

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Bordj Bou Arreridj  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département Sciences de la Matière

جامعة برج بوعرييرج  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة



# Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Physique  
Option : Physique des Matériaux

THÈME :

*Etude par spectrométrie Raman du désordre  
dans l'InP dopé par implantation ionique*

Préparé par :

**BOUNAB Zakaria**

Soutenu le : **13 /10/2020**

Devant le jury :

*Président : Pr KAHOUL Abdelhalim*

*Rapporteur : Dr AKMOUM Khemisti*

*Examineur : Dr LEBGA Noudjoud*

*Université de Bordj Bou Arreridj*

*Université de Bordj Bou Arreridj*

*Université de Bordj Bou Arreridj*

**Année Universitaire 2019-2020**

## REMERCIEMENTS

*Avant tout nos remerciements Dieu pour nous avoir donné la santé, la force et la patience pour accomplir ce modeste travail, sans lui rien ne se fait ou ne se crée.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement notre promoteur Dr. akmoum khemisti pour ses orientations et ses conseils.*

*Nous espérons que ce modeste travail atteint la qualité souhaitée et répond aux questions Posées.*

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail :*

*-À ma très chère maman Dalila pour tous les sacrifices, les efforts et le soutien*

*qu'elle a consenti pour moi et à qui je souhaite la bonne santé et qu'ALLAH la garde pour moi.*

*-A mon très cher papa Brahim pour tous ces efforts, les conseils et le soutien qu'il m'a apporté durant toutes mes années d'études.*

*-A mes chères sœurs Meriem, Awatif, Selma, Inas.*

*-A toute la ma famille sans exception.*

*-A toute mes connaissances et amis au niveau de Département de physique.*

*-A tous mes camarades et mes amies : Rahim, Yakoub, Oussama, Islah.*

# Sommaire

<b>Listes des figures</b> .....	i
<b>Lister des tableaux</b> .....	iii
<b>Introduction générale</b> .....	iv
<b>Aperçu historique sur la spectrométrie Raman</b> .....	1
<b>Chapitre I : Spectroscopie vibrationnelle</b> .....	3
I-1. Introduction .....	3
I-2. Théorie .....	3
I-2.1. Modèle de l'oscillateur harmonique .....	3
I-2.1.1. Approche classique.....	3
I-2.1.2. Approche quantique.....	5
I-3. L'anharmonicité .....	7
I-4. Population des niveaux vibrationnels.....	8
I-5. Spectre vibrationnel – rotationnel .....	9
I-6. Spectroscopie Raman .....	10
I-6.1. Principe de l'effet Raman .....	10
I-6.2. Modèle ondulatoire de l'émission Rayleigh et Raman.....	12
I-7. Structure d'une spectrométrie Raman .....	13
I-8. Les avantages de la spectroscopie Raman .....	14
I-9. Conclusion.....	14
<b>Chapitre II : Dynamique cristalline.</b> .....	15
II-1. Introduction .....	15
II-2. Modes de vibration et courbes de dispersion .....	15
II-2.1. Solide unidimensionnel (chaîne monoatomique) .....	15
II-3. Solide unidimensionnel (chaîne diatomique).....	17
II-3.1. La branche inférieure.....	17
II-3.2. La branche supérieure.....	18
II-4. Généralisation .....	19
II-4.1. Remarque.....	21
II-5. Détermination expérimentale des courbes de dispersion .....	21
II-5.1. Données et cristallographie des semi-conducteurs III-II .....	21
II-5.2. Diffusion des neutrons.....	23

II-6. Diffusion Raman (cas du cristal parfait) .....	25
II-6.1. Lois de conservation.....	25
II-6.1.1. Conservation de l'énergie.....	25
II-6.1.2. Conservation du vecteur d'onde.....	26
II-6.2. Section efficace de diffusion .....	27
II-6.3. Influence du désordre et la perte de symétrie .....	28
II-7. Effets sur les paramètres mesurés .....	28
II-8. Conclusion.....	29
<b>Chapitre I II : étude de l'InP</b> .....	30
III-1. Introduction :.....	30
III-2. Conditions expérimentales .....	30
III-3. L'InP implanté .....	31
III-3.1. Spectres Raman des échantillons implantés .....	31
III-3.2. Activation de structures induites par le désordre .....	33
III-3.2.1. Mesure de la dose critique d'amorphisation .....	33
III-4. L'InP après recuit.....	35
III-4.1. Spectres Raman des échantillons recuits .....	35
III-4.2. Température critique de recuit.....	39
III-5. Conclusion.....	41
<b>Conclusion générale</b> .....	42
<b>Annexes</b> .....	43
<b>Références</b> .....	49
<b>Résumé</b> .....	50

## Liste des figures

Figure ( I-1) : Deux masses reliées par un ressort.....	03
Figure ( I-2) : Niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique.....	06
Figure ( I-3) : Potentiel de morse.....	08
Figure ( I-4) : Niveaux vibrationnels-rotationnels d'une molécule.....	09
Figure ( I-5) : Diffusion de la lumière par la matière.....	10
Figure ( I-6) : Représentation des raies stockes et anti-stockes.....	11
Figure ( I-7) : Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	13
Figure ( II-1) : Chaine monoatomique.....	15
Figure ( II-2) Représentation graphique de la relation de dispersion.....	16
Figure ( II-3) : Chaine diatomique.....	17
Figure ( II-4) : Représentation graphique de la relation de dispersion.....	18
Figure ( II-5) : Représentation des modes optique et acoustique.....	19
Figure ( II-6) : Allure des courbes de dispersion.....	20
Figure II-7 :a) Structure cristallographique du Ga As.	
b) Zone de Brillouin de la structure de zinc blende.....	22
Figure ( II-8) : Courbes dispersion de phonons d'après Waugh et al.....	24
Figure ( II-9) : Schéma de la diffusion.....	25
Figure ( II_10) : Processus de diffusion, cas d'un semi-conducteur.....	27
Figure (III-1): Spectres Raman de InP en fonction de la dose d'implantation.....	32
Figure III-2) a) largeur de la bande optique de InP en fonction de la dose.	
b) I(306)/I(348) en fonction de la dose	

c) $\log [I(50)/I(348)]$ en fonction de la dose	
b) $I(688)/I(348)$ en fonction de la dose.....	34
Figure III-3: Spectres en fonction de la temperature de recuit.....	36
Figure III-4 : Spectres de la bande optique en fonction de la température de recuit.....	37
Figure III-5: Spectres du 2ième ordre optique en fonction de la temperature de recuit....	38
Figure III-6): a) $I(50)/I(348)$ en fonction de la temperature de recuit.	
b) largeur en fonction de la temperature de recuit.	
c) $I(688)/I(306)$ en fonction de la temperature de recuit .....	40

## Lister des tableaux

Tableau ( I-1) : Variation de la fréquence de vibration fonction du type de liaison (k),,,...	05
Tableau ( I- 2) : Variation de la fréquence de vibration en fonction atomes constituant la liaison ( $\mu$ ).....	05
Tableau ( II-1) : Paramètres de réseau ( $\text{Å}$ ).....	22
Tableau ( II-2) : Masses réduites.....	23
Tableau ( II-3) : Fréquences des modes optiques ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	24

## **Introduction générale**

Les spectroscopies vibrationnelles ont pour but d'obtenir les courbes de dispersion des phonons et donc la caractérisation des modes acoustiques (spectroscopie Brillouin) et optiques (Spectroscopie Raman et Infrarouge).

Ce travail consiste à l'application de la spectrométrie Raman, à la caractérisation des matériaux semi-conducteurs III-V.

Après un aperçu historique sur la spectrométrie Raman, on aborde dans le premier chapitre le modèle de l'oscillateur harmonique, les règles de sélection et les avantages de la technique utilisée.

Le deuxième chapitre est consacré à la dynamique cristalline par la présentation des différents modes de vibration et des courbes de dispersion associées.

Le dernier chapitre est réservé à la présentation des résultats expérimentaux (de la littérature) obtenus par la technique Raman et les informations qui peuvent être extraites dans le cas du semi-conducteur InP.

## **Aperçu historique sur la spectrométrie Raman**

En 1928, en Inde, Chandrasckhara Venkata Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique.

Le rayonnement émis par des molécules excitées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Cet effet très faible approximativement un photon sur un million sera émis avec une longueur d'onde légèrement différente de la longueur d'onde incidente : c'est l'effet Raman. Bien que les prévisions théoriques du phénomène ont été établies en 1922 par Smeckal et Kramers, cette découverte expérimentale a valu à son découvreur le prix Nobel 1930.

Pendant la période 1928-1960, l'observation de l'effet Raman était très difficile. L'excitation exigeait des lampes très puissantes, le plus souvent au mercure, munies de filtre isolant l'une des raies émises.

L'analyse spectrale de rayonnement diffusé était réalisée par des spectrographes à prismes et le détecteur de rayonnement était une plaque photographique très sensible.

L'arrivée des sources de lumière laser au début des années soixante a déclenché un renouveau spectaculaire des techniques Raman. Le choix des longueurs d'ondes à partir de différents types de laser a permis de couvrir un domaine spectral allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Les années quatre-vingt ont vu un autre développement de l'instrumentation, l'utilisation de réseaux holographiques, les doubles et triples monochromateurs pour éliminer toute lumière parasite proche de la raie Rayleigh.

En 1986 une nouvelle méthode est apparue la spectroscopie Raman à transformée de Fourier qui utilise un laser dans le proche infrarouge ( $\lambda=1,064 \mu m$ ), un interféromètre de Michelson et un détecteur dans le proche infrarouge. Cette nouvelle méthode plus rapide réduit considérablement le bruit de la fluorescence, offre une meilleure sensibilité et les fréquences sont plus précises.

Le progrès accompli durant les années quatre-vingt dans les photomultiplicateurs et l'électronique associée ont rendu plus facile la détection de faibles signaux et les interfaces spectromètre -ordinateurs ont considérablement amélioré l'acquisition des spectres.

## ***Aperçu historique sur la spectrométrie Raman :***

---

Aujourd'hui une génération plus performante de microsonde Raman a bénéficié des progrès sur la détection photoélectrique les détecteurs sont maintenant du type C.C.D. (charge couple devise ) à basse température.

Le principal avantage de ces instruments appelés spectromètres multicanaux réside dans la simultanéité des mesures de toutes les composantes spectrales, ce type d'instrument permet en outre d'éviter toute détecteurs est telle que qu'il est possible de réduire la puissance du faisceau laser excitateur.

Ainsi la possibilité d'analyser une large gamme d'échantillons et la capacité de collecte des spectres avec une haute résolution ont rendu la technique Raman plus accessible et plus répandue .En fait copte tenu de son caractère non destructif, elle est maintenant utilisée pour l'étude des constituants de la matière vivante.

# Chapitre I : Spectroscopie vibrationnelle

## I-1. Introduction

Pour tout état électronique les atomes d'une molécule sont animés de mouvement autour de leur position d'équilibre. La spectrométrie vibrationnelle traduit l'interaction entre la variation des propriétés électroniques créée au cours du mouvement et le vecteur champ électrique du champ de l'onde électromagnétique.

Généralement ces transitions entre niveaux de vibration s'accompagnent de transitions entre niveaux de rotation et un spectre vibration rotation est observé tout particulièrement en phase gazeuse .Il peut être obtenu soit par spectrométrie Infrarouge, soit par spectrométrie Raman.

Dans le premier cas il y a absorption discrète d'un photon du domaine infrarouge alors qu'un spectre Raman résultera d'un choc inélastique entre photons non absorbables et la molécule.

## I-2. Théorie

### I-2.1. Modèle de l'oscillateur harmonique

#### I-2.1.1. Approche classique

A l'aide d'un modèle classique et simple (deux masses liées par un ressort) il est possible d'obtenir la fréquence de vibration d'une molécule diatomique (un système quantique). Considérons une molécule diatomique formée de deux atomes A et B Reliés elles par un ressort de raideur  $K$ .

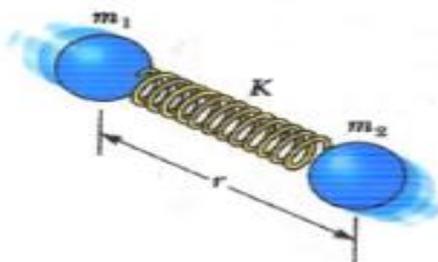


Figure ( I-1) : Deux masses reliées par ressort.[1]

Pour décrire les forces agissant sur une liaison en vibration, on utilise le potentiel  $v(r)$  d'un oscillateur harmonique donné par :

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (1-1)$$

Ou :

$K$  : constante de rappel.

$r$  : rayon interatomique.

$r_e$  : rayon à l'équilibre.

Pour une particule soumise à un potentiel  $v(r)$ , la force instantanée appliquée à la particule est :

$$F = - \frac{dv}{dr} = -K(r - r_e) \quad (1-2)$$

Le signe (-) signifie que lorsque  $r > r_e$  la force pousse le système dans la direction négative, la force agit alors comme une force de rappel.

La vibration de la molécule est donnée par la loi de Hooke.

$$V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1-3)$$

Avec

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (1-4)$$

$V$  : fréquence de la vibration ( $s^{-1}$ ).

$\mu$  : Masse réduite.

$m_A$  Et  $m_B$  : Masses spectroscopie vibrationnelle sont données en nombre d'onde.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1-5)$$

Ou  $c$ 'est la vitesse de la lumière dans le vide. (Voir conversion des énergies en annexe 1)

Les deux tableaux suivants nous donnent la variation de la fréquence de vibration d'une molécule en fonction de  $K$  ET  $\mu$ .

Liaison	$\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )
C-C	1200
C=C	1650
C≡C	2150

Tableau ( I-1) : Variation de la fréquence de vibration en fonction du type de liaison ( $k$ )

Liaison	$\bar{\nu}$ ( $cm^{-1}$ )	$m_2$ (g)	$\mu$ (g)
C-H	3000	1	0,923
C-C	1200	12	6,000
C-O	1100	16	6,857
C-CL	800	35.5	8,968
C-Br.	550	80	10,43

Tableau ( I- 2) : Variation de la fréquence de vibration en fonction atomes constituants la liaison ( $\mu$ )

### I-2.1.2. Approche quantique

L'oscillateur harmonique décrit bien la plupart des mouvements de vibration de faible amplitude.

Dans ce cas l'équation de Schrödinger à une dimension est donnée par :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + \frac{1}{2} kx^2 \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (1-6)$$

Et la solution de l'équation de Schrödinger est donnée par :

$$E_n = h \nu \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (1-7)$$

N : nombre quantique vibrationnel, N : 0, 1, 2, .....

L'état fondamentale est caractérisé par n=0 et une énergie  $E_0$  :

$$E_0 = \frac{h\nu}{2} = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (1-8)$$

Les autres états correspondent aux états excités et leurs énergies sont quantifiées le premier état excité est pour n=1 :

$$E_1 = \frac{3}{2} h \nu \quad (1-9)$$

Les transitions vibrationnelles sont permises, si un moment dipolaire oscille lorsque la molécule vibre. Pour un oscillateur harmonique la règle de sélection entre niveaux vibrationnels est :

$$\Delta n = \pm 1$$

Donc les transitions énergétiques observées sont :

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left[ \left( n+1 \right) + \frac{1}{2} - \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (1-10)$$

$$\Delta E_n = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \hbar\omega \quad (1-11)$$

Les niveaux d'énergie pour l'oscillateur harmonique sont représentés sur la figure suivante :

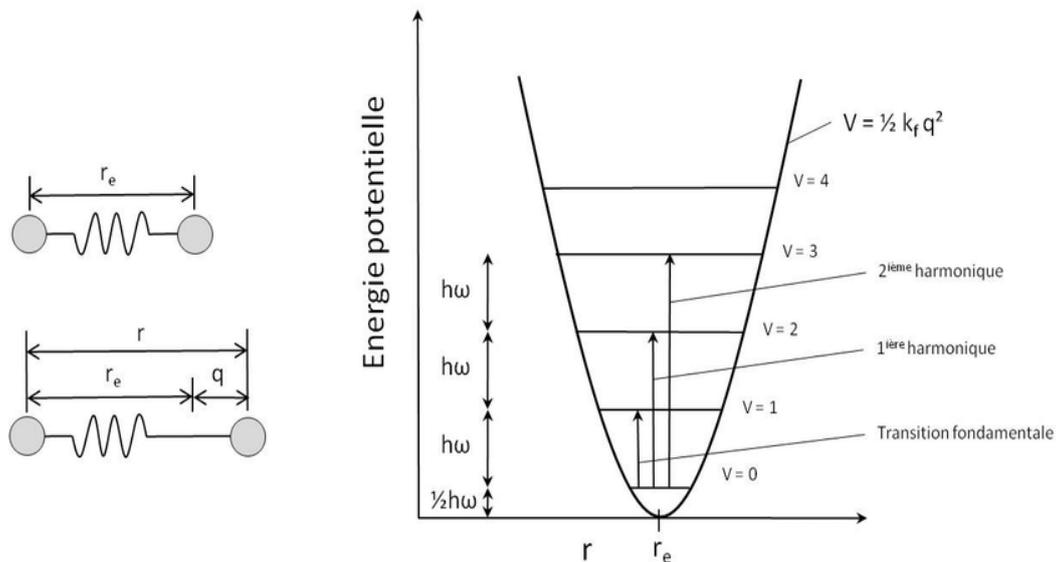


Figure ( I-2) : Niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique

### I-3. L'anharmonicité

En théorie, les transitions entre différentes paires de niveaux adjacents se trouvent exactement à la même place dans le spectre.

$$\Delta E_n = \text{constante}$$

En pratique, l'énergie potentielle est finie et l'anharmonicité affecte les niveaux énergétiques. Les niveaux d'énergie les plus élevées se rapprochent et donc les transitions vibrationnelles correspondantes ont des énergies relativement plus faibles car les potentiels réels sont quasi harmoniques près de leur minimum, mais on observe de grandes déviations aux énergies élevées.

L'amélioration du modèle de l'oscillateur anharmonique par l'utilisation du potentiel de Morse, permet d'éliminer la plupart des défauts et offre un modèle théoriquement valable pour la molécule diatomique.

Le potentiel de morse tient compte de l'effet d'anharmonicité, il est donné par la formule suivante :

$$V(r) = D_e [1 - e^{-B(r-r_e)}]^2 \quad (1-12)$$

Avec  $D_e$  : énergie de dissociation.

L'approximation harmonique reste bonne pour les premiers niveaux vibrationnels, comme l'indique la figure 2.

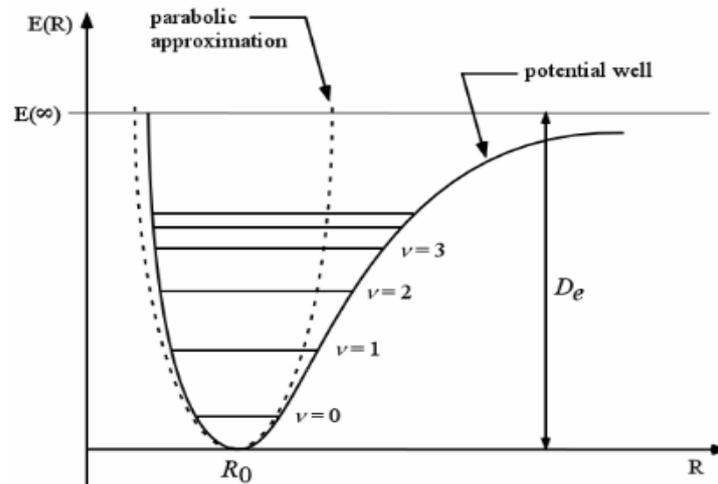


Figure ( I-3) : Potentiel de morse. [1]

#### I-4. Population des niveaux vibrationnels

Si on suppose le système en équilibre thermodynamique, la répartition des populations des niveaux vibrationnels est définie par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{e^{-\frac{E_i}{K_B T}}}{e^{-\frac{E_0}{K_B T}}} = e \times p \left( -\frac{\Delta E}{K_B T} \right) \quad (1-13)$$

$$\Delta E = E_i - E_0 \quad (1-14)$$

OU :

$N_i$  : Population du niveau excité  $i$ .

$N_0$  : Population du niveau fondamental.

$E_i$  : Énergie du niveau  $i$ .

$E_0$  : Energie du niveau fondamental.

$K_B$  ; Constante de Boltzmann.

$T$  : Température.

Exemple : A 300 K dans le cas de la vibration C-H

$$\bar{\nu}_{C-H} = 2900 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_0 = 2,882 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\frac{N_0}{N_1} = 1,11 \cdot 10^6$$

$$E_1 = 6,646 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Si :

$$N_0 \Rightarrow N_1 = 9 \cdot 10^{-7}$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu \bar{\nu}$$

Dou la plupart des molécules occupent le niveau fondamental et la transition la plus probable est de  $n=0$  à  $n=1$  puis de  $n=0$  vers  $n=2$

### I-5. Spectre vibrationnel – rotationnel

L'absorption ou l'émission de la lumière sont accompagnées d'un changement de moment angulaire de la molécule (pour compenser le gain ou perte du moment angulaire du photon).

La règle de sélection pour la composante rotationnelle est :

$$\Delta j = \pm 1$$

$$\Delta j = 0$$

J : nombre quantique rotationnel.

Tous les spectres vibrationnels sont des spectres vibrationnels rotationnels

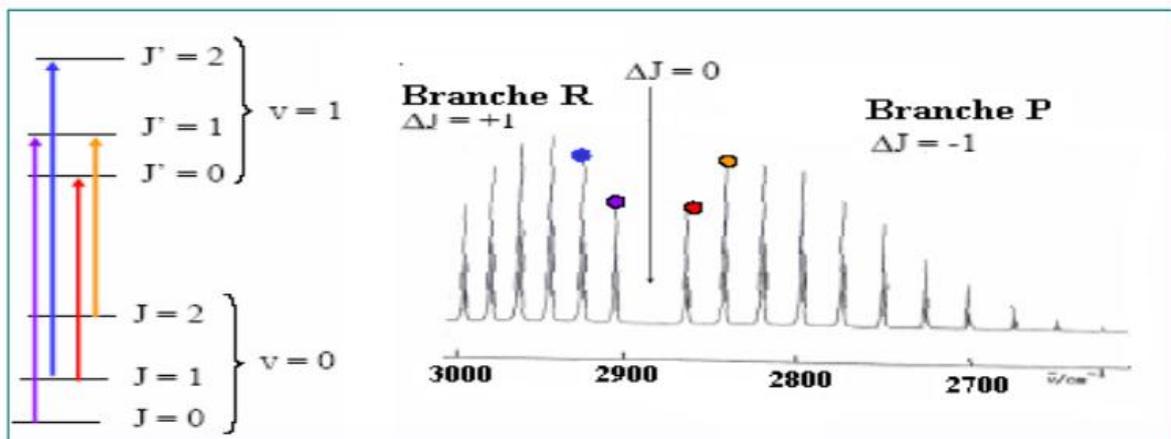


Figure ( I-4) : Niveaux vibrationnels-rotationnels d'une molécule.[2 ,3 ,4]

## I-6. Spectroscopie Raman

### I-6.1. Principe de l'effet Raman

La diffusion d'une radiation monochromatique par des molécules entraîne l'apparition de radiations de très faible intensité dont les fréquences sont différentes de celle de la radiation incidente, les changements de fréquences observés sont essentiellement liés aux vibrations moléculaires : c'est l'effet Raman.

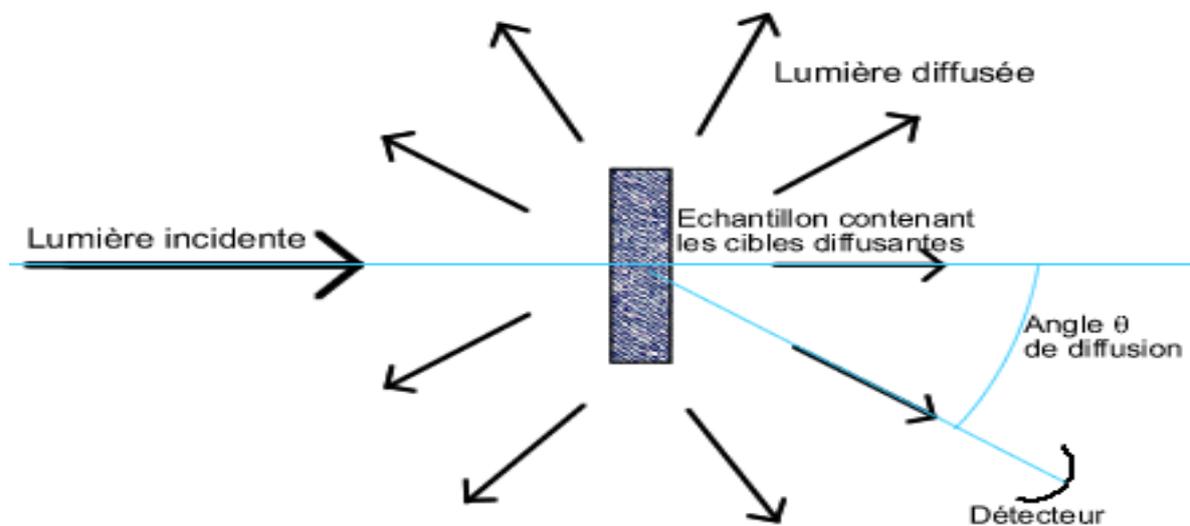


Figure ( I-5) : Diffusion de la lumière par la matière

La majorité de la radiation est diffusée élastiquement ( sans changement d'énergie ) : c'est la diffusion Rayleigh.

Une infime partie de la radiation interagit avec la matière, cette dernière absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant les radiations stockes (ou anti-stockes), d où la variation d'énergie observée sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

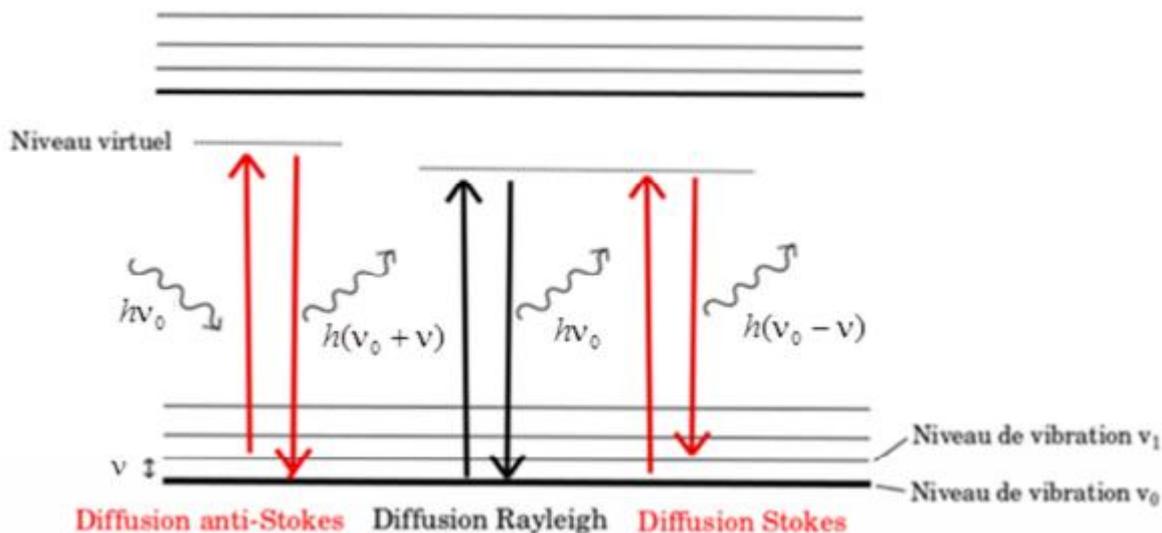


Figure ( I-6) : Représentation des raies stockes et anti-stockes.[5 ]

En spectrométrie Raman les énergies de vibration rotation sont très faibles comparativement à celles des photons incidents  $h\nu_0$  .

Si la molécule absorbe une partie du rayonnement incident, le photon qui a cédé une fraction de son énergie aura une énergie  $h\nu_0 - \Delta E$  et sera caractérisé par une fréquence plus faible (raies stockes).

Tandis que si la molécule est dans un état excité elle peut se désexciter en cédant de l'énergie au photon incident qui aura une énergie  $h\nu_0 + \Delta E$  aboutissant à la formation des raies anti-stockes.

Ce qui conduit à l'apparition de raies symétriques par rapport à diffusion Rayleigh. Notons que l'amplitude des raies anti-stockes est tout fois plus faible que l'amplitude des raies stockes conformément à loi de répartition de Boltzmann qui stipule que la probabilité de présence des états excités est plus faible.

Les raies Raman peuvent s'expliquer par des transitions énergétiques aussi bien vibrationnelles que rotationnelles. Cependant dans le cas des liquides et solides, seules les bandes vibrationnelles sont observées, alors que pour les gaz ce sont les bandes rotationnelles que l'on observe.

Il est à noter que comme l'état virtuel n'est pas un niveau d'énergie fixe, la lumière Raman diffusée peut être obtenue en utilisant une source d'excitation avec n'importe quelle longueur d'onde (dans le visible, proche de l'infrarouge ou dans l'ultraviolet).

Les spectres Raman sont présents avec en ordonnée l'intensité diffusée relative et en abscisse le déplacement en fréquence par rapport à la source d'excitation prise comme référence.

### I-6.2. Modèle ondulatoire de l'émission Rayleigh et Raman

Considérons une onde monochromatique de même fréquence frappant un échantillon. Le champ électrique de l'onde s'écrit sous la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1-15)$$

Où  $\vec{E}_0$  : L'amplitude de l'onde.

L'interaction entre le champ électrique et le moment magnétique électronique de l'échantillon va créer un moment dipolaire induit.

$$\vec{P} \text{ Définit par : } \vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1-16)$$

OU  $\alpha$  : Est la polarisabilité de l'échantillon.

Pour que l'échantillon donne lieu à un effet Raman, il faut que la polarisabilité de la molécule change pendant la vibration d ou un développement de  $\alpha$  autour de la position équilibre.

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_0) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (1-17)$$

Où  $\alpha_0$  : polarisabilité de l'échantillon à la distance à l'équilibre

R : la distance internucléaire à l'instant t.

En écrivant :

$$r - r_e = r_m \cos 2\pi \nu t \quad (1-18)$$

$r_m$  : Séparation nucléaire maximale par rapport à la position d'équilibre.

En substituant les deux dernières relations dans l'équation de  $\vec{P}$  en utilisant l'égalité :

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2} [ \cos(a+b) + \cos(a-b) ] \quad (1-19)$$

On obtient :

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{\vec{E}_0}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos [2\pi (\nu_0 - \nu) t] + \frac{\vec{E}_a}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos [2\pi (\nu_0 + \nu) t] \quad (1-20)$$

Le premier terme de cette équation représente la raie Rayleigh (processus élastique), Alors que les deux autres correspondent respectivement aux raies Stokes et anti-Stokes (processus inélastique).

### I-7. Structure d'une spectrométrie Raman

Une spectrométrie Raman est composée essentiellement comme l'indique la figure 6 des parties suivantes :

- Une source de radiation.
- Un système de détection.
- Un outil d'acquisition et de traitement des données.

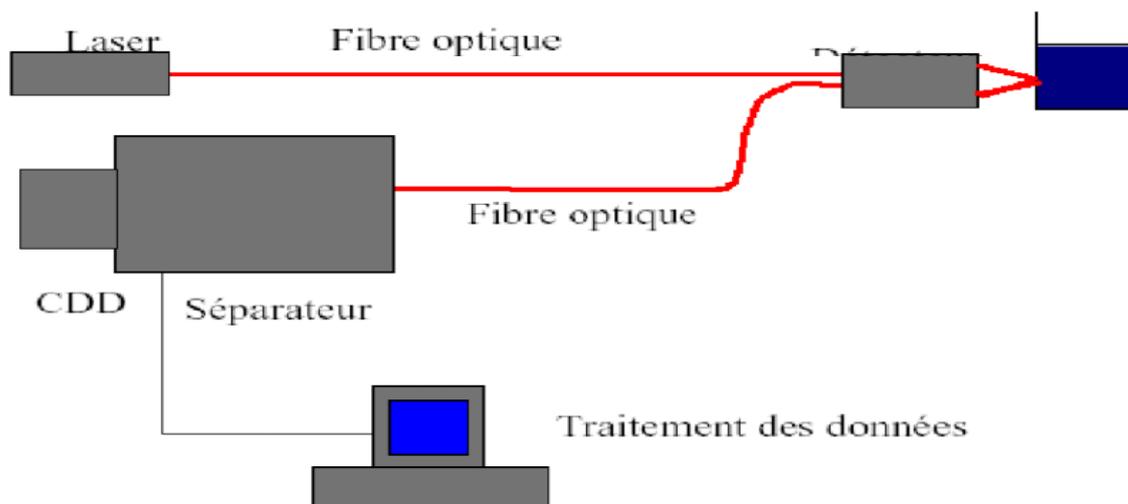


Figure ( I-7) : Schéma de principe d'un spectromètre Raman[6].

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu' à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation .la lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu' au séparateur couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement.

### **I-8. Les avantages de la spectroscopie Raman**

Le principal avantage de la spectroscopie Raman est son caractère non destructif. C'est une technique relativement facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas une préparation particulière de l'échantillon. Elle peut être utilisée pour caractériser la matière sous ses différents états (solide, liquide ou gazeux) et ne nécessite qu'une faible quantité de matière (1 µg).

La technique Raman peut être utilisée en milieu hostile (haute température, sous atmosphère contrôlée ou en présence d'éléments radioactifs). L'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, ce qui permet de supprimer certains phénomènes indésirables (comme la fluorescence) en choisissant une longueur d'onde adéquate.

Aucune polarisation permanente des molécules n'est nécessaire et la méthode est efficace sur les molécules diatomiques homonucléaires.

La présence d'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman (l'eau peut ainsi être utilisée comme solvant).

### **I-9. Conclusion**

La sonde Raman est bien adaptée à l'étude et la caractérisation des matériaux. La technique Raman est complémentaire, aux autres techniques spectrométriques (absorption infrarouge, diffraction des rayons X, diffraction des électrons longs ...).

## Chapitre II : Dynamique cristalline.

### II-1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la dynamique cristalline et aux différents modes de vibration dans les solides. Après la présentation des courbes de dispersion, nous discuterons leur détermination expérimentale en particulier par la diffusion Raman et l'influence des différents paramètres de la diffusion (énergie, vecteur d'onde, polarisation).

### II-2. Modes de vibration et courbes de dispersion

#### II-2.1. Solide unidimensionnel (chaîne monoatomique)

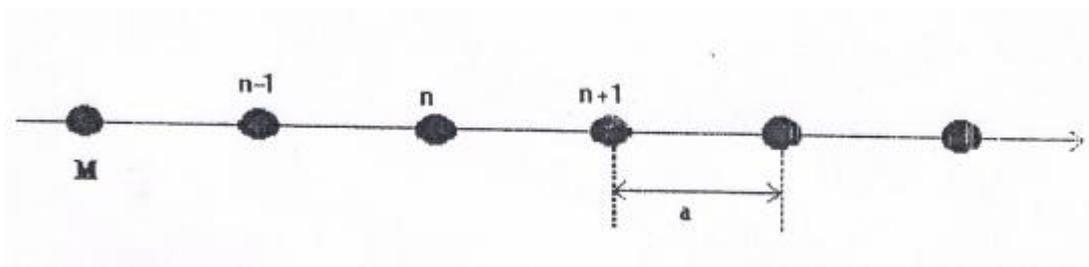


Figure ( II-1) : Chaîne monoatomique

Soit une rangée d'atomes identiques, équidistants de masse Repérés par les indices  $n-1, n+1, \dots$ . Et dont les écarts par rapport à la position d'équilibre sont représentés par:  $u_{n-1}, u_n, u_{n+1}, \dots$ . La force de rappel exercée sur l'atome  $n$  par les autres atomes de la rangée prend, dans l'approximation de Hooke, la forme :

$$F = \sum_{j \neq 0} \beta_j (U_{n+1} - U_n) \quad (2-1)$$

Si on se limite aux actions entre premiers voisins ( $\beta_j = \beta \delta_{j, \pm 1}$ ) Et si on cherche des solutions en forme d'ondes sinusoïdales  $U_n = A \exp i(\omega t - kx)$  satisfaisant à l'équation du mouvement :

$$M \ddot{u}_n = \beta (U_{n+1} + U_{n-1} - 2U_n) \quad (2-2)$$

Les paramètres  $\omega$  et  $\vec{k}$  représentent la pulsation et le vecteur D'onde.  $\vec{k}$  Est relie à la longueur d'onde par :

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2-3)$$

Et  $\beta$  représente la constante de raideur.

On obtient la relation de dispersion :

$$\omega = 2\sqrt{\beta/M} \sin(|K|a/2) \quad (2-4)$$

La position instantanée des atomes peut être représentée par des valeurs multiples du vecteur d'onde  $\vec{k}$  qui se déduisent des autres par une translation de vecteur  $\vec{G}$ . Compte tenu du théorème de Bloch nous limitons la représentation de la courbe de dispersion aux vecteurs  $\vec{k}$  inclus dans la première zone de Brillouin, soit :  $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$

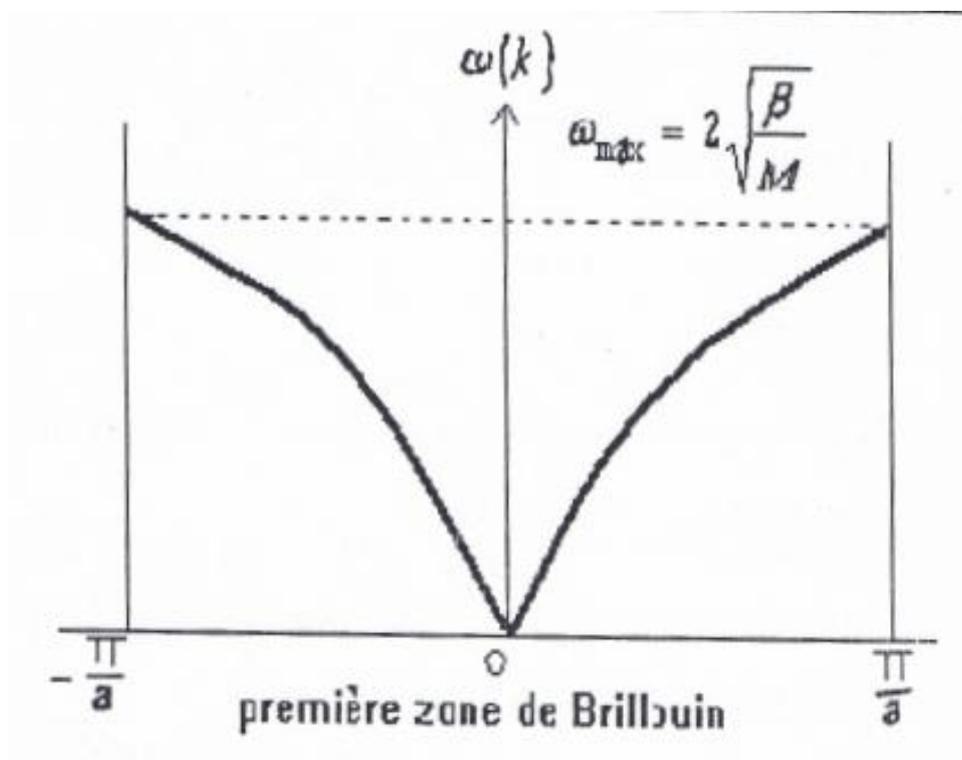


Figure (II-2) Représentation graphique de la relation de dispersion (1).

### II-3. Solide unidimensionnel (chaîne diatomique)

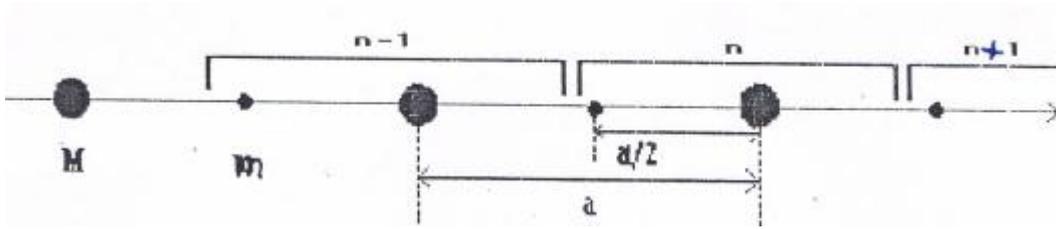


Figure ( II-3) : Chaîne diatomique.

Si on considère une rangée d'atomes équidistantes et dont masse est alternativement égale à M ET m avec  $\mu = \frac{Mm}{M+m}$  (la masse réduite), les équations du mouvement de ces deux types d'atomes s'écrivent, avec les approximations déjà rencontrées au paragraphe précédent (loi de Hooke, action limitée aux premiers voisins) par (voir annexe 2) :

$$M\ddot{u}_n(A) = \beta [U_{n+1}(B) + U_n(B) - 2U_n(A)] \quad (2-5)$$

$$m\ddot{u}_n(B) = \beta [U_n(A) + U_{n-1}(A) - 2U_n(B)] \quad (2-6)$$

En introduisant des solutions de la forme :

$$U_n(A) = A, \exp[-i (\omega t - kna)] \quad (2-7)$$

ET

$$U_n(B) = B, \exp[-i (\omega t - kna)] \quad (2-8)$$

Dans le système des équations ci-dessus. Nous obtenons :

$$\omega^2 = B \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm \beta \left[ \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4}{Mm} \sin^2 ka \right]^{1/2} \quad (2-9)$$

A une valeur de k correspond maintenant deux fréquences. La courbe de dispersion comportera deux branches :

#### II-3.1. La branche inférieure

Elle rappelle la courbe obtenue sur la figure 1 et correspond aux basses fréquences. Pour cette raison, on l'appelle " branche acoustique ".

Pour les très basses fréquences se la branche acoustique (lorsque  $k$  tend vers zéro), on obtient :

$$\frac{A}{B} \approx 1. \text{ (Voir annexe 2)}$$

Cela signifie que les déplacements des atomes voisins sont quasiment identiques et dans la même direction : il y a translation de la maille dans son ensemble, les atomes vibrent en phase.

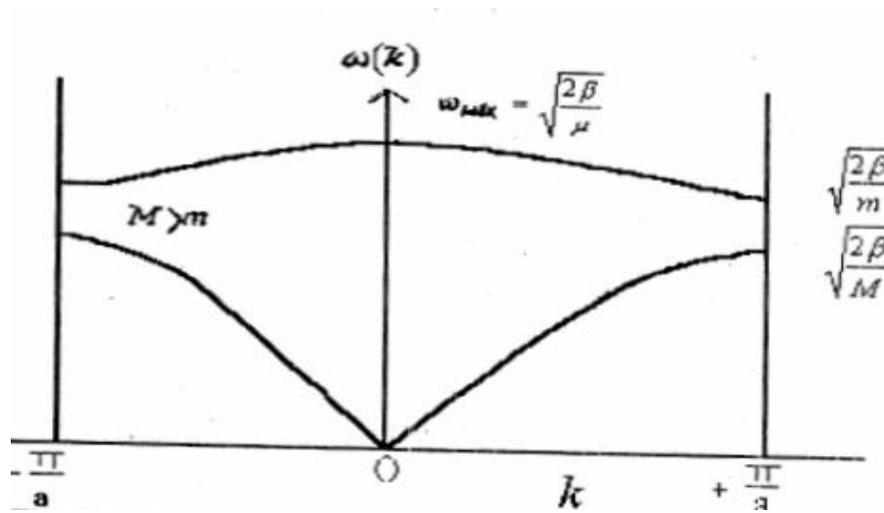


Figure ( II-4) : Représentation graphique de la relation de dispersion (2).

### II-3.2. La branche supérieure

Elle correspond aux hautes fréquences. Lorsque  $k$  tend vers zéro on obtient :

$$\frac{A}{b} \approx -\frac{m}{M}. \text{ (Voir annexe 2).}$$

Cette expression montre que les déplacements des atomes voisins sont de sens contraires, leur centre de masse restant fixe. Si deux atomes voisins portent des charges opposées, une vibration de ce type peut être excitée par le champ électrique d'une onde électromagnétique. Ceci permet de comprendre l'absorption du rayonnement infrarouge. Pour cette raison, la branche supérieure est appelée "branche optique".

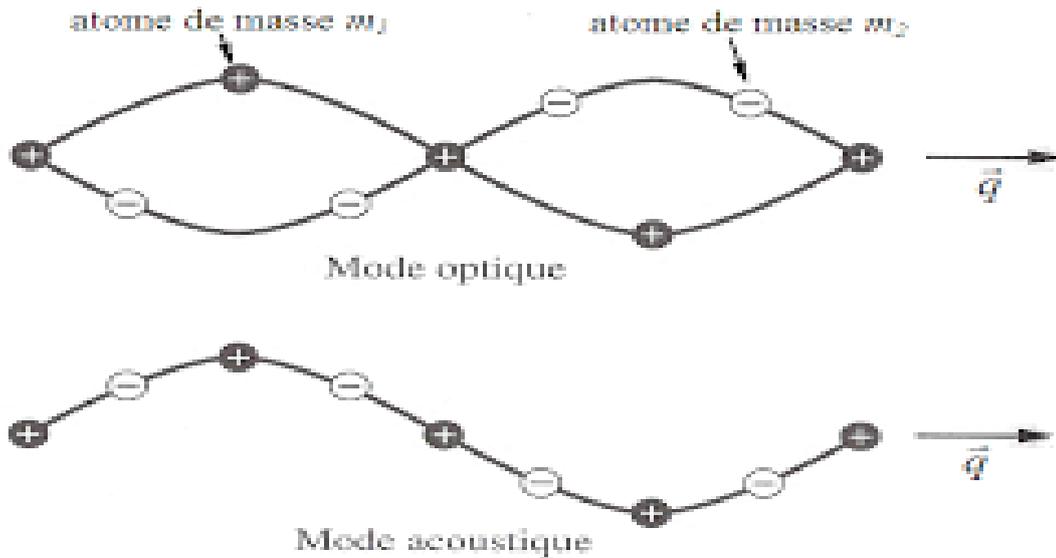


Figure (II-5) : Représentation des modes optique et acoustique.

#### II-4. Généralisation

Dans ce paragraphe nous allons donner l'allure des courbes de dispersion dans le cas général et nous en déduirons celles qui correspondent au cas du matériau étudié.

Soit un solide tridimensionnel, contenant  $N$  atomes par maille élémentaire, il peut être démontré le nombre des courbes de dispersion est de  $3N$ . Parmi ces  $3N$  courbes trois d'autres elles convergent vers zéro lorsque le vecteur d'onde  $\vec{k}$  tend vers le centre de la première zone de Brillouin vérifiant la relation  $\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k=0} = v_s$  qui représente la vitesse du son dans une direction donnée du matériau, ces branches sont appelées "branches acoustiques".

Les branches qui restent en nombre  $3N-N$  pour les quelles  $\omega(k=0) \neq 0$  sont appelés "branche optiques".

Par raison de symétrie de la première zone de Brillouin nous limiterons la représentation à la moitié de celle-ci.

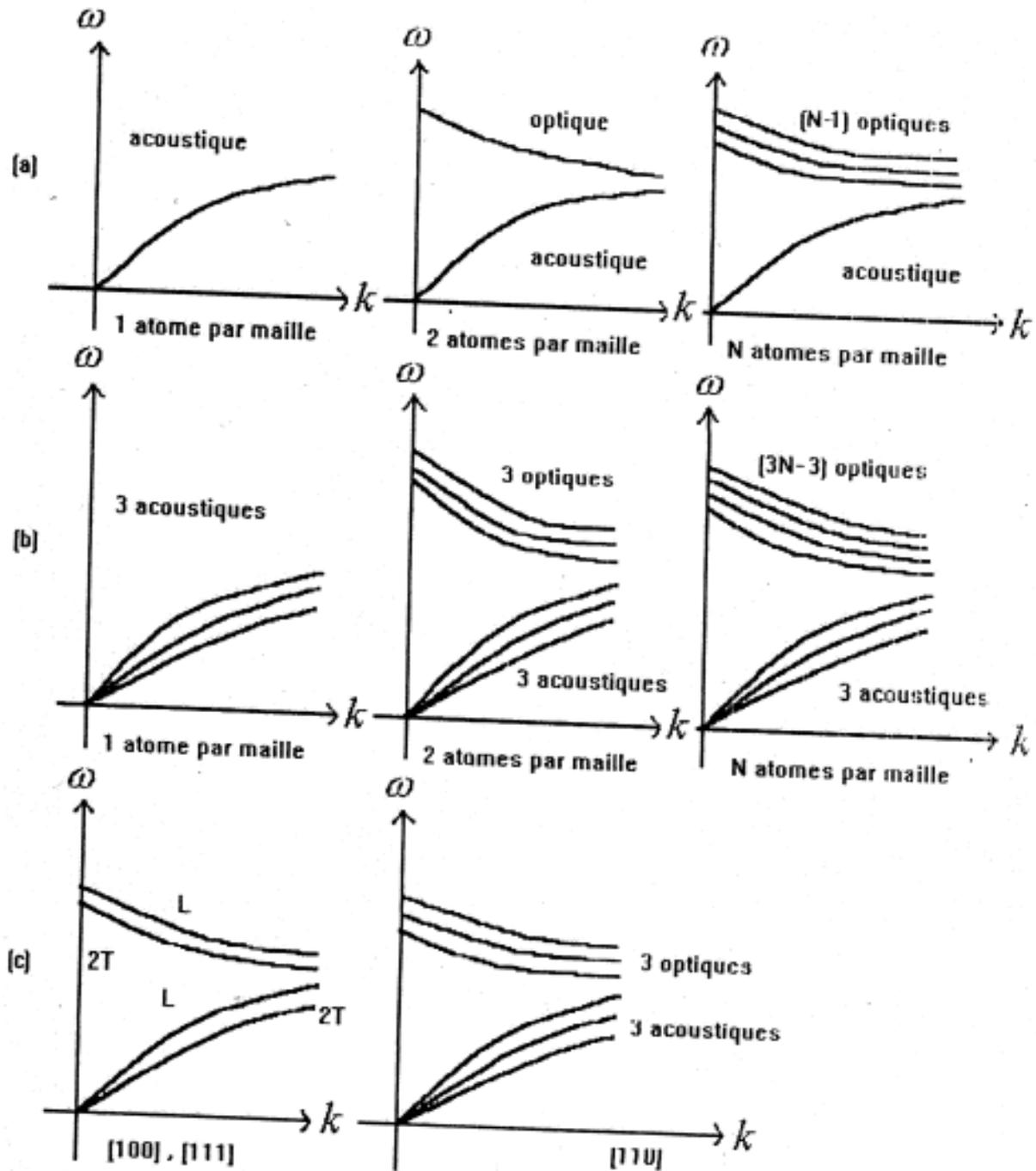


Figure (II-6) : Allure des courbes de dispersion.

a) Solide unidimensionnel.

b) Solide tridimensionnel.

c) Solide tridimensionnel à deux atomes par maille élémentaire dans les directions [100],[111],et [110] .

### II-4.1. Remarque

Si la polarisation de l'onde excitatrice correspond à une direction de haute symétrie [100] ou [111]. Nous observons les modes longitudinaux ou transverses. Dans ce cas les modes transverses sont doublement dégénérés.

Dans le cas de l'InP ou GaAs.... Qui cristallisent dans la structure zinc blende. Avec deux atomes par maille élémentaire l'allure des courbes de dispersion est représentée sur la figure 3.C.

Nous retrouvons les branches acoustiques et optiques dans la direction [110] qui n'est pas une direction de haute symétrie.

## II-5. Détermination expérimentale des courbes de dispersion

Pour déterminer expérimentalement les courbes de dispersion de phonons, il faut disposer d'une sonde qui sonde qui interagisse avec le milieu à étudier, on peut utiliser alors soit des neutrons ou le rayonnement électromagnétique (photons).

Différentes techniques sont utilisées, l'absorption infrarouge, la diffusion Brillouin, la spectrométrie Raman ou la diffusion des neutrons thermiques.

### II-5.1. Données et cristallographie des semi-conducteurs III-V

L'utilisation des matériaux III-V dans le développement technologique est maintenant bien établie. Les applications vont du Ga As dans les transistors à effet de champ (TEC), aux épitaxies de Ga As pour les photocathodes en passant par le GaAs poly cristallin dans les cellules solaires.

Le composé III-V (AlP, GaAs, InP, InSb,.....), cristallise dans la structure blende de zinc, deux sous réseaux cubiques à faces centrées séparés de un quart de la diagonale principale portent chacun des deux espèces chimiques. Le groupe d'espace décrivant la symétrie du cristal est  $T^2_d$  ( $F\bar{4}3m$ ,  $n^0 216$ ), la structure cristallographique est représentée sur la figure 4.a et la première zone de Brillouin sur la figure 4.b.

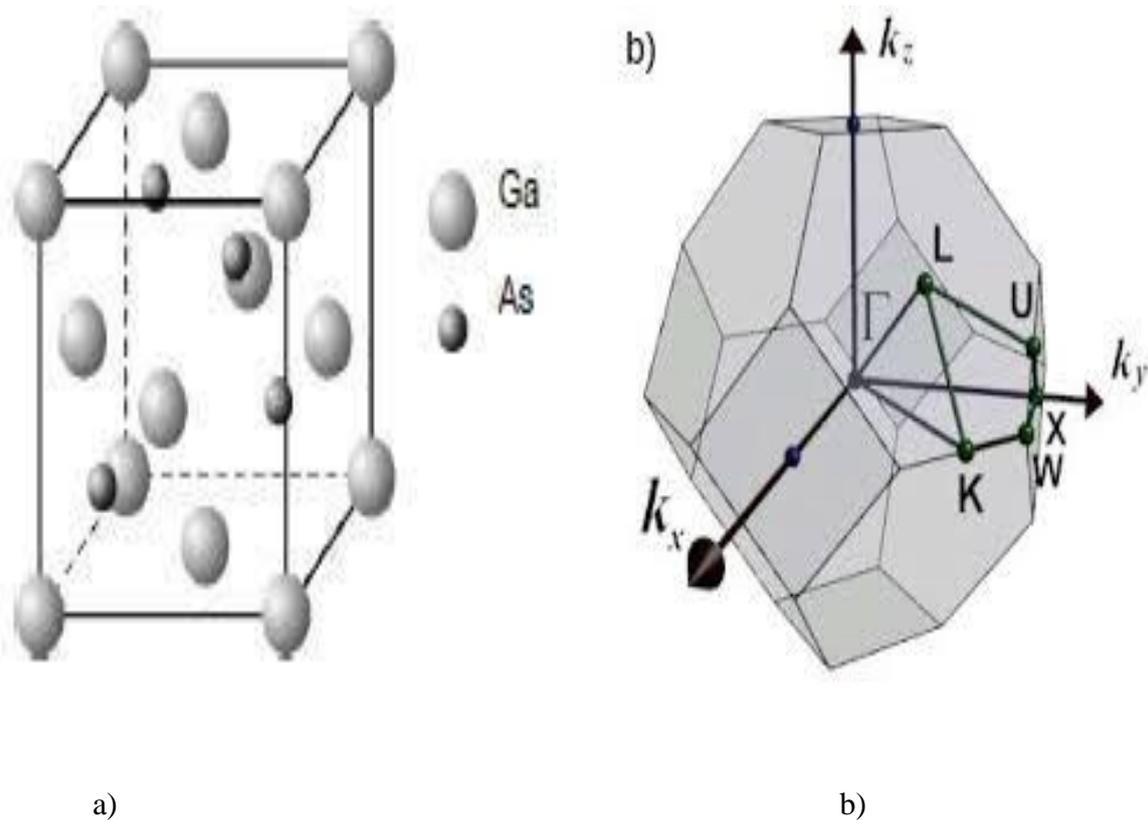


Figure II-7 :a) Structure cristallographique du GaAs.

b) Zone de Brillouin de la structure de zinc blende.

Les tableaux suivants donnent les caractéristiques essentielles des composés III-V.

	P	As	Sb
A1	5.451	5.6622	6.1355
Ga	5.4505	5.65315	6.0954
In	5.86875	6.05838	6.47877

Tableau (II-1) : Paramètres de réseau ( $\text{\AA}$ )

	P	As	Sb
Al	14.42	19.84	22.09
Ga	21.44	36.11	44.33
In	24.39	45.34	59.09

Tableau ( II-2) : Masses réduites.

	P	As	Sb
Al	$\omega_{LO}=501.1$	$\omega_{LO}=404.1$	$\omega_{LO}=339.6$
	$\omega_{LO}=439.4$	$\omega_{TO}=360.9$	$\omega_{TO}=318.8$
Ga	$\omega_{LO}=402.8$	$\omega_{LO}=292.6$	$\omega_{LO}=237.1$
	$\omega_{LO}=366.8$	$\omega_{TO}=269.1$	$\omega_{TO}=227,1$
In	$\omega_{LO}=346.2$	$\omega_{LO}=238.6$	$\omega_{LO}=190.8$
	$\omega_{TO}=304.2$	$\omega_{TO}=217.3$	$\omega_{TO}=179.8$

Tableau ( II-3) : Fréquences des modes optiques ( $cm^{-1}$ )

### II-5.2. Diffusion des neutrons

Le neutron est découvert en 1932 par J. Chadwick c'est l'un des constituants élémentaires du noyau sa masse est  $1,67510^{-27}$  kg avec un spin 1 /2. Les neutrons sont obtenus par fission de  $U^{235}$  dans les réacteurs nucléaires ou par choc d'un proton de 600 MeV sur une cible de métal lourd (w, Ta, U). Les neutrons sont classés suivant leur énergie en neutrons chauds, thermiques ou froids.

Si l'énergie des neutrons est supérieure à quelques centaines de m eV (200 à 300 m eV) les neutrons sont dits chauds.

Si l'énergie du neutron est inférieure au m eV les neutrons sont froids.

Si l'énergie du neutron varie entre quelque m eV jusqu'à une centaine de m eV Les neutrons sont dits thermiques

Exemple :

Un neutron à 300 K ( $k_B T$ ) a une énergie de 25.8 m eV correspondant à une fréquence 6.25 THz ou à un nombre d'onde  $208,5 \text{ cm}^{-1}$ .

Les neutrons thermiques sont les mieux adaptés pour sonder les phonons, ces neutrons ont une énergie comparable à celle des phonons et leur vecteur d'onde est du même ordre de grandeur que la première zone de Brillouin.

La figure 5 nous donne les courbes expérimentales de dispersion de phonons du Ga As déterminées par la diffusion des neutrons thermiques dans différentes directions cristallographiques [100] [011] et [111] d'après Waugh et al.

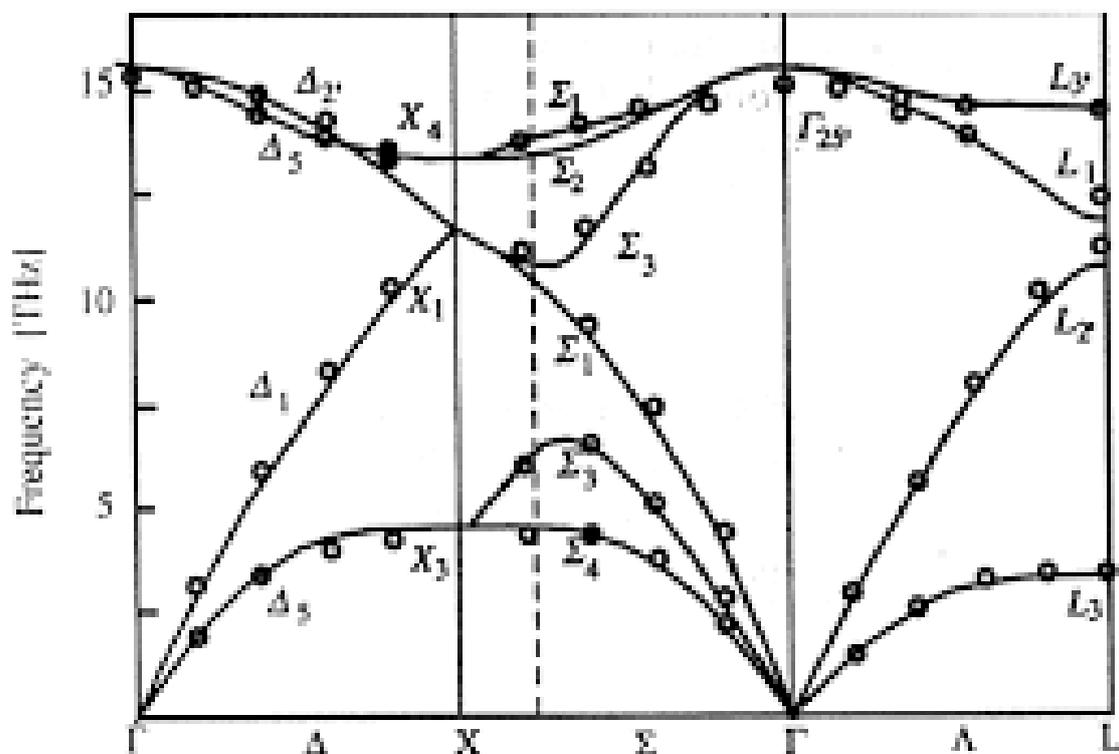


Figure (II-8) : Courbes dispersion de phonons d'après Waugh et al [11]

## II-6. Diffusion Raman (cas du cristal parfait)

La diffusion Raman est une technique à deux photons : elle consiste à envoyer un rayonnement monochromatique sur l'échantillon et à recueillir le rayonnement diffusé inélastiquement (figure 6). Les photons incidents sont caractérisés par leur énergie  $\hbar\omega_i$ , leur vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et leur polarisation  $\vec{e}_i$  les photons diffusés par les paramètres correspondants :  $\hbar\omega_d, \vec{k}_d, \vec{e}_d$ .

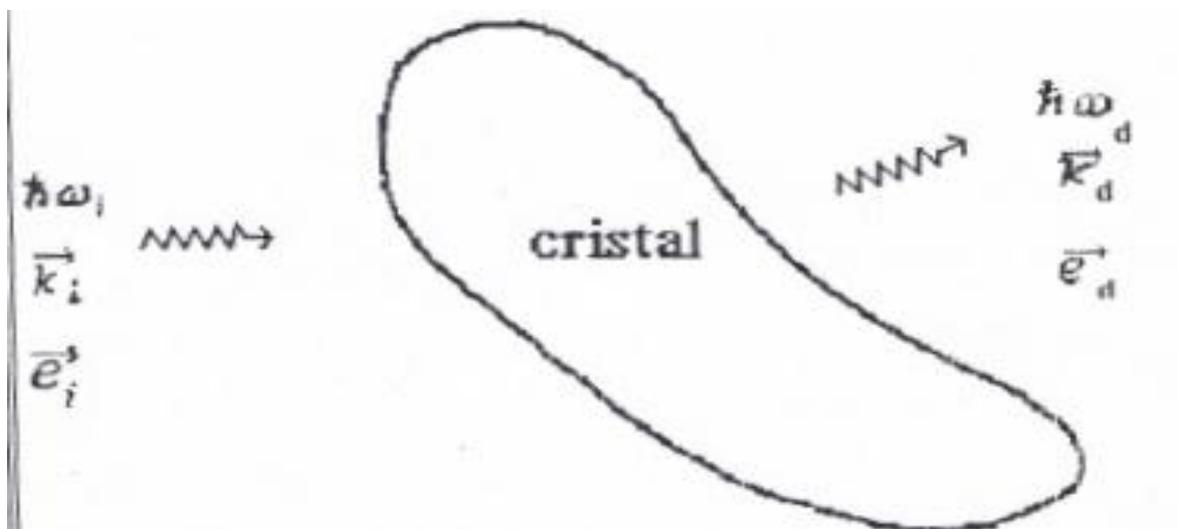


Figure (II-9) : Schéma de la diffusion.

### II-6.1. Lois de conservation

La diffusion Raman est régie par des lois de conservation et par des règles d'activité déduites de l'expression de la section efficace de diffusion.

#### II-6.1.1. Conservation de l'énergie

$\Omega > 0$  Pour la diffusion Stokes

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_d = \hbar\Omega \quad (2-10)$$

$\Omega < 0$  Pour la diffusion Anti-Stokes

$\hbar\Omega$  : Est l'énergie échangée avec le cristal.

## II-6.1.2. Conservation du vecteur d'onde

$$\hbar \vec{k}_i - \hbar \vec{k}_d = \hbar \vec{k} \quad (2-11)$$

$\vec{k}$  est le vecteur de diffusion.

Dans le domaine de longueur d'onde du visible, les énergies des photons incidents et diffusés sont très supérieures à celle des excitations créées ou détruites, de ce fait  $\vec{k}_i \approx \vec{k}_d$  et on a  $\vec{k} \approx \vec{0}$ . Cette dernière relation existe indépendamment de la qualité cristalline de l'échantillon.

En considérant la diffusion par les phonons d'un cristal parfait, on décompose les grandeurs  $\vec{k}$  et  $\Omega$  de la manière suivante :

$$\vec{k} = \sum_{p=1}^n \vec{q}_p + \vec{G} \quad (2-12)$$

$$\Omega = \pm \sum_{p=1}^n \omega_p \quad (2-13)$$

Où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $\omega_p$  et  $\vec{q}_p$  l'énergie et les vecteurs d'onde des phonons ; la sommation porte sur le nombre  $n$  d'excitations qui interviennent dans le processus ainsi :

Pour  $n=1$  : diffusion au premier ordre.

$\vec{k} = \vec{q} \approx \vec{0}$  : la diffusion Raman au premier ordre dans un cristal parfait ne permet de sonder que le centre de la zone de Brillouin.

C'est ce qu'est désigné dans la suite par règle  $\vec{q} = \vec{0}$

Pour  $n=2$  : diffusion au deuxième ordre.

$\vec{k} = \vec{q}_1 + \vec{q}_2 \approx \vec{0}$  Dou  $\vec{q}_1 \approx -\vec{q}_2$ . Les phonons mis en évidence correspondent au même point de la zone de Brillouin. Si  $\omega_1 = \omega_2$

On parle de modes harmoniques, dans le cas contraire il s'agit de mode combinaison.

La détermination de l'énergie du phonon renseigne sur la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau, la variation de cette énergie renseigne sur les contraintes ou

relaxations du réseau. Le degré de validité de la règle  $\vec{q} \approx \vec{0}$  apporte une information sur l'ordre à grande distance présent dans le matériau.

### II-6.2. Section efficace de diffusion

Le calcul de la section efficace de diffusion Raman au premier ordre fait intervenir un processus de perturbation du troisième ordre avec deux états intermédiaires  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  Virtuels. Par exemple dans le cas d'un semi-conducteur le processus de diffusion peut être schématisé comme indiqué sur la figure 7.

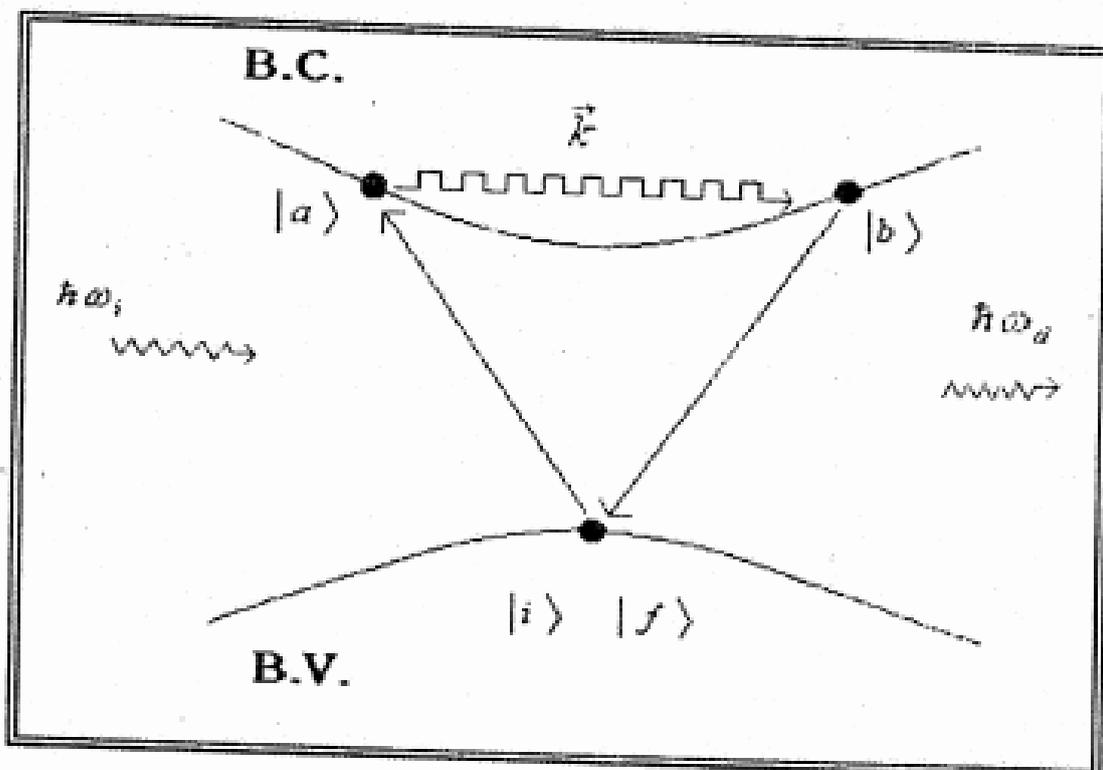


Figure ( II\_10) : Processus de diffusion, cas d'un semi-conducteur.

Un photon incident est absorbé, il provoque l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction dans l'état  $|a\rangle$  cet électron est diffusé via un phonon vers l'état  $|b\rangle$ , dans la dernière étape le photon diffusé est émis lorsque l'électron retourne dans la bande de valence. Lorsque les états intermédiaires  $|a\rangle$  ou  $|b\rangle$  deviennent réels on parle d'effet Raman

Résonnant. La section efficace totale de diffusion d'un photon dans un angle solide  $d\Omega$  via l'absorption ou l'émission d'un phonon de pulsation  $\omega_p$  s'écrit :

$$\sigma = \frac{2\pi}{\hbar^6} D(\omega_p) \sum_{K \in d\Omega} \left| \frac{\sum_{a,b} \langle f | H_{EL} | b \rangle \langle b | H_{EP} | a \rangle \langle a | H_{EL} | i \rangle}{(\hbar\omega_a - \hbar\omega_i + i\eta)(\hbar\omega_b - \hbar\omega_d + i\eta)} \right|^2 \cdot \delta(\omega_i \mp \omega_p - \omega_d) \quad (2-14)$$

Dans l'équation ci-dessus,  $H_{EL}$  est le hamiltonien d'interaction électron-photon ( $\omega_p$ ) Et la densité d'états de phonons ;  $\hbar\omega_i$  et  $\hbar\omega_d$  les énergies des photons incidents et diffusés :

$|i\rangle$  et  $|f\rangle$  sont les états électroniques initial et final de l'interaction,  $\hbar\omega_a$  et  $\hbar\omega_b$  les l'énergie propres des états électroniques intermédiaires  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ , le signe  $-$  (moins) correspond à l'émission d'un phonon (processus Stokes). le signe  $+$  (plus) à l'absorption d'un photon (processus anti-Stokes).

La partie imaginaire  $\eta$  au dénominateur qui assure la convergence de l'expression, correspond physiquement à une durée de vie finie des excitations.

Si la géométrie de diffusion est "parfaite" dans une expérience ou l'orientation d'un cristal parfait (axes du cristal) est connue vis-à-vis de la géométrie expérimentale (vecteurs  $\vec{e}_i, \vec{e}_d, \vec{k}_i, \vec{k}_d$ ) ; dans ce cas les règles de sélection Raman permettant de prévoir si l'intensité sera observable ou non.

### II-6.3. Influence du désordre et la perte de symétrie

L'interaction entre les photons et les phonons se fait par l'intermédiaire des électrons. Par conséquent lorsque le cristal devient imparfait, la perturbation affecte soit le système des phonons, soit le système des électrons, soit les deux simultanément et par conséquent les interactions électron-phonon qui gouvernent le phénomène de diffusion Raman.

### II-7. Effets sur les paramètres mesurés

Nous avons vu que dans le cas d'un cristal parfait seule est permise au premier ordre la diffusion Raman par les modes de vibration du centre de la zone de Brillouin. La perturbation conduit par contre à l'activation au premier ordre de modes de vibration autres que ceux du centre de la zone de Brillouin. Si la perturbation est très importante la corrélation des de vibration devient faible voire inexistante.

La perturbation modifie chacun paramètres caractéristiques du processus de diffusion : énergie, vecteur d'onde ou polarisation :

Sur  $\omega$  : la modification de ce paramètre révèle sensibilité à l'effet du désordre chimique, d'une déformation ou d'une perte de corrélation des modes.

Sur  $\vec{k}$  : ce paramètre est sensible à la rupture de la symétrie de translation. Si la perturbation est faible l'intensité diffusée correspond à une intégration sur certains phonons appartenant à une même branche ou à des branches différentes.

(Par exemple : modes TO ET LO dans une solution solide). si le désordre est très important cette intégration porte sur l'ensemble des modes.

Sur  $\vec{e}$  : une modification de la polarisation révèle un changement de symétrie. Ce changement peut être dû à l'introduction d'atomes étrangers par exemple dans le cas d'une solution  $A_x B_{1-x}C$

OU d'une désorientation locale des axes dans le cas d'un échantillon maclé.

## II-8. Conclusion

La sensibilité des paramètres énergie, vecteur d'onde ou polarisation font que la spectrométrie Raman est une technique bien adaptée l'étude de la génération et l'évolution du désordre dans les matériaux cristallins soumis à une perturbation extérieure.

---

## Chapitre III : Etude de l'InP

### III-1. Introduction :

Le phosphore d'indium (InP) est un semi-conducteur de la famille des III-V. Il a reçu beaucoup d'application en micro et optoélectronique. Il est utilisé pour la fabrication de transistors de photo détecteurs ultrarapides, des lasers à microcavités mais les applications les plus importantes sont dans le domaine de très hautes fréquences.

Actuellement l'InP est utilisé pour la réalisation de sources adaptées pour les réseaux à haut débit de transmission. Des données sur ce matériau sont résumées en annexe 3.

Pour améliorer les propriétés électriques du matériau on procède au dopage du semi-conducteur par une étape d'implantation d'impuretés suivie d'un recuit thermique pour activer les dopants.

### III-2. Conditions expérimentales

Les échantillons d'InP (100) non dopés ont été polis chimiquement et implantés à la température ambiante avec des ions de Zn d'énergie 300 KeV. Les doses utilisées varient de  $10^{11}$  à  $10^{15}$  ions. $cm^{-2}$  Le faisceau incident était incliné de  $7^\circ$  par rapport à l'axe [100] afin de réduire les effets de canalisation. Les échantillons ont été ensuite recuits 15 mn à des températures variant de 300 à 750 °C sous une atmosphère d'hydrogène de très haute pureté.

Pour les mesures Raman les échantillons étaient placés dans un cryostat rempli d'hélium gazeux afin de limiter l'échauffement. La longueur d'onde utilisée est 488,0 nm du laser argon avec une puissance de 300mW. Il est important de souligner que le volume sondé lors d'une expérience Raman dépend de la profondeur de pénétration de la lumière incidente utilisée: ce volume peut donc inclure ou non une partie ou l'ensemble de la zone perturbée (implantée).

Pour les longueurs d'onde situées dans le visible, l'InP est fortement absorbant, la profondeur de pénétration des photons est alors voisine de 73 et 30 nm respectivement dans le composé cristallin et amorphe. La profondeur moyenne atteinte par les ions Zn étant de l'ordre de 170 nm le volume analysé par la sonde Raman est toujours situé dans la région implantée.

Les spectres enregistrés étaient obtenus avec un spectromètre Eoderg T800 triple monochromateur.

### III-3. L'InP implanté

#### III-3.1. Spectres Raman des échantillons implantés

La figure 1 montre les spectres Raman d'un échantillon de InP non implanté (a) et ceux de InP implanté au Zn' à différentes doses comprises entre  $10^{11}$  et  $10^{14}$  ions. $cm^{-2}$  (b)-(e). Le spectre (a) fait apparaître les structures caractéristiques du monocristal d'InP. Dans la région du second ordre optique (2 $\theta$ ) on peut distinguer d'une part les harmoniques 2TO et 2LO (resp.  $624$  et  $688cm^{-2}$ ). D'autre part le mode de combinaison TO+LO ( $656cm^{-1}$ ). Le domaine des basses fréquences est dominé par les harmoniques du mode transverse acoustique (2TA).

Lorsque la dose d'implantation augmente la forme du spectre de diffusion évolue. Pour  $10^{11}$  ions. $cm^{-2}$  (Figure 1.b) la modification la plus importante concerne la diffusion par le second ordre qui s'amortit de façon importante, ceci traduit sa plus grande sensibilité à l'ordre à longue portée que la diffusion au premier ordre. A  $10^{12}$  ions. $cm^{-2}$  (figure 1.c) le taux de désordre beaucoup plus important est révélé par l'apparition de deux bandes à  $50$  et  $130cm^{-1}$ . Ces bandes sont dues à l'activation de modes qui n'obéissent plus à la condition  $\vec{q} = \vec{0}$  sur le vecteur d'onde. De manière analogue à d'autres systèmes désordonnés appelées DATA et DALA puisqu'elles correspondent respectivement aux modes transverses acoustiques et longitudinaux acoustiques. On peut observer aussi l'apparition d'épaulements sur les côtés haute et basse énergie des modes optiques transverses (DATO) et longitudinaux (DALO). Toutes ses structures activées par le désordre reflètent la structure de l'InP cristallin. Bien que leurs longueurs de corrélation soient raccourcies, les structures optiques du premier ordre sont encore très proches de celles d'InP comme en témoigne le clivage inchangé TO-LO. La zone irradiée à  $10^{12}$  ions. $cm^{-2}$  Semble donc être dans un état poly cristallin.

Pour une dose plus élevée,  $10^{13}$  ions. $cm^{-2}$ , toutes les structures sont larges et on ne peut plus distinguer de grande longueur d'onde (figure 1.d). Les deux modes optiques se sont rassemblés en une seule structure au voisinage de  $300 cm^{-1}$  le spectre ressemble fortement à celui obtenu dans le cas de InP amorphe. Les longueurs de corrélation associées aux modes sont donc abaissées au niveau de celles de la phase amorphe.

Bien sûr si l'on augmente encore la dose implantée le spectre Raman n'est plus modifié comme le montre la figure 1.e avec  $10^{14}$  ions.cm<sup>2</sup> Le spectre Raman obtenu pour  $10^{15}$  ions.cm<sup>2</sup> est identique à celui enregistré sur InP amorphe.

Bien sûr si l'on augmente encore la dose implantée le spectre Raman n'est plus modifié comme le montre la figure 1.e avec  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup> Le spectre Raman obtenu pour  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> est identique à celui enregistré sur InP amorphe.

En particulier une structure apparaît pour les plus fortes doses (figure 1.d et 1.e) au voisinage de  $420\text{cm}^{-1}$ , c'est-à-dire au-dessus de la plus haute fréquence d'InP. On peut voir qu'elle n'a pas de contrepartie dans la phase poly cristalline (figure 1.b et 1.c), cette structure est systématiquement présente dans les spectres Raman lors de l'implantation d'ions Zn à 300 K eV pour des doses comprises entre  $10^{12}$  et  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

En conclusion, l'évolution des spectres de diffusion Raman en fonction des doses d'implantation peut être résumée ainsi I-diminution des intensités des structures correspondant aux modes de grandes longueurs d'onde des premier et deuxième ordres.

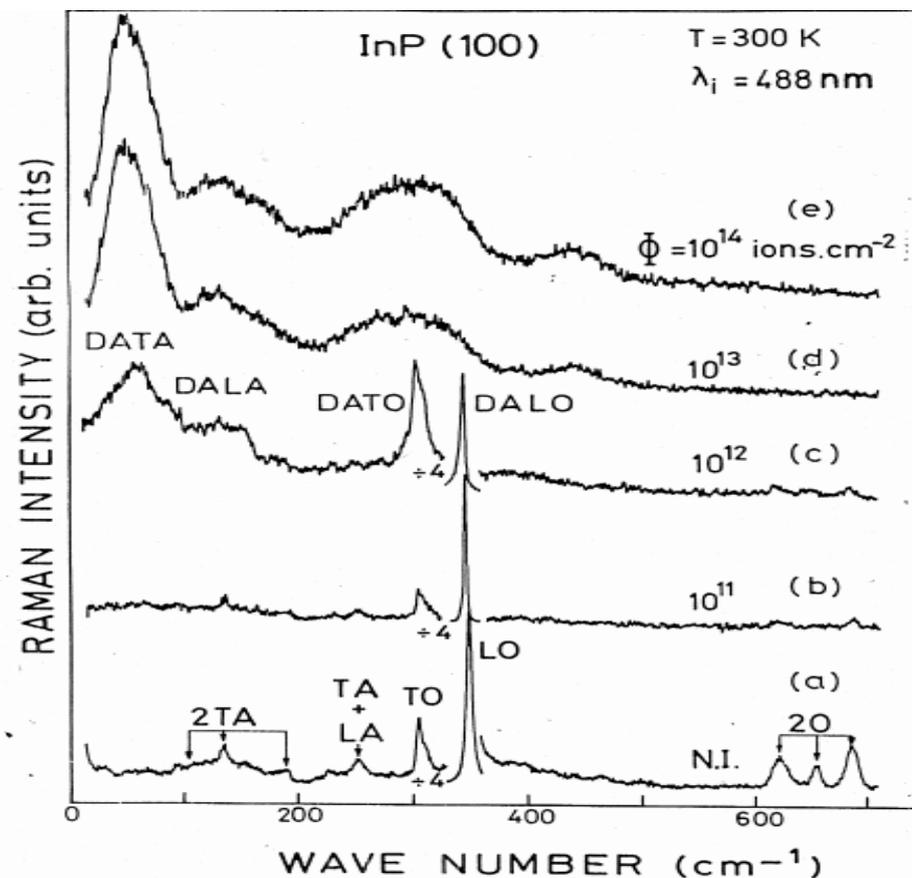


Figure (III-1): Spectres Raman de InP en fonction de la dose d'implantation.

### III-3.2. Activation de structures induites par le désordre

#### III-3.2.1. Mesure de la dose critique d'amorphisation

Chacune des évolutions décrites Ci-dessus peut servir de mesure du degré de perturbation du réseau cristallin. C'est ce qui va être illustré sur la figure 2. La figure 2.a montré la somme des largeurs des deux bandes optiques du premier ordre en fonction de la dose implantée. Cette somme est Justifie par le mélange des deux bandes aux fortes doses. Les intensités relatives reportées sur les figure 2 b -d illustrent le rapport des faux de diffusion des structures significatives de "l'ordre" (LO (T). 20) a celles représentatives du désordre (DATA.DATO). Pour les échantillons étudiés, l'ensemble de ces critères montre une rapide diminution de la qualité cristalline et l'apparition d'une phase fortement désordonnée qui n'évolue plus au-dessus de  $10^{13}$  ions.  $cm^{-2}$ . La question qui se pose est de savoir si l'on atteint une phase amorphe ou seulement une phase très désordonnée pour des doses supérieures.

Les figures 2.c et 2.d montrent clairement que la diffusion induite par le désordre dans le domaine des fréquences acoustiques et celle du second ordre optique sont beaucoup plus sensibles que la diffusion au premier ordre. On peut voir que la densité de défauts introduits pour la dose la plus faible ( $10^{11}$  ions. $cm^{-2}$  Est détectée par la sonde utilisant la diffusion au deuxième ordre alors que les autres diffusions ne montrent pas de manière significative la perturbation d réseau. Si on utilise la Diffusion par le DA TA es changements sont visibles partir de  $10^{12}$  ions. $cm^{-2}$ .

De cette discussion nous pouvons affirmer que la dose critique d'anorphisation se situe autour de  $10^{13}$  ions. $cm^{-2}$ .

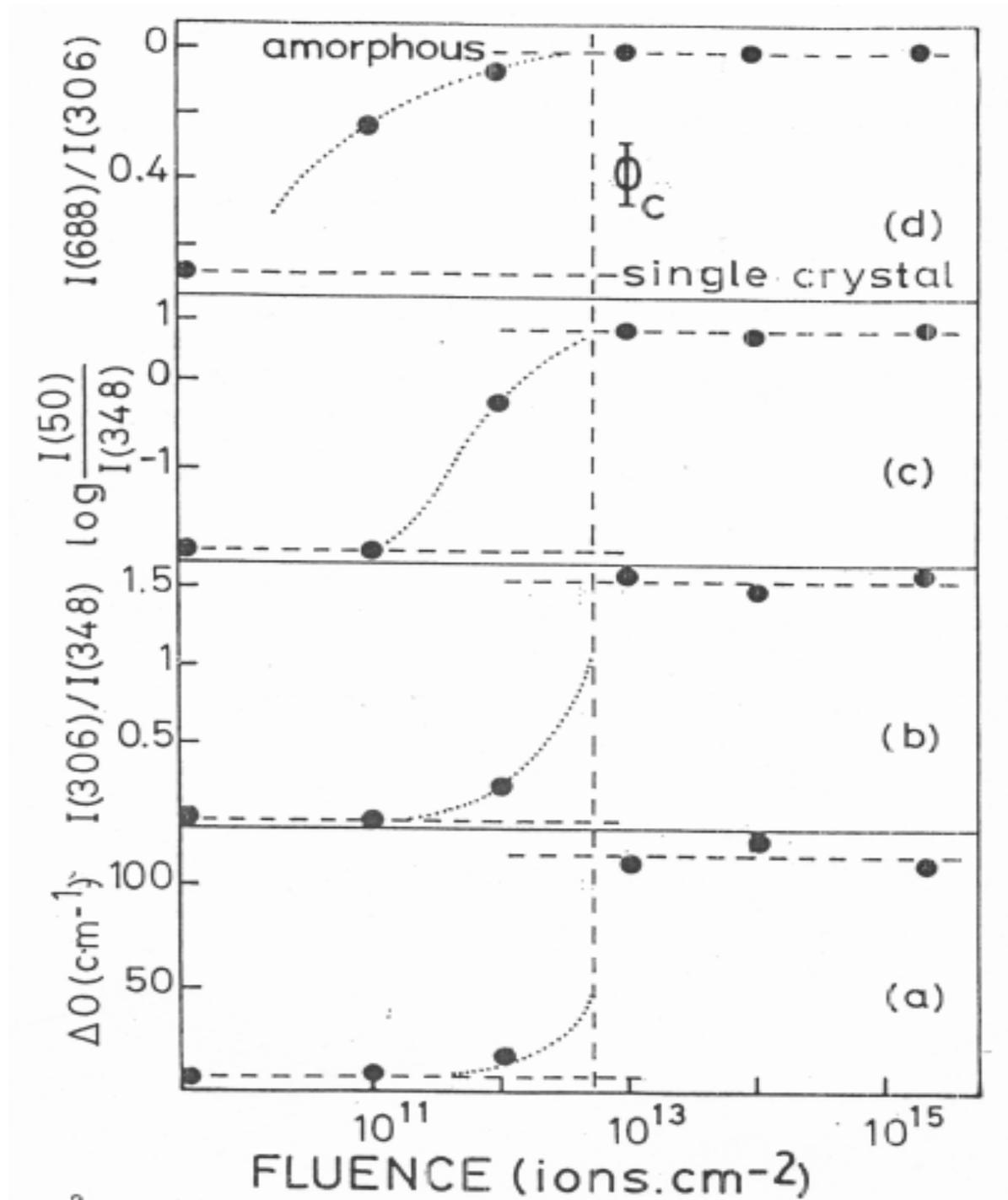


Figure III-2) a) largeur de la bande optique de InP en fonction de la dose.

b)  $I(306)/I(348)$  en fonction de la dose

c)  $\log [I(50)/I(348)]$  en fonction de la dose.

d)  $I(688)/I(348)$  en fonction de la dose.

### III-4. L'InP après recuit

#### III-4.1. Spectres Raman des échantillons recuits

Les spectres Raman enregistrés sur un échantillon implanté à  $10^{13}$  ions. $cm^{-2}$  puis recuit à des températures comprises entre 200 et 600 °C sont présentés sur la figure 3. L'évolution des spectres est l'inverse de celle discutée ci-dessus. A 200°C (figure 3.b) il n'y a pas d'évolution apparente des que l'on atteint 300°C, il y a une augmentation brusque de la longueur de corrélation des modes (figure 3.c): elle se traduit par l'apparition d'une part d'un clivage entre les deux bandes optiques (DATO et DALO), d'autre part l'activation de la diffusion du second ordre optique. On peut alors en conclure que pour les températures 300 et 400°C nous sommes en présence d'un état poly-cristallin analogue à celui obtenu avec la dose critique  $10^{12} cm^{-2}$  (figure 3.c).

Pour des températures supérieures 500 et 600°C (figure 3.e et 3.f), il apparaît un ordre à plus grande portée. De ce fait les structures activées par le désordre diminuent d'intensité alors que celles représentatives de l'état monocristallin sont renforcées. En particulier la structure DALO devient le pic symétrique LO ( $\omega$ ) et la diffusion au second ordre par les modes optiques et acoustiques est retrouvée. Ces derniers points sont bien mis en évidence sur les figures 4 et 5 où l'on a reporté les premiers et seconds ordres optiques pour un échantillon implanté à  $10^{14} cm^{-2}$ .

Sur la figure 5 l'augmentation de l'intensité et corrélativement la diminution de la largeur des structures montrent clairement la grande sensibilité de la diffusion du second ordre à la qualité cristalline.

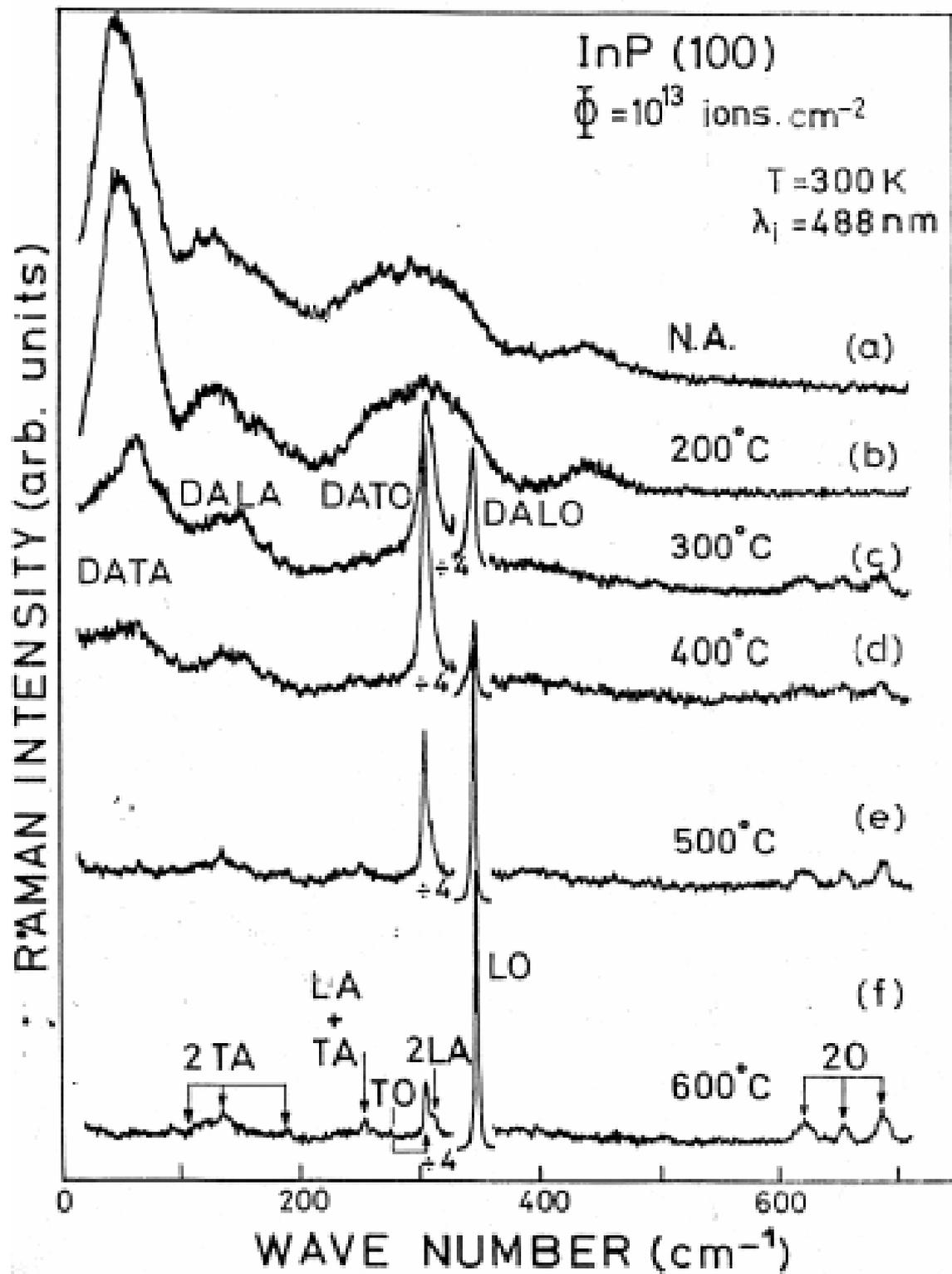


Figure III-3: Spectres en fonction de la temperature de recuit.

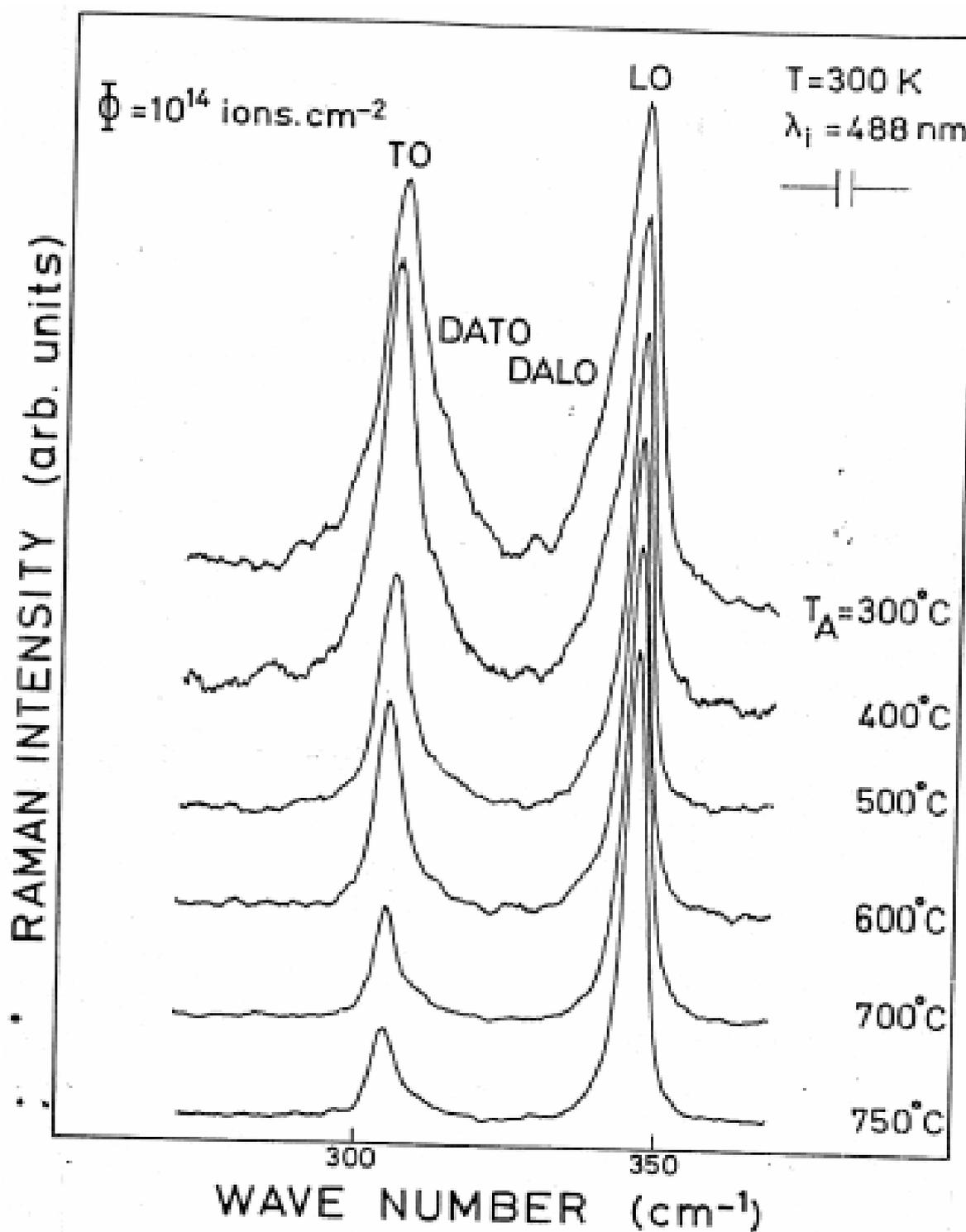
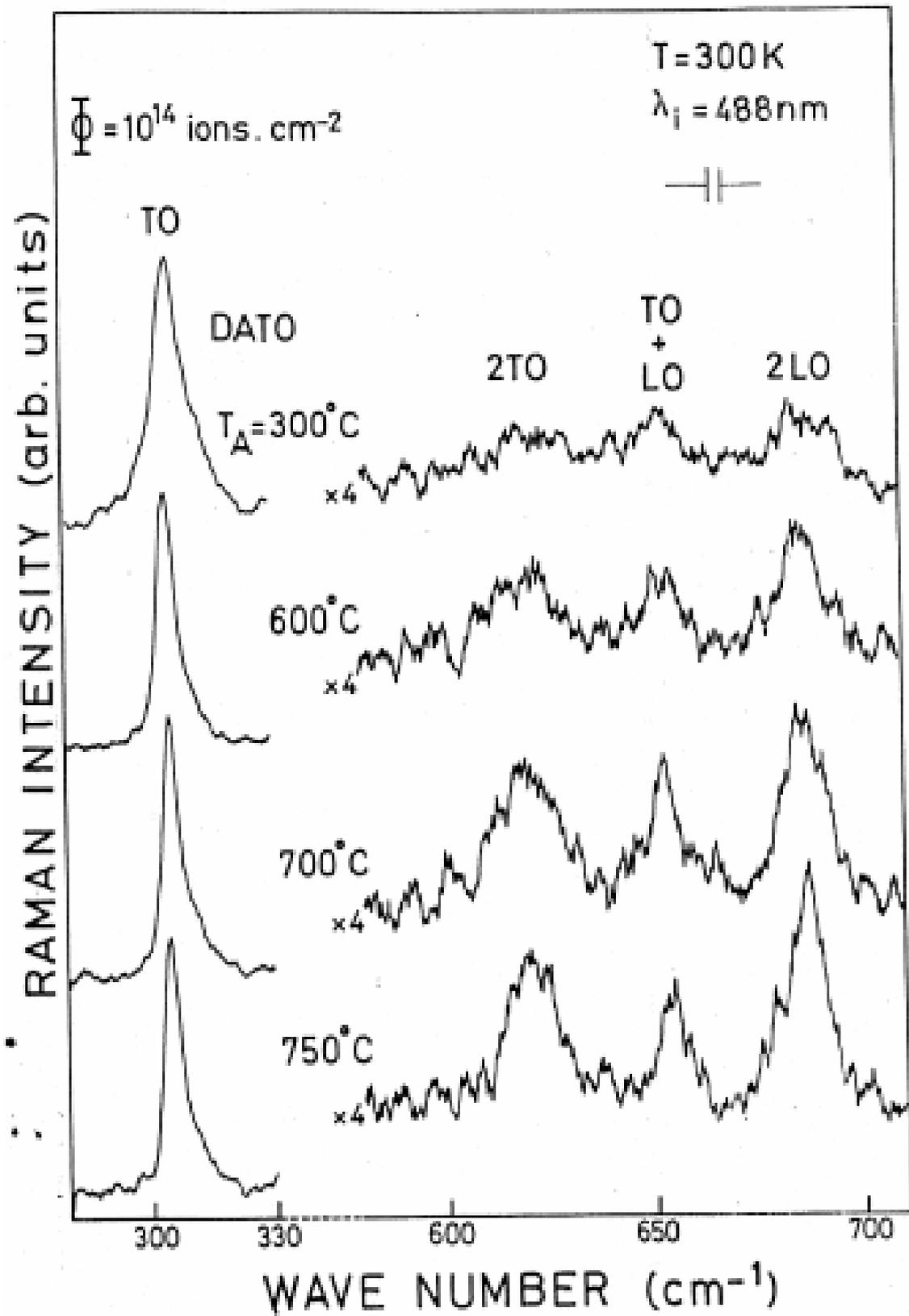


Figure III-4: Spectres de la bande optique en fonction de la temperature de recuit.

Figure III-5: Spectres du 2<sup>i</sup>ème ordre optique en fonction de la temperature de recuit

### III-4.2. Température critique de recuit

Pour préciser les mesures effectuées il a été reporté sur la figure 6 l'évolution en fonction de la température de recuit des rapports  $T(50)/I(348)$  et  $I(688)/I(306)$ , ainsi que la largeur  $\Delta 0$  pour deux doses d'implantation. Les rapports CI -dessus comparent ici aussi une structure reliée à l'ordre (LO ou 20) à une structure reliée au désordre (DATA ou DATO). Les courbes obtenues mettent en évidence deux températures critique  $T_1$  et  $T_2$  alors que au -dessous de  $T_1$  l'échantillon est dans un état relativement amorphe, lorsqu'on atteint cette température la mobilité des atomes est suffisante pour amorcer un réarrangement local. Sur tous les échantillons étudiés la structure à  $420 \text{ cm}^{-1}$  décrite précédemment disparaît à la température  $T_1$ . L'énergie thermique des atomes est alors comparable à l'énergie cédée par les implants pour des doses critiques comprises entre  $10^{12}$  et  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . A partir de la température  $T_2$  il s'établit un ordre à plus longue portée et le monocristal est progressivement reconstruit. Là encore la figure 6.c permet aussi de voir que la reconstruction complète du cristal se fait à une température d'autant plus élevée que la dose d'implantation est importante.

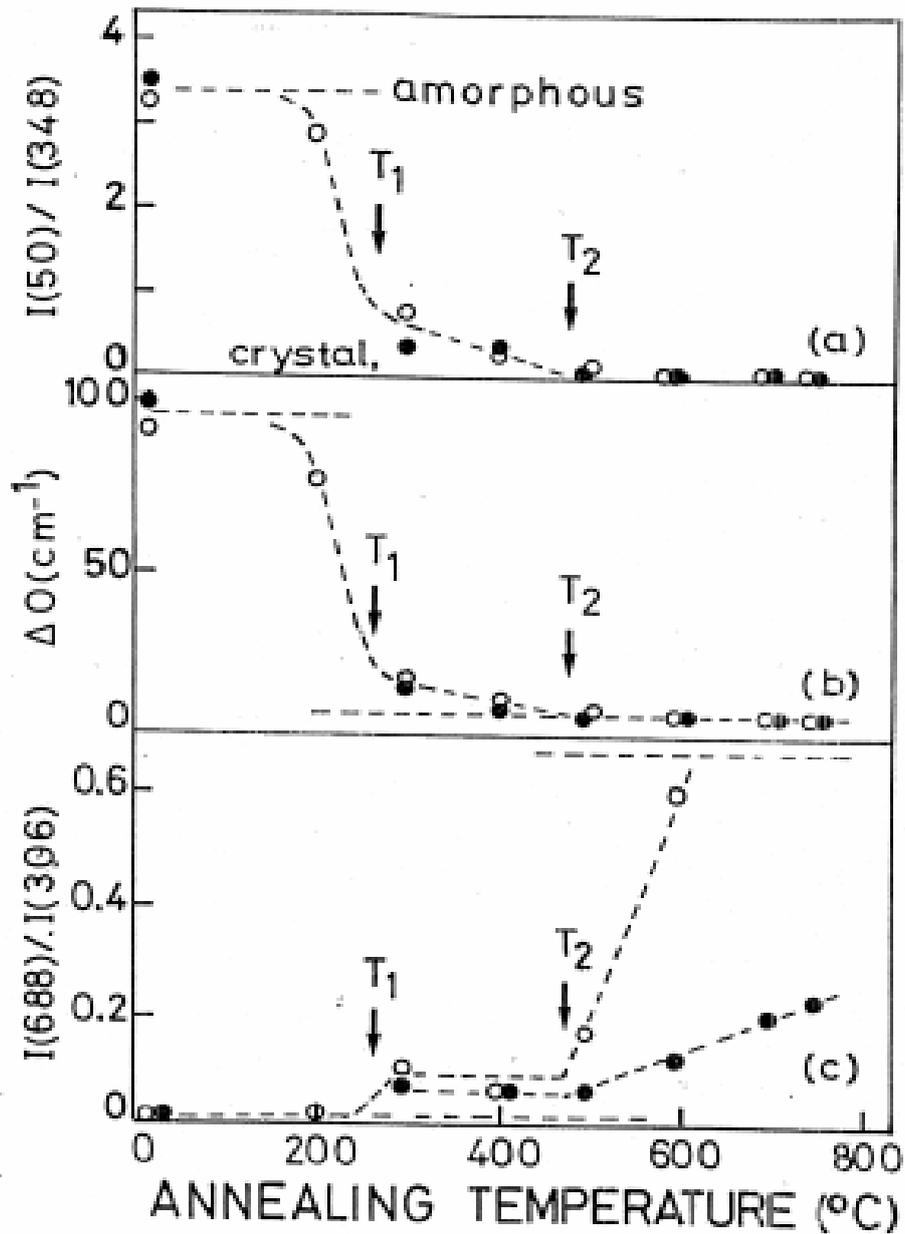


Figure III-6): a)  $I(50)/I(348)$  en fonction de la température de recuit.

b) largeur en fonction de la température de recuit.

c)  $I(688)/I(306)$  en fonction de la température de recuit.

Les ronds pleins sont dus aux échantillons implantés à  $10^{14}$  ions  $cm^{-2}$ , les vides correspondent à  $10^{13}$  ions  $cm^{-2}$

### **III-5. Conclusion**

La technique Raman se révèle donc un outil très sensible pour la détection des défauts créés dans le cristal lors du processus d'implantation et le suivi de leur disparition lors d recuit thermique. L'ensemble du spectre Raman peut être utilisé mais la diffusion induite par le désordre et celle au second ordre optique sont des sondes plus efficaces que le premier ordre optique usuellement employé.

Cette étude pourrait être prolongée par une analyse de la durée du recuit qui est sans nul doute un paramètre important dans la maîtrise de la guérison du cristal.

## **Conclusion générale**

Ce travail consiste à l'étude par spectrométrie Raman du phosphure d'indium (InP) dopé par implantation ionique.

Après une présentation de la spectrométrie Raman, la sensibilité des paramètres font que cette technique est bien adaptée à l'étude de l'évolution de désordre dans l'InP.

La signature Raman de l'évolution du désordre est la disparition progressive des pics associés aux modes de grandes longueurs d'onde et (corrélativement) une diminution de la taille des domaines monocristallins dans l'espace réel.

Cette évolution a lieu lors du processus d'implantation et l'effet inverse lors du processus de recuit.

La spectrométrie Raman permet d'estimer le flux critique d'ions implantés nécessaire à une destruction totale de réseau cristallin, elle permet également de mesurer la température de recuit conduisant à la reconstruction totale du cristal.

## Annexes

### Annexe 1 : Conversion des énergies

Les valeurs des constantes fondamentales utilisées ici sont extraites de :

Fondamental physique constants, 1986 ajustements

E .R. Cohen and News, 5,65(1987)

$C = 299792458 \text{ m.m}^{-1}$  (valeur exacte)

$h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ j. s}$ ,  $\hbar = h / 2\pi$

$e = 1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$K_B = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Les expressions de l'énergie sont :  $E = eV = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = \hbar\omega = K_B T$

	eV	$cm^{-1}$	$s^{-1}$	Rad. $s^{-1}$	K
eV	1	$e/hc$	$e/h$	$e/\hbar$	$e/k_B$
$cm^{-1}$	$hc/e$	1	$c$	$2\pi c$	$hc/k_B$
$S^{-1}$	$h/e$	$1/c$	1	$2\pi$	$h/k_B$
Rad. $s^{-1}$	$\hbar/e$	$1/2\pi c$	$1/2\pi$	1	$\hbar/k_B$
K	$k_B/e$	$K_B/hc$	$k_B/h$	$K_B/\hbar$	1

	eV	$cm^{-1}$	$s^{-1}$	Rad. $s^{-1}$	K
eV	1	8065.54	$2.418010^{14}$	$1.519310^{15}$	11604.45
$cm^{-1}$	$1.2398 \cdot 10^{-4}$	1	$2.997910^{10}$	$1.883710^{11}$	1.438769
$S^{-1}$	$4.13510^{-15}$	$3.335610^{-11}$	1	6.283185	$4.799210^{-11}$
Rad. $s^{-1}$	$6.582110^{-16}$	$5.308810^{-12}$	0.159155	1	$7.638210^{-12}$
K	$8.617410^{-5}$	0.695039	$2.083710^{10}$	$1.309210^{11}$	1



$$\text{ii). } M A_1 \exp [i(kna - \omega t)] (-\omega^2) = (B_1 \exp [i(k(n+1)a - \omega t]) + B_1 \beta \exp [i(kna - \omega t)] - 2A_1 \beta \exp [i(kna - \omega t)]) \dots \dots \dots (4)$$

$$(4) \Leftrightarrow A_1 M (-\omega^2) = \beta [B_1 \exp (ika) + B_1 - 2A_1].$$

$$\Leftrightarrow A_1 (M\omega^2 - 2\beta B_1 \exp (i\frac{ka}{2}) \cos \frac{ka}{2}) = 0 \dots \dots \dots (5)$$

La solution non triviale est pour le déterminant égal à zéro :

$$\begin{vmatrix} 2\beta \cos \frac{ka}{2} \exp(i\frac{ka}{2}) & m\omega^2 - 2\beta \\ M\omega^2 - 2\beta & 2\beta \exp(i\frac{ka}{2}) \cos \frac{ka}{2} \end{vmatrix} = 0.$$

$$-4\beta^2 \cos^2 \frac{ka}{2} + (M\omega^2 - 2\beta)(m\omega^2 - 2\beta) = 0.$$

$$mM\omega^4 - 2\beta(m+M)\omega^2 + 4\beta^2 - 4\beta^2 \cos^2 \frac{ka}{2} = 0$$

$$\omega^4 - 2\beta \frac{M+m}{Mm} \omega^2 + \frac{4\beta^2}{mM} \sin^2 \frac{ka}{2} = 0.$$

$$\omega^2 = \beta \frac{M+m}{Mm} \pm \sqrt{\frac{\beta^2 (M+m)^2}{(Mm)^2} - \frac{4\beta^2}{mM} \sin^2 \frac{ka}{2}}$$

Posons  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \Rightarrow \mu = \frac{Mm}{M+m}$

$\mu$  : Masse réduite.

$$\omega^2 = \frac{\beta}{\mu} \pm \frac{\beta}{\mu} \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{mM} \sin^2 \frac{ka}{2}} : \text{relation de dispersion.}$$

Au centre de zone de Brillouin

$$k=0, \omega^2 = 0 ; \omega = 0$$

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{\mu} \cdot \omega = \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}$$

K faible.

$$\sin \frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2}, \omega^2 = \frac{\beta}{\mu} \mp \frac{\beta}{\mu} \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{mM} \frac{(ka)^2}{4}}$$

Le développement  $(1 - x)^m = 1 - mx + \frac{m(m-1)x^2}{2!} + \dots$

$$\omega^2 = \frac{\beta}{\mu} \pm \frac{\beta}{\mu} \left(1 - \frac{\mu^2 k^2 a^2}{2Mm}\right).$$

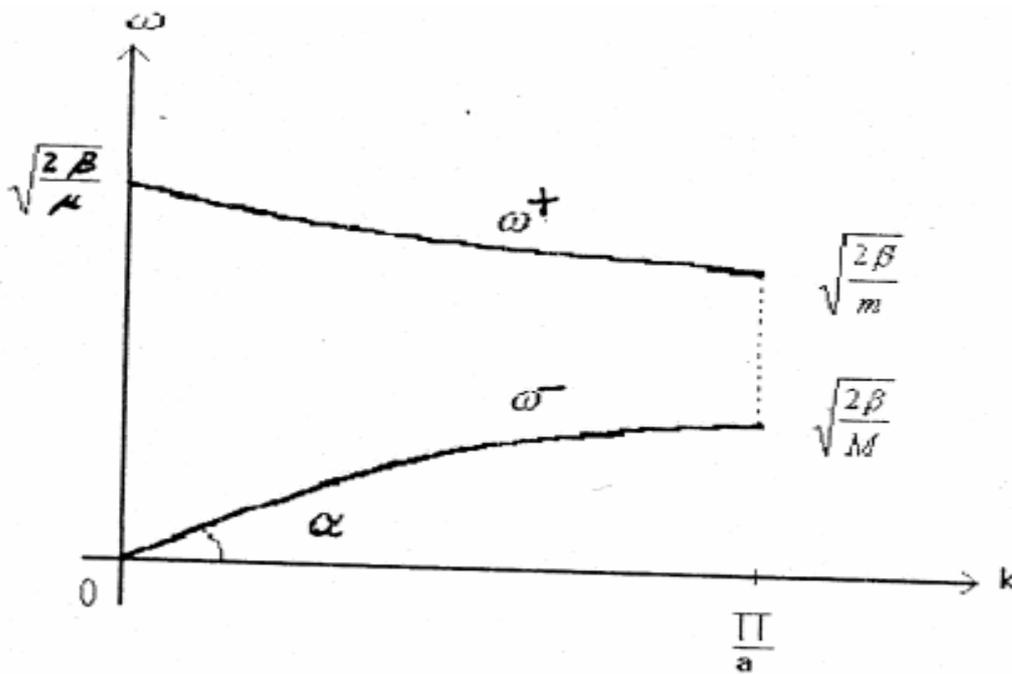
$$\omega^2 = \frac{\beta}{\mu} - \frac{\beta}{\mu} \left(1 - \frac{\mu^2 k^2 a^2}{2Mm}\right) = \beta \frac{\mu k^2 a^2}{2Mm}$$

$$\omega^2 = \frac{\beta}{2M+m} a^2 k^2 = \frac{\beta}{2(M+m)} a^2 k^2$$

$$\omega_+^2 = \frac{\beta}{\mu} + \frac{\beta}{\mu} \left(1 - \frac{\mu^2 k^2 a^2}{2Mm}\right) = \frac{2\beta}{\mu}$$

$V_s = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k=0}$  : vitesse de son dans un matériau.

En bord de zone de Brillouin.  $K = \frac{\pi}{a}$  On a :  $\omega^2 = \frac{\beta}{a} \pm \frac{\beta}{\mu} \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{mM}}$ .



Les courbes de dispersion mettant en évidence, l'existence d'un intervalle de fréquences interdites.

$$\frac{B_1}{A_1} = \frac{2\beta - M\omega^2}{2\beta \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \exp\left(i\frac{ka}{2}\right)} ; \forall k.$$

## Annexes

Au centre de zone de Brillouin.

$k=0 \Rightarrow \omega=0, \frac{B_1}{A_1}=1 \Rightarrow$  Les atomes vibrent en phase pour les branche acoustique.

Si  $m=M$ , Les atomes vont vibrent vont en opposition de phase.

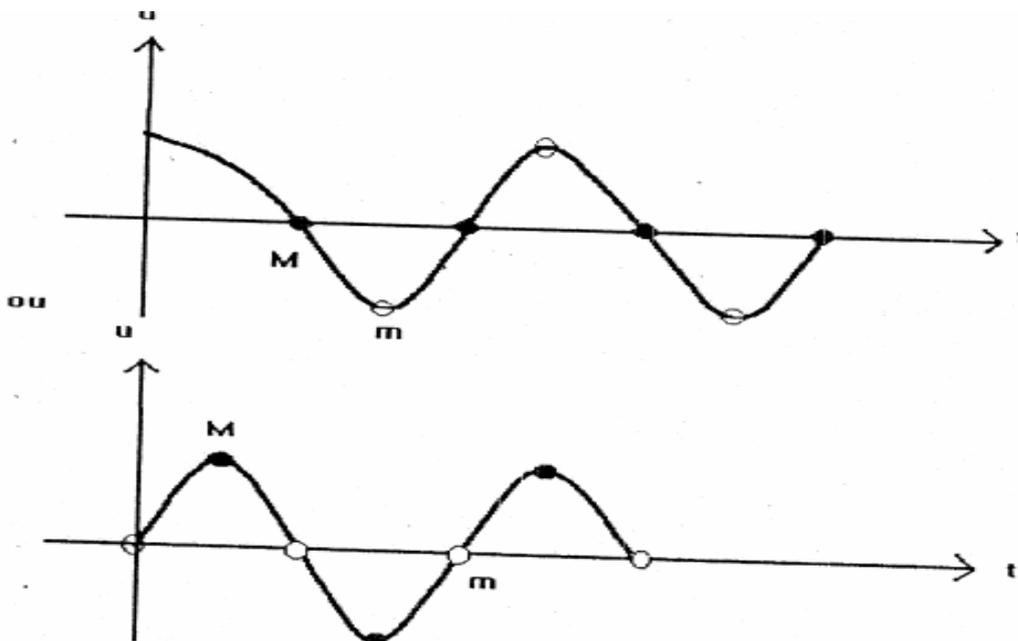
$K=0 \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{2\beta}{\mu} \frac{B_1}{A_1} - 1 - \frac{M}{\mu} - \frac{M}{m}}$  il existe un déphasage.

En bord de zone de Brillouin.

$\omega = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}$  Mode optique ;  $\lambda_1 = 0, A_1 = 0$ .

$\omega = \sqrt{\frac{2\beta}{M}}$  Mode acoustique ;  $\lambda_2 = 0, B_1 = 0$ .

Les atomes ( $M=m$ ) sont soit seuls mobiles ou immobiles comme si les deux réseaux étaient découplés.



**Annexe 3** : Données numériques du phosphure d'indium (InP : 300K)

Structure cristalline		ZINC Blende		
Nom	symbole	Unités	Valeur	
Paramètre cristallin	a	$\text{Å}$	5.869	
Masse molaire	M	g.mole-1		
Masse volumique	$\rho$	$\text{g.cm}^{-3}$	4.81	
Nombre atomes par unité de volume	N	$\text{cm}^{-3}$	$3.96 \times 10^{22}$	
Hauteur de la Bande interdite	$E_g$	eV	1.34	
Densité effective d'états dans la BdC	$N_c$	$\text{cm}^{-3}$	$5.7 \times 10^{17}$	
Densité effective d'états dans la BdV	$N_v$	$\text{cm}^{-3}$	$1.1 \times 10^{19}$	
Mobilité des électrons	$\mu_n$	$\text{cm}^2.V^{-1} .S^{-1}$	$5.4 \times 10^3$	
Mobilité des trous	$\mu_p$	$\text{cm}^2.V^{-1} .S^{-1}$	$1.3 \times 10^2$	
Vitesse de saturation des électrons	$v_{sn}$	$\text{cm.s}^{-1}$	$0.92 \times 10^5$	
Vitesse de saturation des trous	$v_{sp}$	$\text{cm.s}^{-1}$		
Constante diélectrique relative	$\epsilon_r$		12.5	
Champ de claquage	$E_{av}$	$\text{kV.cm}^{-1}$	$5 \times 10^2$	
Affinité électronique	$\chi_s$	eV	4.38	
Coefficient de dilatation thermique	$\alpha_i$	$K^{-1}$	$4.6 \times 10^{-6}$	
Chaleur spécifique	C	$\text{J.g}^{-1} .k^{-1}$	0.31	
Conductivité thermique	$\lambda$	$\text{W.cm}^{-1} .k^{-1} .$	0.68	
Température de fusion	$T_f$	$^\circ \text{C}$	1060	

## **Références**

- 1) Spectroscopie Electronique : Notions de base et fondamentales Xavier Mercier Journées du réseau Plasmas Froids du CNRS, 9 au 12 octobre 2012, France.
- 2) Dominique Bertrand et Eric Dufour. La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Europe midio duplication S.A, Avril 2000.
- 3) O. Benali-Baitich et A.Boucekkine, problèmes de spectroscopie moléculaire, Office des publications universitaires, Alger,2006, Algerie.
- 4) S. Zaydoun .Cours de spectroscopie. Université Mohammed V, Maroc.
- 5) Victor Le Nader, (2010), “Approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman
- 6) P. Hendra, C. Jones y G. Warnes, FT Raman Spectroscopy: Instrumentation and Chemical Applications, Prentice-Hall (1991).
- 7) J. Cazaux: Initiation á la physique du solide. Edition Masson 1996.
- 8) M.BROUSSEAU: Physique du Solide (Propriétés électroniques) Edition Masson 1992.
- 9) Techniques Spectrométriques collection Ecole des Mines de Saint Etienne, France.
- 10) Y. Boulanger Spectroscopie vibrationnelle. Département de radiologie. CH.U. Montréal.2003 Canada.
- 11) J.L. Wangh, G.Dolling, Phys. Rev 132,2410(1963).
- 12) G. Landa; Thèse Doctorat d'état-1990 UP.S Toulouse III, France.
- 13) N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E.Wiberly, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3a ed. Academic Press (1990).

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude du désordre induit par implantation ionique dans le phosphore d'indium (InP).

La technique utilisée est la spectrométrie Raman qui s'avère bien adaptée pour ce genre d'étude à travers la sensibilité de ses paramètres.

Cette étude a permis de déterminer le flux critique d'ions implantés pour la destruction totale du réseau (phénomène d'amorphisation) et d'estimer également la température de recuit pour la guérison du matériau.

## Abstract

The aim of this work is the study of ion implant induced disorder in indium phosphorus (InP).

The technique used is the Raman spectrometry, which is well adapted for this study through the sensitivity of its parameters.

This study has among de determines the critical flow of implanted ions for total destruction of the network (amorphization phenomenon) and estimate the annelling temperature for materials.

## المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة اختلال الناجم عن غرس الأيونات في فوسفير الإنديوم (InP) التقنية المستخدمة هي مقياس رامن الطيفي الذي ثبت أنه مناسب تمامًا لهذا النوع من الدراسة من خلال حساسية (المقادير المقاسة).

من بين هذه الدراسة تحديد التدفق الحرج للأيونات المزروعة للتدمير الكلي للشبكة (ظاهرة لا بلوري) وأيضًا لتقدير درجة حرارة من أجل التئام المادة.