiques considérées, l'attention dans notre cas se portant surtout sur celles d'entre elles relatives à la structures cristalline.

En Introduction de ce mémoire, nous distinguons entre propriétés physiques à caractère intégral et celles à caractère local. Le le paramètre de réseau relève du premier cas, et nous avons déjà mentionné de par sa nature même, une moyenne naturelle sur le désordre d'alliage, si bien que l'approximation du cristal virtuel (ACV) semble convenir.

Pour illustrer cela prenons comme exemple les alliages de chalcogénures de (Zn, Be). Typiquement, les chalcogénures de Be ont une longueur de liaison à peu près 10% plus petite que celle des chalcogénures de Zn correspondants, ce qui fait un contraste exceptionnellement forte. Les distributions locales de réseau sont donc importantes dans ces systèmes, si bien que l'hypothèse ACV de base d'un réseau régulier est manifestement non réaliste. Malgré le désaccord de maille Les alliages $Zn_{1-x}Be_x$ (Se, Te) sont synthétisés sur toute la gamme de composition ($0 < x < 1$), et diverses mesures de diffraction X témoignent d'une très bonne qualité structurale (Cho *et al.*, 2000; Chauvet *et al.*, 2000). L'expérience montre que le paramètre de maille de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xVI$ peut être déduit de celui des parents via une simple interpolation linéaire [loi de Vegard (1921)], selon :

$$a_{Zn_{1-x}Be_xVI} = (1 - x)a_{ZnVI} + xa_{BeVI}. \quad (I.1)$$

De fait, en pratique le paramètre de maille est généralement mesuré par diffraction X (Firszt *et al.*, 2001) et la composition de l'alliage est déduite de la relation (I.1).

Dans le cas des propriétés locales, la situation semble plus compliquée. Avant d'introduire le problème générale relatif à la constante de force(voir sec I.4-fin), qui nous occupe principalement dans ce mémoire, réalisons, dans un premier temps, un bref état de l'art relatif à cette autre propriété physique locale relevant de la structure cristalline qui est la longueur de liaison.

I.2.2 Relaxation locale du réseau : un comportement moins simple qu'il n'y paraît

Depuis les mesures pionnières d'EXAFS/HRXRD réalisées par Mikkelsen and Boyce (1982, 1983), avec l'alliage représentatif (Ga, In)As (cf. figure 1), il est couramment admis que dans les alliages semi-conducteurs aléatoires $AB_{1-x}C_x$, les liaisons A-B et A-C tendent à conserver leurs longueurs (L) naturelles telles qu'elles se trouvent définies dans les matériaux parents, et ce, quelle que soit la composition d'alliage. Ceci se manifeste à travers un comportement de type 1-liaison \rightarrow 1-longueur (L), de la distribution de longueur de liaison, qu'il est encore possible de décrire dans le cadre d'une approche ACV (voir introduction). Simplement, de petites adaptations se produisent quand la composition x change du fait de la nécessité de s'inscrire dans un réseau qui tend à se dilater ou à se contracter. Avec ceci, le contraste entre les longueurs de liaisons A-B et A-C reste toujours plus petit dans l'alliage qu'entre les matériaux parents (Mikkelsen and Boyce, 1982).

Est-il possible d'avoir accès à une description plus fine de la distorsion du réseau dans un alliage ? Pour dépasser les limites de résolutions intrinsèques des dispositifs expérimentaux, aussi performants soient-ils, il faut se tourner vers la théorie. A ce titre, les travaux de Silverman *et al.* (1995) sont précieux.

Silverman *et al.* (1995) ont calculé les propriétés structurales de l'alliage $Ga_{1-x}In_xP$ ($\Delta a/a \sim 7\%$) en utilisant la méthode du champ de force de valence (VFF, Valence Force Field). Leur simulation de la distribution de longueur de liaisons premiers voisins dans une série de cinq alliages aléatoires relaxés à $T=0$ K est reproduite en figure I-13. A la stoechiométrie ($x=0.5$), les distributions de longueurs de liaisons de Ga-P et In-P sont monomodes et symétriques, ce qui est en parfait accord avec la représentation 1-liaison \rightarrow 1-L issue des mesures d'EXAFS.

Cependant, dès que l'on s'éloigne de la stoechiométrie, il est remarquable que chaque distribution acquiert une asymétrie, de même signe pour les deux espèces, et qui change de signe de part et d'autre de la stoechiométrie. Cette tendance tout à fait remarquable n'a pas été expliquée par Silverman *et al.* (1995).

Un autre jeu de simulations *ab initio* relatifs à la distribution de longueur de liaison mené par Bellaïche *et al.* (1996) dans $GaAs_{1-x}N_x$ ($\Delta a/a \sim 20\%$) et $GaAs_{1-x}P_x$ ($\Delta a/a \sim 3\%$) mérite d'être également mentionné.

Là encore les auteurs aboutissent à un comportement du type 1-liaison \rightarrow 1-L dans chaque alliage. Sans le remettre en cause ils observent une singularité dans la loi de variation L vs. x pour chacune des liaisons au passage du seuil de percolation associée. La singularité est très marquée pour la liaison courte, et relativement faible pour la liaison longue : De manière générale la singularité relative à la liaison courte croît avec le contraste

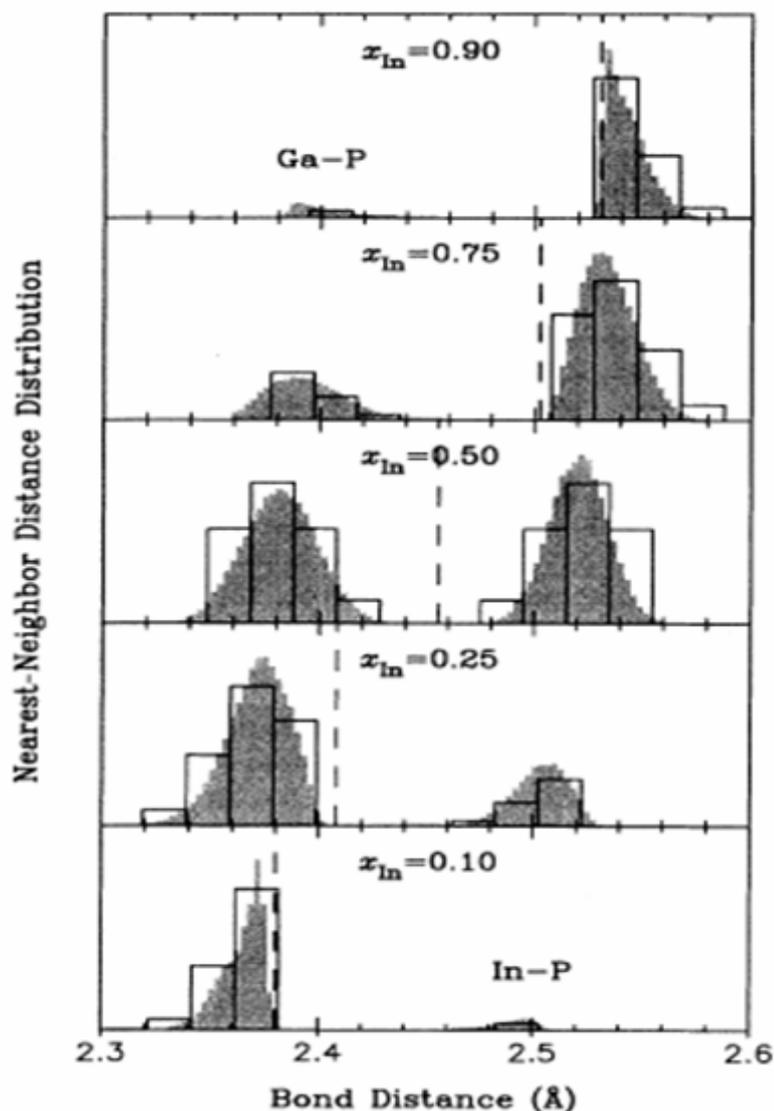


FIG. I-13 – Histogramme (traits pleins) et simulations numériques à 0 K (aires ombrées) de la distribution de longueurs de liaisons premiers-voisins de l’alliage aléatoire $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ calculées par Silverman *et al.* (1995) par des méthodes *ab initio* pour cinq valeurs de la composition en indium. La ligne verticale en pointillés désigne la longueur de liaison calculée selon l’ACV. La figure est extraite de Silverman *et al.* (1995).

des longueurs de liaisons ($\Delta a/a$). La tendance la plus claire, observée pour la liaison la plus courte (Ga-N) du système le plus contrasté (GaAsN) est reproduite en figure I-14. Néanmoins, la tendance est encore observée avec GaAsP si bien qu’elle semble universelle. Cela semble indiquer que l’on ne peut pas se contenter d’une description simple du type 1-liaison \rightarrow 1-L et qu’il existe une structure fine demandant une étude plus profonde peut-être dans le cadre d’un effet très général de percolation.

Justement dans ce mémoire nous nous proposons notamment d’aborder le problème de la structure fine de la relaxation des cristaux mixtes par le biais d’une approche vibra-

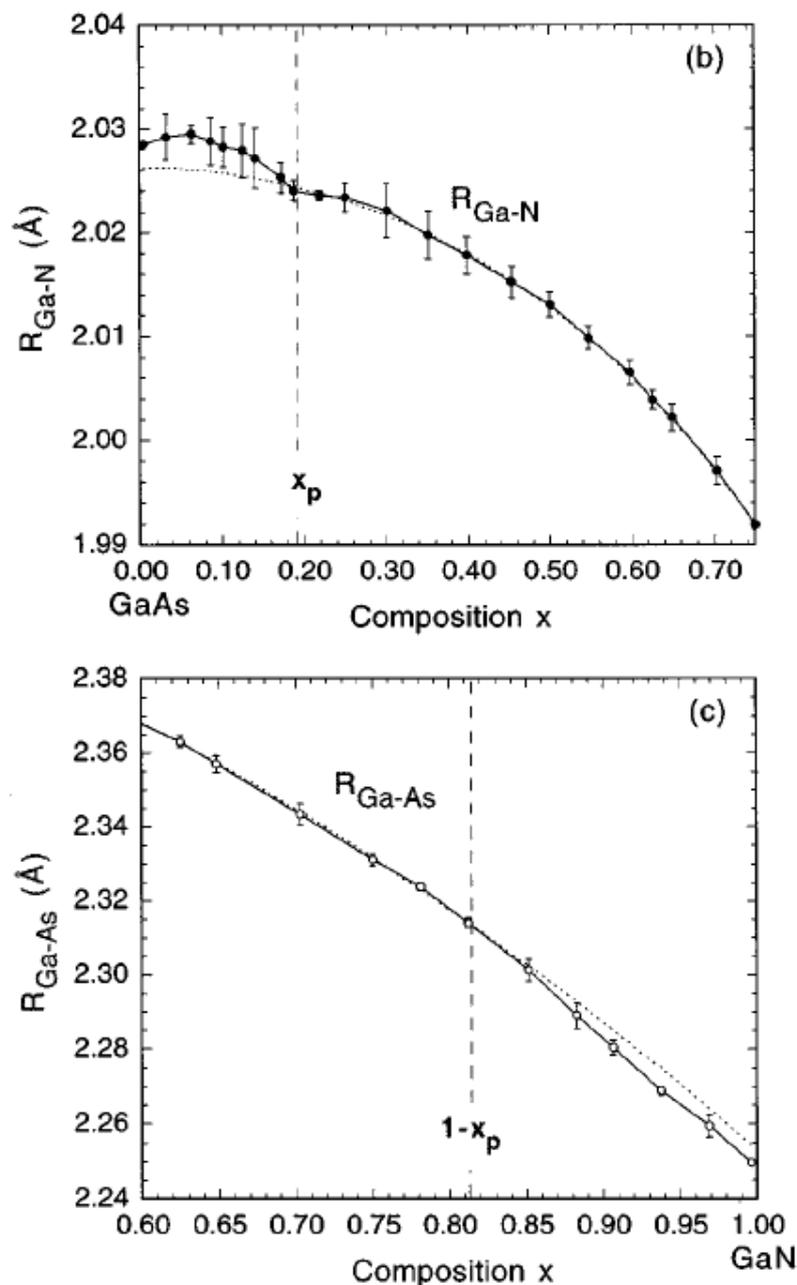


FIG. I-14 – Variation des longueurs de liaison Ga-As (c) et Ga-N (b) premiers-voisins au sein de l'alliage aléatoire $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, calculées par des méthodes *ab initio* par Bellaïche *et al.* (1996). Les barres d'erreur indiquent des fluctuations statistiques sur les différentes configurations aléatoires sélectionnées à chaque composition d'alliage. Les courbes en pointillées correspondent à des ajustements polynomiaux d'ordre 4. La figure est extraite de Bellaïche *et al.* (1996).

tionnelle. A la base de cette démarche, il y a cette correspondance univoque entre L et K déjà mentionnée, selon laquelle K augmente lorsque L diminue et inversement.

Pour être plus de systématisation, considérons encore le système $\text{ZnBe}_{1-x}\text{Se}_x$, très contrasté du point de vue mécanique, et donc modèle pour l'étude vibrationnelle des alliages. Nous reportons en figure I-15 les lois de dépendance des constantes de forces

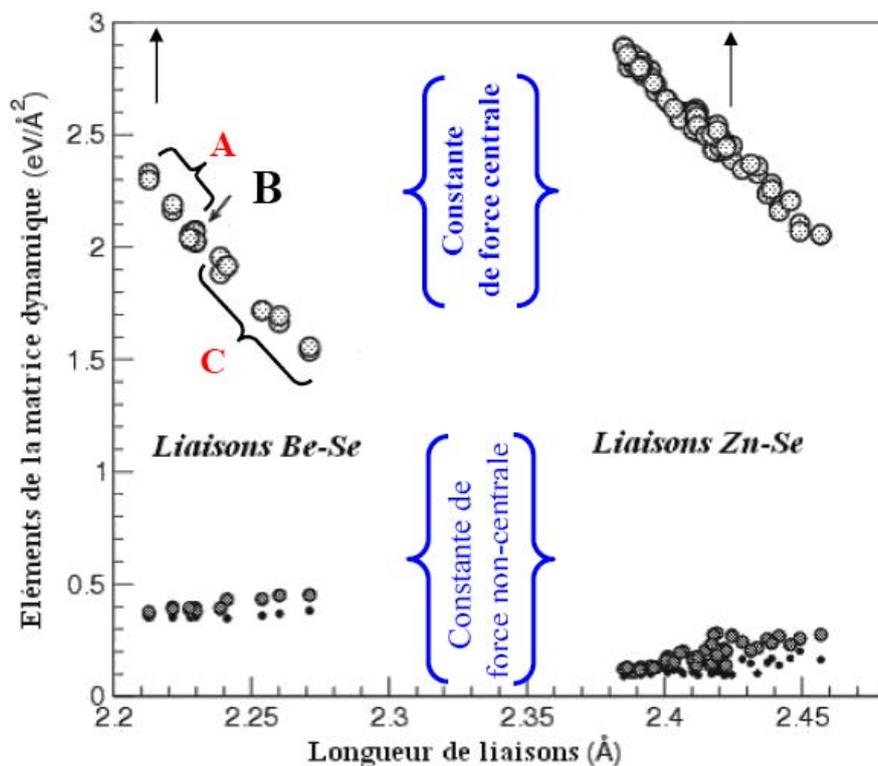


FIG. I-15 – Éléments diagonaux de la matrice des constantes de force entre premiers voisins Be-Se et Zn-Se obtenus par voie *ab initio* par Postnikov *et al.* à partir d’une supercellule $\text{Zn}_{26}\text{Be}_6\text{Se}_{32}$ prototype au seuil de percolation de la liaison Be-Se (19 entre liaisons Be-Se connectées dans une chaîne infinie et liaisons Be-Se d’une impureté isolée dans la région de type ZnSe (B)). Pour les atomes Be de la chaîne, les liaisons avec les atomes Se de la chaîne (C) et hors-chaîne (B) sont distinguées. Les longueurs de liaisons dans les corps purs sont indiquées par des flèches. La figure est extraite de Postnikov *et al.*.

des deux liaisons, à la fois radiale (tracés supérieurs), et ortho-radiales (tracés inférieurs), extraites par Postnikov *et al.* au sein de notre équipe, suite à un calcul *ab initio* mené avec une supercellule représentative de 64 atomes au seuil de percolation de la liaison Be-Se ($x \sim 0.19$).

Les calculs montrent que si les constantes de force orthoradiales sont quasi-insensibles à la distorsion locale des liaisons, il n’est en pas de même pour la constante de forces radiale, et ce, aussi bien pour la liaison Be-Se que pour la liaison Zn-Se. Le point remarquable est que la constante de force radiale diminue typiquement de 40% pour un étirement de la liaison aussi faible que 2% ! Ceci laisse entrevoir le potentiel des techniques qui permettent de sonder la constante de force des liaisons chimiques pour l’étude fine de la relaxation de réseau. En substance celles-ci sont susceptibles de se comporter comme une véritable ‘loupe’ pour révéler les détails inaccessibles en mesurant “directement” la distorsion du réseau.

A l'échelle du laboratoire les techniques consacrées pour l'étude de la constante de force sont les spectrométries vibrationnelles optiques, à s'avoir l'absorption infrarouge (réflexion, transmission et même émission) et la diffusion Raman. Dans ce mémoire notre attention se porte surtout sur la diffusion Raman, qui est notre technique de prédilection. Avant de présenter les principes de base de cette technique, précisons tout de même, qu'elle procure une information intégrée sur toutes les constantes de forces (radiale et orthoradiale) et pas seulement sur la constante de force radiale.

I.3 Diffusion Raman dans un cristal pur (AB)

La diffusion Raman de la lumière par les modes de vibrations d'un réseau cristallin résulte d'une interaction indirecte entre une onde lumineuse excitatrice et les phonons, par l'intermédiaire des électrons faiblement liés du cristal. Les sources lumineuses typiquement utilisées lors des mesures de spectroscopie Raman couvrent en effet un domaine spectral s'étendant du visible à l'ultra-violet, ce qui ne permet pas l'excitation directe des vibrations atomiques, relevant quant à elles de l'infrarouge lointain. Le processus de diffusion s'interprète classiquement comme une modulation de la susceptibilité des électrons périphériques (ceux qui sont faiblement liés, i.e. qui appartiennent à la liaison chimique) par les vibrations des ions du cristal, les électrons (périphériques) du cristal vibrant naturellement dans le domaine spectral UV-visible. Les électrons accélérés périodiquement par le champ électrique de la radiation incidente à la pulsation ω_i émettent à leur tour un rayonnement, dit diffusé, dans toutes les directions de l'espace (sauf la direction d'oscillation elle-même) selon le mécanisme du dipôle de Hertz.

A l'ordre zéro de l'interaction lumière-matière, le rayonnement diffusé 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 du phonon $\hbar\omega$, qui a modulé la susceptibilité des électrons. Seule une très faible fraction de la lumière diffusée est recueillie ainsi inélastiquement (dans le rapport 10^{-6} – 10^{-12} avec la diffusion Rayleigh).

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

$$\hbar\Omega_d = \hbar\Omega_i \pm \hbar\omega . \quad (\text{I.2})$$

Le signe $(-)$ vaut pour le processus Stokes, au cours duquel un phonon est créée. Le processus qui implique l'annihilation du phonon, correspond au signe $(+)$ et est appelé anti-Stokes. La majorité des études expérimentales concernent le processus Stokes, plus efficace (sauf cas exceptionnel de processus résonnant).

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

$$\vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{q}. \quad (\text{I.3})$$

Toutes nos investigations sont réalisées en configuration de rétrodiffusion ($\vec{k}_d \parallel \vec{k}_i$), si bien que l'équation de conservation du vecteur d'onde peut être réduite à sa forme scalaire. Le rayonnement incident dans le domaine du visible possède une relation de dispersion de l'énergie quasi-verticale à l'échelle de la zone de Brillouin. Dans ces conditions, le vecteur d'onde de l'excitation élémentaire mis en jeu ne dépasse pas le millièème typiquement de l'étendue de la zone de Brillouin ($q_{\text{BZB}} - \frac{\pi}{a} \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$), où a est le paramètre de réseau et BZB est la terminologie habituelle pour désigner de bord de zone de Brillouin, ou Brillouin Zone Boundary), i.e. $q \cong 2k_i \sim 10^{-3} q_{\text{BZB}}$, où k_i désigne l'amplitude du vecteur d'onde de l'excitation laser. Ainsi, les spectres de diffusion Raman n'impliquent en principe que les phonons optiques en centre de zone. Nous nous en tiendrons à ce niveau d'approximation et verrons qu'il est suffisant pour rendre compte de toute la complexité des spectres de vibration des cristaux mixtes.

On devra distinguer, pour ce qui est de la nature des modes de vibration, entre mode transverse optique (TO) (deux fois dégénéré) et mode longitudinal optique (LO) (non dégénéré). En effet dans un cristal polaire AB les fréquences de vibration de ces modes sont différentes. Pour formaliser cela, il est nécessaire de noter qu'en principe les modes optiques d'un cristal AB polaire, où A porte la charge (+Ze) et B la charge (-Ze), transportent un champ électrique E . L'onde est en fait à caractère mixte mécanique et électrique. La restriction à $q \sim 0$ permet de formaliser ces deux aspects de manière simple.

Aspect électrique : A $q \sim 0$ la longueur d'onde est suffisamment grande pour que les déplacements atomiques soient les mêmes à l'échelle de plusieurs cellules unités consécutives (la notion de sous-réseau quasi-rigide est introduite) avec cette conséquence que le champ électrique \mathcal{E} transporté par le déplacement atomique est à caractère macroscopique (grandeur moyenne à l'échelle de la cellule unité du cristal). Il s'ensuit que sa propagation peut être décrite via les équations de Maxwell, qui portent sur des grandeurs n'ayant de sens qu'à l'échelle macroscopique, justement. A la suite de Born and Huang (1998), nous nous limiterons à une formulation statique des équations de Maxwell, suffisante pour notre usage et ne retiendrons que celles d'entre elles faisant intervenir le

champs électrique. Celles-ci s'écrivent :

$$\text{l'équation de Maxwell-Gauss : } \operatorname{div}(\varepsilon_0 \vec{\mathcal{E}} + \vec{P}) = \operatorname{div}(\varepsilon \vec{\mathcal{E}}); \quad (\text{I.4})$$

$$\text{l'équation de Maxwell-Faraday : } \operatorname{rot}(\vec{\mathcal{E}}) = 0, \quad (\text{I.5})$$

où ε est la fonction diélectrique du milieu. En envisageant idéalement une propagation de type onde plane, i.e. un déplacement atomique avec un terme de phase de la forme générale $(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})$, où t et \vec{r} désignent le temps et le vecteur position de l'atome considéré, avec ω et \vec{q} représentant la pulsation et le vecteur d'onde, les deux équations se reformulent selon :

$$\varepsilon \vec{q} \cdot \vec{\mathcal{E}} = 0; \quad (\text{I.6})$$

$$\vec{q} \wedge \vec{\mathcal{E}} = 0. \quad (\text{I.7})$$

Enfin, il faut remarquer que $\vec{\mathcal{E}}$, porté par le déplacement atomique \vec{u} , lui est parallèle dans un milieu à symétrie cubique, et donc isotrope, tel que la zincblende ($\vec{\mathcal{E}} \parallel \vec{u}$).

Pour un phonon TO, \vec{u} est perpendiculaire à \vec{q} , par définition. L'équation (I.6) est donc de fait naturellement vérifiée. Pour que l'équation (I.7) soit également vérifiée, il faut que $\vec{\mathcal{E}} = 0$. Il apparaît donc qu'au voisinage du centre de la zone de Brillouin, le phonon TO ne transporte pas de champs électrique, et se réduit à un oscillateur purement mécanique.

Pour un phonon LO, $\vec{\mathcal{E}}$ est parallèle à \vec{q} , par définition, si bien que (I.7) est naturellement vérifiée. Pour que (I.6) soit également vérifiée il faut et il suffit que $\varepsilon = 0$. Aucune condition ne porte explicitement sur $\vec{\mathcal{E}}$, indiquant que le phonon LO possède bien à priori un caractère mixte mécanique plus électrique.

Nous verrons plus loin que cette différence de nature entre les phonons TO et LO est lourde de conséquence au niveau de l'information que l'on peut extraire et que les symétries (TO, LO) apportent des visions propres des propriétés vibrationnelles des cristaux mixtes.

Notre parti-pris dans ce travail de thèse, comme dans ceux de Ajjoun (2003) et Tite (2004) qui ont précédé, est de focaliser notre attention sur les modes TO à caractère purement mécanique, et donc plus simples à comprendre, en principe. La discussion des modes LO suit, comme simple corollaire.

Aspect mécanique : Les équations du mouvement prendront des formes propres pour chaque symétrie (TO, LO). Si l'on désigne par $(+Ze)$ et $(-Ze)$ les charges portés par le cation (A) et anion (B), celles-ci prennent la forme générique,

$$\mu \omega^2 u = -Ku + (Ze) \mathcal{E}, \quad (\text{I.8})$$

où μ désigne la masse réduite de la liaison A-B, u est la variation relative de la longueur

de la liaison chimique par rapport à sa longueur naturelle, et K désigne la constante de force de la liaison chimique idéalement représentée par un ressort (vision harmonique).

– Pour le phonon (TO) le terme coulombien $(Ze)\mathcal{E}$ est omis, et la pulsation caractéristique, indicée T, s'exprime selon :

$$\omega_T = \sqrt{\frac{K}{\mu}}. \quad (\text{I.9})$$

Il apparaît clairement ici que la fréquence des modes TO est directement fonction de la constante de force mécanique (K) de la liaison chimique. En se basant sur l'analogie L vs K déjà énoncée ($L \searrow, K \nearrow$), la fréquence TO renseigne sur l'environnement local de la liaison à laquelle elle se rapporte. Différents environnements locaux pour une liaison donnée, correspondant à différentes distorsions locales du réseau, devraient finalement donner lieu à des modes TO distincts dans les spectres de vibration. Une limite à cela cependant : une telle "localisation de phonon" – selon la terminologie consacrée, n'est effectivement observée que si la fluctuation observée au niveau de la fréquence TO est plus grande que la dispersion du mode TO sur l'étendue de la zone de Brillouin, la dispersion du mode TO du cristal pur étant dès lors prise comme référence naturelle. Cette règle correspond au critère d'Anderson – v. Cardona *et al.* (1993).

- La pulsation du phonon (LO) est obtenue en exprimant la condition $\varepsilon=0$, où P , la polarisation volumique, est donnée par

$$P = N(Ze)u + \chi_\infty \mathcal{E}. \quad (\text{I.10})$$

les premier et second termes sont les contributions à la polarisation totale des liaisons (N est le nombre de liaison par unité de volume) et des électrons (périphériques) du milieu qui vibrent naturellement à plus haute fréquence (visible UV ; c'est la raison pour laquelle leur susceptibilité est indicée ' ∞ '). En écrivant $\varepsilon_\infty = 1 + \chi_\infty/\varepsilon_0$, où ε_0 désigne la permittivité diélectrique du vide, il vient finalement :

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{N(Ze)^2}{\mu \varepsilon_\infty}. \quad (\text{I.11})$$

Pour un phonon LO tout se passe comme si la force de rappel mécanique était renforcée du fait de l'interaction coulombienne, entre le cation et l'anion et de ce fait, dans le matériau pur AB, le mode LO vibre à plus haute fréquence que le mode TO.

I.4 Diffusion Raman - aspect technique

I.4.1 Règles de sélection Raman (Rétrodiffusion)

Loudon (1964) dénombre deux mécanisme de diffusion Raman pour le mode LO. 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 associé au phonon (ou l'allongement de la liaison chimique dans une approche scalaire). Ce mécanisme conduit dans l'approximation quasi-statique, valable hors résonance, à l'expression de la modulation de la susceptibilité électronique :

$$(\partial\chi_e)_U = aU, \quad (\text{I.12})$$

où $a = \frac{\partial\chi_e}{\partial U} = \text{const.}$. Le second est le mécanisme dit "électro-optique". Il décrit la modulation de la susceptibilité électronique par le champ électrique macroscopique qui accompagne le mode LO (dans un matériau polaire). Hors résonance, et toujours dans l'approximation quasi-statique, cette modulation s'écrit :

$$(\partial\chi_e)_\mathcal{E} = b\mathcal{E}, \quad (\text{I.13})$$

où $b = \left(\frac{\partial\chi_e}{\partial\mathcal{E}}\right) = \text{const.}$ Au total la variation de polarisation électronique (P_e) donnant lieu au rayonnement Raman diffusé s'écrit (hors résonance) :

$$(\partial P_e) = \partial\chi_e \mathcal{E}_v, \quad (\text{I.14})$$

où \mathcal{E}_v décrit le champ électrique porté par l'excitation lumineuse (visible – UV) et $\partial\chi_e = aU + b\mathcal{E}$. Pour le mode TO, il suffit de ne pas prendre en compte l'effet "électro-optique". Selon le mécanisme du dipôle de Hertz, l'intensité diffusée par un dipôle unité p varie selon $\omega^4\langle p^2 \rangle$ où le terme entre crochet décrit une densité spectrale de fluctuation, se réduisant dans les faits à une moyenne temporelle. Dans le cas du rayonnement Raman l'intensité diffusée prend la forme générale $\omega^4\langle \partial P_e^2 \rangle$, et si l'on tient compte en outre des polarisation \vec{e}_i et \vec{e}_d des rayonnement incidents et diffusé, l'expression générale du terme de section efficace devient : $\left\langle \left| \vec{e}_i \vec{R}_\nu \vec{e}_s \right|^2 \right\rangle$ (si l'on omet le pré-facteur en ω^4 et le facteur de Boltzmann).

\vec{R}_ν , le tenseur Raman, se rapportent à la polarisation ν du phonon, correspond à une contraction de U (resp. \mathcal{E}), i.e. un vecteur, soit un tenseur de rang 1, et de $d_U = \frac{\partial\chi}{\partial U}$ (resp. $d_\mathcal{E} = \frac{\partial\chi}{\partial\mathcal{E}}$), i.e. un tenseur de rang 3. Il décrit donc un tenseur de rang 2 que l'on peut représenter par une matrice 3×3 . La théorie des groupes indique qu'un tenseur de

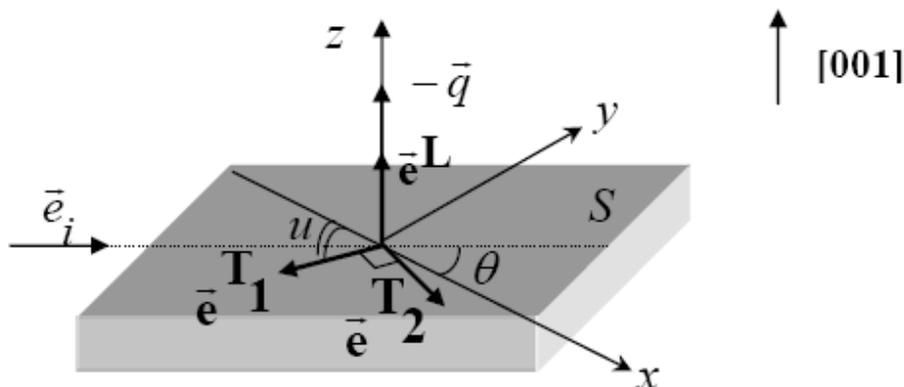


FIG. I-16 – Configuration des vecteurs de polarisation \vec{e}_i (excitation laser), \vec{e}_d (rayonnement diffusé), \vec{e}^{T_1} (phonon), \vec{e}^{T_2} (phonon) et \vec{e}^L (phonon) par rapport au vecteur d'onde \mathbf{q} des phonons et à l'axe $[001]$ d'un cristal cubique dans le cas d'une géométrie de rétrodiffusion.

rang 3 n'a qu'une seule composante non nulle pour la symétrie zincblende, que l'on note d ci-après, correspondant aux indices xyz et permutations cycliques. Finalement pour un phonon polarisé selon $x=[001]$, d apparaîtra dans les positions yz et zy ; de R_x les autres termes étant tous nuls. Des considérations similaires s'appliquent aux tenseurs Raman \vec{R}_y et \vec{R}_z . Dans le système d'axes cristallographiques, ces tenseurs prennent donc la forme :

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

pour la structure zincblende. Du point de vue de la symétrie $\frac{\partial \chi_e}{\partial U}$ et $\frac{\partial \chi_e}{\partial \mathcal{E}}$ sont équivalents puisque à la fois U et \mathcal{E} sont des vecteurs (tenseurs de rang 1). Il s'ensuit que les tenseurs Raman sont les mêmes pour les modes TO et LO. Simplement la valeur de 'd' est différente. Finalement pour une géométrie de diffusion donnée, les phonons permis seront ceux qui satisfont $|\vec{e}_i \cdot \vec{R}_\nu \cdot \vec{e}_d| \neq 0$. Concrètement une configuration de diffusion, est entièrement déterminée par les vecteurs d'onde et les polarisations des radiations incidente (\vec{k}_i, \vec{e}_i) et diffusée (\vec{k}_s, \vec{e}_d). Cette géométrie est généralement symbolisée par la notation de Damen *et al.* (1966) : $\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_d)\vec{k}_d$.

Sous leurs formes développées, les termes $|\vec{e}_i \cdot \vec{R}_\nu \cdot \vec{e}_d|$ à écrire pour décider de l'observabilité des modes TO et LO donnent, pour les modes LO,

$$I_L \sim \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} e_\gamma^L e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2, \quad (\text{I.15})$$

$$\text{et pour les modes TO : } I_T \sim \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} (e_\gamma^{\text{T1}} + e_\gamma^{\text{T2}}) e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2. \quad (\text{I.16})$$

Le sens des paramètres diverses dans Eq. (I.15) et (I.16) est comme suit.

— $\alpha, \beta, \gamma = x, y$ ou z , désignent respectivement les axes [100], [010] et [001] du cristal cubique ;

— e_γ^L désignent les composantes du vecteur unitaire de polarisation \vec{e}^L du mode LO exprimées dans la base (x, y, z) . En rétrodiffusion, ce vecteur est parallèle à \vec{q} (équation I.3) et au vecteur d'onde \vec{k}_i , comme dans le schéma ci-dessous ;

— e_γ^{T1} et e_γ^{T2} désignent les composantes des vecteurs unitaires \vec{e}^{T1} et \vec{e}^{T2} , des modes TO 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 entre 0 et 2π . Le vecteur \vec{e}^{T2} est perpendiculaire à $\vec{e}_\gamma^{\text{T1}}$ et le trièdre $(\vec{e}_\gamma^{\text{T1}}, \vec{e}_\gamma^{\text{T2}}, \vec{e}_\gamma^L)$ 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 [010] ;

— $e_{d\beta}$ sont les coordonnées du vecteur \vec{e}_d , qui fixe la polarisation de la lumière diffusée. Si $\vec{e}_d \parallel \vec{e}_i$ alors l'intensité mesurée est noté \mathbf{I}_\parallel . Si $\vec{e}_d \perp \vec{e}_i$ alors elle est notée \mathbf{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 précédent.

Ces vecteurs sont schématiquement représentés dans la figure I-16.

Les règles de sélections obtenues sur cette base pour diverses configurations de rétrodiffusion sur les faces cristallines usuelles d'un cristal de symétrie zincblende, et que nous utilisons dans ce mémoire sont reportées dans le tableau I-3.

Notre étude a porté sur des couches épitaxiales (épaisseur $\sim 1 \mu\text{m}$) dont la direction de croissance correspond à l'axe cristallographique [001], et nous avons mis en oeuvre deux géométries de rétrodiffusion ($\vec{k}_i \parallel \vec{k}_d$), chacune apportant une information spécifique :

1) la géométrie standard sur la face de croissance (001), où les modes LO sont permis et les modes TO interdits, symbolisée (1) sur le schéma I-17 ;

2) la géométrie non-conventionnelle sur la tranche (110), où les modes TO sont permis et les modes LO interdits, symbolisée (2) sur le schéma I-17. Le recours à cette géométrie originale n'a pu s'opérer qu'en tirant parti de la haute résolution spatiale ($\sim 1 \mu\text{m}$) de la

micro-sonde Raman.

Les expériences en spectroscopie Raman dans le visible ont été réalisées en collaboration avec D. Bormann à l'université d'Orléans (CRMHT-CNRS) et E. Rzepka à Meudon (GEMAC-CNRS). Nous avons utilisé un spectromètre micro-Raman Jobin-Yvon (DILOR XY) de résolution spectrale de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Ce spectromètre est équipé d'un triple monochromateur, 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 514,5 nm (vert) et 488 nm (rouge) avec des puissances de sortie typiquement autour de 50 mW, ce qui correspond à des conditions d'illumination standard.

Le principe du montage du dispositif Raman est illustré sur la figure I-18. Il consiste avant tout en 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

TAB. I-3 – Règles de sélections pour les faces (001), (110) et (111) d'une structure zinc-blende où $x=[100]$, $y=[010]$, $z=[001]$, $x'=[1\bar{1}0]$, $y'=[\bar{1}10]$, $z'=[111]$, $y''=[11\bar{2}]$.

Face	Configuration de diffusion	Phonons TO	Phonons LO
(001)	$z(x, x)\bar{z}$	0	0
	$z(x, y)\bar{z}$, $z(y, x)\bar{z}$	0	$ d_{\text{LO}} ^2$
	$z(x', y')\bar{z}$, $z(y', x')\bar{z}$	0	0
	$z(x', x')\bar{z}$, $z(y', y')\bar{z}$	0	$ d_{\text{LO}} ^2$
(110)	$y'(z, z)\bar{y}'$	0	0
	$y'(x', z)\bar{y}'$	$ d_{\text{TO}} ^2$	0
	$y'(x', x')\bar{y}'$	$ d_{\text{TO}} ^2$	0
(111)	$z'(x', x')\bar{z}'$, $z'(y'', y'')\bar{z}'$	$2/3 d_{\text{TO}} ^2$	$1/3 d_{\text{TO}} ^2$
	$z'(x', y'')\bar{z}'$	$2/3 d_{\text{TO}} ^2$	0

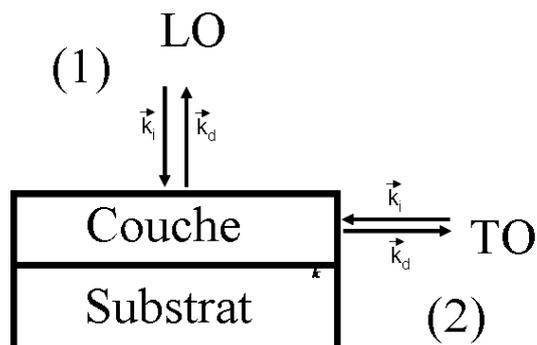


FIG. I-17 – Schéma : Géométries de diffusion Raman utilisées dans ce travail.

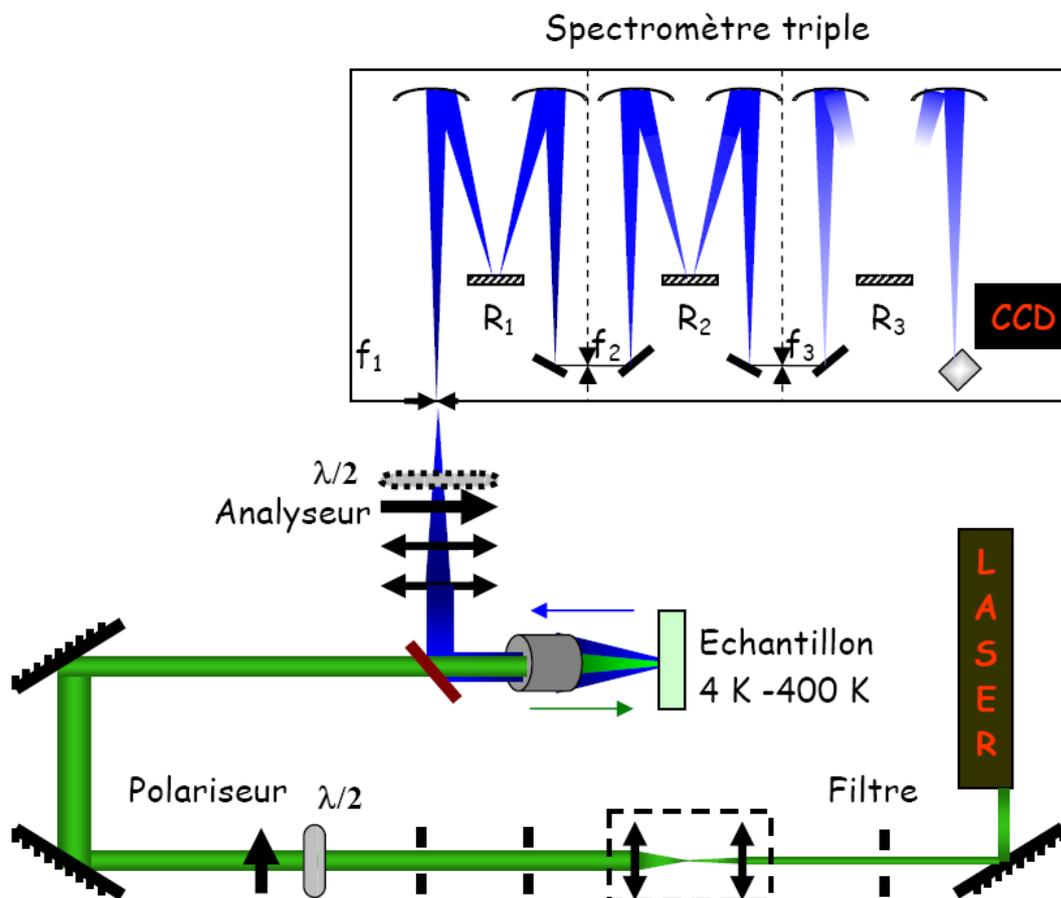


FIG. I-18 – Représentation schématique d'un montage micro-Raman en rétrodiffusion (Cazayous, 2005).

raies plasma parasites (monochromateur à prisme ou filtre interférentiel). Un rotateur de polarisation est disposé sur le parcours du rayon laser incident, permettent avec l'analyseur d'identifier les phonons observés grâce aux règles de sélection. Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un objectif. Le type de fonctionnement que nous avons utilisé est le mode 'micro', où un objectif de microscope ou microsonde est utilisé pour réduire la taille du spot laser sur la surface de l'échantillon jusqu'à $1 \mu\text{m}$ 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, pour avoir accès spécifiquement aux modes TO (cf fig. I-17). 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 éliminant la diffusion Rayleigh. 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 rapides. Les données sont traitées par ordinateur.

Pour une configuration expérimentale donnée, on mesure une section efficace différentielle totale qui rend compte de tous les mécanismes de diffusion possibles dans l'alliage. Concrètement, cette grandeur 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.

I.4.2 Section efficace Raman (TO, LO) pour un cristal parfait AB

En combinant les équations (I.12) à (I.14) il vient que l'intensité Raman diffusée par un phonon (LO) prend la forme générique :

$$I_{(\omega=\omega_i-\Omega)} \sim \langle (aU + bE)^2 \rangle \sim \left[\langle E^2 \rangle + 2\frac{a}{b} \langle UE \rangle + \left(\frac{a}{b}\right)^2 \langle U^2 \rangle \right]. \quad (\text{I.17})$$

Théorème de fluctuation – dissipation

Les densités spectrales $\langle E^2 \rangle$, $\langle u^2 \rangle$, $\langle uE \rangle$ sont calculées en utilisant le théorème de fluctuation – dissipation qui s'énonce comme suit :

Soit R la fonction réponse d'un système à un stimulus extérieur S (une terminologie admise pour ces deux grandeurs est celle de 'déplacement généralisé' et de 'force généralisée'). Le théorème énonce qu'à une pulsation donnée, $\langle R^2 \rangle$ s'exprime à partir de la partie dissipative de la fonction réponse linéaire L ($L = R/S$) selon :

$$\langle R^2 \rangle \sim [n(\omega) + 1] \text{Im}(L), \quad (\text{I.18})$$

où $n(\omega)$, le facteur de Boltzmann, porte l'information sur la température. A noter que R et S peuvent être considérées comme des grandeurs aussi bien concrètes qu'abstraites, en s'appuyant – dans le second cas – sur le fait que l'on ne peut déroger au principe de causalité.

Dans ce travail, tous les spectres de diffusion Raman que nous commentons ont été enregistrés à température constante (300 K) si bien que dans le traitement quantitatif des spectres le facteur de Boltzmann sera tout simplement omis.

Dans le cas de réponses/stimuli multiples, une formulation plus générale du théorème est retenue :

$$\langle R_i R_j \rangle \sim \text{Im}(L_{ij}), \quad (\text{I.19})$$

où $L_{ij} = R_i/R_j$ est la fonction réponse linéaire croisée.

La matrice L ainsi construite est appelée la susceptibilité de Nyquist généralisée. Dans notre cas le vecteur réponse généralisé s'écrit $R = (\mathcal{E}, u, y)$, où y se rapporte aux médiateurs de l'interaction lumière - phonon, c'est-à-dire aux électrons périphériques du cristal,

et désigne en fait le déplacement des électrons par rapport à leur position d'équilibre lorsqu'ils sont soumis au champ électrique porté par l'excitation lumineuse. A ce vecteur réponse généralisé il faut associer le terme de force généralisé $S = (P_{\text{ext}}, F, f)$, défini par unité de volume du cristal. (F, f) représentent des pseudo-forces mécaniques extérieures qu'il faudra prendre en compte dans les équations du mouvement des ions (F) et des électrons (f). P_{ext} est une pseudo onde plane de polarisation qu'il faudra prendre soin d'intégrer dans l'équation bilan de polarisation. En particulier les équations mécaniques étant écrites par oscillateurs (ions, électrons), on devra rapporter F et f à l'oscillateur individuel en les divisant par le nombre d'oscillateurs correspondant par unité de volume du cristal (N liaisons A-B et n électrons). La même précaution est inutile pour ce qui est du bilan de polarisation qui, par définition, porte déjà sur l'unité de volume du cristal.

Au terme de ce traitement la correspondance entre ces vecteurs 'réponse généralisée' et 'stimulus généralisé' via la susceptibilité de Nyquit généralisée (forme matricielle) prend la forme

$$\begin{pmatrix} P_{\text{ext}} \\ F \\ f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varepsilon_0 & -ne^* & -z \\ -ne^* & n^2 e^* \chi_{\infty}^{-1} & 0 \\ -z & 0 & \sigma(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E \\ y \\ v \end{pmatrix},$$

où v est un déplacement ionique normalisé ($v = \sqrt{N\mu}u$), z est une charge ionique renormalisée, $z = \sqrt{\frac{N}{\mu}}(Ze) = [\varepsilon_{\infty}(\omega_L^2 - \omega_T^2)]^{1/2}$, et $\sigma(\omega) = -\omega^2 + \omega_T^2 - j\gamma\omega$ désigne la résonance ionique (ω_T) amortie (cf. le terme complexe impliquant l'amortissement phonon)

Il vient finalement :

$$I_{\omega_s/\text{TO,LO}} \sim \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon} [1 + C_{\text{F-H}} \omega_T^2 \sigma(\omega)^{-1}]^2 + C_{\text{F-H}}^2 \omega_T^4 z^{-2} \sigma(\omega)^{-1} \right\}, \quad (\text{I.20})$$

où $C_{\text{F-H}} = \sqrt{N\mu} z \omega_T^2 (\frac{du}{d\varepsilon})$ est appelé le coefficient de Faust-Henry et mesure les efficacités Raman relatives des mécanismes potentiel de déformation (TO) et électro-optique (LO). La formulation ci-avant procure la forme de raie Raman LO d'un semiconducteur polaire AB parfait sur la seule base des observables intangibles ($\varepsilon_{\infty}, \omega_T, \omega_L, C_{\text{F-H}}$) et du paramètre d'amortissement phonon γ , qui, lui, est dépendant de l'échantillon considéré (une règle simple veut que, plus la qualité cristalline est élevée, plus l'amortissement phonon est faible). La forme de raie Raman TO, quant à elle, est obtenue en omettant tout simplement le premier terme de la partie imaginaire. En effet, pour la symétrie transverse, la relation de dispersion prend la forme $\varepsilon = q^2 c^2 / \omega^2$ et la gamme de nombre d'onde explorée par diffusion Raman, correspondant sensiblement au millième de l'étendue de la zone de Brillouin, est telle que typiquement $q \geq \omega_T / c$ ($\sim 10^{-5} q_{\text{BZB}}$), et dans ces conditions $\varepsilon^{-1} \rightarrow 0$. Nous reportons dans le tableau I-4 les données vibrationnelles de première utilité pour la modélisation des spectres de vibration relatifs aux composés qui nous intéressent dans

TAB. I-4 – Fréquences des vibrations TO et LO (en cm^{-1}), coefficients de Faust-Henry $C_{\text{F-H}}$ et la constante diélectrique à haute fréquence des matériaux II-VI et III-V de structure zinc-blende étudiés dans ce mémoire.

Matériaux									
ZnSe	ZnTe	BeSe	BeTe	GaAs	GaP	GaN	InAs	InP	InN
$C_{\text{F-H}}$									
$-0,56^a$	$-0,32^a$	$-1,1^b$	$-0,20^b$	$-0,55^d$	$-0,53^c$	$-1,5^a$	$-0,53^d$	$-0,46^c$	-2^d
TO(Γ)									
207^a	239^a	501^-	461^b	268^d	368^c	555^a	$218,8^a$	303^c	467
LO(Γ)									
252^a	342^a	578^b	502^b	292^d	403	742^a	$239,8^a$	345	591
ε_∞									
$5,75^e$	$7,28$	$6,1^e$	$6,9^b$	$10,9^d$	$8,457^c$	$5,35$	$12,3^d$	$43,04^c$	$8,4$

^aPagès *et al.* (2008), ^bPagès *et al.* (2006b), ^cPagès *et al.* (2006a), ^dGroenen *et al.* (1998), ^eLiang (2000).

ce mémoire : les fréquences des modes transverse (TO) et longitudinal (LO) optiques, la constante diélectrique haute fréquence, et le coefficient de Faust-Henry $C_{\text{F-H}}$.

I.4.3 Diffusion Raman dans un alliage $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$

D'un point de vue formel, l'approche précédente peut être étendue aisément aux systèmes multi-oscillateurs de type alliages. Dans ce cas, on peut vérifier simplement que la fonction diélectrique prend la forme générale suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_p \frac{S_p \omega_T^2}{\omega_{\text{Tp}}^2 - \omega^2 - j\gamma_p \omega}, \quad (\text{I.21})$$

où la sommation porte sur le nombre p d'oscillateurs présents dans le cristal, S_p est la force d'oscillateur associée à l'oscillateur de type p ($S_p = z_p^2/\omega_T^2$), et ε_∞ est la constante diélectrique du cristal à haute fréquence ($\omega \gg \omega_T$) telle que fixée uniquement par les électrons périphériques du cristal. Aussi, au niveau de la section efficace Raman la sommation

sur p s'étend aux termes relatifs à C_{F-H} selon :

$$I_{\omega_s/TO,LO} \sim \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon} \left[1 + \sum_p C_{F-H,p} \omega_{T,p}^2 \sigma_p(\omega)^{-1} \right]^2 + \sum_p C_{F-H,p}^2 \omega_{T,p}^4 z_p^{-2} \sigma_p(\omega)^{-1} \right\}, \quad (\text{I.22})$$

avec la même façon de distinguer entre symétrie TO et LO que dans le cas mono-oscillateur. Le détail du calcul est reporté par Pagès *et al.* (2004). L'équation précédente correspond à la forme générale que nous utilisons pour calculer les formes de raies Raman TO et LO dans le cas des alliages semi-conducteurs $AB_{1-x}C_x$. Pour la constante diélectrique à l'infini, nous prenons simplement une forme linéaire :

$$\varepsilon_\infty = (1 - x) \varepsilon_{\infty,AB} + x \varepsilon_{\infty,AC}, \quad (\text{I.23})$$

où les indices AB et AC se rapportent aux matériaux parents. Les constantes diélectriques à l'infini des composés qui retiennent notre attention dans ce mémoire sont reportées dans la table I-4. Aussi, on retiendra que les forces d'oscillateurs (S_p) de même que les coefficients de Faust-Henry $C_{F-H,p}$ varient linéairement avec la fraction d'oscillateurs p présents dans le cristal. Cela étant posé, pour modéliser les spectres de vibrations Raman d'un alliage, il suffit d'identifier le nombre d'oscillateurs que l'on est en droit d'attendre, et ensuite de désigner les résonances ($\omega_{T,p}$) et la fractions d'oscillateurs correspondantes.

Le modèle consacré par l'usage, et développé par Chang et Mitra durant les années soixantes, est le modèle MREI (Modified Random Element Isodisplacement). Une alternative est notre modèle de 'percolation' que notre équipe tâche de promouvoir depuis les années 2000.

I.4.4 Modèle MREI-ACV - Critère Elliott-CPA

Modèle MREI-ACV En substance, le modèle MREI appliqué à l'alliage $AB_{1-x}C_x$ est une transposition directe au niveau des constantes de forces (phonons) du comportement 1-liaison \rightarrow 1- L qui est mis en évidence par EXAFS au niveau de la distribution de longueur (L) de liaison (voir introduction de ce mémoire et Section I.2.2). L'opération de transposition est réalisée d'un point de vue qualitatif, en impliquant cette règle simple et intuitive déjà énoncée selon laquelle '*la constante de force décroît lorsque la liaison est étirée, et inversement*'.

Nous avons vu que le schéma de principe qui permettait de saisir l'essence d'un tel comportement était donné par l'approximation du cristal virtuel (ACV). Par transposition

directe, chaque liaison dans un alliage se voit donc associée à un mode de vibration propre (TO). L'intensité du mode est simplement proportionnelle à la fraction de liaison dans l'alliage, i.e. varie comme $(1-x)$ (resp. x) pour le mode A-B (resp. A-C), et la fréquence du mode (ω_T), varie de façon régulière entre la fréquence du mode TO parent et celle du mode d'impureté lorsque la composition d'alliage varie.

Pour se représenter simplement les choses il suffit d'imaginer, là encore, que les liaisons d'un type donné, A-C par exemple, sont toutes immergées dans le même continuum de type ACV dont les propriétés physiques sont lentement variables avec la composition d'alliage. En gardant à l'esprit qu'une liaison immergée dans un alliage tend à garder sa longueur naturelle (cf. expérience d'EXAFS); la règle simple écrite en italique ci-avant indique que la fréquence du mode TO (ω_T) devrait peu changer a priori d'un bout à l'autre du domaine de composition. Simplement, une liaison naturellement courte (longue) sera étirée au sein d'une matrice hôte à paramètre de réseau élevé (court). Au bout du compte la tendance générale doit être que les deux branches TO, associées l'une à la liaison A-C et l'autre à la liaison A-B, doivent être quasi-parallelèles et aussi quasi-horizontales.

La forme de l'évolution particulière que prend la loi de variation " ω_T vs x " entre le mode parent et le mode d'impureté est formalisée durant les années soixantes par Chang et Mitra au travers du modèle MREI. Dans ce modèle, tout se passe comme si le site d'observation pour décrire le cristal est celui de l'invariant (A). Dans la symétrie zinc-blende qui nous occupe ici, l'élément A, est soumis à des forces produites principalement par une distribution statistique de premier voisins C et B, variable selon la composition x (random). C'est là que se manifeste analytiquement l'ACV. 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. Ainsi, B et C ont $12(1-x)$ ions B et $12x$ ions C en second voisins. Les fluctuations des voisins sont ainsi moyennées, (c'est là que l'on retrouve explicitement l'ACV). Par ailleurs, dans la limite des grandes longueurs d'ondes, $q \sim 0$, 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 ainsi respectivement :

$$\begin{aligned}
 m_A \ddot{u}_A &= -(1-x)F_{AB}(u_A - u_B) - xF_{AC}(u_A - u_C); \\
 m_A \ddot{u}_B &= -F_{AB}(u_B - u_A) - xF_{BC}(u_B - u_C); \\
 m_A \ddot{u}_C &= -F_{AC}(u_C - u_A) - (1-x)F_{BC}(u_C - u_B),
 \end{aligned}
 \tag{I.24}$$

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 en position second voisins. Un point clé est que ces constantes de forces sont supposées varier de manière linéaire avec la composition, i.e. selon une loi de type Vegard (1921) et en plus toutes de la même façon, i.e. en fonction d'un seul paramètre noté θ , selon

$$\frac{F_{AB0} - F_{AB}}{F_{AB0}} = \frac{F_{AC0} - F_{AC}}{F_{AC0}} = \frac{F_{BC0} - F_{BC}}{F_{BC0}} = \theta x, \quad (\text{I.25})$$

où F_{AB0} , F_{AC0} , F_{BC0} désignent les constantes de forces à la limite $x \rightarrow 0$. De cette manière, quatre paramètres seulement (F_{AB0} , F_{AC0} , F_{BC0} , θ) sont nécessaires pour rendre compte des évolutions en fréquence observées. De cette façon, les inconnues (F_{AB0} , F_{AC0} , F_{BC0}) peuvent être directement déduites des quatre observables traditionnelles que constituent les fréquences limites suivantes : celles des modes TO des massifs AB et AC et des modes d'impuretés AB:C ($x \sim 0$) et AC:B ($x \sim 1$).

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 I.24 devient :

$$\begin{aligned} \ddot{U}_1 &= -K_1 U_1 - K_{12} U_2, \\ \ddot{U}_2 &= -K_2 U_2 - K_{21} U_1. \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$

Avec

$$\begin{aligned} K_1 &= (1-x) \frac{F_{AB}}{m_A} + \frac{F_{AB}}{m_B} + x \frac{F_{BC}}{m_B}, \\ K_2 &= x \frac{F_{AC}}{m_A} + \frac{F_{AC}}{m_C} + (1-x) \frac{F_{BC}}{m_C}, \\ K_{12} &= x \frac{F_{AB}}{m_A} - x \frac{F_{BC}}{m_B}, \\ K_{21} &= (1-x) \frac{F_{AB}}{m_A} - (1-x) \frac{F_{BC}}{m_C}, \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

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 vibrations TO sont solutions de l'équation :

$$\omega^4 - (K_1 + K_2) \omega^2 + (K_1 K_2 - K_{12} K_{21}) = 0, \quad (\text{I.28})$$

où les paramètres inconnus F_{AB} , F_{AC} , F_{BC} et θ sont déduits des mesures des fréquences

aux limites :

$$(x = 0) : \begin{cases} \omega^2 = \frac{F_{AB0}}{\mu_{AB}} = \omega_{TO,AB}^2 \\ \omega^2 = \frac{F_{AC0}+F_{BC0}}{m_C} = \omega_{\text{gap}}^2 = \omega^2[AB : C] \end{cases} \quad (\text{I.29})$$

$$(x = 1) : \begin{cases} \omega^2 = \frac{F_{AC0}(1-\theta)}{\mu_{AC}} = \omega_{TO,AC}^2 \\ \omega^2 = \frac{(F_{AC0}+F_{BC0})}{m_B} = \omega_{\text{local}}^2 = \omega^2[AC : B]. \end{cases} \quad (\text{I.30})$$

Les solutions de l'équation (I.28) donnent les lois d'évolutions des fréquences des modes TO associés aux liaisons A-C et A-B en fonction de la composition d'alliage. Du fait de la dépendance linéaire présupposée des constantes de force (F) en fonction de la composition d'alliage, le modèle produit une dépendance ω_T vs. x de type quadratique (Rappelons qu'à l'approximation 'zéro' $\omega_T = \sqrt{\frac{F}{\mu}}$, où μ est la masse réduite de la liaison chimique). Une fois la base TO bien établie, les modes LO suivent, à partir de la formule (I.20). Le modèle MREI-ACV peut être schématiquement résumé comme il est montré en figure I-19.

Rappelons les grandes lignes. Les liaisons de la même famille se voient toutes immergées dans le même continuum de type VCA à propriétés physiques lentement variables en fonction de la composition d'alliage comme il est schématiquement montré en figure I-19. Elles contribuent de ce fait à un mode phonon unique. L'intensité du mode est tout simplement proportionnelle à la fraction de liaisons de ce type dans l'alliage, et, au niveau de la fréquence, le mode glisse lentement du mode parent vers le mode d'impureté. La fréquence d'impureté est plus élevée (basse) si la longueur de liaison de la matrice est plus courte (longue) que celle relative à l'impureté, du fait d'un effet local de compression (tension). Cela suffit à visualiser les tendances générales en symétrie TO.

En approximant par de simples droites les lois de variation quadratiques de type MREI des fréquences TO en fonction de la composition d'alliage x , le schéma de principe MREI du comportement vibrationnel d'un alliages $AB_{1-x}C_x$ où A-C, par exemple, désigne la liaison courte vibrant à haute fréquence se présente comme indiqué dans la figure I-20. Les branches TO sont quasi parallèles et légèrement inclinées, et les fractions de liaisons relatives à chaque branche sont reportées entre parenthèses.

Le comportement vibrationnel ainsi représenté est du type 1-liaison \rightarrow 1-mode. En fait la tradition, basée sur l'examen des spectres Raman et infrarouge des alliages semiconducteurs depuis les années soixantes, indique que ce schéma de principe doit être décliné en deux variantes principales :

(i) 1-liaison \rightarrow 1-mode pur, où l'on distinguera clairement les modes TO de A-C et A-B avec des intensités qui varient de façons antagonistes en fonction de la composition d'alliage ;

(ii) 2-liaisons \rightarrow 1-mode ou mode mixte, avec un mode TO unique à intensité stable

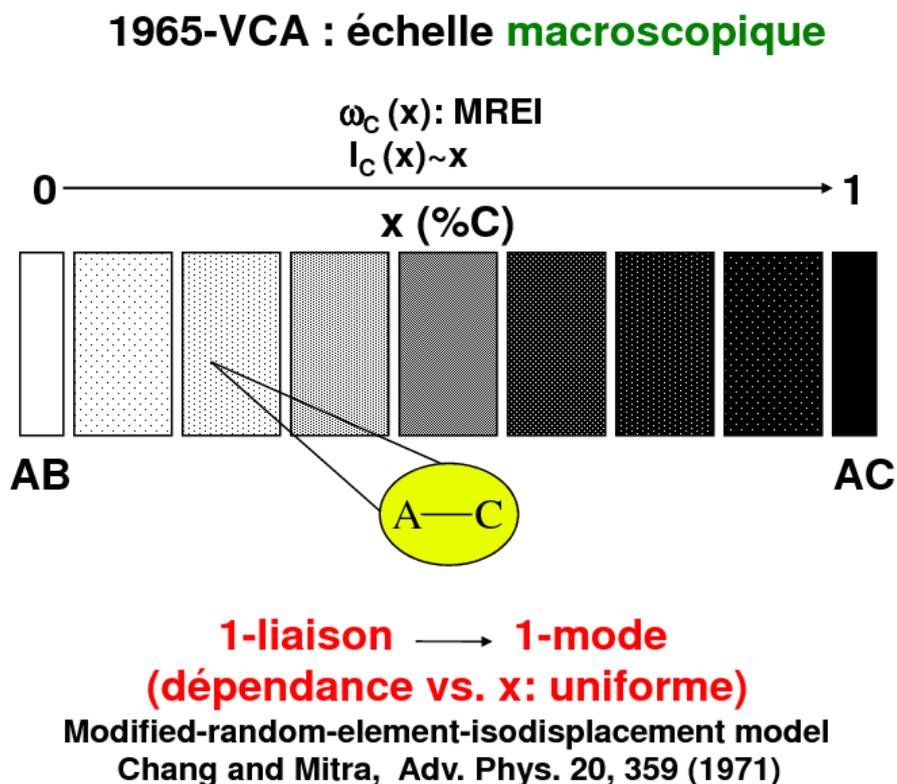


FIG. I-19 – Représentation schématique du comportement phonon (TO) 1-liaison→1-mode pour la liaison A-C d'un alliage $AB_{1-x}C_x$ selon le modèle MREI basé sur une description ACV du cristal. La liaison A-B obéit à un comportement similaire. Un code simple d'échelle de teinte est utilisé. Il s'agit d'un modèle 'macroscopique' en cela que les liaisons chimiques de même espèce ne sont pas distinguées. La variation de la fréquence de chaque mode TO est déduite en supposant une variation linéaire de la constante de force entre les limites 'impureté' et 'parent'. L'intensité de chaque mode TO varie selon la fraction de liaisons correspondantes dans l'alliage. Une représentation explicite est donnée en figure I-20.

qui glisse entre les fréquences TO des parents lorsque x varie. Ce comportement peut être formalisé dans le cadre du modèle MREI, il suffit de faire coïncider les fréquences des modes d'impuretés avec celles des modes TO des milieux hôtes (voir les flèches courbées dans la figure ci-dessus).

Il existe en réalité un dernier sous-type tout à fait exceptionnel, dit (iii) – 2-mode modifié, sorte de comportement intermédiaire entre les types (i) et (ii), avec un mode TO dominant basse fréquence de type (ii) qui joint les deux modes TO parents, et un mode mineur haute fréquence joignant les deux modes d'impuretés – qui fait que l'on ne peut pas exclure le type (i) en toute rigueur. A noter que ce comportement n'est, lui pas formalisable, ni même justifiable qualitativement, dans le cadre du modèle MREI.

Les schémas de principe pour les différents alliages représentatifs de chaque sous-

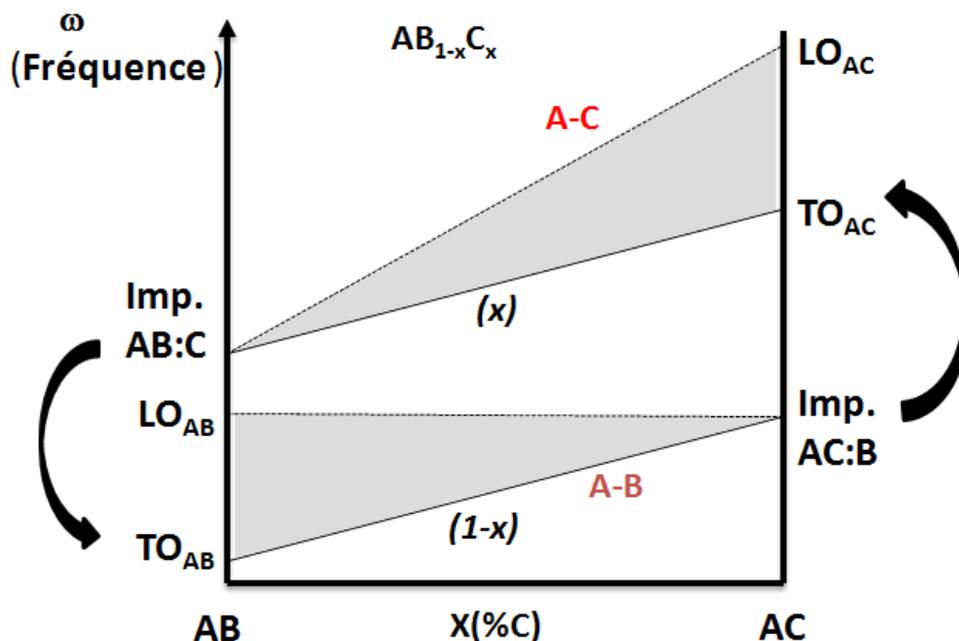


FIG. I-20 – Représentation explicite du comportement (TO) 1-liaison→1-mode d'un alliage $AB_{1-x}C_x$ selon le modèle MREI basé sur une description ACV du cristal. Les fractions d'oscillateurs par branche sont indiquée entre parenthèses. Les bandes optiques utilisées dans le cadre du critère théorique mis au point par Elliott dans le cadre de la CPA pour distinguer entre les deux types principaux de comportement phonon d'un alliage (2-mode et mode mixte) sont représentées en grisé. La formalisation du comportement mode mixte peut être menée dans le cadre du modèle MREI lui-même, il suffit pour cela de faire coïncider les fréquences des modes d'impuretés avec celles des TO des matériaux parents, comme indiqué par les flèches.

type, i.e. InGaAs [type (i)], ZnSeTe [type (ii)] et InGaP [type (iii)] sont reportés en figure 2 (cf. Introduction). Ils ont été construits en utilisant les fréquences usuelles des modes d'impuretés reportées par Pagès *et al.* (2008) et en remplaçant les segments MREI (nominalement de type quadratique) par de simples droites, en première approximation. En pratique, nous nous sommes rendus compte que la correction MREI à la linéarité n'est que de quelques cm^{-1} pour l'ensemble des alliages étudiés, les formes de raies Raman globales en symétries TO et LO restant par ailleurs inchangées. Dans ZnTeSe, il est communément admis que les modes d'impuretés sont écrantés par la densité d'état activée par le désordre – terme pris au sens large – et donc ne donnent pas lieu à des modes distincts dans les spectres de vibration. Notons que dans les schémas MREI-ACV de InGaP et de ZnSeTe les branches TO élémentaires obtenues en joignant les modes TO parents et les modes d'impuretés se coupent (non montré en figure 2) ce qui s'oppose à la tendance attendue d'un quasi-parallélisme des branches TO des liaisons A-B et A-C.

Critère d'Elliott-APC

Elliott et al. ont développé un critère théorique dans le cadre de l'approximation du potentiel cohérent (APC) pour distinguer entre les deux types principaux (i) et (ii) bien formalisés dans le cadre du MREI. En principe l'APC est bien adaptée au traitement des faibles concentrations de défauts simples dispersés dans des milieux autrement parfaits. Aussi, une ambition du critère d'Elliott-APC est-elle de prévoir le comportement phonon d'un alliage à partir de son comportement dans les limites diluées. Le critère en question prédit le type (ii) lorsque les bandes TO-LO des deux liaisons – définies par simple extrapolation linéaire des fréquences TO et LO des parents vers les modes d'impuretés (cf régions grisées dans les figures 2 et I-20 – se recouvrent pour partie dans l'alliage, et le type (i) dans le cas contraire.

Le consensus est que les classifications MREI-ACV (expérimentale) et Elliott-CPA (théorique) sont, remarquablement cohérentes ; et un bilan exhaustif du comportement phonon de nombreux alliages ternaires en terme de types (i) et (ii) a été proposé sur cette base par Taylor Taylor (1988). Une exception est InGaP, dont le comportement Raman/infrarouge remarquable n'est pas pris en compte par le critère Elliott-APC. En fait ce critère prédit le type (i) pour InGaP, en contradiction apparente avec les résultats expérimentaux qui semblent indiquer un fort recouvrement des bandes optiques Ga-P et In-P (cf. la zone grisée de la figure 2 en Introduction).

Une classification inaboutie

Cependant dans les faits, la situation est loin d'être aussi limpide. En effet nous avons ré-examiné ces dernières années le comportement vibrationnel des systèmes représentatifs discutés ci-avant, à partir des données Raman/infrarouge et des calculs *ab initio* disponibles dans la littérature, et force est de constater qu'aucun de ces systèmes n'obéit en réalité aux comportements types qu'ils sont censés représenter. Par exemple, les spectres Raman enregistrés par Groenen *et al.* (1998) représentés en figure I-21 montrent clairement trois modes TO dans la gamme intermédiaire de composition, et non pas deux. Les auteurs interprètent le mode supplémentaire comme un mode TO interdit, activé par le désordre d'alliage (voir la thèse de Tite (2004) pour plus de détail). De même nous verrons qu'il y a 2 résonances dans les premiers spectres de réflectivité infrarouge de ZnTeSe obtenus par Burlakov *et al.* (1985) au lieu d'une seule (voir figure II-15 ci-après).

Enfin le calcul *ab initio* de la densité d'état TO de GaInP₂ effectué par Ozoliņš and Zunger (2001), reproduite en figure II-7, montrera que le mode mineur haute fréquence n'est pas un mode mixte (Ga-P, In-P) comme le laisse présager le comportement 2-mode modifié, mais un mode Ga-P pur.

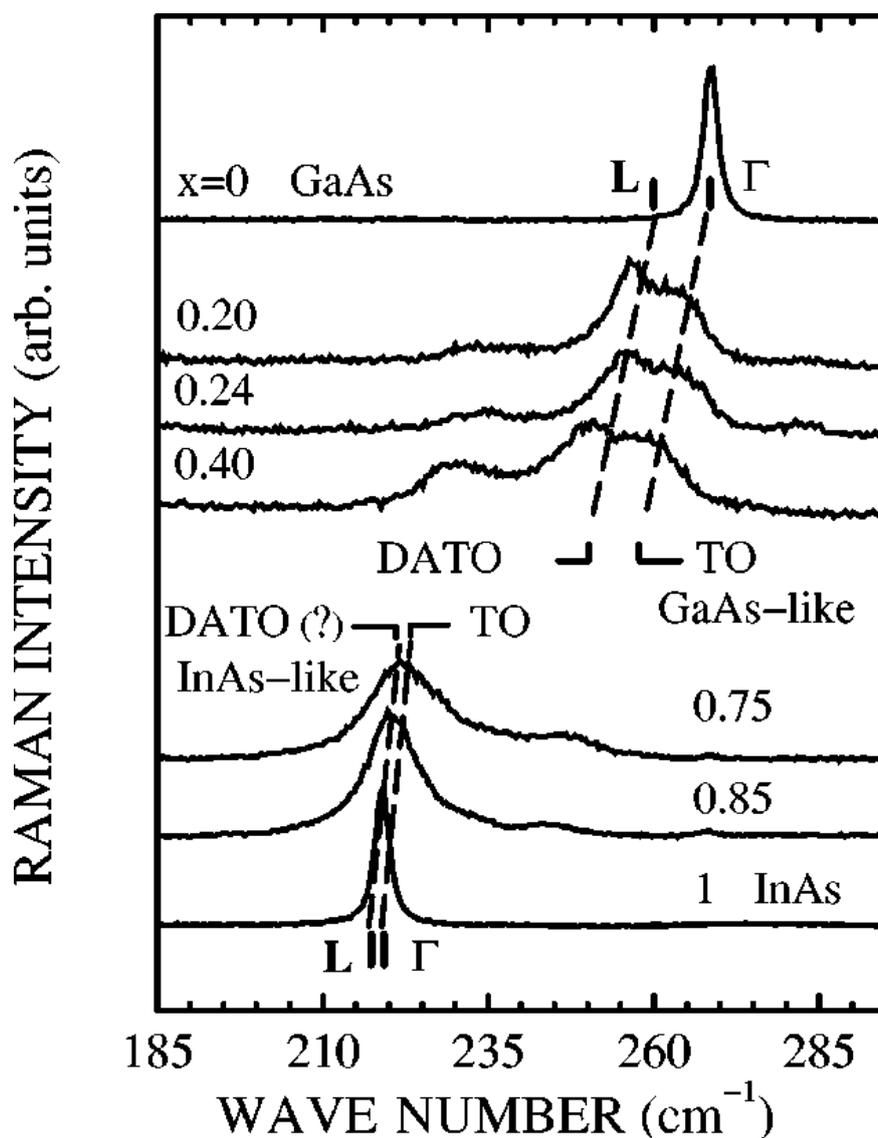


FIG. I-21 – Spectres Raman de symétrie TO enregistrés par Groenen *et al.* (1998) en rétro-diffusion sur le bord (110) de couches épitaxiées de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$. Les lignes en pointillés sont de simples guides. Elles permettent de repérer un comportement phonon à deux modes dans la gamme spectrale de GaAs, interprété par nos collègues toulousains comme un phénomène parasite dû au désordre d’alliage. Nous y voyons deux modes nominaux, comme est discuté dans le texte.

I.5 Modèle de Percolation

Notre vision des choses est que fondamentalement l’approche ACV qui voit l’alliage à l’échelle macroscopique comme un continuum n’est pas adaptée à la description des phonons (de grande longueur d’onde) dans les alliages. Nous proposons une nouvelle approche, de type percolation ; qui reconnaît explicitement le désordre d’alliage en décrivant l’alliage aléatoire $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ à l’échelle *mésoscopique* sous forme d’un composite fait des deux régions de type AB et de type AC finement entrelacées, et résultant de fluctuation

de composition naturelles à l'échelle locale.

Pour une liaison donnée, chaque région du composite apporte un mode TO spécifique, du fait de légères différences de distorsion locale des liaisons d'une région à l'autre, de l'ordre du pourcent si l'on parle de longueur de liaison. Dans un diagramme "fréquence TO vs. x " cela amène à l'éclatement de la branche TO originale de type MREI en une double-branche parfaitement symétrique en principe, attachée à ses deux extrémités au mode TO parent et au mode d'impureté. L'intensité associée à chaque "sous-mode" TO varie comme la fraction de liaisons de même type dans l'alliage, i.e. comme x pour A-C et $(1 - x)$ pour A-B, avec une pondération par le volume de diffusion associé à chacune des deux régions hôtes, i.e. x pour la région de type AC et $(1 - x)$ pour la région de type AB. D'un point de vue technique, deux paramètres d'entrée seulement sont nécessaires par liaison pour mettre en oeuvre le modèle de percolation, i.e. la fréquence du mode d'impureté ω_{imp} - comme pour le modèle MREI, et l'écart de fréquence Δ entre les 2 phonons TO de même type dans les limites diluées.

'Percolation' : une terminologie pertinente ?

Une question importante est de savoir si notre approche des propriétés vibrationnelles d'un cristal mixte $AB_{1-x}C_x$ du type 1-liaison→2-mode (TO) mérite effectivement la terminologie 'de Percolation'?, ou si une terminologie plus simple/commune de type "approche à cluster" – comme nous l'a suggéré Alex Zunger [NREL-Denver, USA. Communication privée] – peut suffire. Pour répondre à cette question il faut d'abord savoir si le comportement de percolation que nous avançons peut amener en principe une quelconque singularité dans les lois de variation de la fréquence et/ou de l'intensité des modes TO en fonction de la composition d'alliage. Le cas échéant, la terminologie 'percolation' pour notre description 1-liaison→2-mode (TO) sera effectivement recevable si les spectres de vibration expérimentaux montrent trace de la singularité en question : là encore, "l'expérience décide". Incidemment nous avons déjà souligné que la description traditionnelle MREI-VCA des propriétés vibrationnelles d'un cristal ne sous-tend quant à elle aucune singularité vibrationnelle, ni au niveau de la fréquence des modes, ni au niveau de leur intensités.

Dans notre modèle à deux régions, l'intensité de chaque mode sera fixée par le volume de diffusion de la région hôte correspondante dans le cristal, et en principe celui-ci varie de manière régulière en fonction de la composition d'alliage. En conséquence il n'y a pas de comportement singulier à attendre du côté de l'intensité des modes TO. L'autre aspect, i.e. la fréquence du mode TO est peut-être plus sensible. Nous avons déjà souligné en effet que celle-ci renseigne directement sur la constante de force de la liaison chimique, elle-même très influencée par l'environnement local. Aussi, pour répondre à la question

de la dépendance de la fréquence du mode TO en fonction de la composition d'alliage, faut-il pouvoir d'abord répondre à la question de l'évolution de la topologie des régions de type AB et de type AC lorsque la composition d'alliage varie. Une singularité majeure – et évidente – d'ordre topologique advient lorsque chaque région minoritaire passe d'une organisation spatiale de type dispersion (collection d'amas finis avec distribution de taille et de forme) à celle de continuum (résultant de la coalescence des amas finis). Cela advient aux seuils de percolation des liaisons A-C ($x_C=0,19$) et A-B ($x_B=0,81$) lorsque ces liaisons minoritaires dans le cristal, se connectent entre elles à travers tout le cristal en un amas arborescent pseudo-infini. La question qui se pose dès lors est de savoir si cette transition mésoscopique s'accompagne également de changements majeurs au niveau de la structure microscopique.

Pour plus de clarté nous nous focalisons sur l'une des deux régions, la région de type AC, par exemple, ou région C pour être plus concis – le même raisonnement s'appliquant à la région B, par symétrie. Faisons abstraction du sous-réseau invariant, i.e. celui qui porte l'élément A et, en outre, sur le sous-réseau de substitution (B,C) faisons encore abstraction de l'espèce B – ce qui revient à considérer un site occupé par un atome B comme étant vide. Enfin puisque notre problème est d'ordre purement topologique nous considérerons idéalement que le sous-réseau sur lequel se distribuent les atomes C reste parfaitement régulier quelle que soit le taux d'occupation (x). Finalement le problème se réduit à celui de la topologie des sites occupés de façon aléatoire sur un réseau régulier pour un taux d'occupation $p = x$ donné, et plus précisément à la détermination de (i) la fonction de distribution de taille des amas et (ii) de leur structure interne à un taux d'occupation donné. Il s'agit dans un premier temps de déterminer la forme générique de cette fonction de distribution – puisque c'est elle qui sous-tend la notion de percolation, fixant ainsi tout le cadre de la discussion – et d'identifier le jeu de paramètres qui la caractérise complètement. Dès lors il faut mettre en regard de ces paramètres autant d'équations qui vont permettre de les déterminer de façon univoque. Ces équations vont porter sur des grandeurs remarquables relatives à la distribution de taille des amas dont le suivi en fonction du taux d'occupation est accessible par le biais d'une expérience numérique. Nous nous intéresserons dans un second temps à la structure des amas de part et d'autre du seuil de percolation.

I.5.1 Fonction de distribution de taille des amas - $n_s(p)$

Le problème de la distribution de taille des amas, qui relève de la statistique plus que de la physique, a été traité depuis longtemps par Stauffer and Aharony (1998) et d'autres après lui, pour différents types de réseaux et différentes dimensions. Des lois sous-jacentes

universelles émergent – universelles en ce sens que pour une dimension donnée de l'espace ces lois sont indépendantes de la nature du réseau considéré. Par exemple, en dimension $d=3$ les comportements pour les différentes grandeurs retenues sont fondamentalement identiques que l'on considère un réseau cubique simple, cubique centré, cubique faces centrées ou diamant. Nous nous proposons dans ce qui suit de faire un bref rappel des résultats principaux en liaison avec la question qui nous occupe. Pour introduire les notions de base nous nous intéressons dans un premier temps à un réseau particulier, i.e. le réseau de Bethe, qui peut être considéré comme idéal en cela que par construction il est arborescent et ne contient donc pas de 'boucles fermées'. Dans ces conditions le calcul de plusieurs quantités caractéristiques, telles que le seuil de percolation lui-même p_c , la taille moyenne des amas finis S et la force de l'amas infini P (probabilité qu'un site donné appartienne au cluster infini) peut être mené de façon exacte par voie analytique.

Réseau de Bethe (z)- dimension :

Une loi générale est que pour un réseau de dimension d donnée, une surface fermée de rayon ' r ' varie en fonction du volume selon une loi du type surface \sim volume $^{(1-1/d)}$. Étudions ce qu'il en est pour un réseau de Bethe (z), i.e. un réseau de type arborescent, où z désigne le nombre de premiers voisins par site.

On montre simplement que les nombres de sites de surface et de volume pour une 'sphère' de rayon ' r ' sont respectivement $z(z-1)^{r-1}$ et $z\{1 + (z-1)/(z-2) \cdot [-(z-1)^{r-1}]\}$. Pour une valeur de z élevée, le rapport surface/volume est égal à 1, si bien que pour le réseau de Bethe la dimension est infinie ($d = \infty$).

Seuil de percolation p_c :

Le nombre moyen de chemins menant de l'origine à la surface d'une 'sphère' de rayon ' r ' est : $X = [(z-1)p]^r$. La condition d'apparition d'un chemin infini correspondant au seuil de percolation s'exprime donc selon $(z-1)p \geq 1$, et a donc lieu à $p_c = (z-1)^{-1}$. Par exemple pour $z=3$, $p_c = 1/2$.

Fonction de distribution de taille des amas : $n_s(p)$

L'absence de 'boucles fermées' dans un réseau de Bethe lui confère cet avantage déterminant qu'à une taille d'amas donnée (un nombre donné de sites occupés) correspond un périmètre unique (purent extérieur). Dans le cas du réseau de Bethe à $z=3$ voisins on déduit simplement la formule récurrente suivante pour le nombre d'amas de taille s au taux d'occupation p :

$$n_s(p) = g_s p^s (1-p)^{(z-2)s+2}, \quad (\text{I.31})$$

où g_s désigne le nombre de conformations possibles d'un amas de taille s . Ce paramètre est difficile à gérer, et le problème est 'tourné' en recentrant l'attention de $n_s(p)$ vers la distribution de taille relative $v_s(p) = n_s(p)/n_s(p_c)$. A $z = 3$ cette grandeur peut se ré-écrire selon :

$$v_s(p) = [(1 - p)/(1 - p_c)]^2 \exp(\log[1 - 4(p - p_c)^2]^s). \quad (\text{I.32})$$

Au voisinage de p_c un développement limité du logarithme donne : $v_s(p) \sim \exp(-cs)$, où $cs \sim (p_c - p)^2$. En fait, l'expérience (numérique) montre que $n_s(p_c)$ ne décroît pas de façon exponentielle en fonction de la taille des amas, mais de façon plus lente selon une loi de puissance de type $s^{-\tau}$, où τ est appelé le coefficient de Fischer. Il s'ensuit finalement la forme générique suivante :

$$n_s(p) \sim s^{-\tau} \exp(-cs), \quad (\text{I.33})$$

où $cs \sim |p_c - p|^{1/\sigma}$. Il ressort que deux paramètres seulement, i.e. (τ, σ) , sont nécessaires à la caractérisation complète de la fonction de distribution de taille des amas au voisinage du seuil de percolation. Ils sont déterminées en s'intéressant à la forme de la divergence que prennent certaines de grandeurs physiques particulières, au voisinage du seuil de percolation. Deux suffisent puisqu'il a deux paramètres à déterminer, et l'on retient en général la taille moyenne S des amas finis et "la force P de l'amas infini".

Taille moyenne des amas finis : S

A titre d'exemple considérons $z=3$. Pour dégager la tendance, on peut, dans un premier temps, introduire la taille moyenne T par branche. Celle-ci s'exprime selon $T = p(1 + 2T)$, où p est la probabilité d'occupation d'un site, donc en particulier de celui au point d'attache de la branche considérée et '1' compte pour la masse de ce site. Au total, celui-ci est connecté à trois branches, et l'amas fini a donc pour masse $S = 1 + 3T$. On aboutit à la formule générale :

$$S \sim |p_c - p|^{-1}, \quad (\text{I.34})$$

et l'on retrouve ce résultat intuitif qu'à l'approche du seuil de percolation, par valeur inférieure ou supérieure, la taille moyenne des amas finis diverge. De façon générale on écrira :

$$V_{p_c}, \quad S \sim |p_c - p|^{-\gamma}, \quad (\text{I.35})$$

où $\gamma > 0$.

Force de l'amas infini : P

De façon générale la probabilité P qu'un site appartienne à l'amas infini, définie comme la force de l'amas infini, s'exprime – si l'on reste à $z=3$ – selon $p - P = pQ^3$, où $Q = (1 - p) + pQ^2$ désigne la probabilité qu'une branche ne soit pas connectée à l'amas infini. Cette dernière équation admet deux solutions en Q : $Q_1 = 1$ et $Q_2 = p(1 - p)^{-1}$. La première solution amène $P = 0$ et se rapporte manifestement à la situation $p < p_c$ où l'amas infini n'existe pas. La deuxième solution correspond à $P = p(1 - [(1 - p)/p]^3)$, et vaut à $p > p_c$.

Le tracé de la courbe (P/p) vs. p , reporté en figure I-22, montre que 'très rapidement' les sites occupés intègrent l'amas infini au passage du seuil de percolation, i.e. ils ne restent pas isolés "longtemps". Un simple développement de Taylor suffit à convaincre que P croît de façon quasi-linéaire immédiatement au-delà de p_c , et de façon générale on écrira :

$$V_{p_c^+}, \quad P \sim (p_c - p)^\beta, \quad \text{avec } \beta > 0. \quad (\text{I.36})$$

Expression générale des exposants critiques γ et β en fonction de (τ, σ)

La nature des divergences de S et P au voisinage de p_c doit dépendre en premier lieu de la nature de la fonction de distribution de taille des amas, c'est là le siège de l'universalité des comportements sus-citée, si bien que les exposants γ et β doivent pouvoir s'exprimer en fonction des paramètres caractéristiques (τ, σ) . La correspondance établie n'est plus

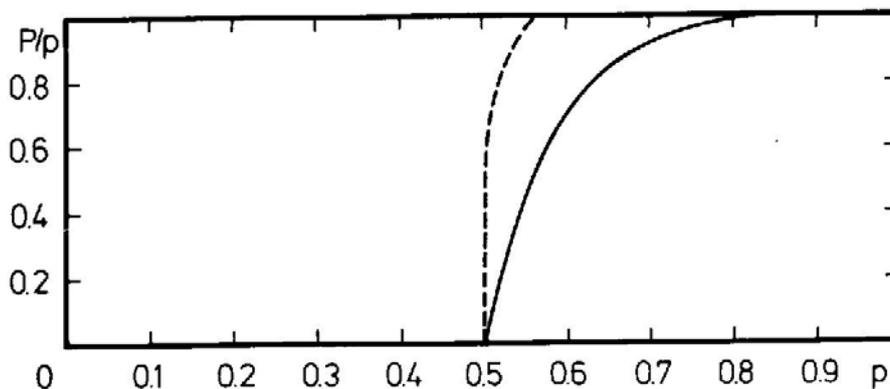


FIG. I-22 – Évolution de la force de l'amas infini en fonction du taux d'occupation de sites p dans le réseau de Bethe de dimension $z=3$. Le tracé plein est déduit de l'expression $P = p(1 - [(1 - p)/p]^3)$ (voir texte), à comparer avec le tracé pointillé tiré de simulations numériques réalisées sur un réseau triangulaire. Dans les deux cas le seuil de percolation vaut $p_c = 1/2$. La figure est extraite de Stauffer and Aharony (1998).

relative au réseau de Bethe spécifiquement, elle est générale.

(i) expression de γ : La taille moyenne de l'amas que l'on sélectionne en considérant un site occupé arbitraire s'écrit

$$S = \sum_s s w_s = (1/p) \sum_s [s^2 n_s(p)]. \quad (\text{I.37})$$

En introduisant successivement les probabilités qu'un site arbitraire appartienne à un amas de taille s [soit $s n_s(p)$], la probabilité qu'un site arbitraire appartienne à un amas fini [soit $p = \sum_s s n_s(p)$] et la probabilité qu'un amas contenant un site arbitraire soit de taille s [$w_s = s n_s(p) / \sum_s s n_s(p) = (s/p) n_s(p)$]. S est dit correspondre au moment d'ordre 2 de la fonction de distribution de taille des amas. Au V_{p_c} le terme S ainsi obtenu peut se calculer en substituant à la sommation discrète sur s une sommation continue que l'on étend à l'infini. En effectuant le changement de variable $z = cs$, on aboutit finalement à une expression de la divergence de S au V_{p_c} donnée par

$$\gamma = (3 - \tau)/\sigma. \quad (\text{I.38})$$

(ii) expression de β : De façon générale P prend la forme suivante au voisinage de p_c :

$$P \sim p_c - \sum_s s n_s(p), \quad (\text{I.39})$$

où $p_c = \sum_s s^{-\tau+1}$ converge si $\tau > 2$. Autrement dit, P correspond au moment d'ordre 1 de la fonction de distribution de taille des amas. Là encore une intégrale à l'infini est substituée à la sommation discrète pour aboutir, après une intégration par parties suivie du changement de variable $z = cs$ à une forme de la divergence de P fixée par : $\beta = (\tau - 2)/\sigma$.

Au terme de cette approche nous disposons de deux équations, i.e. issues de S et P , pour deux inconnues (τ, σ), si bien que la fonction de distribution de taille des amas peut être définie de façon **univoque**. Il vient :

$$\tau = 2 + \beta/(\gamma + \beta); \quad \sigma = (\gamma + \beta)^{-1}. \quad (\text{I.40})$$

A titre d'exemple, nous montrons quelques tendances représentatives obtenues par Stauffer and Aharony (1998) à l'aide de simulations numériques dans le cas d'un réseau triangulaire (donc à deux dimensions). Exactement au seuil de percolation p_c , on a une variation parfaitement linéaire de $\log[n_s(p)]$ en fonction de s dont la pente est déterminée par l'exposant de Fischer τ . La tendance est montrée en figure I-23 La forme spécifique de la divergence de S de part et d'autre du seuil de percolation p_c est montrée en figure I-24 –

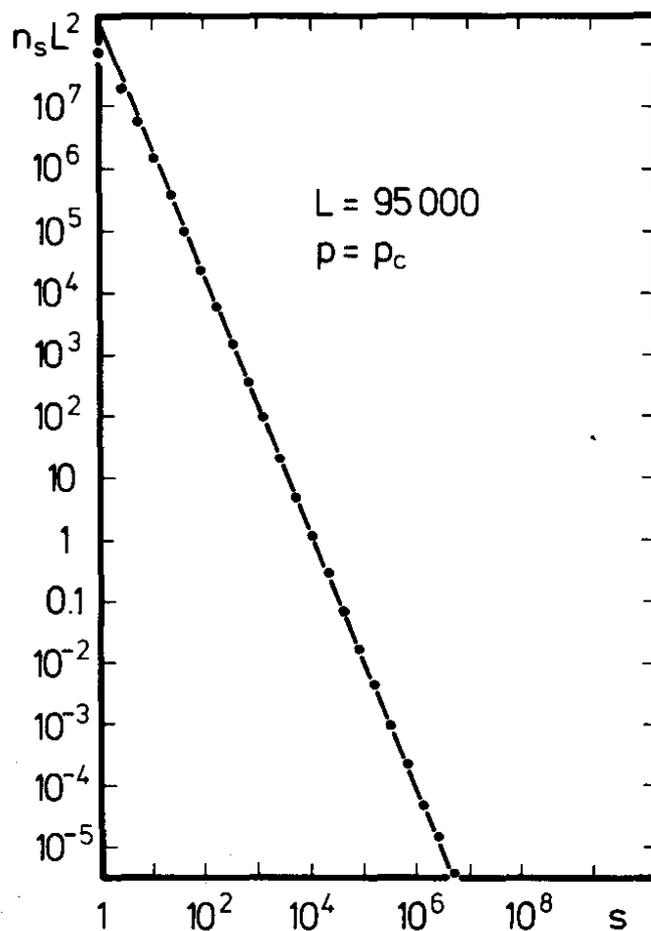


FIG. I-23 – Données numériques relatives au nombre d’amas au seuil de percolation en fonction de la taille des amas, tirées de simulations réalisées sur un réseau triangulaire 95000×95000 . La pente de la droite dans le tracé log-log donne $-\tau$, l’exposant de Fischer. La figure est extraite de la référence Stauffer and Aharony (1998).

partie gauche. On observe que les tendances sont exactement similaires que l’on approche p_c par valeur supérieure ou inférieure. Simplement les courbes relatives aux valeurs de p plus élevées que p_c sont décalées vers le bas, ce qui illustre simplement que les amas fins de grande taille, i.e. ceux qui contribuent le plus à S , ont été consommés en priorité au passage de p_c pour former le continuum de percolation.

Enfin la figure I-24 – partie droite – montre la forme de la divergence de P au-delà de p_c , en-deçà de p_c la valeur de P vaut évidemment zéro (l’amas infini n’existe pas encore).

Ces rappels relatifs à la fonction de distribution de taille sont nécessaires, en support de l’intuition, pour se représenter de façon un peu formelle le phénomène physique de la percolation. Nous avons déjà mentionné cependant que la fonction de distribution de taille des amas, i.e. les aspects purement topologiques d’organisation des régions B et C, n’ont pas d’influence à proprement dit sur l’intensité des modes TO des cristaux mixtes.

En fait, pour ce qui est des spectres de vibration, la topologie des régions B et C est ‘transparente’, ou autrement dit, les spectres de vibration ne sont pas sensibles à cet aspect de la percolation. Par contre ils devraient être sensibles à l’aspect connexe de la structure interne de chaque région en fonction du taux d’occupation et de la topologie de la région hôte (dispersion en-deçà de p_c , continuum au-delà de p_c) à travers la fréquence de vibration des modes TO. C’est justement cet aspect de structure interne des régions que nous abordons maintenant.

I.5.2 Structure interne des amas finis – Fréquence des modes TO

Précisément, une tendance remarquable dans les spectres Raman des alliages pionniers de chalcogénures de (Zn, Be) qu’il nous a été donné d’examiner est que le mode TO originaire de la région minoritaire possède une fréquence fixe en-deçà du seuil de percolation p_c , et lentement variable au-delà. Il y a donc bien singularité du comportement, mise en évidence expérimentalement.

En particulier l’inertie en fréquence est non triviale si on réalise que la composition d’alliage change et que la fréquence du mode relatif à la même liaison mais provenant

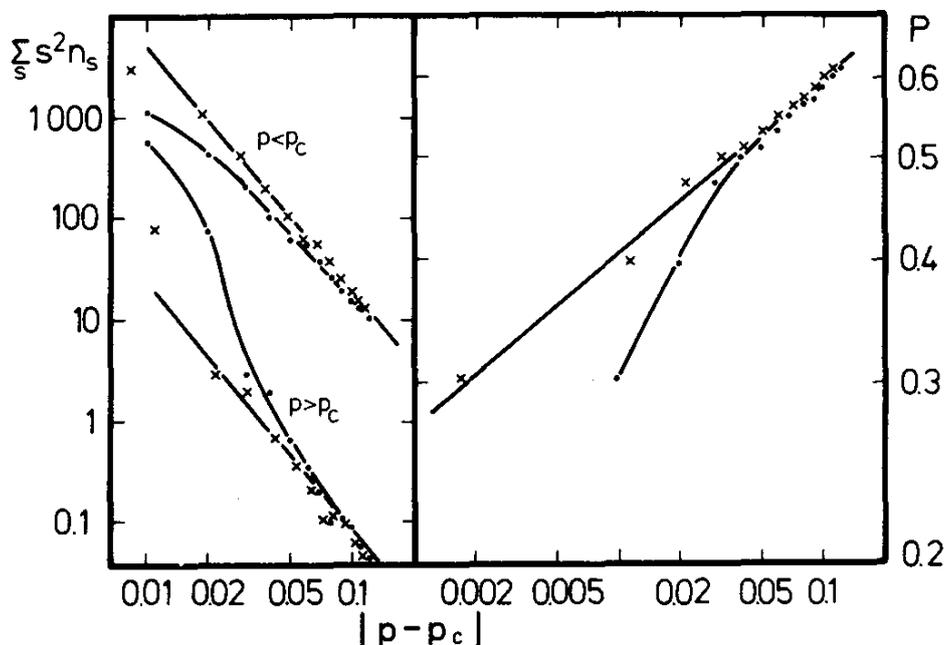


FIG. I-24 – Tracés log-log de la force de l’amas infini (droite) et du moment de second ordre de la distribution de taille (gauche) en fonction de l’écart (absolu) au seuil de percolation pour un réseau triangulaire 500×500 . La taille du système étant relativement faible, les données sont de faible qualité et montrent des comportements non-linéaires. Pour retrouver les comportements linéaires attendus, il suffit de décaler artificiellement le seuil de percolation p_c de 0.5 à 0.5083. La figure est extraite de Stauffer and Aharony (1998).

de l'autre région, dominante, varie, elle, régulièrement avec la composition d'alliage. Ce comportement singulier mérite une explication un peu formelle, que l'on va chercher au niveau de l'évolution de la structure interne de la région minoritaire lorsque la composition d'alliage varie.

La théorie de la percolation de site permet de distinguer trois régimes :

– **Régime 1** : $p = p_c$

Un résultat remarquable non accessible par le raisonnement et/ou l'intuition, obtenu en fait par simulation numérique, est que l'amas de percolation, i.e. l'amas infini qui résulte de la coalescence des amas finis à $p = p_c$ exactement, est à caractère fractal, et là uniquement (voir détail ci-dessous). Soit un cube donné d'arête R , et on désigne par s le nombre de sites occupés à l'intérieur du cube, le caractère fractal se traduit par $\forall R, s \sim R^D$, où $D < d$ (avec d la dimension du réseau). En terme de 'densité', cela veut dire que la fraction de sites occupés à l'intérieur d'un cube imaginaire centré sur un site arbitraire décroît *régulièrement* lorsque la dimension du cube (la longueur de l'arête) augmente. A contrario, on parlera d'objet à caractère normal lorsque la fraction de sites occupés est indépendante de la dimension du cube (voir régime 3). C'est à travers ce comportement 'régulier' que l'on introduit en pratique (du point de vue des simulations numériques) l'autosimilarité à toutes les échelles qui porte la notion de fractal au sens commun.

A trois dimensions ($d=3$), les simulations numériques donnent $D=2.53$. Un exemple de détermination de D à deux dimensions ($D = 91/4 \approx 22.75$) est montré en figure I.5.2 pour un réseau triangulaire. La dimension fractale D est simplement donnée par la pente du tracé \log/\log .

Posons-nous la question de savoir quel type d'implication(s) cela peut-il avoir pour ce qui nous occupe, i.e. les propriétés vibrationnelles. En fait une impureté qui sera incorporée sur un tel réseau, à caractère fractal, 'verra' le même environnement quel que soit le site qu'elle sera amenée à occuper. Du point de vue de l'impureté la situation est analogue à celle qu'elle 'voit' lorsqu'elle est incorporée dans un matériau parent. Aussi pour notre usage tout se passe comme si l'amas fractal de percolation ($p = p_c$) se comportait comme un pseudo-binaire, i.e. un pseudo matériau parent.

– **Régime 2** : $p < p_c$

Intuitivement on pourrait être tenté de se dire que si l'amas de percolation est fractal, la raison doit d'être que les amas finis de grande taille qui pré-existent à $p < p_c$ le sont eux-mêmes. Pour rendre compte de la quasi-identité de la structure interne d'amas finis disjoints, on est alors naturellement amené à imaginer un mécanisme de croissance des amas finis par la périphérie de telle sorte que la structure interne soit préservée. Ainsi la structure interne des amas finis se trouverait idéalement maintenue à l'identique d'un bout à l'autre de la chaîne de croissance/développement des amas finis, du germe jusqu'à

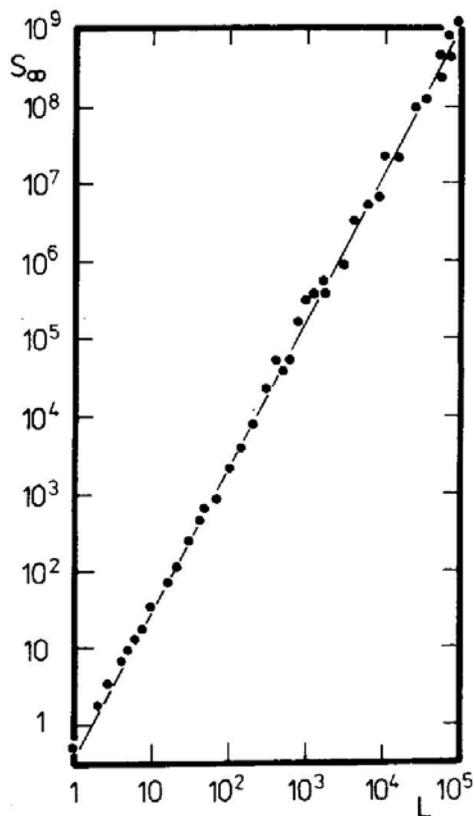


FIG. I-25 – Données Monte-Carlo relatives à l'évolution de la masse de l'amas infini au seuil de percolation $p_c = 1/2$ trouvée pour le réseau triangulaire en fonction de la dimension du réseau (longueur de l'arête choisie pour la 'boite de comptage'). La pente dans le tracé log-log donne accès à la dimension fractale, en l'occurrence $D = 91/48 \approx 1.9$. La figure est extraite de Stauffer and Aharony (1998).

la coalescence en l'amas de percolation. On pourrait dès lors rendre compte de manière immédiate de l'inertie en fréquence du mode TO relatif à la région minoritaire en-dessous de p_c , i.e. l'invariance d'environnement entraînant l'invariance en fréquence (TO).

Cependant il faut nuancer, i.e. les choses ne sont pas aussi idéalement simples. Si l'on s'intéresse aux amas finis de grosse taille – ce sont eux qui vont fournir la plus importante contribution au signal Raman du mode TO minoritaire – un caractère pseudo fractal est effectivement maintenu immédiatement en-dessous de p_c , en cela que la loi ci-dessus s'applique, à cette réserve près que D se trouve ré-évalué à 2 exactement pour $d=3$ (voir détail ci-dessous). En soi, cela ne serait pas gênant si D gardait la même valeur quelle que soit le taux d'occupation p . En fait ce n'est pas le cas – ce qui justifie la terminologie pseudo fractal, et il s'avère que pour une taille d'amas donnée la compacité de l'amas diminue lorsque p augmente. Plus généralement au lieu de $s \sim R^D$, on écrira

$$s = AR^D(1 + aR^{-\Omega} + \dots), \quad \text{avec } A, a, \Omega = \text{const.} \quad (\text{I.41})$$

en introduisant une correction au comportement fractal 'idéal' d'autant plus grande que la taille de l'amas est faible. On arrive ainsi à la notion de coefficient fractal effectif D_{eff} ,

donné par

$$\frac{d[\log(s)]}{d[\log(R)]} \sim D - a \Omega R^{-\Omega} = D_{\text{eff}}, \quad (\text{I.42})$$

i.e., décroissant avec la taille des amas. En pratique pour obtenir D on s'intéresse à une succession de gammes de 'masses' s , chacune associée à une gamme de tailles R donnée. La loi de variation linéaire locale associée à chaque "échantillon" ainsi défini permet d'extraire un coefficient fractal effectif propre. Le rapport de ces D_{eff} locaux en fonction des puissances inverses de R doit permettre à un moment d'aboutir à une loi de dépendance linéaire qui autorisera la détermination de D (par extrapolation à l'origine) en même temps que celle de ' a '. En pratique on obtient en général $\Omega=1$, et pour un réseau 3D il vient *in fine* $D=2$, comme nous l'avons déjà dit.

Ce qui ressort de ce bref panorama est que même si l'on ne s'intéresse qu'aux amas de plus grande taille, – qui apportent la contribution dominante aux spectres de vibration, – on ne peut avancer que la structure interne est parfaitement stable. En fait la compacité des amas – toutes tailles confondues – diminue lorsque p augmente. A ce stade il faut simplement énoncer que le caractère pseudo-fractal – au sens introduit ci-avant – suffit à garantir l'invariance en fréquence du mode TO. Autrement dit, il faut venir à cette idée que *les variations de structure interne des amas de plus grande taille ne sont pas assez importantes lorsque p varie pour motiver une variation significative de la fréquence moyenne des modes TO issus de ces amas.*

Remarque : Une manière un peu plus formelle de définir R , i.e. autrement que d'un point de vue pratique/numérique comme l'arête du parallélépipède qui contient l'amas fini considéré, aurait été de rapporter R à la notion de périmètre (la liaison entre le nombre de sites de surface et ceux occupés en volume amenant naturellement à la structure interne de l'amas). Cependant nous avons vu que cette notion est de peu d'utilité en pratique pour appréhender la surface décrite par un amas fini donné, en cela qu'à une taille d'amas fini correspondent plusieurs périmètres en général (sauf pour un réseau à une dimension et le réseau de Bethe). On lui préfère en fait la notion de 'rayon de gyration' telle qu'elle est définie pour une chaîne polymère compliquée. On peut dès lors établir une correspondance entre le rayon de gyration et la longueur de corrélation, correspondant au paramètre d'atténuation de la fonction de corrélation $g(r)$ (dans une représentation exponentielle), définie comme la probabilité qu'un site situé à une distance r d'un site occupé arbitraire soit lui aussi occupé et en outre appartienne au même amas fini. En substance la longueur de corrélation correspond au rayon de gyration des amas finis qui apportent la plus grande contribution à la taille moyenne des amas S . L'utilité alors est que la longueur de corrélation est accessible expérimentalement, pour des polymères par exemple, à travers des expériences de diffusion de la lumière. Pour de tels systèmes, où les

simulations numériques ne peuvent être menés avec la même facilité que sur nos réseaux cristallins quasi-réguliers, cela est d'un intérêt manifeste pour déterminer R vs. s . Nous ne nous attarderons pas ici sur ces aspects qui ne sont pas de première utilité a priori pour les questions qui nous occupent. En effet nos systèmes complexes sont idéalement 'simples', si bien que les simulations numériques peuvent être menées sans difficultés de principe, sinon techniques.

- **Régime 3** : $p > p_c$

Un point tout à fait remarquable – là encore démontré de façon empirique sur la base de simulations numériques menées sur des réseaux réguliers – est qu'au passage du seuil de percolation le caractère fractal est perdu, i.e. la structure interne de l'amas de percolation devient lentement dépendante de la composition d'alliage. En simplifiant outrageusement les choses on peut s'imaginer que dès sa formation l'amas de percolation commence à s'enrichir de l'intérieur et non plus seulement par la périphérie. Cela nous met dans une position avantageuse, en principe, pour justifier de la tendance observée expérimentalement dans les spectres Raman/IR que la fréquence du mode TO minoritaire devient brusquement dépendante de la composition d'alliage. Cependant, il faut garder à l'esprit que la fréquence du mode TO renseigne sur la constante de force de la liaison chimique dans sa relation de dépendance à l'environnement local. Autrement dit c'est une propriété locale. Dans ces conditions, la brusque dépendance de la fréquence TO du mode minoritaire au-delà de p_c , ne peut s'expliquer que si, d'emblée, la structure interne est affectée localement, i.e. à l'échelle de la distance interatomique. Cela n'est pas évident à réaliser intuitivement, mais les simulations numériques réalisées par Stauffer montrent que c'est bien ainsi que les choses se passent. Pour illustrer le propos nous reportons en figure I-26 la simulation sur un réseau 2D carré de la densité de site à l'intérieur d'un carré imaginaire d'arête L variable, menée Kapitulinik *et al.* (1983). Banalement $\rho = M/L^2$, où M désigne la masse de la portion d'amas infini délimitée par la boîte, soit le nombre de site occupés relevant de l'amas infini à l'intérieur de la boîte. Dans la figure I-26 sont présentées les courbes relatives à deux taux d'incorporations situés immédiatement au-delà de p_c , à $\sim 2\%$ et $\sim 3\%$. Deux régimes peuvent être distingués de part et d'autre d'une taille de boîte imaginaire critique ξ , de l'ordre de 10–20 distances intersites (en unités arbitraires) aux compositions envisagées :

- à $L < \xi$: dans un tracé log/log, une dépendance linéaire de pente -0.1 est observée. On déduit naturellement que M varie selon $L^{1.9}$. Autrement dit, à ces compositions, le comportement **fractal** est maintenu localement. En moyenne la structure interne de l'amas originel de percolation ($p = p_c$) n'est affectée, aux taux d'incorporations considérés, qu'au-delà des 10–20 premiers voisins.

- à $L > \xi$: le tracé log/log montre un 'plateau' à $\rho = M/L^2$ constant, qui indique

que la masse varie comme le ‘volume’ de la ‘boîte’ imaginaire (en fait la surface du carré d’arête L à deux dimensions) - bien entendu, lorsque p augmente ρ suit. Le comportement est semblable en cela à celui propre à un objet homogène en masse. On dit que le comportement est ‘**normal**’. Il faut comprendre qu’au-delà des 10–20 premiers voisins en moyenne, la structure interne de l’amas originel de percolation ($p = p_c$) est affectée.

Le point clé est que la taille critique ξ est fortement dépendante du taux d’incorporation, et diminue rapidement lorsque l’on s’éloigne du seuil de percolation. En extrapolant la tendance, à titre purement indicatif, le comportement fractal ne survivrait plus qu’au niveau des premiers voisins, en moyenne, pour un taux d’incorporation inférieur à 4% au delà de p_c . Autant dire qu’en pratique la structure interne de l’amas infini devient dépendante de la composition d’alliage à l’échelle des premiers voisins dès le passage du seuil de percolation. Cela suffit à expliquer – au moins qualitativement – la brusque apparition d’une variation de la fréquence TO du mode minoritaire en fonction de la composition d’alliage au passage de p_c .

Il ressort de ces considérations qu’une approche de ‘percolation’ est effectivement pertinente pour expliquer la singularité remarquable de la dépendance en fréquence des modes TO de part et d’autre des seuils de percolation relatifs à leurs région hôte. Cela suffit *per se* à justifier la terminologie ‘percolation’ pour notre modèle phénoménologique.

I.5.3 Le ‘Modèle de Percolation’ : Formulation synthétique et représentation schématique

Le schéma de principe de type percolation pour la description du désordre d’alliage du cristal $A_{1-x}B_xC$, indépendamment de la propriété physique considérée, est reporté en figure I-27. Ici le caractère ‘composite’ du cristal est clairement exprimé à travers les deux régions AB et AC, et en cela le désordre d’alliage est pris en compte de manière explicite dans le modèle, contrairement à l’approche ACV. Les volumes de diffusion respectifs des régions B et C varient comme les fractions d’impuretés correspondantes, i.e. comme $(1-x)$ et x . Le caractère fractal dans le régime de dispersion de la région minoritaire correspond à une invariance de teinte dans notre représentation bi-couleur. Le régime ‘normal’, lui, voit la teinte de la région hôte évoluer progressivement en fonction de la composition d’alliage, et reflète une variation en rapport de la structure interne.

Rappelons que dans ce schéma il faut voir chaque branche MREI individuelle se doubler en une double-branche symétrique, la branche du bas (haut) étant relative à la région hôte riche de l’espèce la plus courte (longue) et de ce fait affectée, au niveau de l’intensité, du coefficient de pondération en rapport, i.e. $(1-x)$ pour la région AB et x pour la région AC. Au niveau de la fréquence il est pris soin de distinguer entre les

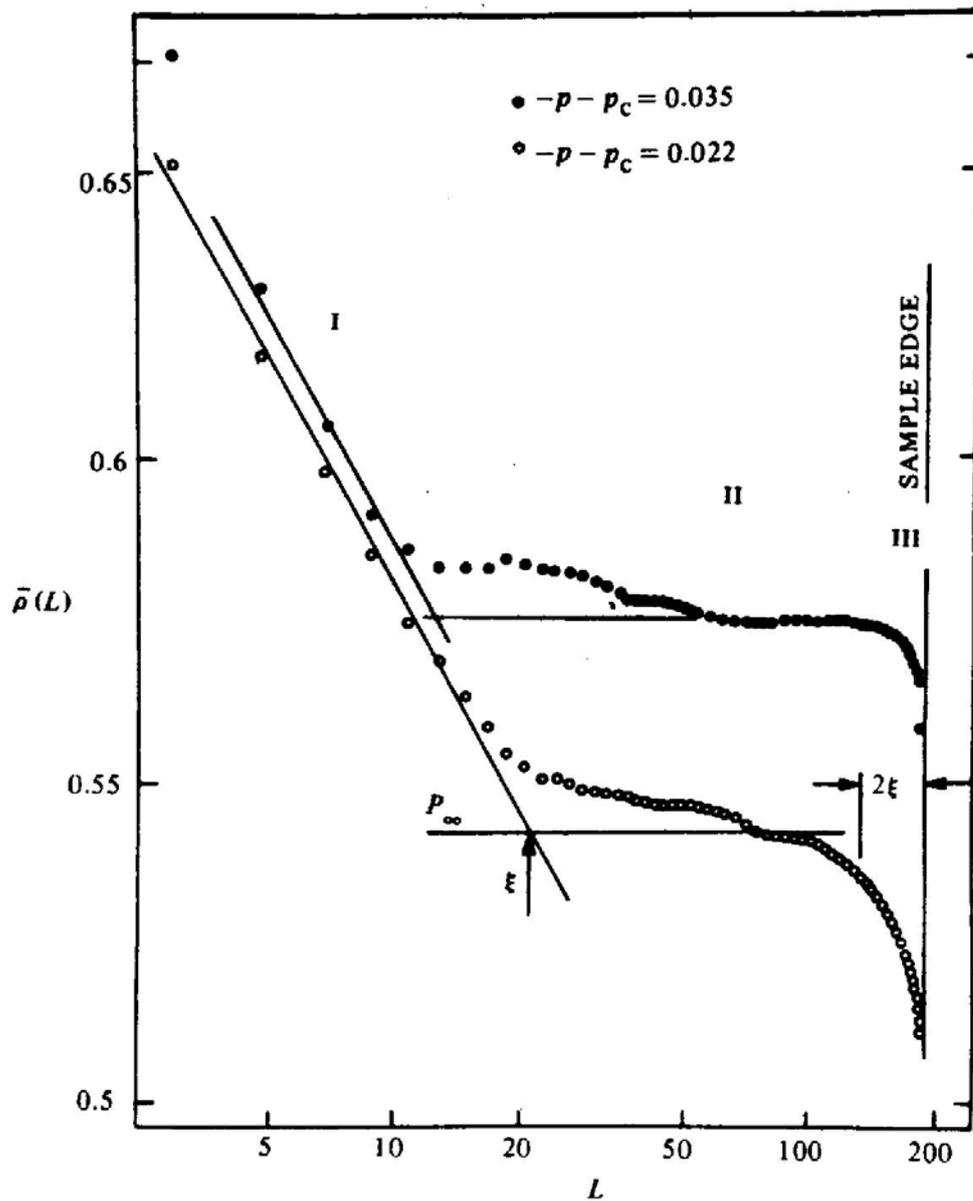


FIG. I-26 – Densités de sites connectés à l'amas infini sur un réseau carré à $p - p_c = 0.35$ (cercles pleins) et $p - p_c = 0.022$ (cercles vides), calculée à partir d'une 'boîte de comptage' d'arête L autour d'un site arbitraire pris pour origine. La figure est extraite de Stauffer and Aharony (1998).

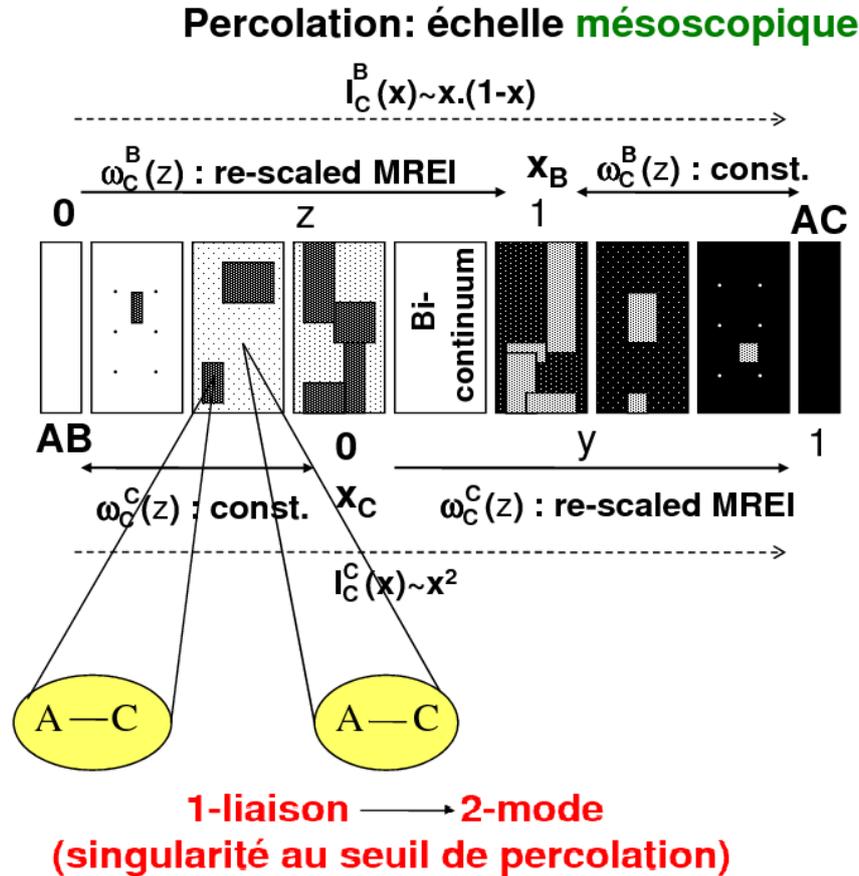


FIG. I-27 – Représentation schématique du comportement phonon (TO) 1-liaison \rightarrow 2-mode pour la liaison A-C d'un alliage $AB_{1-x}C_x$ selon le modèle de percolation, en utilisant le même code simple d'échelle de teinte. La liaison A-B obéit à un comportement similaire. Dans chaque région du composite, de types AB et AC, la teinte se renforce lorsque la composition d'alliage se rapproche de celle du matériau pur. En particulier, le régime de type fractal correspond à une invariance de teinte, tandis que le régime normal correspond à une évolution progressive du grisé – avec effet concomitant sur la fréquence phonon (TO). L'intensité de chaque mode TO varie selon la fraction de liaisons A-C dans le cristal (x), pondérée par le volume de diffusion de la région hôte, qui varie selon x pour la région de type AC et $(1-x)$ pour la région de type AB. Le modèle de percolation est un modèle 'mésoscopique' en cela que les liaisons chimiques de même espèce sont distinguées en fonction de la région hôte du composite.

régimes fractal et ‘normal’ au passage des seuils de percolation de chacune des régions. De ce qui précède, le régime ‘fractal’ associée à l’organisation de la région hôte minoritaire sous forme d’une dispersion, est représenté par l’invariance en fréquence (TO). Venons-en à la description quantitative du régime ‘normal’. Nous avons déjà dit que l’amas de percolation ($p = p_c$) est à caractère fractal pur, et de ce fait possède les mêmes caractéristiques d’invariance d’environnement local site-à-site qu’un matériau pur (parent). Aussi, pour notre usage il pourra être vu comme un pseudo matériau parent, i.e. un pseudo-binaire. Nous savons par ailleurs que la structure interne de l’amas infini dépend localement de la composition d’alliage dès que l’on passe le seuil de percolation et, ce, jusqu’au matériau parent. On est bien là dans l’esprit d’une modélisation de type MREI-VCA. Aussi, nous proposons d’appliquer directement ce formalisme MREI-VCA mais restreint à la gamme de composition correspondant à l’existence du continuum (régime normal). Pour ce faire nous introduisons une composition artificielle du continuum, renormalisée de façon linéaire par rapport à la composition d’alliage vraie, qui variera entre 0 et 1 de l’amas de percolation au matériau pur. Nous introduisons pour le régime ‘normal’ une terminologie de description MREI-renormalisée. Tout simplement chaque amas infini de type AB ou AC est vu comme un sous-alliage au sein de l’alliage lui-même, et traité dans le cadre d’une approche simple de type ACV.

Une représentation schématique des comportement vibrationnel (TO) de percolation des alliages pionniers de chalcogénures de (Zn, Be), à partir desquels le modèle de percolation a pu être mis au point (cf. thèses de Tite (2004) et Ajjoun (2003)), est reportée ci-après. Les segments obliques MREI-renormalisés de type quadratique en fait sont idéalement représentés par des segments droits, par souci de simplicité. Une représentation “fidèle” sera donnée pour ZnSeTe dans ce mémoire (voir figure II-20 plus loin).

Deux paramètres d’entrée par liaison s’avèrent nécessaires pour mettre en oeuvre le modèle phénoménologique de percolation, i.e. ω_{imp} , la fréquence du mode d’impureté, comme pour le modèle MREI lui-même, et l’écart de fréquence Δ entre les deux phonons de même nature dans la limite diluée. En pratique, une tendance générale est que $\Delta \sim 0$ pour la liaison longue, et que Δ est fini pour la liaison courte. Cela s’explique simplement du fait que la liaison courte est généralement associée à l’atome de substitution de plus faible rayon de covalence, et qui possède de ce fait une certaine latitude pour ajuster au mieux sa position d’équilibre de façon à accommoder les tensions locales qui résultent du contraste des longueurs de liaison. Selon qu’il appartient à l’une ou l’autre des régions hôtes, il faut s’attendre à des différences de distorsions locales significatives, ce qui explique l’origine de la double-branche phonon à Δ fini pour la liaison courte. L’atome à rayon de covalence élevé reste quant à lui ‘prisonnier’ du réseau qu’il contribue à définir, et n’est pas à même, dans ces conditions, d’accommoder efficacement la contraintes locale. Aussi,

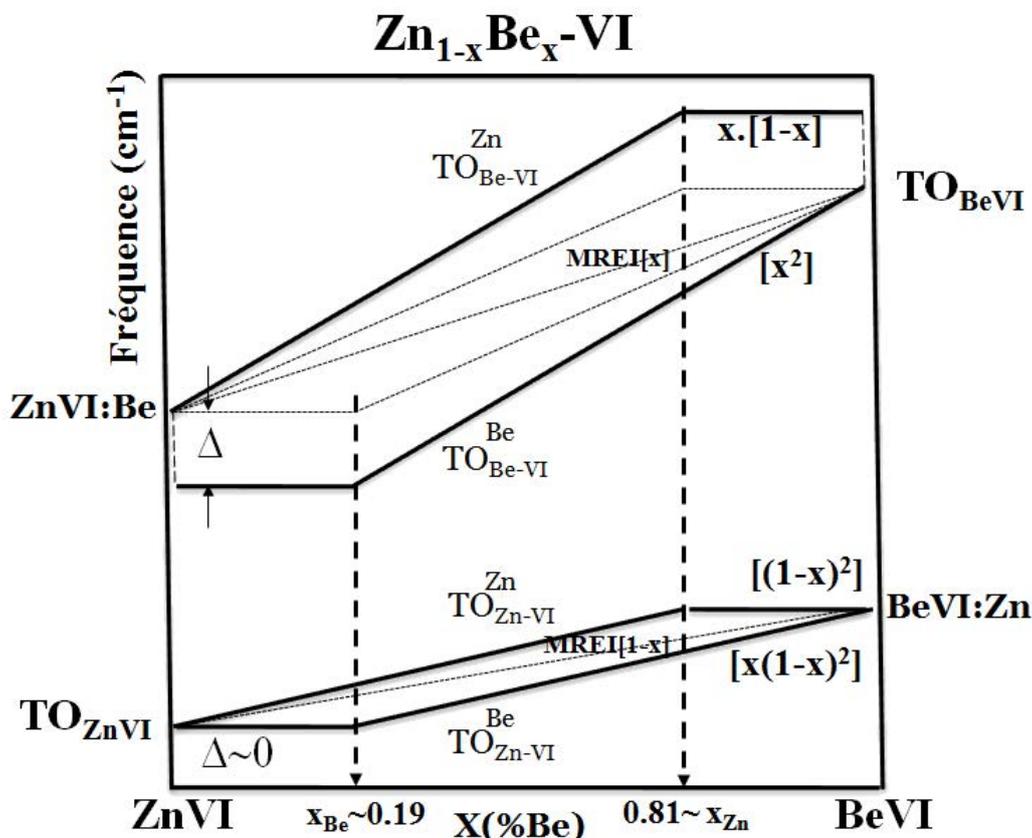


FIG. I-28 – Représentation explicite du comportement (TO) 1-liaison→2-mode pour les alliages pionniers de chalcogénures de (Zn,Be) pour lesquels le modèle de percolation a été originellement mis au point. Cette figure fait pendant à la figure I-20 pour le modèle MREI-ACV. Les fractions d'oscillateurs par branche sont indiquée entre crochets. Le mode d'impureté de C au sein de AB est désigné par la notation AB:C.

pour la liaison associée à cet atome, $\Delta \sim 0$.

I.5.4 Détermination des paramètres d'entrée du 'modèle de percolation' : un protocole simple.

Pour finaliser notre approche de percolation, nous présentons ici un développement *nouveau*, établi dans le cadre du présent travail de thèse, pour déterminer les paramètres d'entrée de notre modèle de percolation indépendamment des mesures vibrationnelles elles-mêmes. La motivation sous-jacente est de pouvoir calculer *a priori* les spectres Raman et infrarouges d'un alliage ternaire, afin ensuite de pouvoir les confronter aux spectres expérimentaux lorsque ceux-ci deviendront disponibles. Il s'agit d'un protocole *ab initio* simple. Dans l'élaboration de ce protocole il a été pris grand soin qu'il opère dans les

limites diluées, et ce pour trois raisons :

1. Il est séduisant conceptuellement d'être en mesure de pouvoir prédire la réponse d'un cristal mixte à partir de ses limites diluées, c'est-à-dire en pratique à partir des données relatives aux matériaux parents eux-mêmes. Le modèle MREI de Chang et Mitra a été conçu en ce sens et repose en fait sur la base de quatre observables élémentaires qui sont, pour la symétrie TO, les modes TO des parents et les deux modes d'impuretés. L'accès au mode LO suit immédiatement, les seules données supplémentaires requises étant les fréquences LO et les constantes diélectriques à l'infini des parents, généralement bien connues. Le critère Elliott-APC procède également de la même ambition, en décidant du comportement phonon d'un alliage à partir du recouvrement/non-recouvrement des bandes optiques TO-LO des liaisons, elles-mêmes idéalement définies à partir des fréquences d'impuretés et des bandes optiques des parents.

2. Placer l'analyse aux limites diluées apporte cet avantage décisif que le nombre de motifs possibles est très restreint pour les impuretés. Il est ainsi possible d'identifier les motifs prototypes *ad hoc* qui sont les mieux à même d'apporter l'information souhaitée.

3. Aux limites diluées, une taille de supercellule réduite, c'est-à-dire gérable en pratique du point de vue informatique, fera parfaitement l'affaire dans le cadre d'une approche totalement *ab initio*. Au-delà des limites diluées nous ferions face à cet impératif de devoir incorporer toute la statistique du désordre d'alliage, en moyennant sur un nombre élevé de supercellules de grande taille. Inutile de dire que cela est extrêmement difficile, et surtout fastidieux, à gérer sur le plan calculatoire. Presque invariablement cela signifierait devoir employer une méthode simplifiée (du type VFF) pour déterminer la relaxation de la structure. De tels calculs ont pu être réalisés par Zhang *et al.* (1995), par exemple.

Notre protocole est basé sur des calculs *ab initio* de longueur de liaison et/ou de phonons à mener dans des supercellules de dimension 64 atomes (cubique simple répliquée $2 \times 2 \times 2$) correspondant à la structure zincblende, contenant 1 ou 2 cations (ou anions) premiers voisins occupés par l'impureté. Bien évidemment le calcul des longueurs ou des phonons est précédé d'une relaxation du réseau. La taille de supercellule de 64 atomes est suffisante à notre usage. Un argument à cela : Teweldebarhan *et al.* (voir annexe V). ont été confrontés à un problème similaire à celui qui nous intéresse ici, portant sur le calcul de longueurs de liaisons relatives à différents motifs (In, N) dans la limite hautement diluée en (In, N) pour le quaternaire (In,Ga)(As,N). Ces auteurs ont observé que la taille de 64 atomes produit un comportement proche – en fait indiscernable – de la limite asymptotique correspondant au motif considéré dans le solide infini. D'autres arguments, plus techniques, ont pu être identifiés par notre collègue A. Postnikov en charge des calculs *ab initio* et sont développés en annexe I.

Notre choix de motifs types pour accéder aux paramètres d'entrée ($\omega_{\text{imp.}}$, Δ) du

modèle de percolation s'est fait comme suit :

– $\omega_{\text{imp.}}$: Nous utilisons une supercellule contenant une seule impureté ($\sim 3\%$ imp.). Cela correspond à la configuration ultime se rapportant à une impureté vibrant dans la région hôte riche de l'autre atome de substitution dans notre modèle de percolation. Notre intérêt ici porte sur la longueur de liaison de l'impureté. En substance la liaison impliquant l'impureté est allongée (raccourcie) si la matrice correspond à une longueur de liaison plus longue (courte), avec décroissance (accroissement) concomitante de la fréquence phonon – se référer à la règle simple selon laquelle la constante de force varie en sens inverse de la longueur de liaison (caractère anharmonique de la liaison chimique). Le point clé est que la compression/tension que subit localement la liaison impliquant l'impureté est hydrostatique. Dans ces conditions, on peut déduire la variation de fréquence de l'impureté par analogie avec une expérience de pression hydrostatique effectuée sur le cristal pur (associé à l'impureté). Il vient

$$\frac{\Delta\omega_{\text{T}}^2}{\omega_{\text{T}}^2} = -6\gamma_{\text{T}}\frac{\Delta l}{l}, \quad (\text{I.43})$$

où les dénominateurs se rapportent au cristal pur (associé à l'impureté), et les numérateurs correspondent aux différences de fréquence TO et longueur de liaisons entre l'impureté et le cristal pur. La correspondance [fréquence (TO) vs. longueur de liaison] est établie via le paramètre de Grüneisen, déterminé pour le mode TO dans le cristal pur lors d'une mise en pression hydrostatique (procédé 'enclume diamant').

Remarque 1 : L'idéal pour pouvoir mettre en oeuvre cette relation est de disposer des longueurs de liaison des modes d'impureté extrapolées dans la limite diluée à partir des longueurs de liaison déterminées sur grands instruments nationaux par EXAFS pour différentes compositions d'alliage couvrant toute la gamme. En effet c'est à cette condition que la limite diluée est bien représentative du comportement réel de l'alliage. Cependant les données EXAFS ne sont pas disponibles pour tous les alliages, loin de là, et c'est à défaut de mesures EXAFS que nous nous tournerons vers le calcul *ab initio* de relaxation ponctuel décrit ci-avant.

Remarque 2 : Un calcul direct de la fréquence du mode phonon d'impureté, notée alors $\omega_{\text{imp.}}^{\text{calc}}$, n'est que de peu d'utilité ici, car un biais de la LDA est de sur-estimer systématiquement les fréquences phonons, avec des décalages par rapport à l'expérience pouvant aller selon le cas jusqu'à quelques dizaine de cm^{-1} (à titre d'exemple, pour Zn-BeSe le décalage expérience-théorie atteint $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$). C'est bien au-delà de l'imprécision acceptable pour notre usage.

– Δ : Pour accéder à ce paramètre Δ nous utilisons une supercellule contenant deux impuretés en premiers voisins. Cette paire se rapporte à la situation ultime correspondant à l'impureté vibrant dans son propre environnement, et forme donc le germe de la région

hôte riche-en-impureté dans notre modèle de percolation. Nous nous intéressons alors au mode phonon ‘mou’, i.e. vibrant à plus basse fréquence, relatif à la paire d’impuretés – correspondant dans les faits au mode de vibration anti-phase ($q \sim 0$) de la paire et de l’invariant (entre les impuretés) le long de la chaîne ‘impureté-invariant-impureté’. La fréquence ainsi obtenue est notée $\omega_{\text{pair}}^{\text{calc}}$. Δ est finalement obtenu selon

$$\Delta = |\omega_{\text{imp.}}^{\text{calc}} - \omega_{\text{pair}}^{\text{calc}}|. \quad (\text{I.44})$$

la sur-estimation systématique des fréquences phonon due à la LDA étant supprimée de fait par la différence.

Le protocole ci-dessus a été éprouvé au cours de ce travail avec de nombreux systèmes, et les résultats sont présentés et discutés à mesure, ou – pour certains alliages – reportés en annexe I.

Chapitre II

Unification de la classification du
comportement phonon des alliages
semi-conducteurs aléatoires

II.1 Introduction

Pour remettre brièvement l'étude en perspective, rappelons que le comportement vibrationnel de percolation de type 1-liaison→2-mode a été mis en évidence pour la première fois pour la liaison rigide/courte Be-VI dans les alliages ZnBe-VI [thèse de Ajjoun (2003)] avant d'être étendu à la liaison molle/longue Zn-VI de ces mêmes alliages [thèse de Tite (2004)]. Sur la base de cette extension, nous avons proposé une formulation simplifiée de notre 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 a été appliquée avec succès (thèse de T. Tite) pour comprendre le comportement multi-mode extrêmement controversé du système mixte (Ga,In)As (Pagès *et al.*, 2006c) représentatif du type (i) dans la classification admise MREI-VCA/Elliott-CPA (voir chapitre I). Ici nous nous appliquons à savoir si le modèle de percolation peut également s'étendre à GaInP et ZnSeTe, représentatifs des types (ii) et (iii) de cette même classification. Pour cela nous procédons à un ré-examen des données Raman/infrarouge de la littérature.

Notre parti-pris, rappelons-le, est de nous focaliser sur les modes TO. La raison est que ceux-ci se rapportent à des vibrations de réseau à caractère purement mécanique, qui, de ce fait, ne se couplent pas. Les modes TO sont donc indépendants et censés porter une information claire et fiable tant au niveau de la nature des oscillateurs en présence dans le cristal (via la fréquence TO) qu'au niveau de leur population (via l'intensité TO). Les modes LO se déduisent entièrement sur la base TO, une fois que celle-ci est solidement établie.

En particulier GaInAs peut être considéré comme une référence naturelle pour notre étude portant sur (Ga, In)P, car les espèces de substitution sont identiques, de même que le contraste entre les propriétés physiques des liaisons. Les distorsions locales de liaisons devraient donc être similaires dans les deux alliages, et donc aussi les propriétés vibrationnelles. Plus précisément le rayon de covalence de l'atome P (1,06 Å) est plus petit que celui de As (1,20 Å), si bien que les liaisons impliquant P sont plus courtes et plus rigides que celles impliquant As. Les contrastes de longueur de liaison (L) et de rigidité – cette dernière étant décrite par le rapport R entre les constantes de forces radiale (α , *bond stretching*) et orthogonale (β , *bond bending*), sont similaires dans (Ga,In)As ($\Delta l/l \approx 6,3\%$, $\Delta R/R \approx 28,1\%$) et (Ga,In)P ($\Delta l/l \approx 7,1\%$, $\Delta R/R \approx 34,3\%$) (Martin, 1970). En outre, nous avons vérifié que (Ga,In)As est un système de type 1-liaison→1-mode, comme devrait l'être également (Ga,In)P d'après le critère d'Elliott.

Le schéma de percolation que nous avons obtenu finalement pour InGaAs est présenté en figure II-1 pour les modes TO (traits épais) et LO (traits fins), données expérimentales

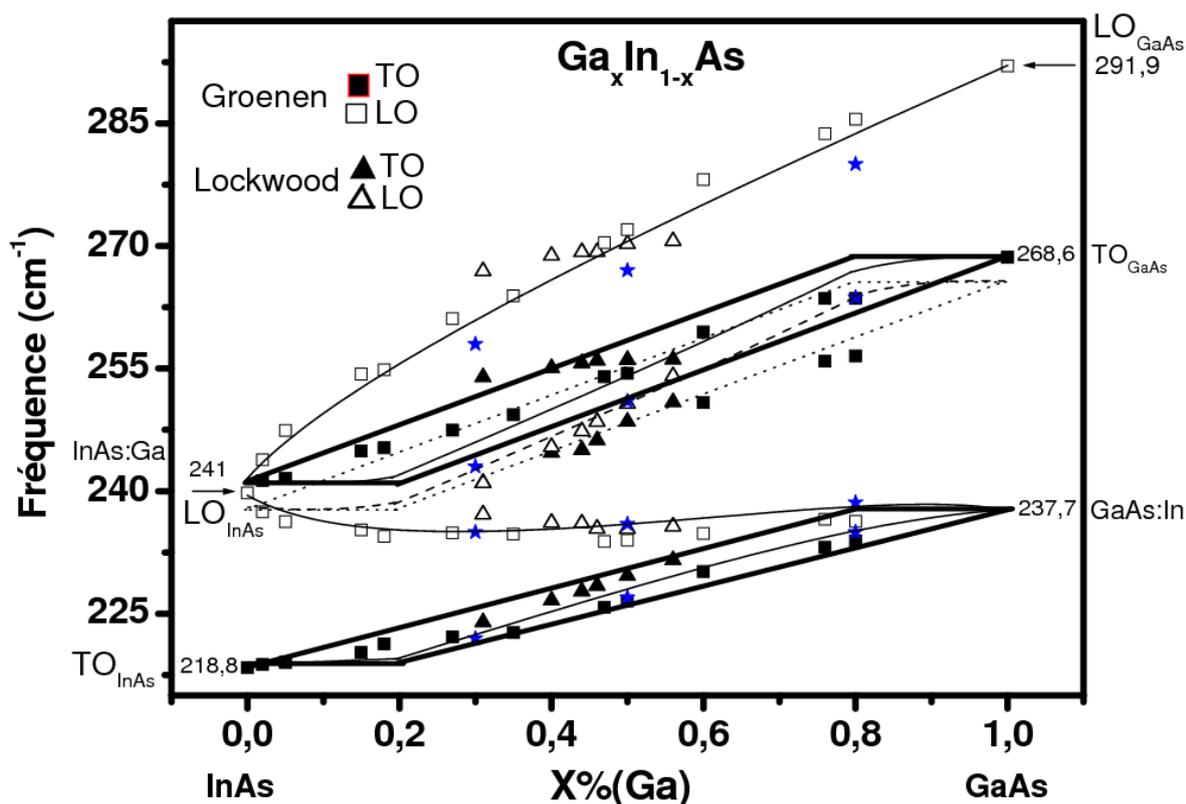


FIG. II-1 – Schéma de percolation en symétrie TO (tracés épais) pour l’alliage $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ aléatoire. Les fractions d’oscillateurs par branche TO sont identiques à celles précisées au sein de la figure générique I-28. Les modes LO théoriques correspondants sont représentés en traits fins. Les jeux de données représentatifs tirés des travaux de Groenen *et al.* (1998) et Yu *et al.* (2002b) sont montrés, pour comparaison. Un meilleur ajustement des données TO relatives à la double-branche Ga-As est réalisé après glissement du trapèze original de $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ vers les basses fréquences, probablement un effet de dispersion (cf. texte). De ce fait les fréquences LO se voient légèrement renormalisées. L’effet aux trois compositions d’alliages représentatives $x=0.25$, 0.50 et 0.75 est indiqué par des étoiles.

à l’appui extraites de la littérature. Sans entrer dans le détail, remarquons que la double-branche TO théorique relative à la liaison Ga-As (traits épais) surestime légèrement (de $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$) les fréquences expérimentales dès que l’on s’éloigne des limites diluées. Nous attribuons cela à un effet de la dispersion négative naturelle du mode TO de GaAs, particulièrement importante (de l’ordre de 20 cm^{-1} du centre de zone de Brillouin au bord de zone X , cf. figure II-1). L’effet de la dispersion peut être pris en compte de façon qualitative en faisant glisser le trapèze original (traits épais) de 3 cm^{-1} vers les basses fréquences. Une fois cette correction prise en compte (le trapèze obtenu est représenté en pointillés) l’accord est excellent pour l’ensemble des data (TO, LO) en dépit de la simplicité de notre approche (les segments obliques MREI-renormalisés ont été remplacé par de simples droites, en négligeant un effet de courbure – bowing de l’ordre de 1 à

2 cm^{-1}).

II.2 GaInP

Notre attention ici se porte sur l'alliage aléatoire. Dans ce qui suit nous réalisons un inventaire, certainement non exhaustif, des données de la littérature et des modèles développés pour formaliser les tendances. Nous procédons chronologiquement, pour plus de clarté.

II.2.1 Ré-examen critique de la littérature

Lucovsky : Un comportement global de type mode-mixte, plus 1 mode parasite de bord de zone

La première étude vibrationnelle de spectres Raman et infrarouge (IR) de l'alliage aléatoire (Ga,In)P a été effectuée par Lucovsky *et al.* (1971) à l'aide d'échantillons polycristallins. Nous reproduisons en figure II-2 la reconstruction des modes TO et LO via

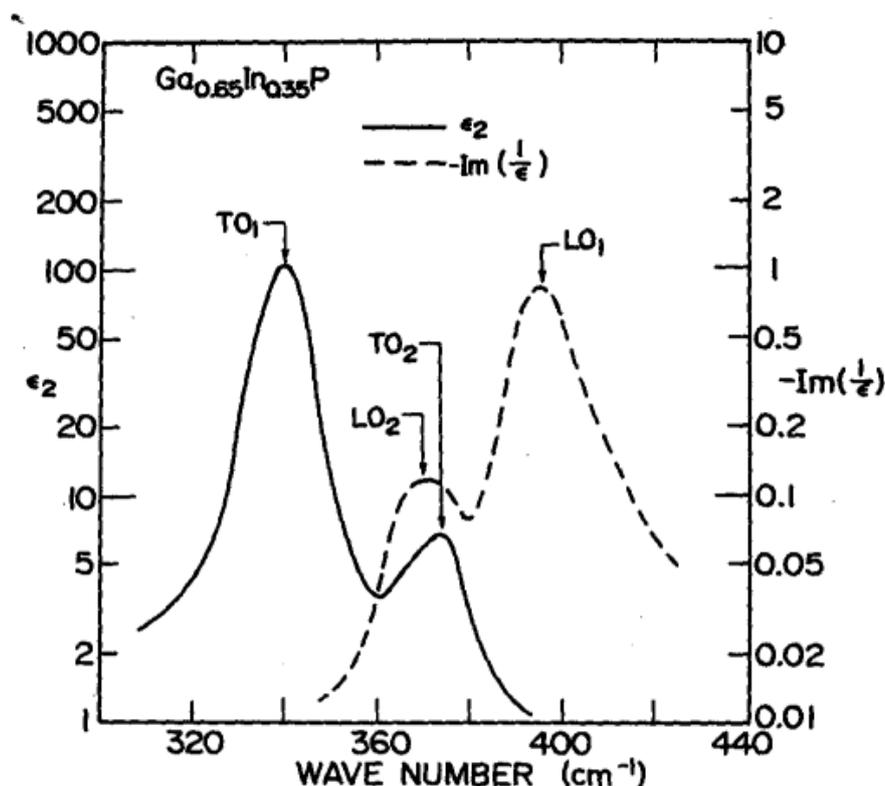


FIG. II-2 – Courbes $\text{Im}(\epsilon)$ et $\text{Im}(-1/\epsilon)$ de $\text{Ga}_{0.65}\text{In}_{0.35}\text{P}$ calculées par Lucovsky *et al.* (1971) après extraction de la fonction diélectrique ϵ à partir d'un spectre de réflectivité IR. Ces courbes donnent un premier aperçu des spectres Raman en symétrie TO et LO, respectivement.

$\text{Im}(\varepsilon)$ et $\text{Im}(\frac{1}{\varepsilon})$ (cf. chapitre I), où ε a été extrait des spectres IR via le traitement standard de type Kramers–Kroenig. Les résultats montrent une bande optique principale labellée (TO₁–LO₁), comme prévu dans le cas d'un comportement de type mode mixte [type (ii)], et aussi, dans la gamme intermédiaire de composition, une bande optique mineure (TO₂–LO₂), située à l'intérieur de la bande principale. Ce mode mineur n'est pas prévu dans le cadre du type (ii). En outre, Il a été assez déroutant de constater que le mode LO₂ est localisé à plus basse fréquence que le mode TO₂, ce qui a vraisemblablement découragé une attribution du mode mineur en terme de signal de centre de zone. En fait, le mode mineur a été attribué à un signal parasite de bord de zone. Les auteurs en ont conclu que (Ga,In)P était le premier alliage parmi les III-V à présenter un comportement de type mode mixte, identifié type (iii) dans notre terminologie. Les modes d'impuretés (GaP :In) et (InP :Ga) ont été placés à $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$ respectivement, c'est-à-dire pour le dernier mode, à l'intérieur de la bande optique de la matrice hôte. Cette dernière localisation, en particulier, à son importance, nous y reviendrons plus loin.

Beserman et al : 2 modes LO de centre de zone

Beserman *et al.* (1976) ont effectué une étude Raman approfondie d'échantillons de (Ga,In)P polycristallins. Avec de tels échantillons les deux modes TO et LO sont permis sur toute la gamme de composition quelle que soit la géométrie de diffusion. Premièrement, Beserman et al. ont pu établir que la bande optique mineure (TO-LO) perdure à l'intérieur de la bande optique principale jusqu'aux faibles incorporations de gallium et d'indium (limites diluées). Ensuite, les auteurs ont pu réaliser une analyse de symétrie type pour les modes LO en isolant un monocristal de relativement grande taille dans leur dispersion polycristalline, correspondant à un taux d'indium de 4%. Les spectres qu'ils ont obtenu sont reportés en figure II-3. Le mode LO mineur, localisé à $\sim 390 \text{ cm}^{-1}$, c'est avéré être fortement polarisé, en fait de la même façon que le mode LO principal de centre de zone à $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$. En fait, selon la géométrie de diffusion mise en oeuvre, les 2 modes sont soit activés, soit éteints. Le mode TO principal à $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$ sert de référence, il reste, quant à lui, quasi-insensible à la configuration d'analyse. En d'autres termes les deux modes LO semblent de même nature et donc proviendraient tous deux du centre de la zone de Brillouin. Le comportement à 2-modes LO de centre de zone, à cette faible teneur en indium a été attribué par les auteurs à l'éclatement en un bi-mode du mode LO nominal de centre de zone X – l'un des sous-mode étant dominant, et l'autre mineur – du fait d'un couplage avec un continuum de bord de zone activé par le désordre d'alliage. Par ailleurs, l'étude menée par Beserman *et al.* (1976) apporte une information décisive en symétrie TO, que nous discuterons à part (cf. Sec. II.2.1).

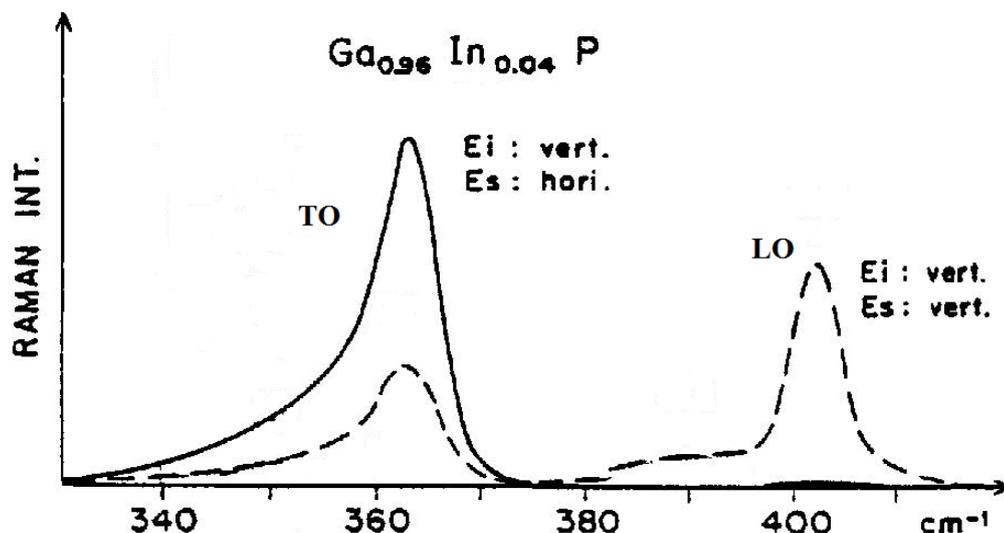


FIG. II-3 – Spectres Raman enregistrés par Beserman *et al.* (1976) à partir d'un petit monocristal de Ga_{0.94}In_{0.04}P. Visiblement d'après le comportement du mode LO dominant à ~ 400 cm⁻¹ les configurations de polarisations incidente (notation E_i) et diffusé (notation E_s) des types (vertical, vertical) et (vertical, horizontal) correspondent à des symétries LO-permis et LO-interdit en particulier à des situations (TO-permis, LO-permis) et (TO-permis, LO-éteint), respectivement. Cela permet de se prononcer sur la symétrie du mode mineur à ~ 390 cm⁻¹.

Jahne et al. : Une formalisation du mode mineur hors MREI

Pour modéliser leurs spectres Raman et infrarouge obtenus également sur des lingots polycristallins de (Ga,In)P, Jahne *et al.* (1979) utilisent une version du modèle à clusters développé à l'origine par Verleur and Barker (1966) pour expliquer le comportement vibrationnel (réflectivité IR) inhabituellement complexe de type 1-liaison→multi-mode observé dans Ga(As,P) et Cd(S, Se).

Le comportement 1-liaison→multi-mode est considéré comme anormal en principe. Il est systématiquement discuté sur la base d'un effet de ségrégation locale des alliages. Dans ce modèle la terminologie "ségrégation locale" se rapporte à une substitution atomique non aléatoire. La matrice hôte, qui est traité dans le cadre de l'approche MREI comme un simple continuum d'accueil non identifié explicitement, se voit ré-explicitée par Verleur and Barker (1967) à l'échelle microscopique, sous la forme d'un jeu discret de cinq 'unités' élémentaires correspondant à autant de tétraèdres centrés sur le site invariant A dans un alliage (B,C)A, et déclinant tous les environnement de substitution possibles (B,C) au sommets. Les extrêmes sont les tétraèdres à sommets tout-B et tout-C. Selon Jahne *et al.* (1979), la bande optique (TO-LO) mineure aurait son origine dans le changement de la constante de force de la liaison Ga-P d'un type de cluster à l'autre. Autrement dit le mode

mineur serait un mode Ga-P pur. Cependant, force est de reconnaître qu'un modèle avec potentiellement quatre oscillateurs par liaison dans l'alliage semble surdimensionné pour expliquer un mode additionnel unique dans les spectres Raman et IR.

Jusserand et Slemptes : Un comportement 2-mode modifié

A ce stade, il est clair que la discussion du mode de comportement phonon de l'alliage (Ga,In)P devait requérir une étude plus poussée des modes d'impuretés. C'est l'objet des travaux de Jusserand and Slemptes (1984) d'un côté, et de Kato *et al.* (1988), de l'autre, qui s'intéressent aux limites diluées en gallium et indium, respectivement. Ces études ont été mises en oeuvre à partir d'échantillons de (Ga,In)P de nouvelle génération, élaborés sous forme de couches épitaxiées et lingots monocristallins, et de ce fait possédant une symétrie bien définie. L'accès sélectif aux modes TO et LO devient dès lors possible. Les spectres Raman enregistrés par Jusserand et Slemptes dans la région riche en indium, en utilisant la géométrie standard de rétrodiffusion le long de l'axe de croissance (001),

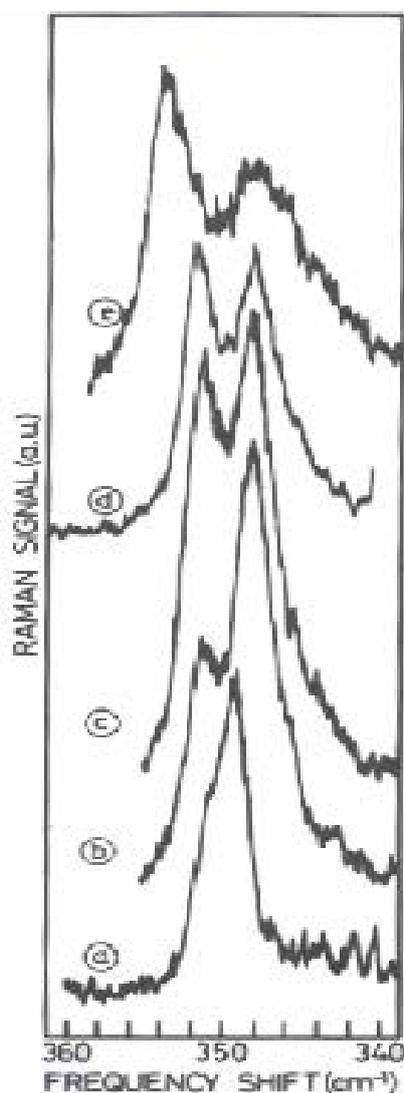


FIG. II-4 – Signal Raman obtenu à basse température dans la gamme spectrale de la liaison In-P en symétrie LO pure par Jusserand and Slemptes (1984) à partir de couches épitaxiées de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{0.02}\text{P}_{0.98}$ dans la limite diluée en gallium aux différentes concentrations $x=0,0013$ (a); 0,01 (b); 0,01 (c); 0,015 (d) et 0,04 (e). Un mode émerge et pousse avec l'incorporation de gallium sur la partie haute fréquence du mode In-P 'nominal' à $\sim 349 \text{ cm}^{-1}$.

correspondant au mode LO permis et au mode TO interdit, leur ont permis d'observer l'émergence progressive d'un mode LO juste au-dessus (2 cm^{-1}) du mode LO dominant, de type InP, et ce, dès les plus faibles incorporations de gallium ($\text{Ga} \sim 0,1\%$). Les données Raman en question sont reproduites en figure II.2.1. Le mode basse fréquence à droite de la figure, se rapporte au milieu hôte de type InP, et l'épaule haute fréquence est dû à la liaison Ga-P très minoritaire. Le mode en question a été identifié assez naturellement comme le mode d'impureté de Ga dans InP. Un trait remarquable est que les deux modes LO présentent des intensités similaires, et ce, dès les plus faibles incorporations de $\text{Ga} \sim (1,5\%)$. Cela a été expliqué par les auteurs comme un effet de couplage entre les deux modes. Cependant, la discussion est restée purement qualitative, et le mécanisme physique qui sous-tend le couplage présumé n'a pas été identifié, ni à *fortiori* modélisé.

Au terme de ces études il semble donc que le mode d'impureté InP :Ga soit situé en dehors de la bande optique de InP, comme pour un système type 1-liaison \rightarrow 1-mode (2-modes). Depuis le travail pionnier de Lucovsky *et al.* (1971) il était admis par ailleurs que le mode d'impureté de GaP :In était quant à lui situé à l'intérieur de la bande optique de GaP, comme pour un système type 2-liaison \rightarrow 1-mode (mode mixte). Jusserand and Slempek (1984) proposent une terminologie de comportement '2-mode modifié' correspondant en substance à un mode dominant basse fréquence de type mode-mixte (ii) qui joint les deux modes TO parents ($\text{TO}_{\text{InP}} \sim 303 \text{ cm}^{-1}$ et $\text{TO}_{\text{GaP}} \sim 368 \text{ cm}^{-1}$) et un mode mineur haute fréquence, qui connecte les deux modes d'impuretés InP :Ga (347 cm^{-1}) et GaP :In (390 cm^{-1}). Il est implicite dans cette description que les deux modes TO, le mineur comme le dominant, sont à caractère mixte (Ga-P, In-P). A noter que l'approche reste purement descriptive, et en pratique le modèle MREI n'est pas en mesure de rendre compte de ce comportement, pas même qualitativement.

Kato et al. : Dans le sens de Jusserand et Slempek

Kato *et al.* (1988) ont réalisé une étude Raman très fouillée portant sur des monocristaux de (Ga,In)P couvrant toute la gamme de composition, avec une attention toute particulière à la région riche en gallium. Les fréquences des modes observés, TO (symboles pleins) et LO (symboles vides) sont reportées en figure II-5. Leurs travaux confirment l'existence d'un mode quasi-dégénéré (TO-LO) à 390 cm^{-1} possédant donc apparemment toutes les caractéristiques d'un mode d'impureté, ce qui semble renforcer de façon décisive le schéma proposé par Jusserand and Slempek (1984).

En ce qui concerne l'intensité signalons tout de même que le mode mineur ne semble pas si mineur que cela d'après les données de Kato. Par exemple, à la stoechiométrie ($\text{In} \sim 0,5$) les deux modes TO, dominant et mineur, ont des intensités quasi-similaires, si l'on se réfère à la figure II-6 (Kato *et al.*, 1988). Cela n'a pas attiré beaucoup l'attention

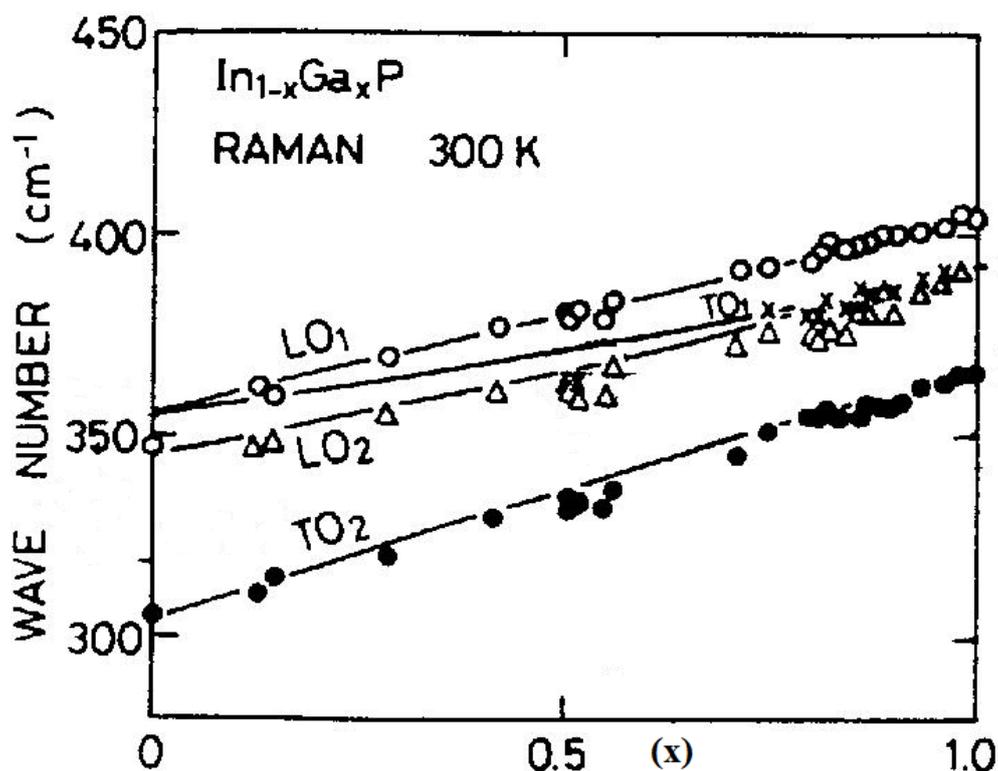


FIG. II-5 – Évolution des fréquences des modes TO et LO sur toute la gamme de composition x de monocristaux de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ déterminées expérimentalement par Kato *et al.* (1988) à l'aide de mesures de diffusion Raman.

jusqu'ici.

Le point de vue théorique, les calculs *ab initio* de Ozoliņš and Zunger (1998)

Citons enfin les calculs *ab initio* de la densité d'états relative au phonon TO effectués par Ozoliņš and Zunger (1998); Ozoliņš and Zunger (2001) dans l'alliage de référence correspondant à un taux de substitution de 50%, noté GaInP_2 . Dans cette approche la fonction diélectrique théorique ε a été calculée puis une première estimation de la section efficace Raman TO a été déduite par l'intermédiaire de $\text{Im}(\varepsilon)$. Le résultat reporté en figure II-7 montre que le mode dominant basse fréquence à $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$ comporte bien deux vibrations, une de type $\text{TO}_{\text{In-P}}$ et une de type $\text{TO}_{\text{Ga-P}}$ à légèrement plus haute fréquence. Cela est bien compatible avec l'hypothèse admise d'un mode TO dominant à caractère (Ga-P, In-P) mixte. Maintenant, un tel comportement est conforme aussi bien avec la description de type système mixte proposé par Lucovsky *et al.* (1971) [type (ii)] qu'avec celle de type 2-mode modifié [type (iii)] défendue par Jusserand and Slempek (1984). Le point nouveau se situe au niveau du mode mineur discuté dans le paragraphe suivant.

Bilan critique - Perspective

Cette revue, certainement, non exhaustive disons-le encore, du comportement phonon de GaInP, montre bien l'originalité de ce système, considéré précisément comme tout à fait exceptionnel dans la classification admise du comportement phonon des alliages. Un petit peu par la force des choses la communauté s'est finalement faite à l'idée du comportement 2-mode modifié, en suivant la proposition de Jusserand et Slempek. Cependant, rappelons que cela est en contradiction avec le critère d'Elliott-CPA qui prévoit plutôt un comportement à deux modes [type (i)] pour GaInP, comme pour l'alliage de référence naturel qu'est InGaAs.

Deux caractéristiques essentielles, qui ont peu attiré l'attention jusqu'ici, vont cependant nous permettre d'avancer :

(i) le mode dominant basse fréquence montre une asymétrie antagoniste tout à fait remarquable de part et d'autre de la stoechiométrie ($\text{Ga} \sim 0,5$), dans les spectres Raman enregistrés par Beserman *et al.* (1976). La figure de l'asymétrie est reproduite en figure II-8. Les auteurs ont attribué cela à une interférence Fano avec un continuum transverse (TA) + longitudinal (LA) acoustique de bord de zone (X) activé par le désordre d'alliage. Pour cela, les auteurs ont pré-supposé que dans InP la variation de fréquence de la combinaison TA(X) et LA(X) est plus élevée que la fréquence du mode TO_{InP} de centre de zone, au

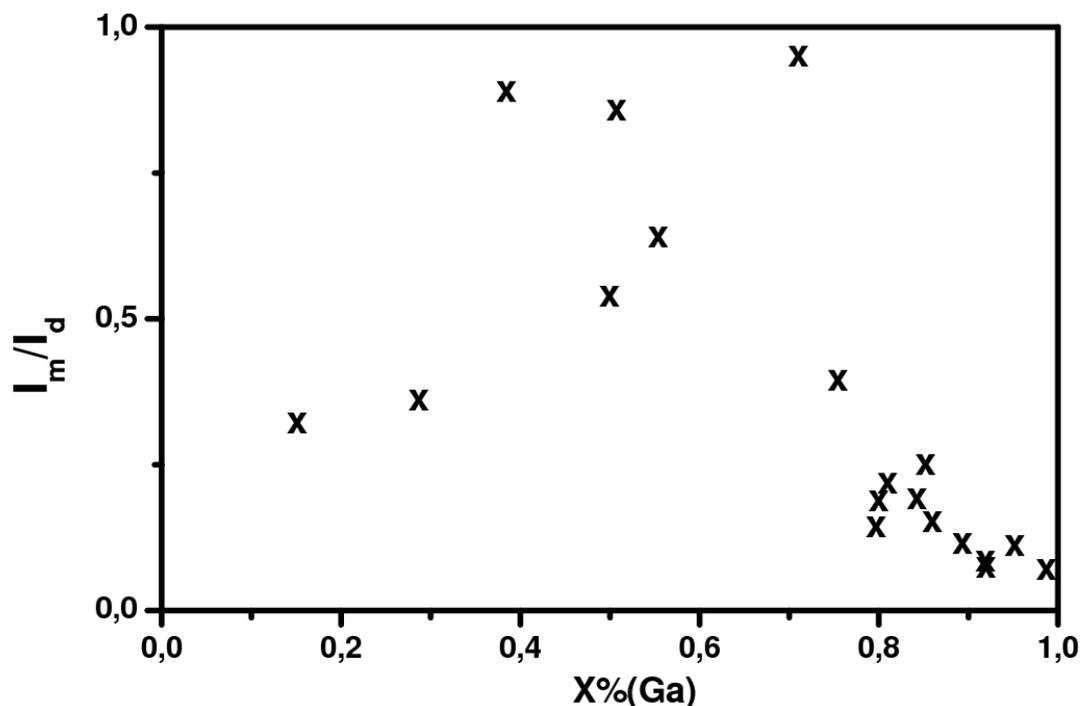


FIG. II-6 – Évolution du rapport d'intensité entre les modes TO mineur (indice d) et dominant (indice m) de monocristaux de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ déterminée expérimentalement par Kato *et al.* (1988) à l'aide de la diffusion Raman.

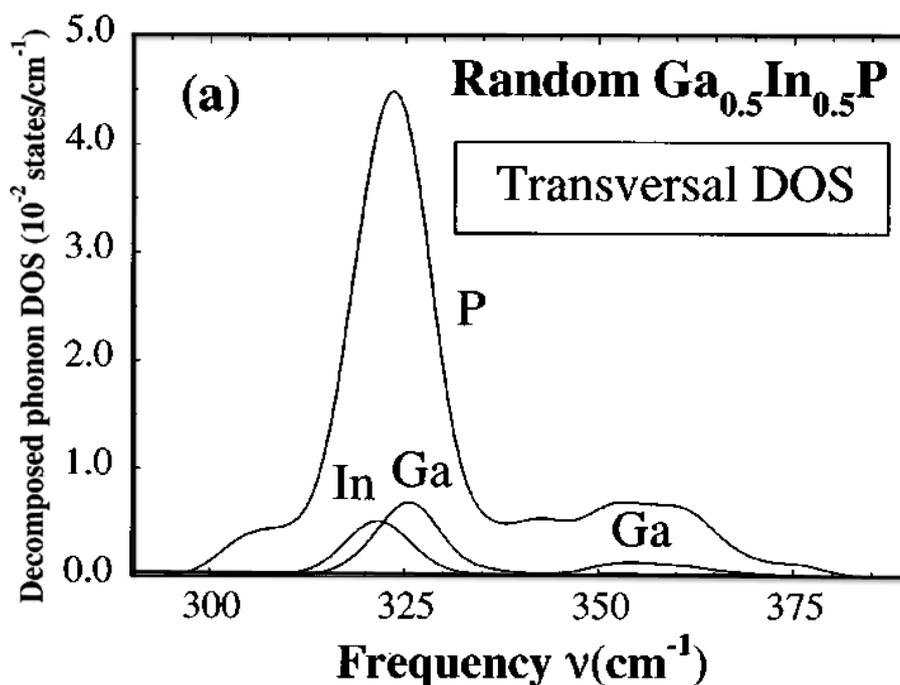


FIG. II-7 – Densité d'état des phonons calculée pour l'alliage aléatoire $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ (noté InGaP_2) au centre de la zone de Brillouin dans la symétrie TO au moyen de méthodes *ab initio* par Ozoliņš and Zunger (1998). En principe, ces courbes théoriques sont directement comparables aux spectres Raman en symétrie TO.

contraire de GaP. Cependant, des mesures postérieures de la dispersion des phonons dans InP invalident ce mécanisme. En effet la combinaison acoustique de $\text{TA}(X) + \text{LA}(X)$ a été trouvée au-dessus du mode TO_{InP} de centre de zone (Borcherds *et al.*, 1975), comme dans GaP (Borcherds *et al.*, 1979). Aussi à ce stade, il faut reconnaître qu'il n'existe pas d'explication pour décrire l'asymétrie très originale du mode TO dominant.

Les données Raman de Jahne *et al.* (1979) montrées en figure II-9 sont précieuses à ce titre. Dans la figure II-9, tirée de leurs travaux, le mode TO dominant apparaît à environ de 350 cm^{-1} , le mode LO nominal à $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, et la bande intermédiaire de faible amplitude se rapporte au mode mineur, ici sous sa forme mixte (TO + LO). En effet qu'avec leurs échantillons polycristallins, les deux symétries TO et LO sont activées dans les spectres Raman. Les spectres montrent sans ambiguïté (se rapporter aux flèches verticales que nous avons ajouté pour rendre la discussion plus claire) que l'asymétrie résulte en fait d'un comportement bi-modal du mode TO principal, les intensités des deux composantes présentant des évolutions opposées en fonction de la composition d'alliage. A noter que l'idée d'un comportement bi-modal du mode principal n'a jamais été avancée par le passé.

(ii) le mode mineur haute fréquence possède un caractère de type Ga-P dans l'alliage GaInP_2 , comme le montrent les calculs premiers-principes de Ozoliņš and Zunger (1998)

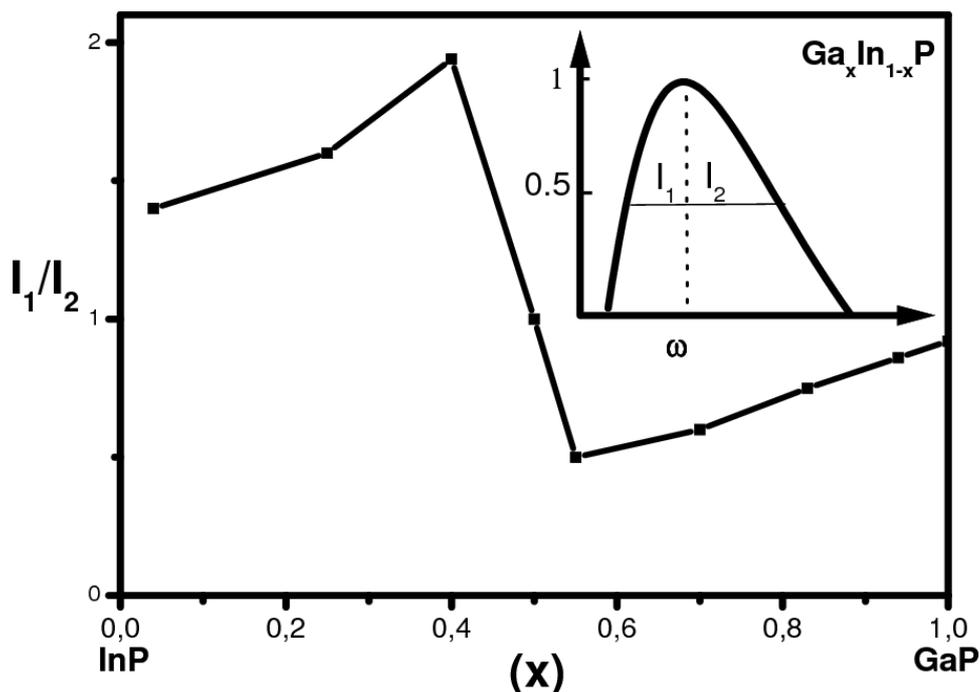


FIG. II-8 – Évolution de l'asymétrie du mode TO dominant déterminée expérimentalement par Beserman *et al.* (1976) à partir de spectres Raman enregistrés sur des polycristaux de $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.

(cf. figure II-7). Ceci, en particulier, fragilise considérablement le concept de comportement 2-mode modifié pour GaInP. En effet celui-ci suppose, implicitement, que les modes dominant et mineur soient tous deux à caractère mixte (InP, GaP), et ce, quelle que soit la composition d'alliage.

Ces éléments indiquent que la compréhension du comportement phonon de l'alliage (Ga, In)P aléatoire n'est pas aboutie. Il reste à construire un modèle qui incorpore les traits principaux révélés par l'expérience et le calcul que sont :

- le caractère Ga-P pur du mode TO mineur (cf. calcul *ab initio*) ;
- l'inversion LO-TO du mode mineur (cf. expérience) ;
- le caractère nominal à $q \sim 0$ du mode mineur (cf. expérience) ;
- un comportement à 2 composantes du mode TO principal, les intensités des deux modes variant de façon opposée en fonction de la composition d'alliage (cf. expérience).

II.2.2 (Ga, In)P : un comportement standard 1-liaison→2-phonon

Selon le critère général de localisation de phonon établi par Anderson (Cardona *et al.*, 1993), la condition pour une observation claire du comportement 1-liaison→2-phonon (TO) de type percolation dans les spectres Raman et infrarouge (IR) de l'alliage aléatoire (Ga,In)P, est que, pour une liaison donnée, les régions de type GaP et InP génèrent une fluctuation entre les fréquences des modes TO qui soient typiquement plus grande que la

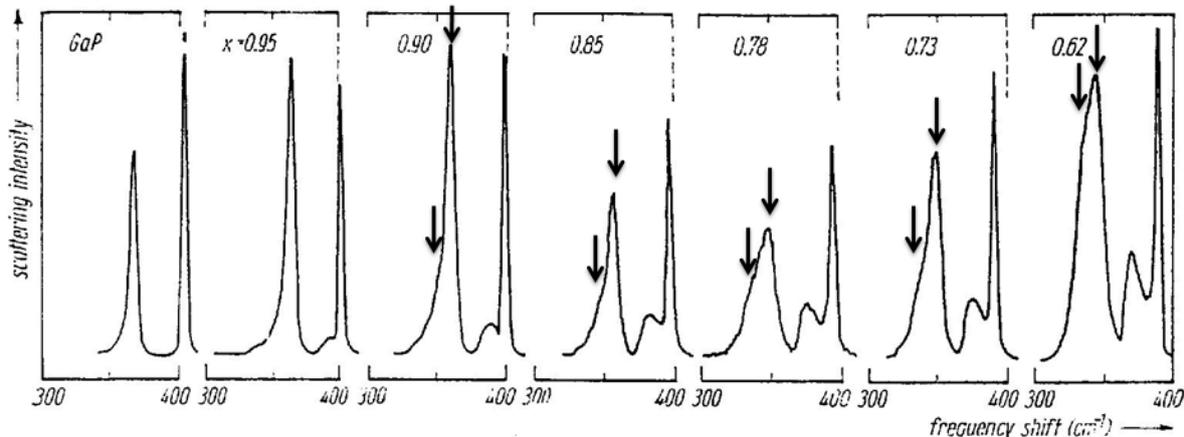


FIG. II-9 – Spectres Raman obtenus par Jahne *et al.* (1979) à partir de lingots polycristallins de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$. Le signal TO à basse fréquence nous semble bi-modal (se rapporter aux deux flèches).

dispersion du mode TO dans le matériau parent correspondant. Le mode TO de GaP pur est quasi non dispersif, avec une différence entre les fréquences des modes de centre de zone et de bord de zone (X) égale à $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$ (Borcherds *et al.*, 1979). Le contexte se trouve donc extrêmement favorable pour l'observation d'un comportement 1-liaison \rightarrow 2-phonon relatif à la liaison courte Ga-P. En revanche, cette différence est plus grande dans InP, de l'ordre de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ (Borcherds *et al.*, 1975). Ainsi une localisation du phonon In-P exigerait une fluctuation de la fréquence TO extrêmement grande. Cependant, par analogie avec (Ga,In)As (Pagès *et al.*, 2006c), il semble que cela soit hautement improbable *a priori*.

Sur la base de ce qui précède nous devrions pouvoir être en mesure de décrire l'alliage aléatoire (Ga,In)P, comme un système à trois branches TO, en première approximation, deux relatives à la liaisons courte Ga-P, et une seule relative à la liaison longue In-P.

II.2.3 Représentation TO

Nous proposons pour $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ le comportement 1-liaison \rightarrow 2-TO (traits épais) reporté dans la figure II-10. En substance celui-ci consiste en trois branches quasi-parallèles : deux branches bien séparées pour la liaison Ga-P, au-dessus de deux branches (traits pointillés) tellement proches pour la liaison In-P qu'elles fusionnent en une seule branche de type MREI. Les branches haute et basse fréquence de Ga-P représentent respectivement, les vibrations de la liaison Ga-P dans la région de type InP et dans la région de type GaP. Rappelons en effet cette règle, apparemment générale, qu'une liaison donnée est plus courte dans la région riche de la liaison longue et vibre donc à fréquence plus élevée, et vice versa.

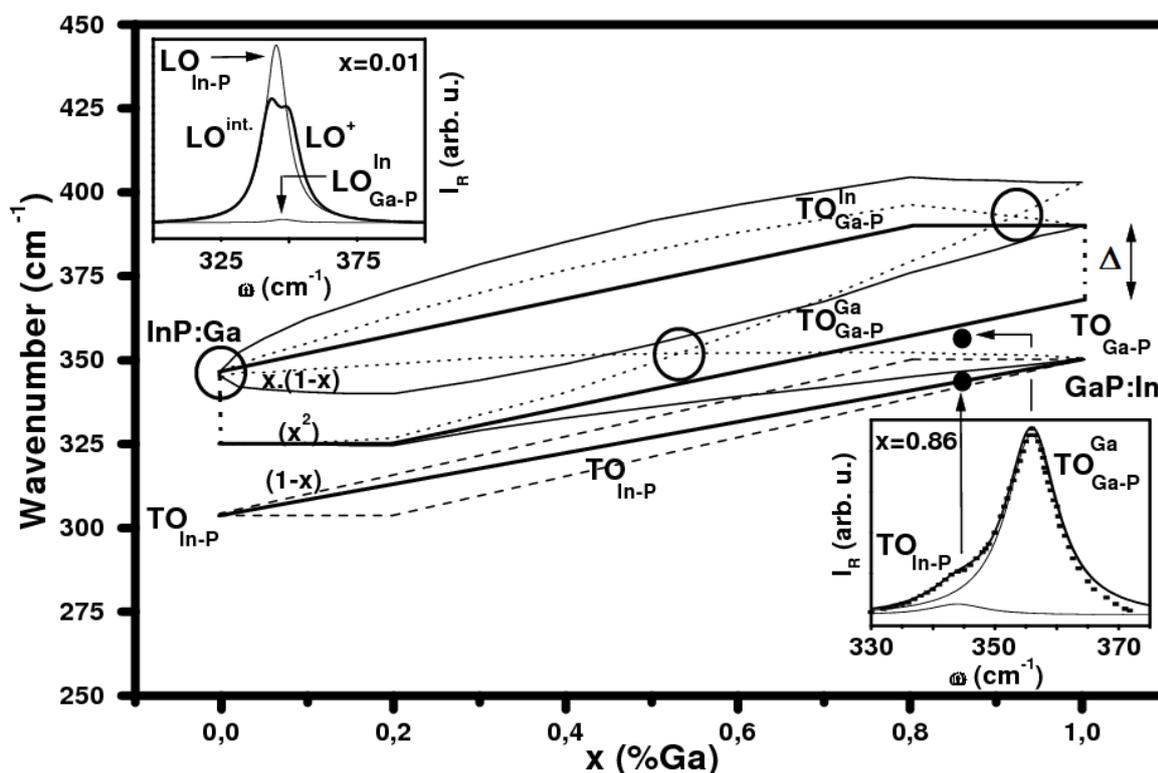


FIG. II-10 – Schéma de percolation pour l'alliage aléatoire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$. Les tracés épais se rapportent aux modes TO. Les fractions d'oscillateurs correspondantes sont indiquées entre crochets sur la partie droite de la figure. Les tracés fins et pointillés se rapportent au mode LO-couplé et aux modes LO individuels non couplés (non observables expérimentalement), respectivement. Les cercles indiquent des zones de fort couplage. Les formes de raie Raman calculées dans la limite diluée en gallium (LO, insert haut) et à forte incorporation de gallium (TO, insert bas) sont montrées. Dans ce dernier cas, les données expérimentales, reproduites à partir de la figure 6 de Kato *et al.* (1988), sont ajoutées pour comparaison.

Les branches TO sont en conséquence notées $\text{TO}_{\text{In-P}}$, $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ et $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{In}}$, par ordre croissant de la fréquence, où l'exposant désigne la région hôte, et l'indice la liaison chimique. Deux régimes peuvent être identifiés pour chaque branche individuelle de type Ga-P, de part et d'autre du seuil de percolation relatif à la région hôte. En-dessous de son seuil de percolation, la région hôte est minoritaire et correspond à une dispersion d'agrégats finis de structure interne quasi-stable. La fréquence du mode TO est donc invariable (régime de type fractal). Au-delà du seuil de percolation la région minoritaire coalesce en un continuum de structure interne lentement variable en fonction de la composition d'alliage jusqu'au matériau pur. Le continuum peut être décrit comme un pseudo-ternaire avec une composition apparente (y, z selon la région) variant de façon linéaire entre 0 et 1 lorsque la composition d'alliage réelle (x) varie, elle, entre le seuil de percolation et

l'extrémité de la gamme de composition ($x=0 ; 1$) correspondant au matériau pur auquel se rapporte la région 'hôte' en question. Une description MREI dite renormalisée s'applique alors (régime de type normal). En pratique dans le cas de GaInP, la courbure de la variation MREI-renormalisée est faible ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$), si bien qu' en première approximation nous nous contentons de modéliser le régime 'normal' par une simple droite.

Considérons maintenant l'évolution de l'intensité relative de chaque mode en fonction de la composition d'alliage x . Des intensités intégrées des réponses TO relatives aux liaisons In-P et Ga-P varient dans les spectres Raman comme les fractions correspondantes x et $(1-x)$ d'oscillateurs, comme discuté au chapitre 1. Il s'ensuit que les forces d'oscillateur des modes $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ et $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{In}}$ au sein des régions de type GaP et de type InP varient selon x^2 et $x(1-x)$, respectivement.

D'après la figure II-10, nous attribuons le mode TO mineur haute fréquence des spectres Raman et IR aux liaisons Ga-P dans la région de type InP, noté $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{In}}$. Ceci est bien cohérent avec les calculs *ab initio* menés par Ozoliņš et Zunger, qui prévoit un mode mineur de type Ga-P pur (cf. figure II-7) et résout le problème (ii) soulevé au paragraphe II.2.1. Le mode TO dominant basse fréquence, quant à lui, résulterait de la simple addition des deux modes voisins $\text{TO}_{\text{In-P}}$ et $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$, ce dernier mode correspondant à la vibration de la liaison Ga-P dans la région de type GaP. On retrouve bien ainsi le caractère bi-modal du mode principal tel qu'il peut être déduit des mesures Raman de Jahne *et al.* (1979) (cf. figure II-9). Les intensités de ces deux modes varient en sens inverses en fonction de la teneur en Ga, ce qui explique l'asymétrie antagoniste du mode TO dominant aux incorporation élevées et faibles en Ga, comme l'ont observé Beserman *et al.* (1976) dans leurs spectres Raman (cf. figure.II-8).

En sus des modes TO et LO des parents, trois paramètres d'entrées ont été nécessaires pour construire notre version du modèle de percolation 1-liaison \rightarrow 2-mode pour GaInP : les fréquences des modes d'impuretés GaP :In et InP :Ga, d'une part, comme pour le modèle 1-liaison \rightarrow 1-mode MREI-VCA ; et d'autre part l'écart de fréquence Δ entre les deux modes TO Ga-P dans les limites diluées (la branche In-P de type MREI, se voit naturellement attribuée la valeur $\Delta\sim 0$. Nous avons pris $\Delta=22 \text{ cm}^{-1}$ d'après l'écart de fréquence entre le mode TO dominant à 368 cm^{-1} , et le mode TO mineur à 390 cm^{-1} mesuré par Kato *et al.* (1988) en diffusion Raman dans la limite diluée en indium. La donnée de Δ suffit à fixer directement le profil de la branche $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{In}}$ dans son ensemble une fois que la singularité au seuil de percolation de la liaison In-P est prise en considération. La branche $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ est ensuite déduite par symétrie. Sur cette base on devrait observer un écart en fréquence entre les deux modes de Ga-P de $\sim 33 \text{ cm}^{-1}$ à la stoechiométrie, ce qui est très proche de la valeur de $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ trouvée par Ozoliņš and Zunger (1998); Ozoliņš and Zunger (2001) au moyen de leurs calculs *ab initio* (cf. figure II-7).

La localisation du mode d'impureté de InP :Ga à $\sim 347 \text{ cm}^{-1}$ par Jusserand and Slempek (1984) au moyen de la spectroscopie Raman, n'est pas remise en cause à ce stade, en raison du fort appui expérimental. Par contre, en suivant la logique de notre attribution du mode $\text{TO}_{\text{In-P}}$ nous proposons que le mode local d'indium dans GaP, i.e. GaP :In, soit déplacé en-dessous de la bande optique de GaP, à $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$. Cette fréquence est estimée en extrapolant linéairement la fréquence du mode $\text{TO}_{\text{In-P}}$ du matériau parent (330 cm^{-1}) vers la limite diluée d'indium via une valeur intermédiaire 'repère' mesurée au voisinage de la limite diluée en indium (pour plus d'exactitude). Cette fréquence 'repère' est ajustée de façon à réaliser une modélisation complète du mode Raman principal ($\text{TO}_{\text{In-P}} + \text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$), obtenu par Kato *et al.* (1988) à la composition d'indium In $\sim 0,14$. Les autres paramètres nécessaires à la simulation dans le cadre du modèle 1-liaison \rightarrow 2-mode, sont détaillés dans un paragraphe ultérieur. Le meilleur ajustement est obtenu pour $\omega(\text{GaP :In}) = 344 \text{ cm}^{-1}$. La courbe simulée est superposée à la courbe expérimentale dans l'insert inférieur de la figure II-10, pour comparaison.

Des estimations indépendantes des positions des modes d'impuretés et des valeurs de Δ relatives aux liaisons Ga-P et In-P via le protocole *ab initio* développé à l'occasion de cette thèse (présenté au terme du chapitre I) sont reportées au sein du tableau récapitulatif qui clôt ce chapitre. L'accord est excellent pour les valeurs de Δ et pour ce qui est du mode d'impureté InP :Ga, un peu moins bon pour le mode d'impureté GaP :In. Néanmoins, la tendance essentielle, à savoir que ce dernier mode devrait être localisé en-dessous de la bande optique du matériau hôte (GaP), et non pas à l'intérieur comme il est couramment admis est correctement reproduite.

II.2.4 Section efficaces Raman de l'alliage aléatoire (Ga, In)P

La modélisation des sections efficaces Raman (TO, LO) de l'alliage (Ga,In)P aléatoire, est réalisée à partir des formes réduites au second terme et complètes, respectivement, de l'équation I.4.3 introduite au chapitre I. Pour ce faire, toute l'information requise en terme de fréquence TO et intensité TO est disponible au sein de la figure II-10. Les autres paramètres d'entrées sont les coefficients de Faust-Henry de GaP [$-0,53$; Faust and Henry (1966)] et InP [$-0,46$; Young and Wan (1987)] et les forces d'oscillateurs des matériaux parents, écrites selon la description standard du modèle MREI à partir de la bande optique (TO-LO), et de la constante diélectrique à l'infini ε_{∞} des matériaux purs GaP [$8,45$; Chang and Mitra (1968)] et InP [$9,53$; Young and Wan (1987)]. Aucun paramètre ajustable n'est utilisé. Maintenant, comparons les sections efficaces Raman théoriques calculées d'après notre modèle avec les data de la littérature (spectres expérimentaux et les densités d'état de centre de zone calculées par voie *ab initio*). Les spectres Raman ont été calculés avec

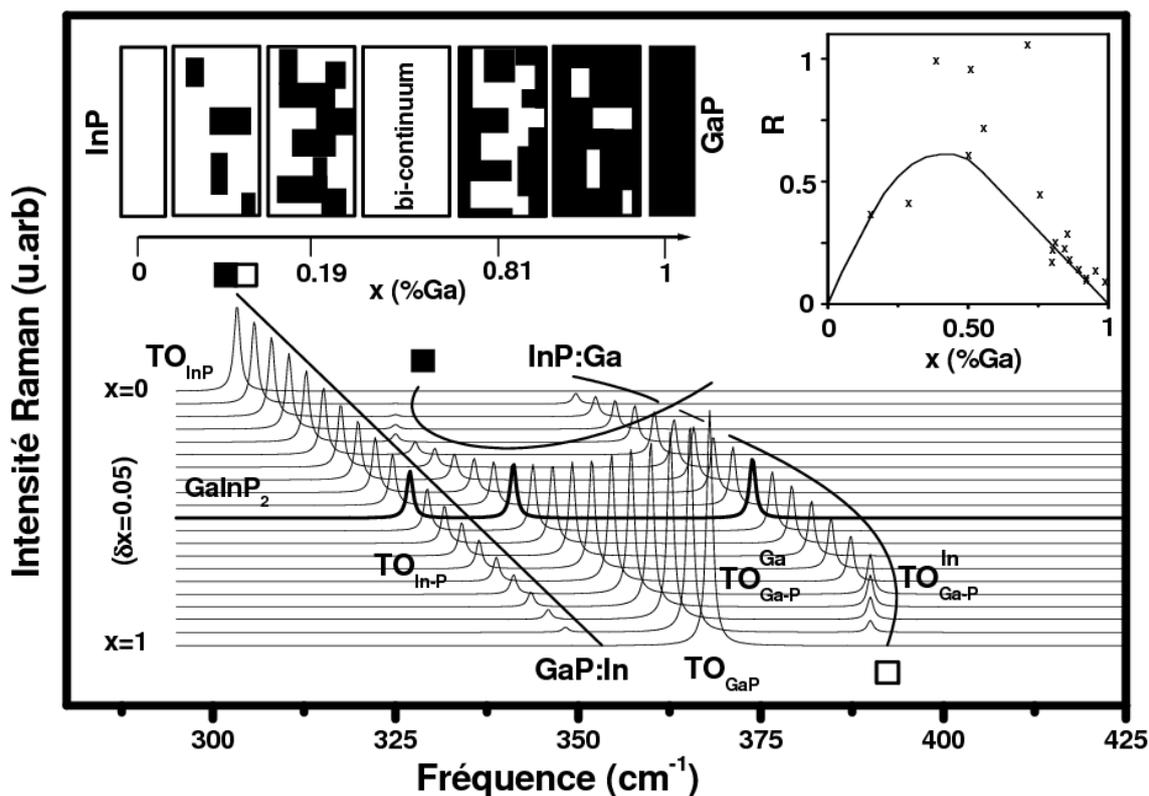


FIG. II-11 – Spectres Raman multi-modes de symétrie TO calculés dans le cadre de notre version du modèle de percolation ‘1-liaison→2-mode’ pour $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ sur la base de l’évolution des fréquences et intensités des modes TO donnée en figure II-10. Une faible largeur de raie individuelle à mi-hauteur de 1 cm^{-1} a été utilisée pour une vision claire de l’ensemble des modes TO. La représentation schématique de la mésostructure du cristal mixte $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ en fonction de la teneur en Ga est montrée dans l’insert gauche. L’évolution du rapport d’intensité du mode $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{In}}$ et du mode dominant $\text{TO}_{\text{In-P}} + \text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ en fonction de la teneur en Ga est montrée dans l’insert droit. Les données expérimentales de Kato *et al.* (1988), Figure 5 sont ajoutées pour comparaison.

une faible largeur à mi-hauteur, de 1 cm^{-1} , pour une vision claire de toute la collection des modes TO individuels présents dans le cristal.

Modes TO

Les spectres TO théoriques sont montrés dans la figure II-11. Les intensités des deux modes $\text{TO}_{\text{In-P}}$ et $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ évoluent de façon inverse en fonction de la composition d’alliage, et sont égales au voisinage de la stoechiométrie ($x \sim 0.5$), ce qui permet de bien visualiser à la fois l’asymétrie antagoniste du mode TO dominant de part et d’autre de la stoechiométrie, telle qu’elle apparaît dans les spectres Raman de Beserman *et al.* (1976) (cf. figure.II-8), et aussi le comportement apparemment bi-modal de ce mode dominant,

tel qu'il ressort des mesures Raman de Jahne *et al.* (1979) (cf. figure II-9). Plus précisément la différence d'intensité entre les deux modes voisins $\text{TO}_{\text{In-P}}$ et $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ à la stoechiométrie ne dépasse pas 10%, à l'avantage du mode Ga-P. Si l'on compare avec la densité d'état du mode TO de centre de zone calculée par Ozoliņš et Zunger via *ab initio* (cf. I.2.2), l'on peut noter que l'intensité relative de leur mode TO dit mineur à $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ est faible par rapport à notre estimation, ce qui est vraisemblablement dû d'une part à un effet de largeur à mi-hauteur (importante chez Ozoliņš et Zunger) et surtout au fait que la supercellule de 16 atomes qu'ils utilisent n'est pas de taille suffisante fût-elle quasi aléatoire, pour intégrer toute la statistique du désordre d'alliage. Dans ces conditions, l'intensité des modes n'est pas représentatives dans leurs calculs. En fait, notre estimation de la variation du rapport d'intensité entre le mode mineur $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ à haute fréquence et le mode dominant ($\text{TO}_{\text{In-P}} + \text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$) à basse fréquence en fonction de la composition de gallium x est en bon accord avec la courbe expérimentale obtenue par Kato *et al.* (1988) montrée en insert de la figure II-11. En particulier, la pente observée dans la limite diluée en indium est très bien reproduite par notre modèle. A notre connaissance il s'agit de la première tentative de confronter un modèle avec ces données expérimentales de Kato *et al.* (1988), renseignant sur l'intensité relative des modes TO dominant et mineur.

Modes LO

Les courbes LO théoriques calculées à partir de la version étendue de l'équation I.4.3 sur la base TO précédemment établie sont reportées au sein de la figure II-12.

Afin de mieux appréhender le couplage entre les modes LO individuels qui s'effectue à travers leur champ macroscopique de polarisation, nous avons réalisé deux jeux de simulations LO. Pour le premier jeu de simulations, nous avons pris des fonctions diélectriques séparées pour chaque oscillateur, ce qui revient à traiter chaque oscillateur indépendamment des autres. Les formes de raies résultantes correspondant à ces modes LO découplés, sont identifiées en tant que $\text{LO}_{\text{In-P}}$, $\text{LO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ et $\text{LO}_{\text{Ga-P}}^{\text{In}}$, par analogie avec les modes TO associés. Pour l'autre jeu de simulations, une fonction diélectrique unique est considérée pour l'alliage, ce qui correspond à la prise en compte du couplage entre les modes LO individuels. Dans ce dernier cas, un mode donné n'est plus associable à une liaison donnée mais couplé et donc mixte $[\text{In-P}, (\text{Ga-P})^{\text{Ga}}, (\text{Ga-P})^{\text{In}}]$. On adopte la notation neutre LO^- , LO^{int} et LO^+ , dans le sens des fréquences croissantes, où l'exposant 'int' signifie 'intermédiaire'. Les séries de modes LO couplés et non couplés sont très différentes, tant en ce qui concerne l'intensité des modes que leurs fréquences. Par exemple, la variation en fréquence des modes LO couplés (traits fins) et non couplés (traits en pointillés) en fonction de la composition d'alliage est montrée en détail dans la figure II-10. Pour ce qui est de l'aspect intensité, notons simplement à ce stade que le mode LO^- est systématiquement affaibli

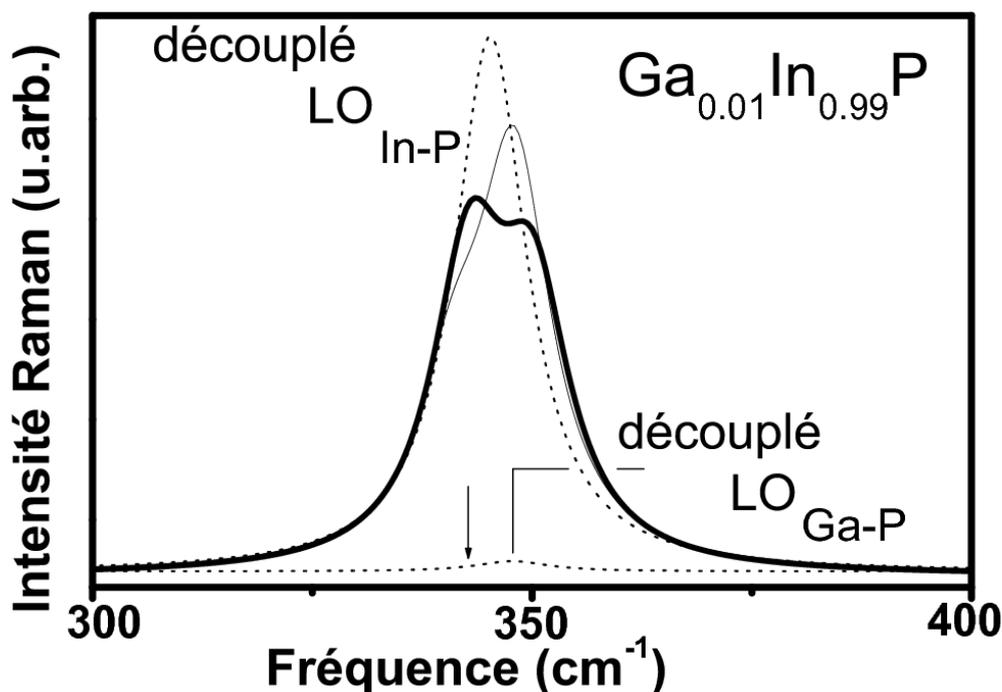


FIG. II-13 – Formes de raie Raman de symétrie LO théoriques calculées via le modèle de percolation pour l’alliage GaInP (1%Ga) pour deux fréquences controversées du mode d’impureté InP :Ga, i.e. à 2 cm^{-1} au-dessus (Jusserand and Slempek, 1984, trait fin) et à 2 cm^{-1} au-dessous (Jahne *et al.*, 1979, flèche) du mode LO de InP pur. Comparer avec les données expérimentales de Jusserand and Slempek (1984) reportées en figure II.2.1.

ii) Aussi, nous sommes maintenant en mesure d’identifier la bande optique mineure inversée LO-TO détectée par Lucovsky et al Lucovsky *et al.* (1971) dans leurs spectres infrarouge. celle-ci devrait correspondre à la bande $\text{LO}^{\text{int}}\text{-TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$. Le point clé ici est que les composantes TO et LO mise en jeu ne se rapportent pas à la même vibration puisque le mode LO est couplé, ce qui élimine du coup l’énigme de l’inversion au sein d’une même bande optique des composantes TO et LO (cf, figure II.2.1), très difficile à concevoir au centre de zone.

iii) Enfin, nous sommes à même d’identifier les régimes de fort couplage LO, qui correspondent des situations de quasi-résonance des modes LO individuels. Ces régimes sont repérés par des cercles dans la figure II-10. Des phénomènes d’anti-croisement typiques sont observés pour les modes couplés dans ces régions. En particulier, une situation de fort couplage est identifiée au voisinage de la stoechiométrie, gamme de composition très sensible du point de vue technologique, ce qui complique la discussion des composantes LO dans les spectres Raman et infrarouge. Il faut raisonner en termes de mode couplé, et non plus en termes de mode associée à une liaison spécifique ce qui change la perspective de la discussion.

Un couplage fort se manifeste aussi dans la limite diluée en Ga, et nous le tenons pour

responsable de l'émergence spectaculaire du mode d'impureté InP :Ga dans les spectres Raman LO enregistrés par Jusserand and Slempek (1984) (cf. figure II.2.1). A priori un tel couplage est susceptible de modifier sensiblement les fréquences des modes LO originales et par là d'entraîner une certaine incertitude au niveau de la fréquence du mode d'impureté InP :Ga lorsque celle-ci est mesurée à partir de spectres Raman LO comme c'est le cas avec Jusserand et Slempek. En fait, la localisation du mode d'impureté InP :Ga a été un moment l'objet de controverse. Afin de lever l'incertitude nous nous sommes livrés à des simulations LO pour une teneur typique en gallium de $\sim 1\%$ pour les deux localisations proposées du mode d'impuretés InP :Ga, en l'occurrence à $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus (Jusserand and Slempek, 1984, trait fin de la figure II-13)) et en-dessous (Jahne *et al.*, 1979, figure II-13) du mode LO de InP pur ($\sim 345 \text{ cm}^{-1}$), les autres paramètres d'entrée du modèle restant inchangés par ailleurs. Les simulations en question sont reportés en figure II-13. Les modes individuels de départ, i.e. non couplés se rapportant à la matrice et à l'impureté, sont indiquées en pointillés. Les deux modes couplés obtenus à partir des localisations proposées par Jusserand et Slempek (traits épais) et Jahne *et al.* (traits fins) montrent des asymétries antagonistes, ce qui déjà indique en soi que le signal global LO est extrêmement sensible à la localisation du mode d'impureté InP :Ga. En fait seule la localisation proposée par Jusserand et Slempek reproduit bien le spectre Raman LO qu'ils obtiennent (voir figure II.2.1).

Remarque : les considérations ci-dessus permettent de réaffirmer avec force notre conviction, énoncée la première fois avec ZnBeSe, que la symétrie LO est par nature corrompue dans un alliage, en ce sens qu'elle est réfractaire à la fois aux déterminations de la nature des oscillateurs présents dans le cristal (via la fréquence LO) et aussi de la nature de ces oscillateurs (via l'intensité LO). Cela est bien sur d'autant plus vrai que le couplage est fort, soit que l'on s'approche des régions de résonance des modes LO individuels.

Pour être complet, nous comparons qualitativement notre modèle aux données Raman brutes enregistrées en symétrie TO (symboles pleins) et LO (symboles vides) par nos collègues toulousains, tirées du travail de Bedel *et al.* (1984).

Malgré sa simplicité, notre modèle est en très bon accord avec les data en symétrie TO, la symétrie sensible de notre point de vue. L'accord est moins bon en symétrie LO, du moins pour le LO^{int} , le mode LO^- n'ayant jamais été observé en tant que tel. En fait si aucune donnée n'existe relativement au mode LO^- , c'est vraisemblablement – nous l'avons déjà dit – que celui-ci a toujours été pris quelque peu abusivement pour le mode TO dominant théoriquement interdit mais activé par le 'désordre d'alliage'. Le mode LO^{int} est quant à lui clairement identifiable du point de vue expérimental, et là nous sommes forcés de constater que notre modèle sous-estime la fréquence, même si la différence de fréquence entre la théorie et l'expérience semble tout à fait acceptable compte tenu de

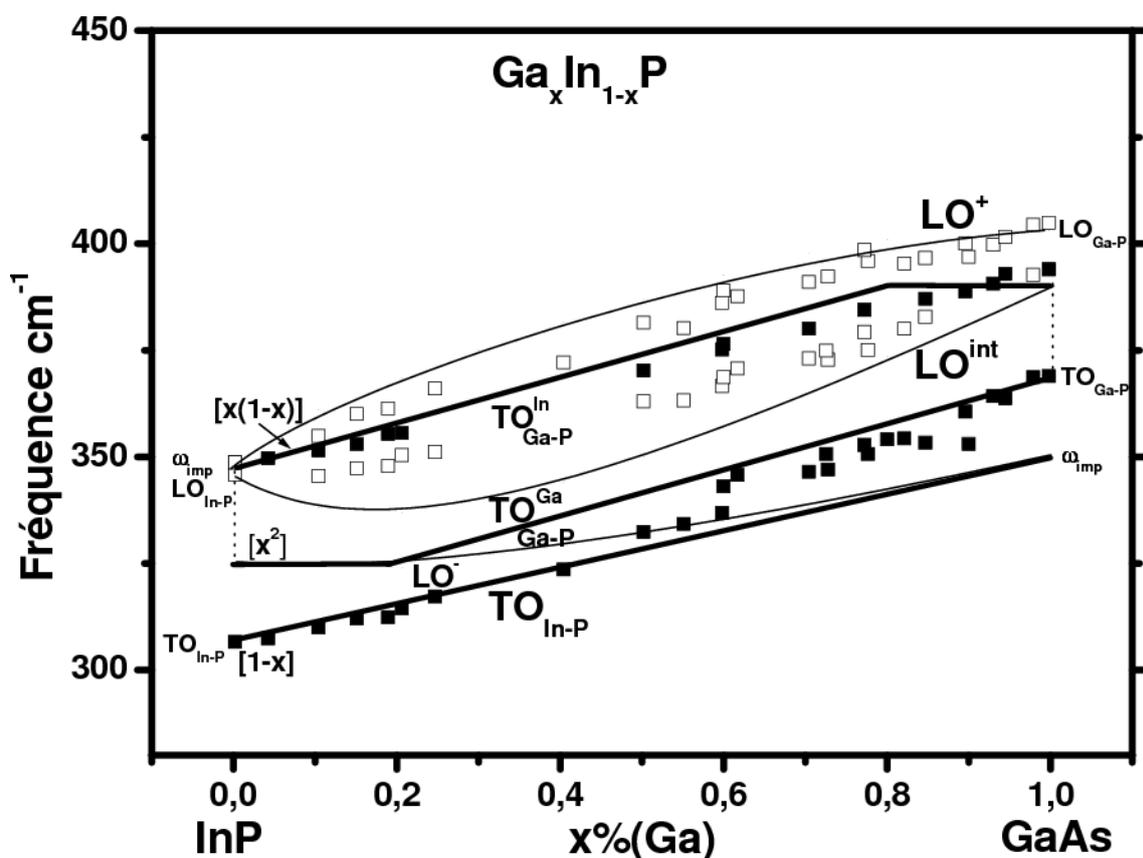


FIG. II-14 – Comparaison du schéma de percolation TO (tracés épais, les fractions d'oscillateurs par branche TO sont indiquées sur la droite) et LO (tracés fins) pour l'alliage aléatoire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, et comparaison avec les nombreuses données expérimentales TO (carrés pleins) et LO (carrés vides) obtenues par Bedel *et al.* (1984).

la simplicité du modèle ($< 10 \text{ cm}^{-1}$). Le point essentiel cependant est que notre modèle est en mesure de montrer que le mode mineur situé à l'intérieur de la bande optique principale correspond à une inversion LO-TO, conformément à l'expérience, et que cela reste compatible avec un signal de centre de zone.

II.2.5 Conclusion

Contrairement à une idée largement répandue, nous avons montré que l'alliage aléatoire GaInP ne constitue pas en soi une exception au sein de la classification traditionnelle du comportement phonon des alliages en terme de comportements 1-liaison→1-mode et 2-liaison→1-mode, soutenue par le critère théorique d'Elliott. En fait, le comportement Raman/IR plutôt déroutant de cet alliage – habituellement associé à la terminologie 2-mode modifié – trouve une explication naturelle à travers une version basique de notre modèle de percolation, à trois oscillateurs : $1 \times (\text{In-P})$ et $2 \times (\text{Ga-P})$. En substance, il apparaît que InGaP présente le même comportement phonon que InGaAs , ce qui ne peut

être surprenant compte tenu du fait que les éléments de substitutions sont les mêmes. Les raies Raman/IR sont ré-attribuées sur la base de cette description, en entraînant de profonds changements au niveau de l'attribution des modes TO et LO par rapport à ce qui était traditionnellement admis. En particulier le trait saillant est que le mode d'impureté de l'indium, auparavant localisé à l'intérieur ($\sim 390 \text{ cm}^{-1}$) de la bande optique de GaP ($368\text{--}403 \text{ cm}^{-1}$), se voit re-localisé en-dessous ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$). L'ensemble de la discussion est mené sur la base d'un ré-examen soigné des spectres Raman/IR de GaInP disponibles dans la littérature; soutenu par une simulation des modes TO et LO dans le cadre de notre modèle phénoménologique de percolation et aussi de calculs *ab initio* de phonons et de longueurs de liaisons réalisés dans les limites diluées et aux seuils de percolation par A.V. Postnikov (voir Annexes I et II). Ces calculs montrent que le comportement 1-liaison \rightarrow 2-TO de GaInP trouve son origine dans un comportement 1-liaison \rightarrow 2-L des longueurs de liaisons. Pour la liaisons Ga-P, l'écartement phonon relatifs à la double-branche TO de type Ga-P, de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$, bien visible dans les spectres de vibration, correspond à un écart de longueur des liaisons Ga-P de l'ordre de 1%, et ne peut être résolue par les techniques traditionnelles opérant dans l'espace direct aussi sophistiquées soient-elles (EXAFS, HEXRD).

II.3 ZnSeTe

II.3.1 Ré-examen critique de la littérature

Ici nous nous posons la question de savoir si la représentation de percolation établie pour InGa(As,P) est fortuite, liée à des contingences propres aux espèces substituantes (Ga,In), ou bien si elle reflète une réalité plus profonde – universelle – en s'étendant au système aléatoire représentatif de la classe restante (ii), en l'occurrence ZnTeSe. A la clé il y a un véritable changement de paradigme quant à la manière de concevoir le désordre d'alliage dans les alliages semi-conducteurs aléatoires peut être même les alliages aléatoires en général, au moins lorsque l'on veut traiter de leurs propriétés vibrationnelles.

Le comportement vibrationnel de ZnSeTe a été étudié en maintes occasion sur les quatre dernières décennies. Nous présenterons ci-dessous les tendances principales – en tâchant d'être le plus fidèle possible à la pensée des auteurs – pour ne pas s'égarer dans les détails. En cela, nous ne suivrons pas forcément l'ordre chronologique des travaux déjà publiés.

Burlakov : une bande mineure inversée LO-TO à l'intérieur de la bande TO-LO principale

Burlakov *et al.* (1985) ont réalisé la première étude vibrationnelle détaillée de ZnSeTe par réflectivité infrarouge, des limites diluées en Se jusqu'à la stochiométrie ($\sim 50\% \text{Se}$). Les spectres sont reportés dans la figure II-15. En particulier, dans la gamme intermédiaire de composition ($x=0,35$; $x=0,53$), il est clair que deux résonances sont là, et non pas une seule comme le prévoit la classification MREI-VCA/Elliott-CPA de cet alliage. Au moyen d'un traitement de type Kramers-Kronig, Burlakov *et al.* (1985) parvient à accéder, à partir des spectres IR expérimentaux, à la fonction diélectrique de l'alliage, ε , qui contient l'information sur les oscillateurs en présence dans le cristal. De là, il se trouve en mesure d'extraire les parties imaginaires de la fonction diélectrique elle-même, et aussi de l'inverse de cette fonction, qui lui donnent un premier aperçu sur les modes de symétries TO et

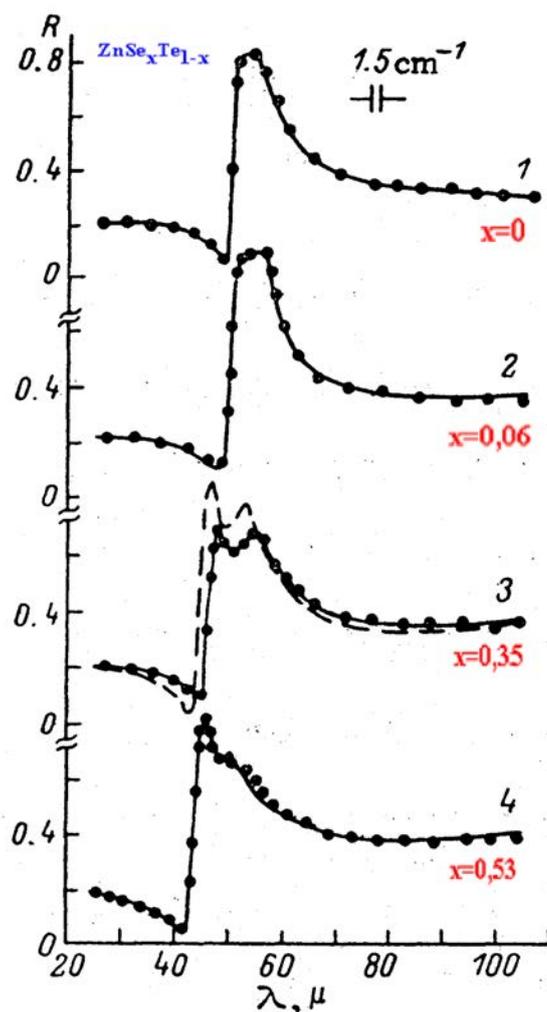


FIG. II-15 – Spectres de réflectivité infrarouge enregistrés en incidence quasi-normale par Burlakov *et al.* (1985) avec divers monocristaux de $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$.

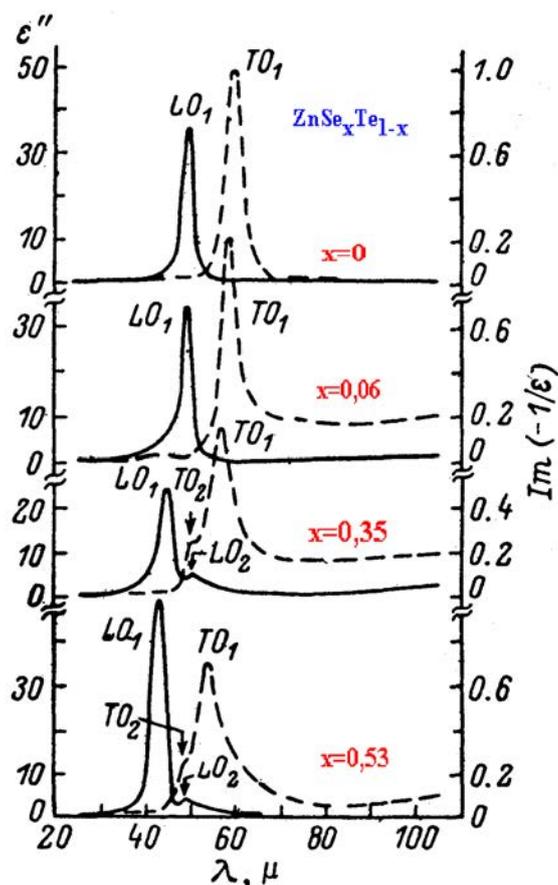


FIG. II-16 – Courbes $\text{Im}(\varepsilon)$ et $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ calculées pour $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ par Lucovsky *et al.* (1971) après extraction de la fonction diélectrique ε à partir des spectres de réflectivité IR reportés en fig. II-15. Ces courbes donnent un premier aperçu des spectres Raman en symétrie TO et LO, respectivement.

LO, respectivement. Les courbes obtenues sont reportées dans la figure II-16. Si l'on se concentre sur les modes TO, sont mis ainsi en évidence un mode dominant basse fréquence d'intensité stable (TO_1), comme prévu, et en outre un mode mineur à plus haute fréquence (TO_2), que l'on n'attendait pas, *a priori*. Il semble donc que nous soyons confronté à nouveau avec ZnTeSe à un comportement de type intermédiaire (iii), similaire à celui avancé pour InGaP, et non pas au comportement type 2-liaison \rightarrow 1-mode attendu. Un autre aspect intéressant est que, toujours d'après la figure II-16, le mode mineur additionnel possède un splitting TO-LO inversé, i.e. le mode LO apparaît à plus basse fréquence que le mode TO, comme avec InGaP, là encore.

Yang : Dégénérescence TO-LO du mode mineur (limites diluées)

Si l'on reste focalisé sur le mode additionnel mineur à haute fréquence, une autre contribution importante est due à Yang *et al.* (1999). Ceux-ci ont montré en combinant

spectrométrie Raman et réflectivité infrarouge que le mode mineur, qu'ils notent A, n'est pas seulement présent dans la gamme de composition intermédiaire, mais bel et bien d'un bout à l'autre de la gamme de composition, jusqu'aux limites diluées. Pour plus de clarté nous reproduisons en figure II-17 la dépendance des fréquences qu'ils obtiennent en fonction de la composition d'alliage. Dans ce schéma le mode TO dominant, le mode TO mineur (A) et le mode LO qu'il observent sont représentés par des triangles, des ronds et des carrés respectivement. Un trait remarquable est que le mode A semble dégénérée dans les symétries LO et TO. En effet le pic représentant A dans les spectres Raman obtenues en retrodiffusion sur la face de croissance (100) de couches épitaxiées de ZnTeSe/GaAs (symétrie LO) coïncide avec le maximum relatif au même mode (A) du spectre de réflectivité infrarouge obtenu en incidence normale (un maximum de réflectivité pointe alors au voisinage de chaque résonance TO) sur ces mêmes hétérostructures. La figure est montrée en Figure II-18. Là, les coïncidences des résonances Raman (LO) et IR (TO) relatives au mode A sont indiquées par des doubles flèches.

Artamonov : Un mode TO dominant complexe.

Revenons sur le mode dominant à basse fréquence. Des mesures Raman soignées, effectuées par Artamonov *et al.* (1983), reportées en figure II-19, montrent que ce mode possède en fait deux composantes distinctes dont les intensités varient de façons antagonistes avec la composition d'alliage. Les intensités des composantes deviennent à peu près égales pour une composition en Se de l'ordre de 70%. Pour expliquer la forme de raie anormale du mode TO principal, Artamonov *et al.* proposent que l'anomalie est due à un couplage Fano entre le mode TO discret permis de centre de zone, et le continuum acoustique à deux phonons de bord de zone, théoriquement interdit et activé par le 'désordre d'alliage'. Pour créer une telle interférence, une condition préalable est un certain recouvrement (du point de vue de la fréquence) entre l'excitation discrète et le continuum en question. Si les modes acoustiques de bord de zone devaient obéir à un comportement de type 2-liaison :1-mode, par analogie avec le comportement présumé des modes optiques de centre de zone, le continuum acoustique à deux modes resterait situé bien plus bas en fréquence que la bande optique, si bien que la condition de résonance ne pourrait pas être vérifiée. Aussi, Artamonov *et al.* ont-ils été amené à suggérer un comportement différent pour le continuum acoustique de bord de zone, i.e. de type 1-liaison :1-mode. Selon ce schéma l'interférence Fano se produirait entre le mode TO mixte (Zn-Se, Zn-Te) de centre de zone et le continuum 2LA(X) de la liaison Zn-Se relatif au bord de zone X, activé par le désordre (repéré par le symbole X dans la figure II-19) et que l'on attend dans la même gamme de fréquence. Cependant l'hypothèse d'un comportement 1-liaison :1-mode pour le continuum acoustique à deux phonons n'a pu être vérifiée par d'autres moyens à

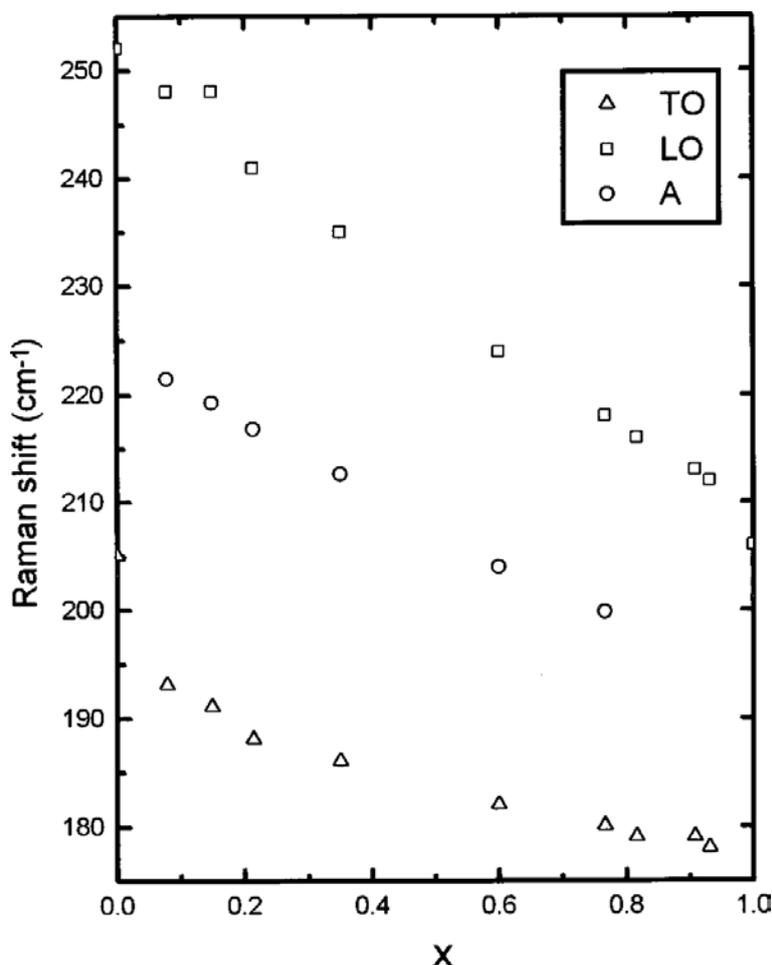


FIG. II-17 – Évolution des fréquences des modes LO et TO en fonction de la composition x des alliages $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$, déterminée expérimentalement par Yang *et al.* (1999) à partir d’une étude combinée de couches épitaxiées par diffusion Raman en symétrie LO et par réflectivité infrarouge en incidence quasi-normale. Un mode inattendu des auteurs, quasi-dégénéré TO-LO, est désigné par le symbole A.

l’époque, ni plus tardivement d’ailleurs à notre connaissance, que cela soit par des moyens expérimentaux ou théoriques... En outre une explication de la complexité de la forme de raie du mode TO dominant par le biais d’un couplage avec un continuum à deux phonons [2LA(X) en l’occurrence] pose un problème vis à vis du comportement Raman/IR observé plus tôt en température par Nakashima *et al.* (1971). En substance, les auteurs notent que la forme de la résonance relative au mode TO dominant est insensible à la température, sans préciser davantage la gamme de température en question. En tout état de cause, cela semble indiquer que le mode TO dominant, quelle que soit sa complexité, est une structure vibrationnelle du premier ordre – chaque sous-structure formant le mode TO dominant est relative à un phonon unique. En effet, les pics à deux phonons dans les spectres de vibration Raman/IR (théoriquement interdits) sont hautement sensibles à la température : elles disparaissent lorsque la température diminue, et sont renforcées lorsque la tempéra-

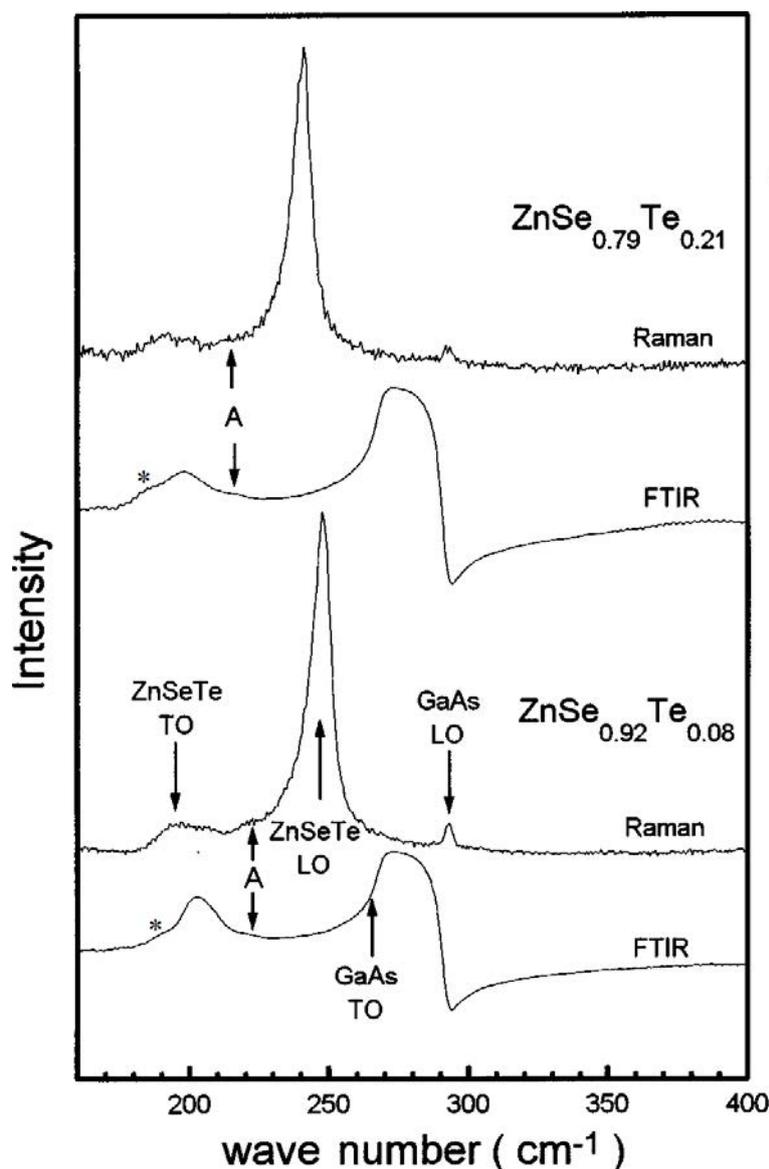


FIG. II-18 – Spectres Raman de symétrie LO et spectres de réflectivité IR en incidence quasi-normale enregistrés par Yang *et al.* (1999) avec deux couches épitaxiées de $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ à incorporation modérée en Te, i.e. $x=0,08$ et $0,21$. De notre point de vue les spectres infrarouges montrent un mode supplémentaire, non mentionné dans la littérature, que nous indiquons par une étoile.

ture croît. Pour palier cet inconvénient, Artamonov *et al.* avancent une idée selon laquelle l'interaction résonante de type Fano induirait un transfert de force d'oscillateur considérable du mode TO discret permis vers le continuum acoustique théoriquement interdit. Cela suffirait à conférer à ce dernier mode – couplé, donc – un caractère partiel de mode discret de centre de zone à 1-phonon (comme le mode TO principal originel), le rendant ainsi quasi insensible aux effets de la température. Force est de constater que l'explication d'ensemble est tout de même très compliquée.

On pourrait voir les choses autrement en disant simplement que l'évolution relative

des intensités des deux composantes du mode TO principal suggère fortement que les composantes basse- et haute-fréquence sont de type Zn-Te et Zn-Se, respectivement. Cependant, cela semble s’opposer, à première vue, à la nature du comportement que l’on est tenté de déduire du comportement des modes LO (voir ci-après), et qui amène à la classification MREI-VCA/Elliott-CPA en terme de type (ii) pour ZnTeSe... On voit bien, ici, à quel point il est difficile de concilier les informations expérimentales issues des symétries TO et LO : L’une amène une vision (LO) infirmée par l’autre (TO). L’édifice à construire pour justifier de l’ensemble et finaliser un comportement semble très fragile.

Artamonov *et al.* invoquent également une interaction résonante entre les modes TO discrets de centre de zone relatifs aux liaisons Zn-Se et Zn-Te, ce qui en soi est bien dans l’esprit du comportement mode mixte prévu dans le cadre de la classification MREI-VCA/Elliott-CPA. Cela est d’autant plus défendable que dans l’alliage ZnTeSe, les fréquences TO des parents sont effectivement assez proches. L’effet bien connu de répulsion des oscillateurs induirait un comportement à deux oscillateurs mixtes, qui pourraient être identifiés au mode mineur haute fréquence observé par Burlakov *et al.*, d’une part, et au mode TO principal des spectres de vibration, d’autre part. C’est le schéma classique au moyen duquel le comportement vibrationnel dit 2-mode modifié de GaInP sera expliqué plus tard. A noter cependant que l’approche reste purement descriptive. En particulier, le mécanisme de couplage lui-même n’est là encore pas identifié, et *a fortiori* aucune modélisation n’est proposée à l’appui de leur argumentation.

Bilan

Au terme de ce bref ré-examen des données de la littérature, il semble bien en fin de compte que ZnSeTe ne soit pas réductible à un système mono-oscillateur comme le prévoit pourtant la classification MREI-ACV/Elliott-CPA, mais consiste bel et bien en un système à trois oscillateurs distincts qui semblent se comporter individuellement, au niveau de l’évolution de leurs intensités en fonction de la composition d’alliage, comme les trois oscillateurs de InGaP. De fait, il y a déjà trois décennies, Artamonov *et al.* (1979) avaient déjà souligné qu’il existe une “analogie évidente” entre les comportements phonon des alliages InGaP et ZnTeSe. Un peu plus tard Yang *et al.* (1999) ont même proposé de reclasser ZnTeSe comme un système de type (iii), non pas de type (ii). L’ensemble de ces considérations indique qu’une version du modèle de percolation proche de celle proposée pour l’alliage InGaP devrait pouvoir s’appliquer au système ZnTeSe.

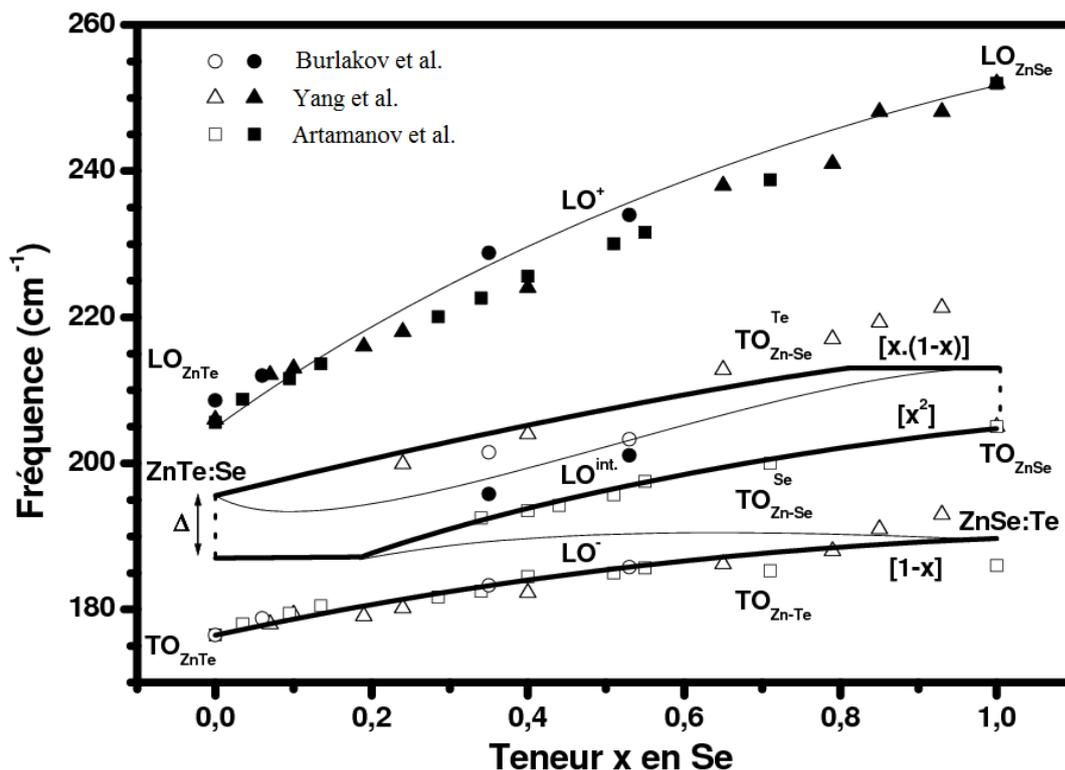


FIG. II-20 – Schéma de percolation TO (tracés épais) et LO (tracés fins) pour $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ construit d'après les différentes séries de données expérimentales représentatives TO (symboles pleins) et LO (symboles évidés) obtenues par Burlakov *et al.* (1985), Yang *et al.* (1999) et Artamanov *et al.* (1983), comme explicitement indiqué. Les fractions d'oscillateurs par branche TO sont données entre crochets à droite de la figure. Les lignes pointillées indiquent le commencement du comportement à deux modes TO par liaison (Zn-Se) dès les limites diluées.

II.3.2 Une version du modèle de percolation pour ZnTeSe

A priori, les conditions indispensables à la détection d'un éventuel comportement 1-liaison→2-mode semblent réunies pour l'alliage $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$. En effet, le désaccord de maille dans ZnTeSe est similaire à celui de InGa(As, P), i.e. $\sim 7\%$, de sorte que des distorsions de réseau similaires peuvent être attendues, et donc aussi des propriétés vibrationnelles similaires. En outre, la dispersion du mode TO est faible pour les deux modes TO parents de ZnSe ($\sim 6 \text{ cm}^{-1}$) et ZnTe ($\sim 8 \text{ cm}^{-1}$) [voir figures I-5 chapitre I et Rajput and Browne (1996), si bien que de faibles distorsions locales des liaisons peuvent être à l'origine de fluctuations dans les fréquence des modes TO plus grandes que la dispersion naturelle des modes, et de ce fait donner lieu à une localisation phonons, c'est-à-dire à des modes TO distinct dans les spectres Raman/IR (Cardona *et al.*, 1993).

Un ensemble représentatif de fréquences (TO, LO) obtenues pour ZnTeSe par diffusion Raman et spectroscopie infrarouge, disponible dans la littérature – Burlakov *et al.* (1985), Yang *et al.* (1999) et Artamonov *et al.* (1983), – est reporté dans la figure II-20. Dans la

discussion de la nature du comportement phonon de ZnTeSe, nous restons fidèle à notre parti-pris de considérer en priorité les modes TO. La discussion des modes LO suit, avec d'autres détails, dans la section II.3.3.

Les data indiquent trois branches TO quasi-équidistantes dans la gamme spectrale 175–215 cm^{-1} . Nous proposons une version du modèle de percolation à trois oscillateurs $[1 \times (\text{Zn-Te}), 2 \times (\text{Zn-Se})]$, avec une seule branche $\text{TO}_{\text{Zn-Te}}$ au-dessous de deux branches TO bien résolues pour la liaison Zn-Se. Le détail de la construction des branches est donné plus loin. Là encore, l'image de percolation intègre cette tendance que les liaisons sont longues (courtes) dans l'environnement type des liaisons plus courtes (longues) (Pagès *et al.*, 2006a, cf. chapitre I, section I.2.2), (cf. chapitre I, section I.2.2), ce qui réduit (accroît) la fréquence TO. De ce fait, la branche centrale et la branche la plus haute en fréquence sont attribuées aux liaisons Zn-Se vibrant au sein des régions de type ZnSe et ZnTe, respectivement. Elles sont notées en conséquence $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se}}$ et $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Te}}$ avec la terminologie habituelle. Les valeurs $(\omega_{\text{imp.}}, \Delta)$ pour la liaison Zn-Te sont estimées à $(\sim 189 \text{ cm}^{-1}, \sim 0 \text{ cm}^{-1})$ et $(\sim 195 \text{ cm}^{-1}, \sim 8 \text{ cm}^{-1})$, respectivement. Pour aboutir à ces estimations nous avons procédé comme suit :

$\omega_{\text{imp.}}$: Les valeurs de $\omega_{\text{imp.}}$ ont été calculées en se basant sur des mesures EXAFS existantes de la longueur de liaison dans ZnTeSe (Pellicer-Porres *et al.*, 2004). Les mesures en question, réalisées de manière très détaillée par Pellicer-Porres et al sont reportées en figure II-21. Pour la liaison Zn-Te à mode de vibration unique, la longueur de la liaison relative à l'impureté, $l_{\text{imp.}}$, a été déterminée par ajustement linéaire de l'ensemble de la dépendance EXAFS de la longueur de liaison versus x , et extrapolation à la limite diluée. Le comportement de longueur de liaison est plus compliqué pour la liaison courte Zn-Se ce qui en soi n'est pas étonnant compte tenu du comportement phonon à 2 modes que nous avançons pour cette liaison et de la corrélation naturelle existant entre constante de force (fréquence phonon) et longueur de liaison (cf. chapitre I). Aussi, pour Zn-Se, nous considérons directement la longueur de liaison mesurée par Pellicer-Porres et al. dans la limite diluée. L'écart $\Delta\omega_{\text{T}}^2$ entre les carrés des fréquences TO du mode d'impureté et du parent a ensuite été déduit de la différence de longueur de liaison Δl entre l'impureté et le cristal pur correspondant par le biais du paramètre de Grüneisen γ_{T} du mode TO du matériau pur, en utilisant l'équation [I.43].

Pour les valeurs de Δl et γ_{T} relatives à la liaison Zn-Se (Zn-Te), nous avons pris 2.480-2.452 Å (2.600-2.643 Å et 1.7 (1.4) d'après Pellicer-Porres *et al.* (2004) et Trommer *et al.* (1980), respectivement.

Δ : L'étape suivante est l'estimation de l'écart de fréquence Δ entre les deux branches phonons au sein de chaque double-branche. La branche TO basse fréquence est attachée d'un côté à la fréquence du mode TO de ZnTe pur et de l'autre au mode d'impureté de la

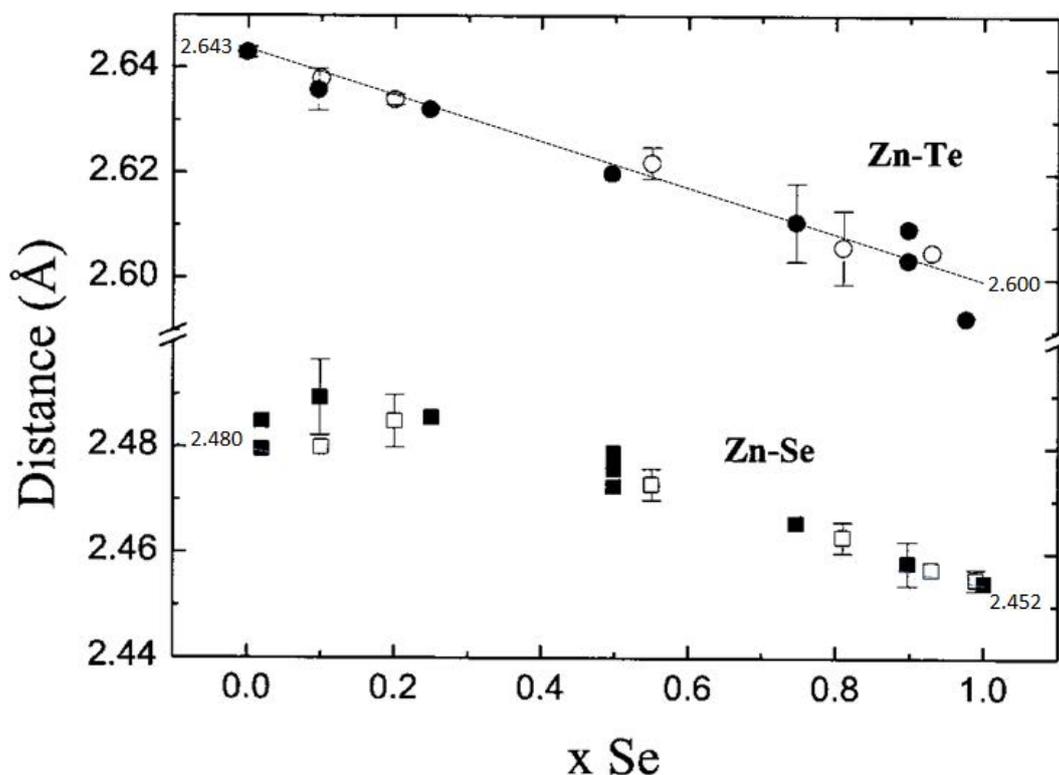


FIG. II-21 – Évolution des longueurs de liaisons Zn-Se et Zn-Te en fonction de la composition de l'alliage $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ obtenues au moyen de mesures EXAFS effectuées sur des poudres par Pellicer-Porres *et al.* (2004). Les droites qui joignent les valeurs dans le matériau pur et dans la limite diluée – celles-là mêmes utilisées pour mettre en oeuvre notre protocole ab initio pour la détermination des paramètres d'entrée du modèle de percolation (cf. texte) – sont matérialisées en traits pointillés pour chaque liaison.

liaison Zn-Te ce qui indique un comportement de type MREI 1-liaison→1-mode pour la liaison Zn-Te, correspondant de ce fait à $\Delta \sim 0$. Les deux autres branches TO se disposent de façon quasi-symétrique de part et d'autre des fréquences limites relatives à la liaisons Zn-Se, ce qui indique un comportement 1-liaison→2-mode bien résolu pour cette liaison, de ce fait associé à une valeur finie de Δ . La valeur de $\Delta_{\text{Zn-Se}}$ a été ajustée à $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ via une simulation de type MREI re-normalisée des données expérimentales dans le régime de continuum (de type normal) de la branche dominante $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se}}$ aux larges teneurs en Se. Dans cette gamme de composition, le mode $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se}}$ apparaît clairement dans les spectres Raman et infrarouge, de sorte que la fréquence des modes a pu être déterminée avec grande précision. Les parties restantes de la double branche Zn-Se, c'est-à-dire les deux régimes de dispersion (de type fractal), plus la courbe MREI re-normalisée relative au régime de continuum (de type normal) de la branche $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Te}}$, sont directement déduites par symétrie.

Dans la figure, II-20 les deux courbes théoriques TO (traits épais) et LO (traits fins)

sont en bon accord avec les data, malgré la simplicité de notre modèle. Il faut noter cependant une légère discordance (moins de 8 cm^{-1}) au niveau de la branche $\text{TO}_{\text{Zn-Te}}^{\text{Te}}$ dans la limite diluée en Te, où le mode devient faible et difficile à détecter (voir section suivante pour plus de détail).

II.3.3 Spectres de vibration Raman/IR

Dans la figure II-20 tous les ingrédients sont là pour calculer les sections efficaces Raman en symétrie TO et LO de l'alliage aléatoire ZnTeSe. Pour cela nous utilisons l'équation générique habituelle (I.22). Rappelons que dans sa forme réduite au second terme l'équation donne accès aux modes TO, dans sa forme complète elle donne accès aux modes LO. Nous utilisons une forme classique de la fonction diélectrique généralisée à une série discrète d'oscillateurs harmoniques, trois en l'occurrence $[\text{Zn-Te}, (\text{Zn-Se})^{\text{Se}}, (\text{Zn-Se})^{\text{Te}}]$ et la sommation sur p est en rapport. Les valeurs ($C_{\text{F-H}}, \varepsilon_{\infty}, \text{TO-LO}$) dans les matériaux parents ZnSe et ZnTe, sont ($-0.56, 5.75, 206\text{-}252 \text{ cm}^{-1}$) et ($-0.32, 7.20, 176\text{-}206 \text{ cm}^{-1}$), respectivement. Par souci de cohérence dans les calculs, les coefficients de Faust-Henry pour les matériaux parents sont déduits de la même source, ils sont tirés des calculs de Shih and Yariv (1982) et Leitenstorfer *et al.* (1999). Pour un aperçu clair de l'ensemble de la collection des modes individuels nous utilisons une faible largeur à mi-hauteur pour les modes Zn-Se (3 cm^{-1}) et Zn-Te (1 cm^{-1}) – il est pris soin que les amortissements Zn-Se et Zn-Te soient dans le même rapport 3:1 que entre les matériaux parents, tel qu'il a pu être déduit de la comparaison des largeurs à mi-hauteur des spectres Raman obtenus dans des conditions similaires pour les matériaux parents ZnSe et ZnTe de même génération. En cela nous nous référons aux spectres Raman enregistrés par Ajjoun (2003) et Tite (2004), respectivement, à l'aide de couches de ZnSe et ZnTe épitaxiées par MBE (Moléculaire Beam Epitaxy) sur substrat GaAs. Les sections efficaces Raman (TO, LO) ainsi obtenues pour l'alliage $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ en fonction de la composition d'alliage sont reportées dans la figure II-22. En premier lieu, nous discutons les modes LO. Les modes individuels $\text{LO}_{\text{Zn-Te}}, \text{LO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se}}$ et $\text{LO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Te}}$ (non montrées dans les figures II-20 et II-22) se couplent fortement via leur champ macroscopique E , du fait de la grande proximité des oscillateurs Zn-Se et Zn-Te, ce qui rend la situation LO dans ZnSeTe tout particulièrement compliquée en principe, et au contraire tout simplement dans les faits.

En effet, la conséquence de ce couplage est que, la force d'oscillateur disponible, indépendamment de son origine, i.e. de type Zn-Se ou Zn-Te, est presque entièrement canalisée vers une oscillation LO géante à haute fréquence, notée LO^+ , qui possède une intensité quasi stable et qui glisse régulièrement d'un mode LO parent à l'autre lorsque la composition d'alliage varie. les modes LO résiduels, notés LO^{int} et LO^- , dans le sens

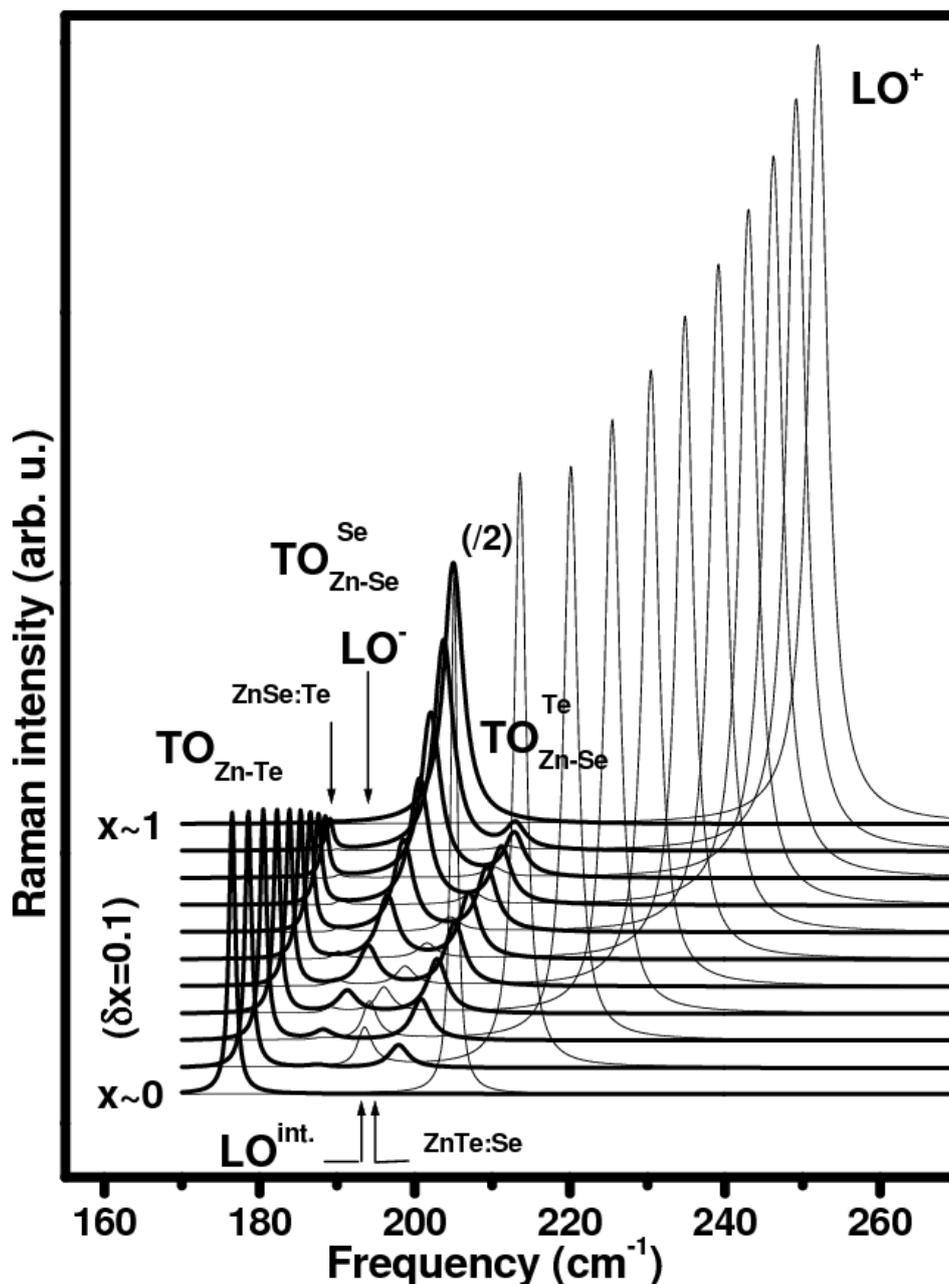


FIG. II-22 – Formes de raie Raman TO (tracés épais) et LO (tracés fins) multi-modes calculées dans le cadre du modèle de percolation pour l’alliage aléatoire $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ à partir de l’information relative à l’intensité et à la fréquence des modes TO disponible au sein de la fig. II-20. Une faible largeur de raie individuelle à mi-hauteur de 1 cm^{-1} est choisie de manière à avoir une vision claire de l’ensemble des oscillateurs en présence. Le label des modes TO et LO repose sur la notation habituelle.

décroissant de la fréquence, sont repoussés au voisinage des modes TO. La tendance LO^+ générale ainsi décrite est bien conforme à l’expérience.

Pour s’en convaincre, comparer les formes LO théoriques de la figure II-22 aux spectres Raman enregistrés en symétrie LO par Yang *et al.* (1999) représentés en figure II-23. Si l’on

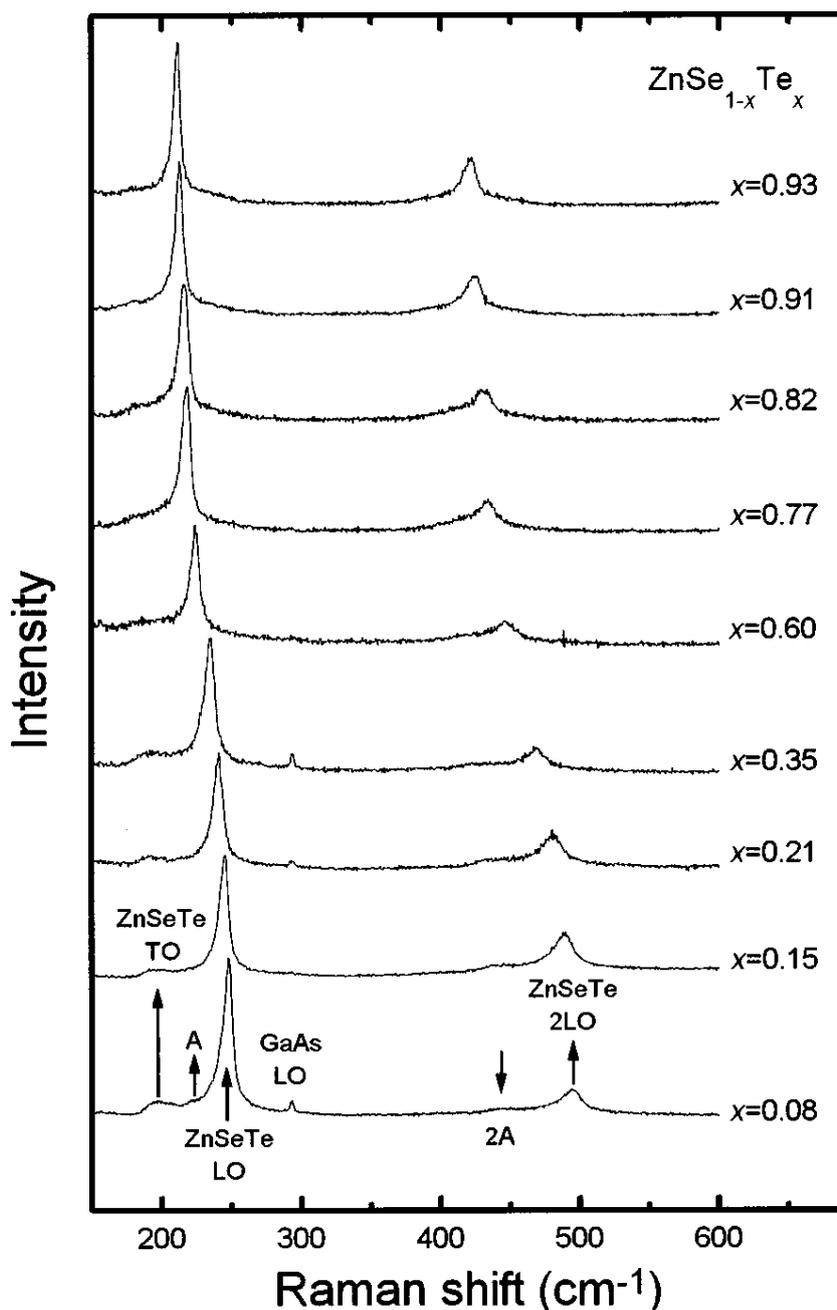


FIG. II-23 – Spectres Raman de symétrie LO enregistrés par Yang *et al.* (1999) avec l'ensemble de ses couches épitaxiées de $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$. Le mode A inattendu des auteurs apparaît sous la forme d'un épaulement mineur sur la base du mode LO dominant, et possède une réplique au deuxième ordre.

pouvait étendre directement à la symétrie LO le mode de classification du comportement phonon établi à partir de la symétrie TO, on pourrait dire que le mode LO^+ montre un comportement modèle de type (ii). C'est certainement là, i.e. dans ce prolongement abusif à la symétrie LO, qu'il faut trouver l'origine de la classification MREI-ACV/Elliott-CPA de l'alliage ZnTeSe comme relevant de la catégorie (ii).

Notre attention se porte maintenant sur les modes TO (traits épais). Nous attribuons

le mode dominant observable à basse fréquence dans les spectres Raman et infrarouge de l'alliage ZnTeSe au doublet $\text{TO}_{\text{Zn-Te}} + \text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se}}$. Nous avons déjà souligné la réalité de ce comportement bi-modal, telle qu'elle apparaît dans les spectres Raman de Artamonov *et al.* en particulier (cf. figure II-19). Quasi-idéalement, les intensités des deux modes simulés dans la figure II-22 montrent des variations antagonistes en fonction de la composition d'alliage, et finalement les intensités deviennent égales à $x \sim 0.7$, comme il est en effet observé expérimentalement (cf. figure II-19).

Enfin le mode mineur additionnel à splitting TO-LO inversé observé à l'intérieur de la bande principale TO-LO, et mis en évidence au moyen de la réflectivité infrarouge par Burlakov *et al.* (1985) (cf. figure II-16), se voit identifié ici comme la bande $\text{LO}^{\text{int}} - \text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Te}}$. Le problème de la compréhension physique de la nature d'un mode à splitting TO-LO inversé au centre de zone est du même coup éliminé, puisque les composantes LO et TO ne se rapportent pas au même oscillateur. Du point de vue qualitatif, notons que dans nos simulation le splitting inversé LO-TO est grand aux compositions intermédiaires et, là, augmente avec la fraction de Te, ce qui est conforme à la tendance observée par Burlakov *et al.* (1985). Enfin le splitting disparaît dans les limites diluées en Te et Se, comme l'observent effectivement Yang *et al.* (1999).

L'ensemble de ces considération permettent de reconsidérer d'un oeil nouveau les spectres infrarouge enregistrés par Yang et al. à partir de couches de ZnTeSe epitaxiées sur substrat GaAs. *A posteriori* il nous apparaît que ces spectres constituent une preuve expérimentale 'évidemment' claire du comportement à trois oscillateurs (TO) de l'alliage ZnTeSe. A noter cependant, qu'à partir de leurs spectres Raman et infrarouge, représentés en figure II-18, Yang *et al.* n'identifient que deux oscillateurs (TO), i.e. le mode TO dominant à $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ et le mode mineur légèrement plus haut en fréquence (A). Nous y devinons pourtant un troisième mode qui se manifeste sous la forme d'un épaulement coté basse fréquence du mode dominant. L'épaulement en question, marqué par une étoile dans la figure II-18 (rajoutée par nos soins), se renforce avec l'incorporation de Te. Toutes ces tendances sont clairement reproduites dans nos simulations IR reportées en figure II-24 menées sur la base de l'information TO (fréquence et intensité) disponible en figure II-20.

Pour le coefficient de réflexion IR nous avons utilisé l'expression traditionnelle en cas d'incidence normale sur un système à trois milieux séparés par des interfaces planes, i.e. "vide – ZnTeSe epitaxié – substrat GaAs" Yang *et al.* (1999) à savoir (Yu *et al.*, 2002a) :

$$R = \left| r_{vc} + (1 - r_{vc}^2) a r_{cs} \frac{1}{1 + a r_{vc} r_{cs}} \right|^2, \quad (\text{II.1})$$

où r_{vc} est le coefficient de réflectivité vide-couche, r_{cs} est le coefficient de réflectivité couche-substrat et a est la différence de phase entre deux faisceaux réfléchis consécutifs

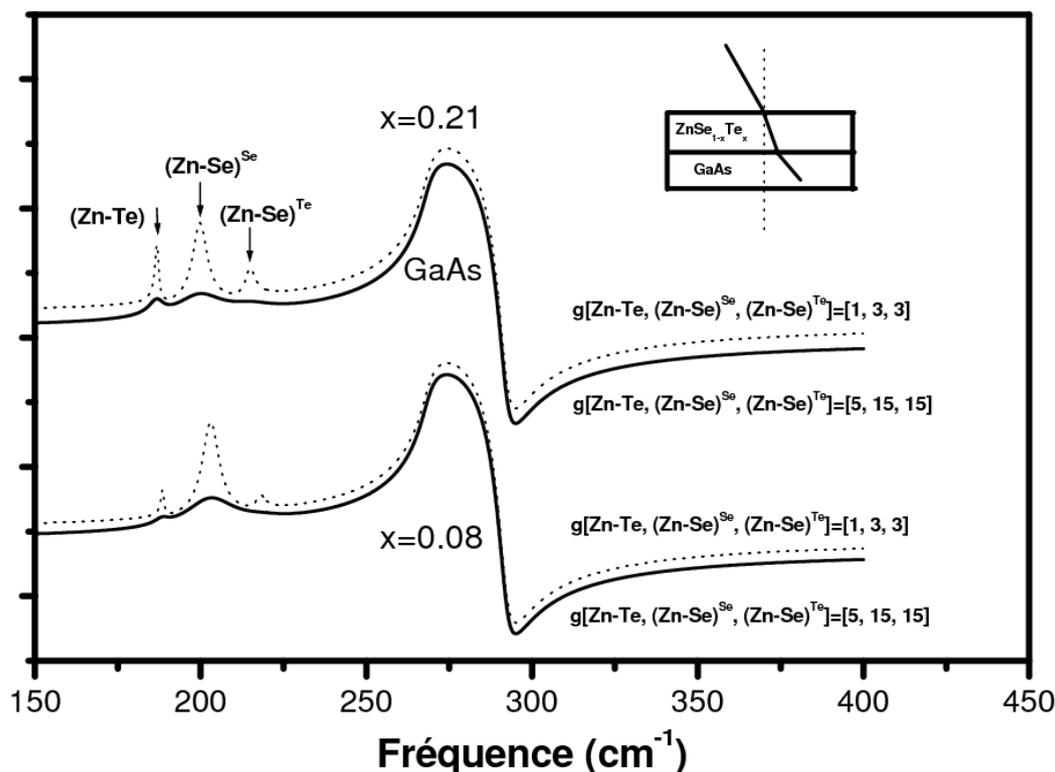


FIG. II-24 – Courbes de réflectivité infrarouge pour des couches de $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ d'épaisseur $\sim 1 \mu\text{m}$ épitaxiées sur substrat GaAs correspondant à $x=0.08$ et 0.21 calculées en utilisant le modèle de percolation pour l'alliage et l'expression traditionnelle du coefficient de réflectivité en incidence quasi-normale pour un système à trois milieux du type vide – couche – substrat (cf. texte principal). Deux jeux d'amortissement phonon (g) sont utilisés, indiqués sur la droite de la figure. Les amortissements faibles (courbes en pointillés) permettent de mieux visualiser le détail des spectres. Les amortissements élevés donnent des courbes réalistes du point de vue expérimental, que l'on pourra comparer directement aux spectres infrarouges de la fig. II-18.

dans la couche. Sous incidence normale r_{vc} , r_{cs} et a peuvent s'écrire :

$$r_{vc} = \frac{1 - n_c}{1 + n_c}, \quad r_{cs} = \frac{n_c - n_s}{n_c + n_s} \quad \text{et} \quad a = \exp\left(i \frac{2\omega d n_c}{c}\right),$$

où d est l'épaisseur de la couche, ω est la fréquence de la radiation sonde (infrarouge), c est la célérité de la lumière dans le vide et n_c les indices complexes de la couche (indice "c") et du substrat (indice "s") qui se déduisent de la fonction diélectrique (forme classique à 3-oscillateur et 1-oscillateur harmoniques pour la couche et le substrat, respectivement) selon : $n_{c,s} = \sqrt{\epsilon_{c,s}}$.

Dans nos simulations le paramètre d'amortissement par oscillateur (noté "g" en figure II-24) est indiqué sur la droite des spectres et nous ajustons l'épaisseur de couche à $1 \mu\text{m}$ ce qui permet de retrouver les intensités relatives des signaux dûs à la couche et au substrat. Là encore un rapport 1:3 est considéré entre les amortissement des oscillateurs Zn-Te et

Zn-Se, et le même amortissement est pris pour les deux oscillateurs Zn-Se. Nos simulations rendent bien compte des tendances expérimentales (comparer les figures II-18 et II-24), même si de façon générale les fréquences des modes sont légèrement sous-estimées (la différence reste inférieure à $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$, cependant, ce qui est raisonnable compte tenu de la simplicité de notre approche).

En bref, toutes les anomalies observées dans les spectres Raman et infrarouge dans l'alliages ZnTeSe trouvent une attribution naturelle dans le cadre du modèle de percolation, sur une base quantitative, et quasiment sans paramètre ajustable. Rétrospectivement, il existe bien une analogie quasi-parfaite entre les comportements phonons des alliages ZnSeTe et InGaP, ce qui donne raison à l'intuition d'Artamanov.

II.3.4 Conclusion

En résumé, en plaçant l'accent sur les modes TO – par opposition aux modes LO – comme la seule façon d'obtenir un aperçu fiable de toute la complexité du comportement phonon d'un alliage, nous avons montré que l'alliage ZnTeSe obéissait bien au modèle de percolation 1-liaison→2-mode, tout comme InGaAs et InGaP avant lui. Nous avons proposé une version à trois oscillateurs, i.e. un oscillateur pour la liaison Zn-Te et deux oscillateurs pour la liaisons Zn-Se, indépendamment soutenue par des mesures EXAFS disponibles dans la littérature. Par ailleurs, notre approche se trouve également validée par des calculs *ab initio* de phonons et de longueur de liaison réalisés sur site par A.V. Postnikov (voir annexe III).

II.4 Changement de paradigme ACV→Percolation

La représentation de percolation pour chacun des alliages InGaAs, InGaP et ZnSeTe est reproduite schématiquement dans la figure II-25. Chaque représentation est construite à partir des valeurs $(\omega_{\text{imp.}}, \Delta)$ déterminées à partir de notre ré-examen critique des données Raman et IR de l'alliage considéré et d'une estimation indépendante via le protocole *ab initio*, proposé et mis au point dans le cadre de ce mémoire (cf. le terme du chapitre I). Dans la figure II-25 seules les branches TO sont montrées, pour plus de clarté. En outre, par souci de simplicité, nous avons substitué de simples droites aux courbes MREI-renormalisées. Les jeux de paramètres $(\omega_{\text{imp.}}, \Delta)$ nécessaires à la mise en oeuvre du modèle de percolation pour chaque alliage sont reportés dans le tableau II-1. A côté des estimation obtenues directement à partir de ré-examen des spectres de vibration (Raman/infrarouge) bruts sont également reportées les valeurs calculées à partir des données EXAFS, et du protocole *ab initio*.

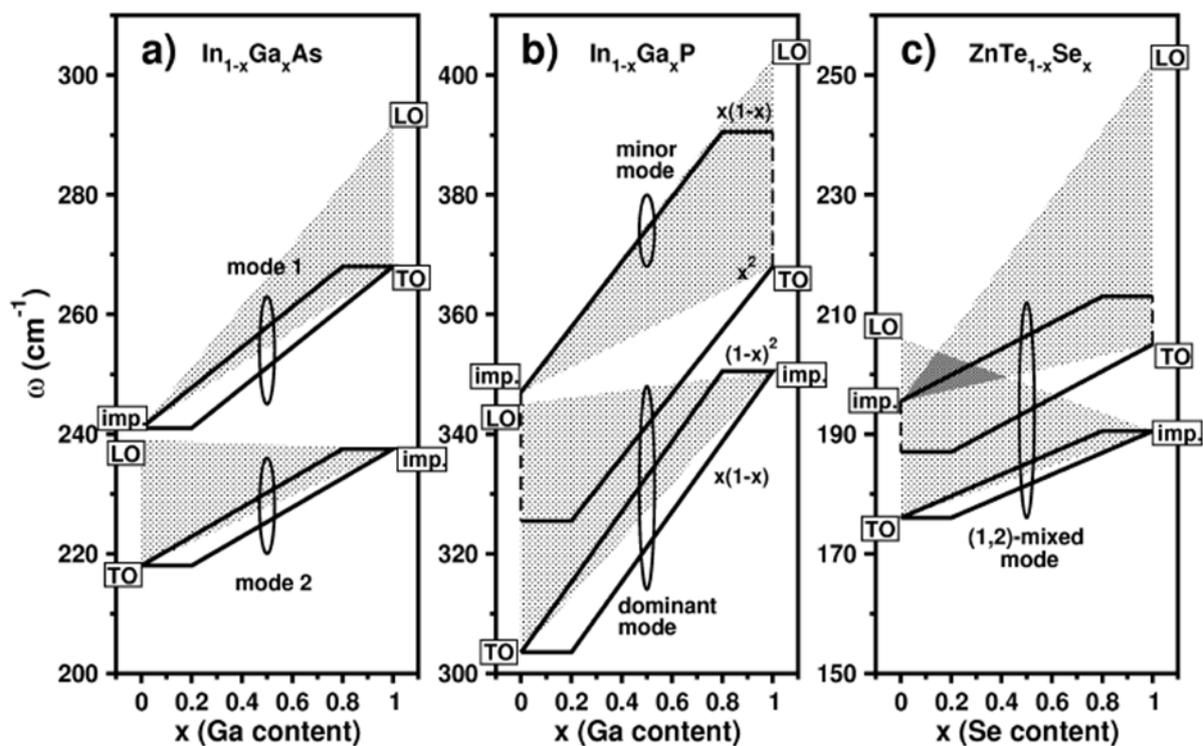


FIG. II-25 – Schémas de percolation TO (tracés épais) simplifiés pour les alliages InGaAs (a), InGaP (b) et ZnTeSe (c), construits à partir des couples de valeurs expérimentales (ω_{imp} , Δ) tirés du tableau II-1. Une comparaison directe peut être effectuée avec les schémas MREI-VCA correspondants reportés en figure 2. Les traits pointillés indiquent le commencement du comportement à 2 modes TO par liaison dès les limites diluées. La fraction générique d'oscillateur par branche TO est indiquée entre crochets sur la droite du schéma central. L'intensité des modes TO varie en rapport. Les bandes optiques TO-LO utiles pour la mise en oeuvre du critère théorique d'Elliott correspondent aux surfaces grisées.

Il y a une analogie évidente entre les trois schémas ce qui indique que la classification traditionnelle basée sur les approches MREI-ACV et ELLIOTT-APC, qui fait autorité depuis l'émergence des cristaux mixtes (années soixantes), n'a en réalité aucune raison d'être.

Maintenant, la représentation de percolation se doit d'être compatible avec cette dernière classification, ce que nous nous employons à vérifier ci-après. Les bandes TO-LO utiles à la mise en oeuvre du critère procédure d'Elliott (APC) ne se chevauchent pas dans les alliages InGa(As,P) (voir les parties hachurées des figures II-25a et II-25b), alors qu'elles se chevauchent avec l'alliage ZnSeTe (voir la partie sur-hachurée dans la figure II-25c). Ceci est compatible avec la classification d'Elliott-APC des alliages InGa(As,P) et ZnTeSe en terme des types (i) et (ii), respectivement. D'autre part la représentation de percolation est compatible avec la classification MREI-ACV. Pour s'en convaincre il suffit de regrouper les branches TO individuelles/doubles les plus proches comme nous le

TAB. II-1 – Comparaison entre les valeurs (ω_{imp} , Δ) expérimentales et théoriques – telles que déduites du protocole *ab initio* – pour les alliages $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ leaders de la classification MREI-VCA. Une notation plus explicite pour imp est AB:C, pour le mode d'impureté de C dans la matrice AB. C désigne l'écart de fréquence entre les deux modes A-C de symétrie TO dans la limite diluée en C. Pour GaP, InP, ZnSe, ZnTe et GaAs les valeurs du paramètre de Grüneisen – nécessaires au calcul de ω_{imp} – sont tirées de Trommer *et al.* (1980), et pour InAs – de Aoki *et al.* (1984).

	Δ_{B} (Å)	Δ_{C} (Å)	AC:B (cm^{-1})	AB:C (cm^{-1})	Δ_{B} (cm^{-1})	Δ_{C} (cm^{-1})
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$						
Raman/IR :			$\sim 237^c$	$\sim 241^c$	$\sim 0^c$	$\sim 0^c$
EXAFS :	2.672 ^a –2.588	2.672–2.588 ^a	~ 241	~ 250	–	–
<i>Ab initio</i> :	2.637–2.584	2.637–2.584	~ 241	~ 250	–	–
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$						
Raman/IR :			$\sim 350^c$	$\sim 347^c$	~ 22	~ 0
<i>Ab initio</i> :	2.540–2.485	2.540–2.485	~ 330	~ 350	~ 28	~ 0
$\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$						
Raman/IR :			~ 189	~ 195	$\sim 8^a$	$\sim 0^a$
EXAFS :	2.643–2.600 ^b	2.643–2.600 ^b	~ 191	~ 196	–	–
<i>Ab initio</i> :	2.630–2.545	2.630–2.545	~ 203	~ 200	~ 6	~ 0

^aMikkelsen and Boyce (1982); ^bPellicer-Porres *et al.* (2004); ^cPagès *et al.* (2006a).

montrons schématiquement avec de simple ovales au sein de la figure II-25. La terminologie habituelle en termes de modes séparés [type (i), figure II-25a], mode dominant plus mode mineur [type (iii), figure II-25b] et mode mixte [(type (ii), figure II-25c)] apparaît alors tout naturellement. A noter que dans la représentation de percolation les branches TO individuelles restent quasi parallèles, comme l'on peut idéalement s'y attendre à partir de considération simples portant sur les longueurs de liaison des impuretés rapportées à celles des matériaux parents (cf chap. I section I.4.4). Rappelons que le schéma MREI ne parvenait pas à satisfaire cette condition élémentaire.

Une raison probable pour laquelle de simples différences de détail entre les comportements phonon des alliages InGaAs, InGaP et ZnSeTe ont pu être (mé)prises pour des différences de principe, repose vraisemblablement sur l'hypothèse implicite, mais fautive, que les modes TO et LO se comportent de la même façon dans un alliage. Nous avons déjà souligné que dans la symétrie LO se produit un fort couplage entre les mode, individuels via le champ macroscopique E (c'est inhérent à la symétrie dans les matériaux polaires).

La tendance est particulièrement prononcée entre les modes LO qui proviennent de la même double branche, i.e. relatifs à la même liaison tout simplement parce que ceux-ci sont très voisins, en général, si bien que la condition de quasi-résonance préalablement requise à tout phénomène de couplage se trouve tout naturellement remplie. Le résultat est que le comportement 1-liaison→2-mode accessible via la symétrie TO, et encourageant une description à l'échelle *mésoscopique* basée sur le concept de percolation, n'est tout simplement pas visible en symétrie LO. L'apparence est un comportement LO de type 1-liaison→1-mode, débouchant sur une description moins fine, à l'échelle macroscopique, de type MREI-ACV. Du fait de cette différence de nature entre les modes TO (mécanique) et LO (mécanique + électrique), notre sentiment est que toute tentative de compréhension des modes TO et LO d'un alliage à partir d'une même base intuitive est tout simplement vouée à l'échec.

En principe le comportement de type 1-liaison→2-phonon que nous avançons pour la dynamique de réseau (TO) doit pouvoir se transposer directement en un comportement de même type 1-liaison→2-longueurs au niveau de la distributions des longueurs de liaison dans l'espace réel (nous avons déjà souligné l'analogie directe entre constante de force et longueur de liaison). Il suffit de reprendre le schéma phonon générique de la figure I-14 et d'inverser l'axe des ordonnées en faisant pointer les longueurs de liaison vers le bas de la feuille. La singularité de longueur de liaison au seuil de percolation, telle qu'elle a pu être détectée par Bellaïche *et al.* au moyen de calculs *ab initio*, trouve alors une explication naturelle, elle est tout simplement explicite dans le schéma de percolation. De même, l'asymétrie remarquable de chaque distribution de longueurs de liaisons qui change de signe à la stochiométrie, mise en évidence par *ab initio* dans GaInP par Silverman *et al.* (cf. figure I-13), est toute contenue dans le jeu de population des deux oscillateurs au sein de chaque double-branche. Il reste maintenant à aborder la question de l'ordre spontané de type CuPt, (cf. Introduction).

D'un point de vue fondamental l'unification de la classification phonon dans les alliages révèle que les spectroscopies vibrationnelles, largement utilisées à travers différents champs de la physique et de la chimie des matériaux, sondent naturellement – sans contact, et de façon non destructive, – le désordre d'alliage à cette échelle inhabituelle qu'est le *mésoscopique*. Nous n'avons pas connaissance d'une autre technique expérimentale, qui opère à cette échelle de taille. Certainement, des mesures de conductivité dans les mélanges conducteur–isolant sont discutées à l'échelle mesoscopique, mais là un seul marqueur, macroscopique, est disponible pour le composite, i.e. la conductivité, donc, et il s'agit d'étudier la forme singulière que prend la dépendance de ce marqueur en fonction de la composition d'alliage. La plupart du temps l'analyse porte sur la gamme sensible de composition située au voisinage du seuil de percolation du conducteur. Avec les spec-

troscopies vibrationnelles, nous disposons d'un marqueur propre pour chaque région du composite (le mode TO) qui peut être suivi individuellement d'un bout à l'autre de la gamme de composition.

En particulier, ceci offre une perspective attrayante pour l'étude des effets d'auto-organisation (ordre spontané) à longue distance dans les alliages semi-conducteurs, qu'il s'agisse de ségrégation locale ou d'anti-ségrégation, ce que nous nous proposons d'explorer dans le prochain chapitre.

Chapitre III

Le modèle de percolation : un regard
inédit sur l'ordre spontané

III.1 Introduction

Nous avons déjà dit que depuis les mesures pionnières d'EXAFS réalisées par Mikkelsen and Boyce (1982, 1983) sur l'alliage représentatif (Ga,In)As il est couramment admis que dans les alliages aléatoires semi-conducteurs à symétrie zincblende $AB_{1-x}C_x$, où A désigne indifféremment l'espèce cationique ou anionique, les liaisons A-B et A-C tendent à garder leurs longueurs naturelles (L) telles qu'elles se trouvent dans les matériaux parents, et, ce quelle que soit la composition d'alliage. Ceci correspond éventuellement à un comportement 1-liaison \rightarrow 1-longueur (L) de la distribution de longueur de liaison. Simplement, de petites adaptations ont lieu du fait de la nécessité de s'inscrire dans un réseau qui tend à se dilater ou à se contracter lorsque la composition d'alliage varie. Une telle vision de la relaxation, rappelons-le, amène naturellement une description de la relaxation dans le cristal à l'échelle macroscopique selon l'approximation dite du cristal virtuel (ACV). Là, les liaisons de même espèce se voient toutes immergées dans un même continuum à propriétés physiques moyennées selon la composition d'alliage. Insistons à nouveau sur le fait que cette représentation 1-liaison \rightarrow 1-mode est particulièrement problématique lorsque l'on s'intéresse à la discussion de l'OS dans les alliages. Nous avons déjà présenté sommairement ces considérations en introduction de ce mémoire, mais revenons-y plus en détail ici.

D'abord, (i) le schéma 1-liaison \rightarrow 1- L implique qu'à une composition donnée x , la longueur de liaison ne dépend pas de l'environnement local. En conséquence, aucun avantage, c'est-à-dire aucune minimisation de l'énergie de tension locale créée dans le cristal du fait de la différence des longueurs de liaisons constituantes, (A-B, A-C) ne peut être attendue si la substitution $B \leftrightarrow C$ n'est pas purement aléatoire. Ensuite, (ii) le mécanisme d'OS tel qu'il est habituellement observé à la stoechiométrie ($x=0.5$, alliage noté A_2BC) sous la forme d'un empilement de type CuPt (cf. Introduction) – est contre-intuitif si l'on s'en tient au schéma 1-liaison \rightarrow 1- L .

Pour revenir sur le constat déjà fait en l'Introduction de ce mémoire, si l'on part de la description traditionnelle 1-liaison \rightarrow 1- L de la relaxation des alliages aléatoires, il ne nous est pas possible de comprendre intuitivement ni (i) en quoi l'ordre spontané peut être avantageux pour le cristal, ni (ii) pourquoi l'OS prend spécifiquement la forme de ségrégation locale des espèces B et de C dans des plans alternés (avec, entre eux, le plan d'invariants). Aussi, à l'heure actuelle la communauté scientifique s'accorde à privilégier un mécanisme extrinsèque, dépendant des conditions de croissance à la surface (Gomyo *et al.*, 1994).

Sans aucun doute, les conditions de croissance jouent un rôle important. Pour un bref état des lieux, nous nous focalisons sur l'alliage $GaInP_2$ qui a été largement étudié dans

la littérature, à la fois expérimentalement et théoriquement. Nous renvoyons le lecteur à l'ouvrage de référence édité par Mascarenhas *et al.* (2002) pour une étude exhaustive. En premier lieu, il a été établi que le taux de croissance, la température de croissance, et également le rapport III-V influencent le degré d'OS CuPt du type le plus fréquent (CuPt-B, correspondant aux direction d'organisation $[\bar{1}11]$ et $[1\bar{1}1]$, c'est-à-dire la *valeur* de η elle-même (Alsina *et al.*, 1996, et Refs. citées). En outre, il a été montré qu'une désorientation du substrat de quelques degrés seulement peut imposer un ordre important (Alsina *et al.*, 1996; Hassine *et al.*, 1996). Par ailleurs, des calculs *ab initio* effectués par Zhang *et al.* (1995) indiquent que selon l'orientation des dimères de phosphore à la surface lors du processus de croissance, la *nature* de l'ordre peut basculer de la forme standard CuPt-B à la forme beaucoup moins fréquente dite type CuPt-A (correspondant à la formation d'un super-réseau mono-couche selon l'une ou l'autre des directions cristallines $[111]$ et $[\bar{1}\bar{1}1]$), ou même peut prendre la forme d'un ordre à triple période. Expérimentalement ce dernier effet a été mis en évidence par Gomyo *et al.* (1994). Le mécanisme sous-jacent serait purement surfacique : en substance, l'ordre résulterait d'une sélectivité des sites (Ga, In) préférentiels réduisant à leur minimum les contraintes sous-surfacique induites par les dimères de phosphore déposés à la surface durant le processus de croissance (Zhang *et al.*, 1995). Ceci a conduit à l'idée d'influencer l'ordre en volume des alliages III-V en sélectionnant des atomes d'impuretés spécifiques susceptibles de rester en surface de l'alliage pendant son dépôt. A l'heure actuelle une partie de la communauté s'intéresse justement à la question de savoir si de tels atomes, appelés surfactants, pourraient stimuler ou même bloquer la tendance naturelle de l'alliage à développer l'OS CuPt (Chakrabarti and Kunc, 2005).

Cependant, en se basant sur un effet extrinsèque, nous avons déjà dit que l'on ne peut pas expliquer pourquoi l'OS CuPt ne se développe jamais dans AlGaAs spécifiquement, où le contraste entre les longueurs de liaisons est exceptionnellement faible ($\Delta a/a \sim 1.5\%$). En fait, AlGaAs constituerait la seule exception à l'OS CuPt-B parmi les III-V.

Un autre constat remarquable, est la limite apparente que la nature semble imposer à l'OS CuPt-B. En effet la valeur la plus élevée de paramètre d'ordre jamais observée pour GaInP₂ est $\eta \sim 0.5$ (voir ci-après pour plus de détail). Plus généralement, nous n'avons pas connaissance qu'une valeur plus élevée de η ait jamais pu être atteinte avec un autre alliage. A noter que l'idée d'une limite intrinsèque à l'OS CuPt n'a jamais été avancée par le passé, pour autant que nous le sachions, et les théoriciens continuent d'encourager les professionnels de la croissance pour atteindre des valeurs de η proches de l'unité (Ozoliņš and Zunger, 1998).

Bien entendu, le degré d'ordre CuPt peut être choisi librement dans un calcul. Justement, Zhang *et al.* (1995), à partir d'une série de relaxation réalisées à partir de super-

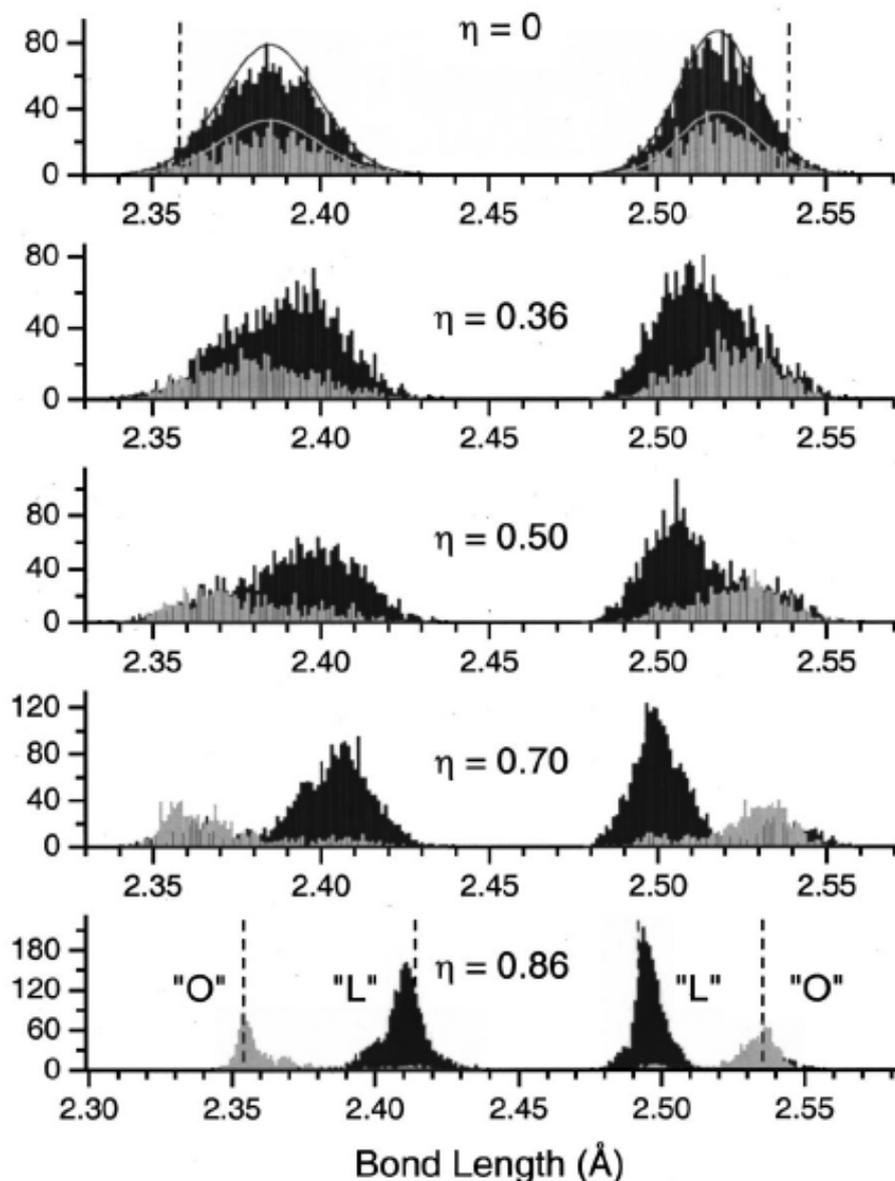


FIG. III-1 – Calcul par Zhang *et al.* (1995) de l'histogramme de la distribution de longueurs de liaison dans l'alliage InGaP_2 partiellement ordonné pour les valeurs du paramètre d'ordre CuPt $\eta=0, 0.36, 0.50, 0.70$ et 0.86 . Les courbes noires concernent les liaisons dans le plan du super-réseau. Les courbes grises concernent les liaisons selon la direction du super-réseau. Les droites en pointillés indiquent les longueurs de liaison Ga-P et In-P dans les matériaux purs (au niveau des courbes à $\eta = 0$) et pour l'ordre CuPt parfait ($\eta = 1$, montrées au niveau des courbes à $\eta=0.86$). On peut noter avec les auteurs le fort recouvrement des distributions noire et grisé jusqu'à $\eta \sim 0.5$.

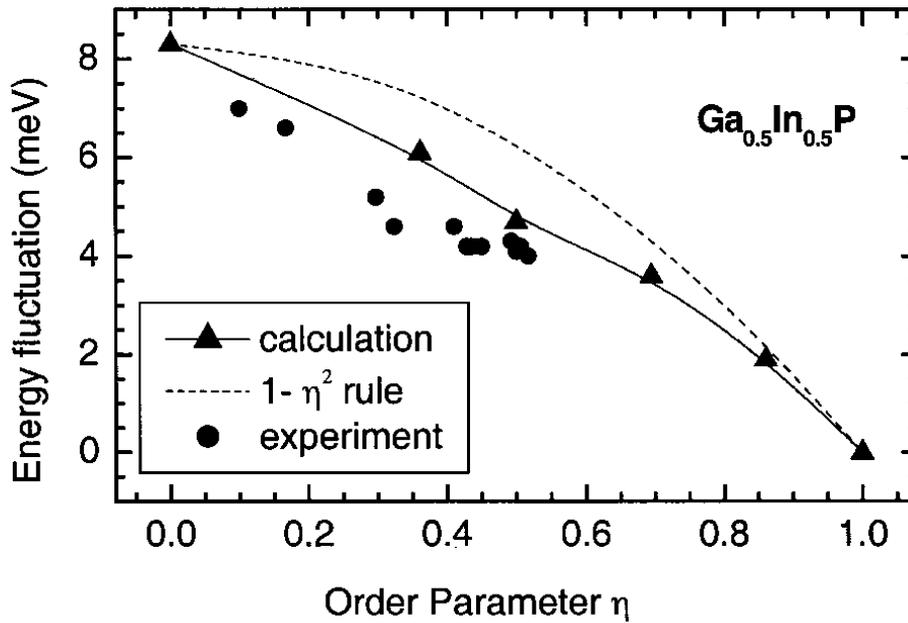


FIG. III-2 – Calcul (triangles noirs) par Zhang *et al.* (1995) de la fluctuation de l'énergie de bande interdite de l'alliage InGaP_2 en fonction de η , le paramètre d'ordre CuPt. La ligne pleine est un simple guide. Le tracé en pointillé se rapporte à une simple dépendance de type η^2 , à titre indicatif. Les valeurs expérimentales de photoluminescence basse température tirées de travaux de Zhang *et al.* (2000) sont ajoutées pour comparaison. On peut noter qu'il n'existe aucune donnée expérimentale au-delà de $\eta \sim 0.5$.

cellules de grandes tailles (via des méthodes basées sur des potentiels), en prenant la moyenne sur plusieurs configurations atomiques à chaque valeur de η , pointent une singularité dans la dépendance de la distribution de longueurs des liaisons des espèces Ga-P et In-P au voisinage de $\eta \sim 0.5$. La singularité en question tient à ce qu'une séparation nette entre les liaisons hors-plan (111) et dans-le-plan (111) n'apparaît qu'au-delà $\eta \sim 0.5$, comme il est visible dans la figure de Zhang *et al.* (1995) reportée en figure III-1 ci-dessous.

Les auteurs prennent soin de noter que cette singularité correspond sensiblement à la valeur de η limite que l'on peut atteindre expérimentalement. A titre d'exemple, nous reportons en figure III-2 la loi empirique de variation du gap de GaInP_2 en fonction du taux d'OS, observée par Zhang *et al.* Il est frappant que les données expérimentales s'accumulent au voisinage de la valeur $\eta \sim 0.5$, sans pouvoir la dépasser. Cependant Zhang *et al.* n'ont pu formaliser ce qui exactement rendait hors d'atteinte les valeurs de η supérieures à 0.5. La singularité est observée dans le cristal en masse, ce qui suggère fortement que la limite de l'ordre CPSO à $\eta \sim 0.5$ est intrinsèque et tient à la nature de la relaxation dans le volume du cristal. Toute considération relative à la croissance où à la surface du cristal est exclue ici.

Un mécanisme intrinsèque

Tout ceci appelle fortement à repenser le scénario de l'OS en terme d'un effet purement intrinsèque reposant sur le contraste des longueurs de liaison (c'est lui qui est à l'origine de la relaxation du réseau). Cependant, pour cela il faut disposer d'une description de la relaxation de réseau des alliages aléatoires plus fine que celle offerte par la description traditionnelle de type 1-liaison→1-mode de type ACV opérant à l'échelle *macroscopique*. Justement, dans le chapitre précédent, nous avons montré que tous les alliages aléatoires $AB_{1-x}C_x$, représentatifs de chaque classe de comportement dans la classification des spectres de vibration (Raman/IR) obéissent en fait à un comportement 1-liaison→2-mode qui semble, donc, universel (Pagès *et al.*, 2004). Rappelons que le mécanisme microscopique responsable de ce comportement a pu être identifié via des calculs *ab initio*/atomistiques menés par A.V. Postnikov comme la différence de longueur de liaison (L) selon que les liaisons sont localisées dans la région de type AB ou dans la région de type AC, ces deux régions résultant de fluctuations normales de la composition d'alliage à l'échelle locale. Rappelons que la différence de longueur de liaison typique est de l'ordre de $\sim 1\%$ (Postnikov *et al.*).

A la source du comportement 1-liaison→2-TO dans l'espace réciproque il y a donc un comportement du type 1-liaison→2- L dans l'espace réel. En faisant ce parallèle il ne faut pas oublier que pour une liaison donnée, la discussion des données vibrationnelles dans le cadre du modèle de percolation indique que la longueur de liaison est plus (moins) élevée à l'intérieur de la région hôte se rapportant au matériau parent possédant le plus petit (grand) paramètre de maille. Cette tendance, qui se veut générale, ressort également de calculs *ab initio* réalisés par Silverman *et al.* (1995) dans GaInP. L'effet sur les fréquences TO est opposé.

Clairement, la représentation de percolation 1-liaison→2-mode (TO, L) à l'échelle *mésoscopique* de la *dynamique/relaxation* du réseau dans un alliage aléatoire offre une perspective plus attrayante que la représentation traditionnelle MREI-VCA 1-liaison→1-mode (TO, L) pour la discussion intuitive des points (i) et (ii) ci-dessus relatifs à l'OS CuPt-B.

On peut aisément concevoir, intuitivement, que l'existence de deux longueurs de liaison (L) par espèce au sein d'un alliage aléatoire $A_{1-x}B_xC$ ($\eta = 0$) n'est pas optimale vis à vis de la stabilité de la structure cristalline. Une minimisation de l'énergie élastique locale, et par voie de conséquence une plus grande stabilité cristalline, doivent pouvoir être obtenues en réduisant la diversité de la distribution de longueurs de liaison dans le sens de la sélection de la longueur de liaison unique par espèce qui minimise le contraste entre la liaison longue – disons A-B par exemple – et la liaison courte, i.e. A-C donc. D'après

ce qui précède la solution optimale correspondrait ici à la coexistence dans l'alliage de la plus courte des liaisons longues A-B, donc issue de la région de type AB, et de la plus longue des liaisons courtes A-C, donc issue de la région de type AC. Ce processus simple, expliquerait en quoi l'OS pourrait être avantageux pour le cristal – en référence au point (i). A la fin du processus d'OS il ne devrait plus rester, idéalement, dans le cristal que les deux dernières espèces sus-mentionnées.

Une question intéressante, dès lors – en référence au point (ii) – est quel(s) serai(en)t le(s) arrangement(s) atomique(s) local(aux) qui favorisai(en)t le mieux cette tendance? Apparemment celui/ceux conduisant à une séparation de phase locale. C'est en effet la condition *sine qua non* pour confiner les liaisons A-B et A-C, dans les régions de type AB et de type AC, respectivement. En principe, n'importe quel mécanisme de ségrégation locale devrait convenir. Maintenant, si l'on part d'une situation où les espèces A-B et A-C sont représentées à hauteur de la composition d'alliage ($\eta=0$) dans chaque plan de substitution (111), certainement le moyen le plus simple/immédiat de construire la ségrégation locale des espèces B et C est-il l'échange massif $B \leftrightarrow C$ entre plans adjacents de substitution (111). Cela mènerait à un enrichissement alterné de ces plans en espèces B et C à travers tout le cristal. Dans le système représentatif A_2BC , où le désordre d'alliage est maximal ceci résulterait en l'apparition spontanée d'un ordre à longue portée se manifestant sous la forme d'un super-réseau $B_{0.5(1-\eta)}C_{0.5(1+\eta)}A/B_{0.5(1+\eta)}C_{0.5(1-\eta)}A$ le long de la direction [111] du cristal (OS CuPt-B).

Ainsi, en partant d'un comportement de type 1-liaison \rightarrow 2-mode (TO, L) pour un alliage aléatoire $AB_{1-x}C_x$ ($\eta = 0$), il devient possible d'imaginer un mécanisme *intrinsèque* à l'OS CuPt, en réponse à la question (i), et aussi l'on est en mesure d'apporter une réponse intuitive à la question (ii). à revoir pourquoi l'OS doit amener la ségrégation locale des espèces B et C dans des plans de substitution alternés.

Transposée aux spectres de vibration, la ségrégation locale décrite ci-avant devrait amener un renforcement des modes TO_{A-C}^C et TO_{A-B}^B au détriment des modes TO_{A-C}^B et TO_{A-B}^C dans les spectres de vibration (Raman/IR), respectivement. Le mécanisme de principe est illustré schématiquement à l'aide des deux flèches courbes antagonistes dans la figure III-3 ci-dessus, qui représente le comportement vibrationnel générique de percolation pour les alliages pionniers de chalcogènes de (Zn,Be), à partir desquels le modèle de percolation a été originellement développé. Dans ce qui suit nous allons éprouver ce nouveau mécanisme pour tenter d'apporter des éléments de réponse à des problèmes généraux – d'ordre fondamental – qui peuvent se poser en liaison avec l'ordre spontané dans les alliages semi-conducteurs.

Nous nous intéressons en premier lieu à $GaInP_2$, i.e. le système 'leader' pour l'étude de l'ordre spontané CuPt par voie vibrationnelle. Dans un second temps, nous tenterons

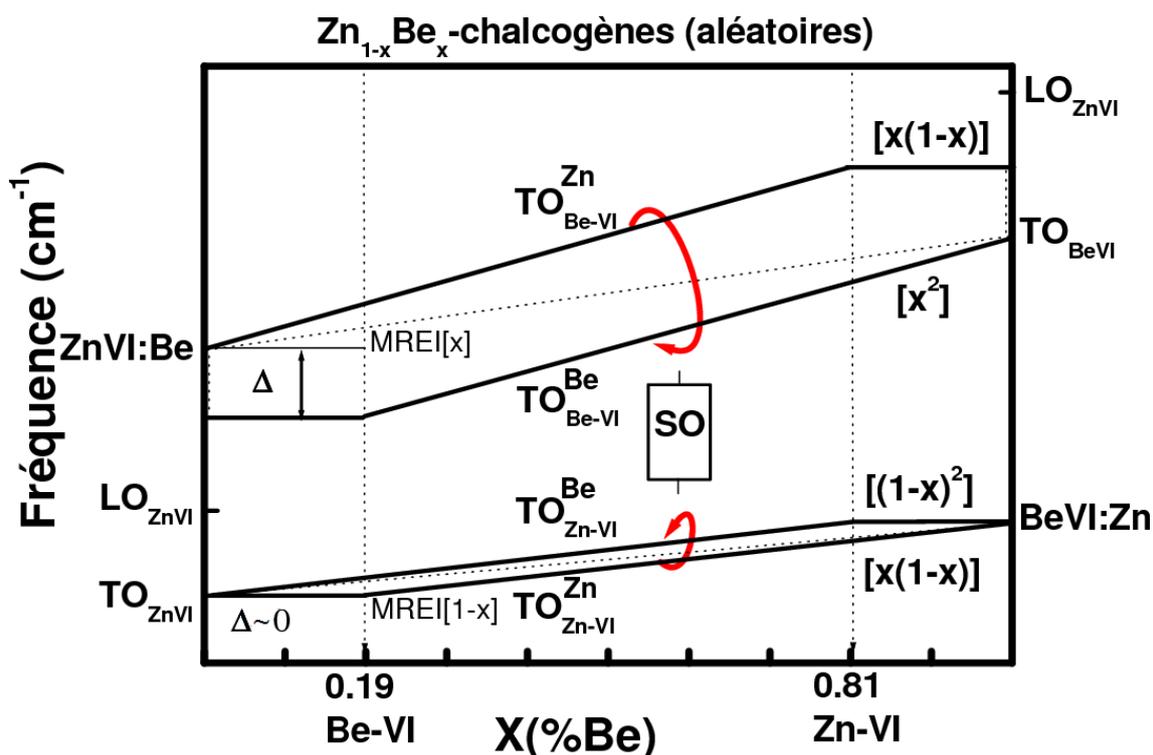


FIG. III-3 – Schéma de principe du comportement de percolation 1-liaison→2-TO pour les chalcogènes de (Zn,Be) aléatoires, avec les notations habituelles. Les courbes MREI-VCA correspondantes sont reportées en pointillés, pour comparaison. Les flèches courbées antagonistes correspondent à notre proposition d'un mécanisme intrinsèque à l'origine d'une organisation spontanée amenant une ségrégation locale des espèces de substitution, de type CuPt.

de montrer avec (Zn,Be)Se lui-même que les études vibrationnelles de l'OS peuvent être avantageusement étendues en dehors du lieu privilégié/consacré qu'est la stoechiométrie ($x \sim 0.5$), vers les gammes intermédiaires de composition. Nous pousserons enfin la logique jusqu'aux limites diluées où nous attend l'alliage à la mode (Ga,In)(As,N) ($N \sim 2\%$, $In \sim 8\%$), avec à la clef un effet d'OS tout à fait remarquable.

III.2 OS à la stoechiométrie (ségrégation) : GaInP₂

Dans leur très grande majorité, les études Raman portant sur l'apparition de l'OS dans GaInP₂, ont été menées en symétrie LO, qui – nous l'avons déjà souligné – ne nous semble pas appropriée, de manière générale, pour la compréhension de la nature du comportement phonon d'un alliage, même aléatoire (pour plus de détail, se reporter au terme du chapitre II de ce mémoire). Dans les spectres Raman (LO), l'indicateur le plus fiable d'OS semble être l'apparition du phonon acoustique longitudinal replié (folded longitudinal acoustical, FLA à 205 cm^{-1} dans GaInP₂), théoriquement interdit pour un système aléatoire (Hanna *et al.*, 2000). Malheureusement, il ne semble pas qu'il existe une corrélation claire entre

l'intensité de ce mode et le degré d'ordre η . A titre d'exemple, dans le cas de GaInP₂ une apparition claire du mode, FLA n'est observée qu'à partir du degré d'ordre $\eta \sim 0.3$, et l'intensité du mode reste ensuite quasi-constante pour les valeurs de η plus élevées, jusqu'à la limite expérimentale ($\eta \sim 0.5$), comme on peut le vérifier sur la figure III-4 – partie droite). En ce qui concerne les modes permis, – i.e. les modes optiques de centre de zone, la sensibilité à l'OS est beaucoup moins grande. En l'occurrence elle se manifeste sous la forme d'une tendance légère, mais claire et systématique, au renforcement du mode mineur LO^{int} au détriment du mode dominant LO⁺. Les spectres Raman obtenus par Alsina *et al.* reportés en Fig. III-4, partie droite, sont très explicites. Nous avons ajouté à la figure notre attribution des modes LO, tel qu'il a été discuté en chapitre II, et également les grandeurs a et b pour mieux visualiser le rapport 'vallée à pic' a/b . A notre connaissance, jusqu'à ce jour, aucune explication du comportement du rapport a/b en fonction du taux

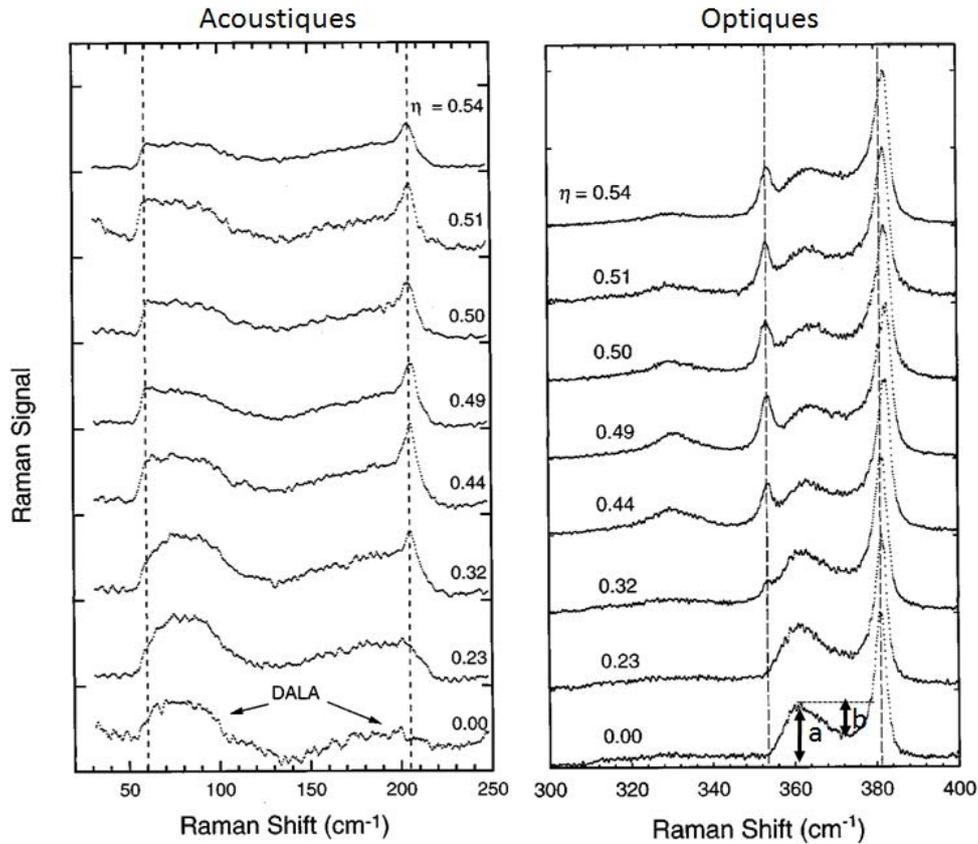


FIG. III-4 – Spectres Raman de symétrie LO enregistrés par Cheong *et al.* (1997b) avec l'alliage InGaP₂ dans les gammes spectrales des modes acoustiques (insert gauche) et des modes optiques (insert droit). Des pics supplémentaires à 60, 205 et 354 cm⁻¹ apparaissent dans les échantillons les plus ordonnés. En ce qui concerne les structures déjà présentes, on notera que le rapport 'vallée-à-pic' b/a , schématiquement représenté dans l'insert droit, diminue lorsque le paramètre d'ordre η augmente.

d'ordre η n'avait été proposée dans la littérature.

Approche vibrationnelle

Si l'on se focalise sur la liaison courte Ga-P, i.e. qui porte en général le doublet vibrationnel le mieux résolu, notre vision des choses, donc, est que l'ordre spontané se produit afin de favoriser l'espèce Ga-P la plus longue, pour réduire le contraste avec la liaison In-P (voir notre proposition de mécanisme intrinsèque à l'OS, en introduction de ce chapitre). Avec l'augmentation du taux d'OS nous nous attendons donc, à ce que la topologie des espèces de substitutions (Ga,In) devienne de plus en plus proche de celle caractérisant la région de type Ga-P ce qui, au niveau vibrationnel, devrait se traduire par le renforcement du mode $TO_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ au détriment du mode $TO_{\text{Ga-P}}^{\text{In}}$, en particulier (un effet similaire est attendu pour le doublet In-P, mais dans les spectres, celui-ci est mal résolu - $\Delta \sim 0$). Que nous disent à ce sujet les données expérimentales/théoriques disponibles dans la littérature? Nous notons que la résonance associée au mode mineur $TO_{\text{Ga-P}}^{\text{In}}$ est profonde dans les spectres infrarouge de transmission obtenus par Alsina *et al.* (1999), à partir d'un échantillon de GaInP₂ nominalemeent aléatoire, alors que la même résonance est à peine marquée pour un alliage GaInP₂ ordonné. Les spectres en question obtenus par Alsina *et al.* sont reportés en figures III-5, respectivement, pour une meilleure appréciation. Il semble donc bien que le mode haute fréquence dit mineur soit "victime" de l'OS. Ozoliņš and Zunger (1998) arrivent à la même conclusion à partir de calculs *ab initio*. Enfin, Mestres *et al.* (1996) observent dans leurs spectres Raman enregistrés en symétrie TO que le mode dominant ($TO_{\text{In-P}} + TO_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$) à basse fréquence est renforcé et s'affine avec l'augmentation de l'OS comme l'on peut s'y attendre s'il y a renforcement progressif de la composante $TO_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$. Les spectres en question sont reportés en figure III-6 ci-dessous.

Appelons η' ($0 < \eta' < 1$) la fraction de liaisons Ga-P 'courtes' qui sont devenues 'longues' du fait de l'OS. Dans ce qui suit nous calculons la section efficace Raman des modes TO et LO à partir de notre modèle de percolation en augmentant progressivement le paramètre η' jusqu'à ce que nous obtenions un bon accord avec les spectres de vibration expérimentaux pour des films GaInP₂ disponibles dans la littérature. Il faut bien réaliser que ces films montrent tous un taux d'ordre spontané non négligeable, caractérisé par des valeurs du paramètre d'ordre η dans la gamme $\sim 0.1 - 0.5$. Pour bien faire la différence avec η' rappelons que le paramètre d'ordre η mesure la déviation moyenne par rapport à une représentation équitable des espèces substituantes dans les plans (111). Les valeurs extrêmes correspondent à la substitution aléatoire ($\eta=0$) et à une structure type CuPt complètement ordonnée ($\eta=1$) c'est-à-dire à l'alternance de plans de substitution tout-Ga et tout-In, selon la direction [111]. A l'heure actuelle nous n'avons pas encore établie de

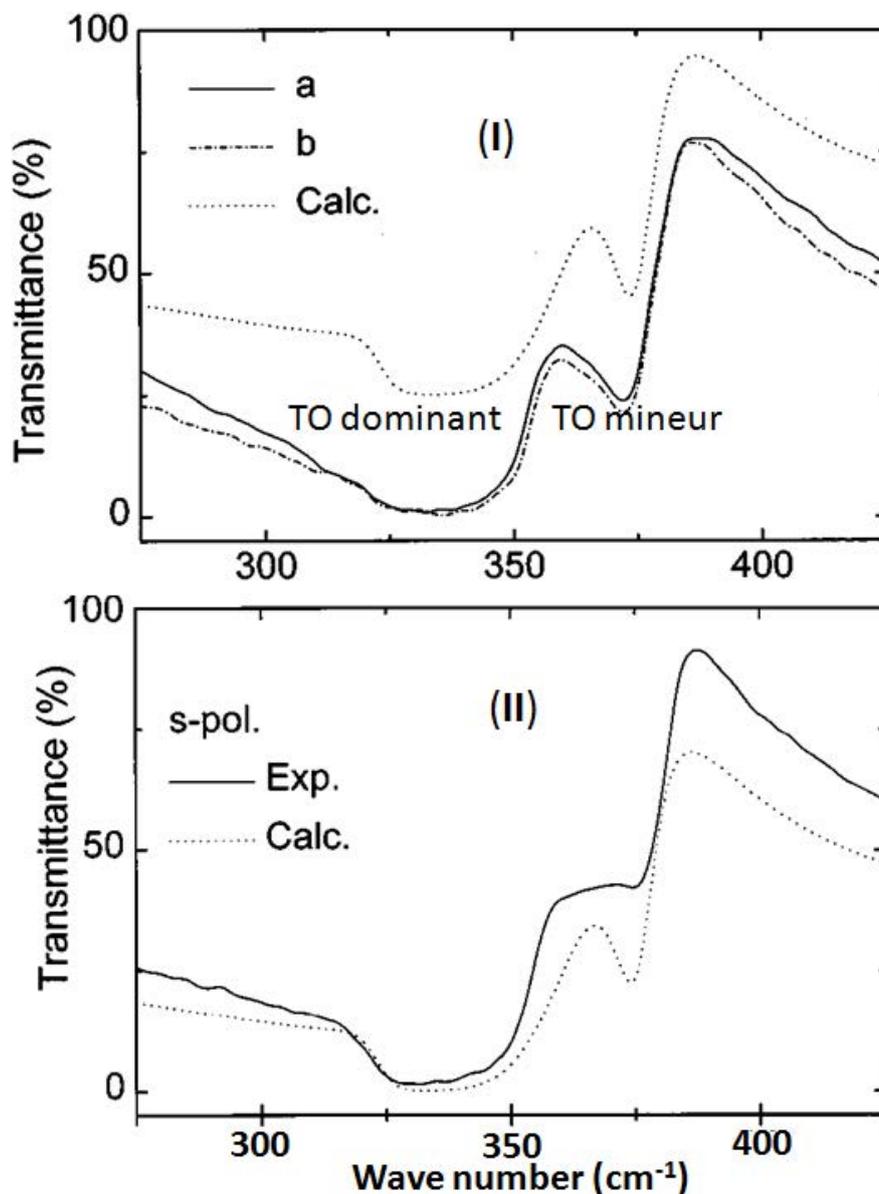


FIG. III-5 – Spectres de transmission infrarouges obtenus par Alsina *et al.* (1999) pour une incidence quasi-normale sur un échantillon InGaP_2 quasi-désordonné (I) : $\eta \sim 0$ et un échantillon de InGaP_2 ordonné (II) : $\eta \sim 0.5$. Les tracés plein et tirets sont des spectres expérimentaux correspondant à deux directions perpendiculaires de polarisation pour le rayonnement transmis. La courbe en pointillé est théorique.

corrélation autre que qualitative – entre η et η' .

Pour une comparaison directe avec les données expérimentales, nous prenons une largeur à mi-hauteur réaliste de 10 cm^{-1} et un écart en fréquence entre les modes $\text{TO}_{\text{In-P}}$ et $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{Ga}}$ réduit à 4 cm^{-1} conforme à celui obtenu par Ozoliņš and Zunger (1998) par voie *ab initio* (voir figure II-7), c'est-à-dire à peu près la moitié de notre prédiction via le modèle de percolation. La fréquence médiane quant à elle reste inchangée. Incidemment, cette différence de quelques cm^{-1} à la stoechiométrie entre les calculs *ab initio* et notre modèle

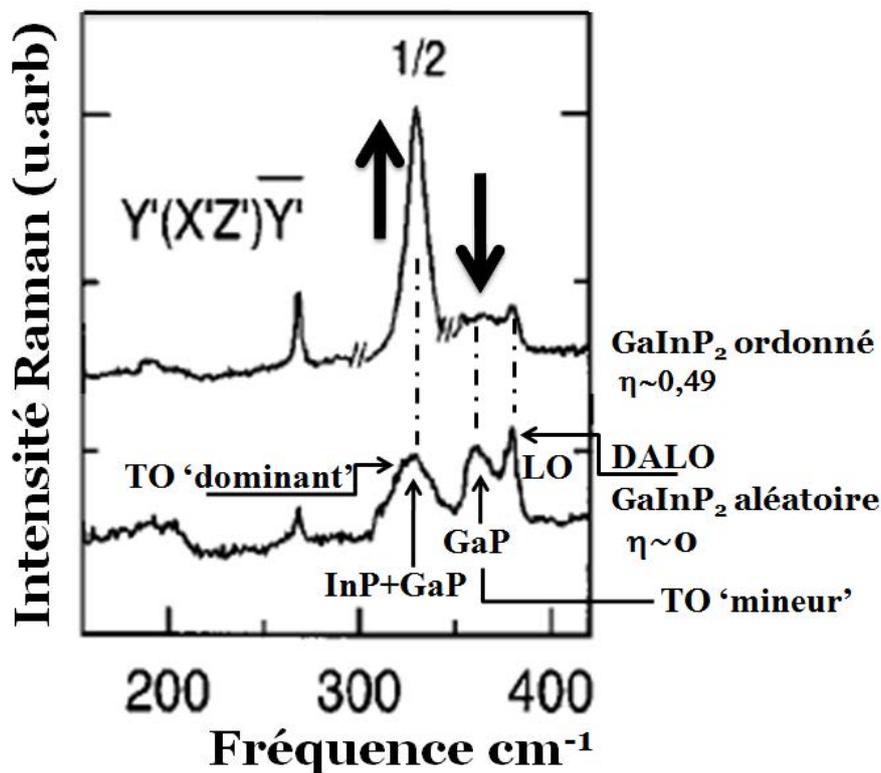


FIG. III-6 – Spectres Raman de symétrie TO obtenus par Mestres *et al.* (1996) avec un échantillon de InGaP₂ nominale désordonné [spectre extrait de la Fig. 2 de Mestres *et al.* (1996)] et un échantillon de InGaP₂ ordonné représentatif [spectre extrait de la Fig. 3 de Mestres *et al.* (1996)]. Les modes TO sont désignés par leur appellation courante, en termes de mode ‘dominant’ et de mode ‘mineur’. L’appellation DALO indique un mode LO théoriquement interdit, ‘activé par le désordre d’alliage’. L’effet de l’ordre CuPt sur les modes TO est schématiquement indiqué par les flèches verticales.

phénoménologique est minimale si l’on considère que ce dernier est entièrement construit à partir de trois paramètres ajustables seulement, eux-mêmes définis dans les limites diluées (la valeur de Δ , pour l’écart en fréquence des phonons Ga-P, et les fréquences des modes d’impuretés GaP:In et InP:Ga), i.e. loin de la stoechiométrie où a lieu notre étude.

Les spectres (TO, LO) ainsi calculés relatifs à l’alliage GaInP₂ aléatoire ($\eta' = \eta = 0$), sont présentés en figure III-7 (a), pour référence. Les spectres calculés qui montrent le meilleur accord avec les spectres expérimentaux disponibles dans la littérature pour GaInP₂ ordonné correspondent à $\eta' \sim 0,7$ typiquement. Ces derniers correspondent à un mode TO dominant à $\sim 332 \text{ cm}^{-1}$, un mode TO mineur à $\sim 372 \text{ cm}^{-1}$ et trois modes LO à ~ 333 , ~ 362 et $\sim 381 \text{ cm}^{-1}$. Les courbes sont montrés en figure III-7 (b). En particulier, lorsque η' augmente les deux modes LO^{int} et LO⁺ convergent et le rapport d’intensité LO^{int}/LO⁺ grandit. Ceci est suffisant, en soi, pour expliquer la réduction du rapport (b/a) quand le taux d’OS augmente (Mascarenhas *et al.*, 2002) – comparer les rapports b/a dans

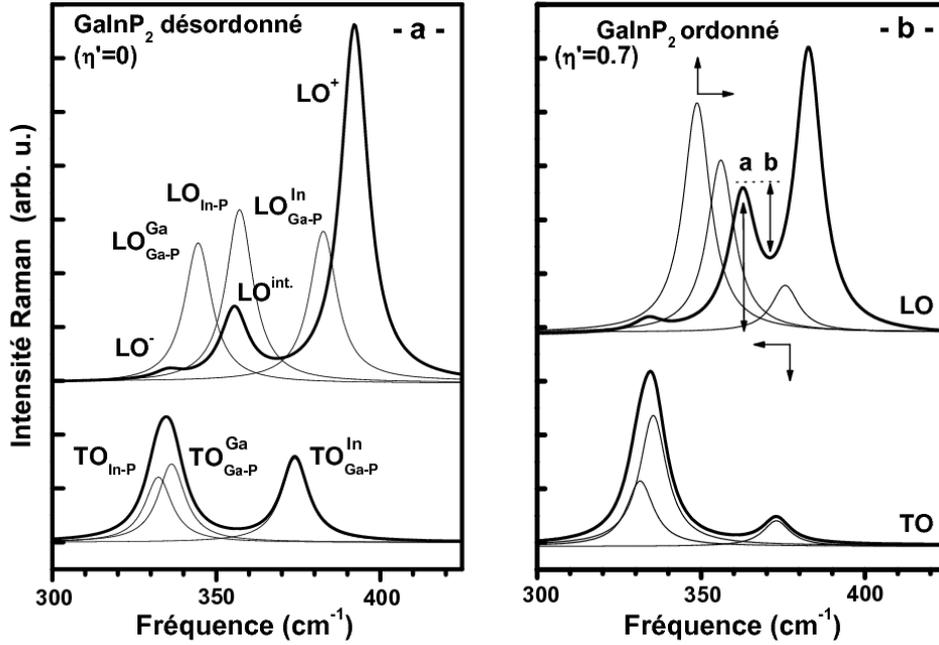


FIG. III-7 – Spectres Raman (TO,LO) calculés selon le modèle de percolation pour l’alliage InGaP₂ (traits épais) désordonné (insert a, $\eta'=0$) et ordonné (insert b, $\eta'=0.7$). Les modes TO et LO individuels sont également indiqués en traits fins. Dans la symétrie TO cela donne un accès direct à la structure fine du signal. Dans la symétrie LO cela permet de bien apprécier la distorsion de la forme de raie du fait du couplage des modes individuels via leur champ macroscopique de polarisation. Par ailleurs les flèches indiquent schématiquement les changements de comportement des modes LO individuels (non couplés) lorsque le paramètre d’ordre augmente.

les figures III-7(a) et III-7(b). En résumé, l’ensemble des comportements expérimentaux, relevant à la fois des symétries TO et LO, est correctement modélisé via notre approche de l’OS CuPt-B dans le cadre de la percolation.

On peut s’attendre *a priori* à l’existence d’une limite *intrinsèque* à l’OS CuPt. Dans GaInP₂ celle-ci devrait être atteinte en particulier lorsque toutes les liaisons Ga-P courtes auront disparu au profit des liaisons Ga-P les plus longues ($\eta'=1$), ce qui supprimerait la force motrice de l’OS CuPt. A cette limite le mode TO_{Ga-P}^{In} qui représente la vibration des liaisons Ga-P courtes dans le cristal devrait être à peine/pas du tout détectable dans les spectres Raman et infrarouge. Expérimentalement, une telle situation est effectivement observée pour $\eta \sim 0,5$, Mintairov *et al.* (2003). Le spectre Raman enregistré par Alsina *et al.*, et reporté en figure III-8, est très explicite à ce sujet.

Conclusion

Nous avons montré que la représentation de percolation 1-liaison→2-(TO,L) ouvre en principe une perspective attrayante, pour discuter de l’OS dans l’alliage GaInP₂, sur une base intuitive. Plus précisément cette représentation nous a permis de proposer un

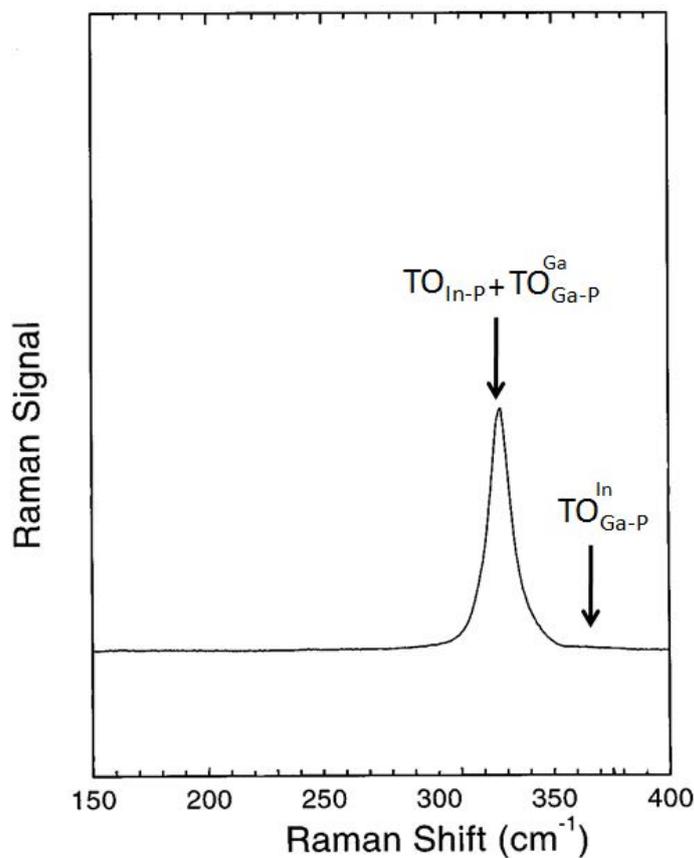


FIG. III-8 – Spectre Raman de symétrie TO obtenu par Cheong *et al.* (1997a) avec un alliage InGaP_2 ordonné au plus haut taux accessible expérimentalement ($\eta \sim 0.5$). On notera la quasi-extinction du mode TO dit ‘mineur’ correspondant dans notre terminologie au mode $\text{TO}_{\text{Ga-P}}^{\text{In}}$.

mécanisme *intrinsèque* pour expliquer l’apparition de l’OS CuPt alors que jusqu’à maintenant la communauté scientifique s’accordait à privilégier des mécanismes purement extrinsèques. Selon notre mécanisme d’origine intrinsèque, l’OS CuPt-B apparaîtrait de manière à favoriser ces arrangements atomiques locaux qui conduisent à une plus grande représentation ‘des plus longues des liaisons courtes (Ga-P)’ et ‘des plus courtes des liaisons longues (In-P)’, et ce, de façon à minimiser l’énergie de contrainte locale résultant du contraste naturel des longueurs des liaisons Ga-P et In-P. On le voit avec cette vision des choses le contraste en question est mis au coeur du mécanisme d’OS. En particulier ce mécanisme simple explique deux comportements déroutants dans les spectres Raman/infrarouge lorsque l’OS augmente. Premièrement, en symétrie TO, le renfort du mode dominant à basse fréquence au détriment du mode mineur à haute fréquence, et deuxièmement, en symétrie LO, la réduction du rapport (b/a) dit ‘vallée-à-pic’.

Enfin, en poussant la logique nous avons été amené à proposer qu’il existe une limite intrinsèque à l’OS CuPt correspondant à la valeur $\eta \sim 0.5$. Cette limite est atteinte lorsque, en particulier, les liaisons Ga-P ‘courtes’ ont totalement disparu au profit des

liaisons Ga-P ‘longues’. Cette notion de limite intrinsèque n’avait jamais été avancée par le passé, et un effort expérimental considérable, encouragé par les théoriciens du domaine, est toujours entrepris à l’heure actuelle pour atteindre des taux d’ordre supérieurs, voisins de l’unité. Si notre proposition devrait s’avérer valable, ces efforts pourraient paraître un peu vains.

Sur un plan pratique, retenons, de manière générale, que le rapport d’intensité R entre les deux modes basse et haute fréquence de la liaison courte dans la description de percolation 1-liaison→2-mode (TO) peut être utilisé comme une sonde directe de l’OS CuPt. En substance, plus le rapport R est élevé, plus le degré d’OS CuPt est lui-même élevé. Nous tirons avantage de ce ‘marqueur’ de l’OS dans les deux études qui suivent, relatives à ZnBeSe et GaInAsN.

III.3 OS hors de la stoechiométrie : ZnBeSe

Sur la base de notre schéma de percolation pour la relaxation (L)/dynamique (TO) de réseau des alliages ternaires semiconducteurs stoechiométriques, il nous a été permis d’apporter quelques éléments de réponse à la question (i), à savoir en quoi l’OS CuPt peut être ‘bénéfique’ au cristal, et aussi à la question (ii), à savoir pourquoi l’OS prend spécifiquement la forme d’une ségrégation locale des espèces (l’organisation de type CuPt était une forme possible parmi d’autres de ségrégation locale des substituants). Maintenant, le mécanisme d’OS CuPt tel que nous le décrivons n’est pas propre à la stoechiométrie ($x\sim 0.5$) et doit pouvoir se généraliser, en principe, à n’importe quelle composition d’alliage. Dans le présent développement portant sur ZnBeSe, nous poussons plus avant l’étude, dans ce sens.

Une motivation immédiate pour se pencher sur ZnBeSe est que, par analogie avec GaInP₂, nos premières données Raman semblent montrer un OS – partiel – de type CuPt pour nos couches épitaxiées de Zn_{1-x}Be_xSe. Ainsi, à la stoechiométrie ($x\sim 0.5$) le rapport d’intensité R entre le mode TO_{Be-Se}^{Be} basse fréquence et le mode TO_{Be-Se}^{Zn} haute fréquence devrait être voisin de l’unité dans le cas idéal d’une substitution Zn↔Be aléatoire. Alors que cela est effectivement observé pour ZnBeTe₂ Pagès *et al.* (2006b), cf. figure III-9, panneau droit. R est plus élevé dans ZnBeSe₂, cf. figure III-9, panneau gauche. En fait, dans les couches épitaxiées de Zn_{1-x}Be_xSe, $R\sim 1$ à $x\sim 0.4$ et non pas à $x\sim 0.5$ – cf. figure III-9, panneau gauche. Plus généralement, la valeur de R est toujours plus petite dans Zn_{1-x}Be_xSe que dans Zn_{1-x}Be_xTe, à n’importe quelle composition d’alliage.

Dans le cadre de la thèse de Ajjoun (2003), cette anomalie apparente relative à R dans ZnBeSe avait d’abord été attribuée à un amortissement phonon plus élevé ou à un coefficient de Faust-Henry plus faible pour les liaisons Be-Se provenant de la région

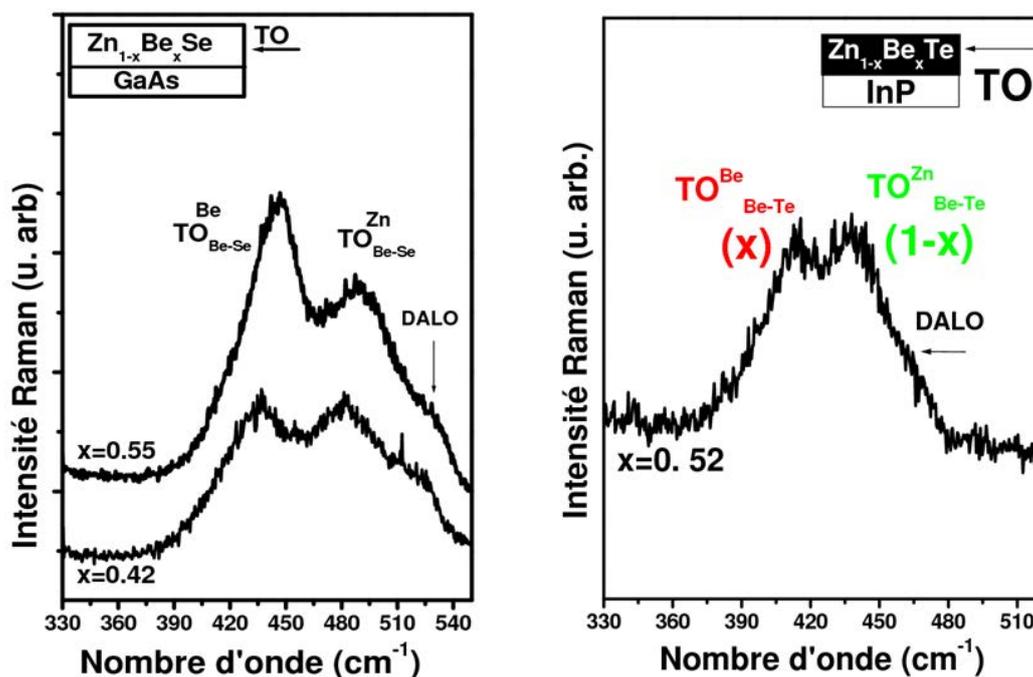


FIG. III-9 – Spectres Raman de symétrie TO enregistrés en rétrodiffusion sur la tranche de couches épitaxiées épaisses de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ (partie gauche) et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ (partie droite) pour des compositions d’alliages voisines de la stoechiométrie. DALO est la notation pour le mode LO théoriquement interdit, ‘activé par le désordre d’alliage’. Les fractions d’oscillateurs attendues dans le cas aléatoires pour chaque mode TO sont indiquées entre parenthèses dans la partie droite. Les intensités des modes TO varient en rapport.

de type ZnSe, pour une raison – intrinsèque – non spécifiée (Pagès *et al.*, 2004). Une autre explication possible à la lumière de l’étude précédente portant sur InGaP_2 peut être que nos couches épitaxiées de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ montrent un OS CuPt partiel. Dans ce cas l’anomalie apparente relative à R ne serait pas intrinsèque. En particulier, elle devrait dépendre des conditions de croissance, dans une certaine mesure. Nous étudions cette question dans la première partie, expérimentale, de ce travail en considérant un autre jeu d’alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, élaborés sous forme de cristaux massifs, avec l’idée sous-jacente que ceux-ci pourraient être moins enclins à l’OS CuPt que les couches épitaxiées. En effet, quand on ré-examine les spectres Raman et infrarouge disponibles dans la littérature pour l’alliage de référence GaInP_2 , il est remarquable que seuls les échantillons que l’on a fait croître sous forme de couches épitaxiées montrent une tendance marquée à l’OS CuPt. Les échantillons élaborés sous forme de monocristaux massifs semblent quant à eux demeurer à caractère aléatoire. Apparemment cela n’est pas fortuit, car la même tendance a été également observée avec l’alliage $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ (Freytag *et al.*, 1995).

Mentionnons tout de même que si un OS CuPt devait exister dans nos couches $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, il devrait être faible. En effet, nous avons détecté par le passé une singu-

larité dans la loi de dépendance de la fréquence du mode $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ en fonction de la composition d'alliage, lorsque la région de type BeSe passe d'une organisation spatiale de type dispersion à une organisation spatiale de type continuum (Pagès *et al.*, 2004). En théorie, dans le cas d'une substitutions aléatoire cette transition doit se produire au seuil de percolation de la liaisons Be-Se, estimé à $\sim 0,19$ (Stauffer and Aharony, 1998). Justement la transition en question a été effectivement observée à cette composition nominale (Stauffer and Aharony, 1998) – elle se manifeste sous la forme d'un changement de régime pour la fréquence TO, qui passe de stable à dépendante de la composition d'alliage ; cf. la figure de principe I-27. Sur cette base nos couches épitaxiées de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ont été estimées quasi aléatoires, si bien que, les valeurs η , devraient être proches de zéro.

A priori, $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ est un système de choix pour aborder le problème de l'OS CuPt tel qu'il est expliqué sur la base de notre modèle de percolation, i.e. sur la base du contraste entre les longueurs de liaisons des parents. En effet ce contraste dans ZnBeSe ($\sim 9\%$) est du même ordre que celui de GaInP ($\sim 7\%$). En outre ZnBeSe présente un contraste entre les constantes de force des liaisons très élevé, qui tient essentiellement au caractère fortement covalent de la liaison à base de Be (Vèrié, 1998; Wagner *et al.*, 1999) alors que les II-VI standards, dont ZnSe fait partie, sont fortement ioniques. Tout ceci fait que les liaisons à base de Zn et Be vibrent dans deux gammes spectrales bien séparées, ce qui permet, un aperçu détaillé dans la gamme spectrale Be-Se où le comportement 1-liaison \rightarrow 2-mode (TO) se trouve particulièrement bien résolu. En effet, là, la résolution des deux modes TO est grande ($\Delta \sim 50 \text{ cm}^{-1}$), et l'on devrait être en mesure de bien suivre en principe l'évolution de l'intensité relative des deux modes sous l'effet de l'OS CuPt, le cas échéant (Pagès *et al.*, 2006a).

Conditions expérimentales

Nous avons analysé deux séries d'échantillons $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$: des couches d'épaisseur $\sim 1 \mu\text{m}$ épitaxiées ($0 < x < 0.92$) par jets moléculaires (MBE, provenance de E. Tournié, CHREA, Valbonne) sur substrat de GaAs orienté (001), et des monocristaux massifs ($x \sim 0.10, \sim 0.25, \sim 0.50$) qui se présentent sous la forme de cylindres (8 mm de diamètre, 20 mm de long) élaborés par la méthode Bridgman à haute pression (provenance de F. Firszt, Université Nicolaus Copernicus de Toruń, Pologne). Les monocristaux ont été orientés et coupés perpendiculairement à leur direction de croissance – qui a été identifiée comme étant la direction [111] par diffraction de rayons X haute résolution – puis polis mécaniquement jusqu'à la qualité optique.

Pour chaque échantillon (des deux séries), la composition d'alliage x a été estimée avec une précision de $\pm 0.5\%$ à partir de la constante de réseau mesurée par diffraction de rayons X, en supposant une dépendance linéaire de ce paramètre en fonction de la

composition d'alliage (loi de Vegard). Les couches épitaxiées sont accordées sur le substrat de GaAs à $x \sim 0.03$. Des mesures combinées par diffraction de rayon X des paramètres de réseau dans-le-plan (a_{\parallel}) et hors plan (a_{\perp}) révèlent une contrainte de tension biaxiale résiduelle ($a_{\parallel} > a_{\perp}$) induite par le substrat dans les couches jusqu'à $x \sim 0.25$. Au-delà de cette composition seuil, les couches sont complètement relaxées (Chauvet-Guibert, 2001) (les constantes de réseau dans-le-plan et hors-plan sont identiques $a_{\parallel} = a_{\perp}$). Nous avons vérifié dans le cadre de la thèse de Ajjoun (2003) que les contraintes résiduelles dans les couches épitaxiées sont homogènes, au moins du point de vue vibrationnel qui nous intéresse ici (Pagès *et al.*, 2002). En effet, lorsque l'on progresse de l'interface vers la surface le long d'une couche (100) biseauté chimiquement à faible pente ($\sim 1\%$) à l'aide de la sonde micro-Raman, le signal de la couche reste inchangé quelle que soit la composition d'alliage à $x \leq 0.25$. La même expérience réalisée avec le système $\text{Zn}_{0.38}\text{Be}_{0.62}\text{Se}$ montre que la croissance de l'alliage à la composition nominale est précédée de la croissance d'une couche mince de type ZnSe amorphe (Pagès *et al.*, 2001). Nous déduisons que la croissance de l'alliage est exempte de l'influence du substrat à grande valeur de x .

Retenons simplement qu'il y a deux valeurs de x bien séparées ($x \sim 0.25$ et $x \sim 0.6$) qui correspondent à des comportements critiques en ce qui concerne la contrainte de tension induite par le substrat dans les couches épitaxiées, i.e. $x \sim 0.25$ et $x \sim 0.6$.

Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante (~ 300 K) à l'aide de la micro-sonde Raman Dilor (XY) (collaboration avec D. Bormann, CEMHTI, Orléans) en utilisant l'excitation verte à 514.5 nm du laser argon ionisé (Ar^+). Les spectres Raman TO purs relatifs aux couches ont été obtenus en rétrodiffusion sur la tranche (110) avec une excitation et une détection non polarisés (géométrie 1, voir figure III-10). En utilisant l'objectif ($\times 100$) du microscope, la taille du spot laser a été réduite jusqu'à $\sim 1 \mu\text{m}$, mais en général la sonde recouvre partiellement le substrat de GaAs, ce qui active les modes parasites $\text{TO}_{\text{Ga-As}}$ ($\sim 268 \text{ cm}^{-1}$, permis) et $\text{LO}_{\text{Ga-As}}$ ($\sim 292 \text{ cm}^{-1}$, théoriquement interdit). Pour les cristaux massifs, nous avons mis en oeuvre une rétrodiffusion sur la face de croissance (111), correspondant aux deux symétries permises TO et LO. Un accès spécifique à la symétrie TO a été obtenu en croisant les polarisations des faisceaux incident et diffusé, et en tournant l'échantillon autour de son axe [111] jusqu'à ce que les polarisations incidente et diffusée deviennent parallèles aux axes cristallins $[1\bar{1}0]$ et $[11\bar{2}]$, respectivement (géométrie 2, voir insert figure III-10).

Résultats expérimentaux et discussion $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ($0 < x < 0.92$)

Dans la figure III-10, nous avons superposé les spectres Raman bruts des cristaux massifs (en clair) et des couches épitaxiées (en foncé) correspondant à des compositions d'alliage x écartées de moins de 1%, après normalisation à l'intensité du mode $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$

à $\sim 215 \text{ cm}^{-1}$, pris pour référence arbitraire. Les liaisons Be-Se vibrent à haute fréquence au voisinage de 450 cm^{-1} , du fait de leur caractère rigide/court et de leur faible masse réduite. Les deux modes $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$, à $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ et $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$, à $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$, apparaissent clairement. Nous rappelons que ces deux modes correspondent aux vibrations des liaisons Be-Se “longues” de la région de type BeSe et “courtes” de la région de type ZnSe, respectivement. Signalons l’activation parasite du mode $\text{LO}_{\text{Be-Se}}$, théoriquement interdit, autour de 535 cm^{-1} à $x \sim 0.5$. Celui-ci est attribuée à la rupture partielle des règles de sélection, du fait du fort désordre d’alliage maximum au voisinage de la stoechiométrie. Tous les modes TO sont décalés vers le bleu quand la teneur en Be augmente. C’est un effet de compression en réponse au “rétrécissement” global du réseau.

A noter que les largeurs à mi-hauteurs sont identiques pour les deux séries d’échantillons, dans les deux gammes spectrales Zn-Se et Be-Se, ce qui indique des qualités cristallines similaires.

En outre, il est remarquable que les formes de raie Zn-Se des deux séries d’échantillons se superposent quasi-idéalement après la procédure de normalisation, pour peu que l’on procède à une légère translation des spectres le long de l’axe des ordonnées ou des abscisses. En conséquence, toute différence entre les réponses Raman Be-Se des deux types d’échantillons qui ne pourra pas être supprimée après de telles translations des spectres sera tenue pour significative. Justement, l’accord est loin d’être parfait dans la gamme spectrale Be-Se.

Le rapport d’intensité R entre les modes $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ et $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ est systématiquement plus grand pour les couches épitaxiées que pour les cristaux massifs, et ce quelle que soit la valeur de x considérée, ce qui témoigne d’une distorsion interne du signal Be-Se. Cela seul suffit à exclure notre précédente hypothèse, énoncée dans le cadre de la thèse de Ajjoun (2003), selon laquelle l’anomalie relative à R dans ZnBeSe pourrait être de nature intrinsèque.

Un aperçu quantitatif est obtenu via la modélisation des spectres TO en utilisant une version de notre modèle phénoménologique de “percolation” à trois oscillateurs [Zn-Se, $(\text{Be-Se})^{\text{Be}}$, $(\text{Be-Se})^{\text{Zn}}$]. Les paramètres d’entrées de Zn-Se et Be-Se sont tirés de la thèse de Ajjoun (2003) – voir tableau I-4. Contrairement à nos approches précédentes nous ne considérons pas de renormalisation du coefficient de Faust-Henry relatif à BeSe dans la région de type ZnSe, et les largeurs à mi-hauteur des deux modes Be-Se sont prises à l’identique puisqu’elles se rapportent à la même liaison chimique. Notre paramètre ajustable principal, ici, est le partage de la force d’oscillateur Be-Se disponible entre les deux modes Be-Se. A signaler que nous nous sommes permis de légers ajustements en fréquence, en tout cas inférieurs à $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ (en particulier pour le mode Be-Se basse fréquence à $x \sim 0.1$ et le mode Be-Se haute fréquence à $x \sim 0.5$), lorsque cela était nécessaire,

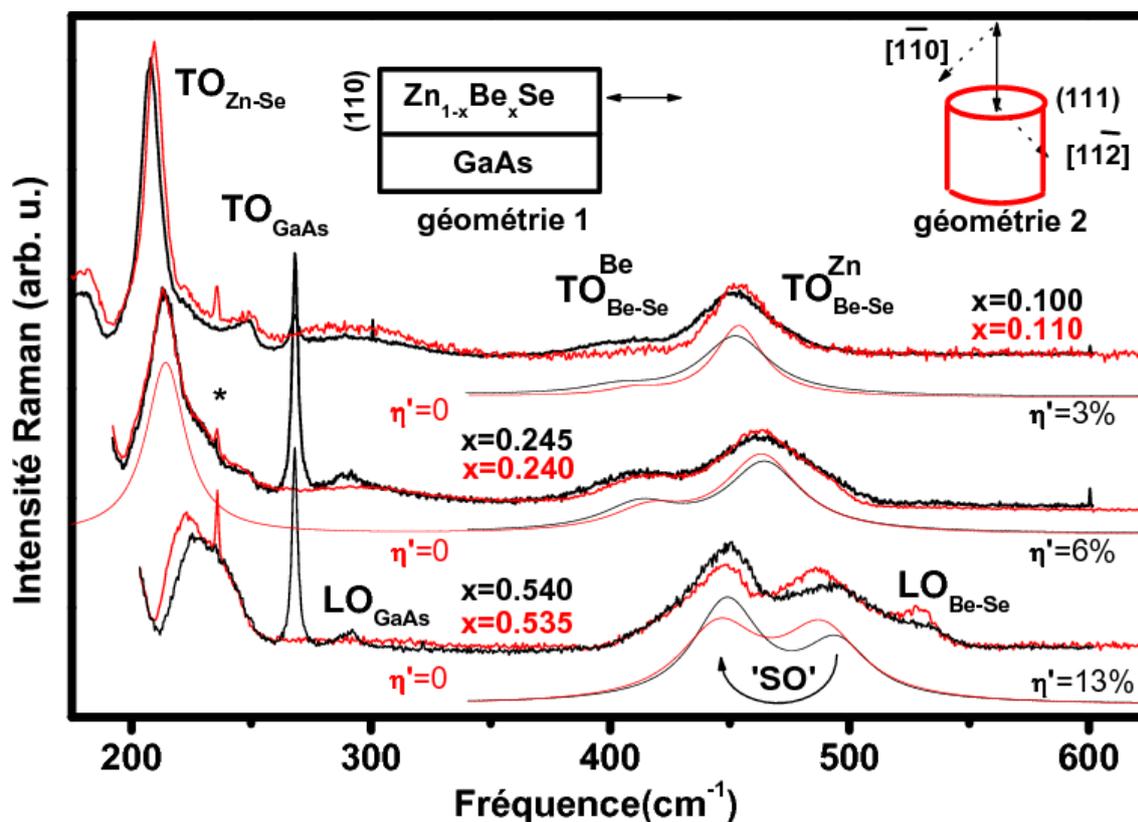


FIG. III-10 – Superposition de spectres Raman de symétrie TO de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ enregistrés avec des couches épitaxiées (tracés foncés) et avec des lingots massifs monocristallins (tracés clairs) en utilisant les géométries de retrodiffusion 1 et 2, respectivement, indiquées schématiquement. Les spectres sont normalisés deux à deux au signal de référence Zn-Se, pour mieux apprécier les différences de comportement dans la gamme spectrale Be-Se. Les flèches doubles (pointillées) indiquent les directions d'excitation/analyse et de polarisation des rayonnements incident et diffusé, respectivement. Les courbes multi-mode théoriques obtenues à partir de notre version à trois-oscillateurs [(Zn-Se), (Be-Se)Be, (Be-Se)Zn] du modèle de percolation pour ZnBeSe sont montrées en-dessous des spectres expérimentaux pour comparaison, en utilisant le même code de couleur, et en mettant l'accent sur la gamme spectrale Be-Se. Un exemple de courbe théorique couvrant la totalité de la gamme spectrale (Zn-Se + Be-Se) est montré pour la composition intermédiaire. Dans ce cas, les valeurs de η' sont indiquées, où η' mesure le transfert de force d'oscillateur tel que représenté par la flèche courbe (qui fait pendant à la flèche courbe supérieure de la fig. III-3). L'astérisque marque une raie laser parasite.

pour réaliser une simulation optimale des courbes expérimentales. Cependant, aucune tendance systématique qui vaille la peine d'être discutée n'a pu être mise en évidence en ce sens. Nous insistons sur le fait que l'optimisation de l'ajustement dans la gamme spectrales de Zn-Se n'affecte en rien la forme de raie dans la gamme spectrale Be-Se, et vice versa. Les courbes théoriques résultantes sont montrées dans la figure III-10, décalées vers le bas par rapport aux spectres Raman pour plus de clarté, en utilisant le même code

de couleur (grisé ou noir), et en insistant sur la gamme spectrale Be-Se.

Les forces d'oscillateurs $S_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ (cercles) et $S_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ (carrés) – avec les notations conventionnelles – issues de la modélisation des spectres Raman TO sur l'ensemble des échantillons des couches épitaxiées (symboles pleins) et des cristaux massifs (symboles vides), sont montrées dans le corps de la figure III-11. Les traits en pointillés n'ont pas valeur d'ajustements, ils sont simplement utilisés comme guides pour les yeux. Les proportions théoriques des forces d'oscillateurs dans le cas d'une substitution aléatoire $\text{Be} \leftrightarrow \text{Zn}$ dérivées du modèle de percolation, c'est-à-dire $x^2 \cdot S_{\text{BeSe}}^0$ et $x(1-x) \cdot S_{\text{BeSe}}^0$, ou S_{BeSe}^0 est la force d'oscillateur du matériau parent BeSe, sont montrées en traits pleins pour référence. Pour les cristaux massifs le partage de la force d'oscillateur Be-Se disponible suit la loi théorique dans le cas aléatoire.

Pour les couches épitaxiées la quantité de force d'oscillateur attribuée au mode $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ ($\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$) est systématiquement plus élevée (plus petite) que prévue, ce qui est compatible avec la présence d'un OS partiel de type CuPt, correspondant à une sur(sous) représentation de la liaison Be-Se “longue” (“courte”) de la région de type BeSe (de type ZnSe), comme indiqué schématiquement par la flèche courbé au bas de la figure III-10.

Il est intéressant de noter que, le signal Zn-Se de la couche ZnBeSe_2 (spectre en noir, au bas de la figure III-10), qui révèle l'effet le plus spectaculaire dans la gamme spectrale Be-Se, est légèrement décalé vers le bleu par rapport au signal de référence du cristal massif (en clair). C'est exactement la tendance attendue en cas d'OS de type CuPt, à savoir le renforcement du signal relatif à l'espèce Zn-Se “courte”, qui vibre à haute fréquence dans la région de type ZnSe au détriment du signal relatif à l'espèce Zn-Se “longue” qui vibre à basse fréquence dans la région de type BeSe, (cf. schéma de principe figure III-3). Il faut modérer le propos en soulignant que le signal Zn-Se est corrompu par une interférence parasite de type Fano impliquant un continuum acoustique activé par le désordre aux larges compositions x , comme en témoigne l'anti-résonance caractéristique à 200 cm^{-1} (Pagès *et al.*, 2004). Ceci ne nous permet pas d'être catégorique. Un aperçu fiable de la dépendance réelle des propriétés vibrationnelles dans la gamme spectrale Zn-Se en fonction du taux d'ordre spontané a requis une analyse théorique impliquant des calculs *ab initio* menés par A.V. Postnikov dont le détail est reporté en annexe IV.

Soient η' et $\eta'' = (1-x) \cdot \eta'$, la fraction de liaisons Be-Se “courtes” qui sont devenues “longues” suite à l'OS de type CuPt et la fraction correspondante rapportée au nombre total de liaisons dans le cristal, respectivement. η' est donné par la réduction relative de $S_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ par rapport au cas aléatoire ($\eta' = \eta'' = 0$), c-à-d par $\eta' = \left| (S_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}} - S_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn},r}) \right| / S_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn},r}$, où l'exposant additionnel “ r ” désigne le cas aléatoire, η'' suit directement. En pratique, η' est défini comme le transfert de force d'oscillateur du mode Be-Se haute fréquence (de la région de type ZnSe) vers le mode Be-Se basse fréquence (de

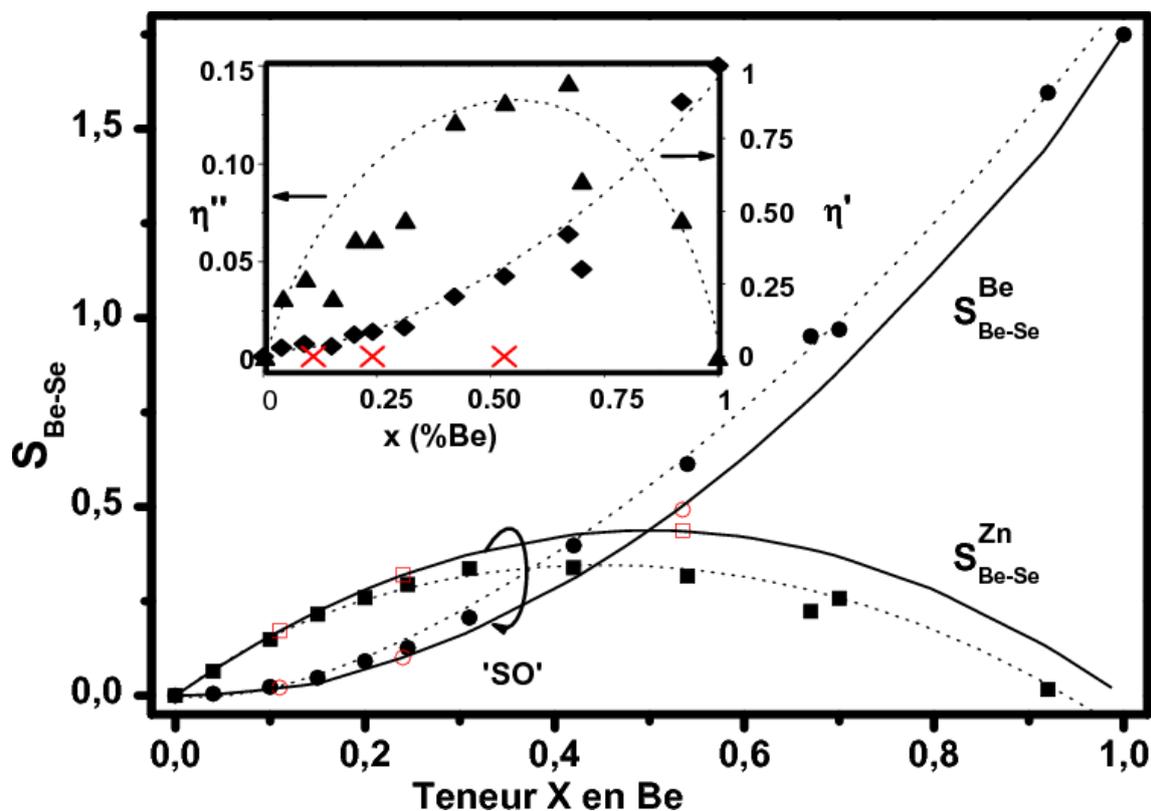


FIG. III-11 – Forces d'oscillateurs $S_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ (cercles) et $S_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ (carrés) dans les lingots monocristallins massifs (symboles clairs) et les couches épitaxiées de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, déduites de l'ajustement signal Raman TO multi-mode de la gamme spectrale Be-Se via le modèle de percolation. Les valeurs théoriques dans le cas aléatoire sont ajoutées (tracés fins), pour référence. La déviation par rapport au cas aléatoire est attribuée à un effet de l'ordre spontané, tel qu'il est schématiquement indiqué par la flèche courbe (qui fait pendant à la flèche courbe supérieure de la fig. III-3). Les valeurs de η' (losanges) et η'' (triangles) obtenues pour les couches épitaxiées sont reportées en insert. Les valeurs correspondantes pour les lingots massifs monocristallins sont également indiquées (croix claires, même symbole pour les deux jeux de données), pour comparaison. Dans le corps de la figure comme dans l'insert les courbes en pointillés constituent de simples guides.

la région de type BeSe), par rapport au cas aléatoire. Les valeurs de η' (losanges) et η'' (triangles) pour les couches épitaxiées en fonction de la composition x sont montrées en insert de la figure III-11. La variation de η' en fonction de x correspond à une divergence de type parabolique, i.e. ce qui signifie que plus la valeur de x est élevée plus la 'transformation' des liaisons Be-Se "courtes" en liaisons Be-Se "longues" est aisée. Pour les cristaux massifs on a $\eta' = \eta'' = 0$ à toutes les valeurs de x . La courbe de η'' vs x , indique que moins de $\sim 15\%$ des liaisons seraient concernées par l'OS de type CuPt dans les couches épitaxiées. Enfin, il est remarquable que l'OS est activé dès les limites diluées. Il atteint sa valeur maximale à $x \sim 0.5$ ($\eta'' \sim 0.15$). A cette limite les liaisons Be-Se et Zn-Se sont en proportion similaires dans l'alliage, et aussi les liaisons 'courtes' et 'longues' pour chaque

espèce, si bien qu'au final quatre populations de longueurs de liaisons coexistent dans le cristal, en proportions similaires. L'énergie de tension locale atteint donc sa valeur maximale dans le cristal, si bien que la situation est particulièrement favorable à l'émergence de l'OS de type CuPt (Cf. Introduction).

Il est important de noter que les courbes qui donnent les dépendances de η' et η'' en fonction de la composition x ne montrent aucune singularité au voisinage des valeurs de x critiques vis à vis de la contrainte biaxiale imposée par le substrat, i.e. ~ 0.25 et ~ 0.6 . Ceci indique que ces courbes ne devraient pas être discutées en terme de la contrainte de tension résiduelle induite par le substrat dans les couches épitaxiées, et légitimise *a posteriori*, notre explication du transfert de force d'oscillateur Be-Se en terme de processus intrinsèque à l'alliage.

La possibilité d'un OS CuPt partiel dans les couches épitaxiées de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ est renforcée par le fait que celles-ci montrent un effet de courbure (bowing) dans la loi de dépendance de la sonde optique interdite E_g en fonction de la composition d'alliage, plus important que celui relatif aux cristaux massifs. En effet, il est bien connu que l'OS de type CuPt réduit E_g (Mascarenhas *et al.*, 2002) – c'est précisément l'une des ambitions des spécialistes de la croissance que de maîtriser le degré d'OS CuPt de manière à ajuster finement les propriétés optiques. En fait, les données existantes indiquent que la raie de recombinaison de l'exciton libre est décalée vers le bleu à un taux constant de 24.10 meV/(%Be), avec les cristaux massifs ($x \leq 0.4$, $T=40$ K, v. Bukaluk *et al.*, 2001), et au taux plus petit de 23.00 meV/(%Be) avec les couches épitaxiées ($x \leq 0.6$, $T=10$ K, v. Chauvet *et al.*, 2000). En fait, cela est compatible avec notre vision des choses d'un OS CuPt partiel dans les couches épitaxiées.

L'effet de courbure (bowing) plus prononcé de E_g dans les couches épitaxiées ne peut pas être attribué à la contrainte de tension résiduelle due au désaccord de paramètre de maille à l'interface entre ZnBeSe et GaAs. En effet, nos couches sont entièrement relaxées au-delà de $x \sim 0.25$, comme nous l'avons déjà dit, et Tournié *et al.* (1996) n'ont détecté aucune singularité dans la loi de dépendance de E_g en fonction de x au voisinage de cette composition critique (cf. figure III-12). A noter que de 10 K à 40 K les raies excitoniques des couches de ZnSe et de $\text{Zn}_{0.59}\text{Be}_{0.41}\text{Se}$ sont décalées vers le rouge de ~ 50 meV (Tournié *et al.*, 1996), et de ~ 35 meV (Chauvet-Guibert, 2001), respectivement, de sorte qu'à 40 K le taux relatif aux couches épitaxiées se trouve renormalisé à 23.35 meV/%Be, c'est-à-dire plus près de la valeur trouvée pour les cristaux massifs. En fait la différence entre les deux séries d'échantillons est faible. Pour comparaison, le taux d'accroissement du gap en fonction de l'incorporation de Be pour ZnBeS_2 parfaitement ordonné est de ~ 11.60 meV/%(Be) ($x \leq 0.5$ à $T=0$ K), tel qu'il a pu être déterminé récemment à partir de calculs *ab initio* développés Tsai *et al.* (2002) en utilisant des supercellules totalement

relaxées (la courbe obtenue, est montrée en figure III-12). Si nous nous focalisons sur ZnBeS_2 la différence de gap E_g entre les cristaux massifs et les couches épitaxiées est de ~ 50 meV, ce qui représente une diminution de seulement 8% rapportée à la réduction totale de gap si l'on passait de l'alliage aléatoire (cristaux massifs) à ZnBeSe parfaitement ordonné – calculs *ab initio* de Tsai *et al.* (2002). En se référant à la courbe théorique donnant la variation de E_g en fonction de η pour l'alliage de référence InGaP_2 , Zhang *et al.* (2001) montrée en figure III-13, cette valeur est située juste au-delà de la fluctuation statistique de E_g , au voisinage $\sim \eta = 0$. Elle correspond en fait à $\eta \sim 0.14$ typiquement. Une telle valeur de η est en effet compatible avec un OS CuPt faible dans les couches épitaxiées ($\eta'' \sim 0.15$, attention les valeurs de η et η'' ne sont pas comparables) comme prévu.

Néanmoins, nous devons admettre que la tendance observée au niveau du gap ne constitue pas en elle-même une preuve de la présence d'un ordre spontané CuPt dans les couches. En effet, dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, où l'OS n'est pas traditionnellement reconnu par la communauté internationale contrairement à GaInP , la diminution du gap optique – surtout si elle est aussi petite que celle observée – peut être attribué à d'autres causes que l'OS, en principe. Simplement observons que la tendance va dans le bon sens.

Certainement, la technique de choix pour mettre en évidence l'OS de type CuPt serait la diffraction d'électrons. L'OS CuPt se manifesterait alors via l'apparition de nouvelles structures dans le diagramme de diffraction d'électrons, correspondant à une sur-périodicité due à l'alternance de monocouche de type ZnSe et de type BeSe le long d'une direction $[111]$, en plus de la périodicité naturelle du réseau. Cependant, compte-tenu de l'expérience déjà acquise avec GaInP_2 , il semble très improbable que l'OS CuPt puisse être révélé par diffraction d'électrons pour des valeurs de η inférieures à ~ 0.2 , et il semble précisément que ça soit le cas ici pour nos couches de ZnBeSe_2 .

Plus généralement, $\eta \sim 0.2$ semble être la limite pour la détection efficace de l'OS CuPt par quelque moyen expérimental traditionnel que ce soit. A ce titre, notre suggestion de mesurer le rapport R de force d'oscillateur entre les modes TO qui se rapportent à la même liaison chimique pourrait constituer une alternative intéressante aux méthodes traditionnelles de mesure du taux d'OS CuPt. En particulier, à la stoechiométrie ($x \sim 0.5$) où l'OS est le plus susceptible de se produire, la méthode serait sensible puisque les deux modes ont des intensités similaires dans l'hypothèse aléatoire. Dans ces conditions toute fluctuation du rapport R devrait être aisément détectée. Ici, il n'y a pas de limite intrinsèque de résolution, en principe.

En conclusion, admettons que l'OS de type CuPt dans nos couches ZnBeSe épitaxiées, que l'on peut pressentir d'après les mesures Raman en symétrie TO, ne peut pas être confirmé par d'autres techniques expérimentales, en raison du degré d'ordre trop faible,

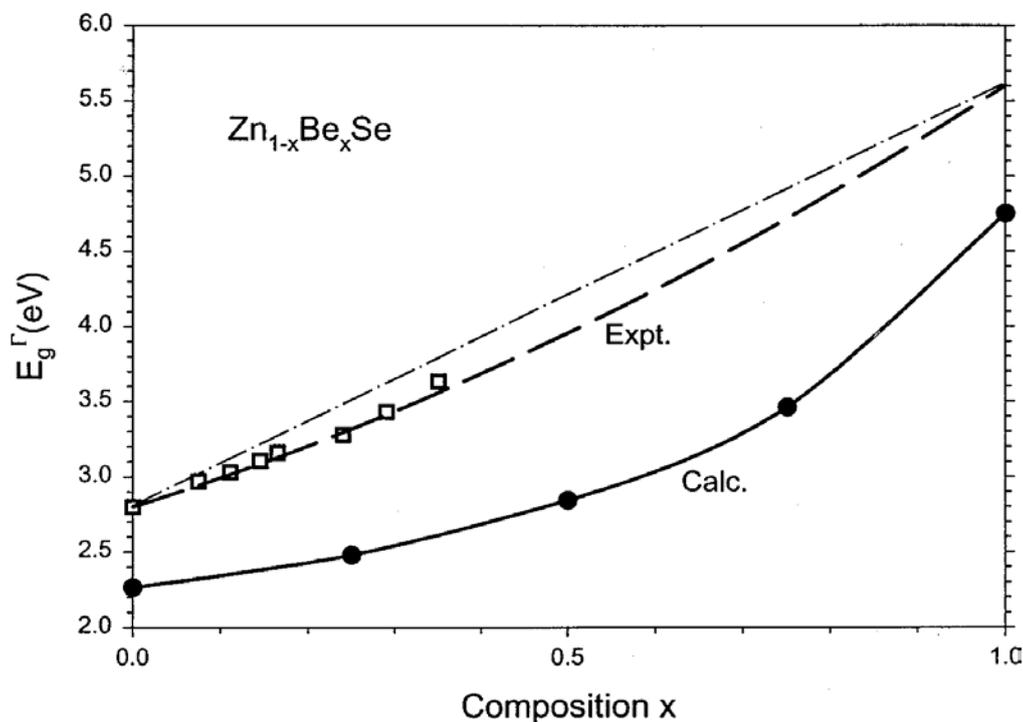


FIG. III-12 – Évolution de la valeur de la bande interdite de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ en fonction de la composition d’alliage. Des valeurs expérimentales obtenues par Tournié *et al.* (1996) sont représentées par des carrés vides, accompagnés d’une courbe d’ajustement quadratique réalisée par les auteurs eux-mêmes. Les valeurs théoriques de Tsai *et al.* (2002) correspondent aux cercles pleins. Une courbe est extrapolée entre les données pour souligner la tendance, elle aussi ajoutée par les auteurs. La courbe fine en tirets-pointillés est là pour mieux apprécier la courbure des variations expérimentale et théorique sus-citées. La figure est tirée de Tsai *et al.* (2002).

i.e. en dessous de seuil de détection par les techniques expérimentales courantes ($\eta \sim 0.2$). Il reste que nous pouvons nous appuyer sur une analogie avec GaInP_2 . Un appui théorique supplémentaire et indépendant, basé sur des calculs *ab initio* de phonons/longueurs de liaisons, est reporté en Annexe IV de ce document.

Conclusion

Nous avons effectué une étude comparative du comportement 1-liaison \rightarrow 2-mode relatif à la liaison courte (Be-Se) de cristaux massifs ($0.10 < x < 0.53$) et couches épitaxiées ($0 < x < 0.92$) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ dans le contexte de notre approche de percolation. Dans les cristaux massifs, le rapport d’intensité R entre les modes Be-Se basse-et haute-fréquence varie comme prévu dans le cas aléatoire, c-à-d comme $x/(1-x)$. Dans les couches épitaxiées, les valeurs de R sont plus élevées, correspondant à une sur-(sous)-représentation typique de $\sim 10\%$ des liaisons ‘longues’ (courtes) de la région de type BeSe (de type ZnSe), apparemment la manifestation d’un certain degré d’OS de type CuPt, par analogie avec

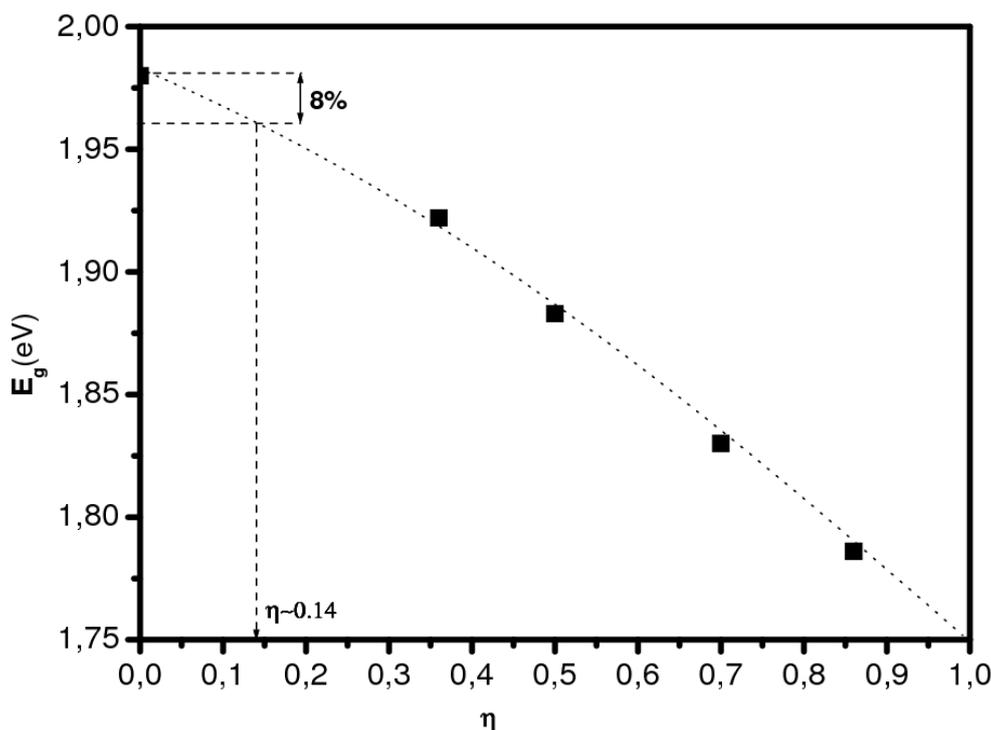


FIG. III-13 – Variation de la largeur de bande interdite de l'alliage InGaP_2 en fonction du paramètre d'ordre CuPt pour différentes valeurs du paramètre d'ordre η (carrés). La figure a été élaborée par nos soins à partir des valeurs moyennes de bande interdite calculées par Zhang *et al.* (cf. III.1). Transposée sur cette courbe, la décroissance de la valeur de bande interdite de $\sim 8\%$ entre les couches épitaxiées, partiellement ordonnées, et les lingots massifs cristallins, désordonnés, correspond à une valeur du paramètre d'ordre η de ~ 0.14 pour les couches.

GaInP_2 (Pagès *et al.*, 2006a). Plus généralement la balance de force d'oscillateur entre les deux modes TO de même espèce dans les spectres Raman d'alliages émerge comme une sonde potentielle qualitative et sensible de l'OS de type CuPt, à n'importe quelle valeur de composition x . En principe, il n'y a aucune limite intrinsèque de détection ici, contrairement aux autres techniques de caractérisations expérimentales ($\eta_{\text{lim.}} \sim 0.2$).

III.4 OS dans les limites diluées (anti-ségrégation) : GaInAsN

Les nitrures à base de GaAs, déposés en films minces sur substrat GaAs, attirent une attention constante du fait de la forte réduction de la bande optique interdite E_g qui accompagne la substitution de N sur le site As. Cela est intéressant en principe pour l'émission et la détection dans le domaine des longueurs d'onde des télécommunications (1.3-1.5 μm). Cependant l'incorporation substitutionnelle de N dans GaAs est limitée en pratique à quelques pourcents, si bien que la longueur d'onde actuellement accessible reste

en-dessous de $1.3 \mu\text{m}$. Une raison intrinsèque à cela est que les propriétés physiques des liaisons Ga-As et Ga-N sont fortement contrastées. La liaison Ga-N est plus courte de 20%, et les constantes de forces radiale et orthoradiale de Ga-N sont à peu près doubles de celles de Ga-As (voir chapitre I, tableau I-2). De ce fait les atomes d'azote induisent des distorsions locales de réseau qui sont trop importantes pour pouvoir être accommodées par le cristal à grande échelle (comprendre à forte incorporation d'azote). La différence de paramètre de maille à l'interface Ga(As,N)/GaAs, qui croit avec l'incorporation d'azote, constitue un autre facteur, extrinsèque cette fois, pouvant mener à la dégradation d'alliage.

La substitution de l'Indium au Ga a été proposée pour remédier à ces inconvénients (Kondow *et al.*, 1996). Puisque la liaison In-As est plus longue que la liaison Ga-As, de l'ordre de $\sim 7\%$, l'incorporation d'Indium ajustée au contenu d'azote peut aider à une croissance pseudomorphique de l'alliage, et de ce fait éliminer l'effet extrinsèque sus-cité de dégradation. De plus, on s'est pris à espérer que certains des atomes d'azote se lient à un atome d'Indium – au moins – ce que l'on désignera par la suite sous l'appellation de pontage simple In-N. Cela permettrait de réduire la contrainte de tension induite par l'azote de deux manières pour ce qui est de l'aspect dégradation intrinsèque. Premièrement, la liaison In-N est plus longue que la liaison Ga-N, de l'ordre de 10%, ce qui d'un point de vue macroscopique devrait permettre de soulager la tension globale du cristal induite par l'azote. Deuxièmement, à l'échelle microscopique, à l'intérieur d'un cluster $\text{Ga}_3\text{N-InAs}_3$ la contrainte de tension à l'extrémité Ga_3N , se trouverait compensée, au moins en partie, par la contrainte de compression induite par l'Indium à l'autre extrémité InAs_3 . Un impératif cependant – en ne perdant pas de vue la finalité technologique, il faudrait que l'incorporation d'indium ne contrarie pas le glissement souhaité de la bande optique interdite vers le rouge. Il se trouve que, fort heureusement, l'indium ajoute à la tendance.

A l'heure actuelle, les couches de (Ga,In)(As,N) de meilleure qualité accordées au substrat GaAs, – et de ce fait quasi-pseudomorphiques, – que l'on peut faire croître par épitaxie par MBE, correspondent à des incorporations typiques en N et In de $\lesssim 2\%$ et $\lesssim 8\%$, respectivement. C'est sur de telles couches, de grand intérêt technologique, élaborées par l'équipe de Jean-Christophe Harmand au Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN-CNRS, Marcoussis) que porte la présente étude.

Les méthodes de spectroscopie vibrationnelle telles que la diffusion Raman et l'absorption infrarouges sont couramment utilisées pour apporter des informations sur l'environnement local des impuretés dans les cristaux mixtes. Elles constituent même une voix privilégiée d'accès à cette information. Et, en effet, ces méthodes ont été abondamment mises en oeuvre par la communauté pour renseigner sur l'incorporation d'azote dans GaAs et GaInAs. Et ce, de façon continue sur la dernière décade, depuis les travaux pionniers de Kurtz *et al.* (1999). Le pontage simple In-N, a priori très peu probable dans le cadre

d'une incorporation aléatoire des espèces N et In à ces limites diluées, a pu être détectée via une levée de dégénérescence du mode local de vibration de N dans GaAs (MLV, $\sim 472 \text{ cm}^{-1}$) triplement dégénéré, en un mode A_1 ($\sim 460 \text{ cm}^{-1}$) simple et un mode E doublement dégénéré ($\sim 490 \text{ cm}^{-1}$), dus aux vibrations de N le long de la liaison In-N et perpendiculairement à l'axe, respectivement Alt and Gomeniuk (2004). La tendance est particulièrement claire après le recuit thermique des échantillons. Récemment les fréquences expérimentales des modes A_1 et E ont pu être ajustées avec succès à partir de modèles empiriques où seule la constante de force radiale entre N et ses premiers voisins à été prise en considération (Alt and Gomeniuk, 2004; Ramsteiner *et al.*, 2005). Des calculs encore plus récents menés par Teweldeberhan and Fahy (2006), à l'aide de méthodes *ab initio* mises en oeuvre avec différents types de super-cellules (8-atomes, 32-atomes, 64-atomes et 128-atomes, voir annexe V) ont montré que le confinement complet de la contrainte de tension induite par l'azote à l'intérieur d'une super-cellule de 64 atomes requerrait un pontage In-N triple, c'est-à-dire la formation d'un cluster du type N-GaIn₃. Ceci signifie qu'alors le paramètre de maille de la super-cellule en question est quasi-parfaitement accordé au paramètre de maille du cristal GaAs. Cependant, le pontage triple In-N est hautement improbable dans la limite diluée en In, et en pratique celui-ci n'est pas observé (Alt *et al.*, 2006). Cela est dû au fait que l'énergie de cohésion de la liaison Ga-N (2,24 eV) est plus élevée que celle de la liaison In-N (1,93 eV). En substance, une contrainte énergétique existe, qui contrarie en quelque sorte la contrainte élastique, quand à l'effet produit sur le voisinage de N, i.e. plus de type Ga ou plus de type In.

Notre équipe, également, a contribué au domaine. Dans le cadre de la thèse de Tite (2004), nous avons identifié un mode supplémentaire de faible intensité et large, situé à $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$ dans les échantillons non recuits, que l'on désigne par X dans la suite. Ce mode ne dépend pas de In car il apparaît également dans Ga(As,N) (Tite *et al.*, 2004). Par analogie avec les spectres Raman des alliages (Zn,Be)-VI, nous avons attribué le mode X aux liaisons Ga-N connectées c'est-à-dire à de l'azote substitutionnel localement ségrégré. Cependant cet argument est resté longtemps sujet à controverse. En effet certains échantillons de GaAsN montrent un doublet bien résolu dans la même gamme spectrale (405–430 cm^{-1}), qui a été attribué à des dimères de N localisés sur les sites de Ga et As (Ramsteiner *et al.*, 2004), c'est-à-dire à des défauts liés à N et non pas à des modes de vibration de réseau dans GaAsN.

Au terme de ces études retenons que le signal relatif à N dans la gamme spectrale 400–500 cm^{-1} fournit un aperçu sur les premiers voisins de l'atome de N (MLV, A_1 et E), au mieux sur les seconds voisins (X). Il faut reconnaître que cela ne concerne qu'une petite partie du cristal. Si parmi les $\sim 2\%$ d'atomes de N dans le cristal ($\sim 8\%$ In), disons la moitié se lie à un atome d'In pour former un pontage simple, ce qui semble déjà une

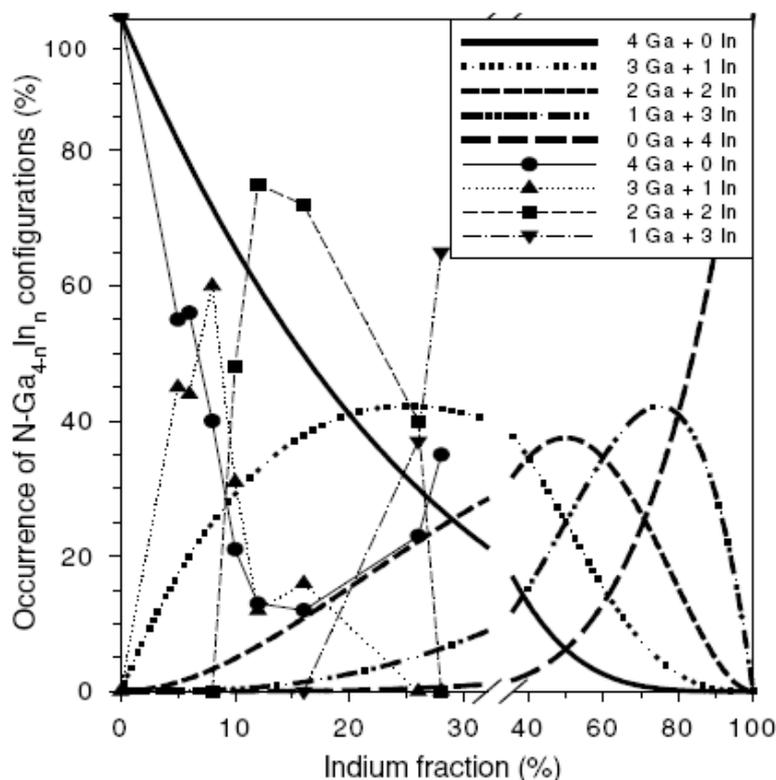


FIG. III-14 – Population des différents clusters de type $N\text{-Ga}_{4-n}\text{In}_n$ en fonction de la fraction d'In dans les couches épitaxiales de $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ ($x \sim 2\%$). Les symboles connectés par les traits fins correspondent à des estimations expérimentales après recuit des couches à 800°C pendant 30 sec. (jusqu'à 28%In). Les tracés épais correspondent à des tendances théoriques obtenues sur la base d'une substitution aléatoire de l'azote, du gallium et de l'indium sur les sites du réseau. La figure est extraite de Alt *et al.* (2006).

estimation très optimiste d'après la figure III-14 (Alt *et al.*, 2006), alors que deviennent les 7/8 atomes In restants ? Se distribuent-ils de façon aléatoire dans le cristal de GaAs ? Une telle information devrait en principe être recherchée dans la gamme spectrale d'InGaAs ($200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$). Cependant la question reste inexplorée jusqu'à présent, probablement du fait que la description traditionnelle du comportement phonon de l'alliage aléatoire InGaAs lui-même, en terme de 1-liaison \rightarrow 1-mode, qui constitue une référence naturelle ici, a été sujet à caution dans la littérature.

L'objet principal de notre étude a été de réaliser la première étude vibrationnelle exhaustive de l'alliage InGaAsN ($\sim 2\%$ et $\sim 8\%$) concernant à la fois les gammes spectrales de l'impureté azote, et de la matrice InGaAs elle-même. Dans le premier cas, il s'est agi simplement d'éprouver notre attribution déjà proposée à l'aide de calculs *ab initio* réalisés à partir de super-cellules prototypes contenant des motifs (In,N) parmi les plus susceptibles d'être présent dans le cristal à ces limites diluées. Les calculs *ab initio* eux-mêmes ont été menés par A.V. Postnikov au sein du groupe et sont reportés en Annexe

V de ce mémoire. Retenons simplement que notre premier attribution du mode X énoncé sur la base du modèle de percolation et portant à controverse, a été finalement validé par ces calculs. L'attention dans ce qui suit est tout occupée par le comportement vibrationnel de la matrice InGaAs en présence de N.

En particulier la question cruciale, à ce jour inexploré, de savoir si les atomes d'indium libres de tout pontage vis à vis de N se distribuent de façon aléatoire ou non dans le cristal, est abordée en comparant les réponses Raman TO et LO du quaternaire aux formes de raies de référence obtenues dans le cadre du modèle phénoménologique de percolation 1-liaison→2-mode récemment proposé Tite (2004) pour le ternaire InGaAs aléatoire. Le schéma de percolation pour InGaAs aléatoire est reporté en introduction du chapitre II, en figure II-1).

Notons que pour les besoins de l'étude, l'équipe de J.C. Harmand(LPN-Marcoussis-CNRS) a fait croître des couches (100) épaisses ($1.2 \mu\text{m}$) de GaAsInN (N~2%, In~8%) accordées sur substrat de GaAs et de ce fait quasi-pseudomorphiques. L'épaisseur de couche est cruciale, elle permet l'accès relatif à la symétrie TO, à l'aide du dispositif micro-Raman en rétrodiffusion sur la tranche (110). L'accès à la symétrie LO est obtenu dans la configuration de rétrodiffusion standard sur la face (100). L'excitation non résonante 514,5 nm du laser Argon ionisé, à été utilisée de manière à permettre une approche quantitative des données expérimentales.

Nous nous concentrons donc ici sur le signal relatif à la matrice InGaAs. Un spectre TO représentatif est montré dans la partie inférieure de la figure III-15, désigné par le label 1. Nous avons vérifié que le spectre reste inchangé quand la micro-sonde se déplace de l'interface InGaAs/GaAs vers la surface. Nous déduisons que tous les modes, c'est-à-dire une large bande avec deux maxima bien résolus à $\sim 264 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 269 \text{ cm}^{-1}$, plus un petit épaulement à $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$, viennent de l'alliage. D'après la figure II-1 les deux premiers modes sont identifiés en tant que les modes $\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{Ga}}$ et $\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{In}}$, en utilisant la terminologie usuelle du modèle de percolation qui se rapportent aux liaisons de Ga-As longues et courtes au sein de la région de type GaAs et de la région de type InAs, respectivement. Rappelons que le mécanisme microscopique à l'origine du splitting des modes GaAs est la différence de longueur de liaison dans les deux région estimée par voie *ab initio* à $\sim 1\%$ dans l'alliage aléatoire InGaAs. A $\sim 8\%$ d'In le signal $\text{TO}_{\text{In-As}}$, prévu à $\sim 235 \text{ cm}^{-1}$, est trop faible pour être détecté en tant que mode distinct. Il apparaît simplement comme une asymétrie basse fréquence du mode $\text{TO}_{\text{Ga-As}}$. Le mode à $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ est l'oscillation 'géante' LO^+ théoriquement interdite, mais activée par le désordre d'alliage. L'adjectif 'géante' indique simplement que le mode LO^+ a accaparé la quasi-totalité de la force d'oscillateur portée par les modes individuels $\text{LO}_{\text{In-As}}$, $\text{LO}_{\text{Ga-As}}^{\text{Ga}}$ et $\text{LO}_{\text{Ga-As}}^{\text{In}}$, de ce fait non observables, i.e. le résultat d'un couplage de ces modes via leur champ macro-

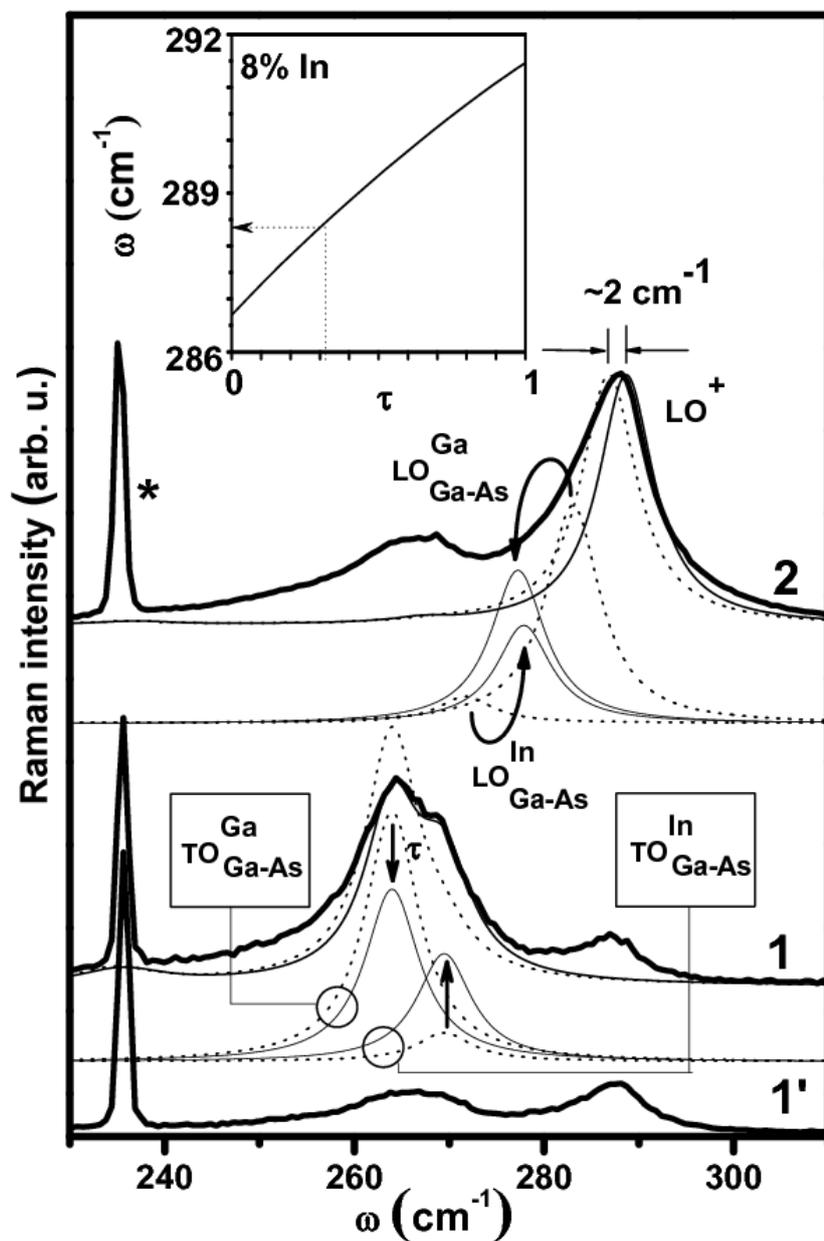


FIG. III-15 – Spectres Raman TO (configuration de polarisation 1 – voir texte; 1' - voir texte : TO-éteint) et LO (2) enregistrés avec la couche épaisse de InGaAsN. Les modes TO et LO individuels correspondants sont représentés par des traits fins en léger décalage sous les spectres bruts. Les spectres TO et LO résultants sont superposés aux data, pour comparaison (voir traits fins). Les jeux correspondants de modes TO et LO individuels/résultants dans le cas aléatoire sont ajoutés sous la forme de traits pointillés, pour comparaison. L'effet du transfert de force d'oscillateur $TO_{Ga-As}^{Ga} \rightarrow TO_{Ga-As}^{In}$ sur les modes individuels TO et LO est indiqué par les jeux de flèches antagonistes verticales et courbes, respectivement. La dépendance de la fréquence du mode LO^+ en fonction de τ à 8% In est montrée en insert. L'étoile marque une raie laser parasite.

scopique de polarisation. Comme prévu, lorsque l'on change les polarisations des lumières incidentes (\vec{e}_i) et diffusée (\vec{e}_d) d'une configuration TO-permis ($\vec{e}_d \perp \vec{e}_i \parallel [001]$, spectre 1) à une configuration TO-éteint ($\vec{e}_d \parallel \vec{e}_i \parallel [001]$, spectre 1'), les deux modes TO autour de 266 cm^{-1} disparaissent, tandis que le mode à 290 cm^{-1} n'est pas affecté (en principe, un mode parasite activé par le désordre est par nature peu sensible aux règles de sélection). Dans le spectre LO obtenu avec la même couche, désigné par le label 2 dans la figure III-15, les mêmes modes sont observés mais bien évidemment, dans ce cas, le mode LO^+ domine les modes TO de Ga-As, quant à eux théoriquement interdits.

Pour modéliser les modes $\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{Ga}}$ et $\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{In}}$, nous utilisons deux Lorentziennes de même largeur à mi-hauteur ($\sim 7 \text{ cm}^{-1}$), tout simplement parce que ces modes se rapportent à la même liaison. Les modes $\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{Ga,In}}$ et aussi les modes individuels $\text{LO}_{\text{Ga-As}}^{\text{Ga,In}}$ correspondants, sont présentés légèrement décalés sous les spectres expérimentaux (traits fins) dans la figure III-15. Pour parfaire l'ajustement, les fréquences des modes TO, utilisées comme paramètres d'entrées dans le modèle, ont été re-normalisées de moins de $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à celles de la figure II-1 relative au ternaire InGaAs aléatoire. La bande $\text{TO}_{\text{Ga-As}}$ et le mode LO^+ résultants sont finalement superposés aux spectres expérimentaux, pour comparaison. Les courbes correspondantes dans le cas aléatoire obtenues sur la base de l'information (fréquence TO, et fraction de liaison impliquée par oscillateur) strictement reportée dans la figure II-1 sont présentées en pointillés pour référence. Le point crucial est que le rapport d'intensité $\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{In}}/\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{Ga}}$ est plus grand dans l'alliage GaInAsN que dans l'alliage aléatoire InGaAs, indiquant de ce fait un transfert de force d'oscillateur (τ) induit par N de $\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{Ga}}$ vers $\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{In}}$, comme indiqué schématiquement par les deux flèches droites antagonistes au bas de la figure III-15. Les courbes TO que nous obtenons pour InGaAs en présence de N ressemblent à celles prévues pour InGaAs pur à $\sim 40\%$ In (Chafi *et al.*, 2007) et non pas à $\sim 8\%$ In. Les spectres Raman expérimentaux obtenus en symétrie TO par Groenen *et al.* (1998) représentées en figure I-21 (voir chapitre I) sont utiles pour bien s'en convaincre. En comparant le rapport d'intensité entre les modes $\text{TO}_{\text{Ga-As}}^{\text{Ga}}$ observé (trait) à celui attendu dans le cas d'une substitution $\text{Ga} \leftrightarrow \text{In}$ aléatoire à $\sim 8\%$ In (trait pointillé), τ est estimé à $\sim 31\%$.

Les modes LO individuels-découplés sont fortement affectés par le transfert de force d'oscillateur à l'intérieur de la bande Ga-As (se reporter aux courbes théoriques décalées au niveau du spectre 2 de la figure III-15), mais finalement ceci n'a que peu d'impact sur le mode LO^+ , lui-même qui se trouve légèrement décalé vers le bleu de quelques $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. La dépendance de la fréquence du mode LO^+ en fonction de τ est montrée dans l'insert de la figure III-15. A $\tau \sim 31\%$ le décalage vers le bleu est estimé à $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à la position attendue dans le cas d'un alliage aléatoire ($\tau = 0$), ce qui est bien conforme à l'expérience (le décalage est clairement indiqué en figure III-15).

Ce qui ressort de cette étude finalement est que les anomalies apparentes dans les symétries TO et LO sont bel et bien corrélées, i.e. elles sont différentes manifestations du transfert intra-bande de force d'oscillateur induit par l'azote dans la gamme spectrale de Ga-As.

Transposée en termes de longueur de liaison, une valeur de τ différente de zéro indique que les atomes N induisent une sur-représentation des liaisons Ga-As courtes de la région de type InAs au détriment des liaisons Ga-As longues de la région de type GaAs, par rapport au cristal InGaAs aléatoire. Dans le cas présent, le déficit de ces dernières serait de $\sim 31\%$. Ce ré-arrangement atomique réduit le contraste de longueur de liaison entre les liaisons courtes impliquant les atomes de N et les liaisons longues relatives à la matrice hôte. Notre point de vue est que les atomes d'In situés loin des atomes de N se distribuent dans le cristal de façon à mettre la plus grande fraction possible d'atomes de gallium dans le proche voisinage de l'indium. Pour ce faire, il faut que les atomes d'In soient éloignés le plus possible les uns des autres, ce qui correspondrait en fait à un effet d'anti-ségrégation de l'In. C'est exactement le contraire de l'effet précédemment discuté dans InGaP, où spontanément les liaisons 'longues' à base de Ga se trouvaient favorisées afin de réduire le contraste de longueur de liaison avec les liaisons à base d'In (Pagès *et al.*, 2006a). Il s'en est ensuivi une tendance à la ségrégation locale des espèces Ga et In.

Conclusion

On savait depuis longtemps que les méthodes optiques de spectroscopies vibrationnelles, en l'occurrence la diffusion Raman et l'absorption infrarouge, étaient très utiles pour déterminer l'environnement premiers- voire seconds-voisins d'impuretés diluées dans des cristaux purs. La littérature est abondante sur le sujet, et nous contribuons encore au domaine dans le cadre de ce travail (dans ce chapitre et en Annexe V). Nous montrons ici que, conformément à notre attente, elles s'avèrent en outre être un outil puissant – qu'il faut certes éprouver plus avant – pour l'étude, par le biais du modèle de percolation (TO), de l'OS à longue portée dans les cristaux mixtes, qu'il s'agisse de ségrégation ou d'anti-ségrégation. Les deux comportements sont tout simplement identifiables à travers un transfert de force oscillateurs vers les modes *intérieurs* et *extérieurs* de chaque double-branché TO, respectivement. D'un point de vue fondamental, le modèle de percolation a permis de proposer un mécanisme intrinsèque simple pour l'OS, basé sur la minimisation de l'énergie de contrainte due au contraste des longueurs des liaisons constituantes de l'alliage. Une limite cependant : il ne semble pas possible de reconnaître – de manière immédiate tout du moins – la nature exacte de l'OS. Par exemple, il n'est pas certain que le transfert de force d'oscillateur vers les modes intérieurs corresponde de façon univoque à un empilement de type CuPt. D'autres formes de ségrégation locale doivent pouvoir

être envisagées en principe. Enfin, la discussion des spectres de vibration des systèmes partiellement ordonnés selon un empilement de type CuPt dans le cadre du modèle de percolation a amené l'idée d'une limite intrinsèque à ce type d'organisation ($\eta \sim 0.5$).

D'un point de vue technique, retenons que la méthode s'applique à toutes les compositions jusqu'aux limites diluées, pas seulement à la stoechiométrie. La mise en oeuvre expérimentale est aisée; l'acquisition d'un 'bon' spectre s'effectue dans des conditions standards, et est typiquement l'affaire de quelques minutes seulement. Par ailleurs, il n'y a pas de limite de résolution en principe, contrairement aux techniques habituelles qui ne deviennent sensibles en pratique qu'à partir d'un taux d'organisation minimum assez conséquent (~ 0.2 pour l'OS de type CuPt).

Conclusion

Nous nous sommes attachés au cours de ce mémoire à construire deux ambitions à moyen voire long terme pour notre modèle phénoménologique de percolation. Pour bien mettre ces ambitions en perspective, rappelons d’abord – brièvement – l’historique de la construction du modèle :

Etape 1 ; Thèse de M. Mustapha Ajjoun (Univ. de Metz, oct. 2003) :

Pour l’essentiel le modèle phénoménologique de percolation a été développé et formalisé dès la thèse de M. Mustapha Ajjoun, et ce pour rendre compte de la grande complexité apparente - jugée inhabituelle à l’époque mais en fait relativement commune rétrospectivement – des spectres Raman de l’alliage prospectif ZnBeSe dans la gamme spectrale relative à la liaison courte (Be-Se). Cet alliage ouvrait la classe des cristaux mixtes impliquant des éléments à faibles rayon de covalence de la première rangée du tableau périodique (Be) et à fort contraste entre les propriétés physiques des liaisons (longueur de liaison – L , raideur des liaisons – K). Cette classe de systèmes mixtes est extrêmement attrayante, en principe, pour le spectroscopiste des vibrations en cela que l’on pouvait légitimement attendre des distorsions de réseau locales de grandes amplitude, et à la suite des comportements phonons exacerbés. Deux idées ‘force’ ont présidé à l’élaboration du modèle. La première a été le parti-pris de privilégier *absolument* la symétrie TO pour un accès fiable aux oscillateurs en présence dans le cristal, notre vision des choses étant que la symétrie LO est corrompue par nature (nous nous en expliquons en détail dans le corps du ce mémoire). La seconde ‘idée force’ a été de reconnaître le caractère local de la propriété physique sondée par spectrométrie vibrationnelle, i.e. K , et de ce fait la nécessité, pour bien la comprendre, de partir d’une description du désordre d’alliage à une échelle plus fine que celle donnée par la vision ACV à désordre moyenné, consacrée par l’usage. L’attention s’est portée naturellement sur une approche du désordre à l’échelle mésoscopique, telle que formalisée dans le cadre de la théorie de la percolation de site. Il vaut la peine de mentionner que sous l’élan de l’école française menée par Pierre Gilles De Gennes la physique mésoscopique de la percolation et des fractals a trouvé un champ d’application remarquable dans le domaine de la matière molle dès les années 1970. Pourtant, cela n’a pas attiré l’attention de la communauté des alliages semiconducteurs, qui

se trouvait, dans le même temps, confrontée pour la première fois au désordre d'alliage. Peut-être faut-il y voir la marque de l'esprit de Pauli ? (cf Introduction)

Etape 2 ; Thèse de M. Teddy Tite (Univ. de Metz, dec. 2004) :

La tentation pouvait être dès lors de considérer l'édifice construit autour du modèle de percolation comme une simple curiosité, valable pour les chalcogènes de (Zn, Be). Au contraire, une troisième 'idée force' a motivé en fait la thèse de M. Teddy Tite, celle d'éprouver plus avant le modèle de percolation, en s'appuyant sur cette idée simple que tout comportement de percolation se doit d'être universel puisqu'il repose directement, en principe, sur la statistique de la substitution. En prenant les choses dans l'ordre, Teddy Tite s'est d'abord employé à éprouver l'universalité du comportement de percolation auprès d'autres alliages prospectifs de la même génération que ZnBeSe, aussi bien ternaires que quaternaires, impliquant eux aussi des éléments de la première rangée du tableau périodique, en l'occurrence des II-VI, i.e. (Zn,Be)Te, (Zn,Mg,Be)Se et des III-V, i.e. Ga(As,N) et (Ga,In)(As,N). Une différence essentielle cependant : alors que les II-VI forment des cristaux aléatoires sur toute la gamme de composition, les III-V ne peuvent être élaborés que dans la limite diluée en N, et encore avec un fort écart à la substitution aléatoire. Malgré cela il nous est vite apparu que le modèle de percolation s'appliquait là encore pour la liaison courte (à base de Be ou N), dans chaque cas. Dans un second temps il nous a semblé intéressant d'étudier dans quelle mesure le modèle de percolation pouvait être généralisé plus avant à un alliage aléatoire usuel, i.e. ne montrant pas de contraste particulièrement élevé entre les propriétés physiques des liaisons. L'attention s'est portée sur un alliage déjà bien étudié par le passé et dont le comportement vibrationnel pouvait poser problème dans la littérature. En l'occurrence il s'est agi de InGaAs, qui est connu pour montrer un mode additionnel dont l'origine restait très controversée, mode parasite théoriquement interdit et activé par le désordre d'alliage ou, au contraire, mode permis associé à des micro-domaines spontanément ordonnés ? En fait le mode additionnel a trouvé une explication nouvelle – et immédiate – dans le cadre du modèle de percolation, en tant que mode permis du cristal aléatoire. Cette étude a marqué un tournant décisif quant au développement de notre thématique. Jusqu'alors toutes les études avaient été menées sur la base d'études Raman réalisées par nos soins sur des couches épitaxiées de différentes provenances (ZnBeSe, ZnMgBeSe, GaAsN, GaInAsN : E. Tournié-CRHEA, ZnBeTe : M. Tamargo-NY-USA). Avec InGaAs le problème des données ne s'est plus posé dans les mêmes termes. En effet un gros volume de data était déjà disponible dans la littérature pour cet alliage, qu'il s'agisse de spectres Raman et IR, si bien que nous nous sommes essayés à faire une synthèse des tendances – la plus objective possible – pour en extraire une ou plusieurs séries de spectres représentatifs que nous nous sommes ensuite employés à confronter avec le modèle de percolation, sans acquérir de nouveaux spectres

nous-mêmes. L'inconvénient de cette approche est qu'elle nous éloigne des données expérimentales. L'avantage est qu'elle ouvre un vaste espace de liberté pour éprouver notre modèle tous azimuts – si l'on peut dire.

Nous en étions là, au moment où a débuté le présent travail de thèse, et l'on peut maintenant rappeler les deux ambitions qu'il porte :

Ambition 1 : Unification de la classification phonon des alliages aléatoires.

Au démarrage de cette thèse, le consensus, basé sur l'approximation traditionnelle du cristal virtuel (ACV), était que le comportement phonon 'nominal' observable dans les spectres Raman et IR devait être du type générique 1-liaison→1-mode, tel que l'on pouvait en rendre compte à travers le modèle MREI, consacré par l'usage, et développé par Chang et Mitra il y a près d'un demi-siècle. Confronté aux données expérimentales ce comportement devait se décliner en trois sous-types, i.e. 1-liaison→1-mode pur (InGaAs), 2-mode modifié (InGaP) et mode-mixte (ZnTeSe), l'alliage leader dans chaque cas étant spécifié entre parenthèses. Le 'sort' de l'alliage InGaAs, tenu pour représentatif du premier sous-type (nous avons vu pourtant quelles réserves il fallait apporter à cela) ayant été réglé – du moins de notre point de vue, il devenait tentant d'explorer un élargissement de l'approche de percolation aux systèmes représentatifs des autres sous-types. Cela a été la première préoccupation de ce mémoire. En procédant de la même manière que pour InGaAs, c'est-à-dire en partant des données de la littérature, nous avons pu montrer que le modèle de percolation s'appliquait effectivement à InGaP et ZnTeSe, ce qui en même temps permettait d'expliquer bon nombre d'anomalies apparentes dans les spectres Raman et IR de ces systèmes. En l'état, au terme de cette thèse, la classification du comportement phonon des alliages aléatoires semble maintenant unifiée dans le cadre du paradigme de la percolation. Pour preuve, le schéma de percolation des trois systèmes InGaAs, InGaP et ZnTeSe reporté ci-dessous en figure C-1, à comparer directement au schéma émanant du paradigme traditionnel de l'ACV présenté en introduction de ce mémoire (cf. figure 2). En outre, d'un point de vue technique nous avons pu proposer un protocole *ab initio* simple, i.e. opérant dans la limite diluée, pour déterminer les deux paramètres d'entrée par liaison requis pour mettre en oeuvre le modèle semi-empirique de percolation, i.e. la fréquence du mode d'impureté et l'écart de fréquence entre les deux modes relatifs à l'impureté. Le protocole a été éprouvé par A. V. Postnikov, chercheur de notre équipe et spécialiste des calculs *ab initio*, et validé. Le modèle de percolation est devenu de ce fait auto-suffisant.

Ambition 2 : Vers un mécanisme intrinsèque de l'ordre spontané (OS) de type CuPt
Le modèle de percolation 1-liaison→2-mode apporte une information sur le désordre d'alliage à l'échelle mésoscopique, et par là ouvre un espace d'applications tout à fait nouveau, que ne pouvait laisser même entrevoir le modèle traditionnel 1-liaison→1-mode MREI,

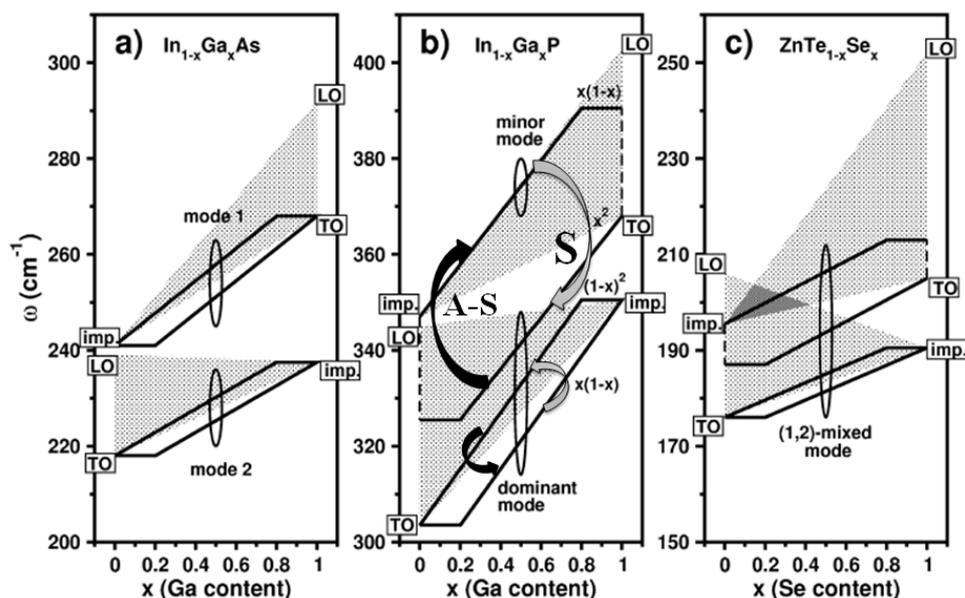


FIG. C-1 – Pendant à la fig. 2 de l'introduction qui résumé l'apport du travail de thèse, avec d'une part l'unification du comportement phonon des alliages semiconducteurs aléatoires dans le cadre du modèle de percolation, et d'autre part la proposition de mécanismes intrinsèques pour discuter les effets d'organisation spontanée des alliages à longue portée sous les formes d'une ségrégation (S) locale périodique des espèces substituantes (ordre CuPt), ou au contraire de leur anti-ségrégation (A-S). Ces considérations nous amènent à introduire une terminologie nouvelle pour les spectroscopies vibrationnelles : elles se comportent en véritable MESOSCOPE pour l'étude du désordre d'alliage, au sens général du terme.

reposant, lui, sur une description du désordre d'alliage à l'échelle macroscopique. Pour le modèle MREI les liaisons d'un type donné sont toutes équivalentes à composition donnée, quel que soit l'environnement. Il suit que le modèle MREI n'est tout simplement pas sensible à l'environnement, à quelque échelle que ce soit. Le modèle de percolation apporte un degré de liberté de ce point de vue, puisqu'il distingue deux types d'environnements possibles par liaison. Le jeu d'intensité entre les deux modes rapportée à la situation de référence attendue dans le cas d'une substitution aléatoire, telle qu'elle est formalisée dans le cadre du modèle de percolation, permet d'inférer une dominance de circonstance de l'une ou l'autre des deux régions, avec toute la discussion qui peut suivre sur l'organisation intime de l'alliage. C'est sur cette base nouvelle que nous nous sommes intéressés au problème de l'OS.

En jouant de la corrélation naturelle entre la fréquence du phonon TO et la longueur de liaison (la correspondance est inverse), il nous est apparu que les effets de l'OS de type CuPt sur les spectres Raman et infrarouge de GaInP₂, pouvaient être interprétés simplement sur la base d'un mécanisme intrinsèque de ségrégation locale 'visant' à réduire le contraste des longueurs de liaisons dans le cristal – la stabilité du cristal s'en trouvant

du même coup renforcée. En s’engageant plus avant sur cette piste nous avons été amenés à proposer la notion de limite intrinsèque à l’OS de type CuPt, pour le taux d’ordre $\eta_{\text{lim}} \sim 0.5$. Pour ce que nous savons, une telle limite n’avait pas même été soupçonnée par le passé. La question vaut que l’on s’y attarde car il existe un effort important de la communauté de la croissance, soutenu par les théoriciens du domaine, pour atteindre des taux d’OS CuPt plus élevés, jusqu’à l’ordre CuPt parfait ($\eta_{\text{lim}}=1$). De fait, si notre approche est valide, ces efforts pourraient paraître un peu vains. Le mécanisme de l’OS CuPt reposant sur la représentation de percolation en ‘double-branche’ des phonons TO (et sous-jacente de même nature, des longueurs de liaison) est schématiquement représenté pour GaInP au sein de la figure C-1, sous la forme de deux flèches courbes antagonistes.

Maintenant, rien n’interdit, en principe, une ré-organisation locale inverse, c’est-à-dire correspondant à une anti-ségrégation. Pour mettre en évidence un tel phénomène, nous avons entrepris l’étude Raman détaillée de l’organisation interne de la matrice InGaAs (In \sim 10%) lorsque celle-ci accueille l’impureté azote (N \sim 2%), associées à des longueurs de liaison extrêmement courtes (typiquement 20% plus courte que celle de la matrice). La discussion des data dans le cadre du modèle de percolation nous a permis de montrer que les atomes d’In dans GaAs se disposaient de façon à se tenir le plus éloigné possible les uns des autres, c’est-à-dire de façon à ce que le plus possible d’atomes Ga ‘voient’ les impuretés In. Ce faisant les liaisons Ga-As les plus courtes se trouvent favorisées au sein de la matrice InGaAs, ce qui permet de réduire le contraste avec les liaisons diluées à base d’azote, et d’augmenter, de ce fait, la stabilité du cristal. Il serait intéressant de voir dans quelle mesure ces effets en masse pourraient rendre compte – au moins partiellement – du décalage vers le bleu de la bande optique interdite lors du recuit des systèmes. Jusqu’à maintenant l’explication ne portait que sur la modification des environnements locaux autour de l’azote, pas sur la matrice elle-même.

On le voit, la discussion des spectres Raman et infrarouge via le modèle de percolation est prometteuse à plus d’un titre. Néanmoins, si la généralisation du modèle de percolation à tous les alliages semiconducteurs est déjà bien engagée – elle a déjà mené à l’unification de principe du comportement phonon dans ces systèmes aléatoires, le volet ‘OS’ n’en est encore qu’au stade des prémices, et il faut formaliser davantage les tendances.

Plus largement on retiendra l’idée que les spectres Raman et infrarouge des alliages sont désormais en mesure d’apporter une information sur le désordre d’alliage – à prendre ici au sens large – à l’échelle mésoscopique, niveau de résolution peu exploré/accessible par voie expérimentale ou même théorique, au contraire des échelles macroscopique et microscopique qui, elles, s’appuient sur un large éventail de techniques aussi bien expérimentales que théoriques. En principe ce comportement à deux branches par liaison dans l’espace réciproque des ondes (en l’occurrence, des phonons) fait pendant à un compor-

tement de même nature dans l'espace réel de la structure du cristal (concernant plus précisément les longueurs de liaison). Seulement, en pratique, la différence de longueur de liaison qui sous-tend le comportement phonon, de l'ordre de 1%, n'est tout simplement pas accessible par les techniques consacrées sur les grands instruments nationaux que sont l'EXAFS et l'HEXRD, la largeur naturelle d'un mode EXAFS/HEXRD étant au mieux de l'ordre de 2-3% dans le cas d'un alliage. Le calcul lui-même peine à rendre compte d'une complexité plus élevée que le comportement de base 1-liaison \rightarrow 1- L si l'on s'en tient aux calculs de Silverman et al. réalisés dans InGaP. La complexité en question apparaît alors sous la forme d'une simple asymétrie pour chaque pic, qui s'inverse à la stoechiométrie. Le doublet phonon est quant à lui bien résolu, avec un écartement typique de 10 à 50 cm^{-1} , qu'il faut ramener à la résolution standard en Raman/infrarouge de l'ordre de 0.5 cm^{-1} ! En substance, alors que dans l'espace direct la caractérisation du désordre d'alliage, aussi bien expérimentale que théorique, semble limitée à l'échelle macroscopique, nos travaux montrent que le passage à l'espace réciproque via les spectroscopies vibrationnelles apporte un supplément d'information, pas seulement une information plus précise, mais une information de nature nouvelle. En fait en s'appuyant sur cette constatation nous aimerions conclure en introduisant une nouvelle terminologie pour les phonons du centre de la zone de Brillouin lorsque l'on s'intéresse au désordre d'alliage, et dire qu'elles se comportent en véritable 'MESOSCOPE' vis-à-vis de la structure intime d'un alliage – par analogie avec la terminologie de 'MICROSCOPE' lorsque l'information porte à l'échelle atomique.

Annexe I

Mise en oeuvre du ‘protocole’ *ab initio*

L’objet ici est le calcul *ab initio* des paramètres d’entrée ($\omega_{\text{imp.}}$, Δ) requis par liaison pour mettre en oeuvre le modèle du percolation. Le contenu de protocole *ab initio* proposé à cette fin est décrit en détail au terme du chapitre I. Les calculs eux-mêmes ont été menés dans le cadre de l’approximation de la densité linéaire (LDA) par A. Nassour avec la méthode PWSCF (Giannozzi *et al.*, 1991) pour l’alliage ZnSeTe, et par A. Postnikov avec le code SIESTA (Soler *et al.*, 2002) pour les autres alliages. Dans ce dernier cas, des pseudo-potentiels à norme conservée et des fonctions de base numériques centrées sur les atomes strictement confinées ont été utilisées. L’ensemble des bases (à partir de As3d, Ga3d et au-delà) sont de qualités “double zeta avec orbitales de polarisation”. L’intégration de la zone de Brillouin a requis au moins une super-cellule (mesh) de $2 \times 2 \times 2$ dans l’espace des \mathbf{k} , pour obtenir la convergence des fréquences phonons en fonction de ces paramètres.

Du point de vue technique, il s’agit de calculer la densité d’état (DOS) vibrationnels de symétrie TO au centre de zone de Brillouin. En principe cela est directement comparable au signal Raman (TO), si l’on néglige toutefois une certaine incertitude sur les intensités relatives des différents modes liées à des effets de polarisabilité. En pratique, le calcul porte sur la qualité suivante qui décrit la TO-DOS projetée selon \vec{q}

$$I_N(\omega, \vec{q}) = \sum_i \left| \sum_{\alpha \in N} A_i^\alpha(\omega) \exp(\vec{q}\vec{R}_\alpha) \right|^2, \quad (\text{III.1})$$

où \vec{q} se rapporte au vecteur d’onde, et i aux coordonnées cartésiennes, A_i^α est la i^{me} composante du vecteur propre du phonon pour l’atome α à la fréquence ω ; \vec{R}_α est le vecteur position de l’atome α , et N représente un groupe d’atomes donné (ceux relatifs à une espèce chimique, par exemple).

Un système de choix pour tester le protocole pour ce qui est de Δ , est l’alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, qui montre un comportement Raman 1-liaison \rightarrow 2-mode particulièrement bien résolu dans la gamme spectrale de la liaison Be-Se (Pagès *et al.*, 2006a). Nous montrons dans l’insert de la figure A-1 la courbe de la densité d’états TO-DOS au centre

de zone par atome relative à l'impureté de Be (courbe inférieure) et juste au-dessus la courbe relative à la paire d'impuretés. La formation de la paire fait que le mode original de l'impureté, triplement dégénéré, se trouve divisé en deux modes, un mode doublement dégénéré à légèrement à plus haute fréquence, correspondant à la vibration en opposition de phase de Be et Se perpendiculairement à la chaîne Be-Se (dans-le-plan et hors-plan), et un mode mineur à basse fréquence décalé vers le rouge de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$, due à la même vibration mais le long de la chaîne. Quasi-idéalement, le même décalage de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ est observé expérimentalement entre les deux Raman relatifs à la liaisons Be-Se dans l'alliage ZnBeSe. Simplement, les courbes théoriques de TO-DOS au centre de zone sont globalement décalées de $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ par rapport aux courbes Raman expérimentales, i.e. un effet de la LDA.

Ci-dessous, nous appliquons la même procédure à l'alliage ZnTeSe. La figure A-1 montre la densité d'état TO-DOS au centre de zone due à l'impureté isolée (trait fin) et à la paire d'impuretés (trait épais) aux limites diluées en Se (courbes supérieures) et en Te (courbes inférieures). Les densités d'états TO-DOS au centre de zone des espèces substituantes dominantes (aires hachurées) sont ajoutées pour un aperçu complet sur le mode TO de référence relatif à la matrice hôte. A nouveau, les courbes théoriques sont globalement décalées vers le bleu de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au spectres Raman et infrarouge, encore un effet de la LDA.

A la limite diluée en Se, deux modes de paire d'impuretés (Se) bien résolus sont visibles [notés (II) et (III)], le mode d'impureté isolée (Se) étant situé entre eux [noté (I)]. Tout se passe bien comme dans le système de référence ZnBeSe. Le mode du Te relatif à la matrice hôte est situé juste en dessous de ce mode. Le mode de paire d'impuretés [noté (II)] est décalé de $\Delta \sim 6 \text{ cm}^{-1}$ par rapport au mode de l'impureté isolée [noté (I)]. Pour éviter tout risque de confusion signalons que la contribution dominante dans la densité d'état de centre de zone de l'impureté Se isolée ne désigne pas un mode de centre de zone ($\mathbf{q} \neq 0$). En effet, nous avons vérifié que l'atome d'impureté Se ne vibre pas en opposition de phase vis à vis de l'ensemble de sa cage Zn premier voisins ; deux des quatre atomes de Zn restent en effet quasi immobiles.

A la limite diluée en Te, les modes de paire d'impuretés Te transversal et longitudinal de la chaîne Te-Zn-Te, sont à peu près dégénérés en un seul mode situé à la même fréquence que le mode d'impureté isolée Te, ce qui correspond à $\Delta \sim 0 \text{ cm}^{-1}$. Le mode de la matrice hôte est localisé à légèrement plus haute fréquence.

Les situations limites (impureté isolée, paire d'impureté, matrice hôte) que nous obtenons à $x \sim (0, 1)$ sont précisément celles que nous attendons si nous nous rapportons à la figure II-20.

Les valeurs de Δ ainsi obtenues dans les trois systèmes InGaAs, InGaP et ZnSeTe sont

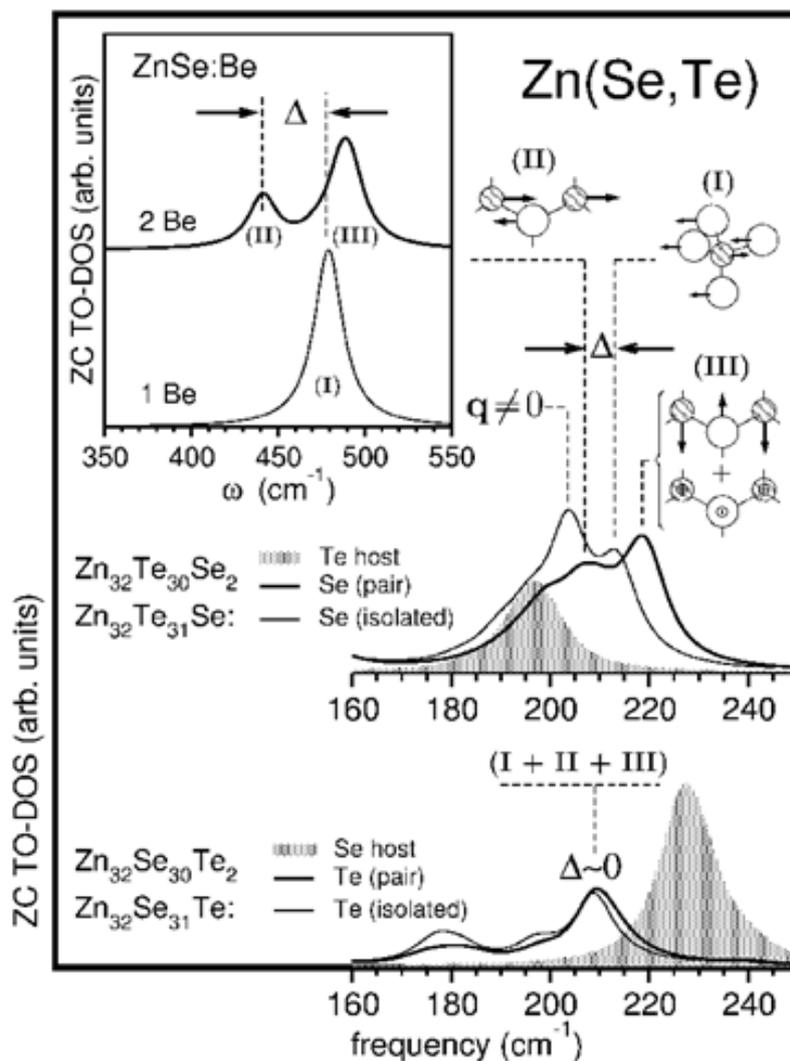


FIG. A-1 – Densité d'états par atome des phonons TO du centre de la zone de Brillouin (ZC TO-DOS) relativement à l'espèce substituable dominante (aire grisée), à l'impureté substitutionnelle isolée (traits fins) et à la paire d'impuretés (traits épais) aux limites diluées en Se (haut) et Te (bas) d'une supercellule ZnTeSe cubique simple à 64 atomes. Les schémas des déplacements atomiques associés aux différents modes de vibration des impuretés sont labellés de (I) à (III), l'impureté (Zn) étant représentée par des symboles pleins (évidés). L'écart de fréquence entre le mode dû à l'impureté isolée et le mode 'mou' de la paire d'impuretés donne une estimation directe du paramètre Δ (l'un des deux paramètres d'entrée par liaison du modèle de percolation), comme indiqué. La notation $q \neq 0$ indique un mode de vibration parasite hors du centre de la zone de Brillouin. Dans l'encart sont représentées les densités d'états par atome des phonons TO du centre de la zone de Brillouin relativement à l'impureté Be isolée (haut) et à la paire d'impuretés (bas) au sein de ZnSe, en référence.

comparées aux données expérimentales dans le tableau II-1. Un bon accord est observé, ce qui valide la seconde partie de notre protocole (celle relative à Δ ; la première partie

relative à ω_{imp} . ayant déjà été validé au chapitre I).

Pour être complet mentionnons que le protocole a été appliqué dans la limite diluée en azote avec l’alliage non aléatoire GaAsN (Chafi *et al.*, 2007). Là encore, le contraste entre les longueurs des deux liaisons est grand, plus grand même que dans l’alliage ZnBeSe, ce qui occasionne une grande valeur de Δ pour la liaison courte Ga-N. La valeur théorique, estimée à $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$, se compare bien avec la valeur expérimentale de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$, telle qu’elle a pu être déduit des spectres Raman. A noter que dans ce systèmes très contrastés la structure fine de la densité d’états TO-DOS de centre de zone dans la région spectrale du mode “dur” de l’impureté N appariée est complètement résolue, i.e. les modes transverse dans-le-plan et hors-plan de la paire d’impuretés sont non dégénérés (voir annexe IV pour plus de détail).

Avec le protocole *ab initio*, détaillé ci-avant notre modèle de percolation semi-empirique pour le calcul des spectres vibrationnels des alliages à symétrie zincblende devient auto-suffisant.

Annexe II

GaInP : calculs *ab initio* de la distribution de longueurs de liaisons au voisinage des seuils de percolation

Le registre qui nous intéresse ici est celui de l'estimation de la différence de longueur de liaison responsable de l'écart de fréquence Δ entre les deux modes TO de même nature dans GaInP. En substance il nous faudrait trouver trace dans la distribution de longueur de liaisons (espace réel) du comportement 1-liaison \rightarrow 2-mode proposé pour le vibrationnel (espace réciproque). A priori nous nous attendons à ce que la distribution de longueur de liaison soit étroite pour la liaison longue In-P ($\omega \sim 0 \text{ cm}^{-1}$), et bi-modale bien résolue, pour la liaison courte Ga-P ($\omega \sim 0 \text{ cm}^{-1}$). En outre, pour chaque espèce les liaisons courtes (resp. longues) doivent se trouver au sein de la région de type InP (resp. de type GaP).

Pour explorer ces aspects nous nous plaçons au voisinage des seuils de percolation de Ga-P (In ~ 0.81) et de In-P (Ga ~ 0.19), où il est facile de distinguer pour l'espèce minoritaire entre la région de type GaP et la région de type InP. Nous utilisons pour cela notre super-cellule prototype déjà éprouvée avec (Zn, Be)Se (Postnikov *et al.*), contenant d'une part quatre atomes d'impuretés connectés en une chaîne linéaire, représentant de fait la région type relative au matériau parent minoritaire et d'autre part deux atomes d'impuretés isolés appartenant eux à la région type relative au matériau parent dominant. Les atomes de Ga et In sont interchangeés pour les calculs menés dans les limites diluées en In et Ga. Par exemple dans la limite diluée en Ga les liaisons connectés et isolés désignent la région de type GaP et la région de type InP, respectivement. La situation est inversée pour les liaisons In-P dans la super-cellule où les atomes d'In sont minoritaires.

D'abord, nous considérons la super-cellule pauvre en gallium. Nous obtenons une distribution de longueur de liaison bi-modale pour la liaison Ga-P courte et rigide, de même allure que celle obtenue pour la liaison Be-Se de mêmes caractéristiques dans ZnBeSe – cf. figure 4, insert gauche, de Postnikov *et al.* Les distributions de longueurs des liai-

sons isolées et connectées sont localisées au voisinage de la longueur de liaison dans Ga-P pur, à $\sim 2.383 \text{ \AA}$ et $\sim 2.402 \text{ \AA}$, respectivement. La différence de longueur de liaison est de 8‰, pour, nous le rappelons, une valeur de paramètre Δ de $\sim 22 \text{ cm}^{-1}$ coté phonon (voir chapitre II). A noter que, $\Delta \sim 0 \text{ cm}^{-1}$ pour la liaison Ga-As dans (Ga,In)As, alors que la différence de la longueur de liaison est de 1‰ (Pagès *et al.*, 2006c). Il s'agit vraisemblablement ici d'un effet de dispersion, que nous avons décrit en introduction du chapitre II.

Dans la super-cellule pauvre en In les liaisons In-P connectées sont plus courtes (2.487 \AA) que celles qui restent isolées (2.493 \AA), comme prévu. La différence de longueur de liaison reste faible, c'est-à-dire $\sim 2‰$, comme pour la liaison de référence longue/molle In-As dans (Ga,In)As (Pagès *et al.*, 2006c). Nous nous attendons donc à un écart de fréquence de phonon Δ faible, vraisemblablement masqué par la grande dispersion du mode TO_{InP} ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$) dans le parent et/ou l'amortissement (damping) naturel des phonons TO_{InP} de chaque branche. Ceci justifie à posteriori notre approximation d'un comportement apparent 1-liaison \rightarrow 1-mode de type MREI-VCA pour la réponse Raman de la liaison In-P dans la figure II-10.

Annexe III

Zn₂TeSe : Calcul *ab initio* de la densité d'état (TO) au centre de zone de Brillouin

Pour affermir notre discussion des modes TO de l'alliage ZnTeSe (chapitre II de ce mémoire) nous présenterons ici un calcul *ab initio* des courbes de densité d'état (DOS) de centre de zone (ZC) de type TO mené par A.V. Postnikov et A. Nassour, en utilisant la méthode PWSCF. Les détails techniques sont reportés en introduction de l'annexe I.

Nous avons mis en oeuvre l'équation (III.1) de l'annexe I pour une supercellule à 32 atomes totalement relaxée (paramètre de réseau et coordonnées internes des atomes) à la composition représentative $x=0.5$ de l'alliage ZnTeSe, noté Zn₂TeSe. Une représentation schématique de la supercellule en question est reportée en insert de la figure jointe. Il a été pris grand soin que les atomes Se et Te soient distribués en proportions égales dans chaque plan de substitution de manière à simuler au mieux le caractère aléatoire de l'alliage. Les pseudo-potentiels utilisés ont pris en compte Zn3*d*, Se3*d* et Te4*d* comme états de valence les plus profonds. Le calcul a été réalisé en prenant un seuil de coupure d'onde plane de 25 Ry. La sommation sur la zone de Brillouin a été menée sur un espace de points \mathbf{k} 2×2×2 selon Monkhorst and Pack (1976), en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) pour la prise en compte de la corrélation d'échange.

Les ZC-TO-DOS ainsi obtenues par atome pour les oscillateurs Zn, Se et Te uniformément amortis ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) sont reportées en insert de la figure jointe. Trois oscillateurs équidistants, espacés de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, et présentant des intensités similaires, sont visibles, i.e. un oscillateur Zn-Te en-dessous de deux oscillateurs Zn-Se (signalés par des flèches) comme il est effectivement prévu par le modèle de percolation (se reporter au corps de la figure jointe, tirée du chapitre II, et plus précisément à la courbe en trait épais (TO) relative à $x=0.5$). Il faut noter un décalage haute fréquence par rapport aux courbes expérimentales ou simulées par le modèle de percolation (voir corps de la figure), attribuable

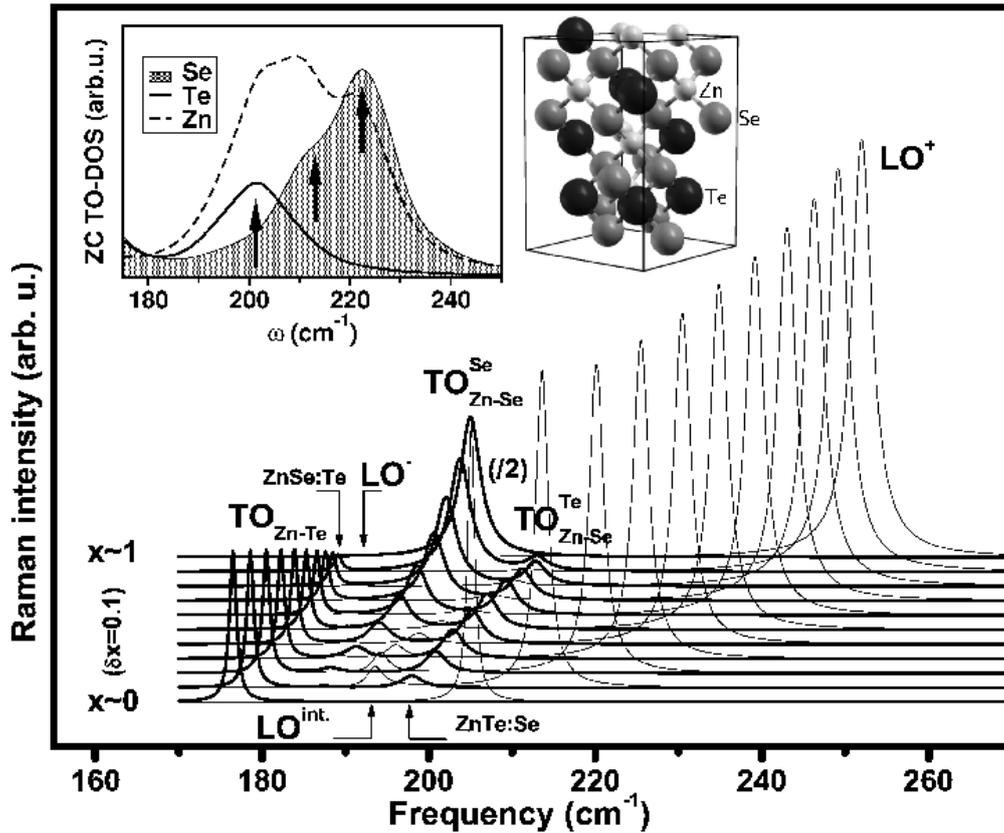


FIG. A-2 – Formes de raie Raman TO (traits épais) et LO (traits fins) de $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$, calculées d'après l'information en fréquence et intensité donnée en fig II-20 en utilisant des amortissements des phonons Zn-Se (3 cm^{-1}) et Zn-Te (1 cm^{-1}) en rapport de ceux des cristaux purs (3 :1). Le mode LO au bas de la figure est divisé par deux, comme indiqué. Les densités d'états par atome des phonons TO du centre de la zone de Brillouin (ZC TO-DOS) relatifs aux oscillateurs Zn, Se et Te uniformément amortis (10 cm^{-1}) à la composition $x=0.5$ sont montrées en insert, pour comparaison, avec désordonnée la supercellule utilisée pour les calculs. Là, les flèches soulignent le comportement à trois oscillateurs.

à la LDA. Nous avons pris soin de vérifier (Pagès *et al.*, 2008) que les intensités relatives des trois oscillateurs dans la représentation ZC-TO-DOS évoluent bien conformément à la tendance prévue par le modèle de percolation (cf le corps de la figure jointe) lorsque la composition d'alliage varie.

Annexe IV

ZnBeSe₂ : Calculs *ab initio* de la distribution de longueurs de liaison et de la densité d'états TO de centre de zone en fonction du paramètre d'ordre CuPt.

Les calculs *ab initio* de longueurs de liaisons et de phonons (méthode des phonons gelés) dans ZnBeSe ont été réalisés à l'aide du code SIESTA (Soler *et al.*, 2002) à la stoechiométrie en utilisant une série de super-cellules construites afin de représenter les différentes valeurs du paramètre d'ordre η entre de 0 (cas aléatoire) et 1 (ordre CuPt parfait). Les détails techniques sont donnés par Pagès *et al.*. La question qui nous occupe ici est d'identifier le facteur microscopique qui limite l'ordre spontané de type CuPt au-delà de $\eta \sim 0.5$ dans les alliages A₂BC.

Nous avons utilisé une super-cellule à 32 atomes Zn₈Be₈Se₁₆. Les atomes de Se occupent les positions anioniques, tandis que les sites cationiques sont occupés par Zn et Be de façon à réaliser la valeur désirée du paramètre d'ordre η . La super-cellule ($\eta = 0$) montrée au sommet de la figure A-3 assure une répartition équitable du Zn et du Be au sein de chacun des plans cationiques (111), quelle que soit l'orientation considérée. Les super-cellules correspondant à $\eta = 0.25, 0.50, 0.75$ et 1 sont alors construites en permutant les position des atomes de Zn et Be, par paire, entre plans cationiques adjacents. La succession des permutations notées 1 à 4 dans la super-cellule, est montrée dans la figure A-3. La famille de plans (111) à été choisie de manière arbitraire.

Une analyse statistique complète couvrant tous les choix possibles de super-cellules compatibles avec une valeur donnée de η exigerait beaucoup de calculs, et des systèmes informatiques très puissants. Notre but ici n'est que de considérer un jeu représentatif

de super-cellules pour différentes valeurs de η , et de discuter les tendances relatives à la distribution de la longueur de liaison et aux fréquences de phonons, en fonction de la connectivité des liaisons cation-anion, elle-même changeante avec η .

Les distributions de longueurs de liaison obtenues pour les deux cas extrêmes $\eta = 0$ et $\eta = 1$ sont montrées dans la figure A-3. Pour $\eta = 1$ (cas ordonné), la situation est simple (voir détail ci-après). Par contre la distribution de la longueur de liaison pour $\eta = 0$, et aussi pour les autres valeurs de η , est plus compliquée comme en témoigne la figure A-4. Là, la présentation des données est divisée en plusieurs groupes relatifs à des valeurs de n différentes où $n=0-4$ désigne le nombre d'atomes de Be dans des clusters tétraédriques de $\text{Zn}_{4-n}\text{Be}_n$ centrés sur le Se. Les courbes TO-DOS de centre de zone obtenues les différentes valeurs de η sont montrées dans la figure A-5.

Comportement phonon/longueur de liaison dans les alliages aléatoires ($\eta = 0$) et ordonnés CuPt ($\eta = 1$)

Tout d'abord, nous discutons les comportements phonon et longueur de liaison au deux valeurs extrêmes de η , pour fixer le contexte. A $\eta = 1$, l'alliage ZnBeSe_2 consiste en une alternance de plans de substitution (111) de type tout-Zn et tout-Be, c'est-à-dire à la formation d'un super-réseau monocouche de type ZnSe/BeSe selon la direction [111] (cf. supercellule au bas de la figure A-3). L'accord de maille à l'interface ZnSe/BeSe est réalisé via une tension (compression) hydrostatique dans-le-plan (hors-plan) et une compression (tension) hors-plan (dans-le-plan) de la couche BeSe (ZnSe). En conséquence, les distributions de longueurs de liaisons Zn-Se et Be-Se, bien séparées au demeurant, font la distinction entre les trois liaisons identiques dans-le-plan (111), plus longues que la moyenne pour Be-Se, et plus courtes que la moyenne pour Zn-Se, et la liaison simple hors-plan (111). Les liaisons sont notées $L_{(\text{Zn,Be})-\text{Se}}^{\parallel,\perp}$, où l'indice indique le type de liaison, et les exposants \parallel et \perp représentent les configurations dans-le-plan et hors-plan, respectivement. Les courbes de densité d'états TO-DOS de la figure A-5 sont également labellées en utilisant la même terminologie.

Examinons maintenant le cas aléatoire ($\eta = 0$). Les densités d'états ZC-TO-DOS reportées en figure A-5, montrent, dans la gamme spectrale Be-Se ($\sim 525 \text{ cm}^{-1}$), deux modes phonons distincts d'intensités similaires, comme le prévoit idéalement le modèle de percolation (figure III-3). Donc, pour marquer les modes nous gardons la même terminologie que dans le modèle de percolation, i.e. $\text{TO}_{(\text{Zn,Be})-\text{Se}}^{\parallel,\perp}$. Une notation similaire est utilisée pour marquer les modes dominants dans les distributions de longueur de liaison de Be-Se et Zn-Se (voir figure A-3 et A-4). Assez remarquablement, les valeurs de Δ calculé et expérimentale pour la liaison Be-Se sont similaires, de l'ordre de $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ (cf. figure III-10). La courbe TO-DOS est néanmoins globalement décalée vers le bleu d'environ 50 cm^{-1}

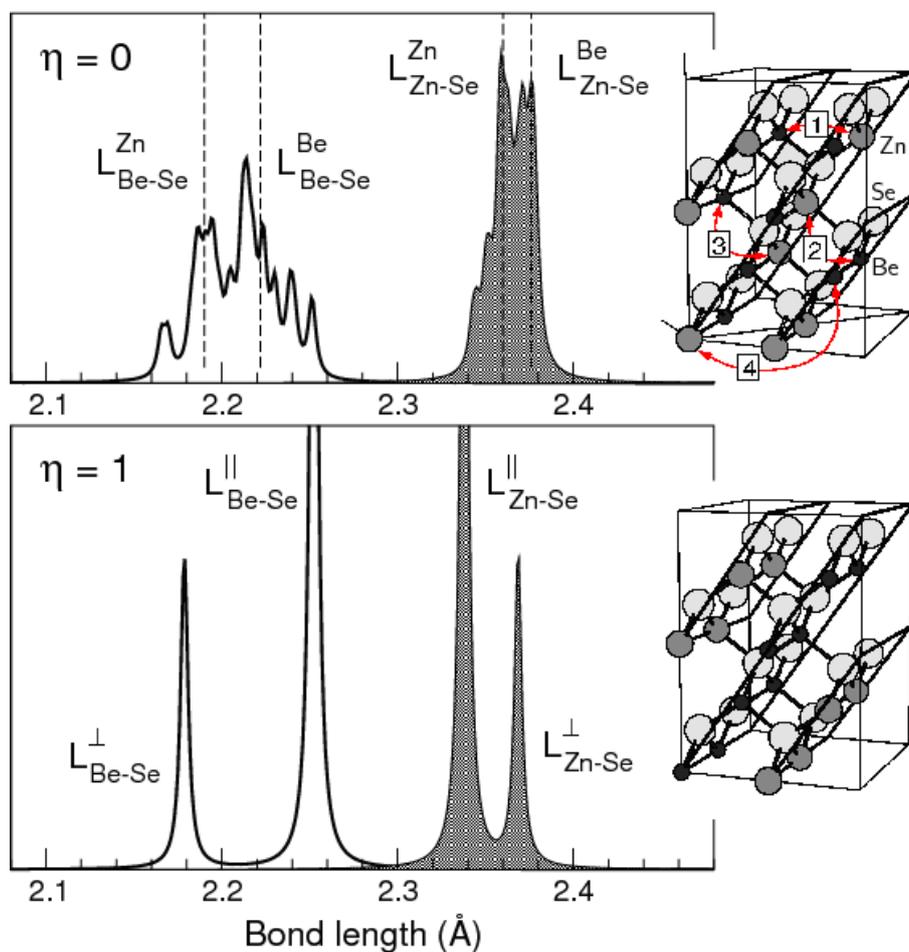


FIG. A-3 – Distributions des longueurs de liaison Zn-Se et Be-Se, élargies à mi-hauteur de 0.0025 \AA , de l'alliage aléatoire ZnBeSe_2 ($\eta = 0$, panneau supérieur) et totalement ordonné de type CuPt ($\eta = 1$, panneau inférieur), calculées à partir des supercellules montrées sur la droite. La dénomination des différentes structures est tirée du modèle de percolation à $\eta = 0$ et de la terminologie usuelle dans le cas d'un super-réseau ($\eta = 1$). Les valeurs finies de η de 0.25, 0.50 et 0.75 sont obtenues en cumulant les échanges de paires $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Be}$ numérotés de 1 à 4 comme il est indiqué dans la supercellule supérieure.

par rapport au spectre Raman, un effet de la LDA.

Évolution des comportements phonon/longueur de liaison en fonction du degré d'ordre ($0 < \eta < 1$)

Discutons maintenant la dépendance des longueurs de liaison (figure A-4) et de la densité d'état TO-DOS (figure A-5) avec le degré d'ordre η . Deux régimes différents peuvent être identifiés : le régime 1, issu directement du comportement de percolation 1-liaison \rightarrow 2-mode (TO, L) à $\eta = 0$, et le régime 2, correspondant simplement à la construction progressive du comportement de type super-réseau 1-liaison \rightarrow 2-mode (TO, L) à $\eta = 1$. Pour plus de clarté dans la discussion ci-dessous, nous marquons par des flèches les bary-

centres des densités d'états TO-DOS de Zn-Se et Be-Se aux valeurs extrêmes de η .

Dans le régime 1 ($0 < \eta < 0.5$), la densité d'état TO-DOS de Be-Se semble se transformer progressivement en un comportement 1-liaison \rightarrow 1-mode (TO, L), en se recentrant sur le mode individuel Be-Se de plus basse fréquence, c'est-à-dire $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$. Ceci indique que le transfert de force d'oscillateur Be-Se détecté dans les spectres Raman de nos couches épitaxiées est bien compatible avec l'ordre spontané de type CuPt (le transfert est cependant petit dans le cas détaillé au chapitre III, et correspond donc à l'amorçage du régime 1).

Le terme du régime 1 est apparemment atteint autour de $\eta \sim 0.5$. En effet, à cette limite la réponse phonon de Be-Se semble être du type 1-liaison \rightarrow 1-mode (TO, L) bien que le mode en question soit large. Nous avons pris soin de vérifier que la TO-DOS obtenue en inversant les atomes de Zn et Be dans la supercellule à $\eta = 0.5$, – laissant de ce fait la valeur de η inchangée, – est très semblable à l'originale (voir courbe grisée, figure A-5). Ceci confirme que la “condensation” complète à $\eta \sim 0.5$ n'est pas fortuite, le résultat d'un choix favorable de supercellule, mais bien intrinsèque, dépendant seulement de la valeur de η . Tout ceci est compatible avec les données de longueur de liaisons reportées en figure A-4.

A $\eta = 0.5$, seulement 6 liaisons Be-Se (8 Zn-Se) subsistent parmi 32 courtes (longue), c-à-d appartiennent toujours à la région de type ZnSe (de type BeSe); comparer les données de chaque côté des lignes en pointillées au sein de la fig A-4, – en utilisant la terminologie du modèle de percolation. Une observation importante est que à $\eta \sim 0.5$ les liaisons locales entre les plans cationique et anioniques (111) semblent globalement garder un caractère mixte (Zn-Se, Be-Se) – voir l'arrangement atomique dans la supercellule $\eta \sim 0.5$ – comme dans le cas d'un alliage aléatoire.

En augmentant l'échange $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Be}$ au delà de $\eta \sim 0.5$, l'alliage entre dans le régime 2. Là, la ZC-TO-DOS de Be-Se tend à acquérir de nouveau un caractère bi-modal, du fait de l'apparition de la symétrie de type super-réseau monocouche (voir discussion à $\eta = 1$). La construction de ce caractère est progressive jusqu'à obtention de l'ordre parfait. Assez remarquablement le régime 2 semble laisser la différence de longueur de liaison entre Zn-Se et Be-Se globalement inchangée par rapport à la situation $\eta \sim 0.5$. A ce titre le régime 2 ne semble pas “payant” du point de vue de la minimisation de la contrainte locale au sein de l'alliage.

De là, il ressort que le terme du régime 1 peut constituer une limite intrinsèque à l'ordre spontané de type CuPt. Notons qu'avec la description traditionnelle 1-liaison \rightarrow 1-mode (TO, L) à $\eta = 0$, le régime 1 est de fait supprimé et avec lui la notion d'une limite intrinsèque à l'ordre spontané de type CuPt.

En résumé notre vision des choses est que dans les alliages A_2BC , l'échange $\text{B} \leftrightarrow \text{C}$

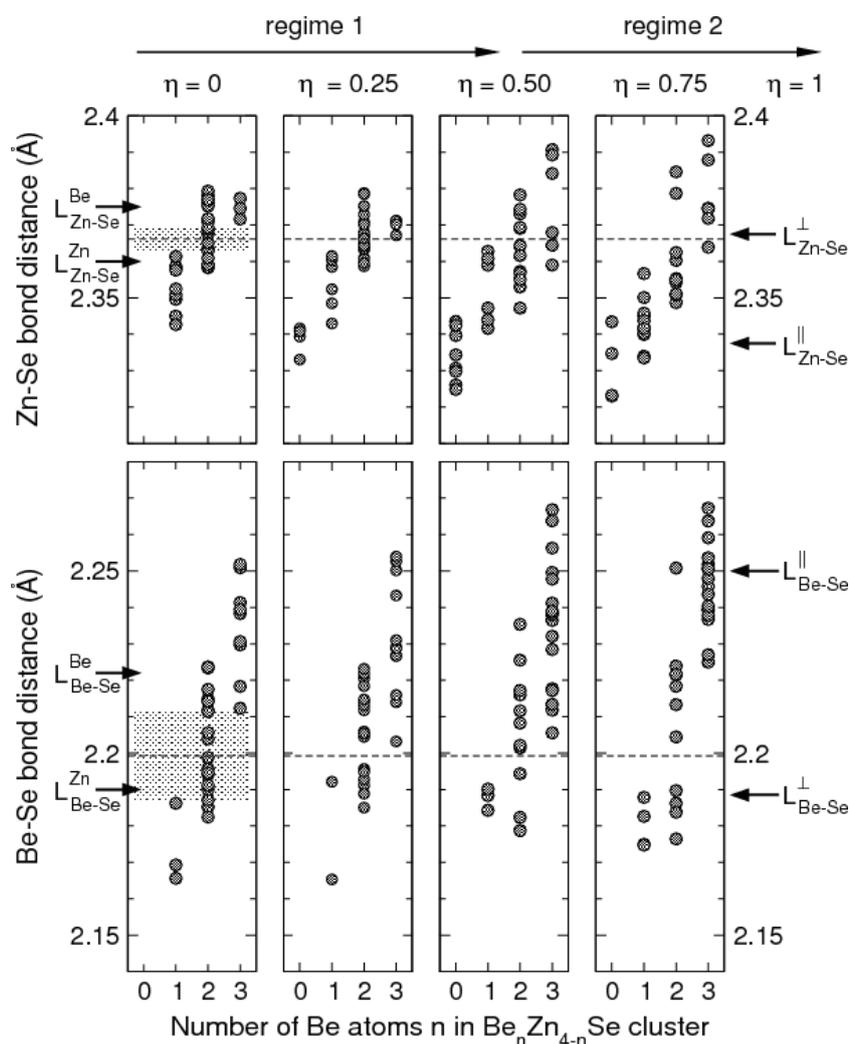


FIG. A-4 – Distributions des longueurs de liaison Zn-Se (haut) et Be-Se (bas) dans les cinq clusters $Zn_{4-n}Be_n$ ($n = 0 - 4$) tétraédriques élémentaires centrés sur l'invariant (Se) pour différentes valeurs du paramètre d'ordre η . Les comportements de référence 1-liaison \rightarrow 2-mode limites à $\eta = 0$ et 1 sont indiqués par des flèches. Les longueurs de liaison Zn-Se et Be-Se au centre de l'entre-zone (en grisé) qui sépare les données relatives aux clusters correspondants à $n = 1$ et $n = 3$ à $\eta = 0$ sont indiquées par le tracé pointillé, pour un aperçu qualitatif de l'évolution des régions de type BeSe et de type ZnSe lorsque η croît. Deux régimes distincts peuvent être identifiés de part et d'autre de $\eta \sim 0.5$. A basse valeur de η , il y a convergence des longueurs de liaison Zn-Se et Be-Se, suivie d'un régime de quasi status quo à haute valeur de η .

entre plans de substitutions adjacents est avantageux pour réduire l'énergie de tension locale jusqu'à $\eta = 0.5$, la valeur de jonction des régimes 1 et 2. A cette limite il devrait être possible de mettre en évidence un comportement pur 1-liaison \rightarrow 1-mode dans les spectres Raman (TO). En dehors de ce comportement limite le comportement TO est du type 1-liaison \rightarrow 2-mode, bien que de nature différente des deux côtés de $\eta = 0.5$, c-à-d de type 'percolation' pour des valeurs basses de η , et de type 'super-réseaux' pour les valeurs

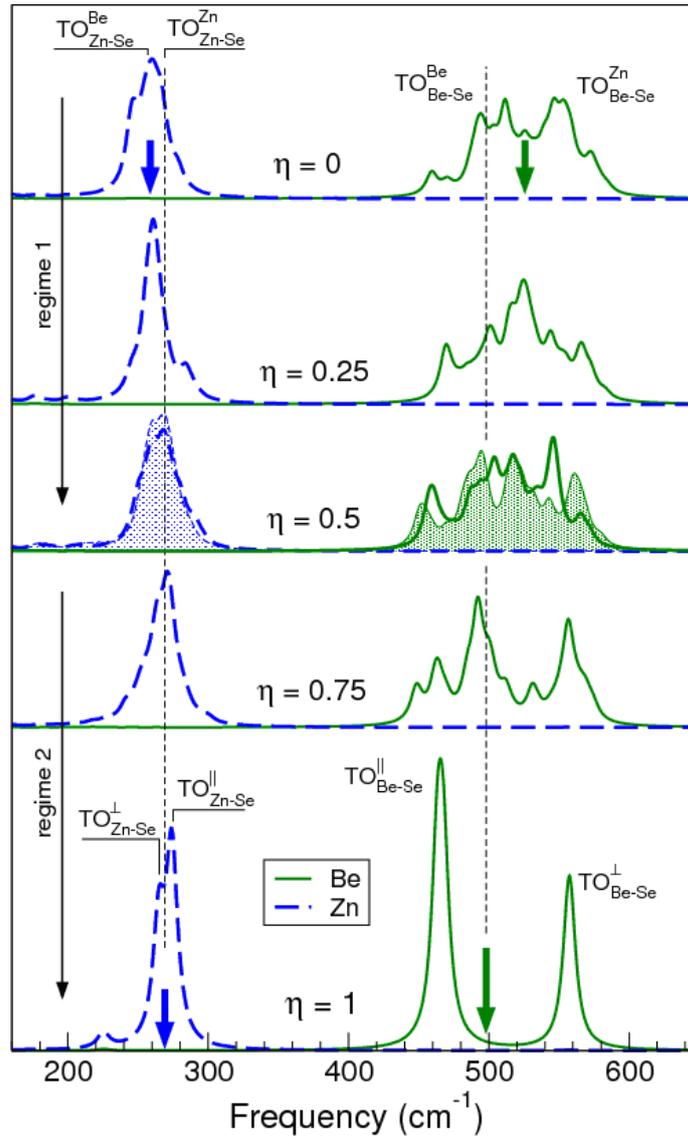


FIG. A-5 – Évolution de la densité d'états par atome des phonons TO du centre de la zone de Brillouin (ZC TO-DOS) relativement à Zn (line hachée) et Be (lignes pleines) en fonction du paramètre d'ordre η (en utilisant la gamme de supercellule présentée en fig. III.4.4). Les lignes verticales en pointillés indiquent les barycentres des densités d'états Zn-Se et Be-Se à $\eta = 1$. Deux régimes différents peuvent être distingués de part et d'autre de la valeur $\eta \sim 0.5$: le régime 1 correspondant à la 'condensation' du comportement de percolation 1-liaison→2-mode en un comportement 1-liaison→1-mode centré sur les modes intérieurs de chaque liaison, et le régime 2, correspondant à l'acquisition d'un nouveau comportement 1-liaison→2-mode, mais de type super-réseau. A l'interface des deux régimes $\eta \sim 0.5$, les ZC TO-DOS obtenues en interchangeant les atomes Zn et Be dans la supercellule originale (ce qui laisse la valeur de η inchangée) sont superposées (aires grisées) aux courbes originales, pour comparaison.

élevées de η .

Annexe V

GaInAsN (N \sim 2%, In \sim 8%) : Calcul ab initio des fréquences des modes d'impuretés de l'azote.

Le signal Raman relatif à la gamme spectrale de la liaison Ga-N obtenu avec une couche épitaxiée de InGaAsN (N \sim 2%, In \sim 8%) mince élaborée par l'équipe de J.C. Harmand (LAN, Marcossis) est montré dans la partie supérieure de la figure A-6. Le mode de vibration local (LVM) de la liaison Ga-N diluée, dominant, à $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ est flanqué du mode A_1 à $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ et du mode E à $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$. Les deux modes sont révélateurs d'un pontage In-N simple dans l'alliage (Chafi *et al.*, 2007). Le mode X , représentatif, selon nous, d'une ségrégation d'azote, est observé à $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$ sous la forme d'un épaulement de faible intensité. Le mode repéré par le label $2\times\text{Ga-As}$ (à $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$) est un signal parasite de second ordre de la matrice InGaAs. Les courbes de densité d'états de centre de zone (ZC-TO-DOS) comparables a priori aux spectres Raman de même symétrie, et obtenues pour chaque espèce d'atomes avec des super-cellules de type GaAs contenant un atome d'azote N isolé, une liaison In-N isolée et deux liaisons Ga-N connectées, sont montrées au-dessous du spectre Raman, pour comparaison. Ces courbes ZC-TO-DOS ont été calculées dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA), et le code SIESTA Soler *et al.* (2002). Les détails techniques de mise en oeuvre des calculs sont reportés en Annexe I. Nous utilisons des super-cellules de 64 atomes. Les calculs préliminaires déjà réalisés par Teweldeberhan and Fahy (2006) dans le même système montrent que cette taille de supercellule est suffisante, dans les limites diluées que l'on veuille traiter les problèmes de longueurs des liaisons ou de fréquences de vibration. Les parties inférieure (longueur de liaison) et supérieure (fréquence de vibration) de la figure A-7 tirée des travaux de Teweldeberhan et al. montrent en effet sans ambiguïté que les résultats ne dépendent pas de la taille de la supercellule à partir de 64 atomes. Les calculs phonons sont menés après relaxation complète des

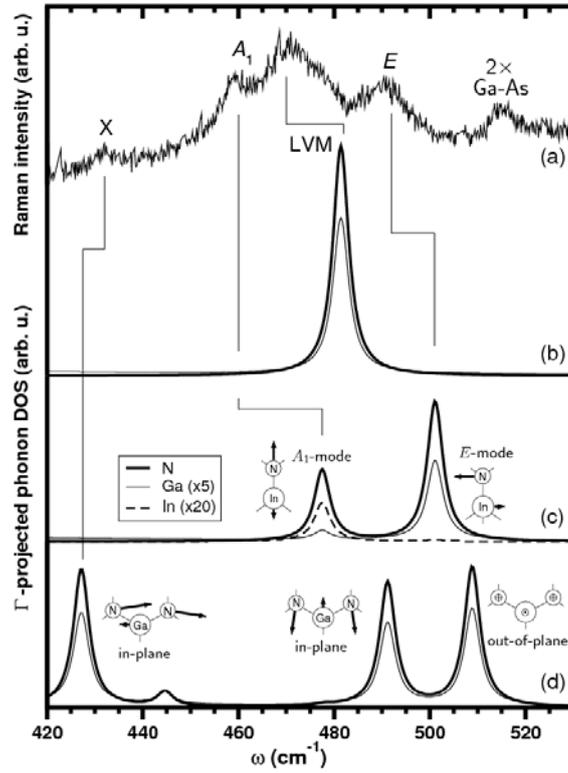


FIG. A-6 – (a) Spectre Raman LO obtenu avec InGaAsN dans la gamme spectrale relative à l'impureté d'azote (N). La densité d'états par atome des phonons TO du centre de la zone de Brillouin (ZC TO-DOS) pour N (traits épais), Ga (traits fins) et In (traits hachés) obtenues à l'aide de supercellules à 64 atomes de type GaAs contenant (b) un atome N isolé, (c) une liaison In-N isolée et (d) deux liaisons Ga-N connectées sont montrées pour comparaison. Les déplacements atomiques sont indiqués schématiquement pour chaque mode.

supercellules (paramètre de réseau et coordonnées internes des atomes).

Les courbes calculées reproduisent bien les modes LVM, (A_1 , E) et le mode X , malgré de légers décalages en fréquences non systématiques, de moins de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$. Ceci confirme l'attribution originale de ces modes, notamment celle du mode X par nos soins, qui restait un sujet controversé. Ce dernier mode est accompagné de deux autres modes à $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$. Cependant, dans les spectres Raman ceux-ci sont écartés par les modes dominants LVM et (A_1 , E). En ce qui concerne le couple (A_1 , E), le rapport d'intensité de 2:1 entre les composantes E et A_1 , conforme au degré de dégénérescence des modes, est bien reproduit. Il est intéressant de noter que le mode A_1 a un caractère mixte (Ga-N, In-N), alors que le mode E est plutôt de type Ga-N.

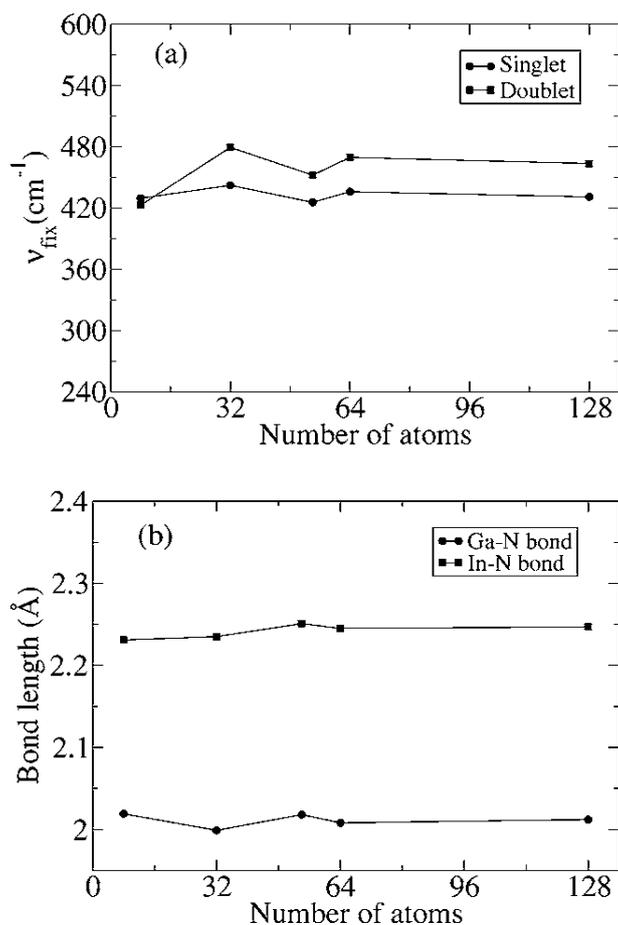


FIG. A-7 – (a) Variation des fréquences de divers modes de vibration localisés de l'atome d'azote (N), obtenues en fixant les positions de tous les atomes sauf celle des atomes d'azote, en fonction de la taille de la supercellule utilisée pour le calcul (indiquée en nombre d'atomes). Les cercles et les carrés représentent les modes simplement et doublement dégénérés, respectivement. (b) Longueurs des liaisons In-N (carrés) et Ga-N (cercles) dans les supercellules en question. Teweldeberhan and Fahy (2006).

Bibliographie

- Ajjoun, M. (2003). Etude par spectrométrie Raman de l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique. Ph.D. thesis, Université de Metz. Num. national de thèse : 2003METZ008S, ftp ://ftp.scd.univ-metz.fr/pub/Theses/2003/Ajjoun.Mustapha.SMZ0308.pdf.
- Alsina, F., N. Mestres, J. Pascual, C. Geng *et al.* (1996). Raman scattering in single-variant spontaneously ordered GaInP_2 . *Physical Review B* **53**(19), 12994.
- Alsina, F., J. D. Webb, A. Mascarenhas, J. F. Geisz *et al.* (1999). Far-infrared transmission studies in disordered and ordered $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}$. *Physical Review B* **60**(3), 1484.
- Alt, H. C. and Y. V. Gomeniuk (2004). Local mode frequencies of the $\text{N}_{\text{As}}\text{-In}_{\text{Ga}}$ nearest-neighbor pair in $(\text{Ga,In})(\text{As,N})$ alloys. *Physical Review B* **70**(16), 161314 (4 pages).
- Alt, H. C., Y. V. Gomeniuk and G. Mussler (2006). Splitting of the local mode frequency of substitutional nitrogen in $(\text{Ga,In})(\text{As,N})$ alloys due to symmetry lowering. *Semiconductor Science and Technology* **21**(10), 1425.
- Ambacher, O. (1998). Growth and applications of group III-nitrides. *Journal of Physics D : Applied Physics* **31**(20), 2653.
- Aoki, K., E. Anastassakis and M. Cardona (1984). Dependence of Raman frequencies and scattering intensities on pressure in GaSb , InAs , and InSb semiconductors. *Physical Review B* **30**(2), 681.
- Artamonov, V. V., V. I. Sidorenko and A. M. Yaremko (1983). Proyavlenie interferentsii kolebatel'nyh sostoyanij smeshannykh kristallov $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ v spektrakh kombinatsionnogo rasseyaniya. *Ukrainskij Fizicheskij Zhurnal* **28**(1), 42.
- Artamonov, V. V., M. Y. Valakh and N. I. Vitrikhovskii (1979). Influence of a resonance interaction on the variation of the phonon spectrum in $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ crystals. *Soviet Physics Solid State* **21**(6), 1015. *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **21**, 1773-1776 (June 1979).

- Azuhata, T., T. Sota and K. Suzuki (1995). Second-order raman spectra and lattice dynamics in AlAs. *Journal of Physics : Condensed Matter* **7**(9), 1949.
- Bedel, E., R. Carles, G. Landa and J. Renucci (1984). Comportement à deux modes de Ga(x)In(1-x)P ? diffusion Raman résonnante par les modes rendus actifs par le désordre. *Revue de Physique Appliquée* **19**(1), 17.
- Bellaiche, L., S.-H. Wei and A. Zunger (1996). Localization and percolation in semiconductor alloys : GaAsN vs GaAsP. *Physical Review B* **54**(24), 17568.
- Beserman, R., C. Hirlimann, M. Balkanski and J. Chevallier (1976). Raman detection of phonon-phonon coupling in Ga_xIn_{1-x}P. *Solid State Communications* **20**(5), 485.
- Borcherds, P. H., G. F. Alfrey, A. D. B. Woods and D. H. Saunderson (1975). Phonon dispersion curves in indium phosphide. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **8**(13), 2022.
- Borcherds, P. H., R. L. Hall, K. Kunc and G. F. Alfrey (1979). The lattice dynamics of gallium phosphide. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **12**(22), 4699.
- Born, M. and K. Huang (1998). *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1998.
- Bukaluk, A., A. A. Wronkowska, A. Wronkowski, H. Arwin *et al.* (2001). Auger electron spectroscopy, ellipsometry and photoluminescence investigations of Zn_{1-x}Be_xSe alloys. *Applied Surface Sciences* **175–176**(1), 531.
- Burlakov, V. M., A. P. Litvinchuk and V. N. Pyrkov (1985). Infrared reflection spectra of ZnTe_{1-x}Se_x solid solutions. *Soviet Physics Solid State* **27**(1), 131. *Fiz. Tverd. Tela* (Leningrad) **27**, 220-223 (January 1985).
- Cardona, M., P. Etchegoin, H. D. Fuchs and P. Molinas-Mata (1993). Effect of isotopic disorder and mass on the electronic and vibronic properties of three-, two- and one-dimensional solids. *Journal of Physics : Condensed Matter* **5**(33A), A61.
- Cazayous, M. (2005). Spectroscopie Raman et confocale : Principe et application.
- Chafi, A., O. Pagès, A. V. Postnikov, J. Gleize *et al.* (2007). Combined Raman study of InGaAsN from the N-impurity and InGaAs-matrix sides. *Applied Physics Letters* **91**(5), 051910 (3 pp).
- Chakrabarti, A. and K. Kunc (2005). Surfactant-favored disorder in (001)-oriented CuPt-ordered A^{III}(B^V,C^V) alloy thin films : Action of Sb and Bi. *Physical Review B* **72**(4), 045342 (6 pages).

- Chang, I. F. and S. S. Mitra (1968). Application of a modified random-element-isodisplacement model to long-wavelength optic phonons of mixed crystals. *Physical Review* **172**(3), 924.
- Chauvet, C., E. Tournié and J.-P. Faurie (2000). Nature of the band gap in $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ alloys. *Physical Review B* **61**(8), 5332.
- Chauvet-Guibert, C. (2001). Croissance et caractérisation d'hétéro-structures ZnBeSe à large bande interdite. Ph.D. thesis, l'Université de Nice Sophia Antipolis.
- Che, S.-B., I. Nomura, W. Shinozaki, A. Kikuchi *et al.* (2000). Wide bandgap over 3 eV and high p-doping BeZnTe grown on InP substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth* **214/215**, 321.
- Cheong, H. M., F. Alsina, A. Mascarenhas, J. F. Geisz *et al.* (1997a). Phonon modes in spontaneously ordered GaInP_2 studied by micro-Raman scattering measurements. *Physical Review B* **56**(4), 1888.
- Cheong, H. M., A. Mascarenhas, P. Ernst and C. Geng (1997b). Effects of spontaneous ordering on Raman spectra of GaInP_2 . *Physical Review B* **56**(4), 1882.
- Cho, M. W., S. K. Hong, J. H. Chang, S. Saeki *et al.* (2000). MBE grown BeTe and ZnBeTe films as a new p-contact layer of ZnSe -based II-VI lasers. *Journal of Crystal Growth* **214/215**, 487.
- Contreras-Solorio, D. A., J. Madrigal-Melchor, S. J. Vlaec, A. Enciso *et al.* (2008). Study of the electronic fundamental transition of zincblende inn/ingan quantum wells. *Microelectronics journal* **39**, 435.
- Dal Corso, A., S. Baroni, R. Resta and S. de Gironcoli (1993). Ab initio calculation of phonon dispersions in II-VI semiconductors. *Physical Review B* **47**(7), 3588.
- Damen, T. C., S. P. S. Porto and B. Tell (1966). Raman effect in zinc oxide. *Physical Review* **142**(2), 570.
- Doyen-Lang, S., O. Pages, L. Lang and J. Hugel (2002). Phonon dispersion curves of BeSe and BeTe . *Physica status solidi (b)* **229**(1), 563.
- Faust, W. L. and C. H. Henry (1966). Mixing of visible and near-resonance infrared light in GaP . *Physical Review Letters* **17**(25), 1265.
- Firszt, F., S. Legowski, H. Meczynska, J. Szatkowski *et al.* (2001). Photoacoustic study of $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$ mixed crystals. *Analytical Sciences* **17**(special issue), 129.

- Freytag, B., P. Pavone, U. Rössler, K. Wolf *et al.* (1995). Bandgap bowing and spontaneous ordering in $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$. *Solid State Communications* **94**(2), 103.
- Genzel, L., T. P. Martin and C. H. Perry (1974). Model for long - wavelength optical-phonon modes of mixed crystals. *Physica status solidi (b)* **62**(1), 83.
- Giannozzi, P., S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B* **43**(9), 7231.
- Gomyo, A., K. Makita, I. Hino and T. Suzuki (1994). Observation of a new ordered phase in $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ alloy and relation between ordering structure and surface reconstruction during molecular-beam-epitaxial growth. *Physical Review Letters* **72**(5), 673.
- González-Díaz, M., P. Rodríguez-Hernández and A. Muñoz (1997). Elastic constants and electronic structure of beryllium chalcogenides BeS, BeSe, and BeTe from first-principles calculations. *Physical Review B* **55**(21), 14043.
- Groenen, J., R. Carles, G. Landa, C. Guerret-Piécourt *et al.* (1998). Optical-phonon behavior in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$: The role of microscopic strains and ionic plasmon coupling. *Physical Review B* **58**(16), 10452.
- Hanna, M. C., H. M. Cheong and A. Mascarenhas (2000). The initial stages of growth of CuPt_B ordered $\text{Ga}_{0.52}\text{In}_{0.48}\text{P}/\text{GaAs}$ and $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$. *Applied Physics Letters* **76**(8), 997.
- Hassine, A., J. Sapriel, P. Le Berre, M. A. Di Forte-Poisson *et al.* (1996). Superlattice effects induced by atomic ordering on $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ Raman modes. *Physical Review B* **54**(4), 2728.
- Jahne, E., W. Pilz, M. Giehler and L. Hildisch (1979). Non-isodisplacement of P atoms in long-wavelength optical phonons in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$. *Physica status solidi (b)* **91**(1), 155.
- Jusserand, B. and S. Slempek (1984). Evidence by Raman scattering on $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ of the two-mode behaviour of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$. *Solid State Communications* **49**(1), 95.
- Kapitulnik, A., A. Aharony, G. Deutscher and D. Stauffer (1983). Self similarity and correlations in percolation. *Journal of Physics A : Mathematical and General* **16**(8), L269.
- Kato, T., T. Matsumoto and T. Ishida (1988). Raman spectral behavior of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($0 < x < 1$). *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **27**(6), 983.

- Kim, K., W. R. L. Lambrecht and B. Segall (1996). Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. *Physical Review B* **53**(24), 16310.
- Kondow, M., K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani *et al.* (1996). GaInNAs : A novel material for long-wavelength-range laser diodes with excellent high-temperature performance. *Japanese Journal of Applied Physics* **35**(2B), 1273.
- Kumar, S., S. K. Sharma, T. P. Sharma and M. Husain (2000). CdTe photovaltic sintered films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**(11), 1809.
- Kurtz, S. R., A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee *et al.* (1999). InGaAsN solar cells with 1.0 eV band gap, lattice matched to GaAs. *Applied Physics Letters* **74**(5), 729.
- LandoltBornstein (1987). *Landolt-Börnstein : Numerical data and functional relationships in science and technology. Crystal and solid state physics*, volume vol 22a. 1987. vol 17a.b (1984) et vol et vol. 18 (1984). Springer Verlag. Berlin.
- Leitenstorfer, A., S. Hunsche, J. Shah, M. C. Nuss *et al.* (1999). Detectors and sources for ultrabroadband electro-optic sampling : Experiment and theory. *Applied Physics Letters* **74**(11), 1516.
- Liang, J.-J. (2000). Raman scattering by phonons in wide gap II-VI compounds, heterostructures, and interfaces. Ph.D. thesis, Jiulius-Maximilians-Universität Würzburg, Allemagne.
- Loudon, R. (1964). The Raman effect in crystals. *Advances in Physics* **13**(52), 423.
- Lucovsky, G., M. H. Brodsky, M. F. Chen, R. J. Chicotka *et al.* (1971). Long-wavelength optical phonons in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$. *Physical Review B* **4**(6), 1945.
- Martin, R. M. (1970). Elastic properties of ZnS structure semiconductors. *Physical Review B* **1**(10), 4005.
- Mascarenhas, A., H. M. Cheong, M. Seong and F. Alsina (2002). Phonons in ordered semiconductor alloys. Raman and infrared spectroscopy. In A. Mascarenhas, editor, *Spontaneous Odering in Semiconductor Alloys*, 391–422. Kluwer Acadimic/Plenum Publishers, New York.
- Mathieu, H. (1998). *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*. Masson, 4 edition.

- Mestres, N., F. Alsina, J. Pascual, J. M. Bluet *et al.* (1996). Edge-on micro-Raman assessment of trigonal modes in partially ordered GaInP₂. *Physical Review B* **54**(24), 17754.
- Mikkelsen, J. C., Jr. and J. B. Boyce (1982). Atomic-scale structure of random solid solutions : Extended x-ray-absorption fine-structure study of Ga_{1-x}In_xAs. *Physical Review Letters* **49**(19), 1412.
- Mikkelsen, J. C., Jr. and J. B. Boyce (1983). Extended x-ray-absorption fine-structure study of Ga_{1-x}In_xAs random solid solutions. *Physical Review B* **28**(12), 7130.
- Mintairov, A. M., J. L. Merz and A. S. Vlasov (2003). Effects of bond relaxation on the martensitic transition and optical phonons in spontaneously ordered GaInP₂. *Physical Review B* **67**(20), 205211 (10 pages).
- Monkhorst, H. J. and J. D. Pack (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* **13**(12), 5188.
- Nakashima, S., T. Fukumoto and A. Mitsuishi (1971). Raman spectra of ZnSe–ZnTe mixed crystals. *Journal of the Physical Society of Japan* **30**(5), 1508.
- Ozoliņš, V. and A. Zunger (1998). First-principles theory of the evolution of vibrational properties with long-range order in GaInP₂. *Physical Review B* **57**(16), R9404. See Comment by F. Alsina *et al.* *Phys. Rev. B* **63**, 087201 (2001), Reply by Ozolins and Zunger, *Phys. Rev. B* **63**, 087202 (2001).
- Ozoliņš, V. and A. Zunger (2001). Reply to “comment on ‘first-principles theory of the evolution of vibrational properties with long-range order in GaInP₂’ ”. *Physical Review B* **63**(8), 087202 (6 pages).
- Pagès, O., M. Ajjoun, D. Bormann, C. Chauvet *et al.* (2002). Vibrational evidence for a percolative behavior in Zn_{1-x}Be_xSe. *Physical Review B* **65**(3), 035213.
- Pagès, O., M. Ajjoun, J. P. Laurenti, D. Bormann *et al.* (2001). Raman study of Zn_xBe_{1-x}Se solid solutions. *Optical Materials* **17**(1–2), 323.
- Pagès, O., M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann *et al.* (2004). Long-wave phonons in ZnSe–BeSe mixed crystals : Raman scattering and percolation model. *Physical Review B* **70**(15), 155319 (10 pages).
- Pagès, O., A. Chafi, D. Fristot and A. V. Postnikov (2006a). (Ga,In)P : A standard alloy in the classification of phonon mode behavior. *Physical Review B* **73**(16), 165206

- (10 pp). URL URL <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0602442>. Erratum : Phys. Rev. B **73**, 249901 (2006).
- Pagès, O., A. V. Postnikov, A. Chafi, D. Bormann *et al.* (). Spontaneous ordering as an intrinsic effect at the mesoscopic scale : A vibrational insight in (Zn,Be)Se by Raman scattering and first-principles calculations. URL URL <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0610682>. Unpublished, <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/0610682>.
- Pagès, O., A. V. Postnikov, M. Kassem, A. Chafi *et al.* (2008). Unification of the phonon mode behavior in semiconductor alloys : Theory and *ab initio* calculations. *Physical Review B* **77**(12), 125208 (9 pages).
- Pagès, O., T. Tite, A. Chafi, D. Bormann *et al.* (2006b). Raman study of the random ZnTe–BeTe mixed crystal : Percolation model plus multimode decomposition. *Journal of Applied Physics* **99**(6), 063507 (8 pages).
- Pagès, O., T. Tite, K. Kim, P. A. Graf *et al.* (2006c). Percolation picture for long wave phonons in zinc-blende mixed crystals : from (Zn, Be) chalcogenides to (Ga, In)As. *Journal of Physics : Condensed Matter* **18**(2), 577.
- Pauli, W. (1931). Lettre à Rudolph Peierls le 29.09.1931. “Über Halbleiter soll man nicht arbeiten, das ist eine Schweinerei ; wer weiss, ob es überhaupt Halbleiter gibt” (W. Pauli to R. Peierls, 29 September 1931, Scientific Correspondence II [n. 34], 94).
- Pellicer-Porres, J., A. Polian, A. Segura, V. Muñoz-Sanjosé *et al.* (2004). X-ray-absorption fine-structure study of ZnSe_xTe_{1-x} alloys. *Journal of Applied Physics* **96**(3), 1491.
- Petkov, V., I.-K. Jeong, J. S. Chung, M. F. Thorpe *et al.* (1999). High real-space resolution measurement of the local structure of Ga_{1-x}In_xAs using x-ray diffraction. *Physical Review Letters* **83**(20), 4089.
- Pödör, B. (1983). Zone edge phonons in gallium phosphide. *Physica status solidi (b)* **120**(1), 207.
- Postnikov, A. V., O. Pagès and J. Hugel (). Lattice dynamics of mixed semiconductors (Be,Zn)Se from first-principles calculations. *Physical Review B* **71**(11), 115206 (10 pp).
- Rajput, B. D. and D. A. Browne (1996). Lattice dynamics of II-VI materials using the adiabatic bond-charge model. *Physical Review B* **53**(14), 9052.

- Ramsteiner, M., D. S. Jiang, J. S. Harris and K. H. Ploog (2004). Nonradiative recombination centers in Ga(As,N) and their annealing behavior studied by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters* **84**(11), 1859.
- Ramsteiner, M., G. Mussler, P. Kleinert and K. H. Ploog (2005). Mismatch strain as a driving force for the annealing-induced formation of InN bonds in (In,Ga)(As,N). *Applied Physics Letters* **87**(11), 111907 (3 pages).
- Shih, C.-C. and A. Yariv (1982). A theoretical model of the linear electro-optic effect. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **15**(4), 825.
- Shimbo, H., I. Nomura, T. Nagano, W. Shinozaki *et al.* (1998). Growth and characterization of novel MgSe/ZnCdSe superlattice quasi-quaternaries on InP substrates. *Journal of Crystal Growth* **184/185**, 16.
- Silverman, A., A. Zunger, R. Kalish and J. Adler (1995). Atomic-scale structure of disordered Ga_{1-x}In_xP alloys. *Physical Review B* **51**(16), 10795.
- Soler, J. M., E. Artacho, J. D. Gale, A. García *et al.* (2002). The SIESTA method for *ab initio* order-*N* materials simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter* **14**(11), 2745.
- Srivastava, G. P., H. M. Tütüncü and N. Günhan (2004). First-principles studies of structural, electronic, and dynamical properties of Be chalcogenides. *Physical Review B* **70**(8), 085206 (6 pages).
- Stauffer, D. and A. Aharony (1998). *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis Ltd., London, Philadelphia, revised 2nd edition 1994 edition.
- Strauch, D. and B. Dorner (1990). Phonon dispersion in GaAs. *Journal of Physics : Condensed Matter* **2**(6), 1457.
- Taylor, D. W. (1988). Phonon response theory and the infrared and Raman experiments. In R. J. Elliott and I. P. Ipatova, editors, *Optical Properties of Mixed Crystal*, volume 23 of *Modern Problems in Condensed Matter Sciences*, chapter 2, 35–131. North Holland, Amsterdam.
- Teweldeberhan, A. M. and S. Fahy (2006). Effect of indium-nitrogen bonding on the localized vibrational mode in In_yGa_{1-y}N_xAs_{1-x}. *Physical Review B* **73**(24), 245215 (5 pages).

- Tite, T. (2004). Etude Raman des alliages à base de Be ou N, à liaison fortement contrastées : modèle de percolation. Ph.D. thesis, Université de Metz. Num. national de thèse : 2004METZ031S, ftp ://ftp.scd.univ-metz.fr/pub/Theses/2004/Tite.Teddy.SMZ0431.pdf.
- Tite, T., O. Pagés and E. Tournié (2004). Does In-bonding delay GaN-segregation in GaInAsN? a Raman study. *Applied Physics Letters* **85**(24), 5872.
- Tournié, E., C. Morhain, G. Neu, M. Laügt *et al.* (1996). Structural and optical characterization of ZnSe single crystals grown by solid-phase recrystallization. *Journal of Applied Physics* **80**(5), 2983.
- Trommer, R., H. Müller, M. Cardona and P. Vogl (1980). Dependence of the phonon spectrum of InP on hydrostatic pressure. *Physical Review B* **21**(10), 4869.
- Tsai, M.-H., F. C. Peiris, S. Lee and J. K. Furdyna (2002). Electronic and structural properties of II-VI ternary alloys and superlattices. *Physical Review B* **65**(23), 235202 (9 pages).
- Tütüncü, H. M. and G. P. Srivastava (2000). Phonons in zinc-blende and wurtzite phases of GaN, AlN, and BN with the adiabatic bond-charge model. *Physical Review B* **62**(8), 5028.
- Tütüncü, H. M., G. P. Srivastava and S. Duman (2002). Lattice dynamics of the zinc-blende and wurtzite phases of nitrides. *Physica B* **316–317**, 190.
- Vagelatos, N., D. Wehe and J. S. King (1974). Phonon dispersion and phonon densities of states for ZnS and ZnTe. *Journal of Chemical Physics* **60**(9), 3613.
- Van Vechten, J. A. (1974). Estimation of bond-bending force constants in tetrahedral semiconductors and their variation with pressure obtained from spectroscopic data. *Physical Review* **77**(10), 4222.
- Vegard, L. (1921). Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik* **5**(1), 17.
- Vèrié, C. (1996). In B. Gil and R. L. Aulombard, editors, *Semiconductors Heteroepitaxy : Growth Characterization and Device Application*, 73. World Scientific Publishing Co Pte Ltd, Singapore.
- Vèrié, C. (1998). Beryllium substitution-mediated covalency engineering of II-VI alloys for lattice elastic rigidity reinforcement. *Journal of Crystal Growth* **184/185**, 1061.

- Verleur, H. W. and A. S. Barker, Jr. (1966). Infrared lattice vibrations in $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$ alloys. *Physical Review* **149**(2), 715.
- Verleur, H. W. and A. S. Barker, Jr. (1967). Long-wavelength optical lattice vibrations in $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{F}_2$ and $\text{Sr}_y\text{Ca}_{1-y}\text{F}_2$. *Physical Review* **164**(3), 1169.
- Vurgaftman, I., J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan (2001). Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics* **89**(11), 5815.
- Waag, A., T. Litz, F. Fischer, H.-J. Lugauer *et al.* (1998). Novel beryllium containing II-VI compounds : basic properties and potential applications. *Journal of Crystal Growth* **184/185**, 1.
- Wagner, V., J. J. Liang, R. Kruse, S. Gundel *et al.* (1999). Lattice dynamics and bond polarity of Be-chalcogenides : A new class of II-VI materials. *Physica status solidi (b)* **215**(1), 87.
- Wang, S. Q. and H. Q. Ye (2003). First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds. *Physica status solidi (b)* **240**(1), 45.
- Weber, W. (1974). New bond-charge model for the lattice dynamics of diamond-type semiconductors. *Physical Review Letters* **33**(6), 371.
- Yang, C. S., W. C. Chou, D. M. Chen, C. S. Ro *et al.* (1999). Lattice vibration of $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ epilayers grown by molecular-beam epitaxy. *Physical Review B* **59**(12), 8128.
- Yim, W. M., J. P. Dismukes, E. J. Stofko and R. J. Paff (1972). Synthesis and some properties of BeTe, BeSe and BeS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **33**(2), 501.
- Young, J. F. and K. Wan (1987). Picosecond Raman scattering from photoexcited plasmas in InP with spatial and temporal resolution. *Physical Review B* **35**(5), 2544.
- Yu, G., L. F. Jiang, W. Z. Shen and H. Z. Wu (2002a). Far-infrared reflection spectra of PbSrSe thin films grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Physics D : Applied Physics* **35**(2), 157.
- Yu, G., N. L. Rowell, D. J. Lockwood and P. J. Poole (2002b). Infrared dielectric response function of strained $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InP}$ epilayers. *Applied Physics Letters* **81**(12), 2175.
- Zhang, S. B., S. Froyen and A. Zunger (1995). Surface dimerization induced CuPt_B versus CuPt_A ordering of GaInP alloys. *Applied Physics Letters* **67**(21), 3141.

Zhang, Y., A. Mascarenhas, S. Smith, J. F. Geisz *et al.* (2000). Effects of spontaneous ordering and alloy statistical fluctuations on exciton linewidth in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ alloys. *Physical Review B* **61**(15), 9910.

Zhang, Y., A. Mascarenhas and L.-W. Wang (2001). Statistical aspects of electronic and structural properties in partially ordered semiconductor alloys. *Physical Review B* **64**(12), 125207 (5 pages).