



**HAL**  
open science

# Comportement à deux modes de $\text{Ga}(x)\text{In}(1-x)\text{P}$ ? Diffusion Raman résonnante par les modes rendus actifs par le désordre

Eléna Bedel-Pereira, Robert Carles, Georges Landa, J.B. Renucci

► **To cite this version:**

Eléna Bedel-Pereira, Robert Carles, Georges Landa, J.B. Renucci. Comportement à deux modes de  $\text{Ga}(x)\text{In}(1-x)\text{P}$  ? Diffusion Raman résonnante par les modes rendus actifs par le désordre. *Revue de Physique Appliquée*, 1984, 19 (1), pp.17-20. 10.1051/rphysap:0198400190101700 . jpa-00245151

**HAL Id: jpa-00245151**

**<https://hal.science/jpa-00245151>**

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification  
 Physics Abstracts  
 71.38 — 78.30

## Comportement à deux modes de $Ga(x)In(1-x)P$ ? Diffusion Raman résonnante par les modes rendus actifs par le désordre

E. Bedel, R. Carles, G. Landa et J. B. Renucci

Laboratoire de Physique des Solides, Associé au CNRS, Université Paul Sabatier,  
 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

(Reçu le 25 juillet 1983, accepté le 22 septembre 1983)

**Résumé.** — Une analyse critique des résultats déjà obtenus sur les propriétés vibratoires des alliages  $Ga(x)In(1-x)P$  jointe à une étude expérimentale des symétries et des résonances des structures Raman, au voisinage de  $E(\Gamma)$ , conduit à la remise en cause du comportement à un mode des modes de grandes longueurs d'onde dans ce système.

**Abstract.** — A critical analysis of previous data on vibrational properties joined with our experimental studies of the symmetry and the resonance behaviour of Raman structures near the direct band gap lead to question the one-mode behaviour of the longwavelength optical modes.

### 1. Introduction.

L'étude, par réflectivité infrarouge et spectrométrie Raman, des modes de grandes longueurs d'onde dans les alliages ternaires de semiconducteurs III-V a montré que la plupart d'entre-eux présentaient un comportement à deux modes [1]. Seul parmi tous les alliages III-V étudiés à ce jour,  $Ga(x)In(1-x)P$  aurait un comportement à un mode.

Nous montrons, dans cette communication, que l'ensemble des résultats expérimentaux publiés sur  $Ga(x)In(1-x)P$  ne peuvent s'interpréter qu'en considérant que cet alliage a lui aussi un comportement à deux modes. L'étude des symétries et des résonances que nous présentons confirme ce comportement.

### 2. Résultats et discussion.

Les modes de grandes longueurs d'onde ont été très étudiés dans  $Ga(x)In(1-x)P$  [2-5]. L'ensemble des résultats à 300 K est reporté sur la figure 1.

Toutes les courbes de réflectivité infrarouge font apparaître, en plus de la bande principale un pic, ou un épaulement, supplémentaire dans tout le domaine de concentration. L'analyse de Kramers-Kronig de ces résultats [2] conduit à la détermination des fréquences de deux modes transverses notés  $TO(I)$  et  $TO(II)$  sur la figure 1, et celle de deux modes longitudinaux notés  $LO(1)$  et  $LO(2)$ . La force d'oscillateur du mode  $TO(II)$  étant d'un ordre de grandeur plus faible que celle du mode  $TO(I)$  Lucovsky *et al.* [2]

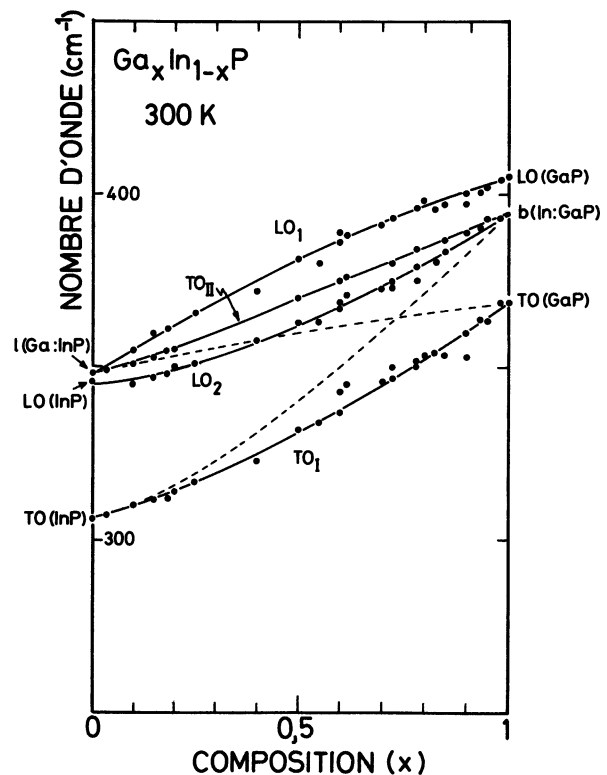


Fig. 1. — Comportement des modes optiques de grandes longueurs d'onde dans  $Ga(x)In(1-x)P$ . Les lignes continues ne sont qu'une interpolation entre les points expérimentaux.

[Behaviour of the optical longwavelength modes in  $Ga(x)In(1-x)P$ . Full lines are only guides for the eyes.]

négligèrent ce mode et conclurent à un comportement à un mode en associant LO(1) à TO(I).

Quoique révélant une bande supplémentaire complexe, intermédiaire entre les structures LO(1) et TO(I) et notée X, les spectres Raman ont été eux aussi interprétés en terme de comportement à un mode. L'origine de la bande X a été expliquée par l'activation par le désordre de processus du premier ordre [2].

La mise en évidence, récemment, d'un mode local de Ga dans InP [5] remet en cause ce type de comportement. Après avoir montré que l'évolution expérimentale des fréquences des modes observés en infrarouge et Raman s'interprètent bien en terme de comportement à deux modes, nous discutons un certain nombre de résultats qui étayaient cette hypothèse.

**2.1 COMPORTEMENT À DEUX MODES.** — La présence du mode local, noté l(Ga : InP) sur la figure 1 et situé à une fréquence de  $350 \text{ cm}^{-1}$  à 300 K [5], soit  $5 \text{ cm}^{-1}$  au-dessus de la fréquence maximale des modes de vibration de InP, suggère une évolution continue, dans tout le domaine de concentration, du mode longitudinal LO(1) de la fréquence du mode LO( $\Gamma$ ) de GaP, situé à  $405 \text{ cm}^{-1}$  pour  $x = 1$ , vers celle de ce mode local quand  $x = 0$ ,

A l'autre extrémité du domaine de concentration ( $x = 1$ ) il apparaît dans  $\text{Ga}(x)\text{In}(1-x)\text{P}$  un mode de bande de In dans GaP, noté b(In : GaP) sur la figure 1 et situé à  $393 \text{ cm}^{-1}$ . On constate sur la figure 1 que la composante basse fréquence de la bande X, dont le caractère longitudinal est déduit des mesures de réflectivité infrarouge [2], évolue elle aussi continuellement entre le mode LO( $\Gamma$ ) de InP et le mode de la bande b(In : GaP).

On voit donc que dans l'alliage  $\text{Ga}(x)\text{In}(1-x)\text{P}$  les modes longitudinaux se comportent comme dans un alliage typique à deux modes, le mode de bande se substituant au mode de « gap » généralement observé pour l'ensemble des alliages III-V [1].

Si l'on veut, de manière analogue, rendre compte de l'évolution des fréquences des modes transverses optiques en terme d'alliage à deux modes (courbes en pointillés sur la Fig. 1), il apparaît un croisement de deux branches de même symétrie. Ce dernier conduit naturellement à une répulsion et deux branches de caractère mixte TO(I) et TO(II) prennent naissance (Fig. 1). Une interaction non diagonale, de l'ordre de 10 % par rapport aux termes diagonaux de la matrice dynamique, permet de rendre compte des courbes expérimentales et ce couplage mélange les modes 1 et 2.

**2.2 FORCES D'OSCILLATEURS.** — L'évolution des fréquences des modes optiques de grande longueur d'onde donne des informations sur l'ionicté et les forces d'oscillateurs associées. Tout d'abord soulignons que le couplage ci-dessus évoqué ne permet pas d'envisager l'existence d'un oscillateur indépendant LO(2), TO(II), l'ordre des fréquences (Fig. 1) conduisant à une force d'oscillateur négative.

Dans l'hypothèse d'un comportement à un mode la prise en compte des seuls modes LO(1) et TO(I) conduirait à un « splitting » LO-TO maximal pour des compositions intermédiaires (Fig. 1). On aurait donc, pour ces valeurs de  $x$ , une force d'oscillateur maximale en désaccord avec l'amortissement attendu de l'oscillateur dans ce domaine de concentration caractérisé par une augmentation du désordre.

La contradiction précédente est levée si l'on ne néglige aucun des 4 modes LO(1), TO(I), LO(2), TO(II). Dans ce cas, en effet la relation de Lyddane-Sachs-Teller généralisée :

$$\prod_{i=1}^2 \left( \frac{\omega(\text{LO}_i)}{\omega(\text{TO}_i)} \right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$$

se traduit par une variation monotone de  $\epsilon_0/\epsilon_\infty$  entre les valeurs extrêmes correspondant à InP et GaP (Fig. 2).

De plus, l'augmentation aux faibles concentrations de  $(\omega_{\text{LO}_1}^2 - \omega_{\text{TO}_1}^2)$  (Figs. 1 et 2) conduirait à une forte augmentation de la charge dynamique transverse  $e^*(T)$  alors que dans l'alliage le paramètre de réseau diminue de InP à GaP. Ceci est peu vraisemblable car pour l'ensemble des semiconducteurs III-V,  $e^*(T)$  décroît avec la pression comme le montrent en particulier les expériences sous pression hydrostatique sur InP [6].

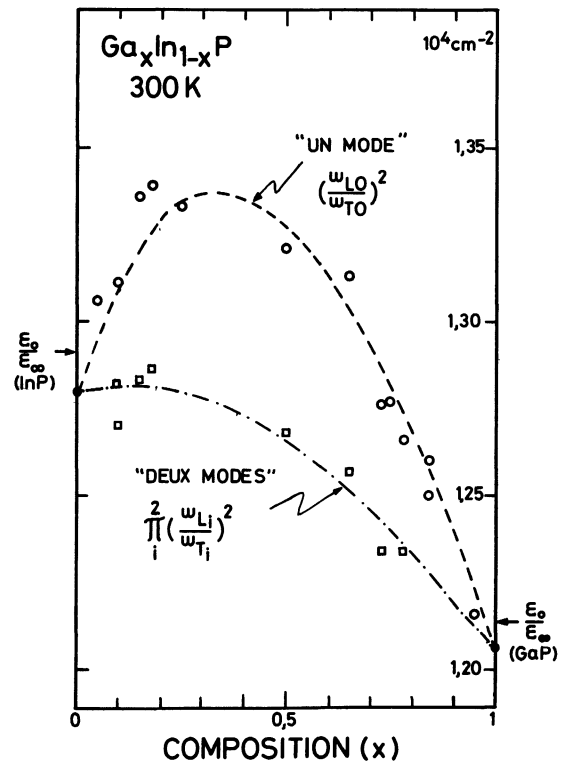


Fig. 2. — Relation de Lyddane-Sachs-Teller dans les alliages  $\text{Ga}(x)\text{In}(1-x)\text{P}$ .

[Lyddane-Sachs-Teller relation for  $\text{Ga}(x)\text{In}(1-x)\text{P}$  alloys.]

**2.3 DÉSORDRE.** — Comme nous l'avons vu la structure X a été interprétée en terme de diffusion induite seulement par le désordre. Cette hypothèse n'est pas justifiée. Pour la réfuter, au moins partiellement, nous comparons (Fig. 3b) la diffusion du premier ordre hors résonance d'un échantillon présentant un faible taux de substitution ( $1 - x = 0,16$ ) avec celle d'un polycristal de GaP (Fig. 3c) pour lequel le désordre est d'ordre strictement géométrique. L'assignement des différentes bandes apparaissant sur ces spectres est basé sur l'interprétation des spectres Raman du second ordre de GaP monocristallin (Fig. 3a) et sur la connaissance de la densité d'états des phonons dans GaP (Fig. 3d).

Dans le spectre du polycristal l'asymétrie du LO, côté basse énergie, reflète essentiellement l'activation des modes longitudinaux optiques (DALO). Par contre, on constate que dans l'alliage le LO(1) est parfaitement symétrique et que la bande X présente un maximum net.

Des expériences similaires sur d'autres alliages III-V [9] ont montré d'autre part que hors résonance, l'activation Raman des différentes bandes induites par le désordre était peu dispersive en fréquence. La forte variation du rapport des intensités  $I(X)/$

$I(\text{DATA})$  contredit ces observations et confirme donc que l'activité Raman de la bande X ne peut être due qu'au seul désordre. Notons de plus que dans le système GaAs(1 - x)P(x), pour des taux de substitution similaires, le décalage en fréquence LO(GaP)-DALO est beaucoup plus important [10].

**2.4 SYMÉTRIES ET RÉSONANCES.** — Pour confirmer les conclusions précédentes, nous avons analysé des spectres de diffusion Raman, dans les deux configurations principales de symétrie  $\Gamma_{15}$  et  $\Gamma_1 + 4\Gamma_{12}$  ( $\Gamma_{12}$  est négligeable pour l'ensemble des composés III-V) d'un échantillon monocristallin de concentration  $x = 0,85$  (Fig. 4). L'utilisation de la raie excitatrice 4 880 Å à 300 K, permet de révéler pour la première fois le DALA [11]. On constate sur la figure 4 que le DATA et le DALA sont de symétrie  $\Gamma_1$  ainsi que le 2 TA composé d'harmoniques. Par contre, toute la bande optique du premier ordre, X inclus, apparaît surtout dans  $\Gamma_{15}$  qui est la symétrie des modes de grandes longueurs d'onde des matériaux à structure zinc-blende. On peut donc assimiler la structure X au mode LO(2). Cette interprétation est aussi étayée par la similitude du comportement résonnant des trois bandes LO(1), TO(I) et LO(2) au voisinage de la transition directe  $E(\Gamma)$  opposé à celui de la bande DALA (Fig. 5). De même la présence de répliques à LO(2) (Fig. 4 entre 740 et 800  $\text{cm}^{-1}$ ) et la similitude des résonances au photon diffusé des structures 2 LO(1) et LO(1) + LO(2) soulignent l'identité des modes LO(1) et LO(2).

**3. Conclusion.**

En conclusion, l'originalité du comportement des solutions solides Ga(x)In(1 - x)P provient de la localisation particulière du mode d'impureté de In dans GaP. Elle nous a conduit à remettre en cause l'interprétation du comportement des modes optiques.

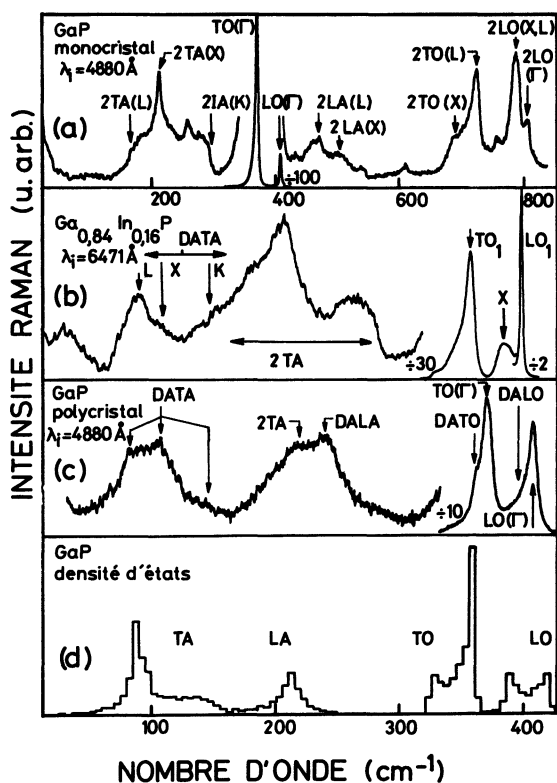


Fig. 3. — Comparaison des spectres Raman dans : (a) GaP monocristallin à 300 K, (b) Ga(0,84)In(0,16)P à 300 K, (c) GaP polycristallin [7], avec (d) la densité d'états de GaP [8].

[Comparison of Raman spectra in : (a) GaP single crystal at 300 K, (b) Ga(0.84)In(0.16)P at 300 K, (c) GaP polycrystal [7], with (d) the density of states of GaP [8].]

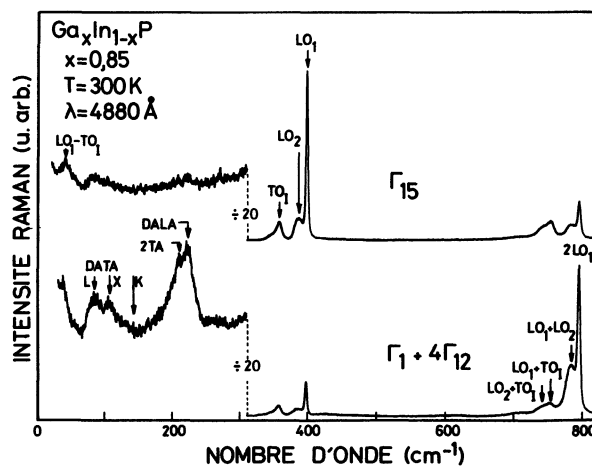


Fig. 4. — Symétries des modes Raman dans l'alliage Ga(0,85)In(0,15)P.

[Symmetries of the Raman longwavelength modes in Ga(0.85)In(0.15)P alloys.]

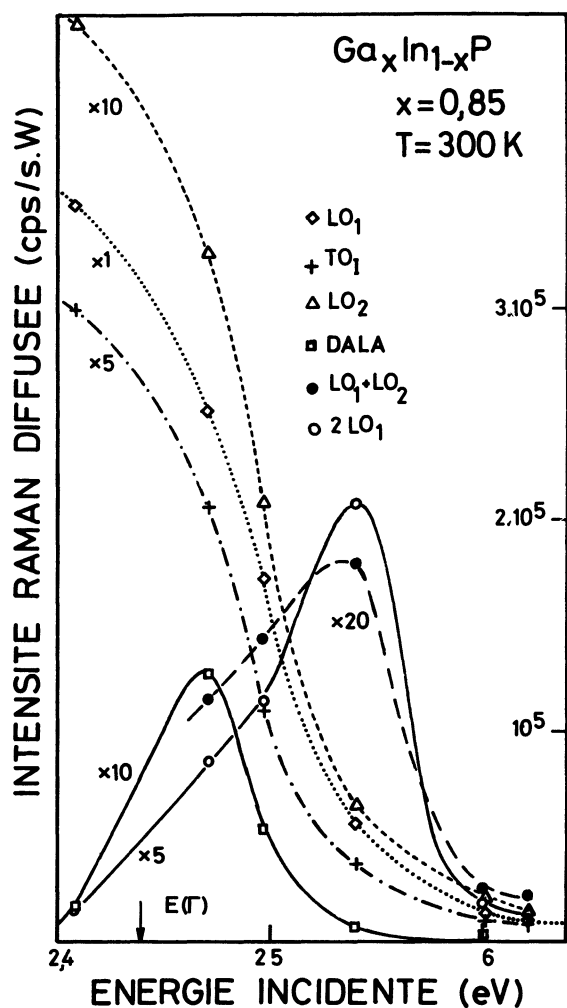


Fig. 5. — Comportement résonnant des structures Raman du premier et deuxième ordre dans  $\text{Ga}_{0,85}\text{In}_{0,15}\text{P}$  au voisinage de la transition directe  $E(\Gamma)$ .

[Resonant behaviour of some first and second Raman lines in  $\text{Ga}_{0,85}\text{In}_{0,15}\text{P}$  near the direct gap  $E(\Gamma)$ .]

En effet, le type de comportement ne saurait être déduit uniquement à partir des modes dominants. La faible activité de certains modes dans d'autres alliages III-V à deux modes a déjà été observée [12]. La forte activation du mode  $\text{TO}(\Gamma)$  par rapport à celle du mode  $\text{TO}(\text{I})$  résulte de sa localisation résonnante dans le spectre commun des modes transverses optiques des composés extrêmes. L'existence d'un couplage de ce mode avec un continuum d'états, ici du premier ordre peut être rapproché de celui invoqué pour rendre compte de la forme du mode  $\text{TO}(\Gamma)$  dans  $\text{GaP}$  [13]. De même l'origine du basculement de l'asymétrie du mode  $\text{TO}(\text{I})$  [3] est aisément interprétable par l'existence d'un tel couplage.

#### Bibliographie

- [1] BARKER, A. S. Jr. and SIEVERS, A. J., *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) S 1.
- [2] LUCOVSKY, G., BRODSKY, M. H., CHEN, M. F., CHICOTKA, R. J. and WARD, A. T., *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 1945.
- [3] BESERMAN, R., HIRLIMANN, C. and BALKANSKI, M., *Solid State Commun.* **20** (1976) 485.
- [4] JAHNE, E., PILZ, W., GIEHLER, M. and HILDISH, L., *Phys. Status Solidi (b)* **91** (1979) 155.
- [5] JAHNE, E., KLEINERT, P., BAIRAMOV, B. Kh. and TOPOROV, V. V., *Phys. Status Solidi (b)* **104** (1981) 531.
- [6] TROMMER, R., MULLER, H., CARDONA, M. and VOGL, P., *Phys. Status Solidi (b)* **104** (1981) 531.
- [7] MAURY, F., COMBES, M., CONSTANT, G., CARLES, R. and RENUCCI, J. B., *J. Physique Colloq.* **43** (1982) C1-347.
- [8] KUNC, K., BALKANSKI, M. and NUSIMOVICI, M. A., *Phys. Status Solidi (b)* **72** (1975) 229.
- [9] CARLES, R., ZWICK, A., RENUCCI, M. A. and RENUCCI, J. B., *Solid State Commun.* **41** (1982) 557.
- [10] HIRLIMANN, C., BESERMAN, R. and BALKANSKI, M., *Proceeding of the XIIIth Int. Conf. Phys. Semicond. Rome* (1976) 212.
- [11] BEDEL, E., CARLES, R., LANDA, G. and RENUCCI, J. B., To be published.
- [12] PEARSALL, T. P., CARLES, R. and PORTAL, J. C., *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 436.
- [13] WEINSTEIN, B. A., *Solid State Commun.* **20** (1976) 999.