THÈSE

Présentée à

l'Université Paul Verlaine de Metz

en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ

Spécialité : Physique de la Matière condensée

par

Jihane SOUHABI

Réexamen du comportement vibrationnel des alliages modèles

$GaAs_{1-x}P_x$ et $Si_{1-x}Ge_x$

Modèle de percolation et calculs *ab initio*

Soutenance le 22 Novembre 2010 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteurs - **Frank GLAS**, CNRS *Laboratoire de Photonique et de Nanostructures*, Marcoussis, France.

- **Eugen SHEREGII,** *Institute of Physics*, Université de Rzeszow, Pologne.

Examinateurs - **Razvan CARACAS,** *CNRS Laboratoire des sciences de la terre.* ENS Lyon, France.

- **Vitor José Babau TORRES,** Université d'Aveiro, Portugal.
- **Aotmane EN NACIRI,** *LPMD*, Université Paul Verlaine, Metz, France.

Invité - **Joseph HUGEL,** *LPMD*, Université Paul Verlaine, Metz, France.

Directeur de thèse - **Olivier PAGÈS,** *LPMD*, Université Paul Verlaine, Metz, France.

Co-directeur de thèse - **Andrei POSTNIKOV,** *LPMD*, Université Paul Verlaine, Metz, France.

Remerciements

Même si le projet de la thèse de Doctorat est un 'one man project', beaucoup de personnes contribuent à son succès, grâce à leur soutient, leur conseil ou tout simplement leur bonne humeur. Arrivant au terme de cette thèse, je voudrais remercier toutes ces personnes qui ont eu une grande influence sur ma vie durant ces trois dernières années.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique des milieux denses (LPMD) à l'institut de Chimie Physique et Matériaux de l'université de Metz grâce à un financement ministériel français. Merci la France !

Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail.

J'aimerais surtout exprimer ma gratitude à mes deux directeurs de thèse, Olivier Pagès et Andrei Postnikov pour m'avoir donnée l'opportunité de travailler au sein de leur équipe. Olivier, Andrei et moi-même avons partagé la même salle de bureau pendant mes trois années de thèse, et tout ce que je peux dire c'est MERCI. Leur encadrement de qualité et leur disponibilité permanente m'ont beaucoup servie. Sans oublier les pauses café riches non seulement en caféine mais aussi en discussions que j'ai eu le plaisir de partager.

Je tiens également à remercier Stéphane Dalmasso et Jérôme Gleize pour leur façon très particulière de 'motiver' et 'remonter le moral'. Leurs remarques et commentaires m'ont beaucoup apprise.

Je tiens enfin à remercier les collègues, thésards ou non qui ont été présents au cours de ces trois années: Pascal le râleur, Jean Luc et Jean pierre toujours prêts à aider, Clarice pour ses tournevis et surtout sa disponibilité, Angela pour m'avoir supportée avant et après chaque mission, Éric pour ses barbecues et Hassan grâce à qui j'ai appris le Libanais. Je n'oublie pas non plus les autres parmi lesquels je remercierai plus particulièrement : AlSaleh, May et Karim.

Le travail au sein de l'ICPM présente pour moi une expérience unique. Avec presque autant de membres que de nationalités et de cultures la vie devient colorée.

Un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin, en particulier à maman, papa, Ichrak, chafiq et la diablesse Hiba.

Enfin, last but not least, merci à mon mari chéri Khalid pour m'avoir soutenue, pour avoir supporté les trajets interminables Lyon-Metz, et à qui je souhaite bon courage pour sa soutenance.

Résumé

Le schéma générique de percolation *1-liaison→2-TO* mis au point sur site pour la compréhension de base des spectres de vibration (Raman et infrarouge - IR) des alliages semiconducteurs aléatoires usuels, *i.e*., s'inscrivant dans la structure zincblende, qui a récemment supplanté le modèle standard *1-liaison→1-TO* dit MREI [*modified-random-element-isodisplacement,* **(Chang, et al., 1971)**] mis au point dans les années soixante, est ici confronté au modèle à clusters **(Verleur, et al., 1966)**, consacré par l'usage pour la discussion des spectres de vibration de ces alliages zincblende particuliers, présumés non aléatoires, qui montrent évidemment plus d'un mode phonon par liaison dans leur spectres de vibration.

En fait, nous montrons que les spectres de réflectivité IR pionniers de l'alliage $GaAs_{1-x}P_x$ représentatif de cette dernière classe de comportement, *i.e.* ceux-là mêmes qui ont motivé le développement du modèle à clusters dans les années soixante, trouvent une explication naturelle dans le cadre du modèle de percolation sur la base d'une substitution *As* ↔ *P* parfaitement aléatoire, sans aucun paramètre ajustable. L'alliage $GaAs_{1-x}P_x$ et ses semblables se trouvent ainsi réhabilités en tant que systèmes aléatoires vis-à-vis de leurs propriétés vibrationnelles. Du même coup, la classification admise des spectres de vibration des alliages semiconducteurs à structure zincblende, basée sur les modèles MREI-Clusters, en quatre sous-types distincts, se trouve totalement unifiée dans le cadre de notre modèle de percolation.

Dans un second temps nous explorons dans quelle mesure une extension du schéma de percolation de la structure zincblende vers la structure diamant, peut aider à comprendre la nature mystérieuse du comportement Raman de l'alliage aléatoire représentatif $Si_{1-x}Ge_x$. Il s'avère qu'une simulation satisfaisante des spectres Raman de $Si_{1-x}Ge_x$ d'ores et déjà existants dans la littérature peut être accomplie, sans autre paramètre ajustable que l'efficacité Raman de la liaison mixte *Si-Ge*, dans le cadre d'une version générique *1-liaison→N-mode* du schéma de percolation, où N indique une sensibilité à l'environnement local des liaisons *Ge-Ge* (*N=1*, insensibilité), *Si-Si* (*N=2*, sensibilité à l'environnement premiers-voisins) et *Si-Ge* (*N=3*, sensibilité à l'environnement seconds-voisins). Des différences notables entre les schémas de percolation de $GaAs_{1-x}P_x$ et de $Si_{1-x}Ge_x$ sont attribuées à la différence de nature de la relaxation du réseau dans les cristaux à structure zincblende et diamant (inversion de l'ordre des branches au sein du triplet *Si-Ge*) et à la dispersion spectaculaire des modes *Ge-Ge* (antiparallélisme de la branche unique *Ge-Ge*) et *Si-Si* (inversion de l'ordre des branches au sein du doublet *Si-Si*), qui vient s'ajouter à l'effet de contrainte locale, habituellement seul pris en compte pour les alliages zincblende déjà examinés.

L'assignation des branches phonons individuelles au sein de chaque schéma de percolation, *i.e.* $GaAs_{1-x}P_x$ ou $Si_{1-x}Ge_x$, est réalisé par voie *ab initio* en se focalisant sur les modes de vibration des liaisons en *stretching* pur le long de motifs d'impuretés prototypes choisis quasi-linéaires de manière à rester dans l'esprit de l'approximation de la chaîne linéaire (ACL) sur laquelle est basé le modèle phénoménologique de percolation.

Abstract

The *1-bond → 2-TO* percolation generic scheme proposed for the basic understanding of the vibration spectra (Raman and Infrared –IR) of usual random semiconductor alloys with zincblende structure, which has recently challenged the standard MREI (modified-random-element-isodisplacement) model with the *1-bond→1-TO* behavior, **(Chang et Mitra, 1971)** developped in the sixties**,** is here confronted to the cluster model **(Verleur et Barker, 1966)** which has been accepted through use for the study of the vibration spectra of these particular zincblende alloys, which obviously exhibit more than one phonon mode per bond in their vibration spectra.

In fact, the IR reflectivity spectra of $GaAs_{1-x}P_x$, the representative alloy of the last class, *i.e*. those very ones which motivated the developpement of the cluster model in the sixties, find a natural explanation in the scope of the percolation model on the basis of a perfect random substitution $As \leftrightarrow P$, with no adjustable parameter. With this, $GaAs_{1-x}P_x$ and its like are rehabilitated as random alloys in principle, and further, the percolation paradigm generalizes to all types and subtypes of the traditional four-type classification of phonon mode behavior of semiconductor alloys, based on the MREI and cluster models.

In a second stage, we investigate to which extent an extension of the percolation scheme to the diamond structure may help to understand the mysterious nature of the Raman behavior of the representative $Si_{1-x}Ge_x$ alloy.

We realize that a good simulation of the $Si_{1-x}Ge_x$ Raman spectra already existing in the literature can be obtained with no adjustable parameter but the Raman efficiency of the $Si_{1-x}Ge_x$ bond within a generic 1-*bond→N-TO* version of the percolation model, where N indicates a sensitivity to the local environment of the *Ge-Ge* (*N=1* non sensitive), *Si-Si* (*N=2*, sensitive to the first neighbor environment) and *Si-Ge* (*N=3*, sensitive to the second neighbor environment) bonds. Some differences between the $GaAs_{1-x}P_x$ and $Si_{1-x}Ge_x$ percolation patterns are attributed to the different natures of the lattice relaxation in the zincblende and diamond structures (inversion of the order of like branches in the *Si-Ge* triplet) and to the spectacular dispersion of the *Ge-Ge* like modes (anti parallelism of the unique *Ge-Ge* branch) and *Si-Si* (inversion of the order of like branches in the *Si-Si* doublet), which add to the local constraint effect, the only one usually taken into account in the zincblende alloys examined so far.

The assignment of the individual phonons branches in each percolation scheme, *i.e*. $GaAs_{1-x}P_x$ or $Si_{1-x}Ge_x$, is achieved *via* home-made *ab initio* phonon calculations with a focusing on bond-stretching along prototype impurity motives designed as quasi linear so as to be remain in with the spirit of the linear chain approximation on which the percolation model is based.

Acronymes-sigles divers

- ACL……..Approximation de la chaine linéaire
- ACV…….Approximation du cristal virtuel
- ALMBE…Atomic Layer Molecular Beam Epitaxy
- bZB……...Bord de la Zone de Brillouin
- cZB……...Centre de la Zone de Brillouin
- cfc…….Cubique à faces centrées
- CL……Combinaison linéaire
- CSP……..Chen, Schockley et Pearson (Chen, et al., 1966)
- C_s^*…….Module de cisaillement réduit
- d……...Longueur de liaison
- DZ……Double Zeta
- DZP…….Double Zeta plus Polarisation
- EXAFS...Extended X-ray Absorption Fine Structure
- INS……. Inelastic Neutron Scattering (diffusion inélastique de neutrons)
- IR……Infrarouge
- IXS……. Inelastic X-ray Scattering (diffusion inélastique de rayons X)
- k .....Constante de force purement mécanique de la liaison chimique.
- LO……...Longitudinal Optique
- LPE……..Liquid Phase Epitaxy
- MCS…….Modèle de Corrélation Spatiale
- MOVPE…Metal Organic Vapor Phase Epitaxy
- MREI…….Modified Random Element Isodisplacement
- NCPP…….Pseudo Potentiel à Norme Conservée
- PP……...Pseudo Potentiel
- SZ……...Single Zeta
- TO……..Transversal Optique
- VB……...Verleur et Barker (Verleur, et al., 1966)
- VPE……Vapor Phase Epitaxy
- ZB……...Zone de Brillouin
- 1D……..Dimension 1
- 3D……..Dimension 3

Table des matières

Introduction ***2***

I. Désordre d'alliage (*longueur de liaison* : *d*, *module de cisaillement* : C_S^*) **3**

II. Relaxation de réseau **4**

II.1 EXAFS (*longueur de liaison* : *d*) 4

II.2 Calculs *ab initio* (*longueur de liaison* : *d*) 6

III. Dynamique de réseau (*constante de force mécanique* : *k*) **7**

III.1 INS – IXS 8

III.2 Spectroscopies optiques 8

III.3 TO *vs*. LO (cZB) 8

IV. Modèles phénoménologiques **9**

IV.1 Relaxation de réseau (*d*) *vs*. Dynamique de réseau (*TO – cZB*) : 10

IV.2 Modèles MREI (Chang et Mitra, 1968) et à clusters (Verleur et Barker, 1966) 11

IV.3 Problème de la classification MREI-Clusters, basée sur l'ACV 14

IV.4 Modèle de Percolation (Pagès, et al., 2006) 15

V. Ambitions du mémoire **17**

Chapitre 1 ..... ***20***

Méthodes ab initio ***20***

I. Théorie de la fonctionnelle de la densité – DFT **23**

I.1 Le problème de 1 corps à N électrons 23

I.2 Les fonctionnelles de la densité : Hohenberg-Kohn (HK) (Hohenberg et Kohn, 1964) 26

I.3 Approche de Kohn et Sham (Kohn et Sham, 1965) 27

I.4 Approximations 30

I.4.a. Approximation de la densité locale (LDA) 30

I.4.b. Approximation du gradient généralisé (GGA) 31

II. Mise en œuvre numérique **31**

II.1 Les fonctions de base 32

II.1.a Les ondes planes 32

II.1.b Les bases localisées: Pseudo-orbitales atomiques 33

II.2 Les pseudopotentiels 34

II.3 L'échantillonnage de la zone de Brillouin : `kgrid_cutoff` 35

II.4 L'échantillonnage de l'espace réel : `mesh_cutoff` 35

III. Relaxation structurale et phonons **36**

III.1 Théorème de Hellmann-Feynman et force généralisée 36

III.2 Conditions d'équilibre vis-à-vis du déplacement des nucléons 36

III.3 Phonons 37

Chapitre 2 ..... ***40***

Comportement Raman / IR des alliages semiconducteurs de structure zincblende – état de l'art ***40***

I. Systèmes purs **42**

I.1 Les modes optiques à $q \sim 0$ – Concept de polariton (Born, et al., 1954) (Poulet, et al., 1970) 44

I.1.a Équations de Maxwell – prise en compte du champ macroscopique de polarisation 44

I.1.b Les équations mécaniques: le problème du champ local 46

I.1.c Approche de Lorentz 47
I.1.d Charge effective - Constante de force 48
I.1.e Aspects électrique et mécanique combinés: Dispersion des polaritons 48
I.2 Spectres de vibration 50
I.2.a Absorption infrarouge – Une interaction directe lumière/mode-optique 50
I.2.b Diffusion Raman – Une interaction indirecte lumière/mode-optique 52
I.3 Règles de sélection 56
I.3.a. Diffusion Raman 57
I.3.b. Absorption IR 59

II. Les alliages 60
II.1 Mode *TO vs*. mode *LO* 60
II.2 La relaxation de réseau (zincblende) – les grandes lignes 61

III. Plusieurs modèles (simples) de comportement phonon (Raman/IR) pour un alliage (zincblende) 65
III.1 Alliages aléatoires : Le modèle MREI (Chang, et al., 1968) 66
III.2 Alliages présumés non aléatoires : Le modèle à clusters (Verleur, et al., 1966) 70
III.3 Modèle de percolation (Pagès, et al., 2002-2008) 79
III.3.a Présentation du modèle 81
III.3.b Nature de la singularité en fréquence TO au seuil de percolation : une transition *pseudo-fractal* ↔ *normal* de la structure interne des amas. 86
III.3.c Notion de sous-alliage / description MREI-renormalisée ($x > x_c$) 91
III.3.d Modèle de percolation : une terminologie adaptée ? 92
III.3.e Vue d'ensemble du schéma de percolation 92
III.3.f Accès aux paramètres d'entrée du modèle de percolation – un protocole *ab initio* simple 94
III.3.g Origine du comportement de percolation *1-liaison → 2-TO* pour chaque liaison 97
III.3.h Résultat marquant : Unification de la classification MREI dans le cadre de la percolation (Pagès, et al., 2008) 98

Chapitre 3 100

Réhabilitation 100

de $GaAs_{1-x}P_x$ en tant qu'alliage zincblende à substitution aléatoire 100

I. Schéma de percolation pour l'alliage aléatoire *$GaAs_{1-x}P_x$* 104
I.1 Vue d'ensemble 104
I.2 Comportements limites : (ω_{imp}, Δ) 108

II. Les fréquences limites : un aperçu par voie *ab initio* 110

III. Aspect intensité et modes *LO* : comparaison avec l'expérience 113
III.1 Spectres Raman (*TO, LO*) de référence : Calculs dans le cadre du modèle de percolation 113
III.2 Spectres Raman *LO* purs : l'énigme du mode X 116

IV. Retour à l'origine du modèle à clusters : les spectres de réflectivité IR *1-liaison→multi-TO* de *GaAsP* enregistrés par VB 123

V. Conclusion 126

Chapitre 4 128

Extension du modèle de percolation vers la symétrie Diamant : 128

$Si_{1-x}Ge_x$ en étude de cas 128

I. Schéma de percolation pour le *$Si_{1-x}Ge_x$* aléatoire 133

I.2 Les fréquences limites du schéma de percolation *SiGe :* aperçu *ab initio* 137
I.2.a. Gamme spectrale *Ge-Ge* 138
I.2.b. Gamme spectrale *Si-Si* 139
I.2.c. La liaison *Si-Ge* : gamme spectrale intermédiaire 140
I.2.d. La structure fine de $(Si-Ge)^{Si}$ 141
I.3 Confrontation des spectres Raman théoriques calculés dans le cadre du modèle de percolation avec les spectres expérimentaux 144
I.3.a. Gamme spectrale *Ge-Ge* 146
I.3.b. Gamme spectrale *Si-Si* 146
I.3.c. Gamme spectrale *Si-Ge* 147
II. Schémas de percolation *SiGe* (diamant) *vs. GaAsP* (zincblende) 149
II.1 Antiparallélisme de la branche *Ge-Ge* : Un effet de dispersion discuté aux limites diluées en *Ge* 154
II.2 Anti-ordre des branches *Si-Si* : Un effet de dispersion discuté à la limite du parent *Si* 156
II.3 Inversion des branches *Si-Ge* : Un effet de relaxation du réseau discuté aux limites diluées en *Si* 160
II.4 La branche $(Si-Ge)_2^{Si}$: La présence d'une anomalie de type percolation ? 163
III. Conclusions 164
Conclusion du mémoire 166

Introduction

À l'émergence de la Science des Matériaux, dans les années 1930, Wolfgang Pauli recommande expressément aux physiciens de se tenir éloignés des matériaux ordinaires. Leur forte complexité structurale jointe à l'absence d'ordre et à l'hétérogénéité des constituants empêchent une formalisation simple des comportements macroscopiques du système à partir des propriétés physiques de ses constituants élémentaires à l'échelle microscopique, et ne laissent entrevoir au mieux qu'une connaissance empirique de ces comportements. La seule voie envisageable semble être de s'intéresser aux matériaux semiconducteurs dont le chef de file, *i.e.* le Silicium (*Si*), est synthétisé avec une très haute pureté dès l'entre deux guerres. La terminaison électronique en sp^3 du *Si*, et des autres éléments de la colonne IV du tableau périodique (*C, Ge,* …), rend quatre électrons disponibles pour la liaison chimique, ce qui aboutit à un environnement tétraédrique s'inscrivant dans la structure diamant (cubique). Ainsi, avec ces semiconducteurs monoatomiques, les chimistes du solide sont à même de proposer très tôt aux physiciens des systèmes réels à la perfection quasi-mathématique (de simples atomes, tous du même type, disposés sur un réseau régulier), où les modèles peuvent être développés à l'échelle des constituants ultimes de la matière, *i.e.* les atomes eux-mêmes. On est bien là dans l'esprit de Pauli.

La famille des semiconducteurs s'élargit au tournant du siècle avec la synthèse des composés biatomiques AB où la terminaison électronique moyenne par atome, en sp^3, est conservée en combinant deux atomes pris symétriquement de part et d'autre de la colonne IV du tableau périodique. Le déficit en électron du cation A se voit ainsi exactement compensé par l'excès d'électrons côté anion B. L'empilement reste donc tétraédrique, un atome d'un type donné étant entouré par quatre atomes de l'autre type. La structure résultante, dite zinc-blende, est formée des deux sous-réseaux de type cubique à faces centrées (cfc) A et B, décalés d'un quart de diagonale principale. Si l'on s'en tient à la ligne du *Ge*, les composés ainsi formés sont *GaAs* (III-V), *ZnSe* (II-VI) et *CuBr* (I-VII). Là encore l'ordre est parfait, si bien

que le schéma de pensée reste le même qu'avec la génération des semiconducteurs monoatomiques.

Les choses se compliquent à l'orée des années 1960, avec l'arrivée des premiers semiconducteurs mixtes $Si_{1-x}Ge_x$ (IV) et $GaAs_{1-x}P_x$ (III-V). Précisément ce seront ces deux systèmes pionniers qui retiendront notre attention dans ce mémoire. La motivation est d'ordre technologique. Il s'agit d'ajuster une propriété physique donnée (typiquement la bande interdite ou le paramètre de réseau) entre les valeurs des parents en jouant sur la composition d'alliage *x*. La substitution est isoélectronique si bien que la structure cristalline est préservée, *i.e*. diamant dans le premier cas et zincblende dans le second cas. Une nouveauté cependant, et de taille : l'apparition du désordre d'alliage.

I. Désordre d'alliage (*longueur de liaison : d, module de cisaillement : C_s^**)

Le terme générique de désordre d'alliage revêt deux aspects. D'abord le désordre est de type topologique, en cela que la périodicité de l'arrangement atomique est perdue. En fait la statistique du désordre topologique (distribution de taille et structure interne des amas relatifs à chaque substituant) est tout entière contenue dans la théorie de la percolation de site. Le désordre est aussi de type structural puisque la coexistence des différents types de liaisons (trois au total dans *SiGe, i.e. Si-Si, Si-Ge* et *Ge-Ge*, contre deux seulement dans *GaAsP*, *i.e*. *Ga-As* et *Ga-P*), de longueurs différentes, crée des contraintes locales qui seront minimisées au moyen de distorsions locales du réseau. Ainsi le réseau n'est plus régulier dans un alliage, mais distordu. Intuitivement, l'ampleur de la distorsion locale du réseau est conditionnée en premier lieu par le contraste entre les longueurs (d) des liaisons chimiques (c'est en fait la cause de la distorsion du réseau) et en second lieu par l'aptitude des liaisons au cisaillement (c'est-à-dire à la distorsion), telle qu'elle est déterminé par le module de cisaillement réduit (C_s^*). Une règle simple et intuitive veut que plus on s'éloigne de la colonne IV du tableau périodique, plus le module de cisaillement est faible (moins la liaison chimique offre de résistance à la distorsion). Cela est essentiellement dû au décalage progressif de la charge de liaison (qui matérialise la liaison chimique) du centre de la liaison (famille IV, semiconducteurs parfaitement covalents) vers l'anion (liaisons à ionicité croissante des III-V aux I-VII). Une vision intégrée du produit $C_s^* d$ en fonction du caractère covalent de la liaison chimique, établie par Vérié **(Vèrié, 1998)** est reportée dans la ***Figure-0-1*** ci-dessous pour bien fixer les idées.

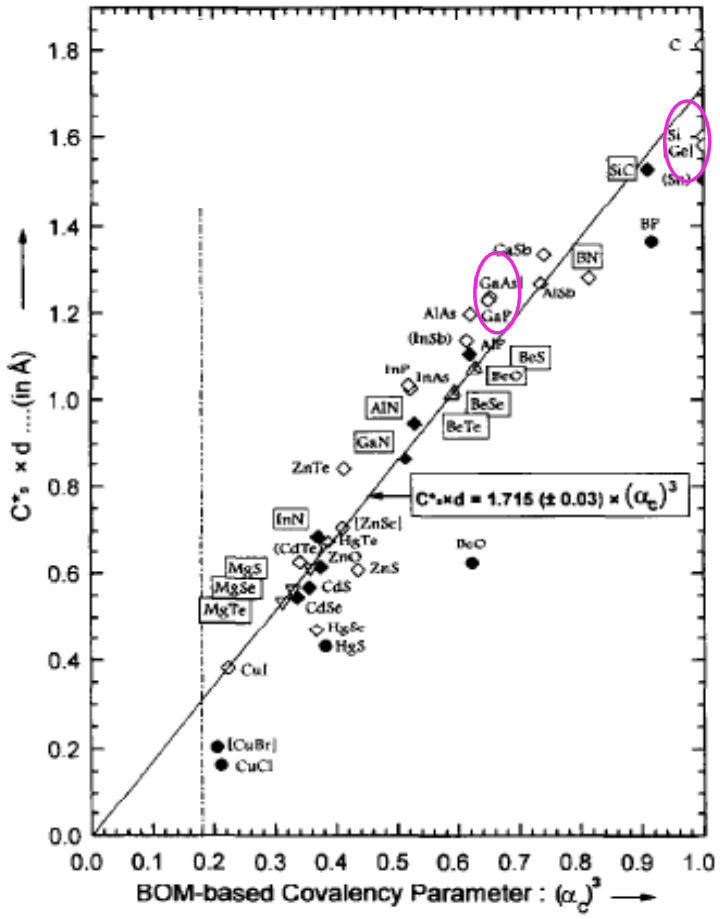


Figure-0-1 **(Vèrié, 1998)**. *Produit* $C_s^* d$ *entre le module de cisaillement réduit (* C_s^* *) et la longueur de liaison* ***(d)*** *en fonction de la covalence (*α_c^3*) de la liaison chimique. Plus on s'éloigne de la colonne IV du tableau périodique, plus* $C_s^* d$ *est faible. SiGe et GaAsP semblent constituer des alliages idéaux puisque le contraste entre les valeurs* $C_s^* d$ *des parents est quasi nul (cf. ovales).*

II. Relaxation de réseau

Au vu de la ***Figure-0-1***, aussi bien *SiGe* que *GaAsP* semblent constituer des alliages 'idéaux' puisque le contraste entre les valeurs $C_s^* d$ des parents est quasi nul (*cf.* ovales), pour des contrastes individuels relatifs à C_s^* et d n'excédant pas *3-4 %* (et se compensant donc). La relaxation de réseau est donc minimale pour *SiGe* et *GaAsP*, ce qui en fait a priori des systèmes modèles pour l'étude générale des propriétés physiques dans les alliages.

II.1 EXAFS (*longueur de liaison* : *d*)

L'information de base obtenue par diffraction de rayons X indique que le paramètre de réseau varie de façon quasi-linéaire entre les valeurs des parents. Une information plus fine,

obtenue par EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) à l'aide d'un synchrotron, révèle qu'en fait chaque liaison dans *GaAsP* et *SiGe* tend à garder sa longueur naturelle telle qu'elle est définie dans le cristal pur, et qu'il y a une seule longueur par type de liaison à une composition donnée[1]. Cependant les longueurs de liaisons individuelles s'ajustent légèrement, et de façon régulière, lorsque la composition d'alliage varie, du fait de la nécessité de s'inscrire au sein du réseau, qui, en moyenne, se dilate ou se contracte (la loi de variation du paramètre de réseau est de type Végard, typiquement). Les données EXAFS relatives aux distances premiers-voisins (longueurs de liaisons) dans *GaAsP*, enregistrées par **(Wu, et al., 1993)** sont reportées en ***Figure-0-2–haut*** à titre d'exemple.

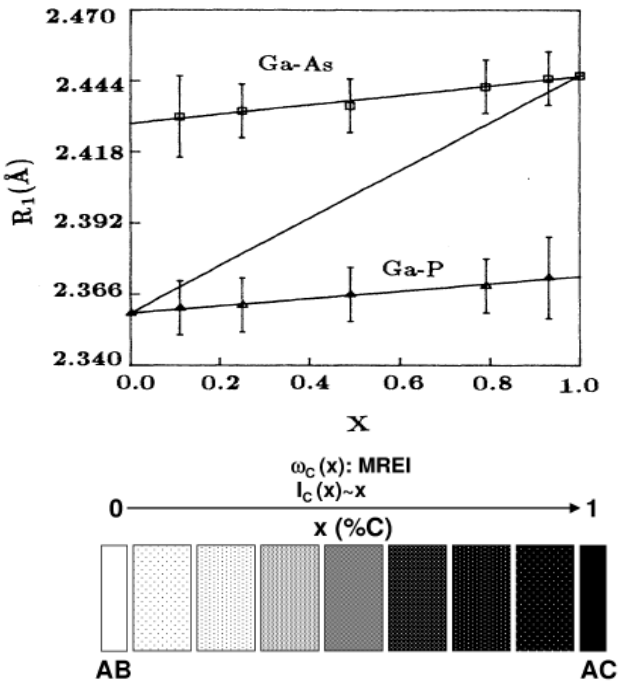


Figure-0-2 ***Haut :*** **(Wu, et al., 1993)** *Données EXAFS relatives aux distances premiers-voisins (longueurs de liaisons) dans GaAsP.* ***Bas :*** *Tout se passe comme si, à une composition donnée, les liaisons chimiques d'un type donné sont toutes plongées dans le même continuum uniforme à propriétés physiques lentement variables en fonction de la composition selon l'approximation du cristal virtuel (voir le dégradé de gris du milieu hôte des liaisons chimiques).*

[1] À noter que *SiGe* n'a pas encore pu être synthétisé sous la forme zincblende si bien que l'on ne peut pas, dans les faits, avoir idée de la longueur naturelle de la liaison *Si-Ge* telle qu'elle apparaîtrait dans le cristal 'pur'. On se contentera de noter que dans l'alliage désordonné *SiGe*, la longueur de la liaison *Si-Ge* est juste intermédiaire entre celles de *Si-Si* et *Ge-Ge*, à toutes les compositions.

Ce comportement EXAFS du type '*1-liaison→1-longueur* (*d*)', à branches régulières quasi-parallèles, n'est pas propre à *GaAsP*, il correspond au standard pour l'ensemble des alliages semiconducteurs mesurés dans la littérature. Ce comportement indique que dans un alliage, toutes les liaisons d'un type donné (par exemple *Ga-P* dans *GaAsP*) possèdent la même longueur de liaison à une composition donnée. Pour retrouver cette équivalence de comportement, on peut se représenter simplement les choses comme dans la ***Figure-0-2-bas*** en imaginant qu'à une composition donnée les liaisons chimiques d'un type donné sont toutes plongées dans le même continuum uniforme dont les propriétés physiques varient régulièrement en fonction de la composition d'alliage selon l'approximation du cristal virtuel (ACV,-*cf.* dégradé de gris du milieu hôte des liaisons chimiques).

II.2 Calculs *ab initio* (*longueur de liaison* : *d*)

Le problème de la résolution expérimentale ne se pose pas avec les calculs *ab initio* réalisés par Bellaiche, Wei et Zunger **(Bellaiche, et al., 1996)** avec *GaAsP* et *GaAsN*. En ce qui concerne *GaAsN*, qui montre un fort contraste au niveau du produit $C_S^* d$, de l'ordre de *30 %* (*cf.* ***Figure-0-1***), la différence de longueur de liaison étant de l'ordre de *20 %*, les auteurs observent une singularité marquée au niveau de la longueur de liaison moyenne de chaque liaison minoritaire lorsque le seuil de percolation relatif à cette liaison est franchi, la singularité étant plus fortement marquée pour la liaison courte (*Ga-N*). Rappelons que le seuil de percolation d'une liaison correspond à la composition critique associée à la première formation d'une chaine infinie de liaisons de ce type traversant l'alliage de part en part. Il s'agit d'un effet purement statistique issu du simple jeu aléatoire de la substitution. D'après les simulations numériques reportées par Stauffer **(Stauffer, 1985),** le seuil de percolation de chaque liaison est atteint pour un taux d'incorporation de *19 %* dans les alliages à structure zincblende. Les singularités observées aux seuils de percolation des liaisons dans GaAsN ne sont pas fortuites, propres à cet alliage, puisque *GaAsP*, notre alliage de référence, faiblement contrasté, les montre également, pour chacune de ces liaisons, bien que les singularités soient alors bien moins évidentes. Les données *ab initio* en question relatives à *GaAsP* (corps de la figure) et *GaAsN* (insert), sont reportées en ***Figure-0-3***, pour plus de clarté. Bellaiche, Wei et Zunger concluent à l'universalité de la singularité de la longueur de liaison au passage de son seuil de percolation dans les alliages à structure zincblende.

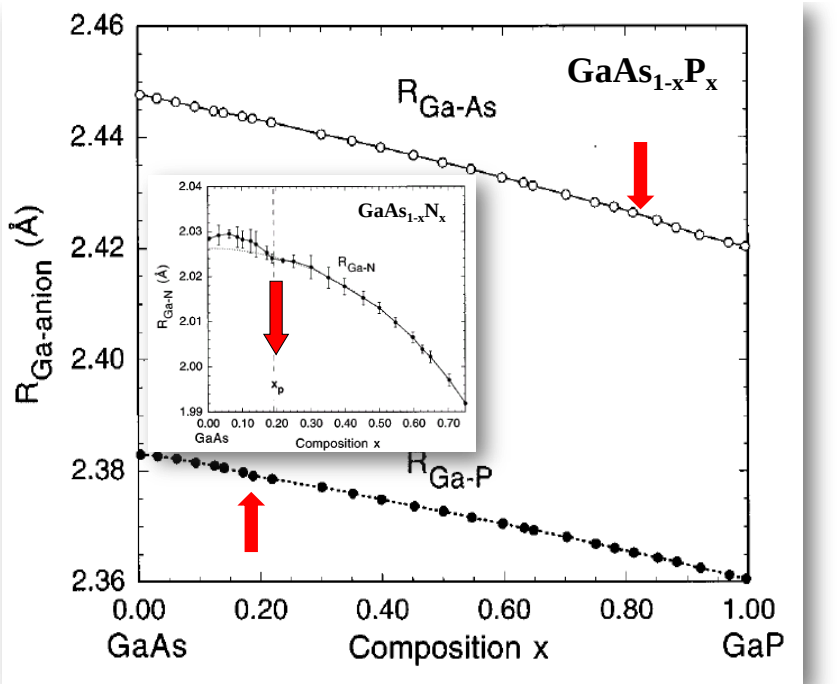


Figure-0-3 **(Bellaiche, et al., 1996) .** *Données ab initio relatives à GaAsP (corps de la figure) et GaAsN (insert)*. On note une singularité *au seuil de percolation de chaque liaison qui est atteint pour un taux d'incorporation de 19 %.*

Cette singularité universelle suffit, à elle seule, à invalider le schéma de principe pour la longueur de liaison reportée en ***Figure-0-2-bas***, et surtout la description du milieu hôte en tant que continuum uniforme selon l'ACV. Cela ne semble pas avoir beaucoup attiré l'attention jusqu'à maintenant, et nous n'avons pas connaissance qu'une alternative (simple) au schéma de principe en question ait été formulée à ce jour. À noter cependant que le comportement général de type '*1-liaison→1-longueur* (*d*)' n'est pas remis en cause par les calculs *ab initio* de **(Bellaiche, et al., 1996)**. En résumé, la représentation de base dont nous disposons donc à l'heure actuelle pour la distribution des longueurs de liaison au sein d'un alliage zinc-blende consiste donc en un comportement '*1-liaison→1-longueur* (*d*)' avec singularité au seuil de percolation de chaque liaison (*19 %* d'incorporation).

III. Dynamique de réseau (*constante de force mécanique* : *k*)

Venons-en maintenant à la dynamique de réseau (*i.e.* aux phonons) qui constitue(nt) notre centre d'intérêt dans ce mémoire. Il existe essentiellement deux types de méthodes expérimentales pour accéder aux propriétés vibrationnelles d'un cristal.

III.1 INS – IXS

Pour une vue d'ensemble des relations de dispersion des phonons, il faut réaliser des mesures de diffusion inélastique de neutrons (INS) ou de rayons X (IXS), ce qui requiert un réacteur à neutrons dans le premier cas, et un synchrotron dans le second cas. On aura compris qu'il s'agit de dispositifs expérimentaux excessivement lourds, opérationnels à l'échelle nationale/internationale seulement, et souvent malaisés d'accès pour les petites équipes. Pour preuve, bien que l'INS ait été opérationnelle depuis les années soixante (contrairement à l'IXS qui ne s'est développée que récemment) les mesures des courbes de dispersion des phonons dans les semiconducteurs usuels qui nous intéressent (non magnétiques) n'ont jamais été réalisés que sur des cristaux purs, jamais sur des alliages[2]. Les choses se compliquent encore du fait que ces mesures nécessitent des monocristaux massifs de grande dimension ($\sim 1\ cm^3$) qui ne sont plus réalisés que dans de rares équipes de nos jours, la préférence étant donnée aux systèmes épitaxiés en vue de la réalisation des dispositifs.

III.2 Spectroscopies optiques

Les méthodes faciles d'accès pour l'étude des propriétés vibrationnelles des semiconducteurs sont les techniques de spectroscopies optiques mises en œuvre à l'échelle du laboratoire, telles que la diffusion Raman et l'absorption infrarouge (IR). En fait le corpus de données Raman et IR relatif aux alliages semiconducteurs est considérable s'étendant sur près d'un demi-siècle (depuis les années soixante). Une limite cependant: la relation de dispersion de la lumière excitatrice étant quasi-verticale à l'échelle de la zone de Brillouin (ZB) des phonons, la diffusion Raman et l'absorption IR ne permettent de sonder que le voisinage du centre de la zone de Brillouin (cZB, $q \sim 0$), où seuls les modes optiques possèdent un caractère propagatoire. Rappelons qu'un mode optique correspond dans un cristal pur *AB* de structure zincblende à une vibration des deux sous-réseaux cfc quasi-rigides *A* et *B* l'un contre l'autre.

III.3 TO *vs*. LO (cZB)

[2] À ce titre les mesures récemment effectuées sur l'alliage ZnBeSe dans le cadre d'un contrat CEFIPRA (Centre Franco-Indien pour la promotion de la Recherche Avancée, projet N° 3204-1 / Resps. Deb-Pagès) codirigé par notre équipe constituent une véritable première.

Dans tout ce mémoire, nous resterons fidèles à une prise de position de notre équipe, de ne porter l'attention que sur les modes transverses optiques (*TO*) pour accéder à la réalité du comportement vibrationnel d'un alliage. Les modes longitudinaux optiques (*LO)* suivent. La raison en est que les modes *TO* sont à caractère purement mécanique, leur fréquence de vibration variant comme la racine carrée du rapport entre la constante de force mécanique de la liaison (*k*) et la masse réduite de la liaison. De ce fait les modes *TO* restent indépendants au sein d'un système complexe (tel qu'un alliage) et, à ce titre, sont à mêmes de renseigner sur toute la collection d'oscillateurs présents dans le cristal. Au contraire les modes *LO* se couplent *via* le champ électrique macroscopique qu'ils transportent. Le champ électrique en question étant dû au caractère particulièrement ionique de la liaison chimique dans les matériaux à structure zincblende (III-V, II-VI, I-VII)[3]. L'effet est de 'gommer' la richesse du comportement vibrationnel, le risque étant de ne plus avoir qu'une vision superficielle des choses. Ces considérations justifiant notre prise de position sont exposées en détail dans **(Pagès, et al., 2004)**.

Incidemment il est à craindre précisément que depuis les années quatre-vingt, qui ont vu le remplacement progressif des cristaux massifs par les couches minces épitaxiées [la face de croissance typique étant (100)], et en même temps le remplacement de l'absorption IR par la diffusion Raman, peut-être plus versatile, seuls les modes *LO* aient été étudiés (la configuration classique de rétrodiffusion Raman sur la face de croissance des couches ne donne accès qu'aux modes *LO* dans les cristaux de structure zincblende). La simplicité des nouveaux spectres Raman (*LO*) par rapport aux spectres Raman et IR des échantillons des précédentes générations (*TO* purs et *LO* purs et/ou mixtes *TO+LO*), a été couramment attribuée à l'amélioration de la qualité des échantillons (celle-ci n'étant pas exclue bien sûr) alors qu'elle tient davantage de notre point de vue à la spécificité des modes *LO* eux-mêmes (*cf.* ci-dessus).

IV. Modèles phénoménologiques

Du point de vue théorique, la restriction de l'étude Raman/IR au cZB est intéressante, en cela qu'à cette limite la phase d'espace de l'onde plane qui représente idéalement un phonon disparaît, et avec elle l'obligation de positionner les atomes vectoriellement dans le cristal. Une description unidimensionnelle (1D) du cristal selon l'approche dite de la chaine li-

[3] Dans le cas de la structure diamant, où la liaison est parfaitement covalente, les modes *TO* et *LO* sont dégénérés au cZB.

néaire (approximation de la chaine linéaire – ACL) devient suffisante en principe. Une conséquence dès lors est que les constantes de force sont toutes du type radial (*bond-stretching*), les constantes de force ortho-radiale (*bond-bending*) étant tout simplement évacuées, par construction. Bien entendu les constantes de force radiale impliquées dans l'ACL sont des grandeurs effectives qui moyennent à dimension 1 (1D) les constantes de force réelles radiale et ortho-radiale du cristal réel à dimension 3 (3D).

Le point clé est que la représentation unidimensionnelle du cristal ouvre la voie aux modèles phénoménologiques. Ces modèles simples sont intéressants parce qu'ils permettent de réduire la nature d'un comportement physique à une seule idée en général, et facilitent la discussion des comportements physiques. Les modèles phénoménologiques consacrés pour la simulation du comportement Raman et IR des alliages semiconducteurs sont au nombre de trois. Les deux premiers sont les modèles dits MREI (*modified-random-element-isodisplacement*), et celui dit à clusters développés dès les années soixante par Chang et Mitra **(Chang, et al., 1968)** et par Verleur et Barker **(Verleur, et al., 1966),** respectivement, pour interpréter les premiers spectres optiques des alliages. Le dernier est celui dit de percolation introduit et développé depuis le début de la décennie sous la direction de O. Pagès au sein de notre équipe à Metz, calculs *ab initio* à l'appui menés sous la direction de A. Postnikov.

Bien qu'une quarantaine d'années sépare les modèles MREI et à clusters du modèle de percolation, nous insistons sur le fait que, techniquement parlant, ces modèles sont de la même génération en cela qu'ils fonctionnent sur la base des mêmes observables physiques (l'ambition est toujours de rendre compte du comportement physique à n'importe quelle composition d'alliage à partir d'un jeu réduit de paramètres d'entrée relatifs d'une part aux cristaux purs et d'autre part à l'alliage dans ses limites diluées), dans le même cadre général du formalisme de la réponse diélectrique linéaire, et sur la même base d'une représentation linéaire du cristal (ACL). De ce fait ils auraient tout aussi bien pu être élaborés à la même époque. Les trois modèles ne diffèrent que par le nombre d'oscillateurs qu'ils accordent à chaque liaison, un seul dans le cas du modèle MREI, contre quatre pour le modèle à clusters, et deux finalement pour le modèle de percolation. Nous reviendrons plus en détail sur ces aspects ultérieurement (*cf.* chapitre 2).

IV.1 Relaxation de réseau (*d*) *vs*. Dynamique de réseau (*TO – cZB*) :

En outre il est intéressant de ramener l'étude des propriétés vibrationnelles à 1D, car alors, il devient possible, en principe, d'établir une correspondance univoque entre la dyna-

mique de réseau de type *TO* – cZB (Raman / IR) et la relaxation du réseau (aspect longueur de liaison – *d*), et donc d'inférer le comportement Raman / IR du comportement EXAFS discuté ci-avant. La correspondance en question est simplement basée sur le fait que lorsqu'une liaison chimique est sollicitée en tension (1D), elle se comporte davantage comme un '*chewing-gum'* que comme un '*ressort*'. *En effet la constante de force diminue lorsque la liaison chimique est étirée, et vice versa,* (contrairement à celle du ressort qui reste invariante en principe) avec impact concomitant sur la fréquence du mode *TO* –. On dit que la liaison chimique est un oscillateur anharmonique, le ressort représentant, lui, le cas idéal de l'oscillateur harmonique. Cette règle, assez intuitive, est en fait confirmée par les expériences de diffusion Raman réalisées sous pression hydrostatique à l'aide d'une enclume diamant. En effet, il est observé que la fréquence *TO* augmente de façon régulière (quasi-linéaire en fait) lorsque la pression croît et donc lorsque la longueur de liaison diminue. Nous reportons en ***Figure-0-4*** la loi de variation de la fréquence *TO* en fonction de la pression hydrostatique dans le cas du cristal pur *GaP*, pour fixer les idées.

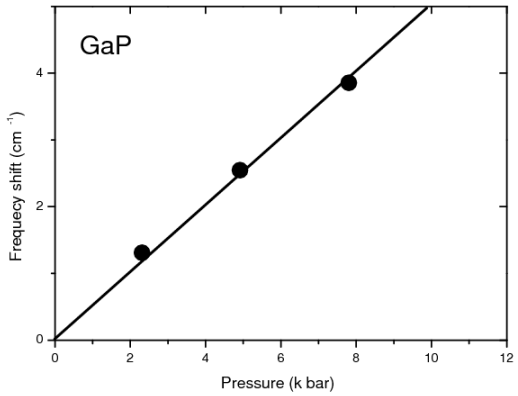


Figure-0-4 **(Mitra, et al., 1969)** *Décalage de la fréquence TO en fonction de la pression hydrostatique dans le cas du cristal pur GaP. La fréquence TO augmente de façon régulière (quasi-linéaire en fait) lorsque la pression croît et donc lorsque la longueur de liaison diminue.*

IV.2 Modèles MREI (Chang et Mitra, 1968) et à clusters (Verleur et Barker, 1966)

Rétrospectivement, il s'avère justement que le modèle MREI correspond à une transposition directe au comportement Raman/IR (fréquence *TO*) du comportement EXAFS (*d*) dans sa description basique, *i.e.* de type ACV (telle qu'elle est décrite au sein de la ***Figure-0-2***) où l'on a fait l'impasse sur les singularités universelles aux seuils de percolation (reportées en ***Figure-0-3***). Simplement, l'ordre et la pente des branches sont inversés. En effet, conformément à la règle intuitive énoncée ci-avant en italique, la liaison longue vibre à basse fré-

quence, et voit sa fréquence *TO* augmenter lorsque la fraction de liaison courte est accrue dans l'alliage (il s'agit d'un effet de compression dû à la diminution du paramètre de réseau), et *vice versa* pour la liaison courte. Il s'ensuit un comportement phonon générique du type *1-liaison→1-TO* pour un alliage aléatoire AB_xC_{1-x} de structure zincblende (où *A* représente indifféremment un cation ou un anion), avec deux branches *A-B* et *A-C* distinctes quasi-parallèles et quasi-horizontales. L'intensité de chaque mode *TO* varie comme la fraction de la liaison correspondante dans l'alliage, et lorsque la composition varie chaque mode *TO* glisse régulièrement entre la fréquence du mode *TO* parent et celle du mode d'impureté correspondant. Pour compléter la représentation il faut indiquer que l'écart *TO-LO* varie lui aussi comme la fraction de liaison dans l'alliage, si bien que le mode d'impureté est dégénéré *TO-LO*. Il ressort de tout cela qu'un seul paramètre d'entrée est nécessaire par liaison pour rendre compte de l'intégralité du comportement phonon (*TO+LO*) de l'alliage, *i.e.* la fréquence du mode d'impureté.

Il est important de souligner que si l'on s'en tient au modèle MREI, il faut admettre (c'est implicite dans le comportement *1-liaison→1-TO*) que les propriétés vibrationnelles d'un alliage sont insensibles aux différences de relaxation locale du réseau (changeante avec l'environnement proche des liaisons), au même titre que les mesures EXAFS.

Confronté aux spectres Raman et IR, le comportement générique *1-liaison→1-TO* du modèle MREI se décline en trois sous-types principaux : *2-TO* pur (1-mode *A-B* + 1-mode *A-C*), *2-TO* modifié [2 modes mixtes (*A-B* + *A-C*)] et *1-TO* mixte (*A-B* + *A-C*). Les systèmes représentatifs dans chaque cas sont *InGaAs*, *InGaP* et *ZnTeSe*, respectivement. C'est là, la classification admise du comportement vibrationnel des alliages semiconducteurs aléatoires de structure zincblende au tournant des années 2000.

La classification sera complète si l'on ajoute une classe supplémentaire dédiée à ces alliages présumés non aléatoires – dont le système représentatif est justement *GaAsP* (tenu pourtant pour être un alliage 'idéal', du fait du faible contraste existant entre les propriétés physiques des liaisons constituantes) qui retient notre attention dans ce mémoire – qui montrent de façon évidente plus d'un mode de vibration (*TO*) par liaison dans leurs spectres de vibration, et dont le comportement vibrationnel tombe donc évidemment en dehors du cadre du modèle MREI. Pour mieux se rendre compte, nous montrons en ***Figure-0-5*** l'un des spectres de réflectivité IR enregistré avec *GaAsP* par Verleur et Barker **(Verleur et Barker, 1966)** à composition intermédiaire (une résonance TO_1 domine dans la région spectrale *Ga-As*

à basse fréquence, mais deux résonances distinctes TO_2 et TO_3 sont clairement visibles dans la région spectrale relative à la liaison courte *Ga-P* (*cf.* flèches).

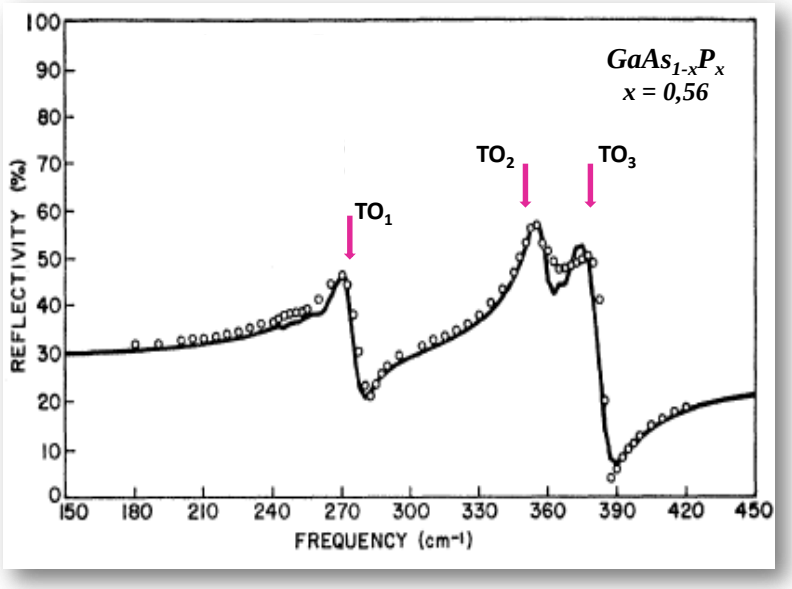


Figure-0-5 **(Verleur et Barker, 1966)** *Spectre de réflectivité IR enregistré par Verleur et Barker avec GaAsP à composition intermédiaire. Une résonance domine dans la région spectrale Ga-As à basse fréquence (TO_1), mais deux résonances (TO_2 et TO_3) sont clairement visibles dans la région spectrale relative à la liaison courte Ga-P.*

Pour expliquer ce comportement à *2-TO* par liaison dans leurs spectres de réflectivité IR, Verleur et Barker ont développé un modèle à clusters qui distingue entre les vibrations des liaisons d'un type donné selon leur environnement premiers-voisins à 3D, parmi quatre possibles dans la structure zincblende, ce qui conduit de fait à un comportement générique du type *1-liaison→4-TO*. Les clusters premiers-voisins d'un type donné sont tenus pour équivalents à une composition donnée, ce qui conduit, là encore, à les imaginer plongés dans un même continuum uniforme de type ACV, avec pour conséquence des lois de variation des fréquences *TO* en fonction de la composition d'alliage parfaitement monotones sur toute la gamme de composition.

En résumé, il était admis au tournant des années 2000 que le comportement Raman/IR des alliages semiconducteurs usuels à structure zincblende relevait du modèle *1-liaison→1-TO* MREI, le modèle *1-liaison→4-TO* à clusters n'étant requis que pour expliquer des comportements multi-modes atypiques, tenus pour symptomatiques d'une substitution non aléa-

toire à l'échelle locale. Les quatre types de comportement soutenus par les modèles MREI et à clusters sont schématiquement représentés dans le chapitre 2 (***Figure-2-8*** et ***Figure-2-11***).

IV.3 Problème de la classification MREI-clusters, basée sur l'ACV

Au terme d'un réexamen attentif des spectres de vibration Raman et IR existant dans la littérature ces dernières années, il nous est apparu que les modèles MREI et à clusters sont tous les deux problématiques, pour différentes raisons.

En particulier nous avons pu constater que même les systèmes MREI modèles (*InGaAs, GaInP, ZnTeSe*) ne montrent pas en fait les comportements vibrationnels types qu'ils sont censés représenter. Par exemple les spectres Raman *TO* enregistrés par **(Groenen, et al., 1998)** montrent trois modes *TO* dans *InGaAs* et non pas deux. Aussi, il y a deux résonances *TO* dans les spectres de réflectivité IR enregistrés avec *ZnTeSe* par **(Burlakov, et al., 1985)** au lieu d'une seule. Enfin les calculs phonons *ab initio* réalisés par **(Zhang, et al., 1995)** avec *GaInP* montrent que le mode *TO* haute fréquence est un mode *Ga-P* pur et non pas un mode mixte (*Ga-P + In-P).*

En dehors du fait que le modèle à clusters fasse – comme le modèle MREI d'ailleurs – l'impasse sur les singularités universelles relatives aux longueurs de liaisons moyennes au passage de leurs seuils de percolation, et que, par ailleurs, il semble franchement surdimensionné pour rendre compte du simple comportement à 2 modes (*TO*) par liaison observé dans les spectres IR, et qu'enfin il faille un nombre de paramètres considérable (prohibitif ?) pour ajuster les spectres de vibration, le modèle à clusters se heurte à deux problèmes principaux. Le premier est d'ordre théorique : il semble aphysique pour un modèle phénoménologique, de ce fait opérant à 1D, d'identifier des oscillateurs élémentaires à dimension trois (les quatre clusters premiers-voisins par liaison). En particulier il est clair qu'une liaison donnée au sein d'un cluster donné est en général porteuse de plus d'une fréquence *TO* de vibration, contrairement à ce que prévoit le modèle. Le second est d'ordre pratique : en dépit du nombre élevé de paramètres, l'ajustement satisfaisant des spectres de réflectivité de *GaAsP* n'a pu être réalisé qu'au prix de l'hypothèse d'une très forte déviation par rapport à la substitution aléatoire (correspondant au chiffre *3* sur une échelle de *0* à *4*, *0* représentant la substitution parfaitement aléatoire, et *4* la ségrégation totale des cristaux *GaP* et *GaAs* – pour plus de détail, se reporter au chapitre 2). Pourtant *GaAsP* est bien connu pour être un alliage parfaitement aléatoire, conformément à ce que laisse espérer son statut d'alliage 'idéal'.

IV.4 Modèle de Percolation (Pagès, et al., 2006)

Dans le cadre de la thèse du Dr. Ajjoun **(Ajjoun, 2003)** il a été donné à l'équipe de réaliser l'étude détaillée par diffusion Raman de l'alliage prospectif $Zn_{1-x}Be_xSe$ qui a retenu une attention considérable au détour des années 2000, et qui montre un contraste marqué dans le produit $C_s^* d$ (*cf.* ***Figure-0-1***), de l'ordre de *30 %*. La différence de longueur de liaison est voisine de *10 %* (à l'avantage de *ZnSe*), et le module de cisaillement varie du simple au double de *ZnSe* à *BeSe*. De ce fait la relaxation de réseau est exacerbée si bien que l'on peut s'attendre à un comportement modèle pour la dynamique de réseau. Nous montrons en ***Figure-0-6*** l'un des premiers spectres de réflectivité IR enregistrés avec *ZnBeSe* (à l'aide d'une couche épitaxiée sur substrat *GaAs*) par **(Mintairov, et al., 1994)**, à composition d'alliage intermédiaire. De part et d'autre du signal du substrat, on distingue une résonance TO_1 dans la gamme spectrale de la liaison longue *Zn-Se* contre deux résonances TO_2 et TO_3 pour la liaison *Be-Se (cf.* flèches*)*. En fait, il y a une similitude frappante entre le spectres IR de *ZnBeSe* et *GaAsP* (comparer la ***Figure-0-6*** et la ***Figure-0-5***), à ceci près que le doublet *Be-Se* (espacé de *50* cm^{-1}) est bien mieux résolu que celui de *Ga-P* (espacé de *10* cm^{-1}). Mintairov a interprèté le doublet de la liaison courte *Be-Se* dans l'esprit du modèle à clusters de Verleur et Barker comme étant dû à une forte déviation par rapport à la situation idéale d'une substitution aléatoire du *Be* au *Zn*. Pourtant, là encore, comme pour *GaAsP*, il semble avéré par d'autres techniques que *ZnBeSe* soit un alliage parfaitement aléatoire.

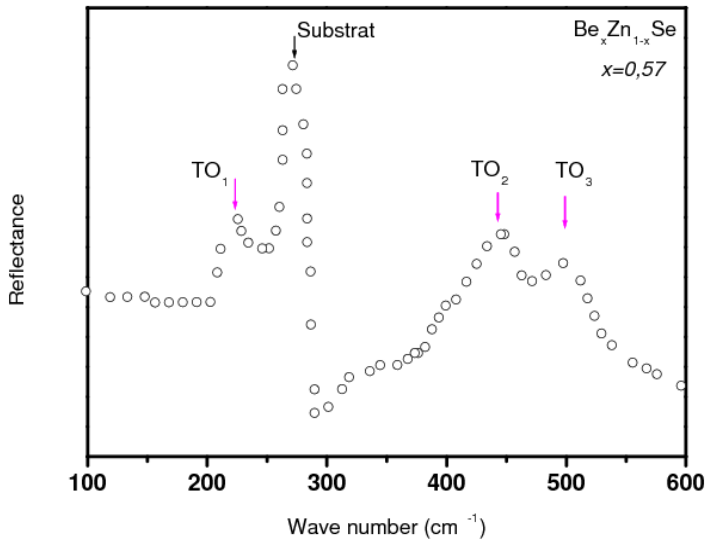


Figure-0-6 **(Mintairov, et al., 1994)**. *Un des premiers spectres de réflectivité IR enregistrés avec ZnBeSe (à l'aide d'une couche épitaxiée sur substrat GaAs) à composition d'alliage intermédiaire (0,57). On distingue une résonance TO_1 dans la gamme spectrale de la liaison longue Zn-Se contre deux résonances TO_2 et TO_3 pour la liaison Be-Se.*

Aussi, à Metz, l'équipe a choisi d'interpréter le doublet de *Be-Se* autrement, comme étant dû à une sensibilité des spectres de vibration à l'environnement premiers-voisins de la liaison *Be-Se* selon que *Zn* ou *Be* est en prochain voisin de *Se*. Autrement dit, les spectres de vibration distinguent les vibrations de la liaison *Be-Se* selon que celle-ci est isolée (dans un environnement riche en *Zn*) ou *self*-connectée (à une autre liaison *Be-Se*). Cependant, contrairement au modèle de Verleur et Barker où les environnements premiers-voisins sont définis à 3D, notre environnement premiers-voisins est défini à 1D, pour rester dans l'esprit de l'ACL, car c'est dans le cadre de cette approximation qu'opère un modèle phénoménologique. Les fractions d'oscillateurs déduites sur cette base permettent de reproduire remarquablement bien l'évolution des intensités relatives des deux modes du doublet lorsque la composition varie, rapportées à celle de l'oscillateur *Zn-Se*.

Par ailleurs, pour ce qui relève de l'aspect fréquence, l'équipe a pu mettre en évidence expérimentalement (par diffusion Raman) une caractéristique remarquable qui est que la fréquence (*TO*) du mode *Be-Se* basse fréquence reste invariante en-dessous du seuil de percolation de la liaison *Be-Se*, et devient brusquement dépendante de la composition d'alliage au-dessus de cette composition critique (la gamme de composition n'a pas permis d'explorer en détail le comportement au voisinage de l'autre seuil de percolation, relatif à la liaison *Zn-Se*). Autrement dit, il existe au niveau de la fréquence de vibration (*TO*) une singularité au seuil de percolation de la liaison courte qui fait écho celle déjà observée par *ab initio* par **(Bellaiche, et al., 1996)** et concernant la longueur de liaison moyenne (*cf.* ***Figure-0-3***). Une telle singularité au seuil de percolation de la liaison courte ne peut pas être reproduite en imaginant que les deux oscillateurs *Be-Se* élémentaires identifiés ci-dessus (*1* liaison *Be-Se* + son environnement 1er-voisin de type ACL) sont plongés dans un continuum macroscopique uniforme de type ACV, comme dans les modèles MREI et à clusters. La singularité est naturellement reproduite si l'alliage aléatoire est décrit en terme d'un composite formé des deux sous-régions de type *ZnSe* et *BeSe*, où les liaisons *Zn-Se* et *Be-Se* sont davantage *self*-connectées, respectivement (*cf.* notre définition des oscillateurs élémentaires dans le modèle de percolation). En principe, chaque région produit un mode de vibration propre par liaison, ce qui conduit *in fine* à un comportement générique du type *1-liaison→2-TO*. Insistons sur le fait que les deux types d'environnement locaux pour la liaison *Be-Se* résultent de fluctuations naturelles dans la composition d'alliage à l'échelle locale dans tout alliage aléatoire.

Les deux aspects fréquence et intensité décrits ci-dessus ont été formalisés dans le cadre du modèle dit de percolation développé sur site. Seuls deux paramètres d'entrée sont

nécessaires par liaison pour mettre en œuvre le modèle: la fréquence du mode relatif à l'impureté isolée (*stretching Be-Se* en environnement *Zn*), comme pour le modèle MREI, et la fréquence du mode de *stretching* le long de la chaine formée par une paire d'impuretés premiers-voisins sur le réseau de substitution (*stretching Be-Se* en environnement *Be, i.e.* ‖-chaine *Be-Se-Be*, pour rester dans l'esprit de l'ACL).

Sans entrer dans le détail à ce stade (*cf.* détails au chapitre 2 : comportements fractal/normal, notion de sous-alliage et de composition d'alliage renormalisée dans le régime normal…), on pourra retenir que le modèle de percolation (liaisons sensibles à l'environnement 1er-voisin de type ACL – deux par liaison) peut être vu comme une sophistication à l'échelle mésoscopique du modèle MREI (liaisons insensibles à leur environnement local) qui opère, lui, à l'échelle macroscopique.

V. Ambitions du mémoire

Le modèle de percolation encourage une relecture complète des résultats du domaine sur le demi-siècle qui vient de s'écouler à la clé un changement profond de paradigme quant à la façon de concevoir les propriétés vibrationnelles dans les cristaux mixtes.

À la suite de l'élaboration du modèle de percolation développé dans le cadre de la thèse du Dr. **Ajjoun, (2003)**, s'est engagé un travail de réexamen systématique dans le cadre du modèle de percolation des spectres Raman et IR des alliages représentatifs de la classification MREI, à savoir successivement *InGaAs* (*2-TO* pur) dans le cadre de la thèse du Dr. **Tite, (2004)**, puis *InGaP* (2-TO modifié) et *ZnTeSe* (*1-TO*) dans le cadre des thèses des Drs. **Chafi, (2008)** et **Nassour, (2008)**. Compte tenu de l'abondance des résultats il n'a pas été nécessaire d'enregistrer de nouveaux spectres nous-mêmes et l'attention s'est portée sur les spectres déjà existants dans la littérature. Toutes les anomalies apparentes ont pu être expliquées, sur une base quantitative, dans le cadre d'un comportement générique *1-liaison→2-TO* de type percolation, calculs phonons *ab initio* à l'appui réalisés sur des motifs d'impuretés prototypes dans les limites diluées (*cf.* chapitre 2, pour plus de détails). Cela a résulté en une unification des trois sous-classes de comportement vibrationnel sous-tendues par le modèle MREI dans le cadre de notre modèle de percolation. C'est à ce stade qu'a commencé ce travail de thèse. Son ambition est double :

Premièrement, après avoir confronté par le passé le modèle de percolation au modèle MREI, nous le confrontons ici au modèle restant, dit à clusters (chapitre 3). De façon concrète, il s'agit d'étudier si le modèle de percolation peut rendre compte de façon quantitative

des spectres de vibration IR et Raman de $GaAs_{1-x}P_x$ existants dans la littérature, sur la base d'une substitution $As \leftrightarrow P$ parfaitement aléatoire. Cela remettrait en cause la pertinence du modèle à clusters, qui prédit quant à lui une ségrégation locale très prononcée de l'alliage. Une attention particulière sera accordée aux spectres pionniers de réflectivité IR de $GaAs_{1-x}P_x$ enregistrés par Verleur et Barker **(Verleur et Barker, 1966)**, ceux-là mêmes qui ont motivé le développement du modèle à clusters par les mêmes auteurs. En cas de succès, toute la classification admise du comportement Raman/IR des alliages semiconducteurs usuels de structure zincblende se trouverait unifiée dans le cadre du modèle de percolation.

Par ailleurs, comme les phénomènes de percolation reposent par-dessus tout sur des effets topologiques de portée générale, il devrait être possible en principe d'appliquer le modèle de percolation à n'importe quel alliage, quelle que soit sa structure cristalline. Justement en **deuxième partie** de ce travail nous soumettrons au banc d'essai $Si_{1-x}Ge_x$, l'alliage mixte représentatif de la colonne IV, et donc s'inscrivant dans la structure diamant (*cf.* chapitre 4). Malgré l'attention considérable couramment accordée à cet alliage, du simple fait qu'il s'inscrit dans la filiation du *Si*, le semiconducteur leader à l'heure actuelle, ses propriétés vibrationnelles restent mal expliquées. Le modèle consacré, récemment rapporté par S. Adachi dans son livre-bilan sur les propriétés physiques des alliages semiconducteurs IV, III-V et II-VI (paru en 2010), est du type *1-liaison→1-TO* (MREI) conformément à ce que laissent prévoir les données EXAFS (en appliquant la correspondance intuitive '*d*' ↔ '*k*'). Pourtant nous savons maintenant, depuis la confrontation des modèles de percolation et MREI, que les spectres Raman/IR (*1-liaison→2-TO*) apportent plus d'information que les spectres EXAFS (*1-liaison→1-TO*) sur l'environnement local d'une liaison chimique. Et justement, il est manifeste que les spectres Raman de $Si_{1-x}Ge_x$ font état d'une structure fine parfaitement reproductible derrière l'allure générale MREI, comme il est montré dans le spectre représentatif pris à composition intermédiaire par **(Alonso, et al., 1989)** et reporté en ***Figure-0-7*** (*cf.* flèches). En cas de succès le modèle de percolation se trouverait étendu de la structure zincblende à la structure diamant, avec à la clé une motivation pour explorer la généralisation du modèle à d'autres structures cristallines, plus exotiques.

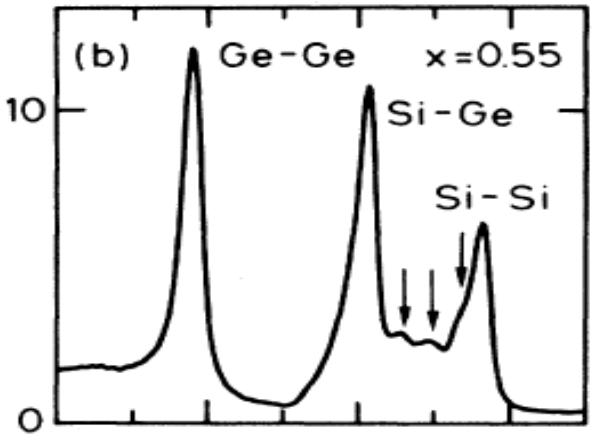


Figure-0-7 **(Alonso, et al., 1989).** *Spectre Raman représentatif de SiGe pris à composition intermédiaire. Il est manifeste que les spectres Raman de SiGe font état d'une structure fine (parfaitement reproductible) derrière le comportement global 1-liaison →1-TO de type MREI.*

L'abondance de spectres Raman et IR disponibles dans la littérature, aussi bien pour $GaAs_{1-x}P_x$ que pour $Si_{1-x}Ge_x$, ne nécessite pas que nous en enregistrions de nouveaux nous-mêmes. Comme d'habitude la discussion de la littérature s'appuiera sur une étude *ab initio* concernant aussi bien les longueurs de liaison que les phonons (de cZB), suivant un protocole bien défini dans les limites diluées, pour les deux alliages considérés. Avant d'entrer dans le corps des travaux nous prendrons soin d'introduire brièvement les méthodes *ab initio* utilisées (chapitre 1) et de présenter la nature de l'information contenue dans le matériau de notre étude, *i.e.* les spectres optiques de vibration (Raman et IR), ainsi que le détail des modèles phénoménologiques (MREI, à clusters, et de Percolation) qui servent à leur discussion (chapitre 2). Le manuscrit se termine par un bref bilan accompagné de quelques perspectives.

Chapitre 1

Méthodes ab initio

All exact science is dominated by the idea of approximation

Bertrand Russell

Notre ambition avec le modèle phénoménologique de percolation est de pouvoir décrire le comportement vibrationnel de l'alliage sur toute la gamme de composition – tel qu'il peut être mesuré à l'échelle du laboratoire par les techniques de spectroscopies optiques (diffusion Raman et absorption IR) – en partant de son comportement vibrationnel dans les limites diluées : 'parents' et 'impuretés'. En principe, ces grandeurs sont accessibles par voie expérimentale, mais souvent la mesure directe s'avère difficile, voir impossible (manque d'échantillons, ou signal trop faible pour être détecté dans le cas des modes d'impuretés, …), auquel cas il devient capital de pouvoir disposer d'un aperçu théorique. C'est là qu'apparaît, pour notre usage le premier intérêt des approches quantiques qualifiées de *ab initio* (c'est le terme latin qui signifie '*à partir du début'*). Ces méthodes permettent en effet de calculer toute observable physique, en principe, à partir des seules lois de la mécanique quantique et de la connaissance de l'espèce chimique des atomes.

Plus largement, un autre intérêt, majeur lui aussi, réside en cela que les calculs *ab initio* sont menés à l'échelle des constituants ultimes de la matière, *i.e.* à l'échelle microscopique, et sont complémentaires à ce titre de l'information expérimentale, qui, pour les méthodes de caractérisation qui nous intéressent, relève de l'échelle macroscopique – mésoscopique (*cf.* détail au chapitre suivant). En d'autres mots la confrontation des spectres vibrationnels Raman / IR et des calculs *ab initio* permet de saisir le comportement physique considéré dans la perspective d'une véritable approche multi-échelle.

Pour une confrontation directe 'expérience *vs.* calculs *ab initio'* des propriétés vibrationnelles des alliages, il faut limiter les calculs *ab initio* au cZB, où opèrent les spectroscopies optiques, et où seuls les modes optiques de vibration possèdent un caractère propagatoire. Parmi ceux-là l'aperçu *ab initio* sera en outre limité dans le cadre de ce travail à la composante transverse du mode optique (*TO*), à caractère purement mécanique. La composante longitudinale optique (*LO*), quant à elle, à caractère polaire (la vibration des atomes est accompagnée par un champ de polarisation macroscopique), est déduite à partir de l'information sur les modes *TO*, permettant ainsi d'obtenir l'ensemble du comportement optique, concernant à la fois les modes *TO* et les modes *LO*. Davantage de détail est donné dans le prochain chapitre.

Nos calculs *ab initio* sont basés sur la théorie de la fonctionnelle densité (*Density Functional Theory* - DFT) et sont mis en œuvre à l'aide du code de calcul SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* http://www.icmab.es/siesta/). Ce programme résout numériquement les équations de la mécanique quantique pour trouver

l'énergie totale d'un système donné, et il appartient à une catégorie de codes (VASP, ABINIT, PWSCF …) qui conviennent à la résolution des problèmes liés aux propriétés à l'état fondamental comme les diagrammes de phase, la dynamique moléculaire, les courbes d'énergie et de volume et les phonons.

Avant d'expliquer le choix de SIESTA et de présenter les étapes principales du calcul, nous proposons d'abord un rappel des idées de base de la DFT. Les personnes intéressées par un développement plus détaillé et un aperçu historique seront dirigées vers une série de références *ad hoc*.

Le chapitre est organisé comme suit :

La section ***I*** rappelle les aspects théoriques de base de la DFT. Après avoir effectué le passage d'un problème à un électron à un problème à *N*-électrons (section ***I.1***), nous définirons brièvement dans la section ***I.2*** le principe de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de la théorie de Hohenberg et Kohn **(Hohenberg et Kohn, 1964)**. Nous montrerons ensuite dans la section ***I.3*** comment trouver l'expression de cette fonctionnelle en résolvant les équations de Kohn-Sham. Le schéma décrivant le processus itératif pour cette résolution sera également présenté. La section ***I*** se terminera par une brève description des approximations de la densité locale (*Local Density Approximation* - LDA- section ***I.4.a***) et du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation* - GGA- section ***I.4.b***) généralement utilisées pour optimiser la fonctionnelle échange-corrélation.

Dans la deuxième partie de ce chapitre (section ***II***), nous allons exposer les différentes étapes nécessaires à la mise en œuvre numérique de la DFT, et plus particulièrement celles relatives au code SIESTA utilisé durant cette thèse. Les fonctions de base et les pseudopotentiels seront décrits en sections ***II.1*** et ***II.2.*** *E*nsuite seront présentés les paramètres '`kgrid_cutoff`' (pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin, section ***II.3***) et '`mesh_cutoff`' (section ***II.4***). Enfin, nous détaillerons dans la section ***III*** la procédure de calcul pour réaliser la relaxation structurale et le calcul des phonons au cZB.

I. Théorie de la fonctionnelle de la densité – DFT

I.1 Le problème de 1 corps à N électrons

Dans la mécanique quantique (MQ), un système contenant une particule unique de masse m est décrit par l'équation de Schrödinger pour une particule unique **(Schrödinger, 1926)** :

(1.1) $\hat{H}\Psi=E\Psi$,

avec E l'énergie totale de la particule, Ψ sa fonction d'onde et $\hat{H}$ son Hamiltonien qui est donné par :

(1.2) $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r})$.

Il s'agit d'un terme cinétique $\hat{T}$ et d'un terme de potentiel $\hat{V}$ associé à une énergie potentielle externe V_{ext} pour une position donnée $\vec{r}$. Un solide, quant à lui, consiste en plusieurs particules, toutes interagissantes entre elles. Pour un système de N particules non-interagissantes, l'équation de Schrödinger serait exactement celle donnée dans ***(1.1)***, sauf que les termes cinétique et potentiel dans l'Hamiltonien seraient la somme de toutes les énergies cinétiques et potentielles individuelles. Pour introduire les interactions entre particules dans le système, un terme d'énergie potentielle $\hat{V}_{ij}$ est ajouté pour chaque paire de particules. La somme de ces énergies potentielles est divisée par deux pour éviter le double comptage, ceci nous donne un Hamiltonien 'interagissant' :

(1.3) $\hat{H} = \sum_i(\hat{T}_i + \hat{V}_i) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} \hat{V}_{ij}$.

Dans ce qui suit, nous supposerons qu'un solide contient seulement deux types de particules: les électrons et les noyaux[4]. Ceci nous mène à réécrire l'équation ***(1.3)*** sous la forme (*N* correspond aux noyaux, et *e* aux électrons) :

(1.4) $\hat{H} = \sum_i(\hat{T}_{N_i} + \hat{V}_{N_i} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} \hat{V}_{N_iN_j}) + \sum_i(\hat{T}_{e_i} + \hat{V}_{e_i} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} \hat{V}_{e_ie_j}) + \sum_{i,j} \hat{V}_{N_ie_j}$.

Étant donné que la masse d'un noyau est 10^3 à 10^5 fois plus grande que celle d'un électron, sa vitesse est beaucoup plus petite, ce qui nous donne deux échelles de temps différentes pour le mouvement d'une particule dans le système : une échelle de temps courte relative au mouvement de l'électron, et une échelle de temps longue relative au mouvement du noyau. Par conséquent, selon l'approximation de Born-Oppenheimer, dite approximation adiabatique **(Born et Oppenheimer, 1927)**, l'étude pourra être séparée en deux, une partie traitant les électrons pour des noyaux supposés fixes et l'autre partie traitant les noyaux pour des électrons supposés les suivre instantanément. Ceci conduit à séparer la fonction d'onde Ψ en une partie nucléaire $\chi(\vec{R})$, qui est une fonction des positions nucléaires $\vec{R} = \vec{R}_1, \ldots\ldots, \vec{R}_m$, et une partie

[4] On ignore l'existence des particules comme les protons, neutrons, quarks, … et donc on considère qu'un noyau n'a pas de structure interne, et qu'il peut être vu comme un système fermé, interagissant comme une particule ponctuelle unique.

électronique $\Phi(\vec{r},\vec{R})$, qui est une fonction des positions des noyaux $(\vec{R})$ et des électrons $(\vec{r}=\vec{r}_1,\ldots\ldots,\vec{r}_n)$:

(1.5) $\quad \Psi = \chi(\vec{R})\Phi(\vec{r},\vec{R}).$

L'équation ***(1.4)*** est à son tour partagée en deux équations :

$$(1.6)\quad \begin{cases} \sum_i \left(\hat{T}_{e_i} + \hat{V}_{e_i} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\hat{V}_{e_ie_j} + \sum_{k\neq i}\hat{V}_{e_iN_k}\right)\Phi(\vec{r},\vec{R}) = \varepsilon(\vec{R})\Phi(\vec{r},\vec{R}); \\ \sum_i \left(\hat{T}_{N_i} + \hat{V}_{N_i} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\hat{V}_{N_iN_j} + \varepsilon(\vec{R})\right)\chi(\vec{R}) = E_m\chi(\vec{R}). \end{cases}$$

$\varepsilon(\vec{R})$ étant l'énergie totale du système électronique, en général constitué par les électrons de valence lorsque l'on traite des vibrations d'un cristal, et E_m représente l'énergie totale du système nucléaire, constitué des noyaux et de leurs électrons de cœur.

Une autre hypothèse peut être faite concernant les noyaux, à savoir que les effets quantiques sont négligeables. Tout ceci permet une description simple des noyaux avec les équations classiques du mouvement (Newton). Le système 'tout-quantique' initial est maintenant remplacé par un système de noyaux classiques et électrons quantiques.

Regardons maintenant ce qui se passe dans la fonction d'onde à N électrons $\Phi(\vec{r},\vec{R})$. Compte tenu du principe d'exclusion de Pauli **Pauli (1925)**, chaque électron possède un état propre et unique[5], qui peut être comparé à une fonction d'onde mono-électronique selon le modèle de la particule indépendante. Dans ce modèle, l'interaction entre les N particules est remplacée par un potentiel effectif qui représente l'effet moyen sur une particule de la part des N-1 particules restantes. Dans les faits, ceci conduit à remplacer un système à N particules interagissant par un système à N particules sans interaction dans un potentiel effectif.

Par ailleurs, il y a N! façons de distribuer N particules sur N états. La fonction d'onde N-électrons peut donc être écrite comme une combinaison linéaire (CL) de N! produits de N fonctions d'onde mono-électroniques $\varphi_i(\vec{r})$. En effet, si on introduit deux fonctions de spin α et β, correspondant respectivement à un spin haut et un spin bas, on pourra former deux orbitales de spin en multipliant l'orbitale d'espace [6] $o_i(\vec{r})$ par la fonction de spin α ou β, il s'en suit que :

---

[5] Si les états ne sont pas spin-dépendants, deux électrons peuvent se trouver dans le même état : un avec spin up, et l'autre avec un spin down.

[6] La distribution spatiale d'un électron est déterminée par les orbitales d'espaces $o_i(\vec{r}_i)$.

$$(1.7)\quad \varphi_i(\vec{r}) = \begin{cases} \alpha.\, o_i(\vec{r}) \\ ou \\ \beta.\, o_i(\vec{r}) \end{cases}.$$

Et selon le principe d'antisymétrie de Pauli[7], il vient :

$$\Phi\left(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_4, \dots\dots, \vec{r}_7, \dots\dots, \vec{R}\right) = -\Phi\left(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_7, \dots\dots, \vec{r}_4, \dots\dots, \vec{R}\right),$$

i.e., la permutation de deux fonctions d'onde mono-électroniques dans ce produit conduit à un changement de signe de la CL. La manière la plus simple de représenter une telle CL est de l'écrire sous la forme d'un déterminant N×N, appelé le déterminant de Slater **Slater (1929)**,

$$(1.8)\quad \Phi\left(\vec{r}, \vec{R}\right) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_k(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_k(\vec{r}_N) \end{vmatrix}.$$

Les fonctions d'onde étant orthonormales par définition, *i.e.*, $\int \varphi_\lambda^*(\vec{r}_i)\varphi_\lambda(\vec{r}_i)d\vec{r}_i = \delta_{\lambda\mu}$ $\forall i, \mu, \lambda \in \{1..N\}$.

Si l'on considère un système à deux électrons ayant deux spins opposés, la probabilité de les trouver dans un petit volume autour de leurs coordonnées $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ est $P_{(\vec{r}_1,\vec{r}_2)} = |o_1(\vec{r}_1)|^2|o_2(\vec{r}_2)|^2$. Par contre si l'on calcule la même probabilité d'existence de deux électrons ayant des spins parallèles (nulle évidemment), il y a apparition d'un terme supplémentaire qui correspond en fait au terme d'échange et corrélation entre électrons de spins parallèles. Ceci nous permet de mieux comprendre ce que représente physiquement ce terme dans le cadre de théorie de la fonctionnelle densité (*cf.* prochaine section).

I.2 Les fonctionnelles de la densité : Hohenberg-Kohn (HK)

(Hohenberg et Kohn, 1964)

Puisque le nombre N d'électrons pour un solide est de l'ordre du nombre d'Avogadro N_A (N_A= 6.02214179 (30) × 10^{23} mol^{-1}), le problème doit être simplifié pour être résolu. Pour cela, nous essayerons de réduire le système d'électrons. Ces derniers sont indiscernables et nous ne sommes intéressés que par leur comportement global, nous pouvons alors les remplacer par leur densité, et définir l'énergie en fonction de la densité des électrons au lieu de leur

[7] La fonction d'onde à N électrons doit être antisymétrique vis-à-vis de toute permutation, car les électrons sont des fermions (s=1/2) et donc ne pouvent être que dans un état totalement antisymétrique par rapport à l'échange de particules contrairement à un système de bosons qui est toujours dans un état totalement symétrique par rapport à l'échange de particules.

position. Cette approche représente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) - **(Hohenberg et Kohn, 1964) (Kohn et Sham, 1965).**

Avec cette approximation, les électrons perdent leur identité comme étant des particules ayant des propriétés classiques, et l'on passe à une vision probabiliste. Tout se passe comme dans la transition classique d'une description microscopique du système à une description macroscopique, où il n'est pas nécessaire de savoir le mouvement exact de chaque particule pour trouver les propriétés globales du système. D'un point de vue numérique, l'avantage est évident, l'effort du calcul n'est plus proportionnel au nombre de particules, mais à l'espace utilisé pour représenter la densité électronique.

Partant d'un Hamiltonien électronique :

(1.9) $\hat{H}_{elec} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_{ext} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$,

où le second terme est dû au potentiel généré par le noyau ajouté à d'autres potentiels externes opérants dans le système, et le dernier représente l'interaction de Coulomb entre les électrons, avec un facteur de ½ pour éviter la répétition des termes.

À l'état fondamental, l'énergie totale de ce système électronique peut être obtenue en minimisant une fonctionnelle de la densité électronique $n(\vec{r})$, c'est le principe de la variationnelle :

(1.10) $\varepsilon(\vec{R}) = \min_{n(\vec{r})}\{F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}\}$

$= \min_{n(\vec{r})}\{\varepsilon_0[n(\vec{r})]\}.$

Où $F[n(\vec{r})] = \min_{n(\vec{r})}\{\langle \Phi(\vec{r},\vec{R})|\hat{T} + \hat{V}_{ee}|\Phi(\vec{r},\vec{R})\rangle\}$ est une fonctionnelle universelle de la densité qui n'est pas explicite, et dont la forme n'est pas connue. La densité qui minimise $\varepsilon(\vec{R})$ est une densité d'état fondamental et le minimum de l'énergie est l'énergie de l'état fondamental.

I.3 Approche de Kohn et Sham (Kohn et Sham, 1965)

Le problème maintenant sera de trouver l'expression de $F[n(\vec{r})]$. Toutes les propriétés du système étant définies par la connaissance de la densité électronique $n(\vec{r})$, elles peuvent donc être décrites comme des fonctionnelles de la densité. $F[n(\vec{r})]$ peut alors s'écrire selon :

(1.11) $F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E^H[n(\vec{r})] + E^{xc}[n(\vec{r})]$;

où $T[n] = \min_{n(\vec{r})}\{\langle \Phi(\vec{r},\vec{R})|\hat{T}|\Phi(\vec{r},\vec{R})\rangle\}$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour un système électronique non-interagissant, $E^H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2}\int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ est l'interaction

directe de Coulomb et le dernier terme $E^{xc}[n(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle d'échange et corrélation qui n'est pas connue explicitement.

D'un autre coté, l'introduction des multiplicateurs de Lagrange λ nous permet d'écrire **(Arfken et Weber, 2001)** :

(1.12) $\delta(E_0[n] - \lambda\{\int n(\vec{r})\, d\vec{r} - N\}) = 0$

$$\Rightarrow \int \left(\frac{\delta T[n]}{\delta n} + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|} d\vec{r}_1 + \frac{\delta E^{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} - \lambda\right) \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = 0.$$

On définit alors le potentiel de Kohn-Sham par :

(1.13) $V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|} d\vec{r}_1 + \frac{\delta E^{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}$;

le second terme étant le potentiel de Hartree et le troisième est le potentiel échange-corrélation $V_{xc}(\vec{r})$. Pour un système d'électrons non-interagissant, tout revient alors à résoudre :

(1.14) $\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})\right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$,

et les vecteurs propres de Kohn-Sham sont liés à la densité par :

(1.15) $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(\vec{r})|^2$.

Les équations ***(1.13)*** et ***(1.14)*** fournissent le formalisme auto cohérent (*self consistent*) pour obtenir l'énergie totale d'un système après avoir trouvé des approximations convenables concernant les termes inconnus. La ***Figure-1-1*** ci-dessous décrit de façon synthétique le schéma itératif permettant la résolution des équations de Kohn-Sham.

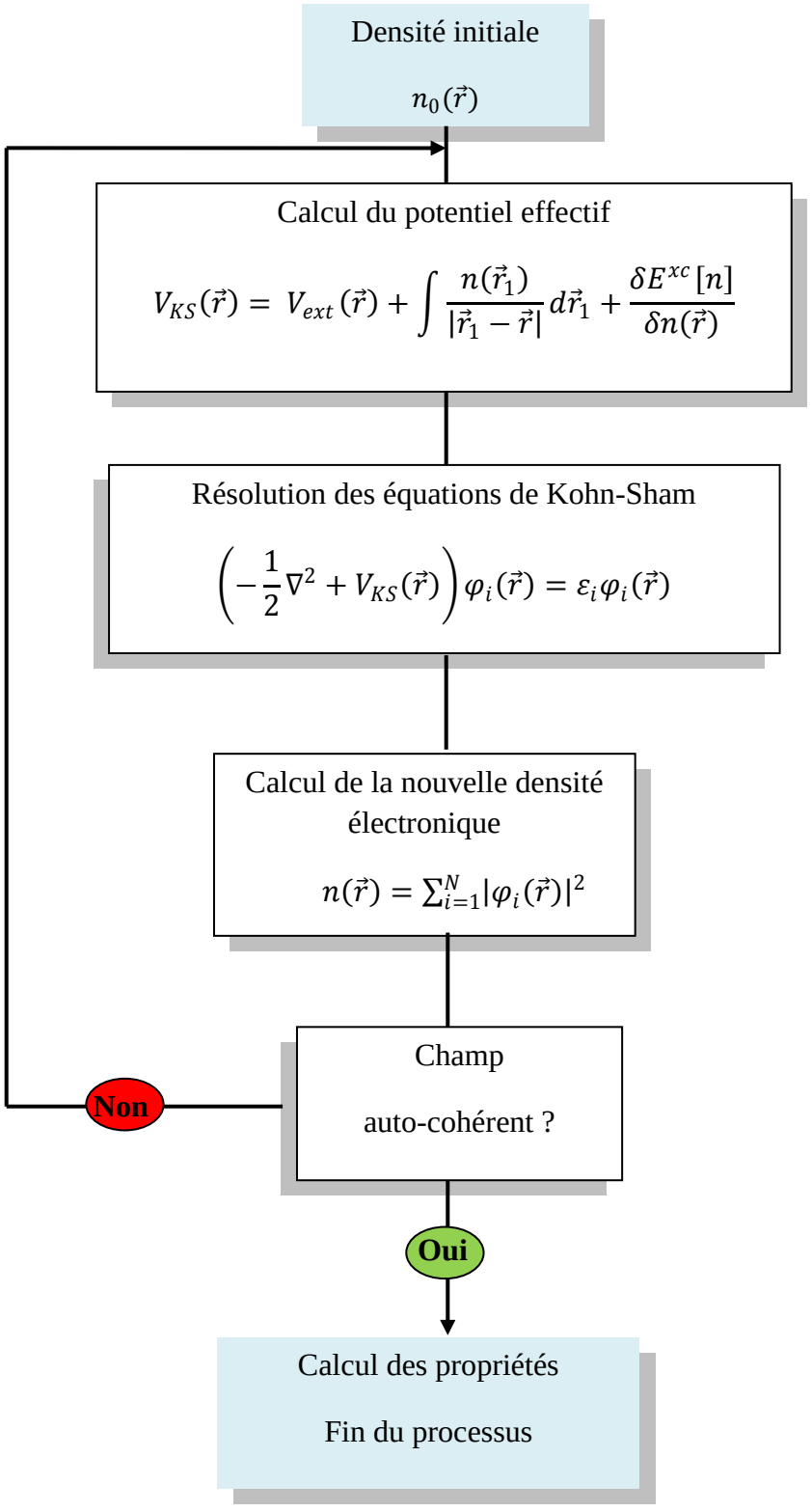


Figure-1-1 *Schéma décrivant le processus itératif pour la résolution des équations de Kohn-Sham.*

I.4 Approximations

Dans l'approche détaillée ci-avant, nous avons vu deux approximations : l'une concernant le terme de l'énergie cinétique et l'autre celui d'échange-corrélation. Pour l'énergie cinétique de l'état fondamental une formule exacte existe :

(1.16) $\tilde{T} = \sum_i n_i \langle \tilde{\varphi}_i \left| \frac{-1}{2} \nabla^2 \right| \tilde{\varphi}_i \rangle$,

où $\tilde{\varphi}_i$ et n_i sont les orbitales et leur nombres d'occupations. Cependant, dans un système d'électrons interagissant, le nombre de termes dans la somme devient très grand, ce qui est impraticable du point de vue numérique. Kohn et Sham **(Kohn et Sham, 1965)** ont alors remplacé cette énergie cinétique par celle d'un système d'électrons sans interaction :

(1.17) $T = \sum_i^N n_i \langle \varphi_i \left| \frac{-1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \rangle$,

Bien qu'elle soit une bonne fonctionnelle de la densité, *T* diffère légèrement de l'énergie cinétique donnée dans l'équation ***(1.16)***. Cette petite différence entre l'énergie $\tilde{T}$ exacte et l'énergie *T* qui la remplace, est prise en compte dans le terme d'échange-corrélation selon la façon dont celui-ci est défini. Ceci nous mène à considérer T comme exacte, et à supposer que la seule approximation de l'approche concerne le terme échange-corrélation. Ceci veut également dire que s'il y a une optimisation à faire, elle doit se faire sur la fonctionnelle échange-corrélation.

I.4.a. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus simple pour calculer le terme d'échange est la *'Local Density Approximation'*, ou *LDA*. Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue dans l'espace assez lentement et que le potentiel ne dépend que de la densité locale. Elle remplace le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que celle au point considéré.

(1.18) $E_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \int \varepsilon_{xc}^{hom}\big(n(\vec{r})\big) n(\vec{r}) d\vec{r}$, désigne l'énergie d'échange corrélation.

L'énergie d'échange $\varepsilon_{xc}^{hom}\big(n(\vec{r})\big)$ d'un gaz homogène a été déjà obtenue analytiquement par Kohn et Sham, et le potentiel d'échange corrélation a été calculé par D. M. Ceperley et B. J. Alder **(Ceperley et Alder, 1987)** avec des méthodes Monte Carlo précises et paramétrées par Perdew et Zunger **(Perde et Zunger, 1981)**.

La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont mises en jeu.

I.4.b. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. De manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale.

(1.19) $E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}_1)\varepsilon_{xc}^{GGA}\left(n(\vec{r}_1), |\nabla n(\vec{r}_1)|, \nabla^2 n(\vec{r}_1)\right)d\vec{r}_1.$

La GGA **(Perdew et Zunger, 1996)** '*generalized gradient approximation*', parfois aussi appelée méthode non locale, permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur-corrige parfois la LDA.

Tous les calculs de cette thèse ont été réalisés dans le cadre de la LDA. Ce choix est avant tout basé sur le fait que l'utilisation de l'une ou l'autre des approximations (LDA ou GGA) ne produit aucune différence qualitative concernant les propriétés phonons des motifs d'impuretés considérés, le but étant d'étudier la nature des pics et les décalages entre ces derniers et non pas les valeurs absolues des fréquences elles mêmes. Par conséquent, le choix s'est porté sur l'approximation la plus simple et qui consomme le moins de temps de calcul.

II. Mise en œuvre numérique

Parmi les codes utilisants la DFT, il existe des différences d'ordre technique, si bien que certains conviennent mieux que d'autres selon les types de propriétés et de matériaux étudiés.

La première distinction importante intervient lorsque l'on compare les méthodes 'tout-électron' à celles basées sur l'utilisation de pseudo-potentiels. Les premières méthodes (WIEN2k et CRYSTAL) prennent en compte et réajustent à chaque itération les fonctions d'ondes tout-électron de chaque atome à partir de l'état 1s, tandis que dans les deuxièmes

méthodes (SIESTA et ABINIT), seuls les électrons de valence sont explicitement inclus dans les équations, *i.e.* les états de cœur profonds sont exclus du traitement.

La deuxième distinction concerne le choix des fonctions de base utilisées pour développer l'équation de Khon-Sham. Deux grands groupes de méthodes existent : *i)* celles qui utilisent les bases centrées sur les atomes (SIESTA), souvent relativement compactes (de l'ordre de ~10^1 fonctions par atome), et *ii)* celles qui utilisent les bases indépendantes des atomes, l'exemple le plus commun étant celui des ondes planes (ABINIT). Enfin, il y a les méthodes hybrides, comme WIEN2k.

II.1 Les fonctions de base

Les calculs sont généralement effectués au sein d'un ensemble fini de fonctions de base. Les fonctions d'onde considérées sont décrites par des vecteurs dont les composantes sont les coefficients d'une combinaison linéaire des fonctions de base utilisées. Les opérateurs sont alors représentés comme des matrices dans cette base finie.

II.1.a Les ondes planes

Dans un solide cristallin parfait, la structure du cristal est répétée périodiquement, conduisant à l'utilisation de conditions aux limites périodiques dans les calculs. Le potentiel électrostatique dans un tel système possède la même périodicité, et les électrons qui se déplacent dans ce potentiel périodique sont décrits par une onde de Bloch. Une telle onde se décompose en deux termes, une onde plane, qui décrit la propagation, et une fonction périodique $u(\vec{r})$ avec la même périodicité que le réseau cristallin :

(1.20) $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}.\vec{r}}$,

où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde et *n* '*the band index*'[8]. Le théorème de Bloch **(Floquet, 1883)**, **(Bloch, 1928)** énonce que dans un tel système périodique les fonctions propres $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ possèdent la propriété $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}.\vec{R}}$, où $\vec{R}$ est un vecteur du réseau. Ceci est une conséquence directe de la propriété de la fonction périodique $u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$. La ma-

[8] Pour une fonction d'onde donnée ψ, l'équation de Schrödinger à une particule dans un système avec conditions aux limites (particule dans une boite) possède un ensemble de solutions limité. Pour les électrons dans les solides ces solutions sont appelés des bandes à un-électron ('*one-electron bands*'), et peuvent être distinguées à l'aide d'un indice discret n.

nière standard de choisir la base d'ondes planes est de considérer toutes les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à une certaine limite, l'énergie de coupure E_{cutoff}.

Ainsi pour obtenir une base plus complète il suffit d'augmenter E_{cutoff}. C'est une des grandes forces des méthodes à ondes planes que de ramener l'étude de la convergence de la base à la variation d'un seul paramètre. Par contre, elles présentent un sérieux désavantage : la convergence lente. En effet, les états de valence sont orthogonaux aux états de cœur et présentent de ce fait de nombreux zéros appelés aussi nœuds. Ces oscillations spatiales rapides nécessitent un très grand nombre d'ondes planes pour pouvoir être correctement représentées et donc un temps de calcul très long. Dans une méthode d'ondes planes, on 'paye' le volume de la cellule périodique (puisque le nombre d'ondes planes, pour une E_{cutoff} donnée, est proportionnel au volume) et non pas directement le nombre d'atomes. Par conséquent, un calcul pour une structure poreuse à faible densité, ou une molécule placée dans une boite de simulation suffisamment large afin de prévenir son interaction avec ses répliques répétées/translatées, peut 'coûter' très cher.

II.1.b Les bases localisées: Pseudo-orbitales atomiques

Au contraire, avec les fonctions de base centrées sur les atomes, le volume ne 'coûte' rien (ou presque) ; le 'prix à payer' est proportionnel au nombre d'atomes (et au nombre de fonctions de bases pour chaque atome).

SIESTA appartient à la catégorie des méthodes utilisant les bases centrées sur les atomes, et plus précisément les orbitales atomiques. L'avantage est que les bases sont complètement flexibles, l'utilisateur est libre d'introduire les bases atomiques qu'il souhaite, les seuls facteurs limitants étant : *i)* que les fonctions doivent être de type atomique (fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques), et *ii)* que chaque orbitale devient strictement nulle à partir d'un certain rayon de coupure choisi par l'utilisateur.

Selon la nomenclature de la chimie quantique, les auteurs ont établi une hiérarchie pour les ensembles de bases, de '*single-ζ'* (SZ) vers la '*multiple-ζ with polarisation'* et *'diffuse orbitals',* allant du calcul rapide de qualité médiocre à la haute précision. Un ensemble de bases '*single-ζ' (*appelé aussi '*minimal')* possède une seule fonction radiale par canal de moments angulaires. Il offre un calcul rapide et un aperçu qualitatif sur les liaisons chimiques et autres propriétés. Il demeure néanmoins insuffisant pour les calculs quantitatifs ayant besoin d'une flexibilité radiale et angulaire.

Concernant la flexibilité radiale de la SZ, une meilleure base est obtenue en ajoutant une seconde fonction radiale par canal : '*double-ζ'* (DZ). La flexibilité angulaire est obtenue en générant des orbitales de polarisation '*polarization orbitals'* pour avoir des canaux '*shells*' de moment angulaire plus élevé. La configuration standard de SIESTA est une base de type '*double-ζ plus polarisation*' (DZP), parce qu'elle représente souvent un bon équilibre entre des résultats bien convergés et un coût de calcul raisonnable **(Soler et al., 2002)**.

De plus, le code n'utilise aucune symétrie dans les systèmes calculés. De ce fait, on ne peut rien 'gagner' lorsque le système est supposé symétrique (il n'est jamais symétrique au final, *i.e.* après relaxation dans SIESTA, un bruit numérique est toujours présent), mais on ne 'perd' rien non plus lorsque le système préfère développer de larges distorsions, pour l'étude des vibrations, etc…

Il n'y a pas vraiment de règle générale pour choisir, ni de protocole auto-cohérent pour la réalisation d'un test de convergence. Ma méthode est de partir de la configuration standard de SIESTA, *i.e*. DZP et faire une comparaison avec un calcul en ondes planes ou autres.

II.2 Les pseudopotentiels

L'idée de base derrière les pseudopotentiels (PP) est de remplacer le potentiel ionique fortement interagissant à cause des noyaux et des électrons de cœur rigidement liés, par un potentiel effectif décrivant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {noyau et électrons de cœur} légèrement interagissant. Les états de cœur très liés au noyau sont à peine affectés par l'environnement chimique de l'atome, contrairement aux électrons de valence (loin du cœur) qui participent aux liaisons chimiques. Un PP se doit donc d'avoir exactement les mêmes propriétés de dispersion que le potentiel d'origine loin du cœur, tandis que dans la région du cœur il doit être suffisamment lisse pour que les nœuds soient des pseudo-fonctions d'ondes. Cela est réalisé en maintenant les électrons de cœur gelés, *i.e*., ils sont pré-calculés dans leur environnement atomique et restent gelés durant les calculs postérieurs. L'approche n'est réaliste que si dans les faits, seuls les électrons de valence sont influencés par, et interagissent avec, l'environnement chimique.

Étant donné que les PP pour un système donné ne sont pas uniques, ils peuvent être crées pour un besoin spécifique et avec des propriétés spécifiques. Par exemple, un PP général pour un système donné conduit généralement à des pseudo-fonctions d'ondes qui ne sont pas orthonormées. Et puisque l'orthonormalité est une propriété fortement appréciée pour les fonctions d'ondes, des PP à norme conservée NCPP sont développés. Les pseudo-fonctions

d'ondes de ces derniers sont solutions normalisées d'un PP choisi pour reproduire les propriétés des électrons de valence dans un calcul tout-électron, ce qui les rend plus précises.

Les NCPP représentent les plus simples des PP[9]. Ce sont eux qui sont utilisés dans ce travail.

II.3 L'échantillonnage de la zone de Brillouin : `kgrid_cutoff`

Pour un calcul de la densité électronique, l'intégrale sur la zone de Brillouin (ZB) est remplacée par une somme discrète de N_k points. Afin de réduire le coût numérique du calcul de la densité, la grille de points de l'espace réciproque doit être choisie d'une manière judicieuse.

En effet, le paramètre `kgrid_cutoff` est une longueur réelle (10 Å dans notre cas) qui détermine dans SIESTA la finesse de la grille des points *k* utilisée pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. C'est la moitié de la longueur du plus petit vecteur réseau de la supercellule nécessaire pour obtenir la même précision d'échantillonnage avec un seul point *k* **(Moreno, et al., 1992)**. Lorsque le '`kgrid_cutoff` 'est égal à zéro, seul le point gamma est utilisé.

II.4 L'échantillonnage de l'espace réel : `Mesh_cutoff`

Ce paramètre est donné par l'utilisateur comme donnée d'entrée. C'est une énergie (360 Ry dans notre travail) qui détermine la finesse de la grille de l'espace réel dans lequel l'équation de Poisson est résolue.

Le `mesh_cutoff` est une particularité de SIESTA, il intervient dans la proportionnalité des ressources de calcul avec la taille de la cellule, indépendamment du nombre d'atomes – avec presque la même façon que pour les codes utilisant les ondes planes. Cependant, son rôle est différent. L'énergie de coupure dans les méthodes à ondes planes affecte la complémentarité de la base. Dans SIESTA, la base est donnée indépendamment du `mesh_cutoff`, mais ce dernier influence le bruit numérique dans la transformation de Fourrier de la densité. Ce bruit est translaté dans le bruit de l'énergie totale et, aussi dans les forces.

Le bruit représente en effet les fluctuations d'une propriété donnée (*i.e.*, l'énergie totale ou les forces) pour un déplacement uniforme de tous les atomes dans la cellule unité, l'effet '*egg-*

[9] Un type un peu plus sophistiqué de PP est celui dit *Ultra-Soft* où la condition d'orthogonalité n'est pas maintenue, et pour être plus élaboré encore, il y a les '*projector augmented waves'* (PAW).

box'. Une grande valeur du `mesh_cutoff` donne une grille d'espace réel plus fine et donc une plus grande précision, cependant, un temps de calcul plus élevé est requis. Ce qui justifie le besoin de passer tout d'abord par un test de convergence afin de déterminer la valeur appropriée.

III. Relaxation structurale et phonons

Nous avons vu précédemment que les atomes peuvent être traités de façon classique d'après l'approximation de Born-Oppenheimer, qui sépare la fonction d'onde électronique du nucléaire. Le problème se réduit alors à un problème de dynamique moléculaire.

III.1 Théorème de Hellmann-Feynman et force généralisée

On définit la force conjuguée au paramètre $\boldsymbol{\lambda}$ décrivant le système par

(1.21) $F(\lambda) = -\frac{\partial E}{\partial \lambda}$.

Le théorème de Hellmann-Feynman montre que la variation de l'énergie par rapport à n'importe quel paramètre $\boldsymbol{\lambda}$ peut être évaluée en fonction de la dérivée de l'Hamiltonien et de la fonction d'onde non perturbée ψ_{NP} , si ψ_{NP} est état propre de H :

(1.22) $\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \psi \middle| \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \middle| \psi \right\rangle$ avec $|\psi\rangle = |\psi_{NP}\rangle$.

Ce théorème permet de faire le lien avec la notion de force en mécanique classique. Il est donc à la base de toutes les études de mouvement, en particulier de la recherche d'une position d'équilibre stable ainsi que la vibration autour de cette dernière.

III.2 Conditions d'équilibre vis-à-vis du déplacement des nucléons

L'énergie totale du système dépend de la position des nucléons. Pour trouver sa position d'équilibre, il faut minimiser la fonctionnelle de l'énergie par rapport à ces degrés de liberté. On applique le théorème de Hellmann-Feynman aux déplacements des noyaux $\vec{R}_{(s,n)}$, où s est l'indice de l'atome et *n* celui de la cellule unité,

(1.23) $F(s,n) = -\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_{(s,n)}}$.

La géométrie à l'équilibre est alors déterminée par la condition :

(1.24) $-\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_{(s,n)}}\Big|_0 = 0$.

Un certain nombre de méthodes numériques ont été développées pour rechercher cette condition. SIESTA procède au calcul systématique des forces atomiques et du tenseur des contraintes, ce qui permet une relaxation simultanée des coordonnées atomiques et de la forme et la taille de la cellule (relaxation complète).

Nous verrons prochainement que la relaxation structurale joue un rôle principal dans le comportement phonon de type percolation.

III.3 Phonons

Traditionnellement, l'énergie E de l'état fondamental (à $T = 0K$), peut être développée sur plusieurs petits déplacements en effectuant un développement limité (à l'ordre deux) autour de la position d'équilibre. La force s'annulant à l'équilibre, le terme d'ordre un est nul par construction. L'énergie est alors donnée selon :

(1.25) $E_{\vec{R}} = E_0 + \frac{1}{2}\sum_{s,s',n,m} \Phi(n,s;m,s')\vec{u}_{(s,n)}\vec{u}_{(s',m)}$;

où $\vec{u}_{(s,n)}=\vec{R}_{(s,n)} - \vec{R}_{(s,n)}\big|_0$ est le déplacement relatif de l'atome *j* au sein de la cellule unitaire *n* (par rapport à sa position d'équilibre indicée 0) et $\Phi(n,s;m,s')$ la matrice des constantes de force dont les composantes sont :

(1.26) $\Phi_{i,j}(n,s;m,s') = \left.\frac{\partial^2 E_{\vec{R}}}{\partial \vec{R}_{x_{(s,n)}} \partial \vec{R}_{y_{(s',m)}}}\right|_0$.

Les vecteurs propres et les fréquences de vibration sont obtenus en diagonalisant la matrice dynamique du système en utilisant la méthode des différences finies implémentée dans le programme auxiliaire VIBRA distribué avec SIESTA. Elle estdéfinie par :

(1.27) $D_{s,s'}(\vec{q}) = \sum_m \frac{\Phi(0,s;m,s')}{\sqrt{M_s M_{s'}}} e^{-i\vec{q}.[\vec{R}_{(s,0)}-\vec{R}_{(s',m)}]}$.

où M_s est la masse de l'atome *s* et $\vec{q}$ est le quasi-moment[10]de la vibration. En imposant des conditions périodiques aux limites, la somme effectuée sur toutes les cellules unités représentera le solide.

En utilisant le développement de l'équation ***(1.25)***, et l'expression des forces de Hellmann-Feynman générées par un déplacement atomique quelconque sur tous les atomes, l'équation du mouvement peut alors s'écrire sous la forme,

(1.28) $\vec{F}_j(s,m) = -\sum_{s',n,x} \Phi_{i,j}(m,s;n,s')\vec{u}_j(s',n)$.

[10] La prise en compte du caractère quantique du problème conduit à quantifier les excitations : la pseudo-particule associée est un phonon, d'énergie $\hbar\omega(\vec{q})$ et de quantité de mouvement $\hbar\vec{q}$.

Le cristal étant périodique, les solutions sont recherchées dans l'espace réciproque sous la forme d'ondes planes :

(1.29) $\vec{u}_j(s', n, \vec{q}) = \frac{1}{M_s} A(\vec{q}) \vec{\varepsilon}(\vec{q}, x) e^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega(\vec{q})t)}$ avec $\|\vec{\varepsilon}\|$=1 ;

Le mode propre de vibration de nombre d'onde $\vec{q}$ est caractérisé par son amplitude $A(\vec{q})$, sa polarisation $\vec{\varepsilon}(\vec{q}, j)$ et sa pulsation ω. Cette dernière est déterminée en résolvant l'équation canonique

(1.30) $det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \Phi_{i,j}(m, s; n, s')(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{s,s'} \delta_{i,j} \right| = 0$.

Étant donné que nous ne sommes intéressés qu'aux modes du centre de la zone de Brillouin (pour une comparaison directe avec les modes *TO* détectés par diffusion Raman – qui opère au cZB, voir chapitre suivant), nous effectuons une projection à $q = 0$.

Chapitre 2

Comportement Raman / IR des alliages semiconducteurs de structure zincblende – état de l'art

L'étude menée dans cette thèse concerne le réexamen de spectres vibrationnels obtenus par voie optique (diffusion Raman et absorption infrarouge - IR) de deux alliages semiconducteurs modèles, *i.e*. *GaAsP* et *SiGe*. Nous verrons plus loin les raisons de notre intérêt pour ces systèmes particuliers. *GaAsP* comme *SiGe* ont été abondamment étudiés par spectroscopies optiques depuis les années soixante, si bien que nous n'avons pas jugé utile d'enregistrer de nouveaux spectres Raman et/ou IR nous-mêmes. Notre effort a porté sur le réexamen des spectres Raman (*SiGe*, *GaAsP*) et IR (*GaAsP*) déjà existants dans la littérature.

Dans ce chapitre nous introduisons les notions de base nécessaires à la compréhension des processus de diffusion Raman et d'absorption IR, en partant des cristaux semiconducteurs purs dits parents, (Section ***I***). Dans un deuxième temps, l'approche est étendue aux alliages semiconducteurs réalisés à partir de ces matériaux parents, et nous présentons brièvement les modèles dits MREI (Section ***III.1***) et à clusters (Section ***III.2***) traditionnellement utilisés pour la description de leurs spectres optiques de vibration Raman et IR. Nous finissons par introduire notre propre modèle, dit 'de percolation' (Section ***III.3***).

Insistons d'ores et déjà sur le fait que le modèle de percolation est un modèle de la même génération que les modèles MREI et à clusters, bien que ceux-ci aient été élaborés quasiment un demi-siècle avant lui. En effet il opère dans le même cadre général du formalisme de la réponse diélectrique linéaire, selon l'approximation de la chaine linéaire (ACL), et est mis en œuvre sur la base des mêmes observables physiques. Pour ce qui est de ce dernier aspect, l'idée générale est toujours de pouvoir prédire le comportement vibrationnel d'un alliage sur toute sa gamme de composition à partir des seuls comportements vibrationnels des parents et de l'alliage dans les limites diluées. Ces paramètres d'entrée sont déterminés soit directement par voie expérimentale (depuis les années soixante) soit au moyen d'un calcul *ab initio* (vrai depuis quelques années seulement).

I. Systèmes purs

Pour introduire les principes de base de l'interaction lumière-matière relatifs à la diffusion Raman et à l'absorption IR, nous nous focaliserons sur les systèmes semiconducteurs purs usuels à structure zincblende. Ces derniers sont des matériaux qui possèdent une perfection quasi-mathématique (simples atomes sur un réseau régulier), où les modèles peuvent être développés à l'échelle ultime des constituants élémentaires de la matière, *i.e*. des atomes eux mêmes. Ici, les propriétés vibrationnelles sont d'ordre collectif, on parle de dynamique de réseau (phonons).

Parmi les semiconducteurs, le système leader est le silicium (*Si*). Il appartient à la colonne IV du tableau périodique, et possède donc une configuration électronique terminale de type sp^3. Quatre électrons par atome sont donc disponibles pour la liaison chimique, ce qui amène un environnement tétraédrique de symétrie cubique. La structure cristalline est de type diamant. La symétrie intrinsèque conduit à une liaison purement covalente, que l'on peut se représenter sous la forme d'une charge électronique ponctuelle accumulée à mi-distance entre les atomes (*cf.* Introduction). Cependant nous verrons plus loin que de tels cristaux monoatomiques apportent une information plutôt limitée sur les propriétés phonons des semiconducteurs. L'image complète est restituée en considérant des composés semiconducteurs biatomiques *AB* s'inscrivant dans la symétrie zincblende. Rappelons qu'avec ces composés, la même configuration électronique terminale moyenne en sp^3 est obtenue en combinant deux éléments pris symétriquement de part et d'autre de la colonne IV. Un déficit d'électrons sur le cation A (colonne < IV), associé à une charge positive (+*Ze*), est alors exactement compensé par un excès d'électrons sur l'anion B (colonne > IV), associé à une charge négative (-*Ze*). La structure résultante, dite zincblende, consiste donc en deux sous-réseaux (*A* et *B*) cubiques à faces centrées (*cfc*) décalés de 1/4 selon la diagonale principale. Chaque atome de type *A* est le centre d'un tétraèdre formé par les atomes de type *B*, et réciproquement.

Le déplacement atomique $\vec{u}$ associé à un phonon dans un semiconducteur peut être idéalement décrit comme une onde plane du type :

(2.1) $\vec{u} = \vec{u}_0 \exp[j(\omega t - \vec{q}.\vec{r})]$,

$t, \vec{u}_0 et\ \vec{r}$ représentent respectivement le temps, l'amplitude du déplacement atomique autour de sa position d'équilibre et la position de l'atome au sein du réseau cristallin. Un tel phonon est mieux représenté dans le réseau réciproque par sa relation de dispersion, qui établit de façon explicite le lien entre la pulsation (ω) et le vecteur d'onde ($\vec{q}$). En pratique, l'information sera fournie selon les directions de la première zone de Brillouin (ZB) de haute symétrie, couvrant les valeurs de q allant du centre de zone (cZB - $q = 0$) jusqu'au bord de zone (bZB - $q_{bZB} = \pi/a \sim 10^8 cm^{-1}$, a désignant la constante du réseau). Expérimentalement les courbes de dispersion des phonons sont habituellement mesurées au moyen de la diffusion inélastique de neutrons (ce qui requiert un réacteur à neutrons) ou par diffusion inélastique de rayons-X (en utilisant une source synchrotron).

I.1 Les modes optiques à $q \sim 0$ – Concept de polariton (Born, et al., 1954) (Poulet, et al., 1970)

Du fait de la relation de dispersion quasi-verticale de la lumière à l'échelle de la première ZB des phonons, les spectroscopies optiques de vibration fournissent une information sur les phonons à $q \sim 0$ exclusivement. À cette limite, seuls les modes optiques de vibrations possèdent un caractère propagatif, et sont de ce fait accessibles, (la dispersion des modes acoustiques converge vers zéro à $q = 0$). Rappelons que les modes optiques (acoustiques) correspondent à des vibrations en opposition de phase (en phase) des sous-réseaux anionique et cationique.

En particulier, la symétrie cubique de la structure zincblende implique la dégénérescence à $q = 0$ exactement des modes transverse optique (*TO*) et longitudinal optique (*LO*), correspondant à des vibrations atomiques perpendiculaire et parallèle à la direction de propagation du phonon, respectivement. En effet, dans une vibration optique à $q = 0$ strictement, où le sous-réseau des cations, parfaitement rigide, vibre par rapport au sous-réseau des anions, lui aussi parfaitement rigide, on conçoit aisément que le vecteur d'onde – nul en fait – puisse être orienté aussi bien perpendiculairement (*TO*) que parallèlement (*LO*) au déplacement atomique, sans que la nature de la vibration en soit changée pour autant.

Pour une analyse de la situation non plus strictement à $q = 0$ mais simplement à $q \sim 0$, il nous faut formaliser que, du fait de l'ionicité de la liaison chimique dans la structure zincblende, les modes optiques créent en principe une polarisation $\vec{P}$ avec une dépendance temporelle (ω) et spatiale (q) similaire à celle des déplacements atomiques sous-jacents. De telles ondes élastiques, avec un caractère mixte 'mécanique/électrique', sont appelées phonons-polaritons. La relation de dispersion $\omega(q)$ de ces modes est obtenue en combinant les deux systèmes d'équations formalisant les deux caractères électrique et mécanique. Les équations relatives à chaque caractère se trouvent simplifiées du fait de la restriction à $q \sim 0$.

I.1.a <u>Équations de Maxwell – prise en compte du champ macroscopique de polarisation</u>

À $q \sim 0$, la longueur d'onde est suffisamment grande – elle est en fait quasi-infinie – pour que les déplacements atomiques soient considérés comme uniformes à l'échelle de plusieurs mailles du réseau (ce qui justifie la notion de sous-réseaux quasi-rigides utilisée ci-avant), avec pour conséquence que le champ de polarisation mis en jeu $\vec{P}$ possède un caractère macroscopique (spatialement moyenné sur une maille). En tant que tel, sa propagation peut être

formalisée via les équations de Maxwell, qui se rapportent précisément à des quantités électrique et magnétique de nature macroscopique – le cristal étant dès lors vu comme un milieu effectif.

Dans le cas d'un matériau semiconducteur non-magnétique, en éliminant l'induction $\vec{B}$ de l'équation d'Ampère via l'équation de Lenz, il vient : $\vec{q}(\vec{q}\,.\vec{E}) - q^2\,\vec{E} = -\mu_0\,\omega^2\,(\varepsilon_0\,\vec{E} + \vec{P}$), où μ_0 et ε_0 sont la perméabilité et la permittivité du vide, respectivement. Une combinaison avec l'équation de Gauss *i.e.* $\vec{q}\,.\vec{E} = -\varepsilon_0^{-1}\vec{q}\,.\vec{P}$ conduit à:

(2.2) $\vec{E} = \left[\frac{\omega^2}{C^2}\,\vec{P} - \vec{q}\,(\vec{q}\,.\vec{P})\right]\left[\varepsilon_0\left(q^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right)\right]^{-1}$,

où c = $1/\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}$ désigne la vitesse de la lumière dans le vide. Pour un mode *TO* ($\vec{q} \perp \vec{P}$) , l'expression du champ électrique se simplifie selon:

(2.3) $\vec{E}_T = \omega^2[\varepsilon_0(q^2c^2 - \omega^2)]^{-1}\vec{P}$.

De même pour un mode *LO* ($\vec{q} \parallel \vec{P}$), il vient :

(2.4) $\vec{E}_L = -\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}$.

Si on néglige les effets retard, c'est à dire si l'on considère c → ∞ (ce qui devient possible pour les valeurs finies de *q*, *i.e.*, non-négligeables), on obtient $E_T = 0$. Donc, raisonnablement loin du cZB (une estimation est donnée plus loin), un mode *TO* se réduit à une vibration purement mécanique (de même nature donc que le mode optique triplement dégénéré d'un cristal monoatomique à structure diamant). Pour un mode *LO* il existe une interaction coulombienne qui s'ajoute à la force de rappel mécanique pour renforcer la liaison chimique. C'est là l'origine de la levée de dégénérescence (*splitting*) *TO-LO* à $q \sim 0$ dans un cristal zincblende. À $q = 0$ exactement les équations ***(2.3)*** et ***(2.4)*** conduisent à $E_T = E_L$, se qui permet de retrouver la dégénérescence *TO-LO* déjà pressentie.

À noter que les caractères *TO* et *LO* peuvent également être décrits par l'intermédiaire de la fonction diélectrique relative ε_r du cristal, définie selon:

(2.5) $\varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P}$.

La compatibilité avec les équations ***(2.3)*** et ***(2.4)*** entraîne alors les conditions suivantes pour les modes *TO* et *LO*, respectivement :

(2.6) $\varepsilon_r(TO) = q^2c^2\omega^{-2}$; $\varepsilon_r\,(LO) = 0$.

I.1.b Les équations mécaniques: le problème du champ local

La dynamique du réseau intervient dans la gamme spectrale de l'IR, et met en jeu deux familles d'oscillateurs (au moins), *i.e.* les noyaux des atomes (*A*, *B*) d'une part, incluant les électrons de cœur (fortement liés), et les électrons périphériques (faiblement liés) d'autre part. Ces derniers vibrent naturellement à haute fréquence, *i.e.* dans la gamme spectrale du visible, et sont donc capables de suivre la dynamique (IR) des noyaux (particules plus lourdes). Les deux oscillateurs sont caractérisés par leurs déplacements propres par rapport à leurs positions d'équilibre, notés (u_A, u_B) et *y*, respectivement.

Maintenant, en plaçant l'analyse à $q \sim 0$ il s'ensuit un avantage majeur à savoir que le terme de phase $\vec{q}.\vec{r}$ de l'onde plane qui décrit chaque oscillateur (noyaux, électrons) disparait [*cf.* équation ***(2.1)***], et avec lui la nécessité d'une description réaliste, *i.e.* à 3D, du cristal. Un modèle basé sur une représentation scalaire du cristal selon l'ACL, c'est-à-dire un modèle phénoménologique, devient dès lors recevable en principe. À cette limite l'oscillateur IR pertinent associé à un mode optique est naturellement la liaison chimique *A*-*B* elle-même, et le déplacement associé est l'étirement (mode de *stretching*) de la liaison *A*-*B*, *i.e.*, $u = u_A - u_B$, qui représente en fait le déplacement relatif des deux sous-réseaux ioniques quasi-rigides de type *A* et *B*.

Si l'on considère des forces de rappel mécaniques de type Hooke entre premiers voisins pour *A* et *B* (en première approximation), *i.e.*, proportionnelles à l'élongation des liaisons (approximation harmonique), plus les forces coulombiennes impliquant le champ local (effectivement ressenti par les ions à l'échelle locale), noté E_l, les équations du mouvement par liaison et par électron périphérique sont formulées respectivement comme suit:

(2.7) $\mu\ddot{u} = -k_0 u + (Ze)E_l$,

(2.8) $m\ddot{y} = -k_0' y + eE_l$,

où $\mu = (m_A^{-1} + m_B^{-1})^{-1}$ désigne la masse réduite de la paire (*A*,*B*), (*m*, *e*) sont la masse et la charge élémentaire de l'électron, et (k_0, k_0') représentent les constantes des forces de rappel relatifs à la liaison chimique et à l'électron périphérique, respectivement.

Il faut insister sur le fait que E_l et E ne sont pas équivalents, *i.e.* l'un possède un caractère microscopique local (E_l) et l'autre un caractère macroscopique moyenné (E), si bien que les équations de Maxwell et les équations mécaniques ne peuvent pas être directement combi-

nées. Il est alors nécessaire d'exprimer E_l en fonction des paramètres macroscopiques du système (u, P, E).

I.1.c Approche de Lorentz*:* (Fröhlich, 1958)

Lorentz a développé une méthode élégante pour calculer l'expression du champ local subi par un dipôle élémentaire donné. Cette méthode assimile chaque liaison à un dipôle électrique discret $\vec{p}$ (résultant de la somme des contributions des ions et des électrons périphériques) immergé dans le champ dipolaire créé par les autres liaisons chimiques – identiques – à travers tout le cristal.

Lorentz sélectionne une région sphérique *S(O,R)* centrée sur le dipôle discret considéré (*O*) et de rayon arbitraire (*R*), telle que l'intérieur de la sphère soit perçu à partir de *O* comme une collection de dipôles discrets $\vec{p}$ disposés sur un réseau régulier – cubique dans le cas présent, et telle que l'extérieur de la sphère (étendu à l'infini) soit perçu de *O* comme un milieu dipolaire continu et uniforme caractérisable par la polarisation macroscopique $\vec{P}$ (un moment dipolaire moyen par unité de volume, par définition). Les deux régions créent leur propres champs électriques en *O*, notés $\vec{f}_{int}$ (pour la contribution $\in S$) et $\vec{f}_{ext}$ (pour la contribution $\notin S$) les deux s'ajoutant pour former le champ local: $\vec{E}_l = \vec{f}_{int} + \vec{f}_{ext}$.

En calculant l'énergie potentielle totale d'interaction dipolaire au point *O*, et sachant que la symétrie est cubique (isotropie), il est possible de montrer que $\vec{f}_{int} = \vec{0}$ [11]. Le champ $\vec{f}_{ext}$ quant à lui doit être calculé de façon macroscopique. En effet, il représente le champ électrique à l'intérieur de la sphère S dû à toutes les sources sauf celles intérieures à S. Autrement dit $\vec{f}_{ext} = \vec{E} - \vec{E}_S$ où $\vec{E}_S$ représente le champ macroscopique en *O* créé par la sphère. $\vec{E}_s$ peut être calculé en *O* en considérant le fait qu'une sphère uniformément polarisée $(\vec{P})$ en volume peut se décrire en terme d'une distribution surfacique de charge non uniforme du type $\sigma = \vec{P}.\vec{n}$ où $\vec{n}$ est un vecteur unitaire normal à *S(O,R)*. Il vient $\vec{E}_s = -\vec{P}/(3\varepsilon_0)$ et donc,

(2.9) $\vec{E}_l = \vec{E} - \vec{E}_S = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}$ avec,

(2.10) $P = N[(Ze)u + (\alpha_+ + \alpha_-)E_l]$;

[11] Le traitement détaillé est donnée dans la référence **(Fröhlich, 1958)**.

où *(Ze)u* et $\alpha_i E_l$ (l'indice *i* représentant + ou -) sont les moments dipolaires par liaison et par atome, (α_+ , α_-) désignent les polarisabilités individuelles (dues aux électrons) des ions (*A*, *B*), et N est le nombre de liaisons par unité de volume.

I.1.d Charge effective - Constante de force

Les équations ***(2.7)*** et ***(2.8)*** sont reformulées à l'aide des équations ***(2.9)*** et ***(2.10)*** sur la base des observables macroscopiques *u* et E, ce qui les rend compatibles avec les équations de Maxwell. La forme générale reste inchangée mais les constantes de force et les charges se trouvent dès lors 'renormalisées à l'échelle macroscopique', une nouvelle terminologie étant alors introduite pour les désigner comme des 'grandeurs effectives', ci-après identifiées par la notation (*).

(2.11) $\mu(-\omega^2 + \omega_T^2)u - (Ze)^* E = 0$,

(2.12) $m\omega_e^2 y - e^* E = 0$,

où $\omega_T = \sqrt{k_0^*/\mu}$ et $\omega_e = \sqrt{k_0'^*/m}$ sont les fréquences de résonance obtenues en prenant *E = 0* (correspondant donc au type transverse pour le phonon). À noter que dans l'équation ***(2.12)***, ω (lieu de l'étude, domaine de l'IR lointain) est négligée devant ω_e (appartenant au domaine du visible).

I.1.e Aspects électrique et mécanique combinés: Dispersion des polaritons

Les équations ***(2.5)***, ***(2.9)***, ***(2.10)*** et ***(2.11)*** permettent d'expliciter ε_r selon:

(2.13) $\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)^{-1}$,

où ε_s et ε_∞ sont les constantes diélectriques statique et à haute fréquence, obtenues en prenant les valeurs extrêmes de ω dans l'équation ***(2.11)***, *i.e.* $\omega \to 0$ et $\omega \to \infty$ ($\omega >> \omega_T$), respectivement. Le premier terme décrit les électrons, et le second les ions. Sur cette base les équations ***(2.6)*** amènent alors pour le mode *LO* (Relation de Lyddane-Sachs-Teller) :

(2.14) $\omega_L^2 = \omega_T^2 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}$;

et pour le mode *TO* :

(2.15) $\frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2}\right)^{-1}$.

Pour estimer la 'force' de la résonance ionique, une grandeur sans dimension est introduite, appelée la force d'oscillateur, selon :

(2.16) $S = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \varepsilon_\infty(\omega_L^2 - \omega_T^2)/\omega_T^2$.

Naturellement, S varie proportionnellement à la fraction des liaisons dans le cristal. En fait, la même expression de ε_r peut être obtenue en considérant que P s'écrit *N(Ze)*u + ne*y, i.e.*, directement en fonctions des charges effectives (échelle macroscopique), ce qui permet d'eviter en quelque sorte le traitement du champ local E_l. Dans ce cas *(Ze)** doit satisfaire :

(2.17) $\omega_L^2 - \omega_T^2 = \frac{N(Ze)^*}{\mu\varepsilon_0\varepsilon_\infty}$ $(\varepsilon_r = 0)$,

et la susceptibilité électronique χ_∞ doit être définie selon :

(2.18) $\varepsilon_\infty = 1 + \chi_\infty$ avec ne*y = $\varepsilon_0\,\chi_\infty E$.

La dernière relation exprime qu'aux pulsations situées bien au delà des modes optiques de vibration de réseau, la polarisation du cristal n'est plus due qu'aux électrons périphériques.

Il ressort de l'équation ***(2.14)*** que le mode *LO* n'a pas de dispersion (à l'échelle $q \sim 0$ où s'applique le formalisme macroscopique). Aussi, on le désignera simplement par la terminologie '*LO*' par la suite. Au contraire le mode *TO* est fortement dispersif [selon ***(2.15)***], mais la dispersion est confinée au proche voisinage du cZB. En fait, les comportements asymptotiques sont atteints pour $q_{lim} \sim \frac{5\omega_T}{c}$, ce qui correspond au 100 000ème de l'étendue de la ZB ($q_{lim} \sim 10^{-5} q_{bZB}$). Les asymptotes en question sont définies par ces situations limites où l'onde de polarisation (E_T) n'est plus couplée aux noyaux (u). Cela peut survenir soit pour $E_T = 0$, auquel cas le polariton *TO* est de même nature que le phonon *TO* d'un semiconducteur de type diamant (non polaire), de pulsation purement mécanique ω_T , soit pour $u = 0$, situation typique rencontrée à $\omega \to \infty$ ($\omega \gg \omega_T$) où la propagation de l'onde de polarisation se trouve alors être entièrement gouvernée par les électrons périphériques – la dispersion prend alors la forme linéaire $\omega^2 = \frac{q^2c^2}{\varepsilon_\infty}$. Les modes *TO* sont qualifiés de modes phonons-polaritons dans la situation intermédiaire d'un fort couplage électrique-mécanique. À faible valeur de *q*, les branches polaritons basse et haute fréquence sont de type électromagnétique et élastique, respectivement. La situation est inversée à haute valeur de *q*. Par exemple, la dispersion des phonons-polaritons dans GaP – reproduite à partir de la référence **(Henry, et al., 1965)** est montrée en ***Figure-2-1***.

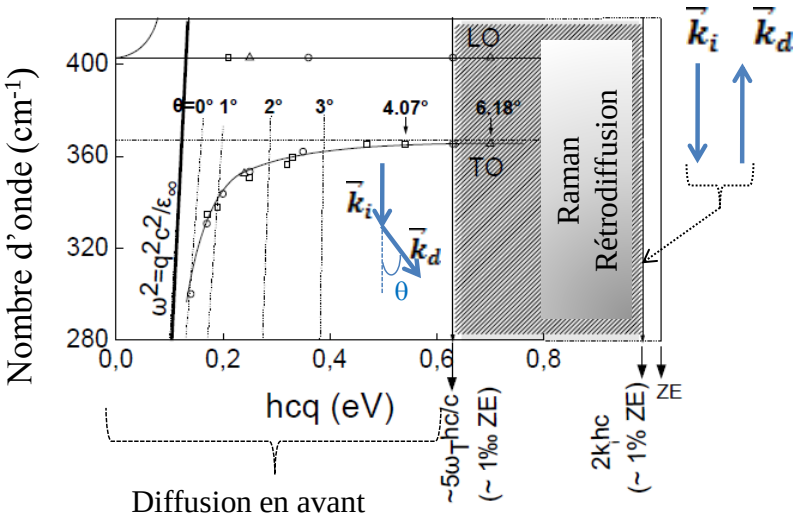


Figure-2-1 *Relation de dispersion du mode phonon-polariton dans GaP pur. La relation de dispersion de la lumière est indiquée en gras en référence. Les configurations Raman limites ($\vec{k}_i \parallel \vec{k}_d$, diffusion en avant et $\vec{k}_i \parallel -\vec{k}_d$, rétrodiffusion, où $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ représentent les vecteurs d'onde des rayons excitateur et diffusé, respectivement) sont schématiquement représentées en face des gammes de vecteurs d'onde correspondants. La zone grisée se rapporte à la configuration standard de rétrodiffusion.*

I.2 Spectres de vibration

Les deux techniques de spectroscopies optiques vibrationnelles discutées ici, *i.e.* la diffusion Raman et l'absorption IR, se distinguent l'une de l'autre par la nature des mécanismes d'interaction lumière/matière mis en jeu.

I.2.a Absorption infrarouge – Une interaction directe lumière/mode-optique (Poulet, et al., 1970) (Gervais, 1983)

Comme leur nom l'indique, les phonons optiques peuvent être détectés par une interaction directe avec une radiation électromagnétique de pulsation similaire, ce qui a ouvert le champ des spectroscopies IR. Les radiations électromagnétiques possèdent un caractère transversal, et en tant que telles ne peuvent se coupler qu'avec les polaritons *TO*, (et non pas avec les phonons *LO*).

En substance, lorsqu'un faisceau IR pénètre dans le cristal, il se propage sous la forme d'un polariton *TO*. Les équations de Maxwell indiquent que la vitesse de phase se trouve alors réduite de *c* (dans le vide) à $\frac{c}{n}$ (dans le cristal), où $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ est l'indice de réfraction du cristal.

Le polariton *TO* est évidemment 'forcé' à la même pulsation que la radiation excitatrice, si bien que la modification de la vitesse de phase est entièrement due à la renormalisation du nombre d'onde, de q_0 (dans le vide) à $q = nq_0$ (dans le cristal). Il découle de l'équation ***(2.13)*** que n est réel en dehors de la bande optique (*TO-LO*), et imaginaire à l'intérieur. Ainsi, les radiations avec des pulsations $\omega_T < \omega < \omega_L$ ne devraient pas pouvoir se propager dans le cristal, en principe, et devraient donc être totalement réfléchies. Cependant, en pratique la réflexion totale n'est jamais observée. Une partie de l'énergie incidente est toujours absorbée dans le cristal. Ce comportement est reproduit en ajoutant une force dissipative dans l'équation du mouvement relative au phonon. Celle ci est naturellement prise anti-proportionnelle à la vitesse de déplacement (en première approximation, Coulomb), *i.e.* de type $-\mu\gamma\dot{u}$, où γ désigne l'amortissement du phonon[12]. Cela revient à ajouter $-j\gamma\omega$ au dénominateur de ε_r dans l'équation ***(2.13)***, qui prend de ce fait un caractère imaginaire. Du même coup n devient partiellement réel à l'intérieur de la bande optique, autorisant ainsi une propagation.

Dans la configuration standard des mesures de réflectivité IR, correspondant à une incidence quasi-normale sur une interface unique 'vide/cristal', le coefficient de réflexion qui donne le spectre de réflectivité, prend la forme bien connue :

(2.19) $R(\omega) = \left|\frac{1-\sqrt{\varepsilon_r}}{1+\sqrt{\varepsilon_r}}\right|^2$.

Par exemple, le spectre de réflectivité IR de *GaP* est montré dans la ***Figure-2-2*** pour deux amortissements différents. On note que le maximum (minimum) de réflectivité est atteint au voisinage de la fréquence asymptotique *TO* (*LO*) comme indiqué par les flèches.

[12] Une règle simple dit que plus la qualité du cristal est élevée plus l'amortissement est faible, et réciproquement.

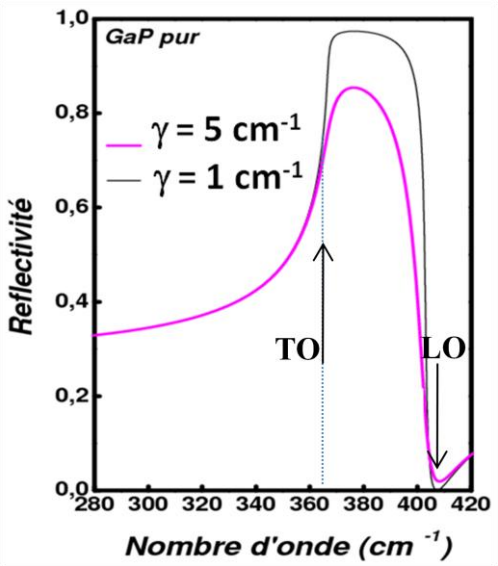


Figure-2-2 *Spectres de réflectivité IR de GaP pur calculés pour deux amortissements phonon $\gamma = 5cm^{-1}$ et $\gamma = 1cm^{-1}$. On note que le maximum (minimum) de réflectivité est atteint au voisinage de la fréquence asymptotique TO (LO).*

I.2.b <u>Diffusion Raman – Une interaction indirecte lumière/mode-optique</u> (Barker, et al., 1972) (Hon, et al., 1973)

En pénétrant le cristal, une excitation visible interagit directement avec les électrons (périphériques). Dans une description classique, ceux-ci sont assimilables à des dipôles oscillants P_e, et diffusent de la lumière dans toutes les directions – sauf celle de l'oscillation – selon le mécanisme dit du dipôle de Hertz. La majorité de la lumière est diffusée de façon quasi élastique, ce qui correspond à la diffusion Rayleigh. De façon moins probable (de 10^6 à 10^{12} fois), une partie de l'énergie incidente est utilisée pour créer (Stokes) ou consommer (anti-Stokes) un phonon optique durant l'interaction lumière/matière. La pulsation de la lumière diffusée (ω_d) s'écarte alors de la pulsation incidente (ω_i) – plus faible (élevée) pour un processus Stokes (anti-Stokes) – de la valeur de la pulsation du phonon optique mis en jeu (Ω). Un tel processus de diffusion inélastique est appelé processus de diffusion Raman au premier ordre (un seul phonon optique est mis en jeu).

Une autre formulation consiste à dire que le phonon optique module la susceptibilité électronique χ des électrons périphériques, qui représente l'aptitude des électrons à être polarisés sous un champ électrique E_ν de la radiation visible ($P_e = \varepsilon_0 \chi E_\nu$). La diffusion Raman est alors due au changement de polarisation :

(2.20) $dP_e = \varepsilon_0 d\chi E_\nu$.

➢ ***Géométrie Raman*:**

L'interaction phonon/lumière est gouvernée par les lois de conservation traditionnelles de l'énergie et du vecteur d'onde. Pour un processus Stokes celles-ci s'écrivent :

(2.21) $\omega_i - \omega_d = \Omega$;

(2.22) $\vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{q}$;

où les indices '*i*' et '*d*' désignent les radiations incidente et diffusée (domaine visible), les termes de droite étant liés au phonon (gamme spectrale de l'IR lointain).

Selon la géométrie de diffusion, un domaine continu de valeurs de *q* peut être exploré. Les valeurs extrêmes correspondent à $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ antiparallèles (rétrodiffusion) ou parallèles (diffusion en avant), comme il est montré schématiquement dans la ***Figure-2-1***. La dispersion de la lumière visible dans le cristal étant quasi verticale à l'échelle de la dispersion du phonon, on peut encore dire que $2k_i \sim 1‰\ q_{bZB}$ correspond aussi au cZB. Le formalisme classique précédent utilisé ci-avant pour les polaritons et les spectroscopies IR – basé sur les équations de Maxwell et sur l'ACL pour les équations mécaniques – reste donc valable pour la diffusion Raman.

Un autre aspect est que la valeur limite de *q* correspondant au comportement asymptotique du polariton, *i.e.* $q_{asymp} \sim 5\omega_T/c$, est atteinte pour un angle θ entre $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ de l'ordre de $\theta \sim 5°$ typiquement (*cf.* ***Figure-2-1***). Il s'ensuit que, la dispersion des polaritons n'est accessible en diffusion Raman que pour des valeurs très faibles de θ correspondant à une géométrie de diffusion en avant très prononcée [$\theta \leq 6°$ dans le cas de *GaP* pur – *cf.* ***Figure-2-1***]. Il faut pouvoir disposer pour cela d'échantillons avec une épaisseur plus petite que la profondeur de pénétration de la radiation excitatrice, *i.e.* de l'ordre de $\sim 1\mu m$ typiquement (en condition hors résonance). Avec les géométries de diffusion usuelles, *i.e.* en rétrodiffusion, seul le mode *LO* et le mode asymptotique *TO* (à caractère purement mécanique) sont accessibles.

➢ ***Formes de raies Raman (TO, LO)*** *:*

D'après le formalisme du dipôle de Hertz, l'intensité diffusée par dipôle discret *p* à la pulsation ω varie comme $\omega^4\langle p^2\rangle$ où les crochets désignent une valeur moyennée sur la période temporelle. Comme le processus d'interaction Raman est indirect entre la lumière (visible) et les modes optiques (IR), les médiateurs étant les électrons périphériques (visible), la diffusion Raman est essentiellement un processus non linéaire. Aussi le terme de polarisation Raman $P_{NL} = dP_e$ est construit comme la forme bilinéaire la plus générale possible à partir des dépla-

cements des atomes (u) et des électrons (y) dans les deux gammes spectrales impliquées (visible et IR lointain), *i.e.* comme une combinaison linéaire des produits (uy_ν, yy_ν, yu_ν, uu_ν) où l'indice 'ν' correspond au 'visible' et l'absence d'indice correspond à l'IR lointain. Puisque la réponse du réseau est négligeable dans le visible (approximation quasi-statique de Born-Oppenheimer), *i.e.* $u_\nu=0$, les deux derniers termes sont tout simplement omis.

L'équation ***(2.12)*** qui établit une proportionnalité générique entre le déplacement de l'électron et le champ électrique macroscopique dans le cristal reste valable que l'on soit dans le domaine de l'IR lointain (y) ou dans celui du visible (y_ν). Cependant dans le second cas, le champ macroscopique E_ν de la radiation visible se substitue au champ macroscopique E du phonon (associé au phonon *LO*). Sur cette base, P_{NL} s'exprime selon :

(2.23) $d\chi E_\nu = (d_u u + d_E E)E_\nu$;

où $d_u \approx \frac{\partial \chi}{\partial u}$ et $d_E \approx \frac{\partial \chi}{\partial E}$ sont des constantes en dehors des conditions de résonance[13].

Il devient explicite dès lors que la diffusion Raman par le mode *LO* résulte d'une modulation de χ résultant à la fois du déplacement atomique u (mécanisme 'potentiel de déformation') et du champ macroscopique associé E (effet 'électro-optique'). Pour un mode *TO*, $E = 0$, si bien que la diffusion Raman ne relève plus que du mécanisme 'potentiel de déformation'.

Dans ce qui suit, nous traiterons le cas général du mode *LO*, et dériverons à partir de là la section efficace Raman dans le cas plus simple du mode *TO*. Pour un processus Stockes, la section efficace Raman générique de type *LO* est déduite de $\langle P_{NL}^2 \rangle$ et prend la forme:

(2.24) $I_{\omega_s} = \omega_i - \Omega \sim \omega_d^4 \left\{ \langle E^2 \rangle + 2 \frac{du}{dE} \langle uE \rangle + \left(\frac{du}{dE} \right)^2 \langle u^2 \rangle \right\}$.

➢ ***Théorème de fluctuation–dissipation :***

Les grandeurs $\langle E^2 \rangle, \langle uE \rangle$ et $\langle u^2 \rangle$ sont évaluées via le théorème de fluctuation-dissipation. Celui-ci relie la quantité $\langle R^2 \rangle$ à la pulsation ω, relative à la 'réponse' (R) du cristal à un 'stimulus' extérieur (S_t), à la partie dissipative (imaginaire) de la fonction réponse linéaire L (L = R/S_t), selon :

(2.25) $\langle R^2 \rangle = Im(L)\ (\hbar/2\pi)\ [n(\omega) + 1]$,

[13] Rappelons que *u* et *E* sont des paramètres différentiels par nature, puisqu'ils correspondent l'un à un déplacement relatif des deux sous-réseaux et l'autre au champ macroscopique qui accompagne déplacement.

où $n(\omega)$, le facteur de Boltzmann, rend compte de la dépendance en température (tous les spectres considérés dans ce travail ayant été obtenus à température ambiante, ce terme est omis par la suite). Dans le cas de couples multiples 'réponse /stimuli', une formulation générale est :

(2.26) $\langle R_i R_j \rangle = Im(L_{ij})\ (\hbar/2\pi)\ [n(\omega) + 1]$,

où $L_{ij} = R_i/S_{tj}$ est la fonction réponse linéaire croisée. L'ensemble des équations mécanique/électrique que nous considérons étant linéaire, le formalisme s'applique. La matrice L est désignée sous la terminologie de la susceptibilité de Nyquist généralisée.

Pour appliquer le théorème de fluctuation-dissipation, l'on définit un vecteur propre *stimulus* externe S = (P_{ext}, F, f) par unité de volume du cristal, associé au vecteur réponse R = (E, u, y). En fait (F,f) et P_{ext} représentent des forces mécaniques pseudo-externes et une onde plane pseudo-longitudinale (E n'est non nul que pour le mode *LO*). En pratique, il s'agit juste d'ajouter F/N et f/n aux termes de droite des équations mécaniques ***(2.7)*** et ***(2.8)***, où n et N sont les nombres d'oscillateurs électroniques et ioniques du cristal par unité de volume, respectivement, et de reformuler l'équation ***(2.5)*** en ajoutant P_{ext} au terme de polarisation (par définition P_{ext} est déjà défini par unité de volume). On obtient alors les trois équations suivantes :

(2.27) $F = N\mu G(\omega)u - N(Ze)^* E$;

(2.28) $f = ne^* E + nm\omega_e^2 y$;

(2.29) $P_{ext} = -N(Ze)^* u - \varepsilon_0 E - ne^* y$;

où $G(\omega) = -\omega^2 + \omega_T^2 - j\gamma\omega$ décrit la résonance amortie due aux ions dans ε_r , et γ (l'amortissement du phonon) représente la largeur des raies Raman. Les termes N et (Ze)* n'étant pas directement accessibles, on introduit alors un nouveau paramètre Z lié à la force d'oscillateur S par $S = Z^2\ \omega_T^{-2}\varepsilon_0^{-1}$, en substituant (Ze)* et en exprimant la compatibilité avec l'équation ***(2.17)***. Il vient : $Z = \sqrt{N/\mu}\ (Ze)^*$.

Le changement de variable $v = \sqrt{N\mu}u$ permet de ré-exprimer les équations ***(2.27)***, ***(2.28)*** et ***(2.29)*** à partir d'observables parfaitement déterminées. Le système d'équations électriques/mécaniques réactualisé pour le mode *LO* ($\varepsilon_r = 0$) s'écrit alors comme suit:

(2.30) $$\begin{pmatrix} P_{ext} \\ f \\ F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varepsilon_0 & -ne^* & -Z \\ -ne^* & n^2 e^{*2} \varepsilon_0^{-1} \chi_\infty^{-1} & 0 \\ -Z & 0 & G(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E \\ y \\ v \end{pmatrix} .$$

Les termes L_{ij} sont finalement obtenus en inversant la matrice (3×3) ci-dessus. Il vient alors:

(2.31) $\left(I_{\omega_s}\right)_{LO,TO} \sim \omega_s^4 . [n(\omega)+1] . Im\{-(\varepsilon_0 \varepsilon_r)^{-1}[1 + C_{F-H}\omega_T^2 G(\omega)^{-1}]^2 + C_{F-H}^2 \omega_T^4 Z^{-2} G(\omega)^{-1}\}$,

où $C_{F-H} = (N\mu)^{-1/2} Z \omega_T^{-2} \left(\frac{du}{dE}\right)$ est le coefficient de Faust-Henry, qui mesure les efficacités relatives des mécanismes de diffusion 'potentiel de déformation' et effet 'électro-optique'.

L'équation ***(2.31)*** donne directement le spectre Raman *LO* d'un semiconducteur polaire sur la base des observables intangibles (ε_∞, ω_T, ω_L, C_{F-H}), et de l'amortissement phonon γ . Pour le mode *LO* ($\varepsilon_r = 0$) le premier terme joue clairement un rôle majeur. Ainsi un aperçu préliminaire sur le mode *LO* peut être obtenu à travers $Im(\varepsilon_r^{-1})$. Par contre, le premier terme devient négligeable pour le mode *TO* ($\varepsilon_r = q^2c^2/\omega^2$) avec les géométries usuelles de rétrodiffusion ($q \gg \sqrt{\omega_T/c}$). En pratique, la section efficace Raman du mode *TO* est donc réduite à la partie imaginaire du second terme de l'équation ***(2.31)***. Les courbes Raman *TO* et *LO* de *GaP* ainsi calculées à partir de l'équation ***(2.31)*** sont présentées dans la ***Figure-2-3*** pour différentes valeurs de l'amortissement du phonon.

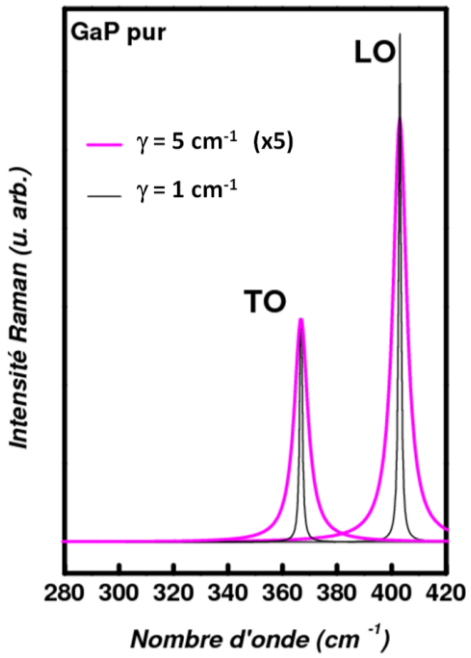


Figure-2-3 *Courbes Raman TO et LO du GaP pur calculées en utilisant l'équation (2.31) pour des amortissements phonons de γ = 1 cm^{-1} et γ =5 cm^{-1}.*

I.3 Règles de sélection

Les phonons impliqués dans les processus de réflectivité IR et de diffusion Raman sont identifiés à partir des considérations de symétrie. La restriction à $q \sim 0$ apporte cette simplifi-

cation que les déplacements atomiques sont invariant par translation du réseau, si bien que seuls les groupes ponctuels doivent être considérés (T_d pour les cristaux zincblende).

I.3.a. Diffusion Raman:

Nous avons déjà dit que dans le processus Raman, l'intensité diffusée prend la forme générale $\omega^4\langle p^2\rangle$. Si l'on tient compte en outre de la géométrie de diffusion telle qu'elle est définie par les directions de propagation ainsi que par les polarisations des radiations incidente $(\vec{k}_i, \vec{e}_i)$ et diffusée $(\vec{k}_d, \vec{e}_d)$, l'expression générale du terme de section efficace Raman devient (si l'on omet le pré-facteur en ω^4 et le facteur de Boltzmann) :

(2.32) $\left(I_{\omega_d}\right)_{TO} \sim \left|\vec{e}_i \vec{\vec{R}}_\upsilon \vec{e}_d\right|^2$,

où $\vec{\vec{R}}_\upsilon$, le tenseur Raman, se rapportant à la polarisation (direction de vibration des atomes) υ du mode phonon [définie par la règle de conservation de l'impulsion, voir l'équation ***(2.22)***], correspond à une 'contraction' de *u* (resp. E), tenseur de rang 1, et de $d_u = \frac{\partial \chi}{\partial u}$ (resp. $d_E = \frac{\partial \chi}{\partial E}$), tenseur de rang 3, dans la polarisation Raman. Cette géométrie est généralement symbolisée par la notation de Porto :

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

Le tenseur Raman 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 rang 2 n'a qu'une seule composante non nulle pour la symétrie zincblende **(Yu, et al., 2001)**, notée '*b*' si après. Pour un phonon polarisé selon *x* = [001], '*b'* apparaîtra dans les positions *yz* et *zy* du tenseur Raman correspondant, noté $\vec{\vec{R}}_x$, les termes restants étant tous nuls. Des considérations similaires s'appliquent aux tenseurs $\vec{\vec{R}}_y$ et $\vec{\vec{R}}_z$. Dans le système d'axes cristallographiques *x*, *y*, et *z*, ces tenseurs prennent la forme suivante pour la structure zincblende :

(2.34) $\vec{\vec{R}}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b \\ 0 & b & 0 \end{pmatrix}$; $\vec{\vec{R}}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{pmatrix}$; $\vec{\vec{R}}_z = \begin{pmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$.

Du point de vue de la symétrie, $\frac{\partial \chi}{\partial u}$ et $\frac{\partial \chi}{\partial E}$ sont équivalents puisque à la fois *u* et *E* sont des vecteurs (tenseurs de rang 1). Il s'ensuit que les tenseurs Raman sont les mêmes pour les modes *LO* et *TO*. Seule la valeur de '*b'* est différente (dépendante des mécanismes de diffu-

sion Raman mis en jeu, différents pour les modes *TO* et *LO*). Finalement pour une géométrie de diffusion donnée, les phonons permis seront ceux qui satisfont $\left|\vec{e}_i\vec{R}_v\vec{e}_d\right| \neq 0$.

Sous leurs formes développées, les termes $\left|\vec{e}_i\vec{R}_v\vec{e}_d\right|$ à écrire pour décider de l'observabilité des modes *TO* et *LO* s'écrivent :

(2.35) $I_L \sim \left|\sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} e_\gamma^L e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma)\right|^2$, pour les modes *LO*.

(2.36) $I_T \sim \left|\sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} \left(e_\gamma^{T_1} + e_\gamma^{T_2}\right) e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma)\right|^2$, pour les modes *TO*.

Où :

- $\alpha, \beta, \gamma = x, y\ ou\ z$ 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 $\vec{q}$ et au vecteur d'onde $\vec{k}_i$ comme dans la ***Figure-2-4*** ci-dessous, où l'on traite le cas particulier d'une rétrodiffusion le long de l'axe [001] d'un cristal zincblende.

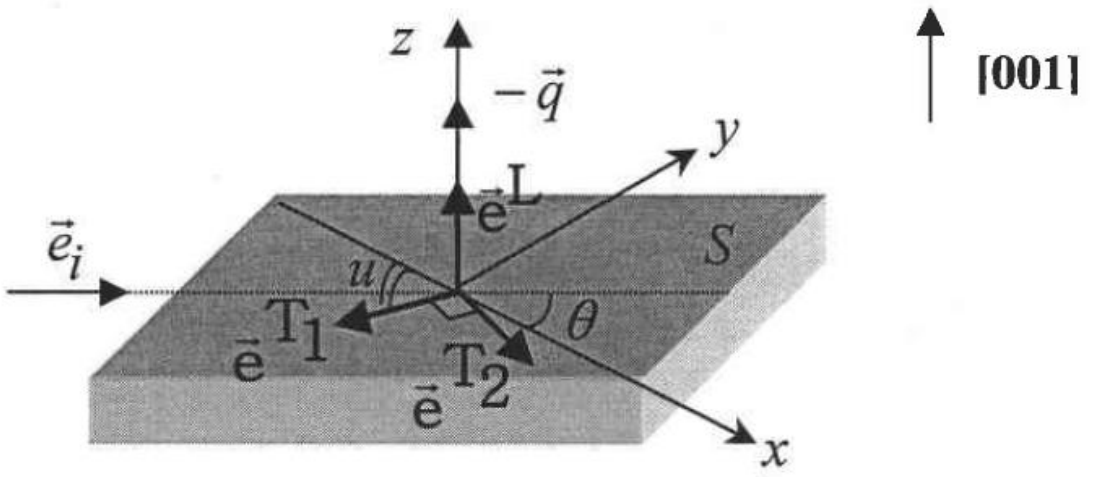


Figure-2-4 *Dans le cas de la rétrodiffusion, configuration des vecteurs* $\vec{e}^{T_1}, \vec{e}^{T_2}, \vec{e}^L, \vec{e}_i$ *par rapport au vecteur d'onde q des phonons parallèle à l'axe x[100] du cristal cubique.*

- $e_\gamma^{T_1}$ et $e_\gamma^{T_2}$ désignent les composantes des vecteurs unitaires $\vec{e}^{T_1}$ et $\vec{e}^{T_2}$ des modes *TO* perpendiculaires à $\vec{e}^L$. Le vecteur $\vec{e}^{T_1}$ 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 $\vec{e}^{T_2}$ est perpendiculaire à $\vec{e}^{T_1}$ et le trièdre $(\vec{e}^{T_1}, \vec{e}^{T_2}, \vec{e}^{L})$ forme une base orthonormée.

- $e_{i\alpha}$ 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 $\vec{e}_d \| \vec{e}_i$, alors l'intensité mesurée est notée $I_{\|}$. Si $\vec{e}_d \perp \vec{e}_i$ alors elle est notée $I_{\perp}$.

- $R_{\alpha\beta}(\gamma = x, y, z)$ sont les éléments de la ligne α et de la colonne β du tenseur Raman $\vec{\vec{R}}_v$.

Ces vecteurs sont schématiquement représentés dans la ***Figure-2-4***. Les règles de sélection obtenues sur cette base pour diverses configurations de rétrodiffusion sur les faces cristallines usuelles d'un cristal de symétrie zincblende, sont reportées dans le ***Tableau-2-1*** .

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	$\|b_{LO}\|^2$
	$z(x',y')\bar{z}, z(y',x')\bar{z}$	0	0
	$z(x',x')\bar{z}, z(y',y')\bar{z}$	0	$\|b_{LO}\|^2$
(110)	$y'(z,z)\overline{y'}$	0	0
	$y'(x',z)\overline{y'}$	$\|b_{TO}\|^2$	0
	$y'(x',x')\overline{y'}$	$\|b_{TO}\|^2$	0
(111)	$z(x',x')\overline{z'}, z'(y'',y'')\overline{z'}$	$2/3\,\|b_{TO}\|^2$	$1/3\,\|b_{LO}\|^2$
	$z'(x',y'')\overline{z'}$	$2/3\,\|b_{TO}\|^2$	0

Tableau-2-1 *Règles de sélection pour les faces (001), (110) et (111) d'une structure zincblende où* $\boldsymbol{x} = [\mathbf{100}]$, $\boldsymbol{y} = [\mathbf{010}]$, $\boldsymbol{z} = [\mathbf{001}]$, , $\boldsymbol{x'} = [\mathbf{1\bar{1}0}]$, $\boldsymbol{y'} = [\mathbf{\bar{1}10}]$, $\boldsymbol{z'} = [\mathbf{111}]$, $\boldsymbol{y''} = [\mathbf{11\bar{2}}]$.

I.3.b. Absorption IR

Là encore, seuls les modes optiques sont concernés. Le tenseur en question ici, est relatif au moment dipolaire électrique (dans une approche classique/moléculaire, la lumière incidente induit des dipôles électriques oscillants dans le cristal, qui irradient les faisceaux réfléchi et transmis), *i.e.* un vecteur (tenseur du premier ordre). La représentation irréductible d'un tel tenseur est du même type que celle du tenseur Raman, si bien que le mode optique de la structure zincblende est actif en IR.

II. Les alliages

Les équations ***(2.19)*** et ***(2.31)*** restent valables pour les systèmes multi-oscillateurs, comme les alliages. ε_r est alors construite en faisant une sommation sur toute la série des oscillateurs ioniques *p* dans le cristal selon,

(2.37) $\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + \sum_p S_p \omega_{T,p}^2 G(\omega)_p^{-1}$,

où ε_∞ représente la valeur moyenne des valeurs correspondantes des parents pondérée selon la proportion des parents dans l'alliage. La sommation sur *p* s'étend également aux termes $C_{F\text{-}H}$ dans l'équation ***(2.31)***, les paramètres constituants de l'équation se retrouvant alors indicés selon *p*. L'expression générale de la section efficace Raman (*TO*, *LO*) étendue à *p* oscillateurs couplés mécaniquement [*cf.* Section II.1 de **(Pagès, et al., 2004)**] devient (en omettant de facteur de Boltzmann) :

(2.38) $\left(I_{\omega_s}\right)_{LO,TO} \sim Im\left\{-(\varepsilon_0\varepsilon_r)^{-1}\left[1 + \sum_p C_{F-H,p}\omega_{T,p}^2 G(\omega)_p^{-1}\right]^2 + \sum_p C_{F-H,p}^2 \omega_{T,p}^4 Z_p^{-2} G(\omega)_p^{-1}\right\}$.

Une expression similaire, avec une notation légèrement différente, avait été obtenue plus tôt par **(Mintairov, et al., 1994)** à partir d'oscillateurs mécaniquement indépendants. De façon générale S_p (qui est liée à Z_p) et $C_{F\text{-}H,p}$ varient proportionnellement à la fraction d'oscillateur *p* dans le cristal. Autrement dit, pour simuler les formes de raies *LO* et *TO*, il suffit simplement de connaître les lois de variation des fréquences *TO* et des fractions d'oscillateurs correspondants en fonction de la composition d'alliage.

II.1 Mode *TO vs.* mode *LO*

Pour insister sur l'importance des modes *TO*, rappelons que la fréquence *TO* détectée par diffusion Raman renseigne directement sur la constante de force de rappel effective k_0^* à caractère purement mécanique. Une règle intuitive, validée par les expériences de diffusion Raman sous pression (*cf.* ***Figure-0-4*** en Introduction) est que la constante de force en question varie inversement à la longueur de liaison (ainsi l'approximation harmonique, qui veut qu'une liaison chimique se comporte comme un pur ressort, *i.e.* avec une raideur indépendante de l'étirement, n'est pas strictement valable). Cette correspondance peut être mise à profit pour sonder les environnements locaux dans un système complexe tel qu'un alliage. En substance différents environnements locaux d'une liaison chimique donnée sont susceptibles de correspondre à différentes distorsions locales de cette liaison, et devraient de ce fait produire autant de modes *TO* dans les spectres Raman et IR. Il existe une limite cependant. En effet une telle

localisation de phonons n'est observée en réalité que si les fluctuations de fréquence *TO* sont plus importantes que la dispersion du mode *TO* lui-même, selon le critère dit d'Anderson **(Cardona, et al., 1993)** – la dispersion du mode *TO* dans le cristal pur constituant dès lors une référence naturelle.

Au contraire des modes *TO*, les modes *LO* détectés par diffusion Raman et absorption IR ne sont pas indépendants. Cela est dû au fait qu'ils transportent un champ de polarisation macroscopique par l'intermédiaire duquel ils sont susceptibles de se coupler, sous réserve de l'observation d'une condition de quasi-résonance (très relâchée dans les faits – *cf.* chapitre 3). La plupart du temps la richesse du comportement vibrationnel se trouve alors quasi-totalement occultée par l'effet de couplage. Aussi, si l'on se cantonne à la symétrie *LO*, ce qui est l'usage en général avec la nouvelle génération d'échantillons élaborés sous forme de couches épitaxiées [seuls les modes *LO* sont permis dans la géométrie usuelle de rétrodiffusion sur la face de croissance, de type *(100)* en général – *cf.* ***Tableau-2-1***], le comportement vibrationnel se trouve outrageusement simplifiée et ne reflète plus toute la richesse du comportement vibrationnel telle qu'elle peut être observée en symétrie *TO*. Nous croyons que cela est à l'origine de bien des méprises dans la discussion du comportement phonons des alliages en général sur les vingt dernière années.

Compte tenu de ces éléments notre prise de position dans le groupe de Metz en ce qui concerne l'acquisition de spectres Raman, ou le réexamen des spectres Raman et IR existants dans la littérature, a été de se focaliser exclusivement sur les modes *TO*. Les modes *LO* suivent. Tous les schémas génériques de comportement vibrationnel discutés ci-après sont donc exclusivement décrits dans la symétrie *TO*, par souci de simplicité.

Le problème clé qui se pose dés lors est : '*quel est le nombre p d'oscillateurs (TO) à considérer par liaison dans un alliage* ?' La réponse à cette question n'est pas évidente en soi, et nous verrons ci-après que plusieurs types de sommations sur *p* ont été proposés, correspondants à autant de modèles phénoménologiques (MREI, à clusters, de Percolation).

II.2 La relaxation de réseau (zincblende) – les grandes lignes

Nous savons qu'il existe une relation univoque entre la constante de force effective à caractère mécanique qui fixe la fréquence du mode *TO* de centre de zone et la longueur de liaison (voir ci-avant). Sur cette base il devrait être possible en principe de déduire les grandes lignes du comportement Raman/IR (*TO*) d'un alliage à partir de la forme générale de la distri-

bution de longueurs de liaisons dans cet alliage, bien que cela puisse sembler un peu audacieux…

Comme il a été dit en introduction de ce manuscrit, il est bien connu depuis les mesures EXAFS pionnières réalisées par Mikkelsen et Boyce **(Mikkelsen, et al., 1983)** sur *InGaAs* que chaque liaison tend à garder sa longueur naturelle dans un alliage. Il ressort de ces mesures que les liaisons d'un type donné sont indiscernables à une composition d'alliage donnée, et que tout se passe *grosso modo* comme si les liaisons de l'alliage étaient plongées au sein du même continuum uniforme de type ACV. Cependant nous avons vu, toujours en introduction de ce manuscrit, que ce schéma de principe était invalidé par l'existence d'une singularité universelle au seuil de percolation de chaque liaison [révélée par les calculs *ab initio* de Bellaiche, Wei et Zunger **(Bellaiche, et al., 1996)**] dans la loi de variation de la longueur de liaison moyenne en fonction de la composition d'alliage.

Il est possible de pousser l'analyse des données EXAFS davantage en s'intéressant aux distances entre seconds voisins. Si l'on s'en tient aux données EXAFS enregistrées par **(Wu, et al., 1993)** avec $GaAs_{1-x}P_x$, à nouveau pris comme alliage de référence (comme dans l'introduction de ce mémoire), il est tout à fait remarquable que la distance entre espèces substituantes est quasi-unimodale [couvrant l'ensemble des triplets possibles (‘*As-Ga-As’*, ‘*P-Ga-As’*, ‘*P-Ga-P’*)] et invariante à une composition d'alliage donnée. Cela indique que le sous-réseau *cfc* de substitution reste régulier (non distordu) à quelque composition d'alliage que ça soit. Simplement, il se dilate ou se contracte de façon homothétique selon la loi de Vegard [***Figure-2-5(b)***] lorsque la composition d'alliage varie. Il s'ensuit que la contrainte locale due à la différence de longueurs de liaisons entre les espèces constituantes se trouve presque totalement minimisée par une distorsion sélective du réseau invariant. Il s'ensuit que la distance invariant-invariant est bien différenciée selon que l'un ou l'autre des deux substituants est situé au milieu [***Figure-2-5(a)***].

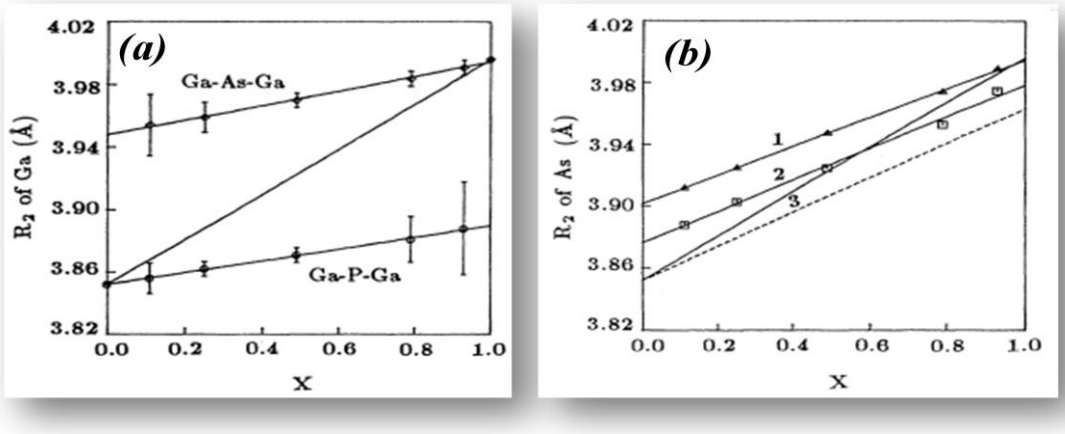


Figure-2-5 **(Wu, et al., 1993)** *Longueurs des liaisons second-voisins dans l'alliage $GaAs_xP_{1-x}$ extraites des mesures EXAFS. Ces données montrent :* ***(a)*** *deux distances invariant-invariant distinctes (Ga-Ga) : 'Ga-As-Ga' et 'Ga-P-Ga'.* ***(b)*** *une distance substituant-substituant presque uni-modale couvrant le triplet {(1)'As-Ga-As'-mesuré, (2) 'As-Ga-P'-mesuré, (pointillé) 'P-Ga-P' –évalué} et qui suit la loi de Vegard [cf.* ***(3)****comportement ACV].*

Insistons sur le fait que la tendance n'est pas fortuite, propre à $GaAs_{1-x}P_x$, elle a été observée également dans $In_{1-x}Ga_xAs$ **(Mikkelsen, et al., 1983)**, $ZnSe_{1-x}Te_x$ **(Pellicer-Porres, et al., 2004)**, et $Zn_{1-x}Be_xSe$ **(Ganguli, et al., 2010)**. La tendance est donc tout à fait générale, à tel point qu'elle a été formalisée par Balzarotti **(Balzarotti, et al., 1985)**.

Compte tenu du caractère quasi-rigide du réseau de substitution, un premier aperçu de la forme générale de la distribution de longueur de liaison, par exemple celle relative à la liaison courte *Ga-P* dans $GaAs_{1-x}P_x$, pourra être obtenu en se cantonnant à une composition donnée, par exemple la limite diluée en *P*, et en envisageant pour l'invariant (*Ga*) tous les environnements premiers voisins possibles impliquant *P* (quatre au total). La distribution de longueurs de liaison *Ga-P* ainsi obtenue par voie *ab initio* est montrée en ***Figure-2-6*** . En fait cette figure constitue le premier résultat de ce mémoire.

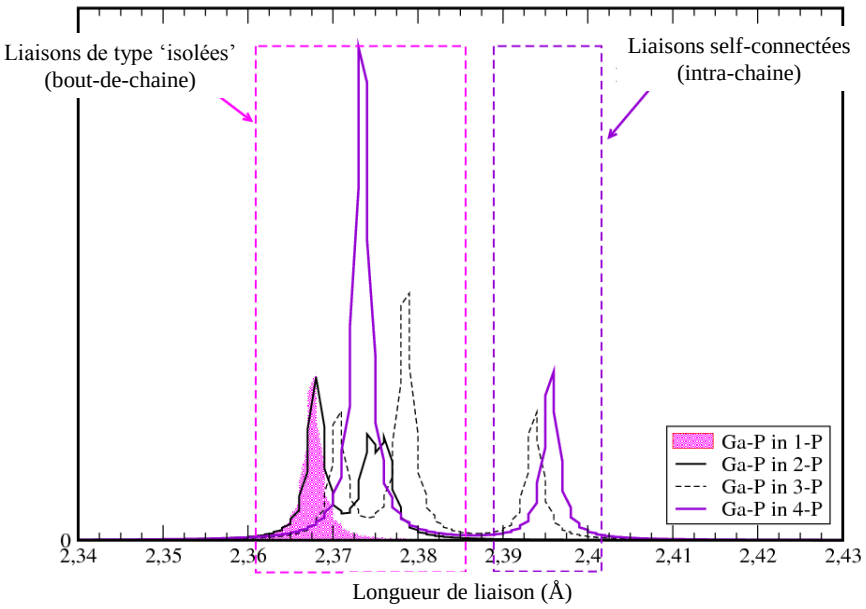


Figure-2-6 *Distribution de longueurs de liaison Ga-P obtenue par voie ab initio en envisageant pour l'invariant (Ga) tous les environnements premiers voisins possibles impliquant P (quatre au total) dans une supercellule de type GaAs comprenant 64 atomes. Il apparait que la distribution de longueurs de liaisons Ga-P est clairement bimodale*

Nous observons que la distribution de longueurs de liaisons *Ga-P* est clairement bimodale, faisant la différence, en substance, entre les liaisons *Ga-P* longues *self*-connectées au sein d'une chaine continue (*cf.* le label 'intra-chaine' dans la ***Figure-2-6***), et les liaisons *Ga-P* courtes qui demeurent isolées ou en bout de chaines (*cf.* le label 'bout-de-chaine' dans la ***Figure-2-6***). Si l'on s'intéresse aux trois motifs d'impuretés-*P* les plus symétriques parmi les 4 envisagés, *i.e.* à 1, 2 et 4 atomes P autour de *Ga*, pour plus de simplicité, le détail est le suivant. Un atome *P* isolé dans *GaAs* correspond à une longueur de liaison unique, courte (les 4 liaisons *Ga-P* sont équivalentes, du fait de la symétrie), proche de celle du parent, ce qui est réalisé au prix d'une forte distorsion locale du sous-réseau de *Ga* au voisinage de P (*cf.* courbe pleine en rose dans la ***Figure-2-6***). La paire d'atomes *P* seconds voisins fait la distinction entre les deux liaisons *Ga-P* centrales, longues [contraintes en étirement par le sous-réseau anionique mixte de substitution (*As, P*), quasi-rigide] et les 6 liaisons *Ga-P* courtes des deux bouts de la chaine (librement ajustées à la longueur de liaison *Ga-P* naturelle par la distorsion du sous-réseau cationique portant l'invariant *Ga*). Même situation dans le cas de l'environnement premiers-voisins '*tout-P'* de l'invariant *Ga*, où les 4 liaisons *Ga-P self*-connectées se trouvent plus longues que les 12 liaisons *Ga-P* périphériques (de bout-de-chaine) qui rattachent l'amas de *GaP* à la matrice de *GaAs*.

En résumé, la distribution de longueur de liaison n'est pas uni-modale dans un alliage zincblende, comme peuvent le laisser à priori penser les mesures EXAFS relatives aux distances premiers voisins, mais bel et bien à 2-mode, faisant la distinction, pour un type de liaison donné, entre liaisons *self*-connectées de cœur de chaine, et liaisons isolées ou de bout de chaine. Simplement la différence de longueur de liaison, de l'ordre de *1%* pour *Ga-P* d'après mes calculs *ab initio*, semble trop faible pour pouvoir être résolue par EXAFS. Maintenant, compte tenu de la forte sensibilité de la fréquence *TO* de cZB à l'étirement des liaisons (*cf.* ***Figure-0-4***, Introduction), peut-être peut-on espérer, en transposant l'étude à la dynamique de réseau, que la différence de longueur de liaison en question puisse être résolue dans les spectres Raman et IR? Le problème n'a jamais été posé en ces termes jusque là.

Justement, dans ce qui suit, nous passons successivement en revue les quelques modèles phénoménologiques de la littérature pour la description du comportement Raman/IR des alliages semiconducteurs ternaires usuels $AB_{1-x}C_x$ à structure zincblende, trois au total, *i.e.* le modèle MREI, le modèle à clusters et finalement notre modèle de percolation, pour savoir ce qu'il en est.

III. Plusieurs modèles (simples) de comportement phonon (Raman/IR) pour un alliage (zincblende)

Le modèle MREI, développé par Chang et Mitra **(Chang, et al., 1968)** à l'émergence des alliages semiconducteurs, *i.e.* dans le courant des années soixante, propose un comportement phonon générique du type *1-liaison* → *1-TO* pour les alliages *aléatoires*, ce qui correspond en quelque sorte à une transposition directe au niveau des spectres Raman/IR (dynamique de réseau) du comportement EXAFS (relaxation de réseau). Il est implicite dans ce cas que les spectroscopies optiques vibrationnelles 'ne font pas mieux' que les mesures EXAFS. Même chose pour le modèle contemporain dit à clusters développé par Verleur et Barker **(Verleur, et al., 1966)**, qui propose lui un comportement générique de type *1-liaison* → *4-TO*, donc surdimensionné vis-à-vis du comportement attendu [à *2-(TO/d)* par liaison]. Le contexte semble plus favorable avec le modèle de percolation qui sous-tend un comportement générique de type *1-liaison* → *2-TO*, que notre équipe s'attache à développer depuis quelques années.

Dans ce qui suit, nous donnerons une description générale du contenu de chacun de ces modèles tout en discutant l'échelle propre à laquelle ils opèrent.

III.1 Alliages aléatoires : Le modèle MREI (Chang, et al., 1968)

Traditionnellement, les alliages $AB_{1-x}C_x$ aléatoires sont tenus pour obéir au modèle MREI. Dans ce modèle les liaisons d'un type donné (*A*-*C* ou *B*-*C*) sont équivalentes à une composition d'alliage donnée *x* (c'est de ce point de vue que le modèle MREI est dit opérer à l'échelle *macroscopique*), ce qui revient à dire que le critère d'Anderson n'est jamais satisfait. Tout se passe comme si les liaisons *A*-*B* et *A*-*C* étaient toutes immergées dans le même continuum uniforme dont les propriétés physiques se trouvent moyennées localement en fonction de la composition d'alliage *x*, selon l'ACV. Dans ce cas chaque type de liaison (*A*-*C* ou *A*-*B*) contribue à un mode *TO* unique dans les spectres de vibration (Raman et IR). Le schéma de principe est donné en ***Figure-2-7***.

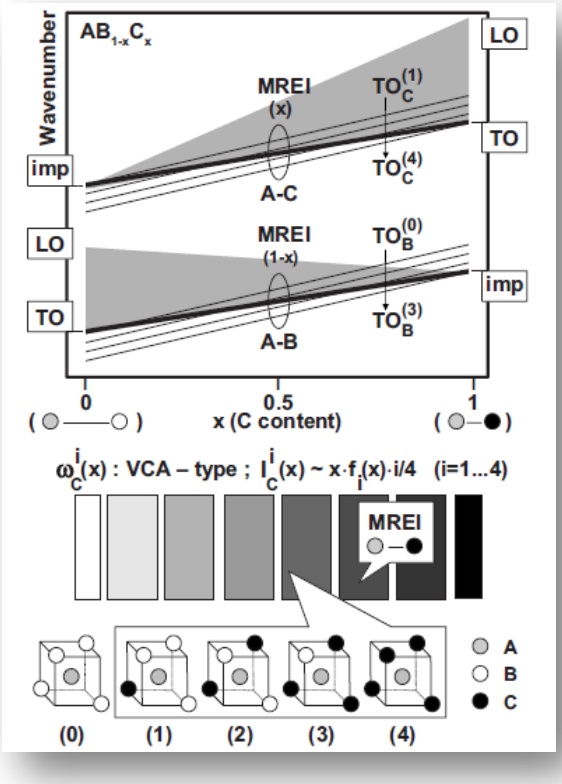


Figure-2-7 *Description de type cluster d'un alliage aléatoire $AB_{1-x}C_x$ en termes de cinq unités centrées en A et notées de (0) à (4) selon le nombre d'atomes C aux coins (panneau inférieur). Le milieu hôte de type ACV est représenté schématiquement par une échelle grisée. Le comportement correspondant du type 1-liaison→4-TO est montré dans la partie supérieure de la figure. Les formes génériques des dépendances des fréquences ω et des intensités I en fonction de x pour chaque type de cluster [exposant (i)] sont résumées au dessus du dessin du cristal en se focalisant sur la liaison courte (indice C). Les longueurs de liaisons des parents sont schématiquement indiquées à x~0 et 1. Pour une liaison donnée les fréquences TO (trais fins) sont rangées de haut en bas dans le sens d'un accroissement de la fraction de liaison courte augmente dans chaque cluster. L'intensité d'un mode TO individuel varie comme la fraction totale des liaisons en question, i.e., comme x pour A-C et (1-x) pour A-B, pondérée par la fraction $f_i(x)$ du cluster hôte dans le cristal et par celle des liaisons en question dans ce cluster. Les dépendances MREI correspondantes (ω : traits gras, I : entre parenthèses) sont aussi montrées (partie supérieure), pour comparaison. Les bandes TO-LO propres à chaque liaison sont schématiquement représentées en grisé dans le schéma supérieur.*

L'ACV se manifeste analytiquement dans l'écriture des équations du mouvement pour chaque atome. En ce qui concerne l'espèce invariante (*A*), les quatre premiers voisins (de type *B* et/ou *C*) sont remplacés par autant d'atomes virtuels $B_{1-x}C_x$ moyennés selon la composition d'alliage *x*. Les seconds voisins ne sont pas pris en compte puisque dans la limite des grandes longueurs d'onde ($q \sim 0$) chaque sous-réseau ionique [de type *A* ou (*B, C*)] est considéré comme quasi-rigide. Les déplacements relatifs, et donc les forces de rappel mécaniques, ne sont donc à considérer qu'entre atomes d'espèces différentes. En procédant de même pour *B* et *C*, pour lesquels il fait alors sens de pousser le bilan des forces aux seconds voisins (les premiers voisins étant identiques, la composition d'alliage n'apparait pas), on aboutit finalement aux équations du mouvement suivantes pour chaque atome.

$$(2.39)\quad \begin{cases} m_A \ddot{u}_A = -(1-x)F_{AB}(u_A - u_B) - xF_{AC}(u_A - u_C), \\ m_B \ddot{u}_B = -F_{AB}(u_B - u_A) - xF_{BC}(u_B - u_C), \\ m_C \ddot{u}_C = -F_{AC}(u_C - u_A) - (1-x)F_{BC}(u_C - u_B), \end{cases}$$

où u_A, u_B et u_C sont les déplacements respectifs des atomes *A*, *B* et *C*, 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)* et F_{BC} la constante de force qui décrit l'interaction entre les deux ions *B* et *C* seconds voisins (bien que C et B vibrent en phase, les amplitudes ne sont pas les mêmes, si bien qu'une force de rappel s'exerce).

La tendance MREI générale est telle que, lorsque *x* varie, chaque mode *TO* glisse régulièrement entre les fréquences limites du mode parent et du mode d'impureté, avec une intensité qui varie comme la fraction de liaisons correspondantes dans le cristal, *i. e.* comme *x* pour *A-C* et (*1-x*) pour *A-B*. La liaison courte (longue) est étirée (raccourcie) lorsqu'elle est immergée dans un cristal hôte ayant un grand (petit) paramètre du réseau, ce qui diminue (augmente) la fréquence *TO*. En cela les branches *TO A-B* et *A-C* devraient être quasi parallèles. Techniquement ce comportement est reproduit en postulant la même dépendance linéaire en fonction de la composition d'alliage (caractérisée par le même paramètre θ) pour les constantes de forces des liaisons *A-B* (F_{AB}) et *A-C* (F_{AC}) entre leurs limites parent et diluée [*cf.* équation ***(2.40)***] – le modèle MREI produit ainsi une dépendance quadratique des fréquences *TO* en fonction de *x*, selon :

$$(2.40)\quad 1 - \frac{F_{AB}}{F_{AB_0}} = 1 - \frac{F_{AC}}{F_{AC_0}} = 1 - \frac{F_{BC}}{F_{BC_0}} = \theta x \ ;$$

où $F_{AB_0}, F_{AC_0} et\ F_{BC_0}$ représentent les constantes de force à la limite $x \sim 0$. De cette manière, quatre paramètres seulement $\{F_{AB_0}, F_{AC_0}, F_{BC_0}, \theta\}$ sont nécessaires pour rendre compte de l'intégralité du comportement MREI de l'alliage, qui peuvent être déduites des quatre obser-

vables correspondant aux fréquences limites des modes *TO* des parents (*AB* et *AC*) et des modes d'impuretés (*AB : C* et *AC : B*).

En posant $u_1 = u_A - u_B$ et $u_2 = u_A - u_C$ correspondant aux déplacements relatifs des espèces cation-anion à $q \sim 0$, le système d'équations ***(2.39)*** devient :

(2.41) $\begin{cases} \ddot{u}_1 = -K_1 u_1 - K_{12} u_2 , \\ \ddot{u}_2 = -K_2 u_2 - K_{21} u_1 , \end{cases}$

où $\begin{cases} K_1 = (1-x)\frac{F_{AB}}{m_A} + \frac{F_{AB}}{m_B} + x\frac{F_{BC}}{m_B} \\ K_2 = x\frac{F_{AC}}{m_A} + \frac{F_{AC}}{m_C} + (1-x)\frac{F_{BC}}{m_C} \end{cases}$, et $\begin{cases} K_{12} = x\frac{F_{AC}}{m_A} - x\frac{F_{BC}}{m_B} \\ K_{21} = (1-x)\frac{F_{AB}}{m_A} - (1-x)\frac{F_{BC}}{m_C} \end{cases}$.

Les coefficients K_{12} et K_{21} assurent un couplage mécanique entre les oscillateurs *A-B* et *A-C*. Pour trouver les modes propres *TO* de vibration, il faut alors résoudre l'équation séculaire :

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

les paramètres $\{F_{AB_0}, F_{AC_0}, F_{BC_0}, \theta\}$ s'exprimant finalement en fonction des fréquences limites selon :

- ***x=0***

  $\omega^2 = \frac{F_{AB_0}}{\mu_{AB}} = \omega_{TO,AB}^2$;

  $\omega^2 = \frac{(F_{AC_0} + F_{BC_0})}{m_C} = \omega_{AB:C}^2$;

- ***x=1***

  $\omega^2 = \frac{F_{AC_0}(1-\theta)}{\mu_{AC}} = \omega_{TO,AC}^2$;

  $\omega^2 = \frac{(F_{AB_0} + F_{BC_0})}{m_B} = \omega_{AC:B}^2$.

À ce stade, l'approche reste basée sur des considérations d'ordre purement mécanique, si bien qu'elle ne peut concerner, dans les matériaux polaires, que les fréquences des modes *TO* (*cf.* section ***I***). **(Chang et Mitra, 1971)** ont étendu le traitement aux modes *LO* en introduisant le champ de polarisation macroscopique dans les équations du mouvement par atome. Les équations du mouvement par liaison de l'alliage $AB_{1-x}C_x$ ainsi réécrites prennent la forme ***(2.43)*** :

(2.43) $\begin{cases} \ddot{R}_1 = -K_1 R_1 - K_{12}\left(\frac{\mu_{AB}}{\mu_{AC}}\right)^2 R_2 + Z_1 E, \\ \ddot{R}_2 = -K_2 R_2 - K_{21}\left(\frac{\mu_{AC}}{\mu_{AB}}\right)^2 R_1 + Z_2 E, \\ P = Z_1 R_1 + Z_2 R_2 + \alpha_\infty E, \end{cases}$

où $R_1 = \left(\frac{\mu_{AB}}{v'}\right)^{1/2} u_1$ et $R_2 = \left(\frac{\mu_{AC}}{v'}\right)^{1/2} u_2$ sont exactement similaires à v dans l'équation ***(2.30)*** relative au cristal pur.

Dans ces équations v' désigne le volume de la cellule élémentaire (réduite à une paire d'ions), α_∞ est la polarisabilité à haute fréquence et (Z_1, Z_2) portent l'information sur les charges dynamiques des oscillateurs 1 et 2 (section ***I***), et donc sur l'écart *TO-LO* correspondant. L'annulation de la fonction diélectrique du système, caractéristique de la symétrie *LO*, conduit finalement à l'équation bicarrée suivante, dont les solutions correspondent aux fréquences des modes *LO* dans l'alliage :

$$\omega^4 - \sum_i \left(K_i + \frac{4\pi Z_i^2}{\varepsilon_\infty}\right)\omega^2 + \sum_{j\neq i}\left(\frac{K_iK_j - K_{ij}K_{ji}}{2} + K_i\frac{4\pi Z_j^2}{\varepsilon_\infty} - K_{ij}\left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2}\frac{4\pi Z_iZ_j}{\varepsilon_\infty}\right) = 0. \quad (2.44)$$

Du fait de l'ACV aucune singularité n'est attendue, à quelque composition d'alliage que ce soit, qu'il s'agisse de la fréquence des modes (*TO, LO*) ou de leur intensité. On retiendra que chaque branche *TO* est définie par la donnée des fréquences *TO* limites correspondant au mode d'impureté et au mode parent, et que l'intensité d'un mode Raman (*TO, LO*), aussi bien que l'écart *TO-LO*, varient quasi-proportionnellement à la fraction de liaisons correspondantes dans l'alliage.

Confrontée à l'expérience, le modèle *MREI-ACV* de comportement générique *1-liaison → 1-TO* se décline en trois sous-types **(Mascarenhas, et al., 2002)**: *(i) 1-liaison → 1-TO* pur (*InGaAs*), avec deux modes *A-B* et *A-C* distincts, lorsque les fréquences *TO* des parents sont bien séparées, *(ii) 2-liaison → 1-TO* (*ZnTeSe*), avec un seul mode *TO* mixte (*A-B, A-C*) d'intensité fixe glissant entre les fréquences des parents lorsque la composition d'alliage varie, et enfin, de façon exceptionnelle, *(iii) 2-TO* modifié (*InGaP*), avec deux modes mixtes (*A-B, A-C*), l'un dominant de type 'parent' et l'autre mineur de type 'impureté' **(Jusserand, et al., 1984)**. Les alliages représentatifs dans chaque cas sont désignés entre parenthèses ci-avant, les comportements vibrationnels (à $q \sim 0$) de ces systèmes sont représentés de façon schématique en ***Figure-2-8***, pour fixer les idées.

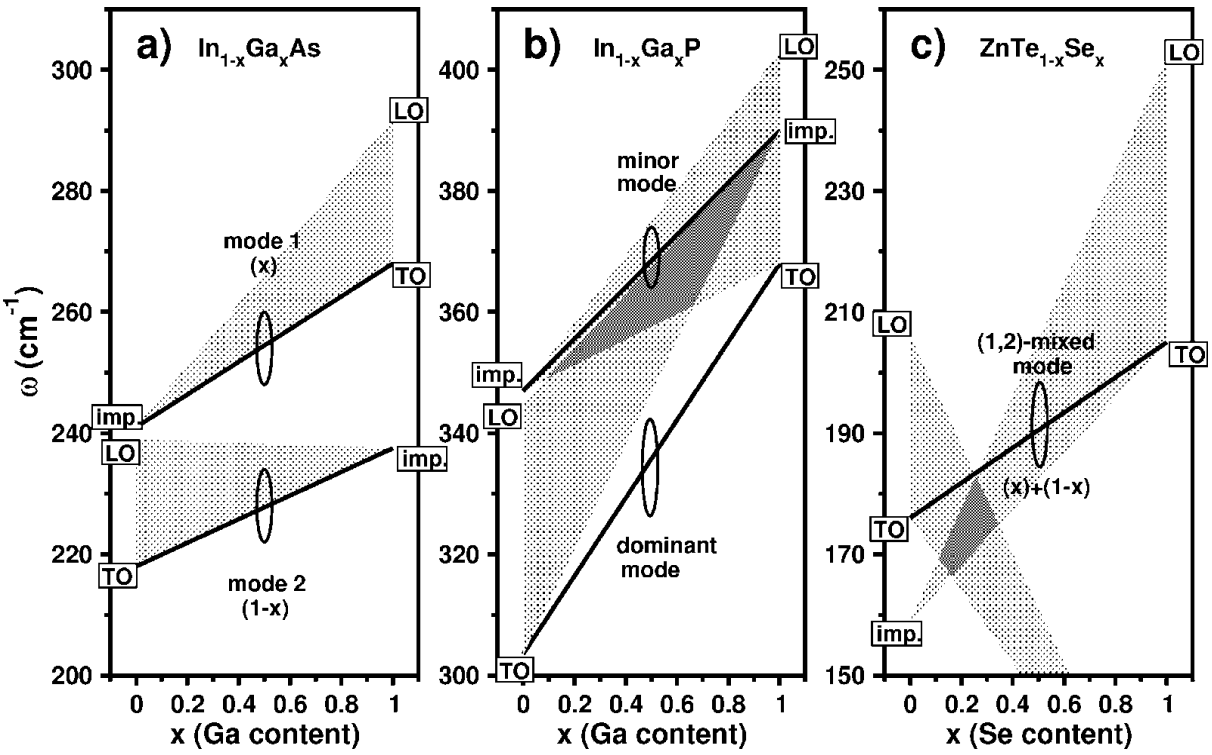


Figure-2-8 *Schémas simplifiés des comportements 1-liaison→1-TO de type MREI-ACV (trais épais) pour* ***(a)*** *InGaAs,* ***(b)*** *InGaP et* ***(c)*** *ZnTeSe. L'intensité de chaque mode TO varie selon la fraction de liaison correspondante comme spécifié entre crochets (Lorsque celle là est connue). Les positions des modes d'impureté pour InGaAs, InGaP et ZnTeSe sont tirées des references* **(Groenen, et al., 1998)**, **(Kato, et al., 1988)** *et* **(Genzel, et al., 1974)** *respectivement.*

Critique :

Cependant, après un réexamen attentif de la littérature, nous avons pu constater que même les systèmes MREI modèles (*InGaAs, GaInP, ZnSeTe*) ne montrent pas en fait les comportements vibrationnels types qu'ils sont censés représenter. Par exemples les spectres Raman *TO* enregistrés par Groenen et al **(Groenen, et al., 1998)** montrent trois modes *TO* dans *InGaAs* et non pas deux. Aussi, il y a deux résonnances *TO* dans les spectres de réflectivité IR enregistrés avec *ZnTeSe* par **(Burlakov, et al., 1985)** au lieu d'une seule. Enfin les calculs phonons ab initio réalisés par Zhang et al **(Zhang, et al., 1995)** avec *InGaP* montrent que le mode *TO* haute fréquence est un mode *Ga-P* pur et non pas un mode mixte (*Ga-P* + *In-P*).

III.2 Alliages présumés non aléatoires : Le modèle à clusters (Verleur et Barker, 1966)

En fait, une classe de comportement phonon supplémentaire est nécessaire, pour regrouper ces alliages rares, présumés *non aléatoires*, qui présentent plus d'un mode *TO* par

liaison dans leurs spectres de vibration, et qui, par là, sortent du cadre du modèle *MREI*. L'alliage zincblende le plus représentatif de cette classe annexe est $GaAs_{1-x}P_x$. Les deux séries pionnières de spectres de réflectivité IR réalisés avec cet alliage, quasiment en même temps, par VB d'une part **(Verleur et Barker, 1966)** et par Chen, Shockley et Pearson (CSP) d'autre part **(Chen, et al., 1966)**, montrent deux résonances bien résolues pour la liaison la plus courte, *i.e.*, *Ga-P*, espacées d'environ $20\ cm^{-1}$ (*cf.* ***Figure-0-5*** Introduction). Même chose pour la liaison *Cd-S* dans $CdS_{1-x}Se_x$ qui cristallise dans la structure cristalline voisine de type wurtzite **(Verleur et Barker, 1967)**.

La structure fine observée dans les spectres IR de $GaAs_{1-x}P_x$ par *VB*, les a poussés à introduire un modèle d'isodéplacement plus sophistiqué que le modèle *MREI*. En fait, pour rendre compte de cette structure fine, VB en viennent à distinguer les constantes de forces d'une même liaison chimique (*Ga-P* ou *Ga-As*) selon le tétraèdre centré en *Ga* dans lequel elle est placée. Cela revient à admettre que le critère d'Anderson est satisfait à l'échelle des environnements premiers voisins (*3D*). Il y a cinq tétraèdres possibles de ce type dans un cristal zincblende, quatre par liaison chimique, désignés par les chiffres romains *I* à *V* dans la ***Figure-2-9*****,** dans le sens du nombre croissant d'atomes P aux sommets.

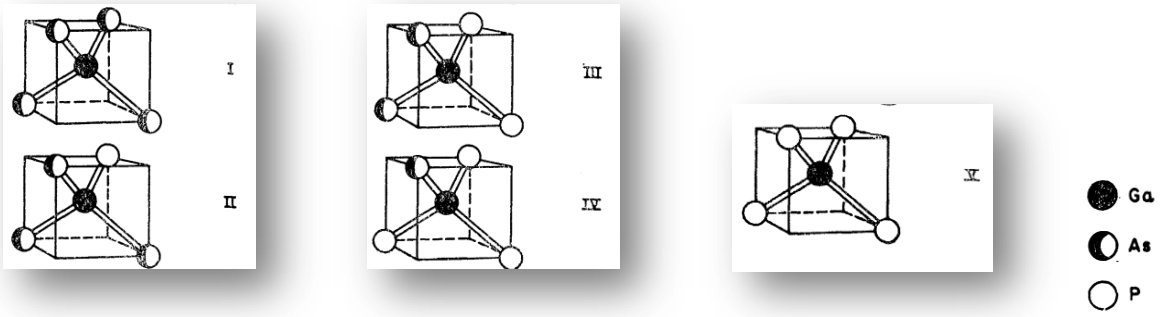


Figure-2-9 *Unités de base correspondants aux différents arrangements premiers voisins possibles des ions As ou P autour du Ga au centre dans l'alliage zincblende GaAsP.*

Devant les équations du mouvement par atome, VB poussent le bilan des forces jusqu'au cluster voisin, si bien qu'en plus des forces de rappel *Ga-P* et *Ga-As* intra-cluster, sont prises en compte les forces premiers-voisins de même type mais inter-cluster (différentes des premières) et également les forces de rappel second-voisins de type *Ga-Ga*, *As-As*, *P-P* et *As-P* (où les atomes de chaque liaison appartiennent à des clusters différents). Un schéma de principe résumant les interactions à prendre en compte, donné par VB, est reproduit en ***Figure-2-10*** **.**

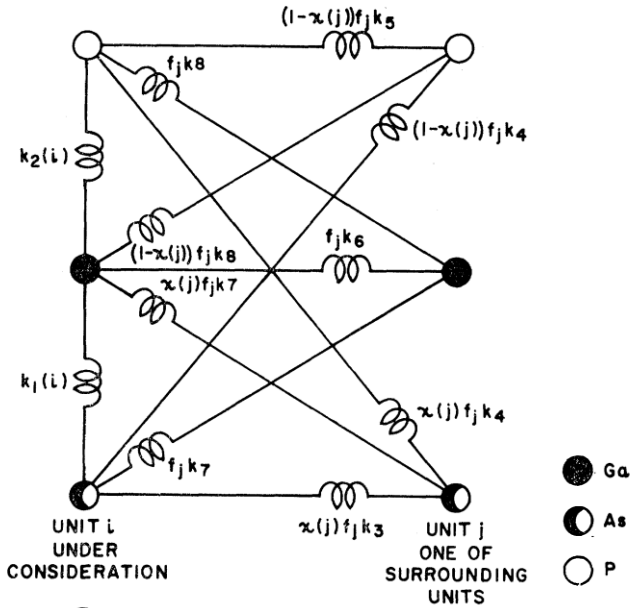


Figure-2-10 **(Verleur, et al., 1966)** *Diagramme schématique des forces que subissent les ions au sein d'un cluster donné (i) de type VB. La force que subit un ion est le résultat d'une pondération de la probabilité de présence des liaisons dans lesquelles il est impliqué, (pour plus de détails cf. texte). À noter que des forces de rappel existent entre atomes de même type, du moment que ceux-ci appartiennent à des clusters de natures différentes.*

Au total, il résulte qu'il n'y a pas moins de quatorze constantes de forces (toutes ajustables). En fait, l'interaction inter-cluster est requise pour rendre les équations du mouvement par atome explicitement dépendantes des fractions des différents clusters parents dans le cristal, dénotées par $\boldsymbol{f_i(x)}$ selon la terminologie introduite par VB (où *i = I à V*). Ceci est important en vue d'une possible discussion d'une sur – ou sous- représentation d'un type donné de clusters dans l'alliage, par rapport à la population de référence dans le cas aléatoire. Les expressions $\boldsymbol{f_i(x)}$ et la manière dont elles sont établies, sont brièvement rappelées ci-après**.** À noter que l'existence d'une force de rappel entre atomes de même type appartenant à des clusters adjacents n'a de sens que si ces atomes ne vibrent pas avec la même amplitude (la phase étant la même). VB sont donc amenés à distinguer cinq sous-réseaux rigides *cfc* par invariant (*Ga*) et quatre par atome de substitution (*As, P*), en fait un sous-réseau par espèce atomique et par cluster. En d'autres termes VB considèrent l'isodéplacement d'atomes identiques dans chaque type de cluster premiers-voisins.

Finalement, ce type d'approche aboutit à cinq équations du mouvement dépendantes de $\boldsymbol{f_i(x)}$ par atome invariant (*Ga*), et à quatre équations de même type pour chacune des espèces de substitution (*As, P*), *i.e.*, une par type de cluster acceuillant chaque espèce. Ainsi, par

exemple, l'équation du mouvement relative à l'invariant (*Ga*) relevant du cluster *i* (*i = I à V*) prend la forme générale suivante (en utilisant la notation de VB) :

(2.45) $\omega^2 M_{Ga} u_{Ga}(i) = F_1 + F_2 + F_3 - [x(i)e_{As} + y(i)e_P]E_l$,

où sont prises en compte les forces de rappel mécaniques $k_1(i)$ et $k_2(i)$ premiers-voisins intra-clusters (*i*):

(2.46) $F_1 = x(i)k_1(i)[u_{Ga}(i) - u_{As}(i)] + y(i)k_2(i)[u_{Ga}(i) - u_P(i)]$,

les forces de rappel mécaniques $k_7(i)$ et $k_8(i)$ premiers-voisins de même type mais inter-clusters adjacents *(i-j)*:

(2.47) $F_3 = \sum_{j=1}^{5} f_j\left[k_7 x(j)[u_{Ga}(i) - u_{As}(j)] + k_8 y(j)[u_{Ga}(i) - u_P(j)]\right]$.

les forces de rappel mécanique $k_6(i)$ second-voisins (donc inter-cluster *i-j*):

(2.48) $F_2 = k_6 \sum_{j=1}^{5} f_j[u_{Ga}(i) - u_{Ga}(j)]$,

en même temps que le terme coulombien classique intra-clusters (*i*) impliquant les charges des liaisons *Ga-As* (e_{As}) et *Ga-P* (e_P) à hauteur des fractions de liaisons correspondants, *i.e.* $x(i)$ et $y(i) = 1 - x(i)$ respectivement.

Dans les équations du mouvement par atome, l'ACV est explicite à deux niveaux : à l'échelle du cluster lui-même en premier lieu, puisque le cluster adjacent est moyenné sur tous les types de clusters possibles selon leur fraction $\boldsymbol{f_i(x)}$ dans le cristal, et en second lieu à l'échelle atomique, puisque chaque atome de substitution dans chaque cluster (le cluster considéré, et aussi le cluster 'moyen' adjacent) est un atome virtuel moyen composé de *As* et *P* à proportion de leur représentation dans le cluster. Ceci revient à concevoir que les clusters d'un type donné sont tous équivalents dans le cristal, plongé dans le même continuum uniforme de type ACV. Un schéma de principe est montré en ***Figure-2-7/bas***. Le milieu hôte pour les oscillateurs élémentaires identifiés dans les modèles MREI (la liaison chimique elle-même) et à Clusters (la liaison chimique dans un environnement premiers voisins tridimensionnel) reste donc le même : le continuum uniforme de type ACV.

Au final le modèle à cluster est un modèle basé sur l'ACV qui opère à l'échelle microscopique (les différences de premiers voisins autour de A sont jugées suffisantes pour satisfaire au critère d'Anderson de localisation de phonons). À noter que les constantes de force des liaisons ne sont pas dépendantes de la composition d'alliage *x* dans le modèle à cluster. Les lois de variation des fréquences *TO* en fonction de *x* découlent directement du changement de nature de cluster adjacent moyen lorsque la composition de l'alliage évolue.

En résumé, le modèle à cluster propose un éclatement de chaque branche *TO* individuelle de type MREI en quatre sous-branches distinctes (*cf.* traits fins, ***Figure-2-7/haut***), *i.e.*, une pour chaque type de cluster, chacune étant définie par ses fréquences limites aux deux extrémités du domaine de composition, correspondant au cluster considéré plongé dans chacun des matériaux parents. Ces branchent restent quasi-parallèles sur toute la gamme de composition, en suivant le même argument que celui déjà mis en avant pour le modèle MREI. Une règle contre-intuitive, mais soutenue par des calculs *ab initio* ultérieurs, réalisés par Silverman et Zunger **(Silverman, et al., 1995)** sur *GaInP*, et qui est conforme à nos propres résultats *ab initio* présentés en ***Figure-2-6*** pour *GaAsP*, est que les liaisons sont plus longues (courtes) dans les environnements riches de l'espèce la plus courte (longue). Il s'ensuit que dans un diagramme reportant la fréquence en fonction de *x*, les quatre branches *TO* par liaison devraient être rangées du bas vers le haut dans le sens de la fraction décroissante de la liaison courte dans chaque cluster (*cf.* flèches verticales ***Figure-2-7/haut***). Il faut noter cependant que cet ordre 'idéal' n'est pas strictement respecté pour la partie *Ga-P* du schéma de cluster relatif à *GaAsP* tel qu'il est reproduit de l'article **(Verleur et Barker, 1966)** en ***Figure-2-11/a*** – alors que l'ordre est bien respecté dans la gamme spectrale *Cd-S* du schéma de cluster relatif à *CdSSe* montré en ***Figure-2-11/b*** extraite de la référence **(Verleur et Barker, 1967)**]. Par ailleurs l'intensité de chaque mode Raman (*TO*) varie comme la fraction totale de liaisons chimiques relatives à ce mode dans le cristal, *i.e.*, selon *x* pour *A-C* et *1-x* pour *A-B*, pondérée par, à la fois, la fraction de cluster considéré dans le cristal [$f_i(x)$], et la fraction de la liaison chimique considérée dans ce cluster (*e.g.* ¼ pour la liaison *Ga-P* dans le cluster *II*).

Du fait de l'ACV, et comme pour le modèle MREI, aucune singularité n'est attendue dans le cadre du modèle à clusters pour quelque propriété physique que ça soit (fréquence *TO*, intensité *TO*) lorsque la composition d'alliage *x* varie. Au final, quatre paires de fréquences sont requises par liaison pour se figurer le comportement d'ensemble, *i.e.*, une paire par cluster. La fréquence du mode *TO* parent étant généralement bien connue, le jeu de paramètres se réduit en fait à 7 paires. Le contenu du comportement *TO* associé au modèle à clusters est schématiquement représenté en ***Figure-2-7***.

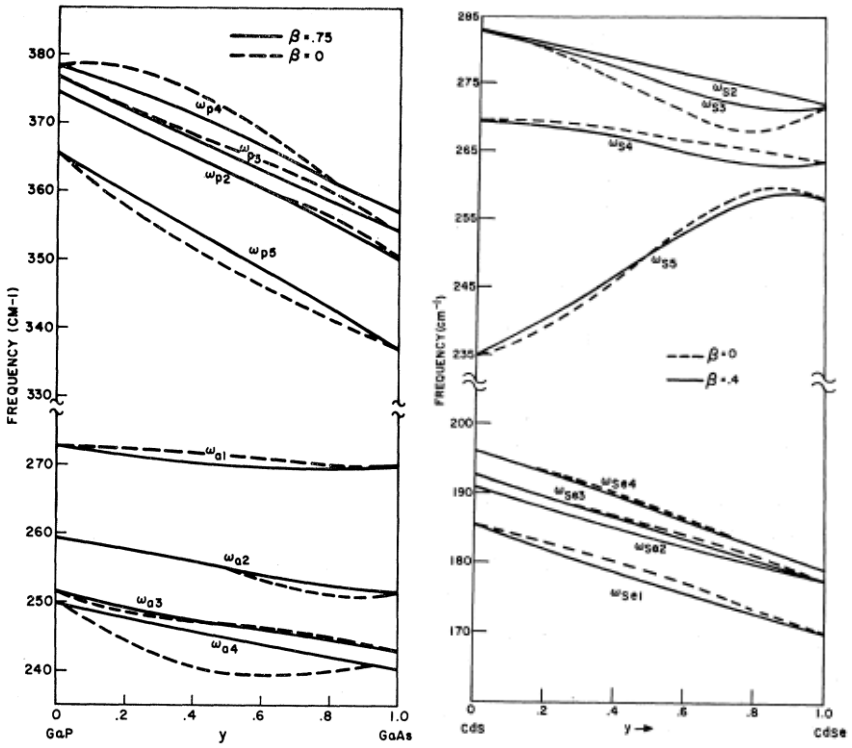


Figure-2-11 *Fréquences TO en fonction de la composition d'alliage déduites du modèle à clusters de VB par ajustement des spectres de réflectivité IR de $GaAs_{1-x}P_X$* **(Verleur et Barker, 1966)** *et $CdS_{1-y}Se_y$* **(Verleur et Barker, 1967)** *pour deux valeurs du paramètre d'ordre β : la valeur idéal correspondant à une substitution aléatoire (β=0) et la valeur mesurée).Pour chaque fréquence, le premier indice indique le type de substituant, et le second le nombre d'atomes de ce type dans le cluster considéré.*

Venons-en maintenant à l'expression des $f_i(x, \beta)$. Nous détaillons ci-après la procédure de calcul de $f_1(x)$, correspondant à la fraction de clusters centrés en *Ga* à quatre premiers voisins *P*. Le calcul des autres fractions de clusters est réalisé dans le même esprit.

De façon génerale $f_1(x)$s'écrit :

(2.49) $f_1 = xP_{pp}P_{ppp}P_{pppp}$,

où P_{pp} , $P_{ppp} et\ P_{pppp}$ (l'indice p étant relatif au *P*), sont respectivement les probabilités de trouver un atome *P* a côté d'un autre *P*, un troisième *P* près des deux premiers et un quatrième *P* pour compléter le cluster, x désignant la probabilité que le site de départ soit occupé par un atome *P*.

Dans l'expression de P_{PP}, VB introduisent un paramètre β selon :

(2.50) $P_{PP} = x + \beta(1 - x)$,

où β compris entre *0* et *1* indique une tendance croissante de *P* à se ségréger lorsque la fraction de *As* augmente dans l'alliage. Les valeurs extrêmes de β correspondent à une substitution *As* ↔ *P* parfaitement aléatoire ($\beta = 0$) et à une situation de ségrégation locale totale des liaisons *Ga-P* et *Ga-As* ($\beta = 1$). Ainsi défini, β représente un paramètre d'ordre à courte distance. C'est grâce à son introduction que VB réussissent à justifier l'existence de deux pics par liaison dans les spectres de réflectivité IR, alors que théoriquement quatre sont attendus à chaque composition d'alliage dans le cadre de leur modèle. Dès lors l'enjeu pour VB est de trouver la valeur unique de β qui permettra un ajustement satisfaisant des spectres de réflectivité IR sur l'ensemble de la gamme de composition. En effet, c'est à ce prix seulement que β pourra être tenu pour représentatif d'une propriété intrinsèque de l'alliage.

La tendance à la ségrégation du *P*, matérialisée par ***(2.50)*** n'est concevable que si dans le même temps, *As* présente le même comportement. Il est donc nécessaire d'introduire un paramètre *β'*, similaire à β, qui permette d'exprimer P_{aa} selon :

(2.51) $P_{aa} = (1 - x) + \beta' x$.

Bien évidemment une relation existe entre β et *β'* que l'on établit en écrivant sous les deux formes possibles la probabilité de trouver un substituant d'un type donné à coté du substituant de l'autre type. Cette probabilité s'écrit indifféremment xP_{pa} ou $(1 - x)\,P_{ap}$ selon que l'on prenne *P* ou *As* comme site de départ, respectivement, avec $P_{pa} = 1 - P_{pp}$ et $P_{ap} = 1 - P_{aa}$. L'égalité des deux formes amène finalement $\beta = \beta'$.

Il reste maintenant à exprimer P_{ppp} et P_{pppp} de $f_1(x)$ en fonction de P_{pp}, qui lui-même a déjà été exprimé en fonction de β. Pour obtenir P_{ppp} il suffit de considérer une substitution mixte à trois sites, par exemple *2-P* et *1-As* et d'égaler les probabilités d'existence indépendamment de la position de *As*. Si l'on considère successivement *As* en dernière et seconde position, par exemple, il vient simplement :

(2.52) $xP_{pp}P_{ppa} = xP_{pa}P_{pap}$;

avec $P_{ppa} = 1 - P_{ppp}$ et $P_{pap} = P_p = x$ (la coexistence de substituants différents est tenue pour annuler la tendance à la ségrégation dans la vision de VB). Il vient donc :

(2.53) $P_{ppp} = 1 - x\left[\frac{1-P_{pp}}{P_{pp}}\right]$.

Le même raisonnement peut être mené pour P_{pppp}, en considérant un environnement mixte à quatre atomes cette fois, par exemple *3-P + 1-As*. En plaçant *As* successivement en dernière et seconde position, par exemple, puis en égalant les probabilités, il vient :

(2.54) $xP_{pp}P_{ppp}P_{pppa} = xP_{pa}P_{pap}P_{papp}$;

avec, $P_{pppa} = 1 - P_{pppp}$, $P_{pap} = P_p = x$ $P_{papp} = P_{pp}$,

d'où :

(2.55) $P_{pppp} = \frac{P_{pp} - x + P_{pp}^2}{P_{pp} - y(1 - P_{pp})}$.

Finalement, il vient :

(2.56) $f_1(x, \beta) = x(P_{pp} - x + xP_{pp}^2)$.

De la même manière, on obtient :

(2.57) $$\begin{cases} f_2(x, \beta) = 4x^2 P_{pp}(1 - P_{pp}), \\ f_3(x, \beta) = 6x^2 (1 - P_{pp})^2, \\ f_4(x, \beta) = 4(1 - x)^2 P_{aa}(1 - P_{aa}), \\ f_5(x, \beta) = (1 - x)(P_{aa} - 1 + x + (1 - x)P_{aa}^2). \end{cases}$$

Bien évidemment, au final les f_i doivent satisfaire les règles de conservation suivantes, portant sur le nombre total de clusters et sur le nombre de substituants d'un type donné (P) dans un volume donné (unité) du cristal :

(2.58) $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 = 1$ (cluster),

(2.59) $f_1 + 3/4 f_2 + 1/4 f_3 + 1/4 f_4 = 1$ (P).

Les fractions de clusters $f_i(x, \beta)$ pour différentes valeurs de β sont représentées en ***Figure-2-12.***

Les valeurs de β qui conduisent au meilleur ajustement des spectres de réflectivité IR de *GaAsP* et *CdSSe* sont très élevées, *i.e.* $\beta = 0{,}75$ et *0,40* respectivement. Elles semblent indiquer que *GaAsP* et *CdSSe* sont intrinsèquement des systèmes non aléatoires. Depuis lors, sur la base du modèle à clusters-ACV, le comportement *1-liaison→multi-TO* dans les spectres de vibration d'un alliage est habituellement tenu comme anormal, le signe d'une substitution non-aléatoire très prononcée.

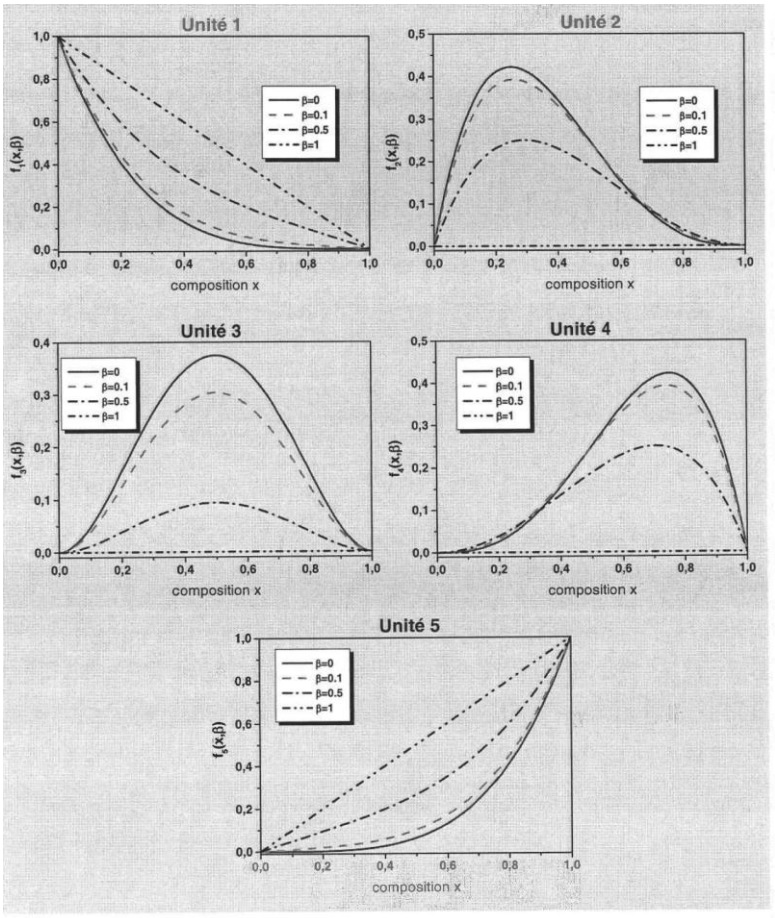


Figure-2-12 *Proportion des clusters I à V représentés sur la* ***Figure-2-9*** *en fonction de la composition x de l'alliage* $AB_{1-x}C_x$ *pour des paramètres d'ordre* β *de 0 ; 0,1 ; 0,5 et 1.*

Critique :

Dans les faits, le modèle à clusters s'avère problématique à plus d'un titre. En dehors du fait qu'il fasse – comme le modèle MREI d'ailleurs – l'impasse sur les singularités universelles relatives aux longueurs de liaisons moyennes au passage de leurs seuils de percolation, et que, par ailleurs, il semble franchement surdimensionné pour rendre compte du simple comportement à 2 modes (*TO*) par liaison observé dans les spectres IR, et qu'enfin il faille un nombre de paramètres considérable (prohibitif ?) pour ajuster les spectres de vibration, le modèle à clusters se heurte à deux problèmes principaux. Le premier est d'ordre théorique : il nous semble aphysique pour un modèle phénoménologique, de ce fait opérant à 1 dimension, d'identifier des oscillateurs élémentaires à dimension 3 (les quatre clusters premiers-voisins par liaisons). En particulier il est clair qu'une liaison donnée au sein d'un cluster donné est en général porteuse de plus d'une fréquence *TO* de vibration, contrairement à ce que prévoit le modèle. Le second est d'ordre pratique : en dépit du nombre élevé de paramètres, l'ajustement

satisfaisant des spectres de réflectivité de *GaAsP* n'a pu être réalisé qu'au prix de l'hypothèse d'une très forte déviation par rapport à la substitution aléatoire (correspondant au chiffre 3 sur une échelle de 0 à 4, avec 0 représentant la substitution parfaitement aléatoire, et 4 la ségrégation totale des cristaux *GaP* et *GaAs*). Pourtant *GaAsP* est bien connu pour être un alliage parfaitement aléatoire dans la litérature, conformément à ce que laisse espérer son statut d'alliage 'idéal'.

III.3 Modèle de percolation (Pagès, et al., 2002-2008)

Le modèle phénoménologique de percolation a originellement été conçu dans le cadre de la thèse de Messieurs M. Ajjoun [**(Ajjoun, 2003)** symétrie *TO*, Dir. O. Pagès) et T. Tite [**(Tite, 2004),** extension à la symétrie *LO*, Dir. O. Pagès] pour rendre compte du comportement Raman déroutant des alliages à chalcogénures de (*Zn, Be*). Ces systèmes ont ouvert, à l'orée des années 2000, la classe extrêmement attrayante des alliages impliquant des éléments de la première rangée du tableau périodique en substitution (*Ne, B, N, O*). Ces éléments possèdent de faible rayon de covalence, et, de ce fait, sont associés à de faibles longueurs de liaison, ce qui va généralement de pair avec une constante de force élevée. Dans la pratique, cependant, parmi ces alliages prospectifs, il s'avère que les chalcogénures de (*Zn, Be*), *i.e*. $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $Zn_{1-x}Be_xTe$, constituent les seules exceptions à la ségrégation de phase qui advient en général dès les plus faibles incorporations de l'élément de la première rangée ($x \sim 2\%$ dans $GaAs_{1-x}N_x$ et $Ga_{1-x}B_xN$). En fait, les deux alliages peuvent être élaborés sur la base d'une substitution *Zn* ↔ *Be* parfaitement aléatoire sur toute la gamme de composition.

Il se trouve que dans les chalcogénures de (*Zn, Be*) le contraste naturel des constantes de forces, reposant sur le contraste des longueurs de liaison (déjà considérable, *i.e*. de l'ordre de *9 %*), est encore exacerbé par le fait que les liaisons à base de *Be* possèdent un caractère covalent marqué, de type *III-V*, qui les éloigne de leur famille naturelle de rattachement, celle des *II-VI*, tenus pour être fortement ioniques. Il apparaît clairement d'après la corrélation montrée dans la ***Figure-0-1*** de l'introduction que les chalcogénures de (*Zn, Be*) peuvent être vus comme des alliages interclasses *II-VI / III-V* du point de vue de leurs propriétés mécaniques, les seuls qui existent à notre connaissance.

Au final les chalcogénures de (*Zn, Be*) présentent donc un contraste de constante de force exceptionnellement élevé, au double titre de la différence de longueur des liaisons et de leur différence d'ionicité. Cela les prédispose naturellement à être des systèmes modèles pour l'étude de la nature du comportement vibrationnel des alliages en général. On peut s'attendre

en effet à ce que dans ces systèmes les comportements vibrationnels soient exacerbés. En outre les gammes de vibration des liaisons courte/rigide à base de *Be* (~ *400* cm^{-1}) et longue/molle à base de *Zn* (~ *200* cm^{-1}) sont bien distinctes, ce qui permet une analyse fine des effets.

Précisément les spectres Raman des chalcogénures de (*Zn, Be*) ont montré un comportement de la liaison courte, à base de *Be,* à deux modes *TO*. Un tel comportement est apparu tout d'abord très déconcertant, en cela qu'il ne pouvait être expliqué ni dans le cadre du modèle MREI (où un seul mode *TO* est attendu pour la liaison) ni dans celui du modèle à clusters (où chaque liaison devrait présenter quatre modes *TO* distincts dans le cas d'une substitution aléatoire). Il a donc fallu élaborer un modèle spécifique, appelé modèle de percolation, dont les grandes lignes sont rappelées ci-après.

Le modèle s'est attaché à expliquer les attributs majeurs du comportement Raman, concernant les lois de variation de l'intensité (monotone pour chaque mode *TO,* proportionnelle à la fraction de l'une ou l'autre des espèces en substitution) et de la fréquence des modes *TO* (présence d'une singularité remarquable à l'un ou l'autre des seuils de percolation des deux liaisons) en fonction de la composition d'alliage, à partir d'une image simple. Nous verrons que celle-ci diffère considérablement de celles véhiculées par les modèles MREI et à clusters. Elle conduit de ce fait à un véritable changement de paradigme, de l'ACV (modèles MREI et à clusters, opérant aux échelles macroscopique et microscopique, respectivement) vers une discussion des effets sur la base d'un concept simple de percolation (modèle de percolation, opérant à l'échelle intermédiaire du mésoscopique), totalement inédit dans ce registre.

Par définition, les phonons décrivent un comportement vibrationnel *collectif* du réseau, si bien que l'on ne pourra pas faire l'impasse sur une description moyennée du désordre d'alliage. Dans les schémas du MREI et de VB, on trouve la description moyennée à travers la représentation ACV du cristal. Par ailleurs, la dynamique de réseau est une propriété locale en cela qu'elle repose avant tout sur la constante de force des liaisons chimiques. La question qui se pose, dés lors, est : '*comment concilier au sein d'une même représentation cette dualité collectif/local de la dynamique de réseau ?!*'.

Dans l'approche MREI (échelle macroscopique) le caractère local de la constante de force des liaisons est ignoré, seul le caractère collectif des phonons est pris en compte. Dans le modèle à clusters de VB (échelle microscopique) le caractère local est bien pris en compte à travers une approche de type moléculaire. Cependant, nous avons déjà dit que l'application

de la méthode sur le plan pratique, conduit à une aberration (les alliages étudiés sont identifiés comme fortement ségrégés localement, alors qu'ils apparaissent parfaitement aléatoires lorsqu'ils sont étudiés par des techniques non vibrationnelles), et que sur le plan conceptuel, le modèle à clusters semble tout simplement aphysique. Qu'en est-il de la dualité 'collectif/local' des phonons dans le cadre du modèle de percolation ?

III.3.a Présentation du modèle

Dans le modèle de percolation, chaque branche MREI de type *1-liaison → 1-TO* se trouve divisée en deux sous-branches symétriques. Si l'on se focalise sur la double-branche relative à la liaison courte-rigide à base de *Be dans ZnBeSe*, qui présente les effets les plus prononcés, les deux sous-branches *TO* par liaison possèdent les caractéristiques Raman suivantes :

- ***Intensité des modes TO : Identification des oscillateurs élémentaires***

Sans surprise, l'intensité du signal Raman *TO* total relatif à la liaison à base de *Be*, *i.e.* intégré sur les deux sous-branches *TO*, varie proportionnellement à la fraction de *Be (x)* dans l'alliage, conformément au modèle MREI. Si l'on s'intéresse maintenant à l'intensité relative des deux modes au sein de la double branche, on note dans les spectres Raman que le mode haute fréquence est dominant aux faibles incorporations de *Be*, et mineur aux fortes incorporations de *Be*, les deux modes *TO* étant d'intensité sensiblement égales à la stœchiométrie ($x \sim 0.5$). Plus précisément un bon ajustement des spectres Raman *TO* sur toute la gamme de composition est obtenu en partageant la force d'oscillateur de type *Be-Se* disponible à la composition *x*, proportionnelle à *x* selon le modèle MREI, à hauteur de *x* et *1-x* pour les composantes *TO* à basse et haute fréquence, respectivement.

Cette loi de variation permet d'identifier la nature des oscillateurs élémentaires associés à chacune des deux sous-branches *TO*. Par souci de cohérence avec notre approche phénoménologique à $q \sim 0$, il nous faut définir les oscillateurs en question à une dimension dans le cadre de l'ACL et non pas à trois dimensions comme dans le modèle à clusters. En fait le jeu d'intensité au sein de la double-branche *TO* de la liaison *Be-Se* indique que les spectres Raman de l'alliage modèle $Zn_{1-x}Be_xSe$ distinguent entre les deux environnements premiers-voisins de type ACL de la liaison *Be-Se*. Les deux oscillateurs élémentaires en question sont schématiquement représentés en face des sous-branches correspondantes dans le schéma de principe reporté en ***Figure-2-13 haut*** (*cf.* coté droit de la figure). Par exemple, la probabilité qu'une liaison *Be-Se* (représentée à hauteur de la fraction *x* dans l'alliage) possède un envi-

ronnement premiers-voisins ACL de type *Be-Se (Zn-Se*) est *x* (resp. *1-x*) dans le cas d'une substitution aléatoire, si bien que l'intensité du mode *TO* associé varie selon x^2 [resp. $x \cdot (1-x)$].

- ***Fréquence des modes TO – identification de l'environnement des oscillateurs élémentaires***

Une fois les oscillateurs élémentaires identifiés, la loi de variation de leur fréquence en fonction de la composition d'alliage est discutée en les imaginant plongés dans un environnement moyen, qu'il faut définir au vu des résultats expérimentaux. Dans le cas des modèles MREI et à Clusters, les oscillateurs élémentaires sont tenus pour être plongés dans le même continuum uniforme de type ACV, comme nous l'avons déjà dit. Cet environnement produit par construction une variation monotone de la fréquence *TO* en fonction de la composition d'alliage, sans aucune singularité (*cf.* schéma de principe MREI/Clusters en ***Figure-2-7***). Il se trouve que ce n'est pas le comportement observé pour la liaison *Be-Se*, ce qui invite à revoir la nature de l'environnement moyen des oscillateurs élémentaires.

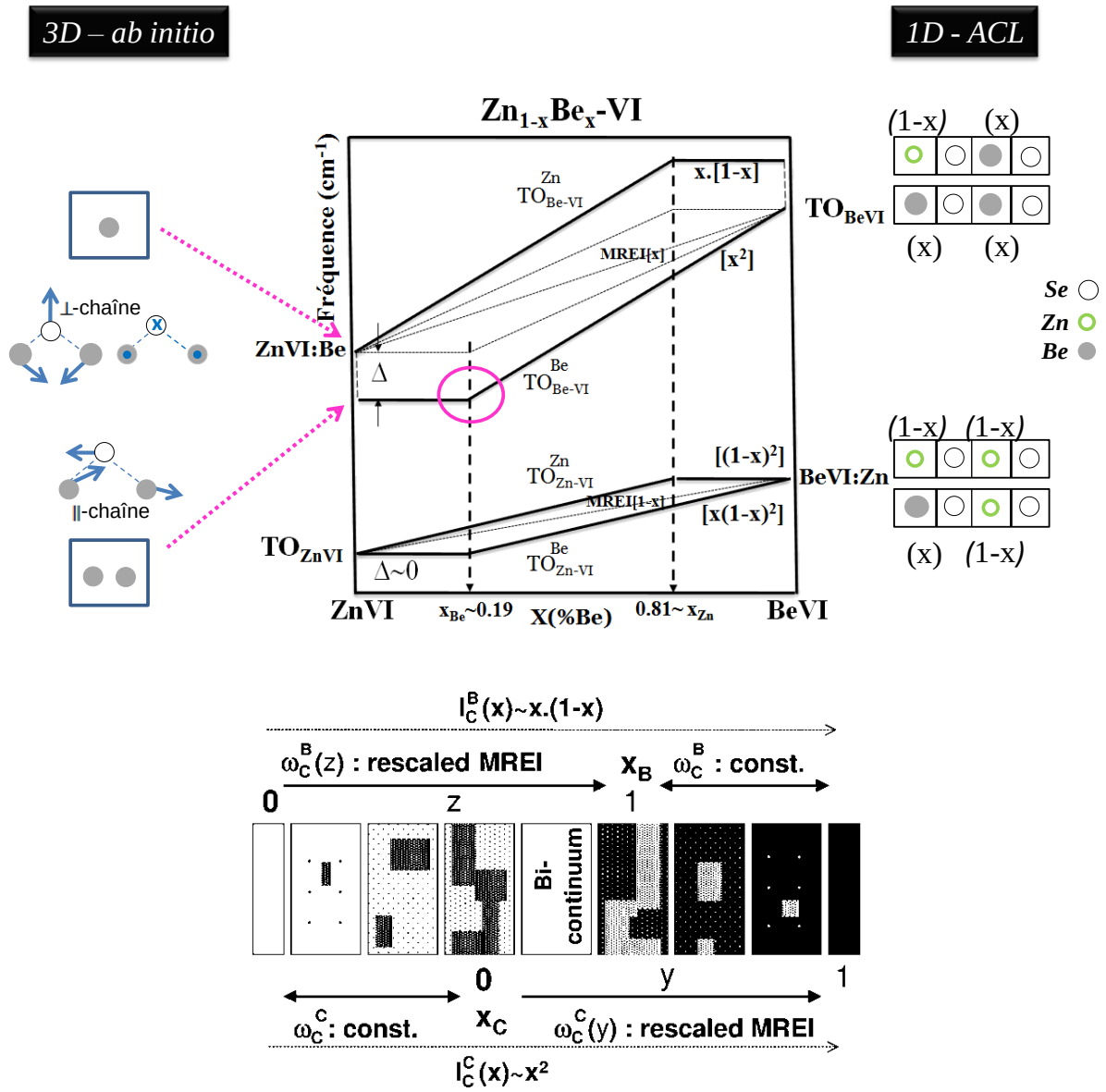


Figure-2-13

***Haut** : Schéma de percolation de principe pour l'alliage aléatoire de référence ZnBe-IV. Les oscillateurs élémentaires de type ACL sont schématiquement représentés à côté des sous-branches correspondantes. La probabilité qu'une liaison Be-Se (représentée à hauteur de la fraction x dans l'alliage) possède un environnement premiers-voisins ACL de type Be-Se (Zn-Se) est x (resp. 1-x) dans le cas d'une substitution aléatoire. Le protocole ab initio mis en œuvre pour avoir acces aux paramètres d'entrée du modèle de percolation (fréquence du mode d'impureté + splitting Δ du doublet de percolation dans les limites diluées) est schématiquement illustré sur le coté gauche (pour plus de détail se rapporter au texte).*

***Bas** : Représentation composite de l'alliage en terme de 2 régions, de type C (sombre) et B (claire). L'échelle de gris renseigne de façon qualitative sur la loi de variation de la composition locale de chaque région en fonction de la composition de l'alliage général $AB_{1-x}C_x$. En particulier en dessous de son seuil de percolation, chaque région (minoritaire) est représentée par un gris stable (régime pseudo-fractal), correspondant à une fréquence TO stable. Au-delà de son seuil de percolation, la région adopte un régime normal où la composition locale devient lentement dépendante de la composition d'alliage (échelle de gris variable). En particulier chaque continuum est décrit comme un sous-alliage mésoscopique au sein de l'alliage macroscopique avec une composition locale renormalisée (y,z) de type MREI entre le parent et le fractal pur au seuil de percolation.*

Les données recueillies par diffusion Raman avec l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, et aussi avec l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$ à comportement Raman identique, sont fournies surtout dans la gamme d'incorporation en *Be* de faible à modérée. Les données deviennent plus rares, faute d'échantillons de bonne qualité, dès que l'on dépasse les environs de *70%* d'incorporation en *Be*. Aussi notre information en fréquence est-elle limitée – mais alors très précise – à cette gamme de composition. Alors que la fréquence *TO* relative à la branche *Be-Se* haute fréquence varie quasi régulièrement en fonction de la composition d'alliage, il s'avère que la branche *TO* basse fréquence montre une singularité marquée au seuil de percolation de la liaison *Be-Se* [$x_c = 0.19$, **(Stauffer, et al., 1998)**]. Rappelons qu'à cette composition critique les liaisons *Be-Se*, minoritaires dans l'alliage, se connectent pour la première fois en un amas arborescent pseudo-infini. Il s'agit d'un effet purement statistique. Plus précisément, comme il est montré pour la liaison Be-Se au sein de ZnBeSe dans la ***Figure-2-14 (a)***, tirée de la référence **(Pagès, et al., 2004)**, la fréquence *TO* de la branche basse apparaît stable en-deçà de x_c, et devient brusquement dépendante de la composition d'alliage au-delà de x_c, et ce jusqu'à la fréquence limite du parent (*BeSe* pur). La même singularité est observée dans la ***Figure-2-14 (b)***, tirée de la référence **(Pagès, et al., 2006)**, pour la liaison *Be-Te* dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$.

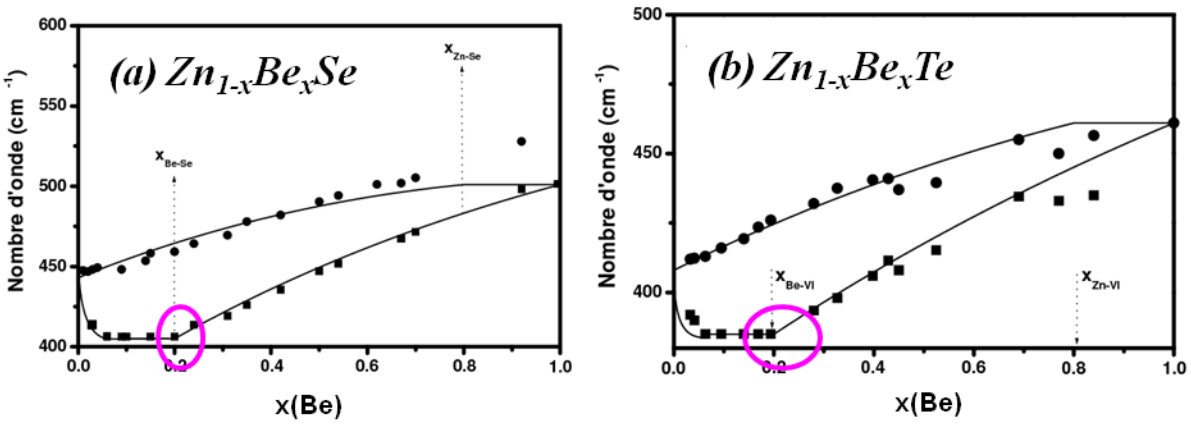


Figure-2-14 ***(a)*** *(Pagès, et al., 2004) la fréquence TO de la branche basse apparaît stable en-deçà de x_c, et devient brusquement dépendante de la composition d'alliage au-delà de x_c, et ce jusqu'à la fréquence limite du parent (BeSe pur).* ***(b)*** *(Pagès, et al., 2006) La même singularité est observée pour la liaison Be-Te dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$.*

L'observation d'une singularité au niveau de la branche basse n'est pas compatible avec un environnement moyen de type ACV pour l'oscillateur ACL élémentaire concerné. Aussi, rappelons que la singularité est sélective, *i.e.* elle n'affecte que la branche basse et non pas la branche haute. Cette double constatation invite à une définition de l'environnement moyen de

chacun des deux oscillateurs *Be-Se*, qui implique naturellement la singularité à x_c pour la branche basse, sans pour autant l'impliquer pour la branche haute.

Cette double contrainte est prise en compte en introduisant deux types d'environnements moyens distincts dans l'alliage, où vibrent chacun des deux oscillateurs premiers-voisins (ACL) élémentaires *Be-Se*. Pour être cohérent avec la définition des oscillateurs élémentaires associés à chaque sous-branche (*cf.* aspect intensité ci-dessus), il convient de décrire l'alliage comme un composite formé des deux sous-régions de type *ZnSe* et *BeSe*, où les liaisons *Zn-Se* et *Be-Se* seraient davantage *self*-connectées, respectivement, du simple fait de la statistique de la substitution aléatoire *Zn* ↔ *Be*.

Les deux types de liaisons coexistent dans chacune des régions *ZnSe* (branche haute) et *BeSe* (branche basse), chaque région apportant un mode *TO* par liaison (*1-liaison* → *2-TO*). Finalement l'alliage macroscopique se voit décrit en terme d'un composite formé de deux sous-régions mésoscopiques, et non plus en terme d'un continuum uniforme de type ACV comme dans le cas des modèles MREI et à clusters.

La région de type *Be-Se*, sous-tendue par l'auto-connexion des liaisons *Be-Se*, subit une transition topologique majeure au seuil x_c de percolation de la liaison *Be-Se*, celles-ci passent d'une organisation spatiale de type dispersion ($x < x_c$) à une organisation spatiale de type continuum arborescent ($x > x_c$). Cette transition est compatible en principe avec la présence d'une singularité à x_c pour la branche basse fréquence (la nature de la singularité en question est discutée ci-après). Au contraire, la région de type *Zn-Se*, sous-tendue par l'auto-connexion des liaisons *Zn-Se*, ne subit pas de transition topologique majeure à x_c, *i.e.* elle garde son statut de continuum, simplement celui-ci passe d'une topologie de type 'gruyère' ($x < x_c$) à une topologie de type 'arborescent' ($x > x_c$). Cela est cohérent avec l'absence de singularité au passage de x_c pour la branche *Be-Se* haute fréquence.

En résumé, le modèle de percolation intègre deux ingrédients essentiels relatifs à la forme générale de la distribution de longueur de liaisons, qui font défaut aux modèles MREI et à clusters. En premier lieu il reproduit au niveau du comportement vibrationnel une singularité de même type que celle observée pour la longueur de liaison moyenne par Bellaiche, Wei et Zunger **(Bellaiche, et al., 1996)** dans leurs calculs *ab initio* (*cf.* Introduction). En second lieu il envisage un comportement vibrationnel à deux modes par liaison qui est de même nature que le comportement de la distribution de longueur de liaison prédit par nos propres calculs *ab initio* ***Figure-2-6***, en cela qu'il fait la distinction entre les liaisons d'un type donné selon que

celles-ci sont *self*-connectées ou isolées (si l'on se focalise sur l'espèce minoritaire dans la limite des faibles incorporations, pour rester simple).

III.3.b Nature de la singularité en fréquence TO au seuil de percolation : une transition *pseudo-fractal* ↔ *normal* de la structure interne des amas.

Il est intéressant maintenant de discuter brièvement la nature de la singularité observée pour la fréquence *TO* du mode minoritaire au seuil de percolation des liaisons. Nous avons déjà souligné au début de ce chapitre que la fréquence *TO* renseigne sur l'environnement de l'oscillateur élémentaire considéré. La singularité en fréquence *TO* associée à la branche *Be-Se* basse à x_c doit donc être discutée en rapport avec l'évolution de la structure interne de la région hôte correspondante, *i.e*. celle de la région de type *Be-Se*.

- ***x = x_c : la région de type BeSe est un fractal pur***

Un résultat remarquable de la théorie de la percolation de site, non accessible par le raisonnement et/ou l'intuition mais éprouvé par des simulations numériques **(Stauffer, et al., 1998)**, est que, quelle que soit le type de réseau considéré, et quelle que soit sa dimension (*dim* > 1), l'amas de percolation qui se forme spontanément au seuil de percolation par le simple jeu de la substitution aléatoire est un fractal pur. Autrement dit, dans le cas qui nous occupe l'amas pseudo-infini arborescent sous-tendu par l'auto-connexion des liaisons *Be-Se* est un fractal pur à x_c, et à x_c seulement. Concrètement cela veut dire que, si l'on ne considère que l'amas formé par les liaisons *Be-Se self*-connectées, la densité ρ d'atomes de *Be* à l'intérieur d'un cube imaginaire centré sur un site arbitraire s'exprime selon la loi fixe $\rho \sim L^D$ où la puissance D appliquée à la dimension L du cube (longueur de l'arête), variable à l'infini, est inférieure à la dimension *dim* du réseau. C'est ainsi que l'on introduit en pratique l'autosimilarité à toutes les échelles, ou homothétie interne (qui se définit comme l'invariance des propriétés géométriques d'un objet aux transformations d'échelles homothétiques), qui porte la notion de fractal au sens commun. D est appelé la dimension fractale de l'amas. Par exemple pour le sous-réseau cfc qui accueille les atomes de *Be*, de dimension *dim* = 3, l'amas de percolation formé par les sites *Be* à $x_c = 0{,}19$ est caractérisé par l'exposant D = 2,53 **(Stauffer, et al., 1998)**.

Il émerge de ce qui précède qu'au seuil de percolation x_c l'environnement local des liaisons *Be-Se* est parfaitement stable à toutes les échelles au sein de la région de type *Be-Se*. De ce point de vue la situation est analogue à celle rencontrée dans un cristal pur de *BeSe*, si bien que l'on pourra considérer l'amas de percolation à $x = x_c$ de type *Be-Se* comme un pseudo-

binaire pour les liaisons qu'il accueille (les liaisons *Be-Se* connectées aussi bien que les liaisons *Zn-Se* isolées). Cette représentation des choses aura son utilité plus loin pour la mise en œuvre du modèle de percolation (voir le cas $x > x_c$).

À noter que le caractère fractal joue sur deux registres. En effet la loi $\rho \sim L^D$ s'applique ***(i)*** à n'importe quelle valeur de L (auto-similarité à toutes les échelles) pour un site de référence arbitraire, et ***(ii)*** sur n'importe quel site (invariance de site) pour une valeur arbitraire de L. C'est ce second aspect qui nous intéresse. Ainsi si l'on identifie L_0 comme la valeur pertinente de la portée des interactions ion-ion qui définissent les fréquences *TO* dans un cristal[14], il nous importe de savoir en pratique comment varie la densité d'atomes de *Be* dans la boîte de dimension L_0 lorsque la composition d'alliage *x* varie de part et d'autre de x_c.

- ***$x < x_c$: régime pseudo-fractal pour les amas de type BeSe de taille finie***

Intuitivement on pourrait être tenté de dire que si l'amas de percolation est un fractal pur, la raison doit en être que les amas finis de grande taille qui préexistent à $x < x_c$ le sont eux-mêmes (si ce n'est que, forcément, L ne peut varier à l'infini dans ce cas, *i.e.* il est limité par la taille de l'amas considéré). On est alors tenté d'imaginer un mécanisme de croissance des amas finis par la périphérie de telle sorte que la correspondance $\rho \sim L^D$ s'étende aux échelles L plus élevées à mesure que la taille de l'amas augmente, sans pour autant que la correspondance en question ne soit remise en cause aux échelles plus faibles. Pour faire une analogie qui aide à la compréhension, les amas finis augmenteraient leur taille en suivant un schéma d'expansion stable, à la manière des villes dans lesquelles nous vivons (dont le mode de croissance est tenu pour être de type fractal). De cette manière l'environnement local des liaisons *Be-Se* auto-connectées au sein de la boîte élémentaire L_0 serait maintenu à l'identique d'un bout à l'autre de la chaîne de croissance/développement des amas finis, *i.e.*, du germe (à $x \sim 0$) jusqu'à la coalescence des amas finis en l'amas de percolation fractal pur ($x = x_c$). Dès lors, l'invariance en fréquence *TO* suivrait naturellement.

Cependant, il faut nuancer, *i.e.* les choses ne sont pas aussi idéalement simples. Si l'on s'intéresse aux amas de grandes tailles à une composition *x* donnée – qui fournissent la contribution la plus importante au signal Raman *TO* de la région de type *Be-Se* – un caractère

[14] Rappelons que Weber et Rustagi ont pu établir, dans le cadre de leur modèle BCM appliqué aux semiconducteurs purs de type IV et III-V, que le problème des phonons est essentiellement un problème d'interactions à courte portée, si bien que L_0 devrait définir un environnement local, ce qui est compatible avec le fait que notre modèle de percolation prévoit une sensibilité des liaisons à leur environnement premiers voisins (de type ACL).

pseudo-fractal est effectivement maintenu immédiatement au-dessous de x_c. En effet la correspondance suscitée entre densité ρ et taille de boîte L reste valable, à cette réserve prés que la dimension fractale D se trouve réévaluée à la baisse (en effet en-dessous du seuil de percolation, les amas finis ne sont reliés que par de faibles liens qui peuvent être brisés facilement lorsque *x* décroît, si bien que la densité des amas chute rapidement). Ainsi en dimension *dim = 3*, D passe de *2.53* à $x = x_c$ à *2* immédiatement en-dessous de x_c. En soi cela ne serait pas gênant si D gardait ensuite la même valeur à toutes les valeurs de *x* jusqu'à la limite diluée. En fait ce n'est pas exactement le cas – ce qui justifie la terminologie ci-dessus de régime pseudo-fractal, et il s'avère qu'il faut introduire une correction au comportement fractal 'idéal' d'autant plus grande que la taille de l'amas est faible (autrement dit lorsque *x* diminue si l'on considère la taille moyenne des amas). On écrira $\rho \sim L^D(1 + ar^{-\Omega} + ..)$ où A, a et Ω sont des constantes. Il ressort de ce qui précède que même si à chaque composition d'alliage l'on ne s'intéresse qu'aux amas de plus grande taille – qui apportent la plus grande contribution aux spectres de vibration – on ne peut pas avancer en toute rigueur que la structure interne des amas est parfaitement stable quand on change de taille d'amas. En fait la compacité des amas – toutes tailles confondues – diminue lorsque *p* augmente.

Si l'on transpose les considérations ci-dessus, valables pour l'amas pris dans son ensemble, à la boîte de taille L_0 qui est pertinente pour notre usage (l'évolution de la densité à l'intérieur d'une boite de dimension L_0 fixe pour différentes tailles d'amas finis n'est pas reportée dans la littérature, à notre connaissance), il faut venir à cette conclusion que la structure interne de la boite de taille L_0 varie légèrement mais régulièrement lorsque la taille des amas finis augmente, dans le sens d'un enrichissement en atomes de *Be*. À ce stade il faut simplement énoncer que cet enrichissement reste marginal et que le caractère pseudo-fractal – au sens introduit ci-avant – suffit à garantir l'invariance en fréquence du mode *TO*. Plus précisément, il faut venir à cette idée que les variations de structure interne des amas de plus grandes tailles – ceux qui apportent la contribution dominante au signal Raman – ne sont pas assez importantes lorsque *x* varie pour motiver une variation significative de la fréquence moyenne des modes *TO* issus de ces amas.

- ***$x > x_c$: régime normal – notion de sous-alliage pour le continuum de type BeSe***

Un autre résultat de la théorie de la théorie de la percolation de site **(Stauffer, 1985)** 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 dépendant de la composition de l'alliage. En simpli-

fiant les choses, on peut 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, à savoir que la fréquence du mode *TO* minoritaire issu de la région de type *Be-Se* devient brusquement dépendante de la composition d'alliage au-delà de x_c. 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 (au sein de la boite de dimension L_0). Dans ces conditions, la brusque dépendance de la fréquence TO du mode minoritaire au-delà de x_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 concevoir intuitivement, mais les simulations numériques réalisées par Stauffer **(Stauffer, et al., 1998)** montrent que c'est bien ainsi que les choses se passent.

Pour illustrer le propos nous reportons dans la ***Figure-2-15*** la simulation sur un réseau 2D carré de la densité de sites à l'intérieur d'un carré imaginaire d'arête L variable, menée par **(Kapitulnik, et al., 1983)**.

La densité au sein d'une boite de dimension L arbitraire est définie selon $\rho = \frac{M}{L^2}$, où M désigne la masse de la portion d'amas infini délimitée par la boîte, soit le nombre de sites occupés relevant de l'amas infini à l'intérieur de la boîte. Dans la ***Figure-2-15*** sont présentées les courbes relatives à deux taux d'incorporations situés immédiatement au-delà du seuil de percolation à ~2% et ~3%. Deux régimes peuvent être distingués de part et d'autre d'une taille de boite critique ξ, de l'ordre de 10-20 distances intersites (en unités arbitraires) aux compositions envisagées :

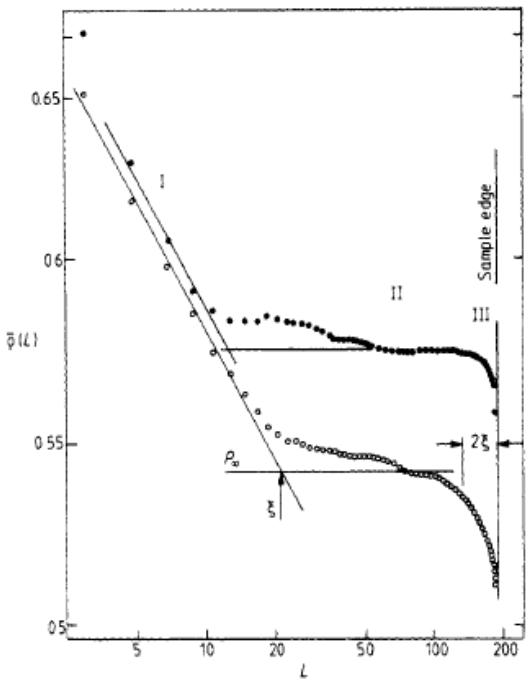


Figure-2-15 *Simulation sur un réseau 2D carré de la densité de site à l'intérieur d'un carré imaginaire d'arête L variable, menée par* (Kapitulnik, et al., 1983). *Courbes relatives à deux taux d'incorporations situés immédiatement au-delà du seuil de percolation à ~2% et ~3%. Deux régimes peuvent être distingués de part et d'autre d'une taille de boite critique ξ, de l'ordre de 10-20 distances intersites (en unités arbitraires) aux compositions envisagées, un régime de type fractal à L< ξ et un régime normal à L> ξ.*

L < ξ : Dans un tracé log-Log, une dépendance linéaire de pente -0,1 est observée. On en déduit naturellement que M varie selon $L^{1,9}$. Autrement dit, à ces compositions, le comportement fractal est maintenu localement (en dimension d = 2 ; D ~ 1,9 au seuil de percolation, [*cf.* **(Stauffer, et al., 1998)** p. 52]). En moyenne la structure interne de l'amas original de percolation ($p=p_c$) n'est quasiment pas affectée à l'échelle des premiers voisins. Les droites relatives aux deux compositions se superposent quasiment.

L > ξ : A cette échelle la densité de sites est fortement affectée. En premier lieu le tracé Log-Log montre un 'plateau' à $\rho = \frac{M}{L^2}$ 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). Le comportement du continuum arborescent est ainsi semblable à celui d'un objet de même dimension (2 en l'occurrence) homogène en masse. C'est à ce titre que l'on est en droit de parler de comportement 'normal' pour le continuum. Bien entendu la valeur de la densité augmente avec le taux d'incorporation p (*cf.* décalage du plateau dans la ***Figure-2-15***. Il faut comprendre qu'au-delà des 10-20 premiers

voisins en moyenne pour les compositions envisagées, la structure interne de l'amas originel de percolation ($x = x_c$) 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 par valeurs positives. En extrapolant la tendance, à titre purement indicatif, le comportement fractal pour le système considéré ne survivrait plus qu'au niveau des premiers voisins, en moyenne, pour un taux d'incorporation inférieur à *4%* au-delà de x_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. Auquel cas le régime normal – et avec lui l'augmentation significative de densité corrélée à x – prend effet dès le passage du seuil de percolation à l'échelle de la boite L_0 qui nous occupe. Cela suffit à expliquer – au moins qualitativement – la brusque variation de la fréquence *TO* du mode *Be-Se* basse fréquence au passage de x_c.

III.3.c Notion de sous-alliage / description MREI-renormalisée ($x > x_c$)

Venons-en à la description quantitative du régime 'normal'. Nous avons déjà dit que l'amas de percolation ($x = x_c$) est à caractère fractal pur, et de ce fait possède les mêmes caractéristiques d'invariance d'environnement site-à-site qu'un matériau pur (parent). Aussi, nous avons dit que, 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 (à l'échelle de la boite de dimension L_0) 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-ACV. Aussi, nous proposons d'appliquer directement ce formalisme MREI-ACV 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 varie entre *0* et *1* de l'amas de percolation ($x = x_c$) au matériau pur ($x = 1$). Nous introduisons pour chaque continuum (régime 'normal') une terminologie de description MREI-renormalisée. Ainsi l'amas infini de type *BeSe* est décrit comme un sous-alliage à l'échelle mésoscopique au sein de l'alliage macroscopique lui-même, et traité dans le cadre d'une approche simple de type ACV [La même approche est bien évidemment envisagée pour l'amas infini de type ZnSe (entre *x=0,* et *0,81* alors), par symétrie].

III.3.d Modèle de percolation : une terminologie adaptée ?

Il ressort de l'ensemble de ces considérations qu'une approche de 'percolation' est effectivement pertinente pour expliquer la singularité remarquable de la dépendance en fréquence du mode *TO* de la branche *Be-Se* basse dans l'alliage modèle $Zn_{1-x}Be_xSe$ de part et d'autre du seuil de percolation associé. Cela suffit en soi à justifier la terminologie 'percolation' pour notre modèle phénoménologique.

Nous avons bien pris soin d'insister, à plusieurs reprises, sur le fait que les interactions pertinentes sont à courte portée. Ainsi, ce n'est pas tant parce qu'il y a divergence d'échelle à $x = x_c$ (percolation des *Be-Se* en un amas infini) qu'il y a apparition d'une singularité au niveau de la fréquence *TO* de la branche *Be-Se* basse, mais bel et bien parce que le phénomène de percolation s'accompagne d'une modification de l'environnement local des liaisons qui constituent cet amas, de quasi-stable à $x < x_c$ (fréquence *TO* = *cste*) à régulièrement dépendant de la composition d'alliage à $x > x_c$ (la fréquence *TO* suivant une loi de type MREI-renormalisé).

III.3.e Vue d'ensemble du schéma de percolation

Le schéma générique de percolation pour l'alliage modèle $Zn_{1-x}Be_xSe$ est représenté en ***Figure-2-13/haut***. Dans ce schéma les comportements MREI-renormalisés, de type quadratique, se trouvent réduits à de simples droites, par souci de simplicité.

La vision de l'alliage qui sous-tend ce comportement est reportée en ***Figure-2-13 /bas***, où sont spécifiées les lois de variation de la fréquence et de l'intensité des modes *TO* individuels en fonction de la composition d'alliage *x*, en rapport avec la topologie des deux régions hôtes (de type *BeSe* et *ZnSe*). On pourra juger de la différence avec les descriptions d'alliages traditionnelles véhiculées par les modèles phénoménologiques précédents dits MREI et à clusters, tant au niveau de la nature des oscillateurs élémentaires retenus (de type premiers voisins selon l'ACL), qu'au niveau de la description de leur milieu hôte (un simple continuum uniforme macroscopique de type ACV pour les modèles MREI et à clusters, *versus* un composite de deux sous-alliages mésoscopiques, de type ACV dans le régime 'normal', pour le modèle de percolation).

Les ingrédients essentiels sont les suivants :

Chacune des deux liaisons (*Zn-Se* et *Be-Se*) est présente dans chacune des deux sous-régions (*BeSe* et *ZnSe*), si bien que le comportement *1-liaison* → *2-TO* vaut pour les deux

liaisons en principe. Dans les faits pourtant, le doublet de percolation s'avère difficilement observable pour la liaison *Zn-Se* dans les conditions normales de température et de pression[15]. Notre vision des choses est que l'atome de *Be* étant bien plus petit que l'atome de *Zn*, la contrainte locale de tension dans l'alliage, due à la différence de longueurs de liaisons entre *Zn-Se* et *Be-Se*, est principalement résolue (essentiellement par le *Se*) en jouant sur la distorsion de la liaison *Be-Se*, et ce, au sein de chacune des deux sous-régions (de type *Be-Se* et *Zn-Se*). Au final la différence de distorsion de liaisons entre les régions *BeSe* et *ZnSe* est donc plus grande pour la liaison *Be-Se* que pour la liaison *Zn-Se*, ce qui correspond à un doublet de percolation mieux résolu pour *Be-Se* que pour *Zn-Se*. C'est certainement aussi pour cette raison que dans les calculs *ab initio* réalisés par Bellaiche, Wei et Zunger **(Bellaiche, et al., 1996)**, la singularité de longueur moyenne de liaison au seuil de percolation est bien plus prononcée pour la liaison courte que pour la liaison longue.

Considérons maintenant plus précisément le doublet de percolation *TO* relatif à une liaison donnée. La représentation de l'alliage en deux sous-régions est symétrique de part et d'autre de la stœchiométrie, si bien que les deux sous-branches *TO* sont symétriques. En outre, notre schéma de percolation étant basé sur la notion de percolation des régions, chaque sous-branche doit présenter une singularité (de même nature que celle discutée ci-avant pour la branche basse de *Be-Se*) au passage du seuil de percolation de la région dont elle relève (qui coïncide en fait avec le seuil de percolation de la liaison associée), *i.e.* à $x_c = 0{,}19$ pour la sous-branche relevant de la région *BeSe* et à $x_c' = 0{,}81$ pour celle relevant de la région *ZnSe*.

Insistons sur le fait que, du point de vue technique, tous les éléments nécessaires à la mise en œuvre du calcul de la section efficace Raman (les lois de variation des fréquences *TO*, et les fractions d'oscillateurs) selon l'équation ***(2.38)***, qu'il s'agisse des modes *TO* ou des modes *LO*, sont complètement explicites dans la ***Figure-2-13***. Seuls manquent les amortissements individuels des modes *TO*, qui sont des paramètres extrinsèques, *i.e.* dépendants de la qualité des échantillons.

---

[15] À noter que des mesures Raman récemment réalisées sous pression en collaboration avec l'équipe du Prof. C. Narayana (JNCASR-Bangalore, Inde) ont établi de façon indubitable la réalité du comportement à deux modes (*TO*) pour la liaison *Zn-Se* dans $Zn_{1-x}Be_xSe$ **(Pradhan, et al., 2010)**, l'ordre des sous-branches étant le même que pour la liaison Be-Se (la sous-branche Zn-Se relative à la région Be-Se étant située à plus basse fréquence que celle relative à la région *Zn-Se*). Les résultats en question sortent du cadre de ce travail de thèse, et ne sont pas discutés ici.

III.3.f Accès aux paramètres d'entrée du modèle de percolation – un protocole *ab initio* simple

Pour fixer les idées, le modèle de percolation peut être vu comme une sophistication à l'échelle mésoscopique du modèle traditionnel MREI, qui opère, lui, à l'échelle macroscopique. Deux paramètres d'entrée sont nécessaires par liaison (en plus des fréquences *TO* et *LO* et de la constante diélectrique à l'infini des matériaux parents, qui sont généralement bien connues) pour fixer l'ensemble du comportement de percolation, *i.e.* la fréquence ω_{imp} du mode d'impureté, comme pour le modèle MREI, plus l'écart de fréquence Δ dans les limites diluées entre les deux branches du doublet de percolation.

Nous présentons dans ce qui suit un protocole *ab initio* simple, 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 'en aveugle' les spectres Raman et infrarouges d'un alliage ternaire, afin de pouvoir ensuite les confronter aux spectres expérimentaux lorsque ceux-ci deviennent disponibles. Dans l'élaboration de ce protocole il a été pris grand soin qu'il opère dans les limites diluées, et ce pour trois raisons :

- Comme nous l'avons vu pour le modèle MREI, il est séduisant conceptuellement d'être en mesure de prédire la réponse d'un cristal mixte à partir de ses limites diluées, et des grandeurs caractéristiques des parents (qui sont généralement bien connues).

- Placer l'analyse dans les 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.

- Aux limites diluées, une taille de supercellule réduite, c'est-à-dire gérable en pratique du point de vue calculatoire, 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.

Notre protocole est basé sur des calculs *ab initio* de longueur de liaison et de phonons (au cZB) à mener dans des supercellules de dimension 64 atomes (cubique simple répliquée 2×2×2) correspondant à la structure zincblende, avec 1 ou 2 impuretés seulement. Pour les

motifs d'impureté simples que nous considérons, les supercellules à 64 atomes produisent un comportement proche – en fait indiscernable – de la limite asymptotique correspondant aux motifs en question isolés au sein du solide infini. Le calcul des longueurs de liaison ou des phonons est précédé d'une relaxation complète du réseau (paramètre de réseau + coordonnées internes des atomes).

Notre choix de motifs types pour accéder aux paramètres d'entrée (ω_{imp}, Δ) du modèle de percolation s'est fait comme suit :

ω_{imp} : Nous utilisons une supercellule contenant une seule impureté (~3% imp.). Dans notre modèle de percolation cela correspond à la configuration ultime se rapportant à une impureté vibrant dans la région hôte riche de l'autre espèce de substitution. L'oscillateur élémentaire premiers-voisins de type ACL est bien alors de type mixte 'impureté + hôte' (*cf.* branche *Be-Se* haute dans le schéma de percolation relatif à *ZnBeSe*, ***Figure-2-13***). 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 *TO* – se rapporter 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 (cela tient à la symmétrie cubique). Dans ces conditions, ω_{imp} peut être déduite de la longueur de liaison de l'impureté via le paramètre de Grüneisen (γ_T) du mode *TO* (qui relie la variation de la fréquence *TO* dans le cristal pur sous pression hydrostatique au changement de volume associé, mesurable par diffraction des rayons X) en utilisant la relation bien connue :

(2.60) $\frac{\Delta\omega_T^2}{\omega_T^2} = -6\gamma_T \frac{\Delta l}{l}$,

où les dénominateurs se rapportent au cristal pur (associé à l'impureté), et les numérateurs désignent les différences de fréquence *TO* et de longueur de liaisons entre l'impureté et le cristal pur correspondant. L'idéal pour pouvoir mettre en œuvre cette relation est de disposer de la longueur de liaison de l'impureté extrapolée dans la limite diluée à partir des longueurs de liaison mesurées sur grands instruments 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 à défaut de mesures EXAFS nous nous tournerons vers le calcul *ab initio*.

Une autre approche consiste à réaliser directement le calcul *ab initio* de la fréquence du mode d'impureté, notée alors ω_{imp}^{calc} comme il est montré en ***Figure-2-16*** (*cf.* courbe du bas). Le problème cependant est que la fréquence résultante peut se trouver légèrement sur-estimée du fait de l'usage de la LDA (*cf.* chapitre 1).

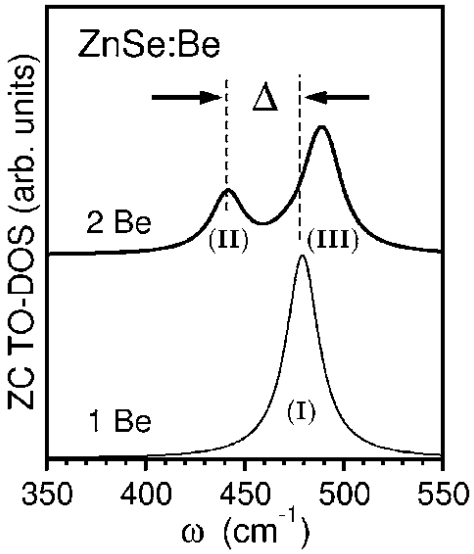


Figure-2-16 *Densités d'états des phonons projetés à q=0 relatifs au Be pour 1 (bas) et 2 (haut) atomes de Be posés dans une supercellule de type ZnBe (64 atomes).*

Δ : Pour accéder au paramètre Δ nous utilisons une supercellule contenant deux impuretés premiers voisins. Ce motif d'impureté (deux liaisons impuretés connectées en une mini-chaîne) se rapporte à la situation ultime correspondant à l'impureté vibrant dans son propre environnement.

Contrairement à l'impureté isolée, qui du fait de la symétrie possède un mode de vibration unique triplement dégénéré, la symétrie de la paire d'impuretés est faible et plusieurs modes de vibrations distincts sont attendus[16]. Dès lors le problème se pose de savoir lequel de ces modes doit être sélectionné en principe pour notre usage? Rappelons que le modèle de percolation opère dans le cadre de l'ACL, et à ce titre ne considère que les modes (*TO*) associés à des constantes de force en étirement le long d'oscillateurs élémentaires quasi linéaires (de type ACL). Aussi, pour rester dans l'esprit de l'ACL, faut-il nous intéresser au mode de vibration anti-phase ($q \sim 0$) de la paire et de l'invariant (entre les impuretés) le long de la mi-

[16] C'est en cela que le modèle à Clusters est aphysique (*cf.* section ***III.2***, rappelons que ce modèle prévoit une seule fréquence par liaison dans chaque cluster premiers-voisins).

ni-chaîne 'impureté-invariant-impureté' (∥-chaîne) – *cf.* courbe du haut de la ***Figure-2-16***. La fréquence ainsi obtenue est notée ω_{pair}^{calc}. Δ est finalement obtenu selon :

(2.61) $\Delta = \left|\omega_{imp}^{calc} - \omega_{pair}^{calc}\right|$. (le biais dû à la LDA se trouve éliminé par la différence)

Remarque : Les autres modes de vibration de la chaîne (tous de type ⊥-chaîne, avec différentes variantes dans-le-plan et hors-plan) se trouvent être dégénérés entre eux, et également, dégénérés avec la fréquence du mode d'impureté isolé (***Figure-2-16***). Notre protocole *ab initio*, centré exclusivement sur les modes de vibration en étirement le long de motifs quasi-linéaires (pour rester dans l'esprit de l'ACL) types (impureté isolée + impureté appariée) prend donc bien en compte l'intégralité du comportement vibrationnel de nos motifs d'impureté prototypes.

III.3.g Origine du comportement de percolation *1-liaison* → *2-TO* pour chaque liaison

On peut se demander à ce stade quelle est l'origine microscopique du doublet de percolation (*TO*) dans les spectres Raman des alliages ?

A priori la séparation nette des modes (*TO*) ∥-chaîne et ⊥-chaîne relatifs à la paire d'impureté peut avoir deux causes : simplement la différence de symétries des modes de vibration en question, ou alors la relaxation locale du réseau autour du motif d'impureté (nous avons déjà pris fortement position en faveur de cette hypothèse). Pour trancher nous avons réalisé le calcul *ab initio* des modes *TO* (cZB) pour les configurations relaxée et non-relaxée de la supercellule contenant le motif de percolation ultime, *i.e.* une paire de *Be* dans *ZnSe*. Les résultats sont reportés dans la ***Figure-2-17*** ci-dessous.

Dans la configuration non relaxée, où les modes de vibrations ne diffèrent que par leur symétrie, on observe un jeu serré de six modes (trois par impureté), deux d'entre eux étant dégénérés (au centre). Pour peu que l'on confère à ces modes un amortissement realiste, on peut s'attendre à les voir fusionner en un mode unique, large, de type MREI.

Après relaxation, il est remarquable qu'apparaît un doublet bien résolu de type percolation, faisant la distinction entre le mode de *stretching* le long de la chaîne (∥-chaîne) et les modes de *bending* de la chaîne (⊥-chaîne). Il est certain que quelle que soit la complexité du motif d'impureté retenu, les modes de vibrations du motif pourront toujours se décomposer en déplacements le long et perpendiculairement aux différentes chaînes de liaisons qui forment le motif en question, si bien que le doublet de percolation se trouve préservé quelle que soit la composition d'alliage (*i.e.* quelle que soit la complexité du motif d'impureté considéré). C'est

donc bien la relaxation du réseau qui est responsable du comportement de percolation dans un alliage, et non la différence de symétrie dans les modes de vibrations.

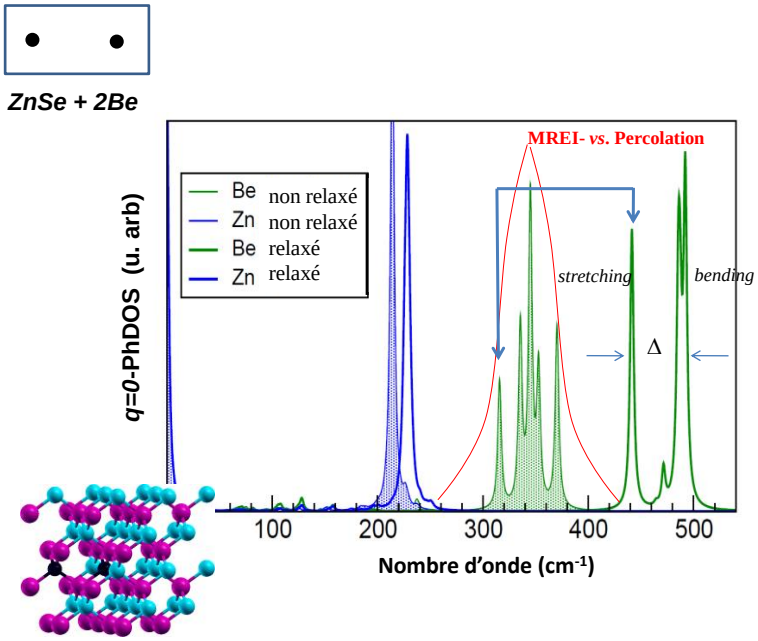


Figure-2-17 *Calcul ab initio des modes TO (cZB) pour les configurations relaxée et non-relaxée de la supercellule contenant le motif de percolation ultime, i.e. une paire de Be dans ZnSe. Sans relaxation, le comportement d'ensemble est de type MREI. La relaxation amène l'apparition d'un doublet de percolation bien résolu entre le mode Be-Se en stretching le long de la chaine (à l'intérieur de la région de type BeSe) et le mode Be-Se en bending par rapport à la chaine (correspondant au stretching Be-Se dans la région de type ZnSe).*

III.3.h Résultat marquant : Unification de la classification MREI dans le cadre de la percolation (Pagès, et al., 2008)

Les schémas de percolation obtenus par Tite [**(Tite, 2004)**, dir. O. Pagès] et Chafi [**(Chafi, 2008)**, dir. O. Pagès] pour les alliages représentatifs de la classification MREI, après réexamen de leurs spectres Raman et IR disponibles dans la littérature, et après confrontation des fréquences limites avec celles obtenues à partir du protocole *ab initio* susdécrit, sont reportés dans la ***Figure-2-18***. Ces schémas de percolation fournissent une explication naturelle, sur une base quantitative, de toutes les anomalies (apparentes) dans les spectres de vibration Raman/IR de ces alliages (*cf.* discussion section ***III.1***). Il y a une analogie évidente entre les trois schémas, si bien que la classification MREI n'a plus, en fait, de raison d'être.

Les schémas de percolation sont cohérents avec cette classification, il s'agit simplement de regrouper les branches *TO* double/individuelle proches, et la terminologie usuelle de comportements 2-mode, 1-mode, et modes dominant+mineur est naturellement retrouvée. Rétrospectivement, le modèle MREI apparait pauvre au vu de la complexité naturelle des spectres Raman/IR d'un alliage.

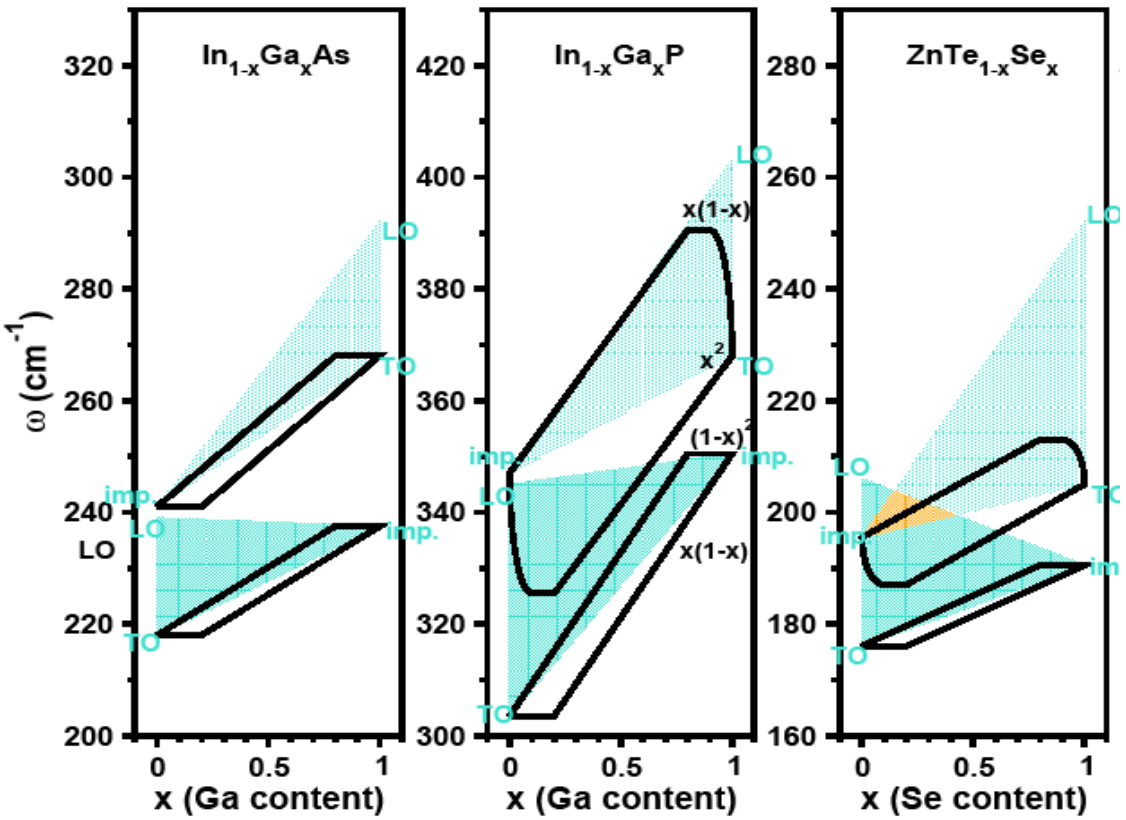


Figure-2-18 *Les schémas de percolation obtenus pour les alliages représentatifs de la classification MREI.*

Chapitre 3

Réhabilitation de $GaAs_{1-x}P_x$ en tant qu'alliage zincblende à substitution aléatoire

It doesn't matter how beautiful your theory is, it doesn't matter how smart you are. If it doesn't agree with experiment, it's wrong

Richard P. Feynman

Au cours des derniers travaux de l'équipe [*cf.* thèses **(Tite, 2004)**, **(Chafi, 2008) et (Nassour, 2008)**], les anomalies apparentes subsistant dans les spectres Raman et IR des alliages aléatoires *InGaAs*, *ZnTeSe* et *InGaP*, identifiés comme leaders pour chacune des trois sous classes ***(i)*** *2-TO*, ***(ii)*** *1-TO mixte* et ***(iii)*** *2-TO modifié* de la classification MREI-ACV **(Chang et Mitra, 1968)**, ont pu être expliquées de façon quantitative dans le cadre du modèle de percolation (*1-liaison→2-TO*), mis au point sur site lors de la thèse de M. Ajjoun **(Ajjoun, 2003).**

Dans ce chapitre, c'est au tour du modèle à clusters mis au point par Verleur et Barker **(Verleur et Barker, 1966)** pour rendre compte du comportement vibrationnel des alliages supposés non aléatoires de type ***(iv)*** *multi-TO*, représentés par l'alliage *GaAsP*, d'être confronté au modèle de percolation. Le problème majeur avec cette catégorie d'alliages est précisément le fait qu'ils sont tenus pour être fortement ségrégés au terme du traitement par le modèle à clusters alors qu'aucune ségrégation significative n'est détectée par d'autres techniques expérimentales, telle que la spectroscopie Auger, la microsonde des rayons-X et les mesures EXAFS **(Robouch, et al., 2001)**. VB eux même admettent qu'au vu de ces techniques 'non vibrationnelles' leurs échantillons 'ne montrent aucune trace de ségrégation à longue portée'(*'show no large scale clustering')* **(Verleur et Barker, 1966)**. De plus, après une étude en diffraction de rayons-X et en absorption UV-visible, CSP **(Chen, et al., 1966)** indiquent que les échantillons élaborés par la méthode VPE[17] tels que les leurs ou ceux de VB 'ne présentent pas d'inhomogénéité marquante quant à la distribution des atomes de substitution'(*'free of gross inhomogeneities in the distribution of the constituent atoms'*) et sont 'excellents pour l'étude des spectres phonons des systèmes désordonnés'(*'excellent for the study of phonon spectra in disordered systems'), i.e.* comprendre 'des systèmes aléatoires'. Ceci a récemment conduit Robouch et al. **(Robouch, et al., 2001)** à sérieusement remettre en cause le modèle à clusters de VB.

D'une façon plus fondamentale, Elliott et al. **(Elliott, et al., 1974)** indiquent que selon eux le modèle à clusters n'est pas réaliste du point de vue physique ('*not physically realistic*') sans pour autant expliquer la raison de leur jugement. Probablement, cela est lié à l'attribution par VB d'un mode de vibration unique par liaison et par cluster quelle que soit la configuration des liaisons dans le cluster. En effet, dans une approche de type cluster-dans-continuum, telle que celle mise en œuvre par VB dans leur modèle cluster-ACV (*cf.* chapitre 2, sec ***III.2***), où le cluster est pris comme entité élémentaire de vibration (plutôt que la liaison chimique elle-même, comme dans le modèle MREI), nous nous retrouvons face à un problème de type moléculaire, et le comportement phonon

[17] *VPE* : *vapor phase epitaxy*

risque d'être plus compliqué. En fait, notre protocole *ab initio* pour le calcul des fréquences d'entrée du modèle de percolation montre que, déjà, une paire d'impuretés premiers voisins placées dans le cristal pur donne trois modes de vibration distincts (***Figure-2-17***, configuration post-relaxation) et non pas un seul comme le prévoient VB. Rappelons que les modes en question correspondent aux vibrations atomiques longitudinale et transversales (dans le plan et perpendiculaire au plan) à la chaine, le mode transverse étant quasi-dégénéré en général. Ceci est suffisant en soi pour conclure que le modèle à clusters n'est pas fondé, en principe.

Dans ce chapitre, nous essaierons de rendre compte des spectres de vibration de l'alliage modèle $GaAs_{1-x}P_x$ sur la base d'une substitution aléatoire à travers notre modèle phénoménologique de percolation. L'ambition sous-jacente est double : Tout d'abord, étendre le modèle de percolation au comportement vibrationnel restant de type ***(iv)*** multi-*TO*, porté par le modèle à clusters, ce qui complèterait l'unification du comportement phonon des alliages semiconducteurs de symétrie zinc-blende, et deuxièmement réhabiliter du même coup *GaAsP* et ses semblables en tant qu'alliages aléatoires du point de vue de leurs propriétés vibrationnelles.

Le chapitre est organisé comme suit. Dans la section ***I*** nous proposons une version simple du modèle de percolation pour $GaAs_{1-x}P_x$ qui rend compte des dépendances en *x* des fréquences *TO* et *LO* de la littérature. La section ***0*** expose des calculs *ab initio* de phonons et de longueurs de liaisons réalisés sur des motifs d'impuretés prototypes avec deux objectifs. Le premier est de sécuriser nos estimations expérimentales des paramètres (ω_{imp},Δ) relatifs à chaque liaison découlant du réexamen des spectres Raman/IR tirés de la littérature (sec.***I***). Le second objectif est de valider, en utilisant des motifs d'impuretés simples, le principe d'un comportement phonon de type *1-liaison→2-TO* dans *GaAsP*, par opposition à celui de type *1-liaison→4-TO* admis depuis longtemps dans le cadre du modèle à clusters. Dans la section ***III***, nous comparons directement les spectres Raman et IR théoriques calculés sur la base du modèle de percolation, avec des spectres expérimentaux représentatifs tirés de la littérature. Dans un premier temps, des courbes Raman de référence *TO* et *LO* sont produites pour une vision d'ensemble du comportement phonon dans le cadre du modèle de percolation pour *GaAsP*, et pour avoir une base de discussion (***III.1***). Ensuite, les spectres Raman *LO*-pur sont réexaminés avec une attention toute particulière pour le mode X non assigné dans la littérature (***III.2***). Finalement, nous en venons dans la section ***IV*** aux spectres de réflectivité infrarouges pionniers de VB, ceux-là même qui ont motivé le développement du modèle à clusters. Nous finissons par une évaluation critique de la classification admise 'MREI-ACV + Clusters' du comportement phonon des alliages semiconducteurs à la lumière de notre modèle de percolation.

I. Schéma de percolation pour l'alliage aléatoire $GaAs_{1-x}P_x$

I.1 Vue d'ensemble

Le désaccord de maille $\frac{\Delta a}{a}$ relatif à $GaAs_{1-x}P_x$, de l'ordre de ~ *3%*, est inférieur à celui de *In-Ga(As,P)* et à celui de *ZnSeTe* (~7%), ce qui semble moins favorable a priori pour la localisation des phonons selon le critère d'Anderson (*cf.* chapitre 2). Cependant le mode *TO* ne présente quasiment pas de dispersion dans le cristal pur de *GaP*, comme le montre la ***Figure-3-1*** **(Fu, et al., 1999)**. Le décalage de fréquence entre les modes TO du cZB (Γ) et du bZB (X) est seulement de ~ *1.5* cm^{-1} (*cf.* flèche horizontale en ***Figure-3-1***). Dans ce cas, même de faibles variations de distorsion locale de la liaison *Ga-P* (selon l'environnement) sont susceptibles de créer une localisation du phonon *Ga-P*, correspondant à une valeur de Δ bien définie.

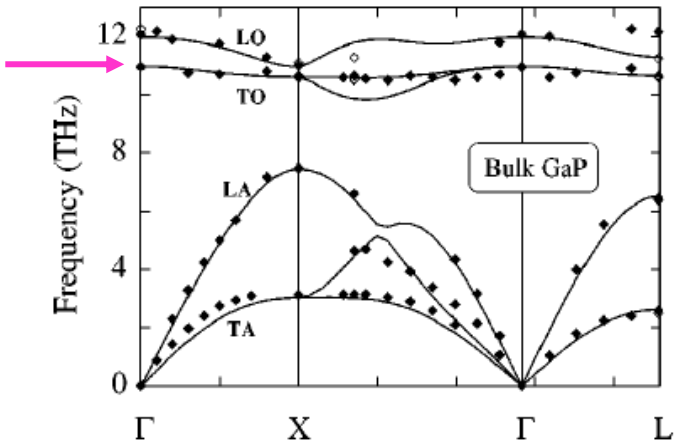


Figure-3-1 **(Fu, et al., 1999)** *Courbe de dispersion des phonons du cristal pur GaP calculée (traits pleins) avec le modèle du potentiel atomistique par et comparée aux données expérimentales (symboles). On remarque que le décalage de fréquence entre les modes TO du cZB (Γ) et du bZB (X) est très faible (~1.5* cm^{-1}*).*

Ceci peut ne pas s'appliquer à la liaison *Ga-As*, puisque d'une part il s'agit de la liaison la plus longue, *i.e.* qui montre en général le doublet de percolation le moins marqué (*cf.* chapitre 2) et puisque d'autre part la dispersion du cristal pur est assez élevée (~ *15* cm^{-1}), comme il est montré dans la ***Figure-3-2*** **(Azuhata, et al., 1995)** (*cf.* flèche horizontale). Des références naturelles sont Δ_{As} et Δ_P dans *InGaAs* et *InGaP* respectivement, où les indices se rapportent aux liaisons. Puisque Δ_{As} ~ *0* cm^{-1} dans *InGaAs*, où *Ga-As* est la liaison courte et $\frac{\Delta a}{a}$ est grand, on prévoit alors *a fortiori* que Δ_{As} ~ *0* cm^{-1} pour *GaAsP*, où la liaison *Ga-As* est la plus longue et $\frac{\Delta a}{a}$ est petit. Considérons maintenant *Ga-P*, qui est la liaison courte dans *InGaP*. Ici, $\frac{\Delta a}{a}$ est grand (~*7%*) ce qui conduit à une valeur

élevée de $\Delta_P \sim 22\ cm^{-1}$. Au contraire, $\frac{\Delta a}{a}$ est relativement faible dans *GaAsP* (*3 à 4%*), si bien que la différence de longueur de la liaison *Ga-P* entre la région de type *GaP* et celle de type *GaAs* devrait être moins flagrante que dans *InGaP*. Il s'ensuit que Δ_P devrait être plus faible dans *GaAsP* que dans *InGaP*.

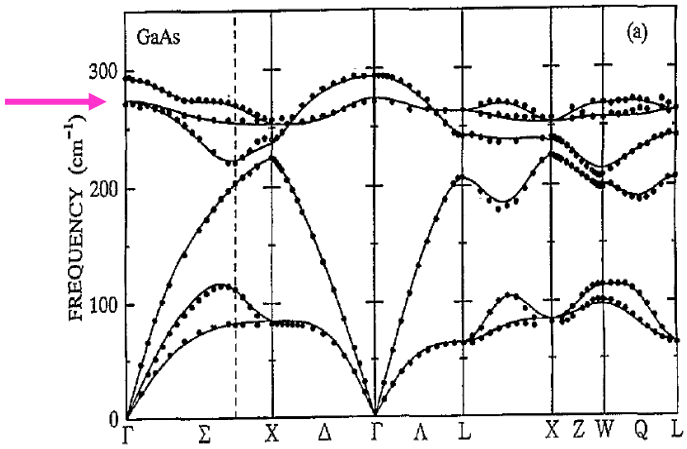


Figure-3-2 **(Azuhata, et al., 1995)** *Courbe de dispersion des phonons pour le cristal pur GaAs calculée avec le modèle Bond Charge Model (BCM) (trais pleins) et comparées aux données expérimentales (symboles). Noter la dispersion non négligeable du mode TO (15 cm-1 du cZB au bZB).*

Finalement, selon ce qui précède il est permis d'anticiper une version à trois oscillateurs du modèle de percolation pour *GaAsP*, avec un oscillateur unique de type MREI pour la liaison *Ga-As* ($\Delta_{As} \sim 0\ cm^{-1}$) à basse fréquence (liaison longue), et un doublet de percolation bien résolu pour la liaison *Ga-P* ($0<\Delta_P<22\ cm^{-1}$) à haute fréquence (liaison courte). Ceci est globalement compatible avec les données IR de VB **(Verleur et Barker, 1966)**-*cf.* ***Figure-0-5*** en introduction, et de CSP **(Chen, et al., 1966)**.

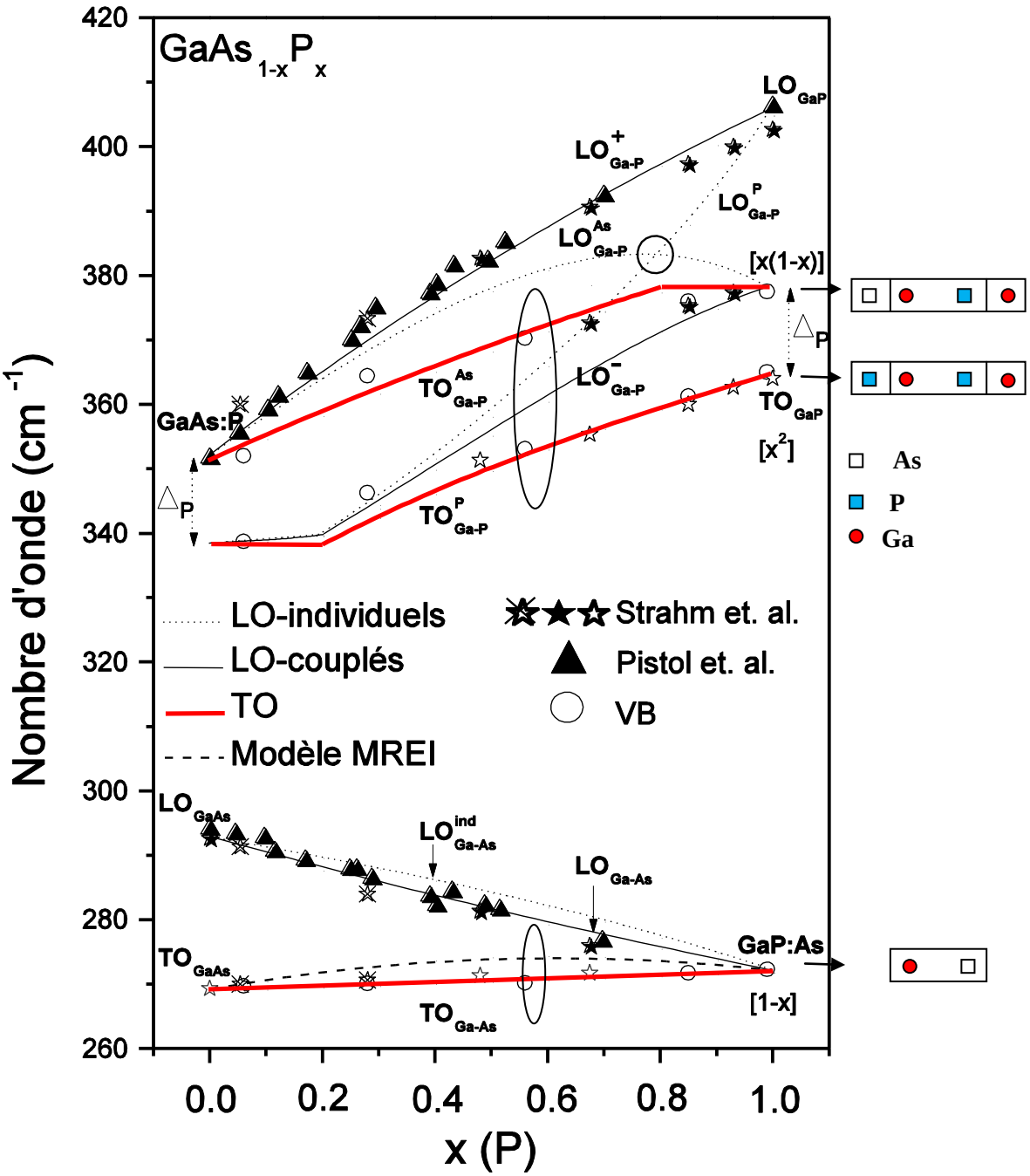


Figure-3-3 *TO : traits épais (rouges), LO-couplés : trais fins, et LO-individuels : pointillés. Schéma de percolation de $GaAs_{1-x}P_x$ construit à partir des fréquences représentatives de la littérature pour les modes TO purs (symboles vides), les modes LO-purs : (symboles pleins) et aussi les modes de symétrie indéterminée :(symboles barrés). Les données tirées de la référence* **(Pistol, et al., 1992)** *ont été uniformément translatées de 2,7 cm^{-1} de façon à ce que la fréquence TO du cristal pur GaP, choisie comme référence arbitraire, coïncide avec celles des autres jeux de données, et correspondant à 365 cm^{-1}. Dans la gamme spectrale Ga-As, la variation de la fréquence TO en fonction de x est mieux décrite par une droite que par la courbe MREI, représentée en tirets. Les courbes qui décrivent les modes LO (Ga-As) couplés et non couplés de l'alliage ont été calculées sur la base de cette dernière représentation linéaire de la dépendance 'fréquence TO (Ga-As) vs. x', des TO. La fraction d'oscillateurs par branche TO, qui fixe l'intensité de chaque mode non couplé, est indiquée entre crochets. Le cercle marque un régime de couplage fort dans la gamme spectrale Ga-P.*

Les fréquences représentatives des modes *TO* (symboles vides) et *LO* (symboles pleins) de $GaAs_{1-x}P_x$ sont reportées sur la ***Figure-3-3***. Les modes *TO* purs observés par Raman sont rares dans la littérature. Nous n'avons connaissance que des données pionnières de Strahm et McWorter **(Strahm, et al., 1969)** enregistrées à partir des mêmes cristaux massifs déjà utilisés par CSP **(Chen, et al., 1966)** dans leur analyse IR. Parmi les fréquences *TO-LO* reportées par Strahm et McWorter, nous ne retiendrons que celles qui sont invariantes, c'est-à-dire indépendantes des échantillons (les étoiles dans la ***Figure-3-3***). Des fréquences *TO* supplémentaires (cercles) ont été relevées à partir des résonances dominantes [*1×(Ga-As), 2×(Ga-P)*] dans les simulations de VB réalisées avec leur modèle à clusters **(Verleur et Barker, 1966).** Un jeu de données *TO* similaires a été reporté par CSP **(Chen, et al., 1966)**. Les données en question sont montrées dans le ***Tableau-3-1***.

Composition (%P)	ω_{TO}[a] of GaP (cm^{-1})	ω_{TO}[a] of GaAs (cm^{-1})	Sum of ω_{TO}[a] (cm^{-1})
0	...	268	...
5.4	341	268	609
17.7	342	269	611
35	345	270	615
48	349	271	620
67.5	355	...	...
82	360	...	...
100	366[b]		

Tableau-3-1 **(Chen, et al., 1966)** *Fréquences TO relatives aux liaisons Ga-As et Ga-P dans $GaAs_{1-x}P_x$, d'après les résonances visibles dans les spectres de réflectivité IR réalisés par les auteurs.*

Malgré la cohérence remarquable avec les données de VB, les valeurs de CSP ne sont pas montrées dans la ***Figure-3-3*** parce que nous jugeons non pertinent de traiter sur le même pied des données brutes de réflectivité IR (CSP) et des données de réflectivité IR extraites à partir d'une procédure d'ajustement des spectres (VB).

Du coté des modes *LO*, nous retenons le jeu de data collecté par Pistol et Liu **(Pistol, et al., 1992)** à partir de leur spectres Raman *LO*-pur obtenus avec des couches épitaxiées épaisses (*~1µm*) de *GaAsP* totalement relaxées.

La fréquence *TO* de *GaP* pur retenue par VB (~ *365* cm^{-1}) a été choisie comme référence arbitraire pour le 'calage' des trois jeux de données (VB, Strahm et Mc Worter, Pistol et Liu). En parti-

culier, ceci a nécessité une translation d'ensemble de *2.7 cm^{-1}* vers le haut des valeurs *LO* **(Pistol, et al., 1992)**, le splitting *TO-LO* pour *GaP* pur correspondant alors à *365-405 cm^{-1}*.

I.2 Comportements limites : (ω_{imp}, Δ)

Les fréquences d'impuretés *GaAs:P* (*x ~ 0*) et *GaP:As* (*x ~ 1*) peuvent être simplement identifiées par convergence des branches *TO* et *LO* dominantes aux limites diluées. Les data de la ***Figure-3-3*** donnent des valeurs de *~ 351 cm^{-1}* et *272 cm^{-1}*, respectivement.

Une méthode indépendante pour déterminer les fréquences des modes d'impuretés (ω_{imp}) consiste à appliquer l'équation ***(3.1)*** ci-dessous qui relie la différence entre les carrés des fréquences du mode parent *TO* et du mode d'impureté, à la différence de longueurs de liaison correspondante (Δl), à travers le coefficient de Grüneisen du phonon *TO* dans le cristal pur (*cf.* Chapitre 2-protocole *ab initio*). Ce dernier, noté γ_T, est un paramètre sans dimension décrivant la relation entre la variation de fréquence du mode *TO* du cristal pur et la variation de volume du cristal correspondante, couramment déterminée par diffraction de rayons X. En cela le paramètre de Grüneisen apporte en fait une information à caractère macroscopique sur l'anharmonicité du mode de vibration *TO* du cristal.

(3.1) $$\frac{\Delta\omega^2}{\omega_T^2} = -6\gamma_T \frac{\Delta l}{l} \ .$$

Dans le cas présent, l'équation ***(3.1)*** est en quelque sorte détournée puisqu'elle est appliquée à l'alliage et non au cristal pur. En fait, aucune pression n'est appliquée au cristal, mais la variation de volume, et donc de longueur de liaison, est obtenue par la variation de la composition d'alliage. En d'autres mots, le changement de composition d'alliage joue, dans le cas présent, le rôle de la pression dans le cas du cristal pur. Il reste que le changement de composition d'alliage ne peut être assimilé à une pression hydrostatique que dans la limite diluée où les impuretés d'un type donné (disons *P*) peuvent toutes être considérées comme isolées dans la matrice hôte. La fréquence *TO* ainsi obtenue est donc celle du mode d'impureté (*GaAs : P*) vibrant au sein de l'autre espèce (*GaAs*).

Une valeur expérimentale de la différence des longueurs de liaisons limite Δl peut être déduite de la ***Figure-0-2*** reportée en introduction du mémoire qui présente des mesures des distances premiers-voisins par EXAFS dans $GaAs_{1-x}P_x$, sur toute la gamme de composition **(Wu, et al., 1993)**. Elles indiquent que chaque longueur de liaison reste à peu près stable dans l'alliage ce qui est le comportement courant. Plus finement, on retiendra que la liaison la plus courte *Ga-P* est légèrement étirée et que la liaison la plus longue *Ga-As* est légèrement compressée avec l'ajout de l'*As*, à cause de la dilatation du réseau.

La longueur de liaison de l'impureté est déduite par interpolation linéaire du comportement individuel des liaisons jusqu'à la limite diluée. Les valeurs des Δl et des ω_{imp} correspondants sont montrées dans le ***Tableau-3-2***. Les valeurs des ciefficients γ_T relatifs à *GaAs* (1.39) et à *GaP* (1.09) ont été extraites de la référence **(Trommer, et al., 1980)**.

Les valeurs de ω_{imp} obtenues à l'aide de l'équation ***(3.1)*** sont en bon accord avec celles déduites de la convergence des branches *TO* et *LO* dominantes pour chaque liaison à partir des spectres Raman et IR. La différence est inférieure à *9 cm*$^{-1}$.

	$GaAs_{1-x}P_x$	
	EXAFS	Raman/IR
Δl_{As}(Å)	2.446-2.428 [(a)]	
Δl_P(Å)	2.359-2.372 [(a)]	
GaP:As (cm^{-1})	~277[(b)]	~272
GaAs:P (cm^{-1})	~360[(b)]	~351
Δ_{As}(cm^{-1})		~0
Δ_P(cm^{-1})		~12

(a) **(Wu, et al., 1993)**
(b) Valeur dérivée de l'équation (3.1)

Tableau-3-2 *Paramètres d'entrée du modèle de percolation pour $GaAs_{1-x}P_x$ obtenus par voie vibrationnelles (colonne Raman/IR) ou à partir de l'expression **(3.1)** (à partir des mesures EXAFS tirées de **(Wu, et al., 1993)**). Les indices As et P utilisés pour Δl et Δ indiquent les liaisons chimiques correspondantes. GaAs:P (x~0) et GaP:As (x~1) désignent les modes d'impuretés.*

En ce qui concerne le splitting Δ, une branche *TO-GaAs* unique de type MREI relie le mode parent *TO* au mode d'impureté, ce qui implique $\Delta_{As} \sim 0 cm^{-1}$. Par contre, deux branches distinctes *TO Ga-P* se partagent de façon symétrique de part et d'autre de la ligne virtuelle qui relie le mode parent au mode d'impureté, indiquant une valeur finie de Δ_P. Celle-ci est estimée à *12 cm*$^{-1}$ au vu du splitting *Ga-P* observé dans les deux limites diluées.

Les courbes 'fréquence-*TO vs x*' obtenues via le modèle de percolation à partir des paramètres (ω_{imp}, Δ) sont superposées aux données expérimentales dans la ***Figure-3-3*** (traits rouges épais). On notera que, de façon quasi-idéale la double branche *Ga-P* est quasi symétrique.

Dans la gamme spectrale *Ga-As* il faut admettre que l'accord n'est pas parfait. En effet, la courbe *TO* de type MREI (en pointillé) surestime légèrement les data. La déviation n'excédant pas *3.5 cm* $^{-1}$ ($x \sim 0.5$), il est permis de la négliger compte tenu de la simplicité de notre modèle. Néanmoins, comme nous aurons besoin d'une base *TO* ferme pour la discussion subséquente des modes *LO*, nous trouvons préférable de mettre en œuvre le modèle de percolation à partir d'une approximation linéaire de la branche *TO* dans la gamme spectrale *Ga-As*, ce qui conduit alors à un accord

parfait avec les données expérimentales (traits épais). La branche *LO Ga-As* déduite sur cette base *TO* simplifiée donne également un accord parfait avec les data (traits fins).

Pour compléter le schéma de percolation relatif aux modes *TO*, l'aspect intensité est indiqué en spécifiant entre crochets la fraction de liaisons par oscillateur *TO* dans le cas d'une substitution $As \leftrightarrow P$ aléatoire. Avec la présente notation des branches *TO* et *LO*, l'indice et l'exposant se rapportent au type de liaison (*Ga-As*, *Ga-P*) et à la région hôte (de type *GaP* ou de type *GaAs*), respectivement.

II. Les fréquences limites : un aperçu par voie *ab initio*

Un calcul indépendant de (ω_{imp}, Δ) est réalisé ci-après pour chaque liaison en utilisant le protocole *ab initio* détaillé au chapitre 2.

Pour avoir accès à ω_{imp}, on utilise une supercellule contenant une impureté isolée (motif *1-imp*). Dans l'alliage $GaAs_{1-x}P_x$ cela correspond bien à la configuration ultime d'une impureté (*P* par exemple) vibrant dans l'environnement de l'autre espèce (la région de type *GaAs* donc). L'estimation *ab initio* directe de la fréquence sera notée ω_{imp}^{calc}. Pour obtenir ω_{imp} (*GaAs:P*), il est également possible d'appliquer l'équation ***(3.1)*** à la différence des longueurs de liaisons (Δl) entre le cristal pur (*GaP*) et l'impureté, telle qu'elle est estimée par *ab initio* après relaxation complète de la supercellule.

Pour avoir accès à Δ, on utilise une supercellule contenant une paire d'impuretés situées en position premier-voisins d'un même atome de *Ga* (motif 2-*imp*). Ce motif correspond bien à la configuration ultime d'une impureté (*P* par exemple) vibrant dans son propre environnement (la région riche en connexions *Ga-P*, de type *GaP*). Le mode d'impureté qui est triplement dégénéré (motif 1-*imp*), se scinde en deux séries de modes de vibrations pour la paire (motif 2-*imp*) : un doublet quasi-dégénéré dû aux vibrations transverses de la chaine (*P-Ga-P*), *i.e.* dans le plan et hors plan, noté '⊥-chaîne', localisé au voisinage du mode d'impureté, plus une vibration le long de la chaine notée '||-chaîne', à plus basse fréquence que le mode d'impureté. Δ_P peut être directement estimé à partir de la différence entre les deux fréquences *ab initio* relatives au mode longitudinal de la chaîne *P-Ga-P* et au mode de l'impureté isolée (*GaAs:P*), notée $\left|\omega_{pair} - \omega_{imp}^{calc}\right|$.

Les courbes des densités d'états des phonons projetés aux cZB (ZC TO-DOS) pour l'impureté isolée (motif *1-imp*) et pour la paire (motif *2-imp*) dans les limites diluées en *P* (hautes fréquences) et *As* (basses fréquences) sont représentées dans la ***Figure-3-4***, (*cf.* courbes grises remplies et courbes noires continues).

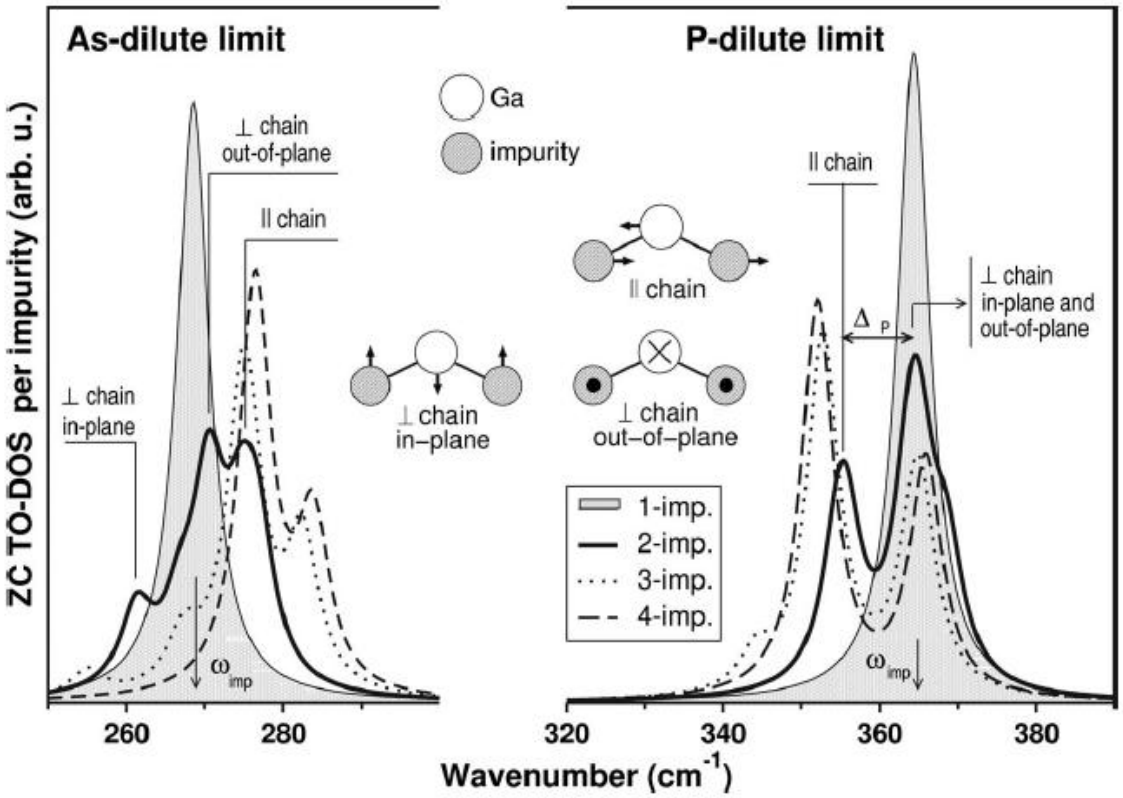


Figure-3-4 *Courbes ZC TO-DOS par atome d'impureté pour les différents clusters de VB centrés sur le Ga aux limites diluées. ω_{imp} est indiquée dans chaque cas. Les symboles (|| chain) et (⊥* ***chain****) correspondent aux vibrations des cations et des anions en opposition de phase le long et perpendiculairement du motif quasi-linéaire 2-imp. Une valeur finie de Δ est identifiée seulement pour l'impureté P comme indiqué par la double flèche.*

Puisque les spectres infrarouges de *GaAsP* présentent un comportement multi-modes flagrant pour la liaison *Ga-P* exclusivement, nous allons nous focaliser en premier lieu sur l'impureté *P*.

La vibration le long de la chaîne *Ga-P* (motif *2-imp*) est bien séparée des autres modes liés à *P*, *i.e*. du mode isolé de *Ga-P* (motif *1-imp*) et du doublet dû aux vibrations transversales à la chaine (motif 2-*imp*), les trois derniers modes étant quasi-dégénérés comme idéalement prévu. Ceci donne lieu à un Δ_p bien défini d'amplitude *~10 cm*$^{-1}$ (se rapporter à la double-flèche dans la ***Figure-3-4***. Pour sécuriser cette estimation, nous ajoutons aux ZC TO-DOS relatives aux motifs 1-*imp* et 2-*imp* celles relatives aux motifs 3-*imp* et 4-*imp* utilisés par VB (*cf*. les deux courbes en pointillées de la ***Figure-3-4coté droit*** -les motifs d'impureté *1-imp, 2-imp, 3-imp* et *4-imp* relatifs à *P* correspondent en fait aux clusters numérotés *I* à *IV* dans le schéma de la ***Figure-2-9*** du chapitre 2). Comme prévu, l'ajout d'une troisième puis d'une quatrième impureté P autour du même cation *Ga* conserve la

structure à *2-TO* déjà établie avec 2 impuretés, et permet une estimation affinée du doublet de percolation à $\Delta_p \sim 12\ cm^{-1}$.

Si l'on considère maintenant *As* en impureté, une application stricte du protocole *ab initio* basée sur les motifs *1-imp* et *2-imp* donne un Δ_{As} estimé à $6\ cm^{-1}$. Cependant cette valeur n'est pas recevable. En effet, la situation pour *As* est différente de celle, idéale, où les modes liés à la paire se scindent en deux sous-séries distinctes. En l'occurrence, les modes *As* correspondant aux motifs *1-imp* et *2-imp* ne donnent pas l'impression d'un doublet de percolation bien résolu, et la situation devient encore plus compliquée en ajoutant les ZC TO-DOS des motifs *3-imp* et *4-imp* (*cf.* les deux courbes en pointillées de la ***Figure-3-4 coté gauche***, les motifs d'impuretés *1-imp*, *2-imp*, *3-imp* et *4-imp* relatifs à *As* correspondant aux clusters numérotés *II* à *V* dans le schéma de la ***Figure-2-9*** du chapitre 2). Les signatures des clusters VB relatives à *As* apparaissent extrêmement instables, fortement décalées d'un motif d'impuretés à un autre. Ceci rend impossible la définition d'une valeur précise de Δ_{As}. Tout se passe au final comme si les ZC TO-DOS liées à l'*As* fusionnaient en un pic large et unique correspondant en fait à $\Delta_{As} \sim 0\ cm^{-1}$.

Nos estimations *ab initio* de $\Delta_{As,P}$ sont proches de celles déduites de l'examen des spectres Raman/IR, comme il est montré dans le ***Tableau-3-3***. L'écart est inférieur à $2\ cm^{-1}$. En résumé, notre approche *ab initio* des (ω_{imp}, Δ) sécurise l'aspect fréquence du schéma de percolation reporté en ***Figure-3-3***.

	$GaAs_{1-x}P_x$			
	Ab initio			*Raman/IR*
Δl_{As}(Å)	2.447-2.420 [(a)]	2.456-2.436		
Δl_P(Å)	2.360-2.382 [(a)]	2.349-2.367		
GaP:As (cm^{-1})	~281[(b)]	278[(b)]	~269	~272
GaAs:P (cm^{-1})	~356[(b)]	358[(b)]	~364	~351
Δ_{As}(cm^{-1})			~0	~0
Δ_P(cm^{-1})			~10	~12

(a) **(Bellaiche, et al., 1996)**

(b) Valeur dérivée de l'équation ***(3.1)***

Tableau-3-3 *Paramètres d'entrée du modèle de percolation pour $GaAs_{1-x}P_x$ obtenus par voir vibrationnelle (colonne Raman/IR) ou par voie ab initio. Les indices As et P utilisés pour Δl et Δ indiquent les natures des liaisons chimiques. GaAs:P (x~0) et GaP:As (x~1) désignent les modes d'impuretés.*

III. Aspect intensité et modes *LO* : comparaison avec l'expérience

Alors que l'aspect fréquence-*TO* du schéma de percolation reporté en ***Figure-3-3*** semble maintenant raisonnablement bien établi, l'aspect intensité-*TO* fixé par les fractions d'oscillateurs entre crochets n'a toujours pas été mis à l'épreuve. Le test ultime pour cela consiste à confronter directement le modèle avec les spectres de vibration expérimentaux bruts. Pour cela, notre choix se porte évidemment sur les spectres déjà utilisés pour construire le schéma en fréquence (*TO-LO*) de la ***Figure-3-3***, *i.e.*, les spectres Raman *LO*-pur de Pistol et Liu **(Pistol, et al., 1992)**, et les spectres de réflectivité IR de VB **(Verleur et Barker, 1966).** En préliminaire à cette étude comparative, et comme base de discussion, nous trouvons utile de donner une vue d'ensemble des spectres Raman *TO* et *LO* de *GaAsP* calculés d'après l'information en fréquence/intensité reportée dans le schéma de percolation en ***Figure-3-3***.

III.1 Spectres Raman (*TO, LO*) de référence : Calculs dans le cadre du modèle de percolation

Pour une vision claire du comportement phonon de *GaAsP* de type percolation, nous présentons dans la ***Figure-3-5*** les courbes théoriques des spectres Raman en symétrie *TO* (traits rouges-épais) et *LO* (traits fins) calculées en injectant dans la relation générique ***(2.32)*** du chapitre 2, l'information sur la fréquence et l'intensité des modes *TO* pour chacun des trois oscillateurs $[1 \times (Ga-As), 2 \times (Ga-P)]$ présentés dans le schéma de percolation de *GaAsP* de la ***Figure-3-3***. Dans cette équation, la fonction diélectrique ε_r relative est exprimée sous la forme d'une somme de trois fonctions lorentziennes où les trois oscillateurs sont pris harmoniques et uniformément amortis.

Un amortissement faible (*~1* cm^{-1}) est retenu, pour une résolution optimale de l'ensemble des oscillateurs. Une faible différence est cependant maintenue entre les amortissements *Ga-As* et *Ga-P*; pris dans le rapport 5:6, et s'appliquant à la fois aux modes *TO* et *LO*, de manière à reproduire la différence intrinsèque entre les amortissements des cristaux purs. Les autres observables relatives aux cristaux nécessaires à la mise en œuvre de la relation ***(2.32)***, à savoir (l'amplitude de la bande optique *TO-LO*, ε_∞, $C_{F\text{-}H}$) sont pris à (*269-292* cm^{-1}, *-0,55*, *11.0*) et (*365-405* cm^{-1}, *-0,47*, *9.1*) pour *GaAs* et *GaP*, respectivement. Une vue d'ensemble est donnée dans le ***Tableau-3-4.*** La bande optique *TO-LO* de *GaAs* (approchée à la première décimale) et les valeurs de ε_∞ pour *GaAs* et *GaP* ont été extraites de le référence **(Lockwood, et al., 2005)**. À noter que la valeur de ε_∞ pour *GaP* diffère légèrement de la valeur originellement prise par VB [*8,457* ; **(Verleur et Barker, 1966)**]. La valeur de la bande optique *TO-LO* de *GaP* a déjà été discutée dans la section ***I.2.a*** du chapitre 2. Les

valeurs de $C_{F\text{-}H}$, de *GaAs* et *GaP*, bien établies, ont été extraites des références **(Cusco, et al., 2001)** et **(Faust, et al., 1966)**, respectivement.

	GaAs	GaP
Splitting TO-LO	269-292 cm^{-1} [(a)]	365-405 cm^{-1} [(a)]
ε_∞	11.0 [(a)]	9.1[(a)]
$C_{F\text{-}H}$	-0.55[(b)]	-0.47[(c)]

(a) **: (Lockwood, et al., 2005)**

(b) **: (Cusco, et al., 2001)**

(c) *:* **(Faust, et al., 1966)**

Tableau-3-4 *Paramètres utilisés pour les simulations des courbes Raman TO et LO présentées en* ***Figure-3-5.***

Les formes de raies Raman *TO* (***Figure-3-5***, tracés épais) reflètent fidèlement et sans nuances les comportements attendus d'après la ***Figure-3-3***, aussi bien du coté fréquence (traits épais) que du coté intensité (termes entre crochets).

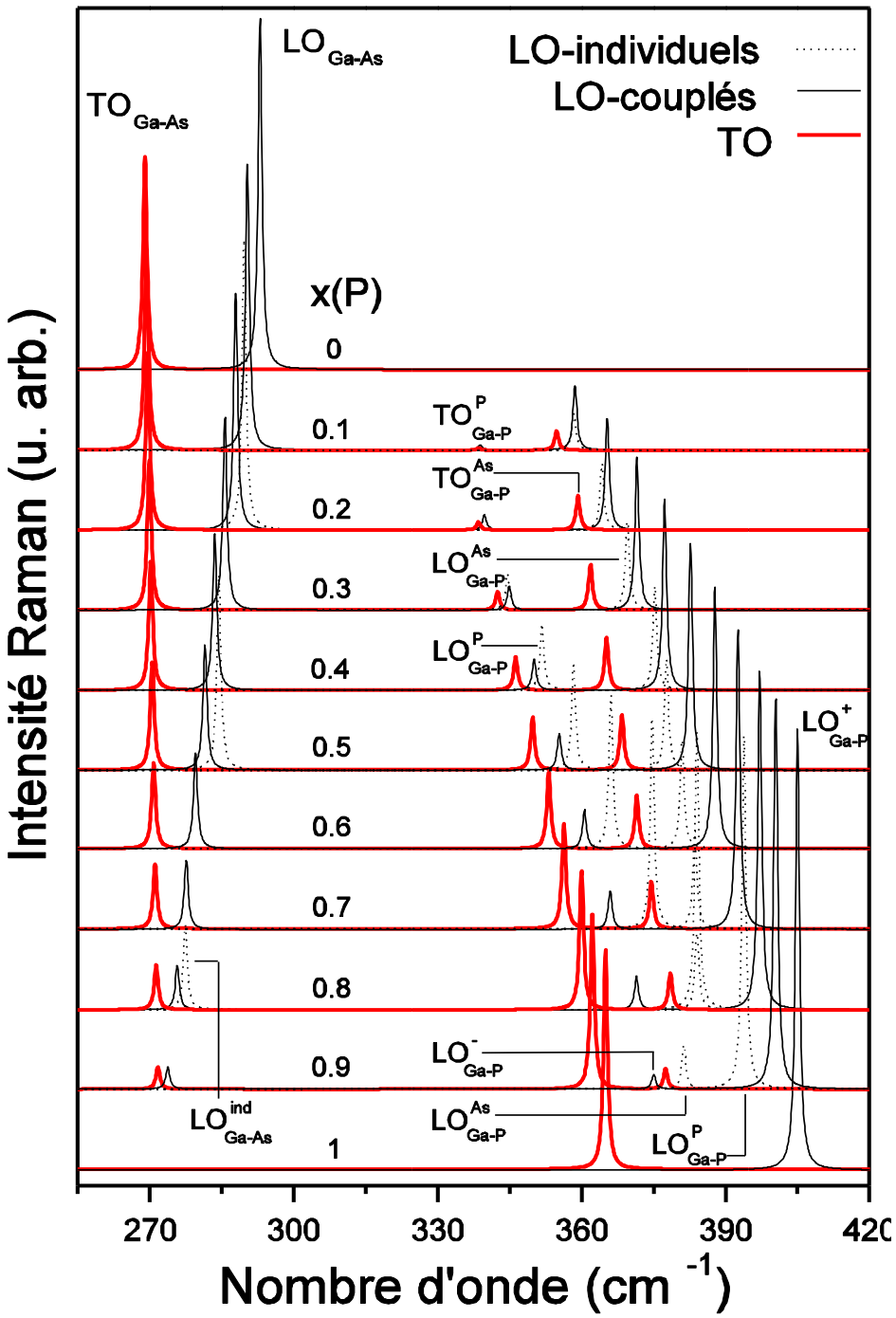


Figure-3-5 *Courbes Raman TO (traits rouges épais), LO-couplés (traits fins) et LO-individuels (pointillés) calculées pour l'alliage* $GaAs_{1-x}P_x$ *aléatoire à l'aide de l'équation* (2.32) *du chapitre* 2 *en utilisant les fréquences TO et fractions d'oscillateurs indiquées en* ***Figure-3-3****. Un amortissement phonon* γ *faible, de* $1cm^{-1}$*, est utilisé pour tous les oscillateurs et à toutes les compositions x.*

La situation pour les modes *LO* n'est pas si simple. Dans la gamme spectrale de la liaison *Ga-P*, le couplage entre les deux oscillateurs *LO* associés au doublet de percolation *TO*, via leur champ de polarisation macroscopique commun, entraîne un transfert de force d'oscillateur massif des basses vers les hautes fréquences. Il s'ensuit la création d'un mode LO^{+}_{GaP}'géant' à haute fréquence qui accumule la quasi-totalité de la force d'oscillateur *Ga-P* disponible, accompagné d'un mode LO^{-}_{GaP} résiduel repoussé au voisinage de la double branche *TO*. Pour une vision plus claire, on ajoute aux modes *LO* couplés (traits fins de la ***Figure-3-3*** et de la ***Figure-3-5***) les modes *LO* individuels non couplés (pointillés), ces derniers étant alors nommés avec la même terminologie que les modes *TO* correspondants. Un régime de fort couplage est identifié à $x \sim 0{,}75$ (repéré par un cercle dans la ***Figure-3-3***), où les conditions de quasi résonance pour les modes *LO* individuels donnent lieu à un phénomène d'anti-croisement caractéristique.

Un effet de couplage est également présent dans la gamme spectrale de la liaison *Ga-As*, bien que moins dramatique, si bien qu'un aperçu limité aux modes *LO* individuels (indices '*ind*' dans la ***Figure-3-3*** et la ***Figure-3-5***) pour les valeurs bien espacées de *x= 0,2; 0,5; et 0,8* suffit. Ici, le couplage est mis en évidence par un décalage vers les basses fréquences léger, mais systématique, du mode *LO Ga-As* couplé par rapport à la référence *LO* non couplée. Ce décalage révèle un transfert de force d'oscillateur non-négligeable de la gamme spectrale *Ga-As* vers la gamme spectrale *Ga-P*, bien que le large écart de fréquence entre les gammes spectrales de *GaAs* et *GaP* semble prohibitif. Nous avons pu vérifier que la quantité de force d'oscillateur de *GaAs* transférée ne dépasse pas *25%* ($x = 0{,}8$). On note que l'accord entre les fréquences *LO* expérimentales et théoriques est excellent dans la ***Figure-3-3***, dans les deux gammes spectrales *Ga-P* et *Ga-As*.

III.2 Spectres Raman *LO* purs : l'énigme du mode X

Dans l'hypothèse où le modèle de percolation s'applique à *GaAsP*, il devrait être possible alors de déceler une trace systématique du doublet $LO^{-}_{Ga-P}-LO^{+}_{Ga-P}$ dans les spectres Raman *LO*-pur de la littérature. Une brève revue bibliographique qui nous renseigne à ce sujet est présentée dans ce qui suit.

Strahm et McWorter **(Strahm, et al., 1969)** dans leur spectres Raman mixtes (*TO*, *LO*) ont observé un pic faible mais bien distinct dans les compositions moyenne-à-faible d'*As*, appelé X (*cf.* ***Figure-3-6***-flèches), qui se trouve à l'intérieur de la bande *TO-LO*, correspondant à notre bande $TO^{P,Ga}_{Ga-P}LO^{+}_{Ga-P}$. Les échantillons utilisés dans leur travail sont les cristaux massifs pionniers [*0,2 mm* d'épaisseur et *4 mm* de coté et de face (111)] précédemment utilisés par CSP pour leurs mesures de réflectivité infrarouge, et élaborés par épitaxie en phase vapeur (VPE).

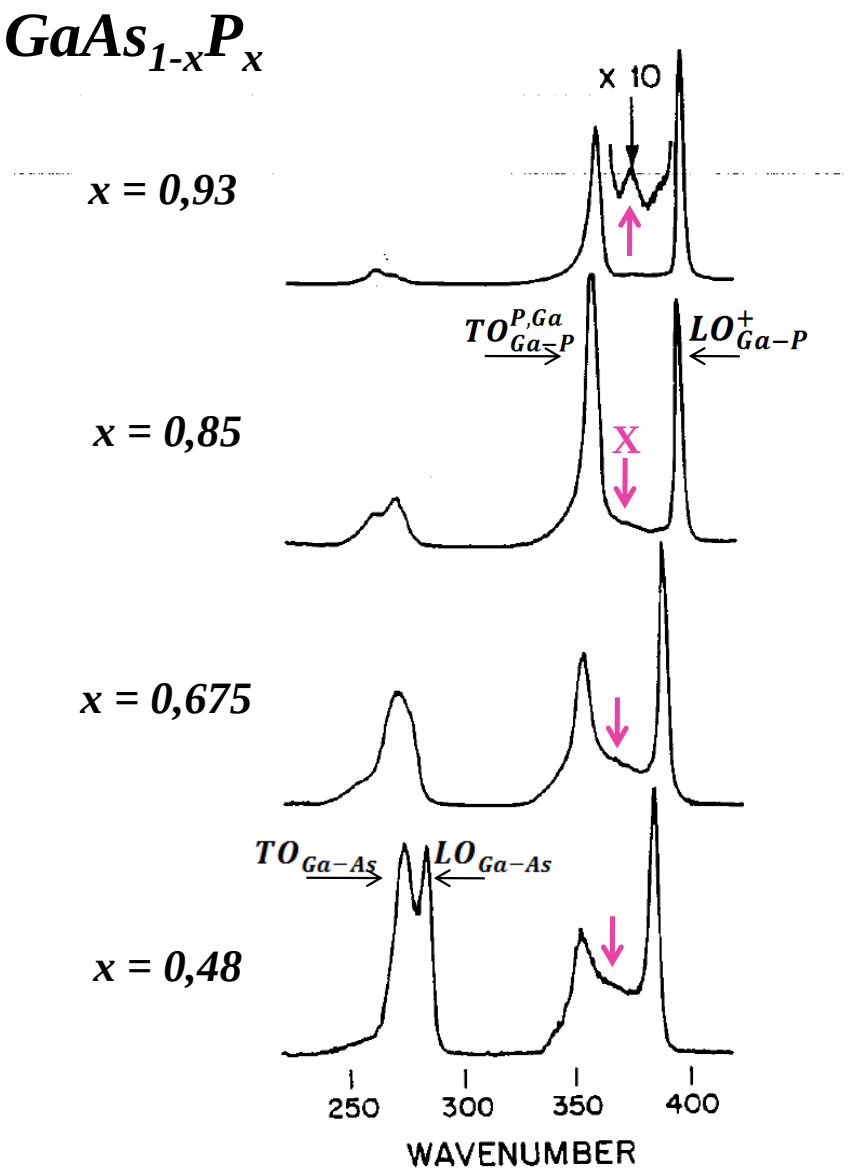


Figure-3-6 **(Strahm, et al., 1969)** *Spectres Raman mixtes (TO, LO) obtenues aves des couches épitaxiées de* $GaAs_{1-x}P_x$ *d'épaisseur 0.2 mm à diverses compositions x. Un pic faible mais bien distinct, noté X, est identifiable à l'intérieur de la bande TO-LO principale.qui se trouve dans la bande TO-LO, i.e. notre bande* $TO^{P,Ga}_{Ga-P}LO^{+}_{Ga-P}$.

Compte tenu de la forme de la relation de dispersion des phonons dans *GaP* pur (*cf.* ***Figure-3-1***), le meilleur candidat pour X a été identifié comme une densité d'état *LO* en bZB (L). Un support d'ordre théorique à cet assignement a été fourni plus tard par Schmetzler et Beserman **(Schmeltzer, et al., 1980)**, basé sur des calculs d'états localisés dans *GaAsP* à faible composition d'*As* réalisés par la méthode des fonctions de Green.

Hirlimann et al. **(Hirlimann, et al., 1976)** ont effectué une étude de symétrie soignée du mode X qui apparaît dans leur spectre Raman *LO*-purs (*cf.* ***Figure-3-7***) à faible composition de *P* (*5-20%*) réalisés à partir de couches monocristallines épitaxiées selon la direction (100) - La technique de croissance n'est pas plus détaillée. En passant d'une configuration *LO*-permis à une configuration *LO*-interdit (en jouant judicieusement sur les polarisations des radiations excitatrices et diffusées), les auteurs ont pu observer que le mode *LO-GaP* (LO^{+}_{Ga-P}) et le mode X disparaissent ensemble.

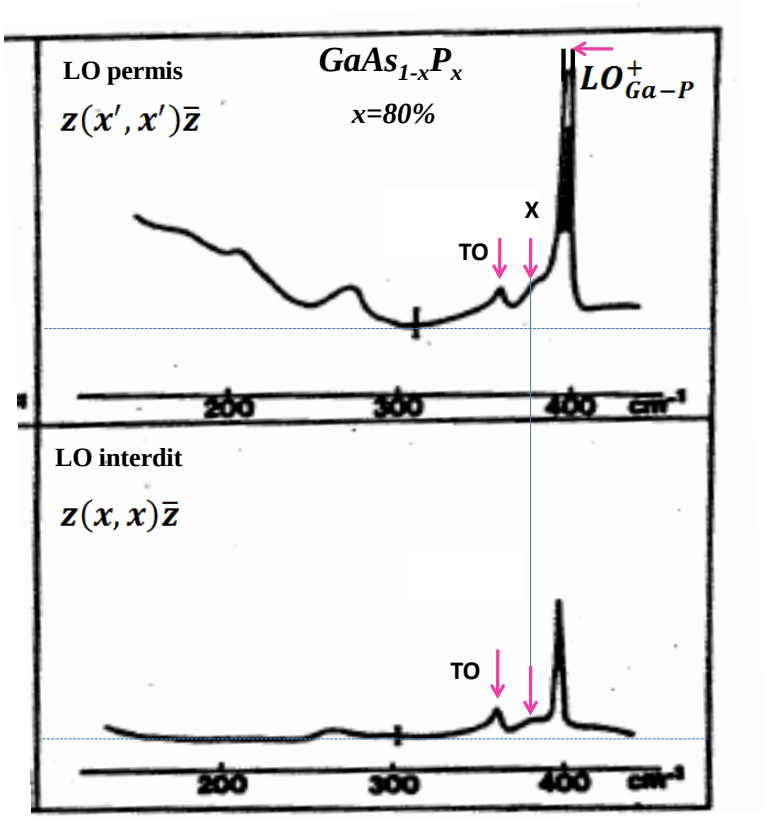


Figure-3-7 **(Hirlimann, et al., 1976)**.*Étude de symétrie réalisée en rétrodiffusion Raman sur la face (100) d'une couche épitaxiée de $GaAs_{1-x}P_x$ pour x=80%. Le mode LO GaP ($\boldsymbol{LO^{+}_{Ga-P}}$) et le mode X obéissent aux mêmes règles de sélection, en configurations permise (haut) et interdite (bas)- cf. notations porto* ***Tableau-2-1*** *du chapitre 2.*

Si X se trouvait être un mode de bZB, *i.e.*, une structure théoriquement interdite, il devrait rester quasi insensible aux règles de sélection à $q \sim 0$, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux. Hirlimman et. al ont alors été amenés à réinterpreter X comme une structure hybride résultant d'un couplage anharmonique entre le mode *LO* nominal discret à $q \sim 0$ (LO^{+}_{Ga-P}) et un continuum phonon de bZB activé par le désordre. Selon cet assignement, la similarité des règles de sélection de X et du mode LO^{+}_{Ga-P} refléterait alors seulement le 'côté' *LO* à $q \sim 0$ du mode hybride X. Cependant, la discussion est restée purement qualitative, et ni le continuum phonon en

question ni le mécanisme de couplage lui-même n'ont pu être identifiés. Jain et.al. **(Jain, et al., 1985)** ont également observé le mode X sur des couches monocristallines de $GaAs_{0.11}P_{0.89}$ d'épaisseur ~ $30\mu m$ préparées par épitaxie en phase liquide (LPE), (*cf.* ovale dans la ***Figure-3-8***). Cependant les auteurs ont indiqué que l'origine de X reste incertaine, et ont recommandé un supplément d'investigations expérimentales.

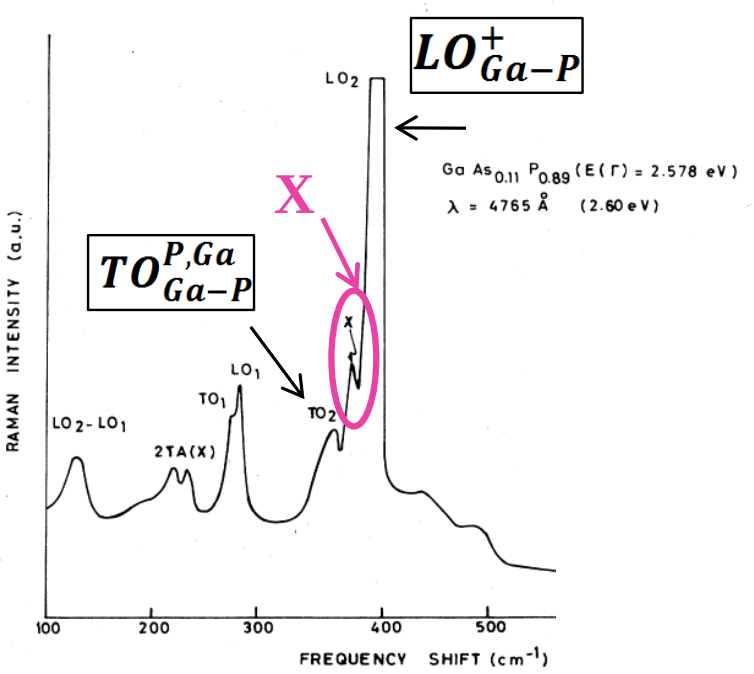


Figure-3-8 **(Jain, et al., 1985)**. *Spectres Raman obtenus en rétrodiffusion sur la face (100) d'une couche de 30µm de* $GaAs_{0.11}P_{0.89}$ *épitaxiée par LPE.*

Depuis lors, nous n'avons pas connaissance que la question du mode X ait jamais été ré-abordée. Pourtant, le mode X a continué à être détecté dans la littérature. La ***Figure-3-9*** présente un spectre Raman enregistré par **(Ramkumar, et al., 1996)** à partir d'une nouvelle génération de couches épitaxiées par LPE $GaAs_{0.1}P_{0.9}$ orientées <100> d'épaisseur ~ $60\mu m$.

Au terme de ce bref historique, il apparait que le mode X est récurrent dans les spectres Raman enregistrés pendant les trente années qui ont suivi la première croissance de *GaAsP*, et ce pour différents générations de cristaux. Au vu de cela nous sommes tentés de dire que X est bel est bien un mode de vibration intrinsèque à *GaAsP* aléatoire.

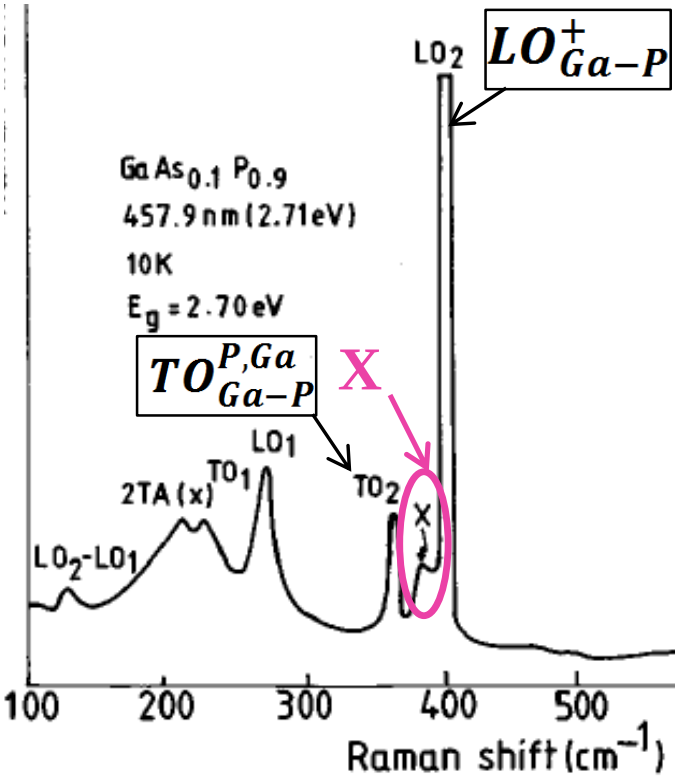


Figure-3-9 **(Ramkumar, et al., 1996)**. *Spectres Raman obtenus à basse température (10K) en rétrodiffusion selon la face (100) d'une couche épitaxiée de $GaAs_{0.1}P_{0.9}$ élaborée par LPE. Le mode X est indiqué une ovale.*

Si on se focalise sur l'expérience, tous les ingrédients sont présents pour réassigner le mode X comme le mode LO^{-}_{Ga-P}. X devient ainsi un mode *LO* nominal à $q \sim 0$, exactement comme LO^{+}_{Ga-P}, ce qui explique la quasi similarité de leurs règles de sélection telle qu'elle a pu être détectée par **(Hirlimann, et al., 1976)**. De plus, comme souligné par tous les auteurs, X se montre clairement aux compositions faibles à moyennes d'*As*, ce qui est cohérent avec le fait que le mode LO^{-}_{Ga-P} est relativement intense et bien séparé de sa branche native TO^{P}_{Ga-P} à cette limite seulement (*cf.* ***Figure-3-5***). Enfin, dans la ***Figure-3-3***, l'accord entre les data de Strahm et McWorter **(Strahm, et al., 1969)** et le modèle (comparer les étoiles pleines avec les traits fins à ~ *370 cm^{-1}*) est très satisfaisant aux limites diluées d'*As* (*~92,5%* et *~85% P*), - même s'il n'est que raisonnable aux compositions intermédiaires (*~ 67,5% P*).

Considérons maintenant la génération suivante des spectres Raman *LO*-pur, où X n'est pas mentionné. Ces spectres ont été couramment discutés sur la base du modèle MREI *1-liaison→1-TO*. Les spectres les plus représentatifs sont ceux de Pistol et Liu **(Pistol, et al., 1992)**, enregistrés à partir de couches monocristallines de nouvelle génération (d'épaisseur plusieurs microns) totale-

ment relaxées, épitaxiés selon (100), élaborées selon la méthode MOVPE (*metal organic vapor phase epitaxy*). Ils sont reproduits dans la ***Figure-3-10*** (avec un décalage d'ensemble haute fréquence de *2,7 cm*$^{-1}$ pour être cohérent avec les data de la ***Figure-3-3***).

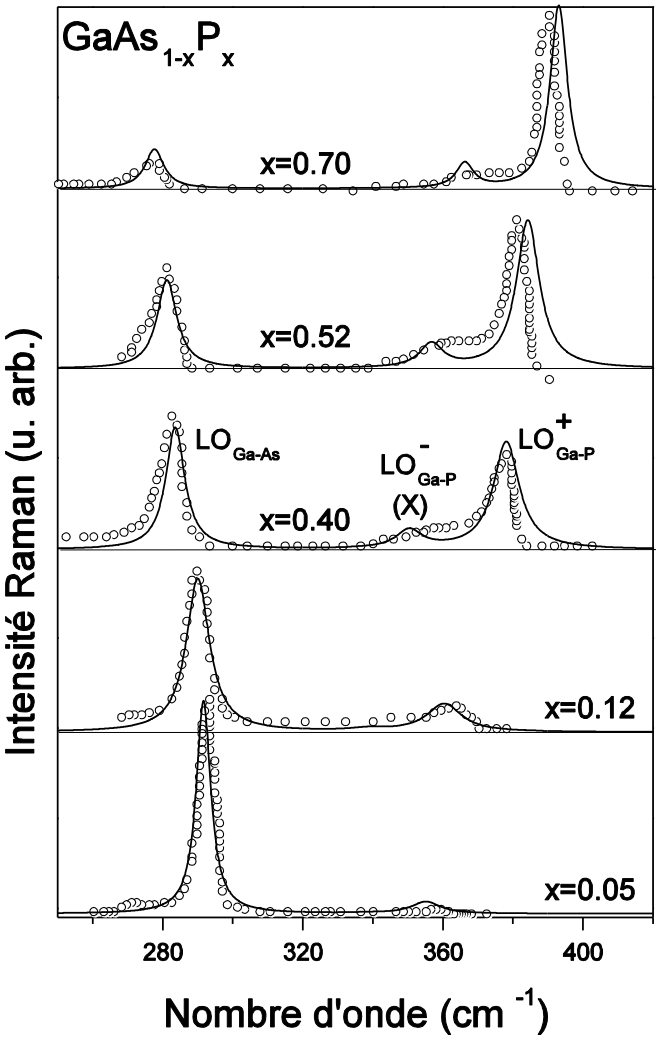


Figure-3-10 *Spectres Raman théoriques LO-couplés pour $GaAs_{1-x}P_x$ aléatoire (trais fins) calculés en injectant dans l'équation* (2.32) *du chapitre 2 une version à 3 oscillateurs du modèle de percolation [Ga-As, $(Ga\text{-}P)^P$ et $(Ga\text{-}P)^{As}$], et comparées avec les spectres Raman LO-purs éxpérimentaux de* **(Pistol, et al., 1992)**-*symbole,s qui ont été uniformément translatés vers le haut de 2,7 cm*$^{-1}$ *pour assurer la cohérence avec la* ***Figure-3-3****.*

Un examen attentif des spectres Raman révèle la présence du mode X sous la forme d'un épaulement léger et très amorti côté basse fréquence du mode LO^{+}_{Ga-P} . L'épaulement persiste sur toute la gamme de composition, mais n'apparait en tant que structure distincte que pour les compositions faibles à modérées d'*As*, comme prévu. L'épaulement est aussi présent dans les spectres Raman *LO*-pur obtenus par Armelles et al. **(Armelles, et al., 1996)** avec des couches orientées (100) de dernière génération (*x ~ 0,1* à *0,23*) fines, d'épaisseur comprise entre *200* et *1000 nm*, élaborées

par ALMBE (couche après couche par épitaxie par jet moléculaire). Les spectres en question pour la composition $x = 0{,}23$ (*%P*) et différentes épaisseurs de couches (correspondant à différentes déformations $\varepsilon_{//}$ dans le plan de la couche), sont montrés dans la ***Figure-3-11*** (*cf.* doubles flèches dans les courbes pleines)**.**

Finalement, les spectres *LO*-pur de Pistol et al. et de Armelles et al. convergent pour indiquer que le mode X possède une composante *LO* pure.

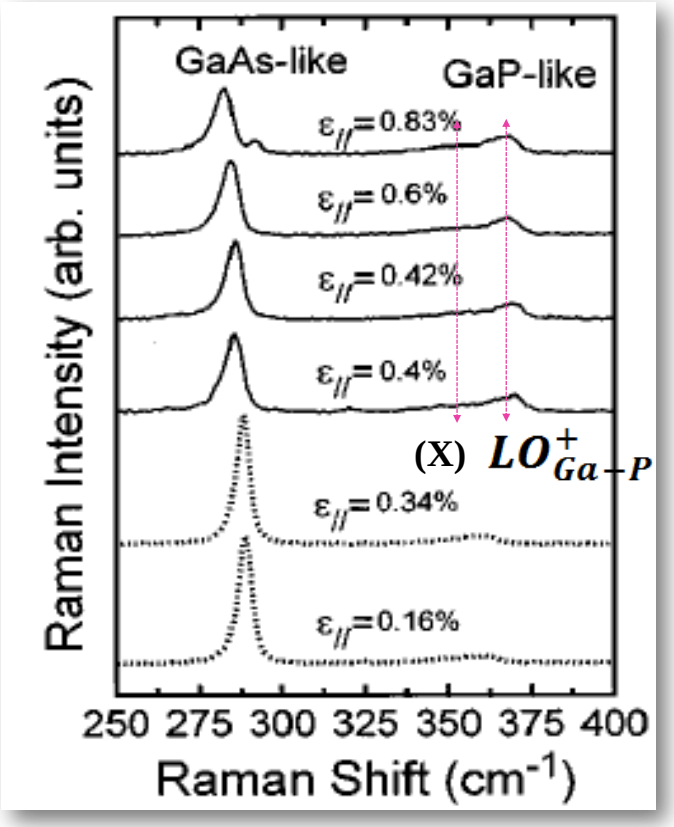


Figure-3-11 **(Armelles, et al., 1996)** *Spectres Raman LO-pur en géométrie de rétrodiffusion sur la face (100) de couches minces de $GaAs_{1-x}P_x$. épitaxiées par ALMBE aux deux compositions 23% (traits pleins) et 10% (pointillées). $\varepsilon_{//}$ représente la contrainte dans le plan variable avec l'épaisseur de couche. On remarque la présence d'un épaulement assimilable au mode X dans les échantillons de $GaAs_{0.77}P_{0.23}$ vers la fréquence de ~360 cm^{-1}, et ceci quelle que soit la valeur de la contrainte, ce qui montre que l'épaulement en question est indépendant des conditions expérimentales.*

Nous avons superposé aux data de la ***Figure-3-10*** les courbes Raman *LO* du modèle de percolation. Un seul paramètre ajustable a été utilisé pour chaque composition d'alliage *x*, *i.e.*, l'amortissement individuel *TO*. Celui-ci a été pris identique pour les deux oscillateurs *Ga-P*, puisqu'il s'agit de la même liaison, et voisin de celui de *Ga-As*, puisque nous avons déjà mentionné que les amortissements intrinsèques dans les cristaux purs sont similaires. Nous avons un peu relâché

ces contraintes à l'approche des limites diluées où les modes d'impuretés deviennent sur-amortis, *e.g.* à $x = 0{,}05$ les amortissements de *Ga-As* et *Ga-P* sont dans le rapport 5:9 . Autrement, la règle a été parfaitement appliquée, *e.g.* à $x = 0{,}52$ les amortissements sont dans le rapport quasi idéal de 7:8.

Malgré la simplicité de notre modèle, les spectres théoriques reproduisent de manière satisfaisante le mode X, ce qui sécurise son assignement en tant que mode LO^{-}_{Ga-P}, sur une base quantitative.

IV. Retour à l'origine du modèle à clusters : les spectres de réflectivité IR *1-liaison→multi-TO* de *GaAsP* enregistrés par VB

Finalement le modèle de percolation est confronté directement avec les spectres de réflectivité IR de $GaAs_{1-x}P_x$ enregistrés par VB, *i.e.*, ceux-là même qui ont motivé le développement du modèle à clusters par les mêmes auteurs. Ces spectres donnent une vision (*TO-LO*) combinée du comportement phonon de *GaAsP*, et à ce titre peuvent être utilisés pour tester le schéma de percolation présenté dans la ***Figure-3-3*** dans son ensemble.

Les spectres IR de référence obtenus par **(Verleur et Barker, 1966)** ont été reproduits dans la ***Figure-3-12*** (symboles ouverts). Nous avons superposé à chaque spectre le meilleur ajustement obtenu par VB après ajustement des courbes expérimentales via leur modèle à clusters (courbes fines). Ces derniers ont été recalculés par nos soins à partir de l'expression standard ***(3.2)*** du coefficient de réflexion à incidence normale sur un système à double-milieu (vide/GaAsP), en utilisant les valeurs ajustées par VB pour chaque oscillateur, qu'il s'agisse de la fréquence *TO*, de la force d'oscillateur ou de l'amortissement *TO*.

(3.2) $$R(\omega, x) = \left|\frac{1-\sqrt{\varepsilon_r}}{1+\sqrt{\varepsilon_r}}\right|^2.$$

L'accord avec les data est satisfaisant, ce qui n'est pas surprenant si l'on considère le grand nombre de paramètres ajustés par VB. Il faut rappeler cependant que cette qualité d'ajustement repose sur une substitution $As \leftrightarrow P$ non aléatoire, correspondant à une valeur de β très élevée pour l'alliage ($\beta \sim 0.75$), qui semble totalement irréaliste. De plus, une anomalie du traitement de VB est que la règle de conservation de la force d'oscillateur n'est pas parfaitement satisfaite comme l'ont déjà fait remarquer **(Robouch, et al., 2001)**.

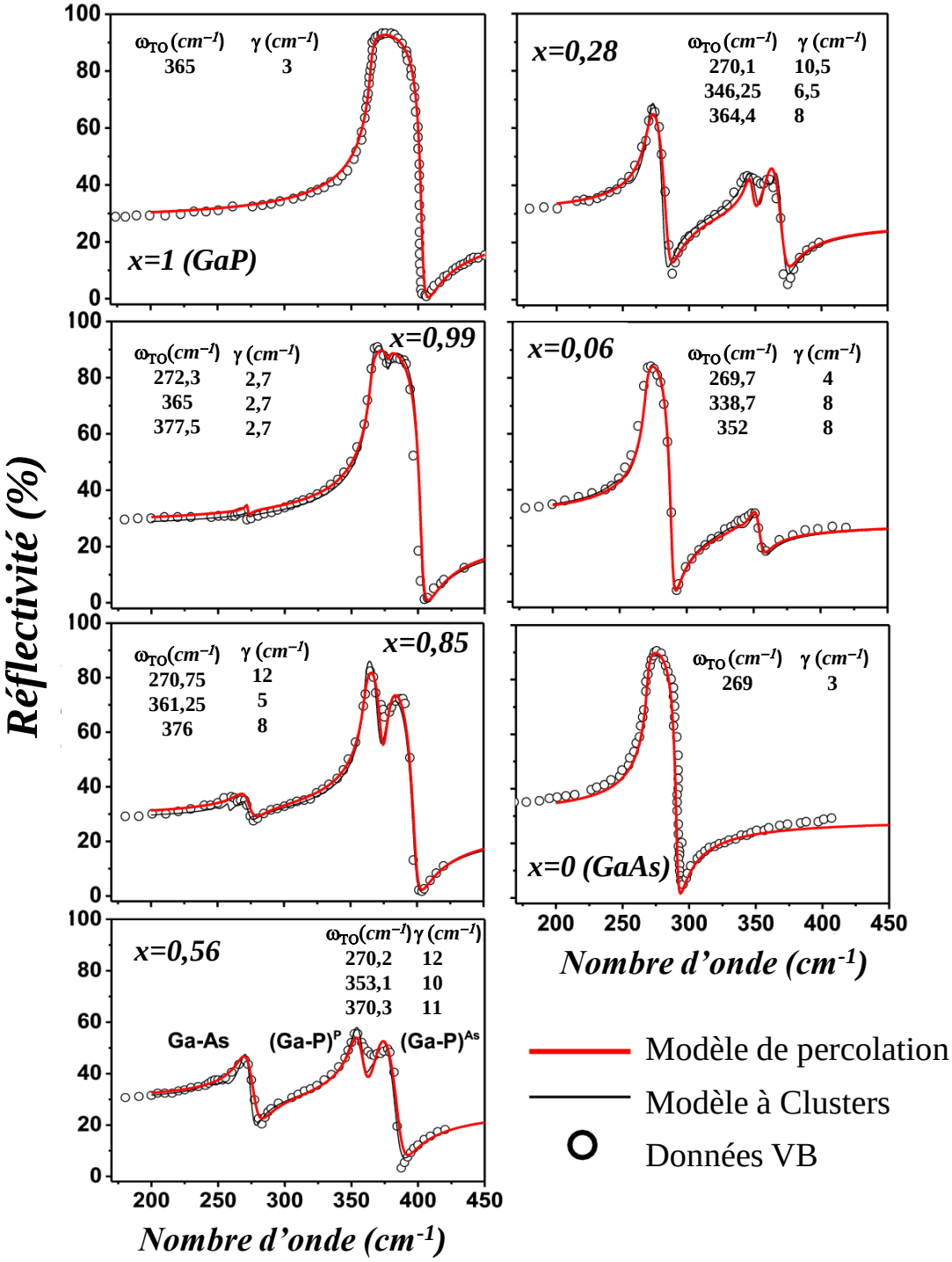


Figure-3-12 *Spectres de réflectivité IR de $GaAs_{1-x}P_x$ obtenus par VB en référence* **(Verleur et Barker, 1966)**-*symboles, comparés à deux séries de courbes théoriques :*

- *Modèle des clusters : courbes noires- fines recalculées à partir de l'équation* ***(3.2)*** *en utilisant les paramètres donnés pour chaque oscillateur par VB (Fréquences TO, forces d'oscillateur et damping).*
- *Modèle de percolation : Courbes rouges-épaisses calculées en injectant dans l'équation* ***(3.2)*** *les informations disponibles dans la* ***Figure-3-3****.*

Rappelons en effet qu'en principe, la force d'oscillateur disponible par liaison doit varier comme la fraction de liaisons en question dans l'alliage **(Fano, 1992)**, indépendamment de la façon dont cette force d'oscillateur peut se répartir entre les quatre clusters VB hôtes par liaison. En fait, comme il existe un certain transfert de force d'oscillateur de *Ga-As* vers *Ga-P* dans *GaAsP* (*cf.* section ***III.1***), il faut faire attention à ce que la loi de conservation en question soit discutée sur la base de l'alliage et non pas sur celle de la liaison. Pourtant la force d'oscillateur par alliage, déduite du traitement de VB en sommant sur les liaisons *Ga-As* et *Ga-P*, ne varie pas linéairement avec la composition de l'alliage. En fait elle est sous-estimée de façon significative comme le montre le décalage entre le segment droit de référence en pointillé (ajouté par nos soins) et son vis-à-vis situé au-dessous, issu de l'ajustement de VB dans la ***Figure-3-13***.

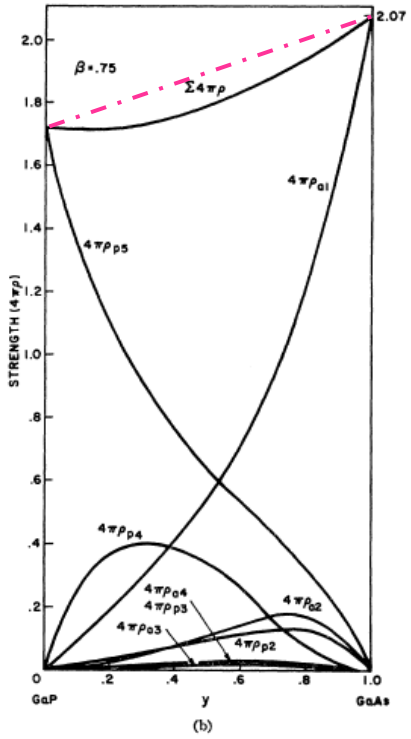


Figure-3-13 *Forces d'oscillateurs en fonction de la composition (y) calculée à partir du modèle de VB pour* β =0 ,75. *On remarque que la force d'oscillateur par alliage, déduite en sommant sur les liaisons Ga-As et Ga-P ne varie pas linéairement avec la composition de l'alliage. En fait elle est sous-estimée de façon significative. Figure prise de le référence* **(Verleur et Barker, 1966)**. *La droite en pointillée est ajoutée pour la comparaison.*

En fait, nous avons réussi à obtenir un accord similaire avec les spectres IR expérimentaux simplement en introduisant dans l'équation ***(3.2)*** notre fonction diélectrique relative du type percolation comprenant les trois oscillateurs [*Ga-As, (Ga-P)*^{P}, *(Ga-P)*^{As}], construite à partir de l'information (*TO*) en fréquence et intensité reportée par oscillateur en ***Figure-3-3***. Seuls les amortissements des modes *TO* ont été ajustés. Nous avons toléré une petite différence entre les deux amortissements des modes *Ga-P* (inférieure à *3 cm*$^{-1}$), afin d'avoir une modélisation optimale des

data. Pour les compositions intermédiaires, nous avons respecté la condition idéale selon laquelle les amortissements des modes *Ga-As* et *Ga-P* devaient être similaires (*e.g.* à $x = 0{,}56$ le rapport des amortissements est 12:10), mais aux limites diluées, cette condition a été quelque peu relâchée puisque les modes minoritaires ont tendance à être sur-amortis (*e.g.* à $x = 0{,}85$ et $0{,}06$; les rapports d'amortissement sont de 12:8 et 4:8). Il faut insister sur le fait que les simulations reportées en ***Figure-3-3*** ont été réalisées sur la base d'une substitution $As \leftrightarrow P$ aléatoire et que les fractions d'oscillateurs individuels sont telles que la force d'oscillateur est conservée par liaison et par alliage sur toute la gamme de composition, par construction.

En résumé, le modèle de percolation reproduit de manière aussi fidèle que le modèle à clusters de VB les spectres de réflectivité IR de *GaAsP*, à ceci près qu'il y a beaucoup moins de paramètres ajustables, et que la simulation est réalisée sur la base plus réaliste d'une substitution parfaitement aléatoire.

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons conçu une version du modèle de percolation de type *1-liaison →2-TO* pour l'alliage *GaAsP* comprenant trois oscillateurs, *i.e.* un mode *GaAs* unique de type MREI et un doublet *GaP* bien résolu correspondant à un écart en fréquence de $12\ cm^{-1}$. Le modèle permet de reproduire les spectres Raman et IR déroutants de cet alliage sur une base quantitative, en n'utilisant que deux paramètres ajustables (les amortissements des oscillateurs *Ga-As* et *Ga-P*) et sur la base d'une substitution $As \leftrightarrow P$ parfaitement aléatoire.

Du coup, l'alliage *GaAsP*, et tous ceux du même type, *i.e.*, couramment décrits dans le cadre du modèle à clusters de VB, se trouvent réhabilités en tant qu'alliages aléatoires pour ce qui relève de leurs propriétés vibrationnelles. L'étude s'est appuyée sur un réexamen critique des spectres représentatifs Raman et IR de la littérature, et sur des calculs *ab initio* dans les limites diluées pour sécuriser les fréquences limites du schéma de percolation.

Ce travail vient mettre fin au réexamen systématique par notre équipe du comportement phonon des alliages semiconducteurs de symétrie zincblende représentatifs de chaque classe de comportement dans la classification traditionnelle basée sur l'ACV, et qui distingue entre un type 'nominal' *1-liaison → 1-TO* pour les alliages aléatoires représenté par le modèle MREI (vision macroscopique), divisé en 3 sous-types (*2-TO, 1-TO mixte, 1-TO modifié*), et un type *1-liaison → multi-TO* pour les alliages supposés non aléatoires, couramment décrit par le modèle à clusters (vision microscopique). Nous concluons à un comportement universel de type *1-liaison → 2-TO* relevant du modèle de percolation (vision mésoscopique).

Rétrospectivement, le paradigme original de l'ACV semble soit pauvre vis à vis de la complexité des spectres de vibration des alliages (modèle MREI), soit tout simplement trompeur quant à la nature du désordre d'alliage (modèle à clusters). Pour compléter la figure qui illustre l'identité des schémas de percolation des alliages de type MREI ***(i)*** à ***(iii)*** (*cf.* ***Figure-2-18*** du chapitre 2), nous présentons dans la ***Figure-3-14*** le schéma de percolation correspondant à *GaAsP*, l'alliage restant du type **(*iv*).** L'identité du comportement vibrationnel de *GaAsP* avec les alliages représentatifs de type ***(i)*** à ***(iii)*** est évidente. La classification de *GaAsP* originelle en tant qu'alliage *multi-TO* de type 'modèle à clusters' peut être aisément retrouvée, comme montré par les ovales en ***Figure-3-14***.

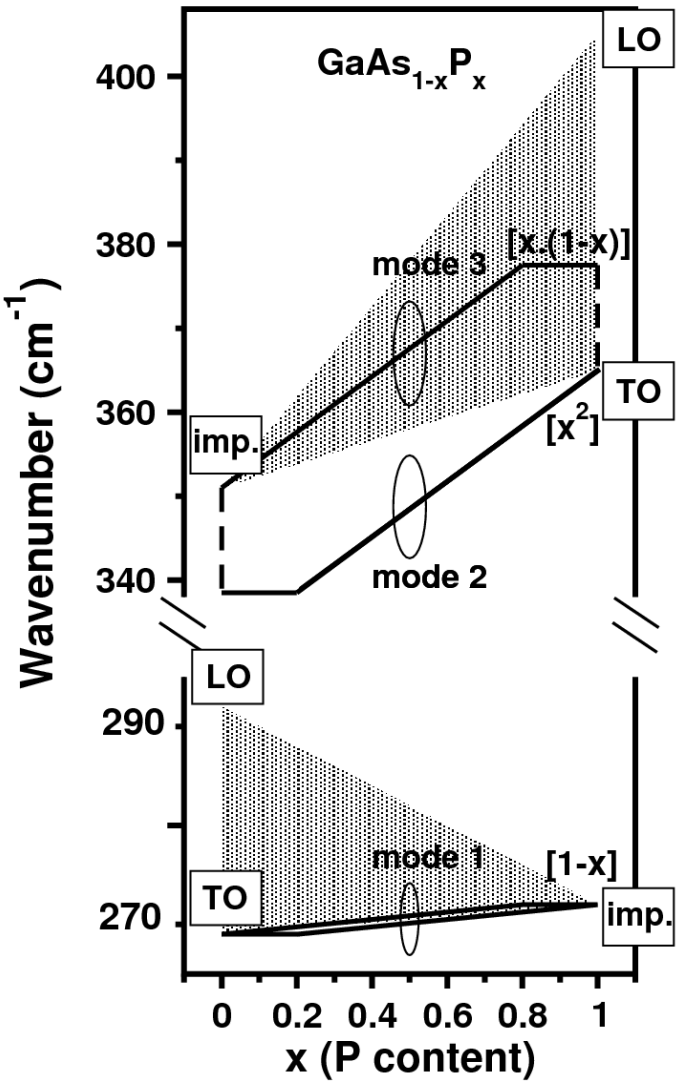


Figure-3-14 *Vue schématique du comportement 1-liaison→2-TO de percolation (traits épais) pour GaAsP. Les fractions d'oscillateurs individuels TO sont indiquées entre crochets. Les segments obliques de type MREI-renormalisé sont simplifiés par des droites, pour plus de clarté. L'analogie avec les schémas de percolation des systèmes de type InGaAs, ZnTeSe et InGaP représentants les trois variantes admises du type MREI (cf. figure* ***Figure-2-18*** *du chapitre 2), est claire.*

Chapitre 4

Extension du modèle de percolation vers la symétrie Diamant : $Si_{1-x}Ge_x$ en étude de cas

Diamonds are a Girl's Best Friend…

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le comportement phonon des alliages semi-conducteurs aléatoires usuels $A_{1-x}B_xC$ de type III-V et II-VI à structure zincblende (où C désigne indifféremment un anion ou un cation), tel qu'il est observé dans les spectres Raman et IR, peut être unifié dans le cadre du comportement générique *1-liaison→2-TO* formalisé dans le cadre de notre modèle phénoménologique de percolation. Dans ce chapitre, nous explorons plus avant dans quelle mesure le modèle de percolation peut être étendu à une structure cristalline autre que la zincblende. En l'occurrence la structure sélectionnée est le diamant, représentée par l'alliage modèle $Si_{1-x}Ge_x$.

En fait $Si_{1-x}Ge_x$ est très certainement le système qui a le plus attiré l'attention, aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue théorique, depuis l'émergence des alliages semiconducteurs au milieu du 20ème siècle. Probablement la raison en est que la technologie des semiconducteurs étant essentiellement basée, encore à l'heure actuelle, sur le *Si*, toutes les possibilités d'ajuster les propriétés physiques du *Si* (par variation d'une composition d'alliage avec le *Ge* dans le cas présent) sont potentiellement intéressantes, et de ce fait scrutées de façon méthodique. En outre, parmi tous les alliages binaires basés sur le *Si*, relevant de la colonne IV du tableau périodique (*C, Si, Ge, Sn*), *SiGe* constitue la seule exception formant un alliage aléatoire retenant la structure diamant des parents sur toute la gamme de composition. Ceci est dû probablement au fait que le contraste des longueurs de liaisons (*d*) et des constantes de force radiale (*bond-stretching* α) et ortho-radiale (*bond-bending* β) des parents est relativement faible dans *SiGe* (*Δl ~ 4%, Δα ~ 15%, Δβ ~ 12%)*, alors que le contraste pour les candidats suivants *SiC* (*~ 34%, ~ 58%, ~ 83%*) et *GeSn* (*~ 13%, ~ 31%, ~ 47%*) devient prohibitif (*cf.* ***Tableau-4-1***) – la tendance générale étant que la liaison chimique devient plus courte et se renforce en progressant vers le sommet de la colonne IV.

	a_0	α	β
C	6.68	0.137	0.101
Si	10.21	0.058	0.017
Ge	10.66	0.049	0.015
Sn	12.27	0.034	0.008
SiC	8.17	0.088	0.036
GeC	8.54	0.081	0.031
GeSi	10.43	0.053	0.017
SnC	9.14	0.074	0.019
SnSi	11.25	0.045	0.012
SnGe	11.44	0.041	0.010

Tableau-4-1 **(Rücker, et al., 1995)** *Paramètres de Keating α et β déterminés à partir d'un ajustement (least square fit) sur les constantes élastiques, les phonons optiques de centre de zone de Brillouin et les constantes de réseau à l'équilibre des structures diamant et zincblende. Les constantes de forces et les constantes de réseau sont données en unités atomiques.*

Dans ce chapitre notre attention se porte sur les propriétés vibrationnelles de *SiGe*. Ces propriétés sont importantes pour ce qui concerne les interactions électrons-phonons, deux éléments qui jouent un rôle décisif dans la durée de vie et la performance des composants. Il faut souligner que malgré le fort intérêt sus-mentionné pour *SiGe*, il ne semble pas que la complexité naturelle du comportement Raman de cet alliage ait jamais pu se réduire à une idée simple, ce qui nous semble symptomatique d'un manque de compréhension à la base. À ce stade, le comportement Raman d'ensemble de l'alliage *SiGe* aléatoire se trouve résumé à travers le schéma simpliste *1-liaison→1-TO* de type MREI, proposé par **(Pezzoli, et al., 2005)**, retenu également par Adachi dans son ouvrage de compilation **(Adachi, 2009)**, qui ne rend pas justice à la complexité naturelle des spectres. Ce schéma de référence, comprenant à la fois les aspects fréquences et intensité des modes est reproduit en ***Figure-4-1***. Notons que les intensités relatives (*i.e.* à l'intensité du mode *Si-Si* pris pour référence) varient comme x^2 pour *Ge-Ge*, $2.x.(1-x)$ pour *Si-Ge* et $(1-x)^2$ pour *Si-Si* [*cf.* ***Figure-4-1 (b)***], c'est à dire proportionnellement à la fraction des liaisons correspondantes dans l'alliage.

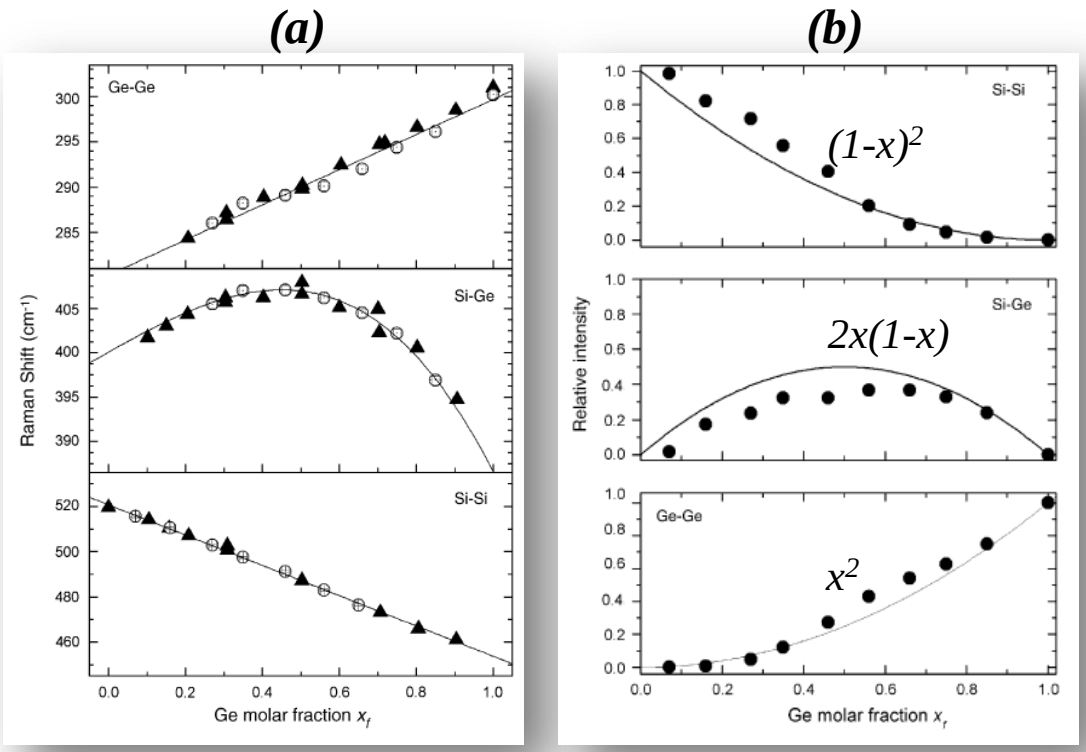


Figure-4-1 **(Pezzoli, et al., 2005)** *Comportement Raman de type MREI 1-liaison →1-mode retenu jusqu'à présent pour l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$ comprenant les aspects fréquence* ***(a)*** *et intensité* ***(b)***.

Notre focus sur les spectres Raman de *SiGe* pour la discussion du comportement phonon de *SiGe* n'est pas fortuit, simplement dû à la grande quantité des spectres Raman dans la littérature depuis les années soixante. En effet, bien que la diffusion Raman n'opère qu'au voisinage du cZB (*cf*. Chap. 2), ce qui restreint l'analyse aux modes optiques de grande longueur d'onde, ceux-ci sont alors détectés avec une résolution spectrale sans égale (quelquefois meilleure que le cm^{-1}, ce qui est inférieur de pratiquement un ordre de grandeur à la largeur de raie Raman naturelle à mi-hauteur pour un cristal pur – parent). La diffusion Raman est de ce fait, très certainement, la meilleure technique si l'on veut étudier toute la richesse du comportement vibrationnel d'un système complexe, tel qu'un alliage, offrant du même coup les meilleures chances de pouvoir en formaliser une compréhension raisonnable.

Nous avons déjà indiqué que, du point de vue théorique, la restriction à $q \sim 0$ est intéressante parce qu'elle offre la possibilité de décrire les comportements vibrationnels observés à l'aide de modèles simples dans lesquels le cristal est décrit phénoménologiquement à une dimension (*1D)* selon l'ACL. Il est bien évident que dans ce cas une seule constante de force doit être considérée par liaison, *i.e*. de type radiale (*stretching*), si bien que tout comportement multi-mode par liaison doit être discuté en termes d'environnements locaux différents de cette liaison. Il devient possible dés lors de développer une vision intuitive des différents environnements possibles dans le cristal, ce qui rejoint l'idée initiale de pouvoir proposer un schéma simple pour la compréhension de base du comportement vibrationnel de *SiGe*.

Précisément notre ambition dans ce chapitre est d'explorer dans quelle mesure il est possible de produire une compréhension simple de toute la richesse du comportement Raman de l'alliage *SiGe* en s'appuyant sur une version ad hoc du modèle de percolation, qu'il reste encore à construire. Comme d'habitude, notre étude est soutenue par des calculs *ab initio* portant sur les longueurs des liaisons et les phonons relatifs à des motifs d'impureté prototypes quasi-linéaires (pour rester dans l'esprit de l'ACL) définis dans les limites diluées.

Évidemment, une certaine adaptation de la version originelle *1-liaison* → *2-TO* est certainement nécessaire du fait du passage de la structure zincblende à la structure diamant. De plus, le nombre des espèces des liaisons augmente de 'deux' (*A-C* et *B-C*) dans un alliage zincblende $A_{1-x}B_xC$, à 'trois' (*Ge-Ge, Si-Ge, Si-Si*) dans l'alliage diamant $Si_{1-x}Ge_x$. Une autre complication s'ajoute compte tenu de la dispersion considérable des phonons optiques dans les cristaux purs *Si* et *Ge, i.e.* de l'ordre de $\sim 60\ cm^{-1}$ et $30\ cm^{-1}$ respectivement (*cf.* flèches dans la ***Figure-4-2***), alors qu'elle était jusque là quasi-négligeable pour les parents des alliages zincblende déjà étudiés (le cas le plus défavorable étant *GaAs*, avec une dispersion phonon inférieure à $\sim 15\ cm^{-1}$ *–cf.* chapitre 3). Le schéma

de percolation pour les alliages zincblende a donc été construit sur la seule base des effets de contrainte microscopique qui accompagne la substitution. On peut prévoir que la dispersion considérable des phonons *Si* et *Ge* devrait perturber cette représentation simple des choses, sans pouvoir être en mesure pour le moment d'apprécier ni la nature ni l'ampleur des effets.

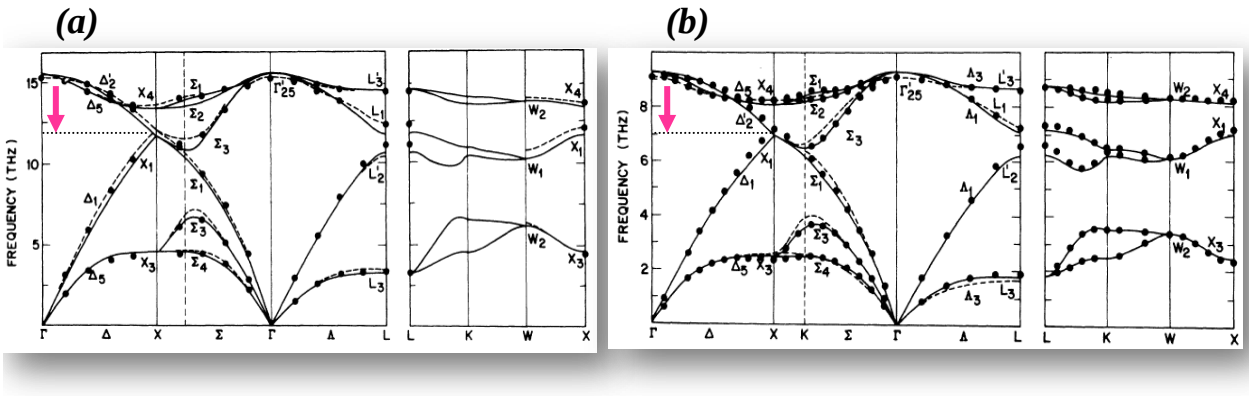


Figure-4-2 **(Weber, 1977)** *Dispersion des phonons dans les cristaux purs* ***(a)*** *Si et* ***(b)*** *Ge. On note une dispersion des phonons optiques de l'ordre de ~ 60 cm^{-1} pour Si et 30 cm^{-1} pour Ge (1THz ~ 33 cm^{-1}).*

Le chapitre est organisé comme suit.

Dans la section ***I.1***, nous construisons pour l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$ une version à six oscillateurs $[1 \times (Ge-Ge), 3 \times (Si-Ge), 2 \times (Si-Si)]$ du schéma de percolation, avec des dépendances explicites de la fréquence et de l'intensité de chaque mode Raman en fonction de la composition d'alliage, qui rend compte de toute la complexité des spectres Raman de *SiGe* existant dans la littérature. Afin de rester dans l'esprit de l'ACL, l'assignement de l'oscillateur propre à chaque mode, correspondant à une liaison plus son environnement local, est sécurisé dans la section ***I.2*** via une étude *ab initio* portant sélectivement sur la fréquence du mode de *stretching* des liaison *self*-connectées le long du motif d'impureté de type ACL (quasi-linéaire) dans le cristal réel. La fraction de chaque oscillateur dans le cristal, qui conditionne directement l'intensité du pic Raman correspondant, est, de même, estimée selon l'ACL sur la base d'une substitution aléatoire $Si \leftrightarrow Ge$, et finalement testée dans la section ***I.3*** au moyen d'une confrontation directe des spectres Raman théoriques calculés via le modèle de percolation avec des spectres expérimentaux tenus pour représentatifs, tirés de la littérature. Une attention spéciale est accordée aux limites diluées à modérées, où des jeux d'intensité remarquables ont été détectés dans la littérature entre les pics de même nature qui définissent les structures fines des signaux Raman multi-modes relatifs aux liaisons *Si-Si* et *Si-Ge*.

Dans la section ***II*** nous discutons les différences remarquables entre le schéma de percolation produit pour *SiGe* et celui, générique, s'appliquant aux alliages usuels à structure zincblende, que l'on prend soin de reformuler sous une forme simple (restreinte aux modes TO) pour l'occasion (pour une comparaison plus directe avec *SiGe*) dans la section ***II.1***. Des déviations spécifiques aux liaisons concernent l'antiparallélisme de la branche phonon *Ge-Ge* (section ***II.2***), et l'ordre déconcertant des branches phonons dans chacun des multiplets *Si-Si* (section ***II.3***) et *Si-Ge* (section ***II.4***). Leur discussion est menée en s'appuyant sur des calculs *ab initio* comparatifs des longueurs des liaisons et des phonons (au cZB) aux limites diluées de *SiGe* (diamant) et de *GaAsP* (pris comme système zincblende de référence en vue de la comparaison avec *SiGe*, compte tenu du contraste similaire entre les propriétés physiques des liaisons dans les deux systèmes, *cf.* Introduction de ce mémoire), en utilisant les mêmes séries de motifs d'impuretés prototypes de type ACL (quasi-linéaires) pour les deux alliages. Maintenant, si les deux systèmes sont très similaires en ce qui concerne les différences entre les longueurs de liaison et les modules de cisaillement *(~ 3-4%)*, ils sont au contraire très contrastés en ce qui concerne la dispersion de leurs modes optiques (quasi non dispersifs dans *GaAs* et *GaP vs.* fortement dispersifs dans *Si* et *Ge*). Ceci offre l'opportunité très stimulante d'apprécier l'impact spécifique de l'effet de la dispersion des phonons sur le schéma de percolation, -ce qui n'a pas été exploré jusqu'à présent-. À côté de l'effet classique de la contrainte microscopique. Enfin, nous discutons dans la section ***II.4*** une différence plus générale qui correspond à l'absence de singularité en fréquence au seuil de percolation des liaisons dans *SiGe*, du moins comparable à celles observées dans les alliages zincblende.

I. Schéma de percolation pour le $Si_{1-x}Ge_x$ aléatoire

Un pré-requis avant de proposer un ré-assignement éventuel des modes Raman de *SiGe*, est de savoir s'ils sont de même nature que ceux de *Si*-pur et *Ge*-pur. En effet, il existe une certaine différence de polarisabilité entre *Si* et *Ge*, ce qui peut conférer un caractère légèrement polaire à la liaison *Si-Ge* (en particulier). Dans ce cas, on pourrait s'attendre dans l'alliage à une levée de dégénérescence au cZB entre les composantes transverse optique (*TO*) et longitudinale optique (*LO*), tout comme dans les cristaux hétéropolaires de structure zincblende III-V et II-VI. Ce point a été discuté en détail en première partie du chapitre 2.

En fait, les calculs *ab initio* de Gironcoli **(De Gironcoli, 1992)** présentés en ***Figure-4-3 coté gauche***, basés sur l'approximation d'égale polarisabilité pour *Si* et *Ge*, permettent de reproduire avec une précision remarquable toute la complexité des spectres Raman de référence de $Si_{1-x}Ge_x$ enregistrés par **(Alonso, et al., 1989)** et reportés en ***Figure-4-3 coté droit*** à des compositions bien espa-

cées (*x ~ 0,28; 0,55* et *0,77)*, y compris la structure fine des bandes *Si-Ge* et *Si-Si*. L'accord est presque parfait. Dans ces conditions nous déduisons que la totalité des données Raman relatives à *SiGe* peut être discutée sans risque en termes d'oscillateurs *TO-LO* dégénérés à caractère purement mécanique, et donc de même nature que ceux rencontrés dans les cristaux purs parfaitement covalents de *Si* et *Ge*.

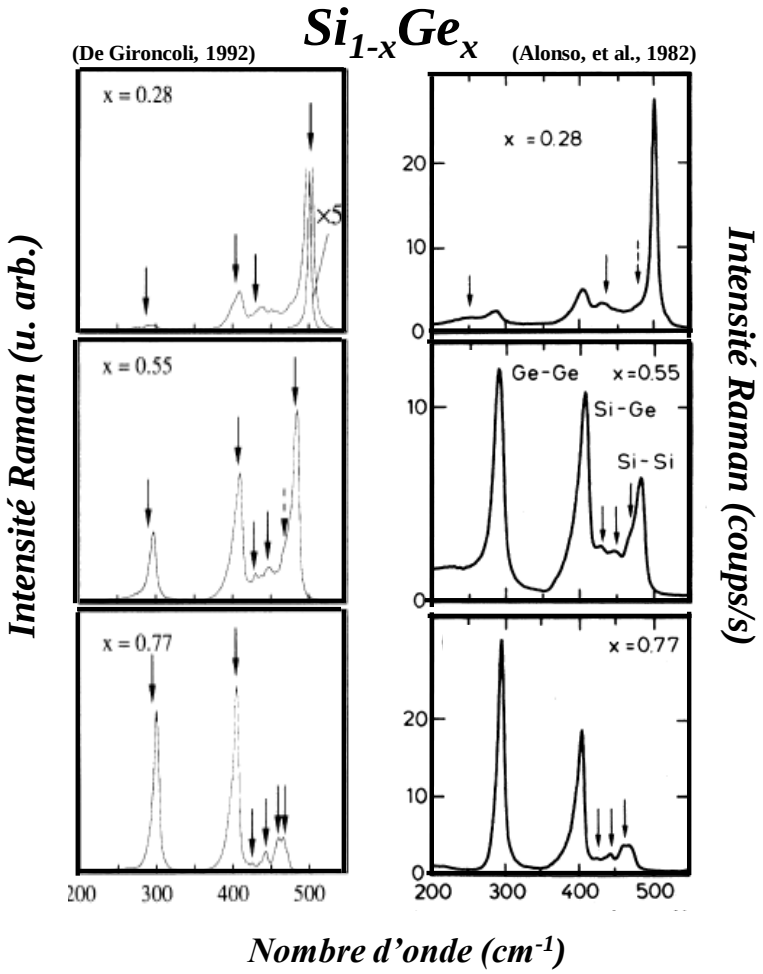


Figure-4-3 ***Gauche : (De Gironcoli, 1992)*** *Spectres Raman calculés par voie ab initio basés sur l'approximation d'égale polarisabilité pour Si et Ge.* ***Droit : (Alonso, et al., 1989)*** *Spectres Raman de $Si_{1-x}Ge_x$ enregistrés aux compositions (x ~ 0,28; 0,55 et 0,77). L'accord entre la théorie et l'expérience est presque parfait.*

I.1 Un oscillateur élémentaire '1 *liaison* + *son environnement*' par branche : un assignement selon l'ACL

Après un réexamen soigné des spectres Raman *SiGe* existants dans la littérature, nous proposons le schéma de percolation reporté en ***Figure-4-4*** pour l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$, précisant à la fois les aspects fréquence et intensité des modes. La cartographie en fréquence consiste en un singlet *Ge-Ge* (~ *300 cm^{-1}*), un doublet *Si-Si* (~ *500 cm^{-1}*), avec un triplet *Si-Ge* intermédiaire (~ *400 cm^{-1}*).

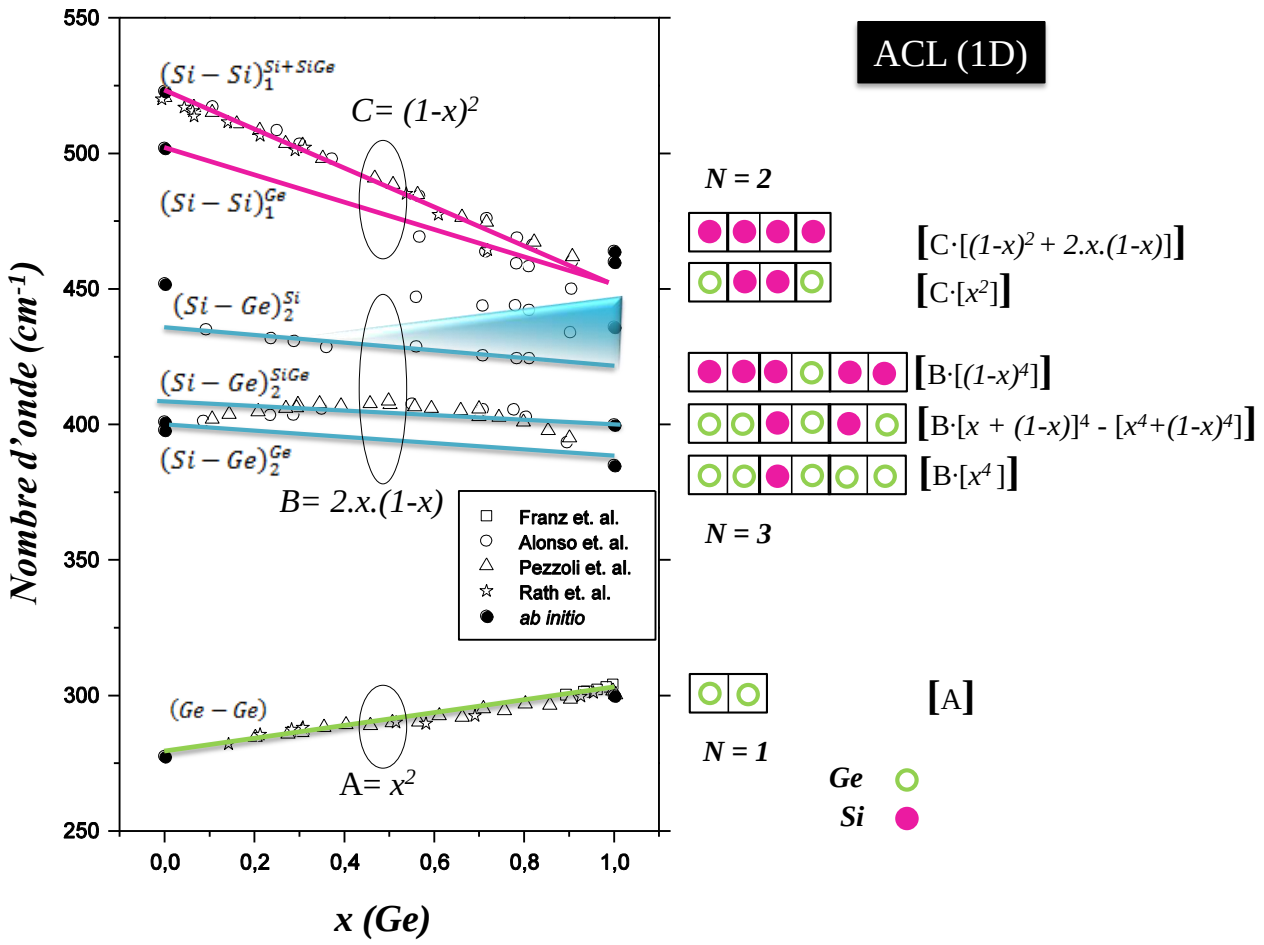


Figure-4-4 *Schéma de percolation pour l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$. Chaque branche phonon est idéalement représentée par une simple droite. La pente de chaque droite est ajustée de façon à reproduire le mieux possible les données expérimentales (symboles ouvert) dont la provenance est indiquée dans le corps de la figure. Les symboles pleins, représentent nos valeurs issues du protocole ab initio adapté à SiGe (voir texte). Les oscillateurs de type ACL correspondants à chaque branche sont schématiquement représentés dans la partie droite de la figure. Leurs fractions individuelles dans le cristal sont spécifiées entre crochets juste à coté. Pour le label des branches phonons, nous utilisons une notation dans laquelle les types des liaisons correspondant au label principal, l'environnement (de type 'Ge', 'SiGe' ou 'Si') et l'échelle correspondante (1, 2) étant indiqués en exposant et en indice, respectivement.*

Chaque branche phonon est idéalement représentée par une droite par soucis de simplicité, la pente étant simplement ajustée de façon à reproduire le mieux possible les données expérimentales sur tout le domaine de composition [symboles, numérisés de **(Alonso, et al., 1989)**, et **(Pezzoli, et al., 2005)** pour le domaine de composition intermédiaire, et de **(Rath, et al., 2003)** et **(Franz, et al., 1999)** pour les limites diluées]. Une description plus fine n'est pas nécessaire puisque les lois de dépendance individuelles '*fréquence vs x*' semblent corrompues par un effet de dispersion considérable dès que l'on quitte les cristaux purs, comme il est discuté en détail en section ***II***. Toute tentative de formaliser la tendance dans le cadre de notre modèle simple de percolation, serait de ce fait vouée à l'échec, à moins d'utiliser un nombre prohibitif de paramètres.

Pour rester dans l'esprit du schéma de percolation, basé sur l'ACL, chaque multiplet de percolation *1-liaison* → *N-TO* est phénoménologiquement décomposé selon une série finie de N oscillateurs linéaires (un par branche) relatifs à la même liaison, celle-ci étant 'plongée' au sein de différents environnements locaux de type ACL (*1D*). Une question intéressante est :

Comment dés lors définit-on l'environnement local approprié de type ACL pour chaque branche ?

Le mode unique dans la gamme spectrale *Ge-Ge* (*N = 1*) indique que la vibration *Ge-Ge* est insensible à son environnement local. L'oscillateur correspondant se réduit donc à l'oscillateur *Ge-Ge* ultime, *i.e.* à la liaison chimique *Ge-Ge* elle-même sans préciser l'environnement. Au contraire, une structure fine significative existe dans les gammes spectrales *Si-Si* (*N = 2*) et *Si-Ge* (*N = 3*), indiquant une sensibilité à l'environnement local. L'échelle appropriée dans chaque cas est déduite de jeux d'intensité remarquables entre les signaux Raman relatifs au même type de liaison chimique au sein de chacune des gammes spectrales *Si-Si* et *Si-Ge* lorsque la composition de l'alliage varie – *cf.* détails dans le paragraphe ***I.2***. Ces jeux d'intensités remarquables révèlent que les modes Raman sont sensibles aux environnements locaux (de type ACL) des liaisons *Si-Si* et *Si-Ge* aux échelles des premiers *(1)* et seconds *(2)* voisins, respectivement. En fait *Si-Si* fait la distinction entre les environnements '*tout-Ge'*, notés '*Ge'*, {branche inférieure, x^2} et les autres environnements {branche supérieure, $(1-x)^2 + 2.x.(1-x)$}, *i.e.* ceux incluant au moins un atome de *Si*, notés '*Si + SiGe*'. Quant à *Si-Ge*, les signaux Raman extrêmes correspondent aux environnements '*tout-Ge'* {branche inférieure, x^4} et '*tout-Si'* {branche supérieure, $(1-x)^4$}, notés '*Ge'* et '*Si'* respectivement, les autres environnements, mixtes, notés '*SiGe'* pour simplifier, fournissent un signal distinct entre les deux premiers {branche intermédiaire, $[x + (1-x)]^4 - [x^4+(1-x)^4]$}. Une fois que les environnements de type ACL sont identifiés – comme indiqué ci-dessus, l'estimation de leurs fractions dans le cristal est immédiate. Il suffit de multiplier la fraction des différentes liaisons considérées dans le cristal [A = x^2

pour *Ge-Ge*, B = *2.x.(1-x)* pour *Si-Ge* et C = $(1\text{-}x)^2$ pour *Si-Si*, en supposant une substitution aléatoire *Si* ↔ *Ge*] par la fraction de l'environnement approprié (*cf.* détails ci-après), les deux fractions étant estimées dans le cadre de l'ACL sur la base d'une substitution aléatoire. Les fractions ainsi obtenues sont indiquées dans chaque accolade ci-dessus et reportées entre crochets à droite de chaque oscillateur élémentaire dans la ***Figure-4-4***.

Pour identifier les branches phonons, nous utilisons une notation dans laquelle les types des liaisons correspondant au label principal, (l'environnement de type '*Ge', 'SiGe' ou 'Si'*) et l'échelle correspondante (*1, 2*) étant indiqués en exposant et en indice, respectivement. On note que, globalement, l'assignement ainsi obtenu des signaux Raman de *SiGe* diffère considérablement de la littérature, quant à la nature des modes.

I.2 Les fréquences limites du schéma de percolation *SiGe :* aperçu *ab initio*

Pour sécuriser notre assignement des fréquences limites du schéma de percolation relatif à *SiGe*, nous nous proposons de les vérifier à l'aide de calculs phonons *ab initio* réalisés sur des motifs d'impuretés prototypes au sein de grandes supercellules (64-atomes). Nous avons justifié au chapitre 2 que pour les motifs d'impuretés simples qui nous intéressent (ne se trouvant jamais en position second voisin du motif de la supercellule voisine), une taille de supercellule de 64 atomes est suffisamment grande pour reproduire le comportement phonon du motif comme s'il était plongé dans le cristal infini.

Par souci de cohérence avec le modèle de percolation, le protocole *ab initio* retenu opère sur des motifs d'impuretés prototypes quasi-linéaires de type ACL, en se focalisant sur le mode radial (de *stretching*) des liaisons le long de la chaîne [∥-chaîne, les modes de vibrations correspondants pour chaque motif d'impureté seront discutés en sections ***I.2.a*** pour *Ge-Ge*, ***I.2.b*** pour *Si-Si* et ***I.2.c*** pour *Si-Ge* **.** En principe les mêmes motifs peuvent être considérés aux deux limites du domaine de composition, il suffit simplement d'échanger *Si* et *Ge*. Évidemment, dans les cristaux réels, de tels motifs quasi-linéaires ne présentent pas qu'un mode de vibration ∥-chaîne, mais aussi des modes ⊥-chaîne (dans le plan et hors plan). Cependant, nous avons vérifié que les fréquences des modes ⊥-chaîne correspondant à un motif ACL donné, sont (sensiblement) les mêmes que celles des modes ∥-chaîne d'autres motifs types, si bien qu'aucun mode de vibration n'est laissé de côté en principe. Par exemple, si l'on considère une paire d'impureté *Si* premiers voisins dans *Ge*, le mode ACL de *stretching* (étirement) *Si-Si* correspond au comportement de la branche $(Si\text{-}Si)^{Ge}$ dans la limite diluée en *Si*, tandis que le mode de *bending* (cisaillement) du motif *Si-Si* correspond en terme de stretching à la vibration de la liaison *Si-Ge* en présence de *Si*, et donc au comportement de la branche

$(Si\text{-}Ge)^{Si}$ dans la limite diluée en *Si* . Les fréquences diffèrent sensiblement comme il est montré dans la ***Figure-4-5*** ci-dessous.

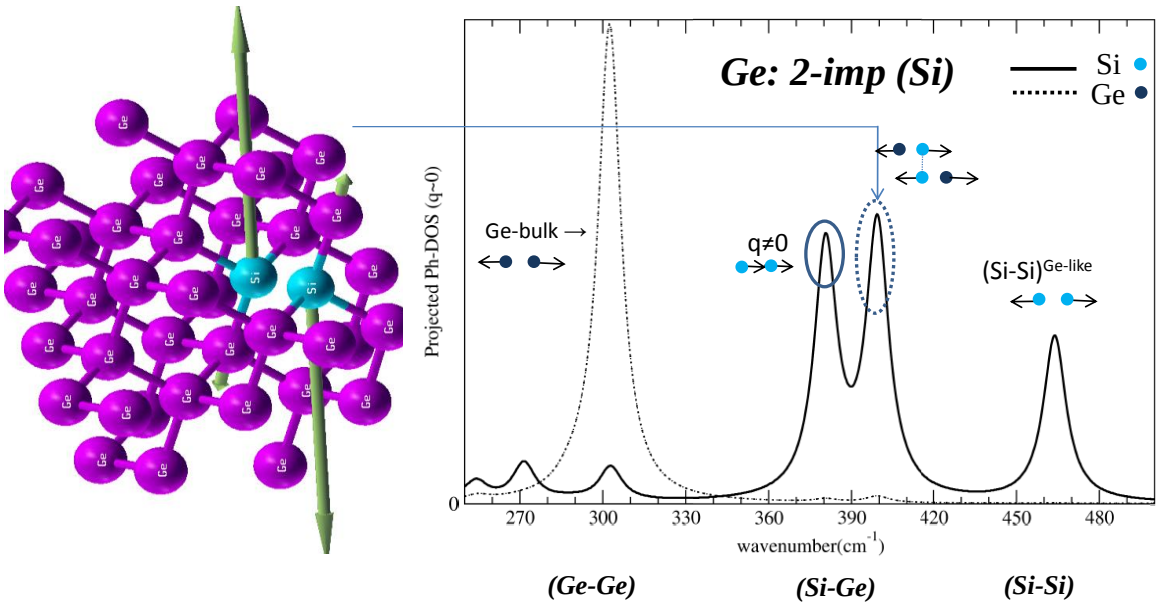


Figure-4-5 *Densité d'état projetée à q=0 obtenue à partir du motif d'impureté composé de deux Si premiers voisins dans une matrice Ge (64 atomes-cf . coté gauche). Les trois gammes spectrales sont indiquées, et les schémas de vibration sont schématiquement représetnés pour chaque mode.*

I.2.a. Gamme spectrale *Ge-Ge*

Les deux fréquences limites de la branche *Ge-Ge* sont obtenues en considérant une supercellule de *Ge* pur ($x \sim 1$) et une supercellule de type '*Si'* contenant une liaison unique *Ge-Ge* ($x \sim 0$, en cherchant alors le mode de *stretching Ge-Ge*). La ***Figure-4-6*** représente la courbe de densité d'états des phonons projetée à $q = 0$ pour la supercellule $Si_{62}Ge_2$. Le schéma de vibration relatif au *stretching* de la liaison *Ge-Ge* immergée dans un environnement '*tout-Si'* est montré en haut à gauche de la figure. Les valeurs *ab initio* obtenues pour le mode *Ge-Ge* parent ($x \sim 1$), *i.e. 304* cm^{-1}, et le mode d'impureté *Ge-Ge* ($x \sim 0$), *i.e. ~ 259* cm^{-1}, correspondent aux valeurs expérimentales avec une précision inférieure à *10* cm^{-1} .

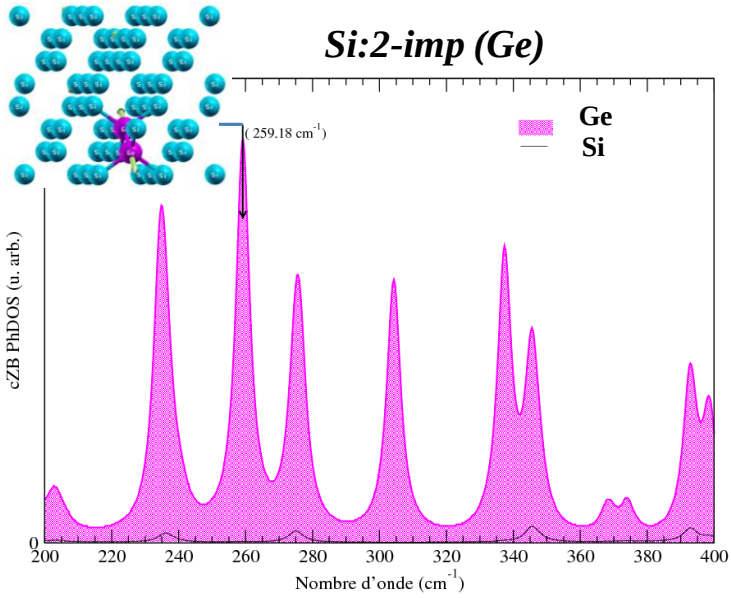


Figure-4-6 *Densité d'états des phonons projetée à q = 0 pour la supercellule $Si_{62}Ge_2$. La fréquence et le schéma de vibration relatif au mode de stretching de la liaison Ge-Ge dans un environnement 'tout-Si' sont indiqués.*

I.2.b. Gamme spectrale *Si-Si*

Quatre fréquences limites sont nécessaires pour définir le doublet *1-liaison* → *2-TO Si-Si*, et autant de calculs *ab initio*.

- Pour la branche supérieure, qui correspond à la vibration *Si-Si* en environnement *(1)* '*Si + SiGe'*, deux supercellules limites sont considérées, *i.e.* une supercellule *Si-pur* (*x ~ 0*) et une supercellule de type '*Ge'* contenant trois impuretés *Si* alignées [*x ~ 1*, donnant accès au *stretching Si-Si* en environnement (*1*) mixte *(Si, Ge)* de type ACL, *cf.* ***Figure-4-7 (a)***].
- Pour la branche inférieure, relative à la vibration *Si-Si* en environnement (*1*) de type '*Ge*', on considère une supercellule de type '*Ge*' contenant une liaison *Si-Si* unique [*x ~ 1*, en se focalisant sur le *stretching* de la liaison isolée *Si-Si*, qui s'effectuera en présence de *Ge* – *cf.* ***Figure-4-7 (b)***], plus une supercellule de type '*Si'* contenant deux impuretés *Ge* en positions troisièmes voisins [*x ~ 0*, en s'intéressant alors au mode de *stretching Si-Si* entre les deux atomes de *Ge* – *cf.* ***Figure-4-7 (c)***].

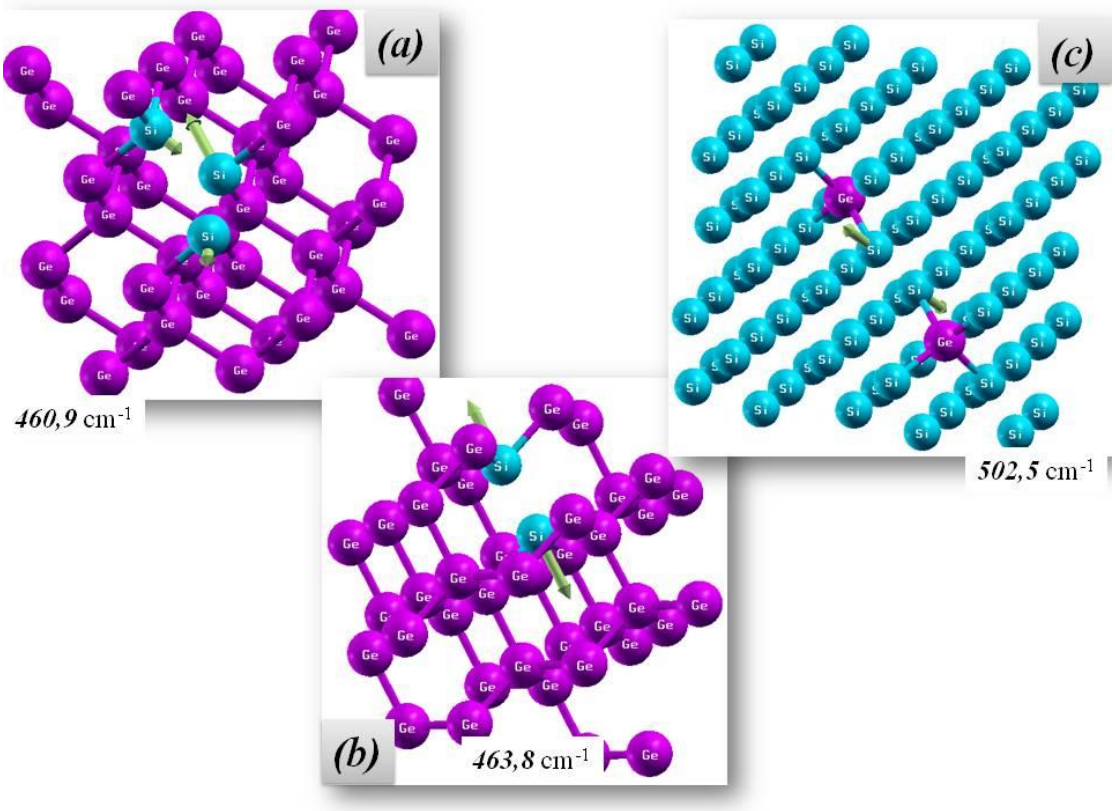


Figure-4-7 ***(a)*** *Supercellule de type 'Ge' contenant trois impuretés Si quasi-alignées, donnant accès au stretching Si-Si en environnement (1) mixte (Si, Ge) de type ACL.* ***(b)*** *supercellule de type 'Ge' contenant une liaison Si-Si unique, donnant accès au stretching de la liaison isolée Si-Si, en présence de Ge.* ***(c)*** *supercellule de type 'Si' contenant deux impuretés Ge en positions troisièmes voisins, donnant accès au mode de stretching Si-Si en environnement tout-Ge dans la limite diluée en Ge.*

Dans la limite diluée en *Si*, les deux modes de *stretching Si-Si* convergent aux alentours de *460 cm*$^{-1}$ avec une précision inférieure à *4 cm*$^{-1}$, comme prévu (*cf.* ***Figure-4-4***). Dans la limite diluée en *Ge*, les calculs donnent un *stretching Si-Si* en présence de *Ge* décalé vers le bas de ~ *17cm*$^{-1}$ par rapport au *stretching* naturel de *Si-Si* (loin de *Ge*). Ceci est raisonnablement proche de la valeur expérimentale, *i.e.* ~ *32 cm*$^{-1}$ extrapolée de façon linéaire à partir des fréquences $(Si-Si)_1^{Ge}$ observées dans la limite diluée en *Si*. Davantage de détails sont donnés en section ***II***.

I.2.c. La liaison *Si-Ge* : gamme spectrale intermédiaire

Un calcul *ab initio* portant sur six fréquences limites est nécessaire pour tester le schéma de base *1-liaison → 3-TO* dans la gamme spectrale *Si-Ge*. Dans la limite diluée en *Si* (*x ~ 0*), et dans le sens des fréquences croissantes, les motifs d'impuretés de type ACL successifs à considérer correspondent à un atome *Si* isolé [donnant accès au *stretching Si-Ge* en environnement *(2)* '*tout-Ge' – cf.* ***Figure-4-8 (a)***], à une paire d'atomes *Si* en positions seconds voisins [pour l'accès au *stretching Si-Ge* en environnement *(2)* mixte de type *(Si, Ge) – cf.* ***Figure-4-8 (b)***] et enfin à une liaison *Si-Ge*

insérée dans un environnement linéaire de type '*Si'* jusqu'aux seconds voisins [donnant accès au *stretching Si-Ge* en environnement *(2)* de type '*tout-Si' – cf.* ***Figure-4-8 (c)***].

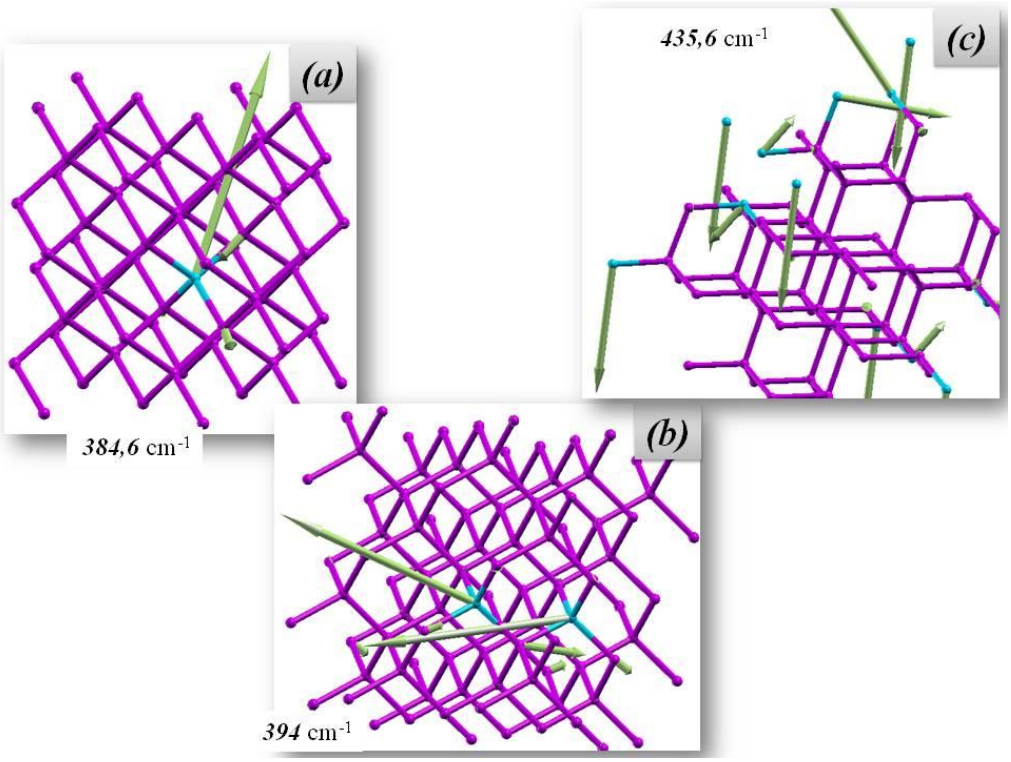


Figure-4-8 ***(a)*** *Un atome Si isolé , donnant accès au stretching Si-Ge en environnement (2) 'tout-Ge' .* ***(b)*** *Une paire d'atomes Si en positions seconds voisins pour l'accès au stretching Si-Ge en environnement (2) mixte de type (Si, Ge).* ***(c)*** *Une liaison Si-Ge insérée dans un environnement linéaire de type 'Si' jusqu'aux seconds voisins, donnant accès au stretching Si-Ge en environnement (2) de type 'tout-Si'.*

Les fréquences limites ainsi obtenues pour les branches *Si-Ge* correspondants aux régions de type ('*Ge', 'SiGe', 'Si'*) aux limites diluées en *Ge* (*399, 405 et 452 cm*$^{-1}$*)* et en *Si* (*385, 394 et 435,6 cm*$^{-1}$) correspondent assez bien aux valeurs expérimentales, *i.e.*, (*400, 400 et 430 cm*$^{-1}$) et (*385, 393* et *400-450 cm*$^{-1}$), respectivement.

I.2.d. La structure fine de $(Si-Ge)^{Si}$

Une caractéristique remarquable dans la gamme spectrale *Si-Ge* est que la branche supérieure $(Si-Ge)^{Si}$, qui consiste aux compositions élevées en *Si* en une bande large et bien définie, se décompose en une myriade de structures en entrant dans la moitié riche en *Ge* de la gamme de composition. La structure fine s'étend entre *400* et *450 cm*$^{-1}$ et est observée à la fois expérimentalement **(Franz, et al., 1999)** et aussi théoriquement **(Alonso, et al., 1989)** et **(De Gironcoli, 1992)**, ce qui

indique qu'elle est intrinsèque à *SiGe*. Bien évidemment une telle décomposition d'une branche de percolation de type ACL ne peut pas se discuter dans le cadre de l'ACL elle-même, *i.e.* dans le cadre du modèle de percolation (*1D*) lui-même. L'explication doit être cherchée à l'échelle microscopique dans le cristal réel (*3D*).

Notre vision des choses est qu'à l'approche de la limite diluée-modérée en *Si*, le schéma de vibration d'un motif d'impureté *Si* devient fortement dépendant de la conformation de ce motif (selon qu'il correspond à une chaîne linéaire, à une chaine arborescente, à une boucle fermée, à un amas dense…). Précisément, à l'aide de leur modèle de Keating anharmonique, Franz et al. **(Franz, et al., 1999)** ont pu assigner les signaux limites de la structure fine comme étant dus au *bending* (*405* cm^{-1}) et au *stretching* (*455* cm^{-1}) de la paire *Si-Si* isolée dans *Ge*, comme indiqué par les doubles flèches dans la ***Figure-4-9***.

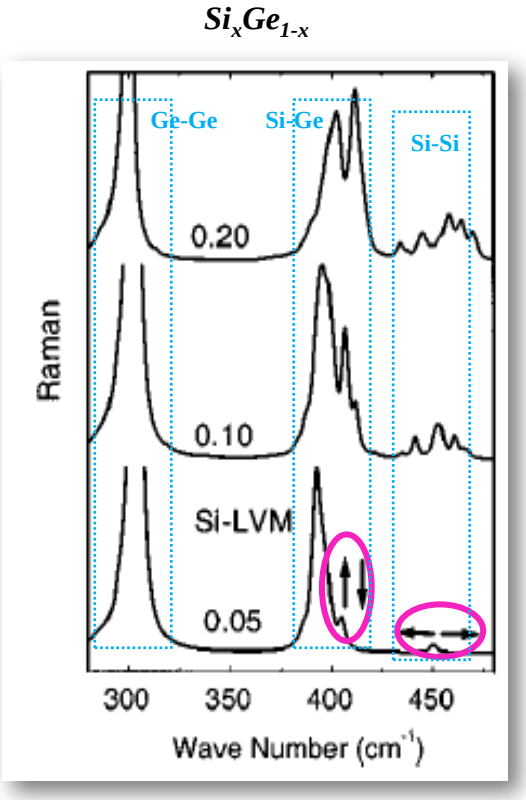


Figure-4-9 **(Franz, et al., 1999)** *Spectres Raman calculés par Franz et al. avec leur modèle anharmonique de Keating, les auteurs ont assigné les modes limites de la structure fine comme étant dus au bending (405* cm^{-1}*) et au stretching (455* cm^{-1}*) des paires Si-Si premiers-voisins isolées dans Ge, comme indiqué par les doubles-flèches.*

Les mêmes modes notés 2_1 (*395* cm^{-1}) et 2_2, respectivement, ont été indépendamment observés par **(Grein, et al., 1992)** dans le cadre de la théorie des fonctions de Green prenant en compte le défaut de masse lié à la substitution (*cf.* ***Figure-4-10***). Dans la notation N_M proposée par ces auteurs, *N*

correspond au nombre des atomes d'impuretés *Si* dans le motif considéré, et *M* indique les modes de vibration spécifiques à ce motif dans le sens des fréquences croissantes.

Si on revient au schéma de percolation, *i.e*. à une discussion générale des modes de vibration en termes de *stretching* des liaisons seulement (mais pas nécessairement selon la chaîne), 2_1 et 2_2 correspondraient alors, d'après les vecteurs propres correspondants, au *stretching* de *Si-Ge* en présence de *Si* (*400 cm*$^{-1}$), et au stretching *Si-Si* en environnement de type *Ge* (*464 cm*$^{-1}$), respectivement.

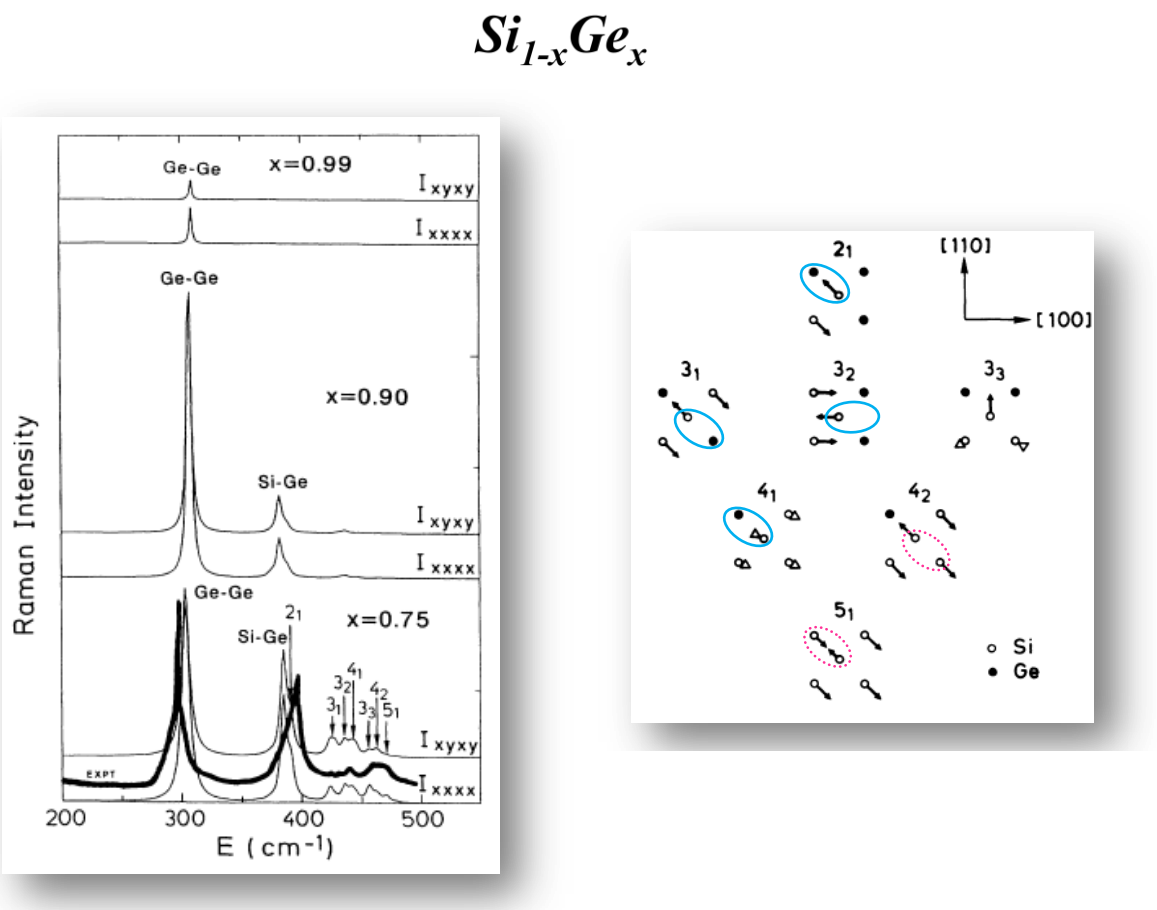


Figure-4-10 **(Grein, et al., 1992)** *Spectres Raman calculés via l'approche des fonctions de Green à défaut de masse pour trois compositions de l'alliage $Si_{1-x}Ge_x$, et pour différentes géométrie de diffusion indiquées sur la droite (selon la notation de porte). Les schémas de vibration par mode sont spécifiés à droite de la figure. Les modes de stretching sont soulignés par nos soins à l'aide d'ovales pleins (Si-Ge) ou pointillés (Si-Si). (cf. discussion dans le texte). Dans la notation N_M, N correspond au nombre des atomes d'impuretés Si dans le motif considéré et M indique les modes de vibration spécifiques à ce motif dans le sens de la croissance de la fréquence.*

Maintenant, qu'en est-il des signaux intermédiaires ? Relèvent-ils du stretching de *Si-Ge* (comme nous le pensons) ou de celui de *Si-Si* ?

En fait, dans la limite diluée en *Si*, Grein et al. **(Grein, et al., 1992)** ont attribué la structure fine aux modes d'impureté du *Si* (*N >2*) notés 3_1 (~ *423 cm*$^{-1}$), 3_2 (~ *435 cm*$^{-1}$) et 4_1 (~ *440 cm* ^{1}). On

observe que les schémas de vibration correspondants – tirés de la référence **(Grein, et al., 1992)** et reproduits sur la droite de la ***Figure-4-10***, correspondent tous au *stretching* de *Si-Ge* en présence de *Si* (le *stretching* de la liaison *Si-Ge* est entouré par un ovale plein dans chaque cas, pour plus de clarté). Ceci conforte notre représentation des choses selon laquelle la structure fine entre *400* et *450 cm*$^{-1}$ est issue d'une décomposition de la branche originelle de percolation $(Si\text{-}Ge)^{Si}$. Davantage de détail concernant l'origine possible de cette décomposition est donné dans la section ***II.4.***

Pour être complet, mentionnons que, *a contrario*, les modes situés au delà de la gamme spectrale *400-450 cm*$^{-1}$ correspondent tous au *stretching Si-Si*. Ceci est vrai pour 2_2, comme nous l'avons déjà mentionné (l'environnement étant de type '*Ge*'), et également pour 4_2 et 5_1 (le stretching *Si-Si* s'effectuant alors en présence de *Si* – *cf.* ovales en pointillés dans la ***Figure-4-10***). Dans le cadre du modèle de percolation, ces modes sont naturellement assignés comme étant issus des branches de percolation $(Si\text{-}Si)^{Ge}$ (2_2) et $(Si\text{-}Si)^{Si+SiGe}$ $(4_2,5_1)$.

En résumé, notre protocole *ab initio* basé sur l'ACL, qui se focalise sur les modes de *stretching* des liaisons le long de motifs d'impuretés prototypes quasi linéaires de type ACL, sécurise les fréquences limites du schéma de percolation, et de ce fait, valide en même temps le ré-assignement proposé des pics Raman dans le cadre du modèle de percolation.

I.3 Confrontation des spectres Raman théoriques calculés dans le cadre du modèle de percolation avec les spectres expérimentaux

Il reste à valider l'aspect intensité du schéma de percolation de *SiGe* (qui touche directement aux fractions d'oscillateurs telles qu'elles sont spécifiées par les termes entre crochets dans la ***Figure-4-4***. Celui-ci est testé via une confrontation directe des formes de raies Raman théoriques tirées du modèle de percolation avec des spectres Raman tenus pour représentatifs tirés de la littérature. Un ensemble de référence de courbes théoriques Raman pour l'alliage $Si_{1-x}Ge_x$ aléatoire est montré dans la ***Figure-4-11***. Ces courbes ont été calculées à partir de la partie imaginaire de la somme de six fonctions lorentziennes représentants les oscillateurs harmoniques du cristal $[1 \times (Ge-Ge), 3 \times (Si-Ge), 2 \times (Si-Si)]$ pris uniformément amortis (~ *1cm*$^{-1}$ pour une résolution optimale), en utilisant l'information fréquence (traits pleins) / intensité (termes entres crochets) disponible en ***Figure-4-4***.

À noter que les termes entre crochets en ***Figure-4-4*** correspondent à des facteurs de pondération à appliquer aux efficacités Raman intrinsèques des liaisons *Si-Si* (I^0_{Si}), *Si-Ge* (I^0_{SiGe}) et *Ge-Ge* (I^0_{Ge}). En utilisant, *e.g.*, I^0_{Si} comme référence, I^0_{SiGe} et I^0_{Ge} sont ajustées dans le cadre d'une représentation simple *1-liaison* $\rightarrow$ *1-TO* de type MREI pour le comportement d'ensemble – en première approxi-

mation – de façon à reproduire dans les spectres théoriques l'égalité remarquables entre les intensités des trois signaux globaux *Ge-Ge*, *Si-Ge* et *Si-Si* observée dans les spectres Raman expérimentaux à $x \sim 0{,}5$ [*cf.* ***Figure-4-1*** tirée de **(Pezzoli, et al., 2007)**]. Un accord satisfaisant est obtenu en prenant $\frac{1}{2} I^0_{SiGe} \sim I^0_{Si} \sim I^0_{Ge}$. Évidemment, un meilleur accord peut être obtenu dans le cadre plus sophistiqué du comportement de percolation *1-liaison* → *N-TO, i.e.,* en prenant en compte la structure fine propre à chacun des multiplets *Si-Ge* et *Si-Si*, et aussi en se laissant la liberté d'accorder à chaque type de liaison un amortissement phonon individuel spécifique. Cependant, dans les faits, le comportement d'ensemble ne sera pas pour autant rendu de façon bien meilleure. De plus, notre démarche générale lors de simulations des spectres de vibration est de favoriser la simplicité au détriment de la précision, comme le moyen d'aboutir à la compréhension la plus simple possible des phénomènes observés.

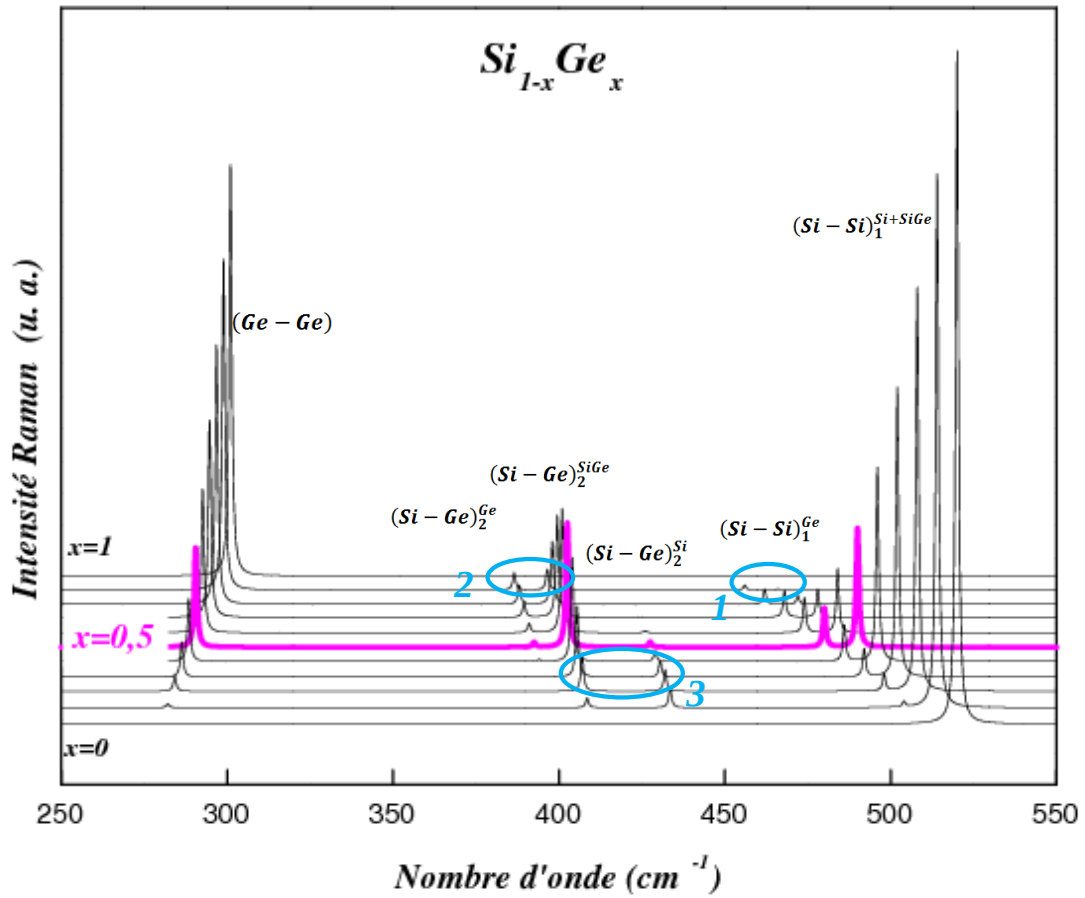


Figure-4-11 *Spectres Raman théoriques calculés dans le cadre du modèle de percolation pour l'alliage $Si_{1-x}Ge_x$ aléatoire, à partir de l'information fréquence l'information fréquence (traits pleins) /intensité (termes entres crochets) reportée en* ***Figure-4-4*** *pour la série des 6 oscillateurs élémentaires* $[\mathbf{1} \times (\boldsymbol{Ge} - \boldsymbol{Ge}), \mathbf{3} \times (\boldsymbol{Si} - \boldsymbol{Ge}), \mathbf{2} \times (\boldsymbol{Si} - \boldsymbol{Si})]$ *uniformément amortis (1 cm^{-1}, pour une résolution optimale de la structure fine).*

I.3.a. Gamme spectrale *Ge-Ge*

Dans la gamme spectrale *Ge-Ge*, qui comporte un mode Raman unique, la discussion est immédiate. En effet, Pezzoli et al. **(Pezzoli, et al., 2007)** ont déjà vérifié que l'intensité de ce mode varie selon la fraction de liaisons *Ge-Ge* dans le cristal (x^2 en l'occurrence, sur la base d'une substitution *Si* ↔ *Ge* aléatoire-*cf.* ***Figure-4-1***), ce qui est bien conforme à la ***Figure-4-4***.

I.3.b. Gamme spectrale *Si-Si*

D'après la ***Figure-4-4***, une inversion de dominance devrait se produire dans la gamme spectrale *Si-Si* autour de $x = 0,71$ entre les composantes haute fréquence, *i.e.* $(Si\text{-}Si)^{SiGe+Si}$, et basse fréquence, *i.e.* $(Si\text{-}Si)^{Ge}$. Cette inversion est effectivement observable dans les spectres Raman enregistrés par **(Franz, et al., 1999)**, qui ont amené à basse température (80K) afin d'obtenir une résolution optimale de la structure fine *Si-Si* [*cf.* ***Figure-4-12***, où nous attribuons les deux modes haute fréquences – désignés par des pointillés – aux branches $(Si\text{-}Si)^{Ge}$ *et* $(Si\text{-}Si)^{SiGe+Si}$, dans le sens des fréquences croissantes][18] .

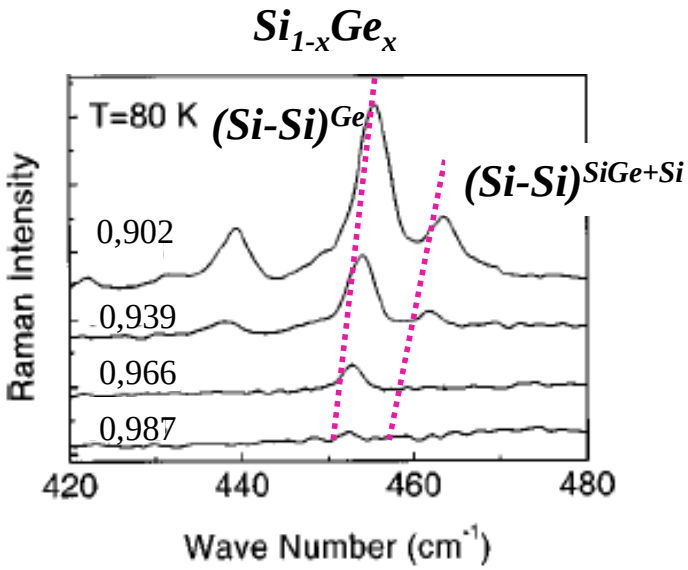


Figure-4-12 **(Franz, et al., 1999)** *Spectres Raman enregistrés sur des cristaux massifs de $Si_{1-x}Ge_x$ à basse température (80K) dans la gamme spectrale (Si-Si). Le labelling des modes est celui proposé par nos soins dans le cadre du modèle de percolation. Cette situation correspond à l'ovale 1 dans la* ***Figure-4-11.***

[18] Lorsque l'on se réfère à ces données, il faut bien prendre en compte que, en ce qui concerne les fréquences phonons, une basse température est assimilable à une compression, et produit un décalage haute fréquence des pics Raman en quelques cm^{-1} par rapport aux conditions ambiantes.

De plus, notre estimation de la fraction de *Ge* critique correspondant à l'égale intensité des deux signaux Raman *Si-Si* est remarquablement proche des valeurs expérimentales trouvées par **(Alonso, et al., 1989)** et **(Rath, et al., 2003)**, à ~ *0,77* et ~ *0,70*, respectivement comme on peut le voir en ***Figure-4-13 (a)*** et ***(b)***. Le léger écart peut être dû à la différence de préparation des échantillons (par épitaxie en phase liquide dans le premier cas, et par épitaxie à jet moléculaire dans le second cas) menant *in fine* à différents amortissements phonons, ce qui peut gêner la comparaison directe des intensités. Notre estimation est enfin compatible avec la valeur théorique (*~0,77*) trouvée par **(De Gironcoli, 1992)** dans ses calculs *ab initio* [*cf.* l'ovale dans le spectre de la ***Figure-4-13 (c)***].

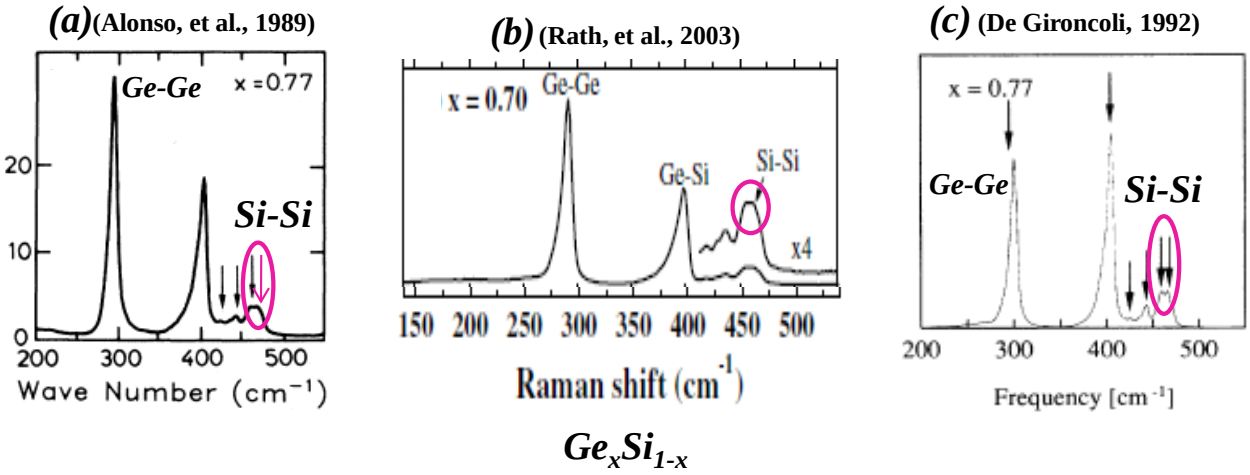


Figure-4-13 *Spectres Raman expérimentaux tirés de* [***(a)* (Alonso, et al., 1989)** *et* ***(b)* (Rath, et al., 2003)**], *et théorique tirés de* [***(c)* (De Gironcoli, 1992)**], *de l'alliage aléatoire* $Si_{1-x}Ge_x$ *pour les compositions d'alliage 0,77 ; 0,70 et 0,77 respectivement, correspondant à la quasi-égalité des intensités des modes constituant le doublet Si-Si, comme indiqué par les ovales.*

I.3.c. Gamme spectrale *Si-Ge*

Dans la gamme spectrale *Si-Ge*, le partage proposé de la force d'oscillateur *Si-Ge* (selon les termes entre crochets dans la ***Figure-4-4*** reproduit assez bien les inversions remarquables de comportement 'dominant ↔ mineur' entre le mode central $(Si\text{-}Ge)^{SiGe}$ (qui domine à composition intermédiaire) et ses pics satellites $(Si\text{-}Ge)^{Ge}$ (à plus basse fréquence) et $(Si\text{-}Ge)^{Si}$ (à plus haute fréquence), qui apparaissent dans les limites diluées, au voisinage des compositions d'alliages symétriques *x ~ 90%* [***Figure-4-14*** , ***(a)* (Franz, et al., 1999)** *et* ***(b)* (Rath, et al., 2003)**] et ~ *14%* [***Figure-4-15***, **(Rath, et al., 2003)**], respectivement.

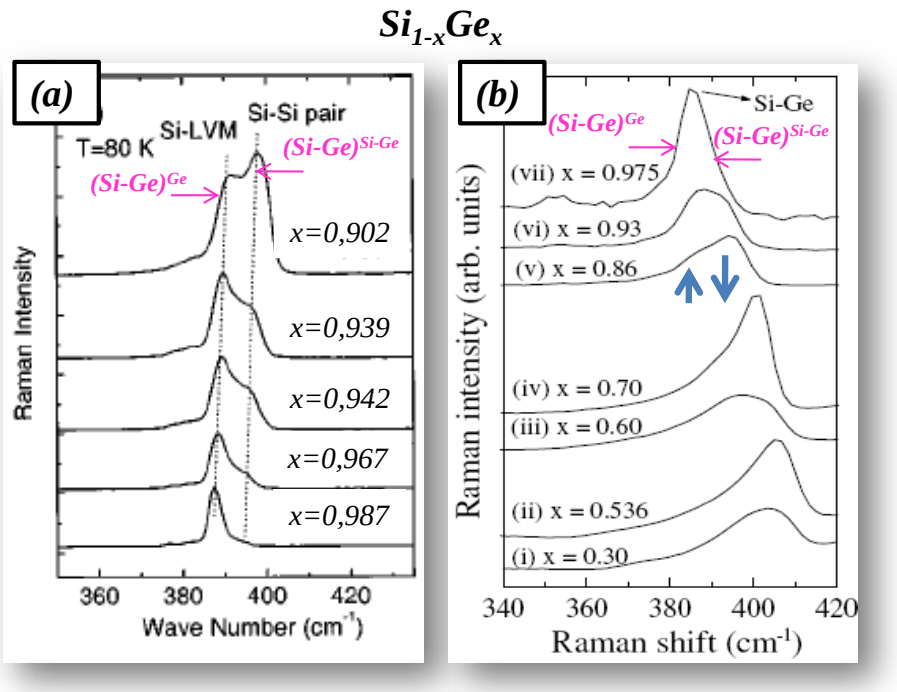


Figure-4-14 *Spectres Raman enregistrés avec $Si_{1-x}Ge_x$ dans la limite d'une incorporation faible en Si dans la gamme spectrale Si-Ge par* ***(a)*** **(Franz, et al., 1999)** *et* ***(b)*** **(Rath, et al., 2003)**. *On note l'inversion de comportement 'dominant ↔ mineur' entre le mode central $(Si\text{-}Ge)^{SiGe}$ (qui domine à composition intermédiaire) et son pic satellite $(Si\text{-}Ge)^{Ge}$(à plus basse fréquence). À noter le différence d'assignement du doublet entre Franz (Si-LVM :Si local vibration mode ; Si-Si pair) et notre assignement, rajouté sur les figures originales. Cette situation correspond à l'ovale 2 dans la* ***Figure-4-11***.

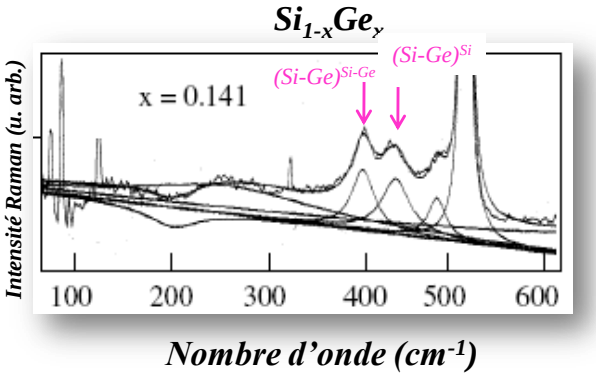


Figure-4-15 *Spectres Raman enregistrés avec $Si_{1-x}Ge_x$ par* **(Rath, et al., 2003)** *dans la limite d'une incorporation faible de Ge dans la gamme spectrale Si-Ge. On note la quasi-égalité des intensités entre le mode central $(Si\text{-}Ge)^{SiGe}$ (qui domine à composition intermédiaire) et son pic satellite $(Si\text{-}Ge)^{Si}$ (à plus haute fréquence). Cette situation correspond à l'ovale 3 dans la* ***Figure-4-11.***

Résumé :

En résumé, malgré sa simplicité, notre schéma phénoménologique de percolation pour *SiGe* (basé sur l'ACL) (*cf.* ***Figure-4-4***) à l'échelle mésoscopique fournit une compréhension simple, sur une base quantitative, de toute la complexité du comportement Raman de *SiGe* en fonction de la composition d'alliage [horsmis la décomposition de la branche supérieure $(Si\text{-}Ge)^{Si}$ à composition mo-

dérée de *Si*, dont on a vu que l'explication doit être cherchée à l'échelle microscopique]. Insistons encore sur le fait qu'un seul paramètre ajustable a été utilisé dans la gamme spectrale *Si-Ge*, à savoir l'efficacité Raman intrinsèque de la liaison *Si-Ge* (une estimation directe par voie expérimentale n'est pas possible puisque le cristal zincblende *SiGe* pur – ne contenant que des liaisons *Si-Ge*, toutes équivalentes alors – n'existe pas). Ainsi, à l'aide du modèle de percolation *1-liaison → N-TO* nous parvenons à un niveau de sophistication plus élevé dans la description quantitative du comportement Raman de *SiGe* que celui admis jusqu'à présent de type MREI *1-liaison → 1-TO* [cité comme comportement de référence pour *SiGe* par S. Adachi dans **(Adachi, 2009)**, et dont le contenu a été résumé par **(Pezzoli, et al., 2005)** à l'aide des figures reproduites en ***Figure-4-1(a)*** et ***(b)*** pour les aspects fréquence et intensité, respectivement].

II. Schémas de percolation *SiGe* (diamant) *vs. GaAsP* (zincblende)

À ce stade se pose la question intéressante de savoir comment la version *1-liaison → N-TO* du modèle de percolation proposée ci-avant pour *SiGe (diamant)* se compare au schéma standard *1-liaison → 2-TO* relatif aux alliages $A_{1-x}B_xC$ *(zincblende) ?*

Pour ce qui est du schéma de percolation relatif aux alliages à structure zincblende nous focalisons notre attention sur les modes transverses optiques (*TO*), parce qu'eux seuls correspondent à des oscillateurs purement mécaniques, et donc identiques en nature à ceux observés dans les spectres Raman de *SiGe*.

Parmi les alliages zincblende dont les spectres Raman / IR ont déjà fait l'objet d'un réexamen dans le cadre de notre schéma de percolation, $GaAs_{1-x}P_x$ est le seul qui présente un contraste de longueur de liaison ($\frac{\Delta l}{l} \sim 3\%$) similaire à celui de $Si_{1-x}Ge_x$, si bien que l'effet de contrainte microscopique (voir ci-après) devrait être similaire dans les deux systèmes. De ce fait, *GaAsP* constitue une référence naturelle pour une étude comparative 'zincblende *vs.* diamant' avec *SiGe*. Par ailleurs, et ce qui est intéressant, *GaAsP* et *SiGe* sont fortement contrastés pour ce qui est de leur dispersion phonon, le mode transverse optique étant quasiment non dispersif pour *GaAs* [~ *15* cm^{-1}, **(Azuhata, et al., 1995)**] et *GaP* [~ *1,5* cm^{-1}, **(Fu, et al., 1999)**], et au contraire fortement dispersif dans *Ge* (~ *30* cm^{-1}) et *Si* (~ *60* cm^{-1}) **(Weber, 1977)** – *cf.* ***Figure-4-2***. Du coup, alors que le schéma de percolation de *GaAsP* est entièrement déterminé par l'effet de contrainte microscopique, l'effet de dispersion pourrait jouer un rôle significatif dans le schéma de percolation de *SiGe*.

Une version schématique du schéma de percolation de *GaAsP* relatif aux modes *TO* seuls est présentée en ***Figure-4-16***. Les branches phonons sont labellisées en utilisant la même notation que dans le schéma de percolation relatif à *SiGe* ***Figure-4-4***, par souci de cohérence et pour faciliter la

comparaison entre les deux schémas. Par exemple la branche *Ga-P* supérieure dans *GaAsP*, habituellement notée TO^{As}_{Ga-P}, est ici désignée selon $(Ga-P)^{As}_{1}$. Incidemment, avec une telle notation, il devient tout à fait explicite que le schéma de percolation d'un alliage zincblende distingue entre les deux types d'environnements (comme indiqué par l'exposant) premiers voisins (comme indiqué par l'indice) possibles, de type ACL, pour une liaison donnée (les oscillateurs en question sont symbolisés au côté droit de la ***Figure-4-16***).

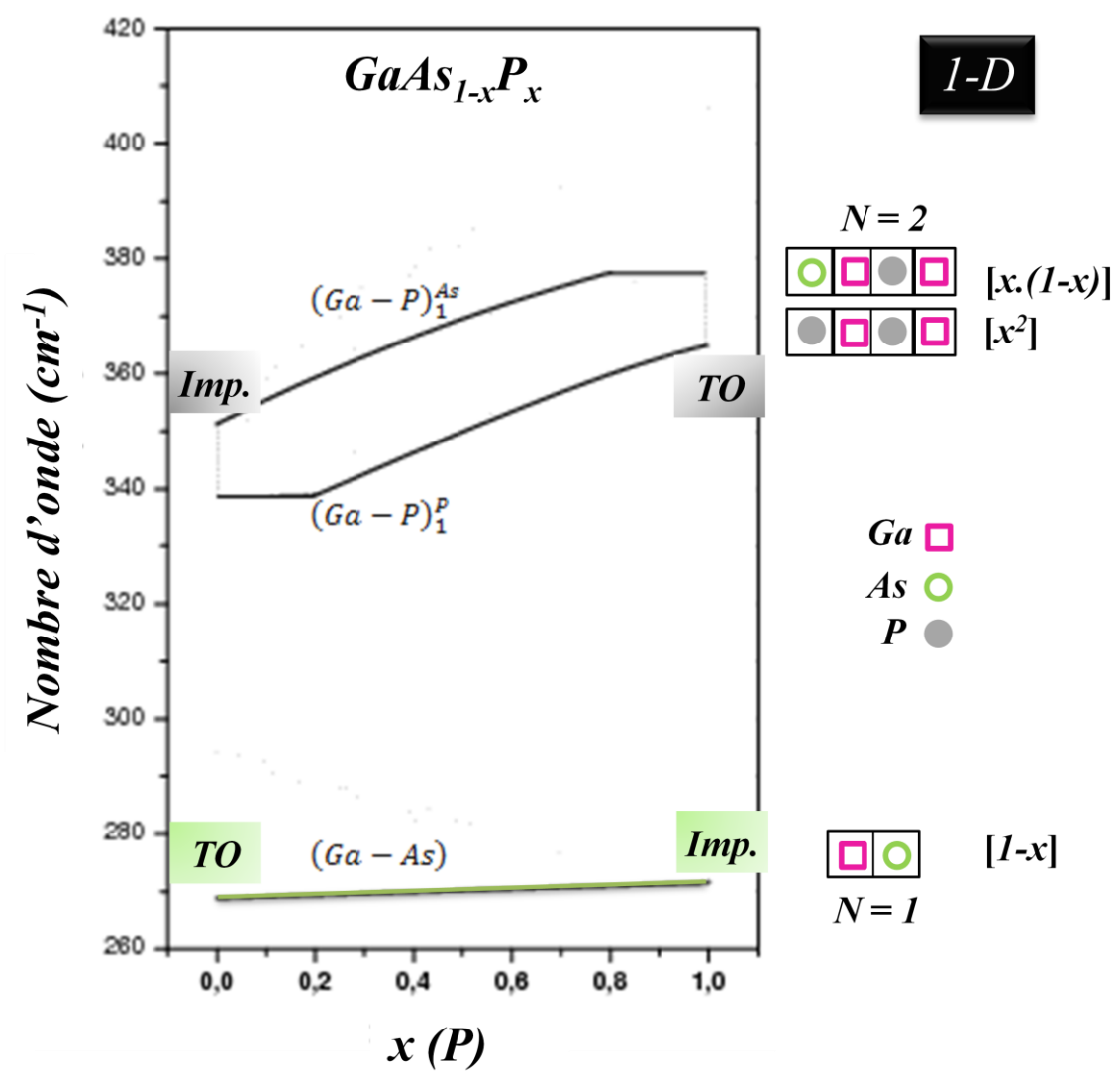


Figure-4-16 *Schéma de percolation (TO) simplifié pour GaAsP, dans lequel les branches phonons sont labellisées en utilisant la même notation que dans le schéma de percolation de SiGe (cf.* ***Figure-4-4****). Par exemple* $(\boldsymbol{Ga-P})^{\boldsymbol{As}}_{\boldsymbol{1}}$ *correspond à la vibration de la liaison Ga-P en présence de As premier-voisin. Les oscillateurs élementaires de typ ACL associés à chaque branche sont indiqués sur le coté droit de la figure, leurs fractions dans le cristal étant entre crochets.*

Les ingrédients de base du schéma de percolation de *GaAsP*, commun à tous les alliages zincblende (au moins à ceux déja réexaminés), sont les suivants :

(i) La liaison *Ga-P* courte/rigide, associée à une faible masse réduite, vibre à plus haute fréquence que la liaison *Ga-As* longue/molle, de masse réduite élevée. Ceci n'est pas surprenant puisque nous savons (*cf.* chapitre 2) que le carré de la fréquence *TO* au cZB varie comme la constante de force effective de la liaison (qui elle-même varie en général comme l'inverse de la longueur de liaison) divisée par la masse réduite de celle-ci.

(ii) Le mode d'impureté relatif à la liaison *Ga-P* (*Ga-As*) est à plus basse (haute) fréquence que le mode *TO* du cristal pur *GaP* (*GaAs*). La raison est que la liaison d'impureté *Ga-P* courte (*Ga-As* longue) est étirée (comprimée) lorsqu'elle est plongée dans une matrice hôte de type *GaAs* (de type *GaP*), de grande (faible) constante de réseau, ce qui diminue (augmente) la constante de force de la liaison, et donc la fréquence *TO*. En particulier cet effet de contrainte microscopique est responsable du quasi-parallélisme des branches phonons *Ga-P* et *Ga-As*.

(iii) Au sein de chaque doublet de percolation, la branche la plus basse (haute) se rapporte à la région hôte où les espèces courtes (longues) sont davantage *self*-connectées, *i.e.*, soit à la région de type '*GaP'* (de type '*GaAs'*). À première vue cela peut paraître contre-intuitif, mais finalement cela fait sens si l'on se place à la limite d'impureté et, que l'on se focalise là sur le comportement phonon du milieu hôte. Par exemple, lorsque la liaison longue *Ga-As* est immergée comme impureté dans la matrice de type '*GaP'* à faible constante de réseau, elle crée une compression locale des liaisons *Ga-P* voisines, donnant ainsi lieu à une localisation de la vibration *Ga-P* près de *As*, notée $(Ga-P)_1^{As}$, vibrant à plus haute fréquence que celle du mode *Ga-P* nominal du cristal pur *GaP*, *i.e.* relatif à la vibration *Ga-P* loin de *As*, noté $(Ga-P)_1^{P}$. Davantage de détails est donné dans le paragraphe ***II.3***.

(iv) Dans le schéma de percolation relatif à *GaAsP*, chaque branche *TO* présente en principe une singularité au seuil de percolation de la liaison concernée, *i.e.* soit à $x \sim 0{,}19$ ou à $x \sim 0{,}81$, selon que la branche considérée se rapporte à la région de type '*GaP'* ou à celle de type '*GaAs'*, respectivement. Notons que, pour un oscillateur donné, la loi de dépendance '*fréquence-TO vs. x*' renseigne sur l'environnement local de cet oscillateur (alors que la loi de dépendance '*intensité-TO vs x*' fournit une information sur la nature de cet oscillateur). En première approximation, on peut imaginer que l'oscillateur est immergé dans un continuum macroscopique uniforme de type ACV, dont les propriétés physiques varient de façon régulière en fonction de la composition d'alliage, comme dans les modèles MREI et à clusters. Cependant, nous avons déjà dit (*cf.* chapitre 2) qu'une telle approche n'est pas en mesure de générer des dépendances '*fréquence-TO vs x*' à singularité(s), par

construction. Une description plus sophistiquée est alors requise. Cela nous ramène au schéma de percolation dans lequel un alliage aléatoire zincblende $A_{1-x}B_xC$ est décrit à l'échelle mésoscopique en termes d'un composite formé des deux régions de type '*AC'* et '*BC'*, où les liaisons *A*-*C* et *B*-*C* sont davantage *self*-connectées, respectivement. Ces deux régions hôtes subissent une transition topologique majeure '*dispersion → continuum*' au seuil de percolation de la liaison en question, la structure locale passant alors d'un régime pseudo-fractal à un régime normal. C'est l'origine de la singularité de type percolation notée pour chaque branche *TO*. Nous avons déjà discuté tout cela en détail par ailleurs (*cf.* Chapitre 2). Insistons encore sur le fait que de telles singularités aux seuils de percolation n'ont pu être détectées sans ambigüité (par diffusion Raman) que dans les alliages paradigmatiques $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $Zn_{1-x}Be_xTe$, à fort contraste entre les propriétés physiques des liaisons (longueur, module de cisaillement), mais ceci est suffisant en soi pour définir un comportement canonique, en principe.

Maintenant, qu'en est-il du schéma de percolation relatif à *SiGe* ?

La liaison *Si*-*Si* est plus courte, plus rigide et possède une plus petite masse réduite que la liaison *Ge*-*Ge*. Des mesures *EXAFS* [expérience- **(Ridgway, et al., 1999)**] ainsi que des calculs de longueur de liaison **(Fuchs, et al., 1991)** indiquent que la longueur de liaison *Si*-*Ge* est intermédiaire entre celles des liaisons *Ge*-*Ge* (longue) et *Si*-*Si* (courte). Apparemment le même raisonnement s'applique aux constantes de forces des liaisons puisque, dans leur simulation (réussie) des spectres Raman *via* un modèle de Keating, **(Rücker, et al., 1995)** ont pris des constantes de force *Si*-*Ge* de *stretching* (α) et de *bending* (β) intermédiaires entre celles déterminées pour *Ge*-*Ge* et *Si*-*Si* dans les cristaux purs (***Tableau-4-1***). Enfin, en ce qui concerne les masses réduites des liaisons, la relation d'ordre entre *Si*-*Si*, *Si*-*Ge* et *Ge*-*Ge* est triviale.

Ainsi les aspects {longueur de liaison, constante de force, masse réduite} s'accordent globalement avec un positionnement de la bande spectrale *Si*-*Ge* entre celles relatives aux liaisons *Ge*-*Ge* (à plus basse fréquence) et *Si*-*Si* (à plus haute fréquence) – en référence à la règle ***(i)***. Une première anomalie est que le mode d'impureté *Ge*-*Ge* ($x \sim 0$) est situé à plus basse fréquence que le mode *Ge* dans le cristal pur ($x \sim 1$), ce qui est en contradiction avec la règle ***(ii)***. La branche de *Ge*-*Ge* se trouve ainsi antiparallèle à toutes les autres branches phonons. Une autre anomalie est que l'ordre des branches phonons dans chacun des multiplets *Si*-*Si* (doublet) et *Si*-*Ge* (triplet) est opposé à celui prédit par la règle ***(iii)***. Dans ce qui suit, cette anomalie est identifiée selon la terminologie 'inversion des multiplets' *Si*-*Si* et *Si*-*Ge*. Enfin, contrairement à ce qui se passe dans les alliages à structure zincblende, apparemment aucune des branches phonons du système $Si_{1-x}Ge_x$ ne présente de

singularité au niveau de la fréquence *TO* au passage des seuils de percolation des liaisons *Si-Si* ($x = 0,57$) et *Ge-Ge* ($x = 0,43$) – en référence au point ***(iv)*** **(Stauffer, et al., 1998)**.

Au bout du compte, ceci nous amène à discuter trois différences spécifiques entre le schéma de percolation élaboré pour *SiGe* et la version standard pour les alliages à structure zincblende, *i.e.*, une par gamme spectrale, plus une différence d'ordre général concernant l'absence apparente de singularité de type percolation dans les branches phonons de *SiGe*.

Les trois déviations spécifiques à chaque gamme spectrale sont successivement discutées dans les prochaines sections en se focalisant sur des motifs d'impureté prototypes définis dans les limites diluées, pour plus de clarté. Insistons sur le fait que pour un motif d'impureté, l'effet de dispersion est exacerbé, et est donc susceptible de jouer un rôle substantiel au côté de l'effet habituel de contrainte microscopique. Rappelons brièvement de quel type d'effet il est question, en préparation de la discussion menée successivement dans les trois gammes spectrales dans les sections ***II.1***, ***II.2*** et ***II.3***. La dernière anomalie (générale) sera brièvement discutée en section ***II.4***.

Concernant l'effet de dispersion, l'idée centrale est qu'un mode d'impureté est confiné dans l'espace. En fait, la vibration de l'impureté ne peut pas se propager à travers la matrice hôte comme un mode nominal Raman permis de cZB ($q \sim 0$), du simple fait que la matrice ne vibre pas naturellement à la même fréquence (habituellement), et constitue de ce fait un obstacle à la propagation du mode 'étranger' (relatif à l'impureté). Par conséquent, le mode d'impureté demeure confiné – ou 'localisé' – au voisinage du motif d'impureté, la vibration du réseau étant de plus en plus amortie au fur et à mesure que l'on s'éloigne du motif. La localisation est apparente au niveau des vecteurs propres puisque seuls les atomes du motif d'impureté lui-même, ou de son (très) proche voisinage, sont susceptibles de présenter un déplacement significatif. La première conséquence est qu'un mode d'impureté ne peut pas être décrit en termes d'un mode nominal (pur) Raman permis à $q \sim 0$ (la longueur de corrélation n'est pas infinie). Il doit être décomposé en une série finie d'ondes planes élémentaires impliquant théoriquement l'ensemble des modes interdits (induits par le désordre) à $q \neq 0$. Habituellement, il est supposé qu'un caractère $q \sim 0$ dominant est néanmoins retenu, où l'on entend qu'au niveau du motif d'impureté, les deux sous-réseaux cfc anionique et cationique intercalés vibrent en opposition de phase sur toutes les échelles de longueurs. Ce comportement d'ensemble a été formalisé dans le cadre du modèle de corrélation spatiale (MCS), dans lequel les séries d'ondes planes prennent en compte l'ensemble des ondes planes à $q \neq 0$ successivement rencontrées le long de la courbe de dispersion des phonons (celle du cristal pur constituant une référence naturelle), du cZB au bZB, avec une pondération décroissante (de type Gaussienne) des ondes élémentaires au fur et à mesure que l'on s'éloigne du cZB.

Dans la plupart des composés semiconducteurs, les phonons optiques présentent une dispersion négative, si bien que l'effet de dispersion précédemment décrit amène, en général, un glissement basse fréquence du mode par rapport à sa position nominale au cZB, cet effet de glissement pouvant être accompagné de l'émergence d'une asymétrie du côté des basses fréquences.

II.1 Antiparallélisme de la branche *Ge-Ge* : Un effet de dispersion discuté aux limites diluées en *Ge*

L'effet de dispersion peut, soit s'opposer, soit s'ajouter, à celui de la contrainte microscopique, selon le type de la contrainte, *i.e.* compressive (*e .g.* lorsqu'une liaison longue *Ge-Ge* est immergée dans une matrice de type '*Si'*, à faible constante de réseau) ou en tension (dans le cas inverse), respectivement. Notre point de vue est que, généralement, le décalage induit par les effets de contrainte locale dans *SiGe* est toujours faible (du fait de la faible différence entre les longueurs de liaisons des espèces constituantes), et se trouve quasi systématiquement écranté par l'effet de la dispersion (*cf.* section ***II.3***). En effet, celui ci doit être considérable si l'on se base sur la dispersion phonon des parents *Si* et *Ge*. Ceci pourrait être à l'origine de l'antiparallélisme déconcertant de la branche *Ge-Ge* avec les autres branches phonons du système *SiGe*.

Une explication similaire, de type qualitatif, a été déjà avancée par **(Alonso, et al., 1989)**. Dans ce travail, nous poussons l'étude sur une base quantitative, en considérant les deux effets distincts de la contrainte locale (en utilisant les données *EXAFS*, relatives aux longueurs des liaisons, existants dans la littérature) et du confinement de phonons (à partir de l'étude *ab initio* des vecteurs propres des phonons relatifs à des motifs d'impuretés prototypes) que subit une liaison d'impureté donnée. Pour être complet, les deux modes d'impuretés des deux liaisons *Ge-Ge* et *Si-Si* sont simultanément étudiés (le traitement est parfaitement symmétrique).

Un aperçu sélectif sur l'effet de contrainte microscopique peut être directement déduit en considérant que, aux limites diluées, une liaison d'impureté isolée subit une contrainte hydrostatique pure de la part du milieu hôte. Dans ce cas, la fréquence phonon ω_T peut être déterminée à partir de la longueur de liaison de l'impureté (obtenue expérimentalement par les mesures *EXAFS*) *via* le paramètre de Grüneisen γ_T du mode phonon correspondant (*cf.* chapitre 2), selon la relation suivante :

$$\frac{\Delta\omega_T^2}{\omega_T^2} = -6\gamma_T \frac{\Delta l}{l} ; \quad (4.1)$$

où les fluctuations des carrés des fréquences ($\Delta\omega_T^2$) et des longueurs de liaisons (Δl) sont normalisées aux valeurs des parents. À partir des données *EXAFS* de *SiGe* enregistrées par **(Yonenaga, et al., 2007)**, la différence de longueur de la liaison *Ge-Ge* [*Si-Si*] entre le parent et la limite diluée est de

l'ordre de Δl = *(2,414 – 2,45)* Å [(*2,376 -2,343*) Å] – la valeur du parent étant citée en dernier. D'après **(Trommer, et al., 1980)**, nous prenons γ_T =*1,12* pour *Ge* pur et γ_T =*1,02* pour *Si* pur. Selon l'équation ***(4.1)***, la contrainte de compression (tension) provoquée par *Si* (*Ge*) devrait, à elle seule, décaler le mode d'impureté de *Ge-Ge* de *14* cm^{-1} vers les hautes fréquences, et celui de *Si-Si* de *22* cm^{-1} vers les basses fréquences, par rapport aux modes de référence dans *Ge* et *Si* purs, respectivement.

Au contraire, dans les spectres Raman, on observe que le mode d'impureté (*x ~ 0*) *Ge-Ge* (*Si-Si*) se trouve à *~15* cm^{-1} (*60* cm^{-1}) en-dessous des modes parents *Ge* (*Si*). A priori une telle anomalie (apparente) ne peut être comprise que si l'effet de dispersion est mis en jeu. Notons dans ce cas que le décalage phonon vers le bas induit par la dispersion devrait, à lui seul, atteindre la valeur considérable de *29* cm^{-1} (*38* cm^{-1}), qui couvre la quasi-totalité de la dispersion phonon (du cZB au bZB) du cristal pur *Ge* (*Si*). Le MCS, qui est basé sur l'hypothèse que le mode d'impureté retient un caractère dominant de cZB (*cf.* section précédente), ne peut pas rendre compte de ceci. En effet, même pour un confinement du mode optique *Si-Si* (naturellement très dispersif) à l'échelle ultime de la constante du réseau, le décalage phonon vers le bas prédit par le MCS ne dépasse pas ~ *5* cm^{-1} [*cf.* figure 1 dans **(Richter, et al., 1981)**]. Le décalage spectaculaire observé ne prend sens que si le mode d'impureté localisé de *Ge-Ge* (*Si-Si*) se comporte plus comme un mode de bZB (correspondant à des déplacements en opposition de phase des premiers voisins au sein de chaque sous-réseau cfc cationique et anionique), que comme un mode de cZB (correspondant à une vibration quasi-rigide ou au moins en phase d'un sous-réseau cfc contre l'autre) – rappelons que, dans n'importe quel cas, le confinement spatial rend impossible l'attribution d'une valeur unique de *q* à un mode d'impureté. En fait, c'est la condition *sine qua non* pour bénéficier directement de la totalité de l'amplitude de la dispersion phonon (la relation de dispersion des phonons dans le cristal pur étant considérée comme une référence naturelle).

Pour un aperçu direct, nous montrons en ***Figure-4-17*** le schéma de vibration du mode d'impureté *Ge-Ge* dans *Si* [nous avons vérifié que le schéma correspondant pour *Si-Si* (*x ~ 1)* est exactement identique]. Le déplacement atomique dominant correspond au *stretching* de la liaison d'impureté (*cf.* grandes flèches), *i.e.* au déplacement en opposition de phase des deux sous-réseaux cfc portants les deux impuretés. Cependant, ceci définit un mode optique à n'importe quelle valeur de *q*. Pour décider quelle valeur de *q* est la plus probable en moyenne (cZB ou bZB), nous examinons les déplacements des atomes au voisinage du motif d'impuretés (*cf.* flèches latérales). Ceux-ci vibrent dans le plan, quasi perpendiculairement à la liaison, convergeant vers l'axe de la liaison lorsque la liaison de l'impureté est étirée et divergeant de l'axe en question lorsqu'elle est comprimée. Le

mouvement d'ensemble s'apparente à une respiration du milieu hôte autour de la liaison d'impureté durant son *stretching*. En d'autres termes, les déplacements des atomes de même espèce se trouvant dans le même sous-réseau cfc autour du motif d'impureté s'opposent dans chaque plan. Ceci nous semble suffisant en soi pour dire que le mode d'impureté *Ge-Ge* (*Si-Si*) possède un caractère dominant de bZB, conformément à notre attente.

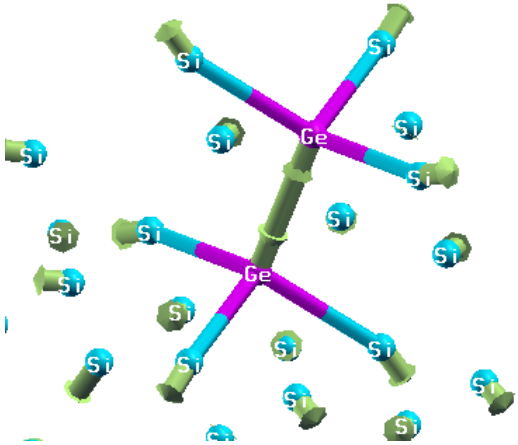


Figure-4-17 *Schéma de vibration du mode d'impureté Ge-Ge dans Si, suggérant un caractère dominant de mode de bord de zone.*

Ces résultats apportent un soutien décisif à notre vision des choses selon laquelle le glissement vers les basses fréquences induit par l'effet de dispersion sur le mode d'impureté de *Ge-Ge* (*Si-Si*) est quasi maximal à la limite diluée en *Ge* (*Si*), compensant (renforçant) ainsi, de beaucoup, le comparativement faible décalage vers les hautes (basses) fréquences induit par la contrainte locale. Une conséquence spectaculaire est l'antiparallélisme de la branche *Ge-Ge* (l'avantage de l'effet de dispersion sur celui de la contrainte persiste à travers tout le domaine de composition, en principe, puisque les deux effets sont supposés décroître ensemble en s'éloignant de la limite diluée en *Ge*).

II.2 Anti-ordre des branches *Si-Si* : Un effet de dispersion discuté à la limite du parent *Si*

L'inversion des deux branches *Si-Si* par rapport à la situation habituelle dans le cas de la zincblende est discuté sur la même base. Seulement, dans le cas présent nous ne comparons pas un mode d'impureté de type bZB issue de la limite diluée au mode parent correspondant de type cZB à l'autre limite, comme dans le paragraphe précédent, mais bel et bien deux tels modes coexistant dans la même limite du domaine de composition, en l'occurrence deux modes *Si-Si* dans la limite *Si* pur. Aussi, comme nous discutons une différence par rapport au schéma de percolation relatif à *GaAsP*, nous construisons un parallèle direct entre *SiGe* et *GaAsP*. Nous procédons comme suit.

En plaçant l'étude dans la limite *Si* pur, les deux branches *Si-Si* sont bien résolues, et font clairement la distinction entre le *stretching Si-Si* en présence des impuretés *Ge* [$(Si\text{-}Si)^{Ge}$, branche inférieure] et loin de celles-ci, où le milieu est assimilable au cristal *Si* pur [$(Si\text{-}Si)^{Si+SiGe}$, branche supérieure]. Rappelons que le motif d'impureté nominal *Ge* quasi linéaire de type ACL pour la branche inférieure $(Si\text{-}Si)^{Ge}$ consiste en une paire d'atomes *Ge* situés en positions troisièmes voisins (*cf.* section ***I.1***). Le problème est que ce motif 'idéal' n'a pas d'équivalent dans un alliage zinc-blende. Il nous faut donc recourir à un autre motif d'impureté, qui apporte la même information mais qui soit transférable à la structure zincblende. Pour cela, nous nous tournons naturellement vers le motif utilisé dans le schéma de percolation relatif à *GaAsP* lui-même et qui donne accès à la branche $(Ga\text{-}P)^{As}$ dans la limite de *GaP* pur (*cf.* ***Figure-4-16***). Celui-ci correspond simplement à une impureté isolée (*Ge* dans la matrice *Si*, *As* dans la matrice *GaP*). Le problème de base avec de telles supercellules de type ('*Si'*, '*GaP'*) dopées (*Ge*, *As*) devient alors de comparer les relaxations et dynamiques de réseau au voisinage de l'impureté [$(Si\text{-}Si)^{Ge}$,$(Ga\text{-}P)^{As}$] et loin de celle-ci [$(Si\text{-}Si)^{Si}$, $(Ga\text{-}P)^{P}$].

Avant d'entamer la comparaison, nous avons deux commentaires. Premièrement, une impureté isolée ne constitue pas un motif orienté, si bien que la notion de *stretching* de liaison le long du motif (de type ACL) n'a pas de sens dans ce cas. Dés lors il s'agit simplement de distinguer entre le *stretching Si-Si* au voisinage de l'impureté isolée et loin de celle-ci. Deuxièmement, l'équation ***(4.1)*** ne peut pas être utilisée pour une estimation directe du décalage induit par la contrainte locale sur le mode d'impureté $(Si\text{-}Si)^{Ge}$ par rapport au mode de référence du cristal *Si* pur. Ceci est dû au fait que la distorsion locale subie par les liaisons *Si-Si* entre l'impureté *Ge* et la matrice de type '*Si'* n'est pas hydrostatique mais bi-axiale. Dans ces conditions, il faut nous tourner vers une approche purement *ab initio*.

Les distributions des longueurs de liaison obtenues au terme d'une relaxation complète des supercellules de type ('*Si'*, '*GaP'*) dopées (*Ge*, *As*) sont montrées en ***Figure-4-18*** -(partie supérieure). Du fait de la contrainte de compression locale induite par les liaisons d'impuretés longues *Si-Ge* (*Ga-As*), les liaisons courtes *Si-Si* (*Ga-P*) proches de l'impureté *Ge* (*As*) sont plus courtes que celles du massif, comme en témoigne l'épaulement bien résolu sur le côté des faibles longueurs de liaisons du pic principal *Si-Si* (*Ga-P*) dû aux liaisons dans le massif [noté $(Ga\text{-}P)^{As}$ et $(Si\text{-}Si)^{Ge}$ dans la partie haute de la figure ***Figure-4-18***).

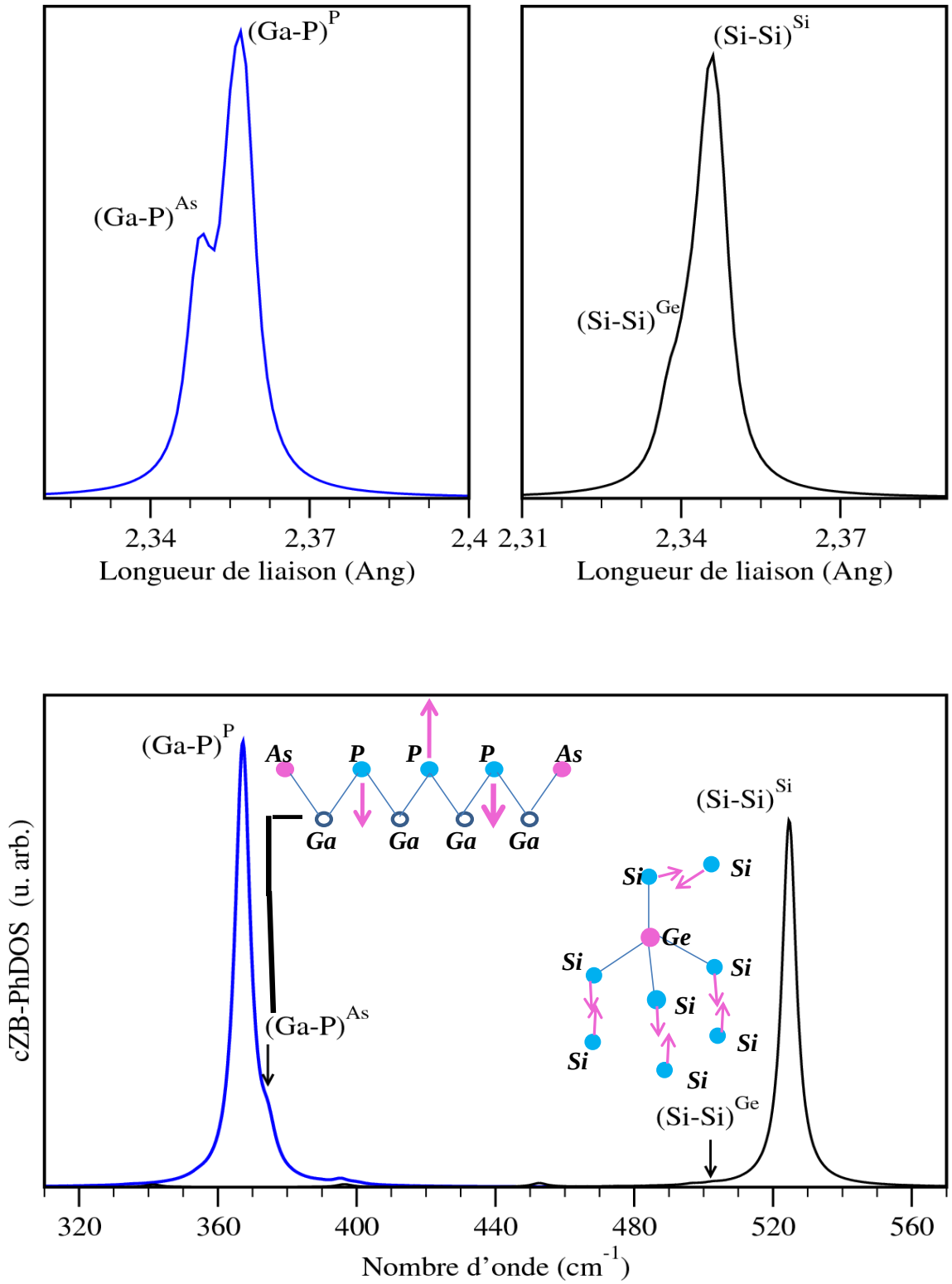


Figure-4-18 ***Haut-*** *Distributions des longueurs de liaison après relaxation complète des supercellules de type ('Si', 'GaP') dopées (Ge, As).* ***Bas-*** *Densité d'états des phonons projetés à q=0 pour les mêmes supercellules. Les schémas de vibration des liaisons de la matrice situées au voisinage de l'impureté sont représentés.*

Si l'on transpose à la dynamique de réseau, on devrait s'attendre, en se basant sur le seul effet de la contrainte microscopique, à ce que les liaisons proches de l'impureté fournissent un mode local distinct à une fréquence plus élevée que la fréquence de référence du massif au cZB. Cela est bien le cas pour *GaAsP* (le décalage haute fréquence étant voisin de ~ *10 cm*$^{-1}$), mais pas pour *SiGe* (où un décalage négatif, de l'ordre de ~ *25 cm*$^{-1}$, est observé), comme l'on peut le voir dans la partie inférieure de la ***Figure-4-18***. Cette fois encore, un tel comportement suggère qu'un effet de dispersion considérable (de phonon-*softening*) vient écranter l'effet de contrainte microscopique (de phonon-*hardening* dans le cas présent), ce qui n'est susceptible de se produire que si le mode local *(Si-Si)*^{Ge} [*(Ga-P)*^{As}] s'apparente à un mode de bZB, et non pas à un mode de cZB (même argument que dans le paragraphe précédent). Précisément les atomes premiers voisins *Si* (*P*) des deux cotés de l'impureté *Ge* (entre les deux impuretés *As* de deux supercellules consécutives[19]) montrés dans la partie inférieure de la ***Figure-4-18*** possèdent des déplacements en opposition de phase, ce qui permet de conclure en faveur d'un caractère dominant de type bZB.

Le décalage phonon vers les hautes fréquences induit par la contrainte microscopique sur le mode d'impureté *(Ga-P)*^{As} n'est pas affecté par l'effet de dispersion lié au caractère bZB de ce mode. En effet, même poussé à son maximum, l'effet de dispersion demeure négligeable pour tous les modes de type *Ga-P*, du simple fait que le phonon (*TO*) *GaP* est quasiment non dispersif (si l'on se réfère au cristal pur). Au contraire, compte tenu de la grande dispersion naturelle du phonon *Si*, l'effet de dispersion devient dominant dans le cas du mode *(Si-Si)*^{Ge}, si bien que le mode local *(Si-Si)*^{Ge} (de type bZB) bascule en-dessous du mode parent *(Si-Si)*$^{Si+SiGe}$ (de type cZB). C'est l'origine de l'inversion spectaculaire des deux branches *Si-Si* à la limite du parent *Si*. En s'éloignant de la limite du parent *Si*, l'effet de dispersion diminue pour le mode *Si-Si* à plus basse fréquence, qui devient moins confiné, alors qu'il augmente pour le mode supérieur, si bien que les deux modes convergent progressivement. La coïncidence quasi-parfaite des deux modes est finalement obtenue à la limite diluée en *Si* (où les deux branches se trouvent représentés par des séries de motifs d'impuretés *Si* quasi-similaires, et de ce fait subissant des effets de contrainte locale et de dispersion quasi identiques. Ainsi Les deux branches *Si-Si* demeurent inversées sur toute la gamme de composition.

[19] Il s'agit ici de la plus courte distance *As-As*, *i.e.* prise le long de la diagonale sur la base de notre supercellule, où les déplacements des atomes intermédiaires se trouvent amplifiés.

II.3 Inversion des branches *Si-Ge* : Un effet de relaxation du réseau discuté aux limites diluées en *Si*

Cette fois encore, nous discutons l'inversion des branches *Si-Ge* en référence à la situation standard pour le doublet *Ga-P* de *GaAsP*, pour plus de clarté. À cette limite, tous les modes *Si-Ge* sont de type 'impureté', si bien que l'effet de dispersion se trouve virtuellement supprimé de la discussion. Seul reste l'effet de contrainte microscopique. Dans ces conditions, tout revient à une comparaison directe de la relaxation dans les réseaux zincblende (*GaAsP*) et diamant (*SiGe*) (du point de vue des liaisons *Ga-P*/*Si-Ge*). La dynamique de réseau suit naturellement, en principe. Par souci de commodité, nous plaçons l'analyse à la limite diluée en *Si* (*P*)[20] , où les liaisons d'impuretés *Si-Ge* (*Ga-P*) sont immergées dans la matrice hôte de type '*Ge*' ('*GaAs'*) ayant une grande constante de réseau.

Dans notre test comparatif '*SiGe vs GaAsP'*, nous nous focalisons sur les deux motifs d'impuretés transferables 'diamant ↔ zincblende' couramment utilisés pour mettre en œuvre notre protocole *ab initio* pour la détermination des fréquences limites du schéma de percolation dans la structure zincblende (*cf.* chapitre 2). Les deux motifs prototypes en question consistent en un atome isolé *Si* (*P*) d'une part, et en une paire d'atomes seconds-voisins *Si* (*P*) d'autre part (avec toujours la même stratégie de se focaliser sur le mode de *stretching* de la liaison le long du motif). Les branches phonons associées correspondent à [$(Si\text{-}Ge)^{Ge}$, $(Ga\text{-}P)^{As}$] et [$(Si\text{-}Ge)^{SiGe}$, $(Ga\text{-}P)^{P}$], respectivement. Notre test comparatif se trouve ainsi limité aux deux branches inférieures *Si-Ge,* ce qui suffit à notre étude. À noter que les deux motifs *Si(P)* retenus introduisent seulement des liaisons *Si-Ge* (*Ga-P*) – et pas de motif *Si-Si* (dans le cas de *SiGe*) – si bien que la distribution de longueurs de liaisons *Si-Ge* (*Ga-P*) et les phonons de cZB correspondants, dus à l'impureté isolée (courbes pleines) et à la paire d'impuretés (traits épais), montrés en ***Figure-4-19*** [21], sont directement comparables, en principe.

---

[20] À cette limite, les modes *Si-Ge* (*Ga-P*) sont tous situés au dessus du mode optique du cristal pur *Ge* (*GaAs*), si bien qu'aucune interférence avec quelque mode parasite issu du milieu hôte, induit par le désordre, n'est à craindre. Bien que de telles interférences avec des continua à deux-phonons ne puisse être exclue, en principe, aucune n'a été détectée avec les motifs d'impuretés simples que nous avons utilisé.

[21] La branche supérieure $(Si\text{-}Ge)^{Si}$ n'a pas de pendant dans le schéma de percolation relatif à *GaAsP*, et ne peut donc pas être incluse dans la comparaison '*SiGe vs GaAsP'*. De plus, le motif approprié pour la branche supérieure $(Si\text{-}Ge)^{Si}$ (qui correspond à *Si-Ge* dans un environnement '*tout-Si*' jusqu'au seconds voisins) introduit une liaison parasite *Si-Si* qui s'ajoute à celles existantes de *Si-Ge,* ce qui empêche une comparaison directe avec les deux autres motifs *Si-Ge* d'impureté [correspondants aux branches $(Si\text{-}Ge)^{Ge}$ et $(Si\text{-}Ge)^{SiGe}$].

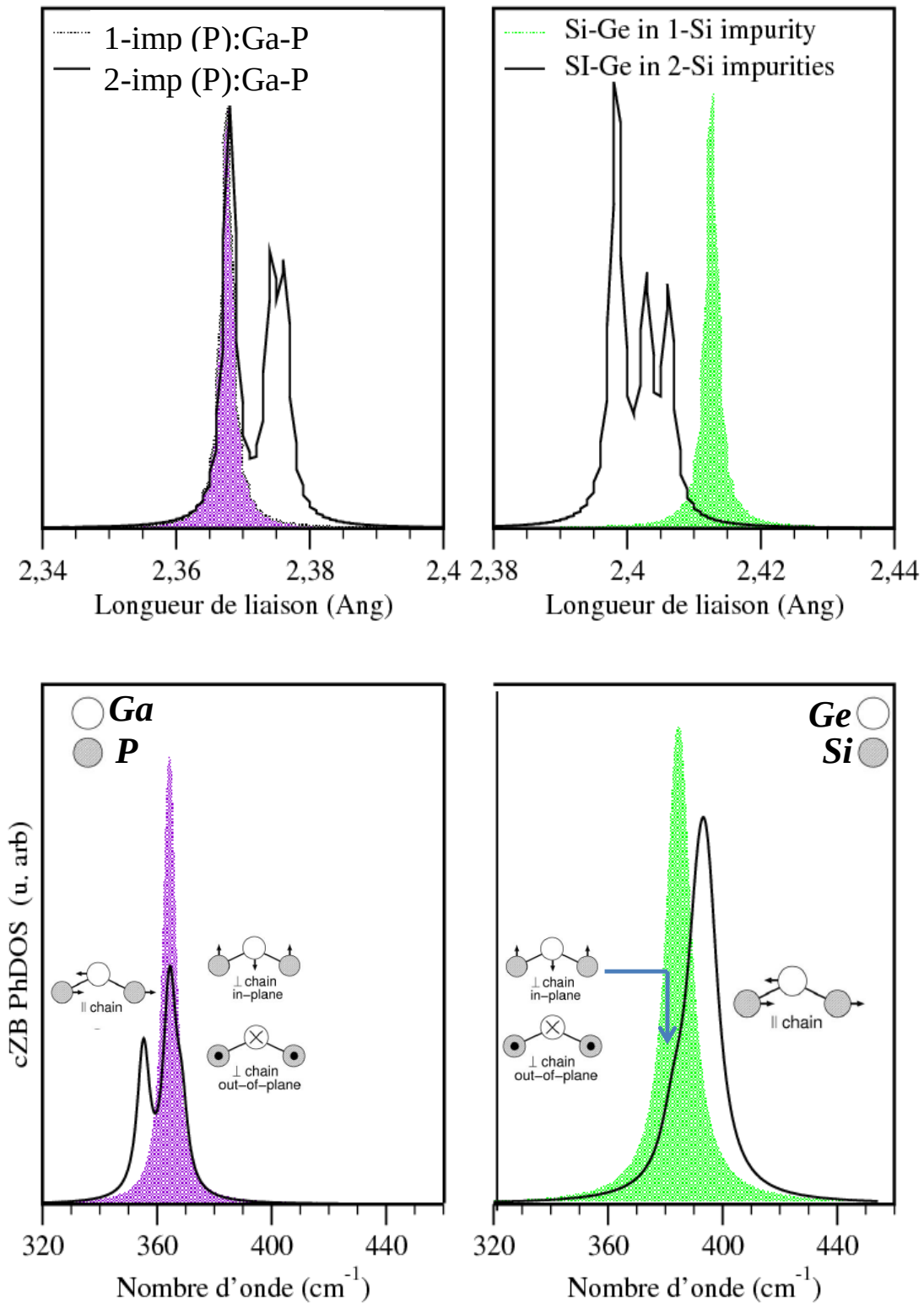


Figure-4-19 **Haut :** *Distribution de longueurs de liaisons Si-Ge et Ga-P second voisins dans SiGe et GaAsP dans les limites diluées en Si et P. Bas : cZB PhDOS correspondants, relatifs à l'impureté isolée (courbes pleines) et à la paire d'impuretés (traits épais).*

On observe une différence de base entre les relaxations de réseau des alliages zincblende et diamant, comme prévu. Dans *SiGe*, les liaisons *Si-Ge* (courtes) sont plus courtes dans le domaine riche en *Si* (paire *Si*) que dans celui pauvre en *Si* (*Si* isolée) – ce qui est conforme à l'intuition – et de ce fait vibrent à une fréquence plus élevée. La différence de longueurs *Si-Ge* provient du fait que la connexion du motif d'impureté '*Si'* avec la matrice de type '*Ge'* qui l'entoure met en jeu un grand nombre de liaisons *Si-Ge* dans le premier cas (huit pour la paire *Si* contre quatre seulement pour l'impureté *Si* isolée). Les domaines riches en *Si* offrent ainsi une résistance plus forte à la contrainte de tension induite par la matrice *Ge*, et de ce fait retiennent de façon plus efficace la longueur naturelle de la liaison *SiGe*.

La tendance est opposée pour *GaAsP* – ce qui est contre intuitif, les liaisons courtes *Ga-P* étant plus longues au sein du domaine riche en *P* (paire d'impuretés *P*) que dans celui pauvre en *P* (impureté *P* isolée). Plus précisément, le pic dominant dans la distribution de longueurs des liaisons *Ga-P* relative à la paire, dû aux liaisons *Ga-P* périphériques du motif (extérieures à la chaine *P-Ga-P* donc), coïncide avec le pic unique dû à l'impureté *P* isolée. Ceci révèle que la relaxation locale à l'extérieur d'un motif d'impureté de type *P* donné n'est pas dépendante de la topologie des atomes *P* à l'intérieur du motif d'impureté. Cela n'a de sens que si le sous-réseau cfc de substitution (*As,P*) demeure non distordu dans l'alliage *GaAsP*, la contrainte locale étant alors minimisée au moyen d'une distorsion du sous-réseau cfc qui porte l'espèce invariante (*Ga*). Comme nous l'avons vu au chapitre 2, c'est précisément le cas dans les alliages à structure zincblende.

Maintenant, que ce passe-t-il au niveau de la relaxation locale au sein de la chaine *P-Ga-P* ? Clairement, comme les atomes *P* se situent aux nœuds du sous-réseau cfc non distordu de type *As*, ayant une grande constante de réseau, la contrainte de tension locale au sein du motif *P-Ga-P* ne peut être minimisée localement que par un déplacement de l'atome central *Ga* dans le plan de la chaîne *P-Ga-P* selon la médiane des deux liaisons (courtes) *Ga-P*, dans le sens d'un rapprochement vers les deux atomes de *P*. Évidemment, une telle relaxation, à un seul atome de *Ga*, n'est pas aussi efficace que celle réalisée à chacune des extrémités de la chaîne '*P-Ga-P'*, où trois atomes *Ga* se trouvent disponibles par impureté *P* pour minimiser la contrainte locale. Les liaisons *Ga-P* au sein de la chaîne *P-Ga-P* demeurent ainsi plus longues que celles (périphériques) de type '*P-isolé'*. Tout ceci nous permet de dire que le mode de *stretching* de la liaison *Ga-P* au sein du motif '*P-Ga-P'* (*i.e*. de la région de type '*GaP*') se produit à plus faible fréquence que celui dû aux liaisons périphériques *Ga-P* périphériques au motif (*i.e*. relevant de la région de type '*GaAs*'). C'est l'opposé de la tendance observée pour *Si-Ge*.

En résumé, l'ordre inverse des branches *Si-Ge* et *Ga-P* est dû à une différence de base dans les relaxations locales des alliages à structure diamant et zincblende. Dans le premier cas, tous les sites sont équivalents pour le processus de relaxation, la conséquence étant qu'un motif d'impureté donné tend à se dilater ou à se contracter comme un tout en vue de conserver les longueurs des liaisons naturelles (telles qu'elles sont définies dans les parents) de ses espèces constituantes. Au contraire, le processus de relaxation dans un alliage zincblende est contraint par une condition stricte sur le réseau substituant qui doit demeurer régulier (seul le réseau de l'invariant peut être distordu), ce qui au bout du compte amène un comportement inverse à celui observé pour la relaxation de la structure diamant.

II.4 La branche $(Si-Ge)_2^{Si}$: La présence d'une anomalie de type percolation ?

Nous nous tournons maintenant vers la dernière anomalie (générale). Pour bien fixer les idées, mentionnons à nouveau que les seuils de percolation des liaisons *Ge-Ge* et *Si-Si*, où les singularités de type percolation portant sur les fréquences phonons sont attendues à priori (en réponse aux transitions '*dispersion* → *continuum*' des régions de type '*Ge*' et '*Si*'), sont situées à *x (%Ge) ~ 0,43* et *0, 57*, respectivement – *cf.* **(Stauffer, et al., 1998)**. Les branches qui sont susceptibles de montrer de telles singularités à ces compositions critiques d'alliage sont celles correspondantes aux environnements *Ge-pur* et *Si-pur* des liaisons chimiques, *i.e.* $(Si-Si)_1^{Ge}$, $(Si-Ge)_2^{Si}$ et $(Si-Ge)_2^{Ge}$, de haut en bas dans la ***Figure-4-4***. Les autres branches correspondent soit à des environnements multiples comme $(Si-Si)_1^{Si+SiGe}$ et $(Si-Ge)_2^{SiGe}$, pour lesquels il est impossible de définir des seuils de percolation propres, soit à l'absence d'environnements, le seul cas étant (*Ge-Ge*). Ce dernier oscillateur *Ge-Ge* est donc de type MREI, et devrait donc présenter une loi de variation '*fréquence-phonon vs x'* monotone sur toute l'étendue du domaine de composition, sans aucune singularité.

En ce qui concerne les candidats potentiels, nous observons que les deux modes $(Si-Si)_1^{Ge}$ et $(Si-Ge)_2^{Ge}$ sont quasi indiscernables dans leurs régimes minoritaires, *i.e.* aux valeurs de *x* faibles à modérées, écrantés par les modes dominants $(Si-Si)_1^{Si+SiGe}$ et $(Si-Ge)_2^{SiGe}$, respectivement, qui sont localisés à plus haute fréquence. Il y peu de chance, donc, de pouvoir détecter une anomalie au seuil de percolation de la liaison *Ge-Ge* (*x ~ 0,43*). Le dernier candidat est $(Si-Ge)_2^{Si}$, avec une anomalie potentielle au seuil de percolation de la liaison *Si-Si* (*x ~ 0,57*) pour la région hôte de type '*Si*'. En fait, la branche en question présente bel et bien une anomalie, qui plus est au voisinage de

la composition d'alliage requise. Maintenant, celle-ci ne correspond pas à une singularité portant sur la fréquence phonon, comme dans les chalcogénures de (*Zn, Be*), mais plutôt à une transition de type *1-liaison → multi-TO, (cf.* l'éclatement du mode large et unique $(Si-Ge)_2^{Si}$ en une myriade de structures minoritaires, tel qu'il a été discuté au paragraphe ***I.2***). Dans le cadre du schéma de percolation, il peut paraître naturel d'attribuer le mode unique ante-transition au régime du continuum de la région de type '*Si*', et l'émergence de la structure fine post-transition à des morphotypes et tailles différents des clusters finis de type '*Si*', comme il a été discuté en détail aux limites diluées en *Si* (*cf.* paragraphe ***I.2***). Cependant il faut rester prudent, et peut-être d'autres causes, insoupçonnées, sont-elles à l'origine du phénomène ?

III. Conclusions

Le schéma de percolation basé sur l'ACL (*1D*), qui a récemment conduit à une compréhension unifiée des spectres Raman et IR des alliages zincblende $A_{1-x}B_xC$ usuels de type *III-V* et *II-VI*, est ici étendu à l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$ du groupe *IV* possédant la structure diamant. Les spectres Raman de *SiGe* existants dans la littérature se trouvent ainsi réinterprétés dans le cadre d'une version générique *1-liaison → N-TO* du schéma de percolation, avec à la clé un ré-assignement des modes considérable par rapport à celui habituellement retenu dans la littérature. Un seul paramètre ajustable est utilisé pour la simulation des spectres Raman, *i.e.* l'efficacité Raman intrinsèque de la liaison *Si-Ge*. Celle-ci a été ajustée de façon à reproduire dans les spectres théoriques l'égalité remarquable des intensités des modes Raman *Ge-Ge, Si-Ge* et *Si-Si* à $x \sim 0{,}5$, traités pour l'occasion dans le cadre simplifié d'un comportement *1-liaison→1-TO* de type MREI.

Différentes valeurs de *N* dans chacune des gammes spectrales *Ge-Ge, Si-Si* et *Si-Ge* indiquent que les trois espèces de liaisons ne sont pas sensibles à leur environnement local à la même échelle. Alors que la liaison *Ge-Ge* semble tout simplement insensible à son environnement local (*N = 1*), les jeux remarquables d'intensités observés entre les modes de même nature au sein de chaque sous-structure dans les deux autres gammes spectrales révèlent que les liaisons *Si-Si* et *Si-Ge* sont sensibles à leurs environnements locaux jusqu'aux premiers et seconds voisins, respectivement. Plus précisément, *Si-Si* (*N = 2*) fait la distinction entre l'environnement '*tout-Ge'* (branche inférieure) et tous les autres environnements premiers voisins possibles (branche supérieure), alors que *Si-Ge* discrimine (*N = 3*) entre les environnements seconds voisins '*tout-Ge'* (branche inférieure), '*tout-Si'* (branche supérieure) et *'(Si, Ge)-mixte*' (branche intermédiaire). Incidemment, rappelons que le schéma de percolation actuel pour les alliages zincblende, quant à lui, ne distingue qu'entre les deux environnements premiers voisins possibles d'une liaison (*N = 2*).

Afin de rester dans l'esprit du schéma phénoménologique de percolation, les signaux Raman de *SiGe* sont entièrement discutés selon l'ACL (*i.e.* à *1D*). En particulier, l'assignement d'un oscillateur donné (une liaison donnée dans un environnement donné de type '*N*'), se trouve validé via une étude *ab initio* sélective des modes de *stretching* des liaisons le long du motif d'impureté correspondant quasi linéaire (de type ACL). La fraction d'un oscillateur donné dans le cristal, qui pilote directement l'intensité Raman, est également estimée selon l'ACL, sur la base d'une substitution *Si* ↔ *Ge* aléatoire.

Des différences spécifiques aux liaisons entre le schéma de percolation relatif à *SiGe* (antiparallélisme de la branche *Ge-Ge*, inversion des branches au sein de chaque N-multiplet) et la version standard retenue pour la structure zincblende (en prenant *GaAsP* comme référence) sont attribuées à la dispersion phonon considérable dans les cristaux purs *Si* et *Ge* (gammes spectrales *Ge-Ge* et *Si-Si*), et à une différence de base, touchant à la nature de la relaxation, entre les structures diamant et zincblende (gamme spectrale *Si-Ge*). La discussion de ces différences s'appuie sur des calculs comparatifs *ab initio* concernant les longueurs de liaisons et les phonons du cZB aux limites diluées de *SiGe* et *GaAsP*, en utilisant les mêmes motifs d'impuretés prototypes pour les deux systèmes, par soucis de cohérence.

Finalement, un éclatement remarquable de la bande supérieure $(Si\text{-}Ge)^{Si}$ en une myriade de sous-structures à composition intermédiaire (au voisinage du seuil de percolation de la liaison *Si-Si*, *i.e.* $x \sim 0{,}57$), pourrait correspondre à une singularité de type percolation accompagnant un changement de topologie de la région hôte identifiée '*Si*', de type 'continuum ↔ dispersion' (d'amas de taille finie). Nous avons vérifié que les schémas de vibration des motifs d'impureté associés aux sous-structures en question dans la limite diluée en *Si*, déjà étudiées à l'échelle microscopique par **(Grein, et al., 1992)** *via* des calculs phonons *3D* (plus sophistiqués), sont idéalement en accord avec notre assignement de type percolation-ACL (*1D*) de ces sous-structures comme étant dues au *stretching Si-Ge* en présence de *Si*, ce qui confirme notre vision des choses qu'elles relèvent à la base du mode parent $(Si\text{-}Ge)^{Si}$.

Conclusion du mémoire

Ce travail de thèse s'inscrit à la suite de ceux qui l'ont précédé dans le groupe (Drs. M. Ajjoun – 2003, T. Tite – 2004, A. Chafi – 2008 et A. Nassour - 2008), qui ont tous eu pour objet de promouvoir cette idée simple, portée par le groupe, selon laquelle le comportement vibrationnel des alliages aléatoires semiconducteurs usuels, tel qu'il peut être observé au cZB à l'échelle du laboratoire par les techniques de spectroscopies optiques (diffusion Raman et/ou absorption infrarouge – IR), est fondamentalement différent de celui des systèmes parents (purs), en cela qu'il correspond en fait à deux modes de vibration par liaison, et non pas à un seul, comme il est couramment admis depuis les années soixante.

Pour soutenir ce véritable changement de paradigme, notre groupe s'appuie sur une approche multi-échelles, combinant ***(i)*** l'acquisition de nouveaux spectres vibrationnels ou le réexamen des spectres déjà existants dans la littérature, où l'information acquise est de type macroscopique, moyennée à l'échelle de la longueur d'onde, avec ***(ii)*** la discussion de ces spectres dans le cadre du modèle phénoménologique *1-liaison→2-TO* dit de percolation, développé sur site (sous la direction de O. Pagès), et qui introduit une description d'alliage en terme de milieu composite, de ce fait opérant à l'échelle mésoscopique, et avec ***(iii)*** calculs *ab initio* à l'appui (menés sous la direction de A. Postnikov) pour apporter l'information complémentaire à l'échelle microscopique (relative aux déplacements atomiques).

Cette approche s'est révélée fructueuse par le passé. Elle a d'ores et déjà permis de réaliser l'unification des trois sous-classes principales de comportement Raman / IR (2-mode, 2-mode mo-

difié et 1-mode) sous-tendues par le modèle standard dit MREI, censé décrire le comportement nominal des alliages semiconducteurs aléatoires usuels à symétrie zincblende. En effet, au terme d'un réexamen attentif des spectres Raman / IR existants dans la littérature il s'est finalement avéré qu'aucun des alliages représentatifs de chacune de ces trois classes de comportement vibrationnels (*GaInAs* : *2-TO, GaInP* : *2-TO* modifié, *ZnSeTe* : *1-TO*) ne montrait le sous-comportement MREI type qu'il était censé représenter, et que toutes les anomalies (apparentes) persistantes (au vu du modèle MREI) trouvaient une explication naturelle dans le cadre du modèle de percolation. Cela constituait l'état de l'art au moment où j'ai débuté ma thèse.

En fait, il existe une classe de comportement supplémentaire qui regroupe ces alliages zincblende présumés non aléatoires qui présentent manifestement plus d'un mode de vibration par liaison dans leurs spectres Raman et/ou IR, et qui de ce fait ne relèvent pas du modèle MREI. Pour ces alliages 'particuliers' un modèle spécifique a dû être développé, lui aussi dans les années soixante, dit modèle à clusters, qui fait une distinction entre les modes de vibrations des liaisons selon leur environnement premiers voisins à dimension 3 parmi quatre possibles dans la structure zincblende. Il s'ensuit un comportement générique du type *1-liaison→4-TO*.

Cependant, là encore, il y a des problèmes avec le modèle à clusters. En particulier, l'ajustement des spectres IR pionniers réalisés avec *GaAsP, i.e*. ces mêmes spectres qui ont motivé le développement du modèle à clusters, n'a pu être réalisé de manière satisfaisante que sur la base d'une forte ségrégation locale. Pourtant l'alliage *GaAsP* est bien connu pour être parfaitement aléatoire si l'on s'en réfère aux autres techniques de caractérisation.

À cet inconvénient d'ordre pratique s'ajoute un inconvénient d'ordre théorique. Pour bien le saisir il faut insister à nouveau sur le fait que les trois modèles sus-mentionnés (MREI, à clusters et de Percolation) sont tous de type phénoménologique, *i.e*. basés sur une représentation simple du cristal selon l'ACL. Cette approximation repose sur cette situation particulière au cZB, où opèrent spécifiquement les spectroscopies optiques (diffusion Raman, absorption IR), que l'information sur la phase d'espace est perdue et avec elle l'information sur la position réelle (à 3D) des atomes dans le cristal, si bien qu'une représentation scalaire du cristal suffit, en principe. Comment est-il possible, alors, dans le cadre d'un modèle aussi simple que le modèle à clusters, opérant à 1D, d'identifier des oscillateurs élémentaires à 3D (la liaison chimique considérée dans un cluster premiers-voisins donné, parmi quatre possibles dans la zincblende)?

La motivation de mon travail de thèse a été double. D'une part il s'est agi de confronter le modèle à clusters avec le modèle de percolation, de la même manière que par le passé le modèle

MREI lui avait déjà été confronté [*cf.* thèse des Drs. Tite et Chafi, respectivement consacrées à GaInAs **(Tite, 2004)**, puis à GaInP et ZnSeTe **(Chafi, 2008)**], pour voir dans quelle mesure l'ajustement des spectres IR déroutants de *GaAsP* ne pouvait pas être réalisé sur la base plus réaliste d'une substitution *As* ↔ *P* aléatoire dans *GaAsP*. D'autre part, il s'est agi d'explorer une extension possible du modèle de percolation, originellement mis au point pour les alliages semiconducteurs usuels à structure zincblende, à l'alliage *SiGe*, relevant de la colonne IV du tableau périodique, capital du point de vue technologique, et s'inscrivant dans la structure diamant. Avec *SiGe* c'est la première fois que le groupe s'aventure en dehors de la structure zincblende.

Il y a certains points communs entre *GaAsP* et *SiGe*, qui font que l'étude combinée des deux systèmes au sein d'un même travail de thèse fait sens. En particulier, dans les deux cas les parents apparaissent faiblement contrastés au niveau des propriétés physiques des liaisons. Cela concerne à la fois les longueurs de liaisons elles-mêmes, qui ne diffèrent pas de plus de *3-4%* (soit moitié moins que les alliages zincblende étudiés jusqu'ici dans le groupe), et aussi les modules de cisaillement des liaisons, l'écart n'excédant alors pas *10%* [*7%* pour *SiGe* et *4,5%* pour *GaAsP* - **(Martin, 1970)**]. En substance le contraste des longueurs de liaison est responsable d'une distorsion locale du réseau (pour minimiser la contrainte locale due au contraste de longueurs de liaisons des parents), l'amplitude de la distorsion dépendant quant à elle de l'aptitude des liaisons à subir une distorsion en cisaillement. Avec de faibles contrastes sur les longueurs de liaisons et les modules de cisaillement, la distorsion du réseau est minimale en principe. Donc, pour la première fois encore le groupe se trouve donc confronté à des alliages à faible contraste, et il est intéressant d'explorer si le modèle de percolation s'applique encore.

Précisément le premier résultat de cette thèse, reporté au terme du chapitre 2, a été de démontrer de façon claire par voie *ab initio* sur notre motif d'impureté prototype à 2 impuretés *Be* dans *ZnSe* que le comportement de percolation est dû à la relaxation du réseau, et non pas aux différentes symétries des modes de vibration dans un cristal désordonné (effet topologique). Si l'on s'en tient à la paire d'impuretés *Be* plongée dans *ZnSe*, le doublet de percolation fait une distinction entre deux modes de vibration en stretching de la liaison *Be-Se* : celui-ci ayant lieu à l'intérieur du motif (Région de type *Be*, selon la terminologie du modèle de percolation) impliquant des liaisons longues, de ce fait vibrant à basse fréquence, et celui relatif aux liaisons *Be-Se* périphériques, courtes, et vibrant à haute fréquence dans la matrice hôte (région de type *Zn*). Bien sûr le motif d'impuretés en question présente également des modes de vibration en *bending*, mais ceux-ci peuvent être décrits en terme de *stretching* de *Be-Se* à l'extérieur du motif, *i.e.* au sein de la région de type *Zn*, en fait, vibrent bien à la même fréquence que le premier mode *Be-Se* relatif à cette région.

Dans ces conditions aucun mode de vibration n'est perdu en principe. Le raisonnement est transférable à n'importe quelle composition d'alliage a priori. À noter que c'est la première fois que le comportement de percolation à deux modes par liaison se trouve idéalement interprété sur la base d'un schéma '*tout-stretching*' des liaisons, conformément à ce que l'on attend pour un modèle phénoménologique, *i.e.*, opérant à 1D dans le cadre de l'ACL.

En ce qui concerne les différences entre *GaAsP* et *SiGe*, elles sont de trois ordres. D'abord ***(i)*** le nombre de liaisons est différent, *i.e.* deux seulement dans *GaAsP* contre trois dans *SiGe*. Ensuite ***(ii)*** les structures cristallines sont différentes, bien que voisines, zincblende d'un côté (*GaAsP*) et diamant de l'autre (*SiGe*). Enfin, ***(iii)*** la dispersion des phonons est quasi-inexistante dans les systèmes parents *GaAs* et *GaP* de *GaAsP*, comme dans tous les alliages zincblende étudiés jusque là par le groupe, alors qu'elle devient spectaculairement importante dans le cas des parents *Si* et *Ge*. Le point ***(ii)*** laisse attendre une différence de comportement au niveau de la relaxation du réseau, et nous avons vu au paragraphe ci-dessus l'importance de celle-ci, à savoir que le comportement de percolation y trouve son origine. Le point ***(iii)*** laisse penser que la forme des branches individuelles de percolation ne sera plus conditionnée seulement par le seul effet de contrainte microscopique, mais également par l'effet de dispersion, sans qu'il soit possible à priori d'anticiper ni la forme ni l'amplitude de l'effet.

Nous avons montré dans le cadre de cette thèse que le comportement vibrationnel déroutant de l'alliage *GaAsP*, tenu pour représentatif de la dernière classe de comportement des alliages semiconducteurs à structure zincblende, réservée aux alliages présumés non aléatoires, habituellement discutés dans le cadre du modèle à clusters de Verleur et Barker, pouvait être naturellement modélisé dans le cadre du modèle phénoménologique de percolation sur la base d'une substitution $As \leftrightarrow P$ parfaitement aléatoire, sans paramètre ajustable, calculs *ab initio* à l'appui suivant le protocole mis au point dans les limites diluées. *GaAsP* et ses semblables se trouvent ainsi réhabilités en tant qu'alliages aléatoires vis-à-vis de leurs propriétés vibrationnelles.

Les schémas de percolation des quatre systèmes représentatifs du comportement vibrationnel des alliages semiconducteurs usuels à structure zincblende, relevant, pour les trois premiers, du modèle générique *1-liaison→1-TO* MREI, sensé représenter le comportement nominal des alliages aléatoires, et, pour le dernier, du modèle *1-liaison → 4-TO* à clusters, réservé aux alliages présumés non aléatoires, sont reportés ci-dessous en pour une vision d'ensemble.

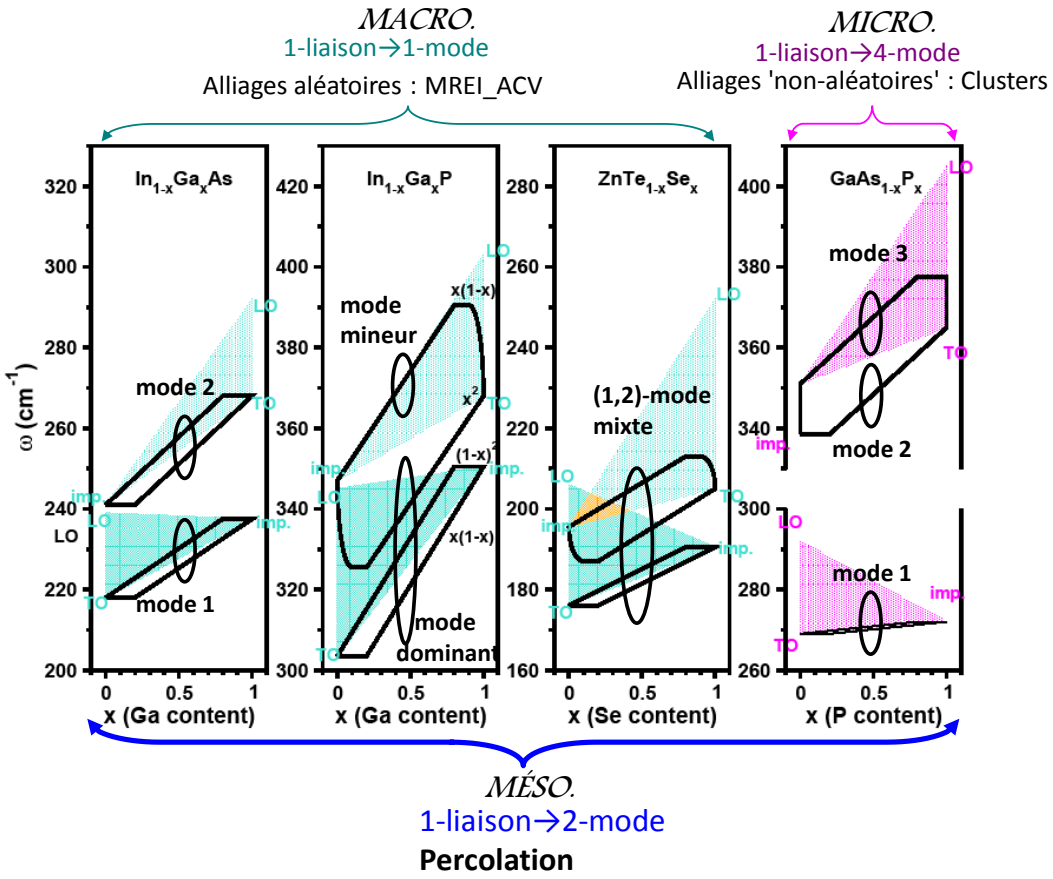


Figure-5-1 *Schémas de percolation des quatre systèmes représentatifs de chaque classe de comportement phonon des alliages zincblende selon la classification traditionnelle basée sur les modèles MREI et à clusters i.e. InGaAs (2-mode), InGaP (2-mode modifié), ZnSeTe (1-mode) et GaAsP (multi-mode).*

Il y a une analogie évidente entre les quatre schémas de percolation, ce qui indique que la classification admise du comportement Raman / IR des alliages zincblende, sur la base des modèles MREI et à clusters, en quatre sous-classes distinctes, n'a pas de raison d'être. Dans les faits, elle se trouve unifiée dans le cadre du modèle de percolation, qui prend ainsi un caractère universel. Maintenant, les schémas de percolation se doivent d'être compatibles avec la classification existante. Précisement, il suffit simplement de regrouper les branches *TO* individuelles ou doubles qui sont proches les unes des autres, comme il est schématiquement montré avec les ovales en ***Figure-5-1***, et la classification habituelle en termes de comportements à 2-mode (*InGaAs*), 2-mode modifié (*GaInP*), 1-mode (*ZnTeSe*) et multi-mode (*GaAsP*) se trouve naturellement reconstituée.

Rétrospectivement, on peut dire que le modèle MREI est 'pauvre' vis-à-vis de complexité naturelle des spectres de vibration des alliages semiconducteurs zincblende, le modèle à clusters étant, quant à lui, carrément trompeur quant à la nature du désordre d'alliage (aléatoire *vs*. non aléatoire).

Dans la seconde partie de la thèse, l'attention s'est portée sur *SiGe*, dont le comportement Raman déroutant, n'avait toujours pas pu être réduit à une idée simple au moment où la thèse a débuté, et ce malgré une attention soutenue de la communauté scientifique depuis les années soixante, à la fois dans les registres expérimental et théorique. En fait dans son récent travail de compilation des propriétés physiques des alliages, publié en *2009*, et plus précisément dans son chapitre dédié aux propriétés vibrationnelles, Sadao Adachi **(Adachi, 2009)** se contente de mentionner que *SiGe* adopte un comportement vibrationnel de type MREI *1-liaison→1-TO*. Bien que cela soit vrai en toute première approximation, toute la richesse de la structure fine dans les gammes spectrales *Si-Si* (haute fréquence) et *Si-Ge* (fréquence intermédiaire), qui fait justement l'attrait de la discussion des spectres vibrationnels de *SiGe*, se trouve alors occultée. De notre point de vue cela est révélateur d'un manque de compréhension du comportement vibrationnel de *SiGe* à la base.

En fait nous montrons dans ce travail qu'un bon ajustement des spectres Raman de l'alliage aléatoire *SiGe* existants dans la littérature, y compris des structures fines dans les gammes spectrales *Si-Si* et *Si-Ge*, peut être réalisé dans le cadre d'une version générique *1-liaison→N-TO* du modèle de percolation, avec un seul paramètre ajustable (l'efficacité Raman intrinsèque de la liaison *Si-Ge*). N indique une sensibilité à l'environnement local des liaisons *Ge-Ge* (*N=1*, insensible), *Si-Si* (*N=2*, sensible à l'environnement premiers-voisins) et *Si-Ge* (*N=3*, sensible à l'environnement seconds-voisins). De cette manière nous atteignons à une description quantitative de base bien plus sophistiquée que celle de type MREI retenue par Sadao Adachi, sans pour cela que la description soit plus coûteuse en paramètres.

En particulier, l'effet de dispersion des phonons est remarquable. Si l'on compare au schéma standard de percolation déjà établi pour les alliages zincblende, où l'effet de dispersion est négligeable, il amène un anti-parallélisme de la branche unique *Ge-Ge* par rapport aux branches *Si-Si* et *Si-Ge*, et inverse l'ordre des sous-branches au sein du doublet *Si-Si*. Un autre effet d'inversion des branches par rapport au schéma de percolation standard de la zincblende est également observé au sein du triplet *Si-Ge*, mais celui-ci est attribué à la nature particulière de la relaxation de réseau dans la structure diamant.

Une comparaison schématique des schémas de percolation de *GaAsP* (zincblende, basé sur l'effet de contrainte locale seulement) et de *SiGe* (diamant, avec effets conjoints de la contrainte locale et de la dispersion phonon) est réalisée en ***Figure-5- 2***. L'assignement des oscillateurs élémentaires par branche phonon a été indépendamment obtenu par voie *ab initio* en se focalisant sur la fréquence du mode de vibration en *stretching* le long de motifs d'impuretés prototypes quasi-

linéaire (1-liaison + son environnement-N, de type ACL) au sein du cristal réel (tri-dimensionnel). Dans le cadre du modèle de percolation, on vient finalement à cette idée simple, que les spectres de vibration (Raman / IR) permettent de distinguer entre les environnements premiers-voisins (de type ACL) des liaisons dans la structure zincblende, la résolution étant poussée jusqu'aux seconds voisins dans l'alliage diamant *SiGe*, mais, ce, dans le cas particulier de la liaison mixte *Si-Ge* uniquement.

En conclusion générale, le présent travail finalise l'unification du comportement vibrationnel des alliages semiconducteurs usuels à structure zincblende, et réalise l'extension du modèle de percolation de la symétrie zincblende (*GaAsP*) à la symétrie diamant (*SiGe*). En cela, il motive un effort soutenu pour une extension plus avant du schéma de percolation, vers d'autres symétries cristallines, plus exotiques.

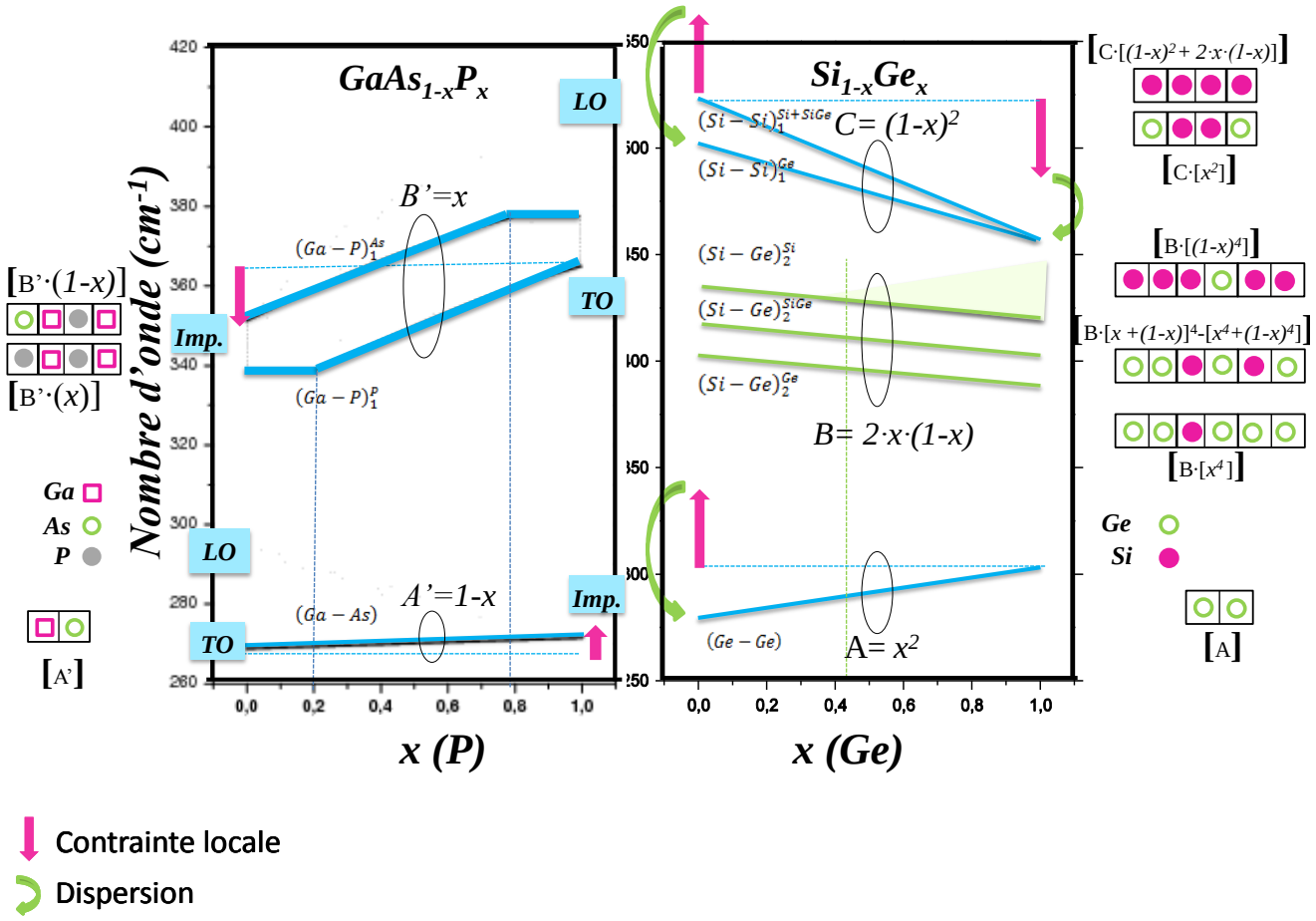


Figure-5- 2 *Comparaison schématique des schémas de percolation TO de GaAsP (zincblende, basé sur l'effet de contrainte locale seulement) et de SiGe (diamant, avec effets conjoints de la contrainte locale et de la dispersion phonon).*

Bibliographie

Adachi, S. 2009. *Properties of Semiconductor Alloys; Group-IV,III-V and II-VI Semiconductors.* s.l. : Wiley, 2009.

Ajjoun, M. 2003. *Etude par spectrométrie Raman de l'alliage Zn(1-x)Be(x)Se, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mécanique [Ressource électronique.* Université de Metz. Metz : s.n., 2003. Thèse de Doctorat.

Alonso, M. I. and Winer, K. 1989. Raman spectra of c-SiGe alloys. *Phys. Rev. B.* 1989, Vol. 39, 14.

Arfken, G. B. and Weber, H. J. 2001. *Mathematical Methods for Physicists.* Burlington : Harcourt Academic Press, 5 ed., 2001.

Armelles, G., et al. 1996. Strain and phonon shifts in GaAsP alloys. *Appl. Phys. Lett.* 1996, Vol. 68, 1805.

Azuhata, T., Sota, T. and Suzuki, K. 1995. Second-order Raman spectra and lattice dynamics in AlAs. *J. Phys.:Condens. Matter.* 1995, Vol. 7, 1949-1957.

Balzarotti, A., et al. 1985. Model of the local structure of random ternary alloys: Experiment versus theory. *Phys. Rev. B.* 1985, Vol. 31, 7526.

Barker, A. S. and Loudon, R. 1972. Response Functions in the Theory of Raman Scattering by Vibrational and Polariton Modes in Dielectric Crystals. *Reviews of Modern Physics.* 1972, Vol. 44, 18.

Bellaiche, L., Wei, S. H. and Zunger, A. 1996. Localization and percolation in semiconductor alloys: GaAsN vs GaAsP. *Phys. Rev. B.* 1996, Vol. 54, 17568.

Bloch, F. 1928. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Phys.* 1928, Vol. 52, 555-600.

Born, M. and Huang, K. 1954. *Dynamical Theory of Crystal Lattices.* Oxford, England : Oxford University Press, 1954.

Born, M. and Oppenheimer, J. R. 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Physik.* 1927, Vol. 84, 457.

Bransden, B. H. and Joachain, C. J. 2003. *Physics of atoms and molecules.* s.l. : Pearson Education, 2 ed., 2003.

Burlakov, V. M., Litvinchuk, A. P. and Pyrkov, V. N. 1985. *Soviet Physics Solid State.* 1985, Vol. 27, 131.

Cardona, M., et al. 1993. Effect of isotopic disorder and mass on the electronic and vibronic properties of three-, twoand. *J.Phys.: Condens. Matter.* 1993, Vol. 5, 61.

Ceperley, D. M. and Alder, B. J. 1987. Ground state of solid hydrogen at high pressures. *Phys. Rev. B.* 1987, Vol. 36, 2092-2106.

Chafi, A. 2008. *Les phonons:un mésoscope naturel pour l'étude du désordre d'alliage.* Université de Metz. Metz : s.n., 2008. Thèse de Doctorat.

Chang and Mitra. 1968. Application of a Modified Random-Element-Isodisplacement Model to Long-Wavelength Optic Phonons of Mixed Crystals. *Phys. Rev.* 1968, Vol. 172, 924.

Chang, I. F. and Mitra, S. S. 1971. *Adv. Phys.* . 1971, Vol. 20, 359.

Chen, Y. S., Schockley, W. and Pearson, G. L. 1966. Lattice Vibration Spectra of GaAsxP1-x Single Crystals. *Phys. Rev.* 1966, Vol. 151, 648.

Cusco, R., et al. 2001. Raman scattering by LO phonon-plasmon coupled modes in n-type In0.53Ga0.47As. *Phys. Rev. B.* 2001, Vol. 65, 035210.

De Gironcoli, Stefano. 1992. Phonons in Si-Ge systems: An ab initio interatomic-force-constant approach. *Phys. Rev. B.* 1992, Vol. 46, 2412.

Elliott, R. J., Krumhansl, J. A. and Leath, P. L. 1974. The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems. *Rev. Mod. Phys.* 1974, Vol. 46, 465.

Fano, U. 1992. A common mechanism of collective phenomena. *Rev. Mod. Phys.* 1992, Vol. 64, 313.

Faust, W. L. and Henry, C. H. 1966. Mixing of Visible and Near-Resonance Infrared Light in GaP. *Phys. Rev. Lett.* 1966, Vol. 17, 1265.

Floquet, G. 1883. "Sur les équations différentielles linéaires à coefficients périodiques". *Ann. Ecole Norm. Sup.* 1883, Vol. 12, pp. 47-88.

Franz, M., et al. 1999. Phonons in GeSi bulk crystals. *Phys. Rev. B.* 1999, Vol. 59, 16, p. 10614.

Frohlich, H. 1958. Theory of Dielectrics. *Oxford University Press.* 1958, p. 21.

Fu, H., Ozolins, V. and Zunger, A. 1999. Phonons in GaP quantum dots. *Phys. Rev. B.* 1999, Vol. 59, 2881.

Fuchs, H. D., et al. 1991. High-resolution Raman spectroscopy of Ge-rich c-Ge1-xSix alloys: Features of the Ge-Ge vibrational modes. *Phys. Rev. B.* 1991, Vol. 44, 23, p. 13120.

Ganguli, T., et al. 2010. Lattice relaxation in the highly contrasted ZnBeSe alloy:an EXAFS study. *J. Applied Physics.* 2010, Vol. à paraître.

Genzel, L., Martin, T. P. and Perry, C. H. 1974. *Physice Status Solidi B.* 1974, Vol. 62, 83.

Gervais, F. 1983. *Infrared and Millimeter Waves.* [ed.] K. J. Button. New York : Academic Press, 1983. p. 279.

Grein, C. H. and Cardona, M. 1992. Local vibrational modes of Ge-rich c-Si1-xGex alloys. *Phys. Rev. B.* 1992, Vol. 45, 15, p. 8328.

Groenen, J., et al. 1998. Optical-phonon behavior in Ga1-xInxAs: The role of microscopic strains and ionic plasmon coupling. *Phys. Rev. B.* 1998, Vol. 58, 10452.

Henry, C. H. and Hopfield, J. J. 1965. Raman Scattering by Polaritons. *Phys. Rev. L.* 1965, Vol. 15, 25, p. 964.

Hirlimann, C., Beserman, R. and Balkanski, M. 1976. [ed.] F. G. Fumi. *Proceedings of the Thirteenth International Conference on the Physics of Semiconductors.* 1976, p. 208.

Hohenberg, P. and Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* 1964, Vol. 136, B864-B871.

Hon, D. T. and Faust, W. L. 1973. *Applied Physics.* 1973, Vol. 1, 241.

Jain, K. P., Soni, R. K. and Abbi, S. C. 1985. Resonant Raman scattering in mixed GaAsP crystals. *Phys. Rev. B.* 1985, Vol. 31, 10, p. 6820.

Jusserand, B. and Slempkes, S. 1984. Evidence by Raman scattering on In1−xGaxAsyP1−y of the two-mode behaviour of In1−xGaxP. *Solid State Commun.* 1984, Vol. 49, p. 95.

Kapitulnik, A., et al. 1983. Self similarity and correlations in percolation. *Journal of Physics A: Mathematical and Genaral.* 1983, Vol. 16, 8.

Kato, T., Matsumoto, T. and Ishida, T. 1988. Raman Spectral Behavior of In1-xGaxP (0<x<1). *Jpn. J. Appl. Phys.* . 1988, Vol. 27, 983.

Kohn, W. and Sham, L. J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effets. *Phys. Rev.* 1965, Vol. 140, A1133-.

Lockwood, D. J., Yu, G. and Rowell, N. L. 2005. Optical phonon frequencies and damping in AlAs, GaP, GaAs, InP, InAs and InSb studied by oblique incidence infrared spectroscopy. *Solid State Commun.* 2005, Vol. 136, p. 404.

Martin, Richard M. 1970. Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors. *Phys. Rev. B.* 1970, Vol. 1, 4005.

Mascarenhas, A., et al. 2002. *Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys.* New York : A. Mascarenhas_Kluwer, 2002. p. 391.

Mikkelsen, J. C. and Boyce, J. B. 1983. Extended x-ray-absorption fine-structure study of Ga1-xInxAs random solid solutions. *Phys. Rev. B.* 1983, Vol. 28, 12, p. 7130.

Mintairov, A. M., et al. 1994. *Semiconductors.* 1994, Vol. 28, 866.

Mitra, S. S., et al. 1969. Pressure-Induced Phonon Frequency Shifts Measured by Raman Scattering. *Phys. Rev.* 1969, Vol. 186, 3, p. 942.

Moreno and Soler. 1992. Optimal meshes for integrals in real- and reciprocal-space unit cells. *Phys. Rev. B.* 1992, Vol. 45, 24, p. 13891.

Nassour, A. 2008. *Etude vibrationnelle des alliages semi-conducteurs II-VI et III-V.* Metz : s.n., 2008. Thèse.

Pagès, O., et al. 2006. (Ga,In)P: A standard alloy in the classification of phonon mode behavior. *Phys. Rev. B.* 2006, Vol. 73, p. 165206.

Pagès, O., et al. 2004. Long-wave phonons in ZnSe-BeSe mixed crystals: Raman scattering and percolation model. *Physical Review B.* 2004, Vol. 70, p. 155319.

Pagès, O., et al. 2009. Percolation versus cluster models for multimode vibration spectra of mixed crystals: GaAsP as a case study. *Phys. Rev. B.* 2009, Vol. 80, p. 035204.

Pagès, O., et al. 2008. Unification of the phonon mode behavior in semiconductor alloys: Theory and ab initio calculations. *Phys. Rev. B.* 2008, Vol. 77, p. 125208.

Pagès, O., et al. 2002. Vibrational evidence for a percolative behavior in Zn1-xBexSe. *Phys. Rev. B.* 2002, Vol. 65, p. 035213.

Pauli, W. 1925. *Z. Phys.* 1925, Vol. 31, 765.

Pellicer-Porres, J., et al. 2004. X-ray-absorption fine-structure study of ZnSexTe1−x alloys. *Journal of Applied Physics.* 2004, Vol. 96, p. 1491.

Perdew, J. P. and Zunger, Alex. 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B.* 1981, Vol. 23, 10, p. 5048.

Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. L.* 1996, Vol. 77, p. 3865.

Pezzoli, F., et al. 2007. Modelling of the phonon strain shift coefficients in SiGe alloys. *Journal of Physics:Conference Series.* 2007, Vol. 92, 012152.

Pezzoli, F., et al. 2005. Raman spectroscopy of Si1−xGex epilayers. *Materials Science and Engineering B.* 2005, Vol. 124, pp. 127-131.

Pistol, M. E. and Liu, X. 1992. Quantum-well structures of direct-band-gap GaAs1-xPx/GaAs studied by photoluminescence and Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B.* 1992, Vol. 45, 8, p. 4312.

Poulet, H. and Mathieu, J.-P. 1970. Spectres de Vibration et Symétrie des Cristaux. New York : Gordon & Breach Science Publishers, 1970.

Pradhan, Gopal, et al. 2010. Pressure-induced phonon freezing in the Zn1−xBexSe alloy: A study via the percolation model. *Phys. Rev. B.* 2010, Vol. 81, p. 115207.

Ramkumar, C., Jain, K. P. and Abbi, S. C. 1996. Resonant Raman scattering probe of alloying effect in GaAs1-xPx ternary alloy semiconductors. *Phys. Rev. B.* 1996, Vol. 54, 11, p. 7921.

Rath, S., et al. 2003. Alloy effects on the Raman spectra of. *Semicond. Sci. Technol.* 2003, Vol. 18, pp. 566-575.

Richter, H., Wang, Z. P. and Ley, L. 1981. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications.* 1981, Vol. 39, 5, p. 625.

Ridgway, M. C., et al. 1999. Composition-dependent bond lengths in crystalline and amorphized GexSi1-x alloys. *Phys. Rev. B.* 1999, Vol. 60, 15, p. 10831.

Robouch, B. V., Kisiel, A. and Sheregii, E. M. 2001. Consideration of the Verleur model of far-infrared spectroscopy of ternary compounds. *Phys. Rev. B.* 2001, Vol. 64, p. 073204.

Rücker, H. and Methfessel, M. 1995. Anharmonic Keating model for group-IV semiconductors with application to the lattice dynamics in alloys of Si, Ge, and C. *Phys. Rev. B.* 1995, Vol. 52, 15, p. 11059.

Schmeltzer, D. and Beserman, R. 1980. Localized states in mixed GaPzAs1-z crystals. *Phys. Rev. B.* 1980, Vol. 22, p. 6330.

Schrodinger, E. 1926. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.* 1926, Vol. 28, 1049-1070.

Silverman, A., et al. 1995. Atomic-scale structure of disordered Ga1-xInxP alloys. *Phys. Rev. B.* 1995, Vol. 51, p. 10795.

Slater, J. C. 1929. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.* 1929, Vol. 34, 1293-1322.

Soler, José M, et al. 2002. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002, Vol. 14, 2745-2779.

Stauffer, D. and Aharony, A. 1998. *Introduction to percolation theory.* London, Philadelphia : Taylor and Francis Ltd, 1998.

Stauffer, D. 1985. *Introduction to Percolation Theory.* London : Taylor&Francis, 1985.

Strahm, N. D. and McWorter, A. L. 1969. [book auth.] G. B. Wright. *Proceedings of the Conference on Light Scattering Spectra In Solids.* New York : Springer-Verlag, 1969, p. 455.

Tite, T. 2004. *Etude Raman des alliages à base de Be ou N, à liaisons fortement contrastées:modèle de percolation.* Université de Metz. Metz : s.n., 2004. Thèse de Doctorat.

Trommer, R., et al. 1980. Dependence of the phonon spectrum of InP on hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B.* 1980, Vol. 21, p. 4869.

Vèrié, C. 1998. Beryllium substitution-mediated covalency engineering of II–VI alloys for lattice elastic rigidity reinforcement,. *Journal of Crystal Growth.* 1998, Vol. 184/185, p. 1061/1066.

Verleur and Barker. 1966. Infrared Lattice Vibrations in GaAsyP1-y Alloys. *Phys. Rev.* 1966, Vol. 149, 2, p. 715.

Verleur, H. W. and Barker, A. S. 1967. *Phys. Rev.* 1967, Vol. 155, 3.

—. 1967. Optical Phonons in Mixed Crystals of CdSeS. *Phys. Rev.* 1967, Vol. 155, 3, p. 750.

Weber, Werner. 1977. Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and α-Sn. *Phys. Rev. B.* 1977, Vol. 15, 10, p. 4789.

Wu, Z., et al. 1993. Extended x-ray-absorption fine-structure study of GaAsxP1-x semiconducting random solid solutions. *Phys. Rev. B.* 1993, Vol. 48, 12, p. 8694.

Yonenaga, I., Sakurai, M. and Sluiter, M. H. F. 2007. Growth and atomistic structure study of disordered SiGe mixed semiconductors. *Materials Science Forum.* 2007, Vols. 539-543, pp. 2043-2047. en ligne à www.scientific.net.

Yu, P. Y. and Cardona, M. 2001. *Fundamentals of Semiconductors.* Heidelberg : Springer-Verlag, 2001.

Zhang, S. B., Froyen, S. and Zunger, A. 1995. Surface dimerization induced CuPtB versus CuPtA ordering of GaInP alloys. *Applied Physics Letters.* 1995, Vol. 67, p. 3141.