



**HAL**  
open science

# Étude Raman de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ cubique ( $x \leq 0.3$ ) dans le cadre du schéma de percolation : Phonons, phonon-polaritons, haute pression

Mohamad Baker Shoker

► **To cite this version:**

Mohamad Baker Shoker. Étude Raman de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  cubique ( $x \leq 0.3$ ) dans le cadre du schéma de percolation : Phonons, phonon-polaritons, haute pression. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0207 . tel-03229703

**HAL Id: tel-03229703**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03229703>**

Submitted on 19 May 2021

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

C2MP



IUT Metz



## Thèse

Présentée par

**Mohamad Baker SHOKER**

Pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine.**

**Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelles des Milieux Complexes  
(LCP-A2MC)**

**Ecole Doctorale C2MP**

**Spécialité : Physique de la matière condensée**

**Etude Raman de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  cubique ( $x \leq 0.3$ ) dans le cadre du  
schéma de percolation : Phonons, phonon-polaritons, haute  
pression**

<b>M. de Sousa Meneses Domingos</b>	PR Université d'Orléans	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Shukla Abhay</b>	PR Sorbonne Université	<b>Rapporteur</b>
<b>M. Bardeau Jean-François</b>	DR Le Mans Université	<b>Examineur</b>
<b>Mme Kokanyan Ninel</b>	MCF CentraleSupélec	<b>Examineur</b>
<b>M. Pagès Olivier</b>	PR Université de Lorraine	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. Postnikov Andrei V.</b>	PR Université de Lorraine	<b>Co-directeur de thèse</b>



# REMERCIEMENTS

A de nombreux égards, le travail de recherche rapporté dans ce mémoire est collectif, et a fait appel à de multiples expertises :

Extérieures à mon équipe d'accueil

- Haute Pression / Mesures Raman (sur site) et de diffraction de rayons X (ligne Psyché, Synchrotron SOLEIL) réalisées en collaboration avec **Alain Polian** (IMPMC, Sorbonne Université)
- Diffraction X sous pression : Mesures réalisées en collaboration avec **Jean-Paul Itié** (ligne Psyché, synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette)
- Croissance de monocristaux par la méthode Bridgman : réalisée par **Karol Strzalkowski & Franciszek Firszt** (Institute of Physics, University of Toruń, Poland)
- Calculs *ab initio* de spectres Raman sous pression : réalisés par **Vitor J.B. Torres** (Departamento de Fisica, Universidade de Aveiro, Portugal)
- Mesures d'indice de réfraction par ellipsométrie spectroscopique : réalisées par **Aotmane EnNaciri, Yann Battie & Laurent Broch** (Plateforme Ellipsométrie, LCP-A2MC)
- Résonance magnétique nucléaire à l'état solide au seuil  $^{77}\text{Se}$ : mesures réalisées par **Gwendal Kervern & Carole Gardiennet** (CRM2, Université de Lorraine)
- Raman haute pression sur poudres : mesures réalisées par **Mala N. Rao & Rekha Rao** (ZnCdSe, Bhabha Atomic Research Center, Mumbai, India) **Gopal K. Prdahan & Chandrabhas Narayana** (ZnBeSe, Jawahralal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India)
- Préparation d'échantillons : polissage / clivage / orientation cristalline réalisés par **Alain Maillard** (LMOPS, Université de Lorraine)

Locales

- Réplique macroscopique – *circa* 1 m<sup>3</sup> – d'une supercellule zincblende/wurtzite (11×11×11) – (conception O. Pagès) : réalisée par **José Lopez** (responsable de l'atelier mécanique ICPM)
- Maintenance de l'équipement Raman et de l'enclume diamant haute pression, et formation à leur utilisation: réalisées par **Pascal Franchetti** (en charge du parc expérimental Raman)



## RESUME –

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  est spécial dans la classification admise des spectres Raman des cristaux mixtes semiconducteurs  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  basée sur les modèles historiques MREI (1-liaison→2-mode) et à clusters (1-liaison→4-mode) décrivant un cristal mixte en termes de continuum uniforme à l'échelle *macroscopique* selon l'approximation du cristal virtuel (ACV) : il est représentatif du comportement rare 2-liaison→1-mode, vu comme un sous-cas MREI ultimement compact. Cependant, de récentes mesures d'absorption infrarouge révèlent une structure fine, ce qui motive une étude approfondie.

Ce travail concerne une étude Raman centrée sur les modes transverses optiques (TO) de cristaux  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  massifs de structure zincblende ( $x \leq 0.3$ ) couvrant à la fois les régimes phonon et phonon-polariton, détectés par diffusion Raman en-arrière et en-avant, respectivement. Un “cadrage” *ab initio* du régime phonon sous-jacent aux phonon-polaritons est obtenu à composition intermédiaire ( $x=0.5, 0.3$ ) et dans les limites (Zn,Cd)-diluées ( $x \sim 0,1$ ; à l'aide de motifs d'impuretés prototypes) à l'aide de grandes supercellules (64 – 216 atomes), avec une attention particulière aux intensités Raman et aux fréquences de vibration, respectivement. Les résultats Raman/*ab initio* convergent vers un comportement à trois-mode [ $1 \times (\text{Cd} - \text{Se}), 2 \times (\text{Zn} - \text{Se})$ ] pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  au-delà des modèles historiques. Ce comportement trouve une explication naturelle dans le cadre de notre modèle à comportement générique 1-liaison→2-mode dit “de percolation”, basé sur une description d'un cristal mixte  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  à l'échelle *mésoscopique* en termes de composite de type-AC/BC.

Généralement, vue sous l'angle du modèle de percolation, la diffusion Raman ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude des cristaux mixtes et laisse espérer la résolution de certaines questions sensibles relatives aux “alliages”. L'une d'entre elles concerne la nature de la substitution atomique, à savoir si celle-ci est idéalement aléatoire ou non. Une autre est d'élucider comment les systèmes complexes sur-réseau engagent localement leur transition de phase structurale induite sous pression. Ces deux questions sont abordées en parallèle dans ce mémoire, avec  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  comme étude de cas.

Une tendance à la séparation de phase, interprétée comme un signe avant-coureur de la transition structurale zincblende/wurtzite ( $x \sim 0.3$ ) à pression ambiante, est diagnostiquée sur la base du partage déconcertant de la force d'oscillateur Zn-Se disponible entre les deux sous-modes

du doublet de percolation correspondant. La déviation par rapport au cas aléatoire est estimée en élaborant une version zincblende du modèle de percolation équipée d'un paramètre d'ordre pertinent  $\kappa$ . Le modèle reflète une sensibilité de la vibration Zn-Se à son environnement local (de type ZnSe ou CdSe) à l'échelle des seconds voisins, calcul *ab initio* à l'appui des spectres Raman de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  dans leur dépendance à  $\kappa$  (ajusté par recuit simulé).

Par ailleurs, le comportement générique 1-liaison→2-mode des cristaux mixtes  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  est utilisé en tant que “mésoscope” sensible pour explorer comment divers cristaux mixtes à base de ZnSe engagent leur transition de phase sous pression (vers rock salt) à l'échelle sub-macroscopique – avec un focus sur  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ . Le doublet de percolation, qui distingue entre les vibrations d'une liaison donnée en environnement-AC ou -BC, est réactif sous pression : il s'ouvre ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ) ou se ferme ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ), selon le “taux” de durcissement relatif des deux environnements en question sous pression. Il en résulte une partition des cristaux mixtes semiconducteurs usuels II-VI et III-V.

Le cas de la “fermeture”, qui voit le système se stabiliser *ante* transition à son “point phonon exceptionnel” correspondant à un découplage virtuel des deux sous-oscillateurs mécaniques formant le doublet Raman de percolation, présente un intérêt particulier. A cette limite, les liaisons courtes (prises minoritaires) self-connectées gèlent en squelette rigide le long de la chaîne. Cela révèle une capacité intrinsèque des alliages à réduire la conductivité thermique.

ABSTRACT – 

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  is special in the classification of the Raman spectra of the  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  semiconductor mixed crystals based on the historical MREI (1-bond $\rightarrow$ 2-mode) and cluster (1-bond $\rightarrow$ 4-mode) models that view a mixed crystal in terms of a uniform continuum at the *macroscopic* scale along the virtual crystal approximation (VCA) : it is representative of the rare 2-bond $\rightarrow$ 1-mode behavior, explained as an ultimately compact MREI sub-case. However, recent infrared absorption measurements reveal a phonon fine structure, motivating a deeper study.

Additional information is gained in this work by performing a polarization-dependent pure transverse-optic (TO) Raman study of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  single crystals with zincblende (cubic) structure ( $x \leq 0.3$ ) covering both the phonon and phonon-polariton regimes of the TO modes, using suitable backward and near-forward scattering geometries, respectively. *Ab initio* insight into the native phonon regime of the phonon-polaritons is obtained at intermediate composition ( $x=0.5, 0.3$ ) and at the (Cd,Zn)-dilute limits ( $x\sim 0,1$ ; using prototype impurity motifs) using large disordered supercells (64 – 216 atoms), with special attention to the Raman intensities and the phonon frequencies. The experimental (Raman) and *ab initio* results converge onto a three-phonon [ $1 \times (\text{Cd} - \text{Se}), 2 \times (\text{Zn} - \text{Se})$ ] pattern for  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  falling out of the scope of the MREI and cluster schemes. This is naturally explained within our generic 1-bond $\rightarrow$ 2-mode percolation model based on a description of a  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  mixed crystal at the *mesoscopic* scale in terms of a AC/BC-like composite.

Generally, seen from the angle of the percolation model, Raman scattering breaks new ground for studying mixed crystals and gives grounds for hope to solve certain critical issues behind alloying. One refers to the nature of the  $\text{A}\leftrightarrow\text{B}$  atom substitution, as to whether this is random or not. Another one, is to elucidate how lattice-supported complex media engage their pressure-induced structural transition at the local scale. The two issues are presently addressed, using  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  as a case study.

A pronounced trend towards local clustering in our  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  crystals is diagnosed in view of the disconcerting interplay between the oscillator strengths of the two Zn-Se Raman modes, presumably an early sign of the composition-induced zincblende $\leftrightarrow$ wurtzite structural transition ( $x\sim 0.3$ ). The deviation from the ideal Zn $\leftrightarrow$ Cd random substitution is estimated by working out a zincblende-version of the percolation model equipped with a relevant order parameter  $\kappa$ . The model

is based on a sensitivity of the Zn-Se vibration to its local environment at the second-neighbor scale, independently supported by *ab initio* calculation of the Raman spectra in their dependence on  $\kappa$  (adjusted by simulated annealing).

Besides, the generic 1-bond $\rightarrow$ 2-mode percolation-type Raman signal is exploited as a sensitive “mesoscope” to explore how various ZnSe-based systems engage their pressure-induced structural transition (to rock-salt) at the sub-macroscopic scale – with a focus on  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ . The Raman doublet, that distinguishes between the AC- and BC-like environments of the short bond, is reactive to pressure: either it closes ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ) or it opens ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ), depending on the hardening rates of the two environments under pressure. A partition of II-VI and III-V mixed crystals is accordingly outlined.

Of special interest is the “closure” case, in which the system resonantly stabilizes *ante* transition at its “exceptional point” corresponding to a virtual decoupling, by overdamping, of the two oscillators forming the Raman doublet. At this limit, the chain-connected bonds of the short species (taken as the minor one) freeze along the chain into a rigid backbone. This reveals an intrinsic capacity behind alloying to reduce the thermal conductivity.

## Table de Matière

<b>I</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>Chapitre 1 .....</b>	<b>7</b>
	<b>Matériaux et Diffusion Raman .....</b>	<b>7</b>
II.1	Introduction .....	8
II.2	Cristal pur .....	9
II.2.A	Composés purs .....	9
A.1	Les éléments .....	9
A.2	Structure cristalline .....	9
A.3	Liaison chimique .....	11
II.2.B	Vibrations de réseau .....	12
II.2.C	Diffusion Raman-expérience et théorie .....	13
C.1	Diffusion Raman -expérience .....	13
C.2	Géométrie de diffusion .....	14
C.3	Règles de sélection Raman .....	16
C.4	Courbes de dispersion de phonons .....	22
II.2.D	Modes optiques au voisinage de $\Gamma$ .....	24
D.1	Etude des modes optiques au voisinage de $\Gamma$ : concept de phonon-polariton .....	26
D.2	Equations de Maxwell .....	26
D.3	Aspect mécanique : traitement du champ local .....	28
D.4	Approche de Lorentz .....	29
D.5	Charge effective – constante de force effective .....	32
D.6	Aspects électrique et mécanique combinés : Mode phonon-polariton .....	33
D.7	Diffusion Raman (Barker et Loundon, 1972) .....	35
D.8	Section efficace Raman (TO, LO) .....	38
D.9	Théorème de fluctuation-dissipation .....	39

II.3	Cristaux mixtes.....	42
II.3.A	Propriétés structurales et électroniques.....	42
II.3.B	Spectres de vibration (diffusion Raman) .....	44
II.3.C	Cristaux mixtes présumés aléatoires : Modèle MREI.....	48
II.3.D	Cristaux mixtes présumés non aléatoires : le modèle à cluster .....	54
II.3.E	Le modèle de percolation .....	63
E.1	$x = xc$ : la région minoritaire est un fractal pur .....	67
E.2	$x < xc$ : Régime pseudo-fractal pour les amas finis .....	68
E.3	$x > xc$ : Régime normal-notion de sous-alliage pour le continuum de type BeSe.....	69
II.3.F	Phonon-Polariton des critaux mixtes : Approche comparée MREI vs. Percolation.....	72
<b>III</b>	<b>Chapitre 2 .....</b>	<b>76</b>
	<b>Comportement multi-phonon (de type percolation) et ségrégation locale au sein du cristal mixte <math>Cd_xZn_{1-x}Se</math> de structure zincblende (<math>x \leq 0.3</math>) : Diffusion Raman et calculs <i>ab-initio</i> .....</b>	<b>76</b>
III.1	Introduction :.....	77
III.2	Échantillon, Expérience, et calculs <i>ab initio</i> .....	83
III.2.A	Cristaux mixtes : propriétés structurelles et optiques.....	83
III.2.B	Mesures Raman par diffusion en-arrière/en-avant .....	87
III.2.C	Calculs <i>ab initio</i> : Codes Siesta et AIMPRO.....	91
III.3	Comportement phonon de type percolation pour $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c : Le point de vue <i>ab initio</i> .....	93
III.3.A	<i>ab initio</i> : Fréquences TO limites ( $x \sim 0.1$ ) – code Siesta.....	94
III.3.B	Spectre Raman (TO) <i>ab-initio</i> du cristal aléatoire ( $x \sim 0.5$ ) - Code AIMPRO	96
III.3.C	Spectre Raman (TO,LO) de $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c basés sur l'apport <i>ab initio</i> .....	98
III.4	Etude Raman expérimentale à caractère TO-pur de $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c .....	99

III.4.A Analyse de symétrie du mode $TO_{Zn-Se}^{Zn}$ central/dominant: Diffusion Raman en géométrie de rétrodiffusion .....	100
III.4.B Etude phonon-polariton relative au mode $TO_{Cd-Se}$ : Diffusion Raman en-avant .....	102
III.4.C Le mode supérieur/mineur $TO_{Zn-Se}^{Cd}$ : modèle de percolation équipé du paramètre d'ordre $\kappa$ .....	109
C.1 Fractions d'oscillateurs - 1D vs. $\kappa$ .....	110
C.2 Spectres Raman de $Cd_xZn_{1-x}Se$ dans leur dépendance à $\kappa$ .....	113
III.5 Conclusion.....	117
<b>IV Chapitre 3 .....</b>	<b>119</b>
<b>Etude Raman sous pression du cristal mixte <math>Cd_xZn_{1-x}Se</math>.....</b>	<b>119</b>
IV.1 Introduction .....	120
IV.2 Echantillons et méthodes - expériences & calculs <i>ab initio</i> .....	124
IV.2.A Echantillons .....	124
IV.2.B Méthodes.....	125
B.1 Résonance magnétique nucléaire.....	125
B.2 Aspects statistiques liés à la percolation.....	127
B.3 Diffraction de rayons X sous pression .....	129
B.4 Calcul <i>ab initio</i> de spectres Raman sous pression.....	130
B.5 Diffusion Raman sous pression .....	130
IV.3 $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ .....	135
IV.3.A Structure & Mésostructure .....	135
A.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide : étude du clustering à l'échelle microscopique .....	135
A.2 Etude statistique : percolation vs. clustering.....	139
IV.3.B Structure vs. Pression .....	141
IV.3.C Diffusion Raman sous pression .....	146

C.1 Modes phonon-polaritons .....	149
C.2 Modes LO (et TO) .....	155
C.3 Conclusion – Mécanisme d’ouverture/fermeture du doublet de percolation sous pression.....	157
IV.4 $Zn_{1-x}Be_xSe$ .....	158
IV.4.A Le doublet Raman Be-Se de $Zn_{-0.5}Be_{-0.5}Se$ vu en tant que système d’oscillateurs harmoniques-1D amortis – Modèle de Dolfo et Vigué .....	161
A.1 Fréquences couplées (TO,LO) vs. Amortissement .....	163
A.2 Le point exceptionnel : pivot entre les régimes sous- et sur-amortis.....	167
IV.4.B Le doublet Raman Be-Se de $Zn_{-0.5}Be_{-0.5}Se$ : Etude Raman sous pression ..	172
B.1 Pression ambiante – Aperçu combiné (TO,LO) sur le couplage mécanique ( $\kappa'$ ).....	172
B.2 Dépendance en pression des fréquences Raman (TO,LO) des modes Be-Se.	177
B.3 Expérience vs. Théorie – Discussion .....	181
IV.5 Conclusion.....	184
<b>V Conclusion .....</b>	<b>187</b>
<b>VI Références.....</b>	<b>190</b>

# I Introduction

Les cristaux mixtes semiconducteurs  $A_{1-x}B_xC$  de structure zincblende [1] constituent des systèmes « école » pour l'étude expérimentale du désordre chimique/physique résultant de la substitution atomique  $A \leftrightarrow B$ , relevant elle-même de la théorie de la percolation de site [2–4]. Dans ces systèmes les sous-réseaux invariant, *i.e.*, de type C, et de substitution, *i.e.*, de type (A,B), s'intercalent au travers de la réalisation d'une liaison chimique à caractère tétraédrique, pour donner lieu *in fine* à deux liaisons chimiques (A-C et B-C) se combinant au sein d'une structure cristalline de symétrie maximale (cubique). L'ensemble aboutit au plus « simple » des systèmes désordonnés/complexes de liaisons chimiques que l'on puisse imaginer à trois-dimensions (3D), comparable à un objet idéal, qui peut être testé expérimentalement et confronté à des modèles poussés à l'échelle des constituants ultimes de la matière, c'est-à-dire des atomes. La « simplicité » de ces systèmes donne bon espoir de pouvoir résoudre certaines questions clés liées aux cristaux mixtes.

- (i) La première d'entre elles concerne la nature de la substitution atomique  $A \leftrightarrow B$  [5], à savoir si celle-ci est idéalement aléatoire, ou, au contraire, le résultat d'une tendance à l'agrégation des substituants de même espèce (clustering) ou à leur dispersion au sein de l'autre espèce (anticlustering).
- (ii) Une autre question majeure est d'élucider de quelle manière les systèmes complexes/désordonnés sur réseau engagent leur transition structurale induite sous pression à l'échelle locale, la question faisant déjà débat pour les systèmes purs/organisés [6].

Pour pouvoir « s'attaquer » à ces questions de façon expérimentale, il ne suffit pas d'avoir un système pertinent – comme discuté ci-dessus ; il faut encore pouvoir disposer d'une sonde locale, telle que la constante de force de la liaison chimique, mesurable à l'échelle du laboratoire par diffusion inélastique de la lumière visible, ou diffusion Raman.

Les modèles historiques utilisés pour la discussion des spectres Raman des cristaux mixtes semiconducteurs de structure zincblende, à savoir le modèle MREI (modified-random-element-isodisplacement) mis au point par Chang & Mitra [7] ainsi que le modèle contemporain développé par Verleur & Barkeur dit « à clusters » – dont les contenus sont résumés dans la Ref. [8] – ne

s'avèrent pas pertinents pour aborder les questions (i) et (ii), pour des raisons qui ont été discutées en détail ailleurs [9] par mon équipe d'accueil. En bref, Le modèle MREI, est « aveugle » à l'environnement local des liaisons, par construction. Quant au modèle « à clusters », s'il est effectivement sensible à l'environnement local il souffre d'un biais de conception qui conduit à une vision erronée de la nature de la substitution atomique. En outre, les deux modèles sont basés sur l'approximation du cristal virtuel (ACV) selon laquelle chacun des substituants A et B se voit remplacé par un atome virtuel  $A_{1-x}B_x$  à propriétés physiques moyennées sur celles de A et B en fonction de la composition x. Ce faisant, l'ACV restaure artificiellement un ordre chimique/structural parfait, ce qui conduit à décrire un cristal mixte semiconducteur  $A_{1-x}B_xC$  à l'échelle macroscopique en termes d'un pseudo composé binaire  $(A_{1-x}B_x)C$ . D'une certaine manière, cela revient à dénier l'essence de la substitution atomique, en laissant l'impression que les cristaux mixtes semiconducteurs sont sauvés du désordre, et, de ce fait, « spéciaux » parmi les milieux complexes.

Au cours des deux dernières décennies, mon équipe d'accueil s'est attachée à introduire un modèle alternatif dit « de percolation » dans lequel un cristal mixte semiconducteur ternaire  $A_{1-x}B_xC$  de structure zincblende se voit décrit à l'échelle mésoscopique en termes d'un composite de type-AC/BC. Une liaison chimique donnée vibre à des fréquences différentes dans les régions de type-AC et -BC ce qui conduit à un signal Raman générique à caractère bimodal par liaison (1-bond→2-mode). Le comportement à 2-mode s'avère particulièrement clair pour la liaison courte (disons B-C, par exemple) habituellement formée du substituant à plus faible rayon de covalence. En tant que telle, la liaison courte dispose de plus de « liberté » pour se déformer que la liaison longue, et donc est celle qui accommode majoritairement la contrainte locale résultant du contraste entre les propriétés physiques (longueur, rigidité) des liaisons A-C et B-C. Cela produit un changement significatif de la constante de force de la liaison chimique (B-C) d'un site à l'autre du cristal selon que l'environnement est de type-AC ou -BC, avec effet concomitant sur la fréquence Raman, diversifiée en rapport.

Tout comme ses prédécesseurs MREI et « à clusters », le modèle de percolation est un modèle phénoménologique dans lequel la dynamique de réseau se trouve décrite dans le cadre d'un paradigme à une-dimension (1D). Cela se justifie du fait que la diffusion Raman est une technique optique, et, qu'en tant que telle, elle ne peut détecter que des vibrations de réseau de grande longueur d'onde ( $\lambda \rightarrow \infty, q=2\pi\lambda^{-1} \rightarrow 0$ ) [10]. A cette échelle l'information se trouve moyennée

sur plusieurs cellules unités du cristal si bien qu'il n'y a pas lieu de s'intéresser à la localisation d'un atome particulier au sein du cristal réel défini à 3D. Par souci de conformité, les environnements de type-AC et -BC d'une liaison donnée sont de même décrits à 1D, ce qui, pour la liaison courte du moins (B-C) revient à distinguer entre liaisons isolées (dispersées au sein de la région de type-AC) et self-connectées (formant la région de type-BC). En fait, une singularité est attendue pour la fréquence Raman ( $\omega$ ) au passage du seuil de percolation d'une liaison chimique – faisant écho à une anomalie universelle détectée pour la longueur de liaison [11] , *i.e.*, ~19 at.% dans la structure zincblende, à laquelle composition critique la self-connection devient subitement infinie, un pur effet statistique de la substitution atomique  $A \leftrightarrow B$  aléatoire [1]. Plus généralement dans le modèle de percolation les environnements des liaisons chimiques sont définis jusqu'aux second-voisins au plus. Cela rejoint une notion essentielle qui se dégage du modèle des liaisons chargées (bond charge model) utilisé pour décrire la dispersion des phonons des composés semiconducteurs purs (tels que AC et BC) de structure diamant et zincblende selon laquelle les phonons sont le résultat à la base d'interactions à courte portée [12,13].

Ces dernières années le modèle de percolation a été appliqué avec succès par mon équipe d'accueil à différents cristaux mixtes semiconducteurs de structures zincblende (cubique), diamant (cubique) et wurtzite (hexagonal), ce qui suggère son caractère universel [8,14]. Apparemment, seules les spectroscopies de vibrations résolues en longueur d'onde, comme les techniques optiques ( $\lambda \rightarrow \infty$ ) –la diffusion Raman et l'absorption infrarouge – ainsi que la diffusion inélastique de neutrons (opérant à travers l'intégralité de la zone de Brillouin [15]) sont sensibles à l'environnement local d'une liaison tel qu'il est défini au travers du modèle de percolation. Bien qu'elle offre une vue d'ensemble de la dynamique de réseau moyennée sur l'ensemble des longueurs d'ondes en une seule « prise », la mesure avancée en fonction de la température de la structure fine étendue d'absorption des rayons X (temperature-dependent EXAFS measurements) n'est pas fructueuse de ce point de vue [16,17].

Vue sous l'angle du modèle de percolation, la diffusion Raman ouvre des perspectives nouvelles pour l'étude des cristaux mixtes, en permettant notamment d'aborder les questions (i) et (ii) soulevées au début de cette introduction sur une base expérimentale. Des travaux prospectifs ont d'ores et déjà été menés dans ce sens au sein de mon équipe d'accueil – comme indiqué ci-dessous, mais demeureraient inaboutis ou incompris au moment où a débuté mon travail de thèse.

Dans le cadre de la thèse de doctorat réalisée par Mme J. Souhabi (2010), il a été possible de formaliser une version du modèle de percolation pour le cristal mixte leader de la colonne IV du tableau périodique de structure diamant [18], *i.e.*,  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ . Cette version « diamant » du modèle de percolation a été élaborée sur la base de données expérimentales et théoriques existant dans la littérature. Un paramètre d'ordre a pu être introduit dans le cadre de la thèse de doctorat à suivre de M. R. Hajj Hussein (2014) pour étudier, de façon purement théorique, l'effet de la nature de la substitution atomique  $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Si}$  sur les spectres Raman de  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  [19,20] selon que celle-ci est aléatoire ou due à une tendance au clustering/anticlustering, calculs *ab initio* à l'appui. Cela a posé les jalons pour engager une étude combinée expérience/théorie de la nature de la substitution atomique au sein de cristaux mixtes de structure zincblende au travers de leurs spectres Raman. Cela constitue l'un des objectifs de mon travail de thèse, en rapport avec la problématique (i) ci-avant.

La problématique (ii) a également été abordée dans le cadre de la thèse de M. R. Hajj Hussein au travers de l'étude du comportement Raman sous pression du cristal mixte  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$  [21]. Ce système a constitué un point de départ naturel car son comportement Raman de percolation à trois-mode  $\{1 \times (\text{Zn} - \text{Se}), 2 \times (\text{Be} - \text{Se})\}$  est exceptionnellement bien résolu. Cela tient au fort contraste existant entre les propriétés physiques des liaisons Zn-Se et Be-Se (cf. **Chap. 1**). De fait, le doublet Raman de percolation relatif à la liaison courte Be-Se est apparu réactif sous pression, pour mener à une fermeture du doublet. En première analyse [21] cette fermeture a été attribuée au fort contraste existant entre les transitions de phase structurales des parents ZnSe (vers la phase rock-salt [22], à la pression critique  $P_{\text{ZnSe}} \sim 13$  GPa) et BeSe (vers la structure NiAs [22], à  $P_{\text{BeSe}} \sim 56$  GPa). Cependant cette explication a été invalidée au cours des travaux ultérieurement menés par M. R. Hajj Hussein, qui ont montré que la fermeture du doublet Raman de percolation (relatif à la liaison Zn-S dans ce cas) persiste sous pression avec le système mixte  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$  [23] alors que le contraste entre les transitions de phase structurales des parents a disparu (ZnS transite vers la phase rock-salt [22] at  $\sim 13$  GPa, comme ZnSe). Depuis lors, les effets observés sur les spectres Raman enregistrés sous pression avec  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$  [21] et  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$  [23] demeurent incompris. Le deuxième objectif de mon travail de thèse est précisément d'avancer sur la compréhension de l'évolution des spectres Raman de percolation sous pression, en liaison avec la problématique (ii).

En résumé, mon travail de thèse consiste à étudier dans quelle mesure le schéma de percolation peut être exploité en vue,

- d'une part, d'extraire une information quantitative via les spectres Raman sur la nature de la substitution atomique (aléatoire vs. clustering/anticlustering) au sein d'un cristal mixte semiconducteur de structure zincblende,
- d'autre part, d'élucider le mécanisme à l'origine de la fermeture sous pression détectée pour les doublets de percolation Raman relatifs à la liaison courte (Be-Se, Zn-S) des systèmes  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $ZnSe_{1-x}S_x$ ,

en tâchant dans chaque cas de combiner expérience et théorie pour être en mesure de tirer les meilleures conclusions.

Le cristal mixte semiconducteur  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  pris dans sa forme zincblende ( $x \leq 0.3$ , autrement la structure est wurtzite) paraît être un bon candidat pour aborder de front ces deux problématiques posées en préambule de mon travail de thèse, pour différentes raisons énoncées ci-après.

- En premier lieu, l'étude détaillée des vibrations de réseau au moyen de l'absorption infrarouge menée récemment par Kozyrev [24] l'a conduit à proposer un comportement de percolation à trois-mode pour ce système, *i.e.*, du type  $\{1 \times (Cd - Se), 2 \times (Zn - Se)\}$ , sur une base qualitative. Le comportement de percolation constitue un prérequis, pour aborder les deux problèmes posés. Avant de pouvoir l'exploiter, il faudra au préalable vérifier que le comportement de percolation est avéré pour l'étude des spectres Raman de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ( $x \leq 0.3$ ) sur une base quantitative.
- En outre, Kozyrev a observé que la force d'oscillateur Zn-Se disponible à une composition donnée ne se partage pas de la même manière entre les deux sous-modes du doublet de percolation (de type Zn-Se dans ce cas) selon que  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  est élaboré sous forme de cristal massif ou de couches minces. Cela suggère que le doublet de percolation de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  est sensible aux conditions de croissance, avec en arrière-plan, la possibilité de relier « conditions de croissance » et « nature de la substitution atomique  $Cd \leftrightarrow Zn$  », en lien direct avec la première question posée.
- $Zn_{1-x}Cd_xSe$  est aussi intéressant en vue d'une étude Raman sous pression en cela que c'est la liaison Zn-Se qui porte le doublet de percolation dans ce système, alors que Zn-Se était la liaison « passive » de ce point de vue dans les systèmes  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $ZnSe_{1-x}S_x$  précédemment étudiés sous pression. Ainsi on peut attendre de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  un éclairage

nouveau sur le comportement du doublet de percolation sous pression, avec à la clé davantage de recul pour aborder la deuxième question posée.

Généralement, il est d'usage au sein de mon équipe d'accueil de porter l'attention pour tout ce qui touche au schéma de percolation principalement sur les modes Raman à caractère non polaire de type transverse optique (TO) à grand vecteur d'onde ( $q$ ), tels qu'ils sont accessibles à la fois dans une expérience Raman conventionnelle réalisée en géométrie de rétrodiffusion, dans une expérience d'absorption infrarouge ainsi qu'au moyen de calculs *ab initio*. Bien que la liaison chimique soit à caractère polaire dans un cristal de structure zincblende, ces modes TO à grand- $q$  se trouvent dépourvus de champ électrique (pour des raisons détaillées au **Chap. 1**). De tels modes à caractère mécanique pur sont intéressants car ils se couplent difficilement entre eux et de ce fait préservent toute la richesse du comportement vibrationnel d'un système complexe tel qu'un cristal mixte.

Un handicap majeur lié à  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  est que son comportement de percolation à trois-mode TO-mécanique-pur pressenti par Kozyrev est extrêmement compact – alors qu'il était bien résolu pour  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$  et  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$  – à tel point que  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  a été longtemps tenu pour être à un seul mode, à caractère mixte (Cd-Se,Zn-Se). Dans ces conditions il est illusoire de vouloir se focaliser sur les modes TO-mécanique purs pour aborder les questions posées. Notre approche sera plutôt de s'appuyer sur les modes polaires, qu'ils soient à caractère longitudinal ou transverse, dénommés modes longitudinaux optiques (LO) et modes phonon-polaritons (PP), respectivement. Comme le mode TO-mécanique (abrégié TO à partir de maintenant), le mode LO est accessible en géométrie de rétrodiffusion ou par diffusion Raman en-arrière, opérant schématiquement « en réflexion ». En revanche, le mode PP qui constitue la variante polaire du mode TO-mécanique, n'est accessible que par diffusion Raman en-avant, opérant schématiquement « en transmission ». Mon équipe d'accueil est pionnière pour l'étude expérimentale des modes PP des cristaux mixtes par diffusion Raman en-avant, si bien qu'une approche expérimentale couvrant à la fois les modes (TO,LO,PP), soutenue par une modélisation des sections efficaces Raman correspondantes, et combinée à des calculs *ab initio* portant sur les modes TO, devrait permettre de produire un éclairage novateur sur le comportement vibrationnel du cristal mixte  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ , et les questions afférents qui font l'objet de ce mémoire.

## **II Chapitre 1**

# **Matériaux et Diffusion Raman**

## II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les matériaux parents des cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire, à savoir  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ainsi que la technique de diffusion Raman que nous utilisons à l'échelle du laboratoire pour accéder en pratique à leurs propriétés vibrationnelles. Aussi, nous rappelons l'état de l'art en ce qui concerne la compréhension de base des spectres Raman des cristaux mixtes semi-conducteurs des structures zincblende dans laquelle s'inscrivent nos systèmes.

Le chapitre est structuré en deux grandes parties. La Section I.2 est consacrée aux matériaux parents des cristaux mixtes étudiées à base de ZnSe en mettant l'accent sur les propriétés physiques directement utiles à la compréhension du comportement vibrationnel de base des cristaux mixtes associés. C'est l'occasion d'introduire la notion de phonon-polariton ainsi que le formalisme de base nécessaire à la modélisation des spectres de diffusion Raman de phonons et de phonon polaritons relatifs à ces systèmes purs (en utilisant ZnSe comme système modèle) détectés dans les géométries de diffusion classique de rétrodiffusion dite « en arrière » (opérant schématiquement « en réflexion ») et plutôt inhabituelle dite en-avant (opérant schématiquement « en transmission »), respectivement.

Les règles de sélection, Raman, largement utilisées dans ce mémoire, valables pour les deux géométries de diffusion, sont enfin rappelées pour être complet. La Section I.3 concerne les cristaux mixtes à base de ZnSe. Elle s'ouvre par un bref rappel des dépendances en composition du paramètre de réseau (fixant l'état de compression / tension des liaisons chimiques en présence) et du gap optique de ces systèmes (à positionner par rapport aux énergies des raies lasers visibles utilisées pour « exciter » la diffusion Raman). Le corps de section est consacré à une brève présentation des modèles phénoménologiques historiques, dits MREI (Modified-Random-Element-Isodisplacement) et à clusters (agrégats) pour la description des spectres Raman (et Infrarouge) des cristaux mixtes semiconducteurs, en préambule à l'introduction du modèle phénoménologique dit de percolation développée sur site. Une comparaison théorique MREI-percolation des spectres Raman de phonon-polaritons clôt la section, avec  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  comme système modèle.

## II.2 Cristal pur

### II.2.A Composés purs

#### A.1 Les éléments

Un mode vibrationnel particulièrement important de notre point de vue est le mode transverse optique (TO) à caractère purement mécanique, tel qu'il est détecté dans une expérience conventionnelle de diffusion Raman réalisée en rétrodiffusion. La fréquence de vibration est déterminée à la fois par la masse des atomes qui constituent la liaison chimique, et aussi indirectement par le rayon de covalence des atomes qui conditionne la longueur de la liaison chimique ; elle-même directement liée à la constante de force de la liaison chimique. Une règle simple est que plus la longueur de la liaison est grande, plus la constante de force est faible et vice versa. La masse et le rayon de covalence des atomes qui interviennent dans les cristaux mixtes que nous étudions dans ce mémoire sont reportés dans le **Tableau II-1** :

**Tableau II-1** : Masses atomiques et rayons de covalence des atomes impliqués dans la constitution des cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire (extraits du tableau périodique de Mendeleïev).

Éléments	Cd	Se	Zn	Be
Masse atomique (u.m.a)	112.41	78.96	65.40	9.01
Rayon de covalence (Å)	1.48	1.17	1.25	1.25

#### A.2 Structure cristalline

Nos cristaux mixtes s'inscrivent dans deux types de structures : zincblende et wurtzite. Dans ces deux structures les liaisons chimiques sont à caractères partiellement ioniques contrairement à la structure diamant où les liaisons sont purement covalentes (apolaires). Cette dernière structure n'est pas étudiée dans ce mémoire, mais sert tout de même de base de départ pour la compréhension de la construction des structures zincblende et wurtzite qui nous intéressent.

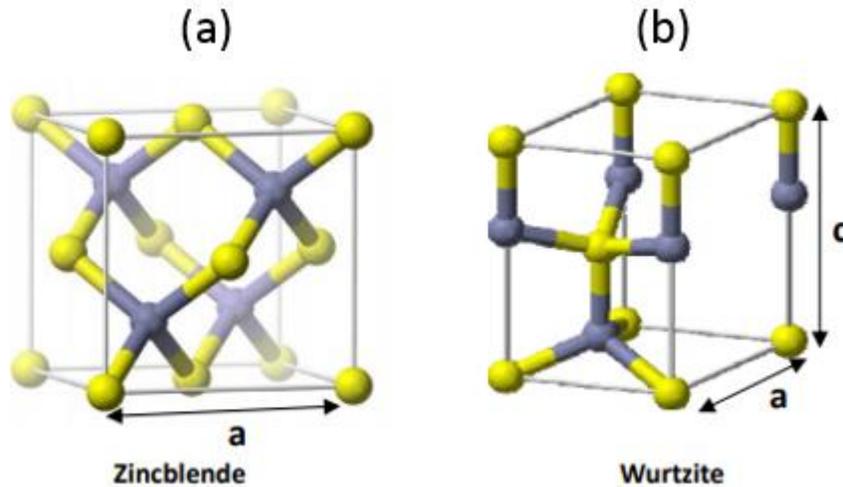
Le semi-conducteur de référence est le silicium élémentaire (Si), qui appartient à la colonne IV du tableau périodique, et ainsi possède une terminaison électronique en  $sp^3$ . Quatre électrons sont donc disponibles par atome pour créer la liaison chimique, ce qui aboutit à un environnement

tétraédrique correspondant à la structure cristalline de type diamant. Celle-ci est constituée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées, décalés l'un de l'autre du quart de la diagonale principale du cube.

Un empilement atomique similaire à celui du diamant mais à deux atomes (A, B) peut être obtenu en prenant les deux atomes en question dans des colonnes du tableau périodique situés symétriquement de part et d'autre de la colonne IV. De cette façon le déficit d'électrons de l'ion (cation) pris dans la colonne à plus faible nombre (I, II, III) se trouve exactement compensé par l'excédent d'électrons de l'ion (anion) pris dans la colonne de nombre plus élevé (VII, VI, V, respectivement) si bien que la règle de l'octet est préservée. La structure des composés AB III–V, II–VI et I–VII ainsi formés correspond aux deux sous réseaux ioniques cubique face centrées (cfc) A (cation) et B (anion) intercalés, décalés d'un quart de la diagonale principale, chaque sous-réseau étant de type cfc. Il en résulte que chaque ion d'un type donné (anion et cation) possède un environnement tétraédrique formé des ions de l'autre espèce.

Un plan singulier pour chaque sous-réseau ionique est le plan (111) correspondant à un arrangement atomique de type hexagonal compact. Dans l'empilement cfc, le plan (111) qui vient à l'aplomb du premier plan (111) considéré, disons de type a, est tel que les atomes qui le constituent viennent se placer à l'aplomb des centres de gravité des trièdres atomiques du plan (111) original. Il forme ainsi un plan de type hexagonal compact décalé du premier, et dit de type b. Le plan (111) suivant, lui aussi de type hexagonal compact peut être défini de deux manières. Une possibilité est de placer les atomes à l'aplomb des sites octaédriques, définis par les deux premiers plans de manière à former un nouveau plan de type hexagonal compact, mais décalé des deux premiers, dit de type c. La répétition selon les directions (111) de l'empilement abcabcabc... pour un ion donné aboutit à la formation d'un réseau cubique faces centrées pour l'ion en question et à la structure zincblende pour le composé à deux ions AB. La cellule unité correspondante est montrée en **Fig. II-1a**. Une autre possibilité pour le positionnement des atomes dans le troisième plan (111) qui vient à l'aplomb des deux premiers des types a et b est de placer les atomes à l'aplomb des sites tétraédriques définis par les deux premiers plans (111). L'empilement ainsi obtenu est identique à celui du premier plan, soit de type a. La répétition du motif d'empilement ababab... selon la direction [111] aboutit à la formation d'un empilement de type hexagonal compact pour l'ion considéré, correspondant à la structure wurtzite pour un composé AB. La cellule

unité correspondante est montrée en deux paramètres de réseau  $a$  et  $c$ , liés par le rapport  $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$  (dans le cas idéal), sont nécessaires à sa description.



**Fig. II-1:** Structures zincblende (a, symétrie cubique) et wurtzite (b, symétrie hexagonale).

### A.3 Liaison chimique

D'après ce qui précède, il ressort que dans le composé AB de type zincblende la liaison chimique est partiellement ionique, ou polaire [25]. Cela correspond à un repositionnement de la charge de la liaison chimique vers l'anion, ce qui la rend plus sensible aux effets de cisaillement avec effet concomitant sur le réseau qui se trouve fragilisé. Le caractère ionique est d'autant plus prononcé quand le numéro de la colonne du tableau périodique de l'élément de la liaison A (resp. B) devient plus petit (grand).

Nous avons reporté dans le **Tableau II-2** divers paramètres caractéristiques des liaisons chimiques des composés qui participent à la composition des cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire, i.e,  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . La constante de réseau ( $a$ ) est liée à la longueur de liaison, qui conditionne la fréquence du mode transverse optique (voir plus loin), constituant le mode de référence dans nos études vibrationnelles. Une règle simple est que la constante de force de la liaison chimique diminue lorsque la liaison est étirée, et vice versa. Le module de cisaillement réduit  $C_S^*$  et le module de compression  $B_S$  sont des paramètres macroscopiques associés respectivement à la constante de force de torsion ou orthoradiale  $\beta$  et à la constante de force

centrale ou radiale  $\alpha$ . Ainsi  $C_S^*$  et  $B_S$  permettent de définir la résistance du matériau soumis à une contrainte de cisaillement (torsion) et à une contrainte de compression, respectivement [26].

**Tableau II-2** : Paramètres de réseau ( $a$ ), module de cisaillement réduit ( $C_S^*$ ), module de compression ( $B_S$ ), constante de force radiale ( $\alpha$ ), constante de force de torsion (orthoradiale,  $\beta$ ), ionicité ( $f_i$ ), bande interdite à température ambiante ( $E_g$ ), Constante diélectrique à l'infini ( $\epsilon_\infty$ ) et coefficient de faust henry ( $C_{FH}$ ), des divers composés semiconducteurs impliqués dans la réalisation des cristaux mixtes

Matériau	$a$ (Å)	$C_S^*$ (GPa)	$B_S$ (GPa)	$f_i$ (ionicté)	$E_g$ (eV)	$C_{FH}$	$\alpha$ (N/m)	$\beta$ (N/m)	$\epsilon_\infty$
ZnSe	5.66 [27]	16.1 [26]	59.6 [26]	0.676 [26]	2.7 [28]	-0.70	32.22	4.56	5.75
CdSe	6.05 [29]	15.26 [29]	44.4 [29]	0.841 [29]	3.61 [29]	-0.99	31.72	4.37	6.2
BeSe	5.13 [30]	45.0 [28]	92.0 [28]	0.261 [27]	5.6 [31]	-0.70			6.1

## II.2.B Vibrations de réseau

L'état vibrationnel du réseau caractérisé par un vecteur d'onde  $\vec{q}$  et une pulsation  $\omega$  peut-être décrit en termes d'une onde plane progressive,

$$(II.1) \quad \vec{u} = \vec{u}_0 \exp [j (\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})],$$

où  $t$ ,  $\vec{r}$  et  $\vec{u}_0$  représentent respectivement le temps, la position de l'atome au sein du réseau cristallin et l'amplitude du déplacement atomique autour de cette position d'équilibre. Cette onde constitue un mode normal de vibration quantifié de la même manière qu'un oscillateur harmonique. Le quanta d'énergie d'un mode normal est appelé un phonon.

Un phonon est couramment représenté dans le réseau réciproque via sa relation de dispersion, qui établit de façon explicite le lien entre la pulsation ( $\omega$ ) et le vecteur d'onde ( $\vec{q}$ ). En pratique, l'information sera fournie selon les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (ZB), couvrant les valeurs de  $q$  allant du centre de zone (cZB,  $q=0$ ) jusqu'au bord de zone (bZB,  $q_{bZB} = \pi/a \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $a$  désignant la constante de réseau). Expérimentalement les courbes de

dispersion des phonons s'étendant jusqu'au bord de la ZB sont mesurées traditionnellement au moyen de la diffusion inélastique de neutrons ou par diffusion inélastique de rayons X, ce qui nécessite un réacteur nucléaire ou un synchrotron respectivement. Les spectroscopies optiques, telles que la diffusion Raman ou l'absorption infrarouge, fournissent, quant à elles, un accès restreint au voisinage du centre de la ZB, mais accessible à l'échelle de laboratoire, et avec une résolution spectrale inégalée.

Dans les composés purs que nous étudions, nous distinguons deux sortes de phonons :

- i) Les phonons acoustiques, essentiellement responsables des propriétés acoustiques, correspondant à des vibrations en phase des sous-réseaux anioniques et cationique. Leur fréquence de vibration tend vers zéro au voisinage du centre de ZB.
- ii) Les phonons optiques, correspondant à des vibrations en opposition de phase des sous-réseaux anioniques et cationiques, qui eux possèdent un caractère propagatoire à  $q \sim 0$ .

Pour les deux types de modes de vibration, les phonons sont dits transverses ou longitudinaux selon que la direction de vibration des atomes est perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation (fixée par le vecteur d'onde  $\vec{q}$ ). Dans une structure hautement symétrique telle que la structure zincblende on est amené à classer les phonons en quatre types : transverse acoustique (TA), longitudinal acoustique (LA), transverse optique (TO) et longitudinal optique (LO).

## II.2.C Diffusion Raman-expérience et théorie

### C.1 Diffusion Raman -expérience

Pour réaliser notre étude nous avons mis en place deux montages de diffusion Raman correspondant à des géométries de diffusion dites en-arrière (montage conventionnel associé à une diffusion réalisée schématiquement en mode « réflexion ») et en-avant (montage inhabituel, opérant schématiquement en mode « transmission ») comme indiqué schématiquement dans la **Fig. II-2**.

## C.2 Géométrie de diffusion

Les éléments de base du montage expérimental sont les suivants. Une source laser émettant une radiation excitatrice monochromatique d'énergie  $\omega_i$  définie dans le domaine spectral du visible, qui se propage sous la forme d'une onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  avec une polarisation rectiligne ( $\vec{e}_i$ ). Le faisceau diffusé est caractérisé par son vecteur d'onde  $\vec{k}_s$  - déterminé par la position du monochromateur, par sa polarisation ( $\vec{e}_s$ ) - imposée par la direction de l'analyseur placé devant la fente d'entrée du monochromateur (parallèlement à la fente d'entrée pour assurer une détection optimale), et par son énergie  $\omega_s$  variable. Dans les deux montages envisagés, le monochromateur est positionné de façon à récupérer le rayonnement diffusé dans la même direction que le faisceau incident. Un filtre étroit centré sur l'énergie incidente est positionné, devant le monochromateur, pour écarter la diffusion élastique. Au sein du monochromateur le signal diffusé est dirigé sur un réseau finement tramé et orientable, qui diffracte les énergies diffusées par ordre croissant sur la fenêtre d'une caméra haute résolution placée en sortie du monochromateur.

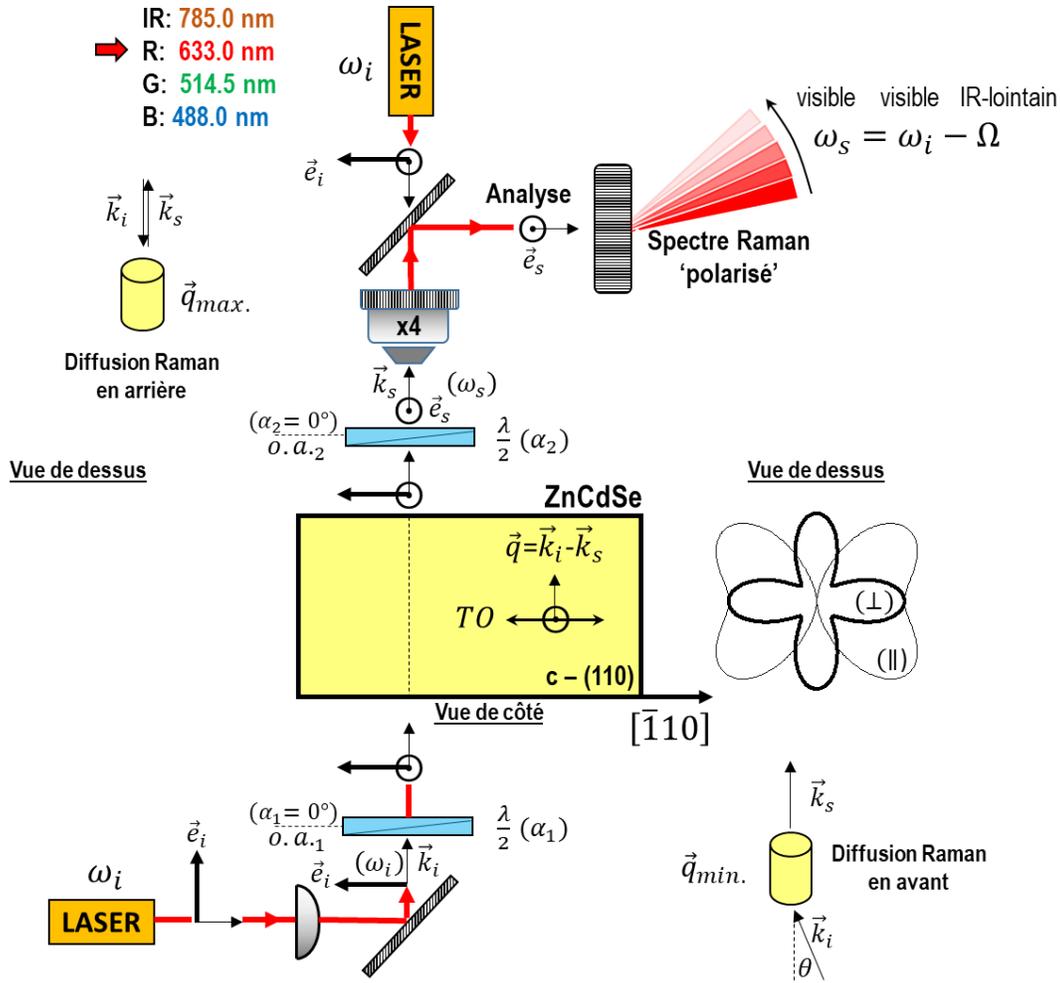
Selon la géométrie ( $\vec{k}_i, \vec{k}_s$ ) utilisée pour la diffusion Raman, un large domaine de valeurs de  $q$  peut être exploré. Les valeurs extrêmes de  $q$  correspondant à ( $\vec{k}_i, \vec{k}_s$ ) antiparallèles (rétrodiffusion) – configuration traditionnelle de diffusion Raman, par laquelle l'angle  $\theta = \widehat{(\vec{k}_i, \vec{k}_s)} \sim 180^\circ$ , et ( $\vec{k}_i, \vec{k}_s$ ) parallèles – configuration inhabituelle de diffusion Raman dite en-avant dans laquelle l'angle  $\theta$  se voit idéalement réduit à  $\sim 0^\circ$ .

Une lentille permet de focaliser le faisceau incident sur le point cible de l'échantillon. L'objectif du microscope récolte le faisceau diffusé dans les deux configurations de diffusion (en-arrière et en-avant) pour le conduire dans le monochromateur dont le rôle est décrit ci-dessus. Le dispositif Raman en-avant comporte un miroir placé sous l'échantillon qui permet d'ajuster l'angle de diffusion  $\theta$ , à minimiser pour accéder au régime phonon-polariton.

Les valeurs  $q_{max}$  auxquelles l'on accède en rétrodiffusion sont de l'ordre du centième de l'étendue de la zone de Brillouin ( $q \sim 2ki \sim 1\% \frac{\pi}{a}$  où  $a$  désigne le paramètre de réseau) correspondant à l'approximation  $q \rightarrow \infty$  dans les équations de Maxwell. A cette limite, le champ électrique macroscopique associé au mode TO devient nul, si bien que le mode TO est à caractère purement mécanique. L'autre mode de vibration optique accessible est le mode LO (polaire). Il est important

de noter que les deux modes (TO et LO) indiqués sont à caractère non dispersif si bien que les spectres Raman restent invariants quels que soient l'excitation laser et l'angle de diffusion  $\theta$  ; seule l'efficacité de diffusion Raman change selon la loi en  $\omega^4$ .

Dans la géométrie de diffusion Raman en-avant, le vecteur d'onde de la vibration de réseau mise en jeu se voit réduit de deux ordres de grandeur par rapport à la valeur atteinte en rétrodiffusion ( $q \sim 1000 \frac{\pi}{a}$ ). A cette limite, les couples  $(\omega, q)$  sondés expérimentalement deviennent compatibles avec la loi de dispersion de la lumière, si bien qu'un champ électrique macroscopique transverse identique en nature à celui d'un photon pur est susceptible d'accompagner une vibration de réseau transverse à caractère polaire. Le mode TO résultant à caractère mixte mécanique/électrique est appelé phonon-polariton. La valeur de  $q$  peut être ajustée finement en fonction de l'excitation laser utilisée et aussi pour une excitation laser donnée, en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ .



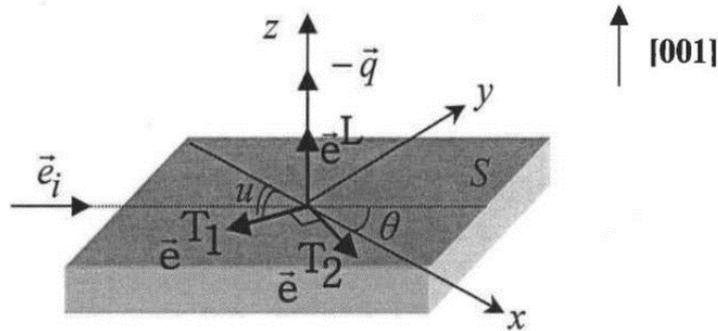
**Fig. II-2:** Représentation schématique des géométries Raman de rétrodiffusion et de diffusion en-avant utilisées dans ce mémoire, à incidence normale sur une face du cristal mixte  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  de structure cubique

### C.3 Règles de sélection Raman

Afin de pouvoir réaliser l'étude des règles de sélections Raman, nous avons disposé des lames demi-ondes, de part et d'autre de l'échantillon (cf. **Fig. II-2**). Rappelons que le rôle d'une lame demi-onde sur laquelle est dirigée un faisceau lumineux polarisé rectilignement et dont la polarisation fait un angle  $\alpha$  en entrée avec une ligne neutre de la lame demi-onde, est de basculer en sortie la polarisation de façon symétrique par rapport à la ligne neutre en question, c'est-à-dire de façon à ce que l'angle entre les polarisations à l'entrée et à la sortie soit  $2\alpha$ . Dans notre montage, le positionnement de chaque demi-onde peut être ajusté sur  $360^\circ$ , au degré près. Les configurations

de polarisations incidente et diffusé croisées ( $\vec{e}_i \perp \vec{e}_s$ ) et parallèles ( $\vec{e}_i \parallel \vec{e}_s$ ) sont obtenues lorsque les lignes neutres des deux demi-ondes sont alignées et décalées de  $45^\circ$ , respectivement. Il est à noter que nous avons utilisé deux jeux de lames demi-ondes : un jeu de lames achromatiques pour les raies lasers bleue (488.0 nm), verte (514.5 nm) et rouge (632.8 nm) et un jeu propre à la raie proche-infrarouge (785.0 nm). A noter enfin que les sources utilisées sont toutes polarisées rectilignement.

Les règles de sélection ont une double utilité, elles peuvent permettre de savoir si un mode de vibration est actif en Raman ou non, et aussi d'identifier la symétrie (de type-TO ou de type-LO) d'un mode impliqué dans le processus de diffusion Raman, pour une géométrie expérimentale donnée. Ainsi au cours de cette thèse, nous avons utilisé les règles de sélection, d'une part pour confirmer la nature transverse optique (TO) des modes observés expérimentalement dans la configuration Raman classique de rétrodiffusion, et d'autre part pour étudier la symétrie des modes phonons polaritons (PP) observés par la diffusion Raman en avant (transmission).



**Fig. II-3** : Représentation schématique des vecteurs impliqués dans le calcul des règles de sélection Raman en rétrodiffusion /diffusion en avant sur la face (001) d'un cristal de structure zincblende.

Les règles de sélection Raman dépendent des directions des faisceaux incidents et diffusés ( $\vec{k}_i, \vec{k}_s$ ) et de leur polarisation respectives ( $\vec{e}_i, \vec{e}_s$ ) par rapport aux axes principaux du cristal (cf. **Fig. II-3**), rassemblés dans la notation de **Porto** (cf. [32]) sous la forme compacte :  $\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_s) \vec{k}_s$ . Les règles de sélection Raman sont déterminées en associant à chaque représentation du tenseur de susceptibilité électronique  $\vec{\chi}$  un tenseur Raman noté  $\vec{R}$  [33] qui se rapporte à la polarisation (direction de vibration des atomes)  $\nu$  du mode phonon définie par rapport à la direction de

propagation  $\vec{q}$  déduite de la règle de conversation du vecteur d'onde. Un mode est dit Raman actif si la condition exprimée par la relation suivante est vérifiée :

$$(II.2) \quad \left| \vec{e}_i \cdot \vec{R}_v \vec{e}_s \right|^2 \neq 0.$$

En fait,  $\vec{R}$  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.

Pour la structure zincblende, la théorie des groupes indique que le tenseur Raman, de rang 2 que l'on peut représenter par une matrice 3×3, n'a qu'une seule composante non nulle, notée 'b' [34]. Dans le système d'axes cristallographiques  $x, y$  et  $z$  qui désignent respectivement les axes [100], [010] et [100] du cristal cubique-zincblende, ces tenseurs prennent la forme suivante :

$$(II.3) \quad R^x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b \\ 0 & b & 0 \end{bmatrix}; \quad R^y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad R^z = \begin{bmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Les tenseurs Raman pour les modes LO et TO sont équivalents. Simplement la valeur de 'b' est différente pour un mode TO mécanique et pour un mode LO du fait que les mécanismes de diffusion ne sont pas les mêmes : via le déplacement des atomes uniquement pour le mode TO purement mécanique, et via le déplacement des atomes ainsi que le champ électrique macroscopique associé pour le mode LO. Pour les modes LO et TO, les intensités de diffusion Raman prennent les formes développées :

$$(II.4) \quad I_L \sim \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} e_\gamma^L e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2 \quad (1 \text{ tenseur Raman impliqué}),$$

$$(II.5) \quad I_T \sim \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} (e_\gamma^{T_1} + e_\gamma^{T_2}) e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2 \quad (2 \text{ tenseurs Raman impliqués}),$$

respectivement, où  $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ . Les termes  $e_\gamma^L$  désignent les composantes du vecteur unitaire de polarisation  $\vec{e}^L$  du mode LO exprimées dans la base  $(x, y, z)$ . En rétrodiffusion ou en diffusion en-avant, ce vecteur est parallèle à  $\vec{q}$  et au vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ .  $e_\gamma^{T_1}$  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  $\vec{e}^L$ . La direction  $x$  est défini par l'intersection entre le plan d'incidence (qui contient  $\vec{k}_i$  et la normale à la face) et la surface S de

l'échantillon. Le vecteur  $\vec{e}^{T_2}$  est perpendiculaire à  $\vec{e}^{T_1}$  si bien que 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.  $e_{d\beta}$  sont les coordonnées du vecteur  $\vec{e}_d$  qui fixe la polarisation de la lumière diffusée. Si  $\vec{e}_d \parallel \vec{e}_i$ , alors l'intensité mesurée est notée  $I_{\parallel}$ . Si  $\vec{e}_d \perp \vec{e}_i$  alors elle est notée  $I_{\perp}$ .  $R_{\alpha\beta}(\gamma = x, y, z)$  désigne les éléments de la ligne  $\alpha$  et de la colonne  $\beta$  du tenseur Raman  $\vec{R}_{\gamma}$ . Les vecteurs discutés ci-dessus sont schématiquement représentés dans la **Fig. II-3** dans le cas d'une rétrodiffusion sur une face (001). 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 II-3**.

**Tableau II-3:** Règles de sélection pour les faces (001), (110), et (111) d'un cristal de structure zincblende, où  $x = [100]$ ,  $y = [010]$ ,  $z = [001]$ ,  $x' = [1\bar{1}0]$ ,  $y' = [\bar{1}10]$ ,  $z' = [111]$ ,  $y'' = [11\bar{2}]$ . Les termes extérieurs et intérieurs aux parenthèses indiquent les vecteurs d'onde et les polarisations des faisceaux incident et diffusé, respectivement.

Face	Configuration de diffusion	Phonons TO & phonon-polariton	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)	$y'(z, z)\bar{y}'$	0	0
	$y'(x', z)\bar{y}'$	$ b_{TO} ^2$	0
	$y'(x', x')\bar{y}'$	$ b_{TO} ^2$	0
(111)	$z'(x', x')\bar{z}', z'(y'', y'')\bar{z}'$	$2/3 b_{TO} ^2$	$1/3 b_{LO} ^2$
	$z'(x', y'')\bar{z}'$	$2/3 b_{TO} ^2$	0

Dans ce travail notre intérêt est centré sur les modes TO (à caractère purement mécanique) et sur leurs variantes phonon-polariton (à caractère mixte électrique-mécanique). Nous nous efforcerons d'orienter nos échantillons de manière à disposer d'une face (110) pour laquelle ces

modes sont permis. Cette orientation est réalisée par clivage, la face (110) étant une face de clivage naturel dans la structure zincblende. Les règles de sélection attendues pour les modes TO (mécanique et phonon-polariton) observés en incidence/détection normale sur la face (110) d'un cristal (mixte) de structure zincblende en polarisations incidente et diffusée parallèles ( $\parallel$ , motif en ailes de papillon) et croisées ( $\perp$ , motif en croix grecque) sont montrés en **Fig. II-4**. Dans le calcul du terme  $\left| \vec{e}_i \cdot \vec{R}_v \vec{e}_s \right|^2$  nous avons pris les paramètres 'b' des tenseurs Raman définis ci-dessus comme constant et identique d'un tenseur à l'autre (en lui attribuant la valeur arbitraire de 1). Les tenseurs Raman relatifs aux vibrations atomiques selon les axes ( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ), où  $x' = \frac{1}{\sqrt{2}}$  (110),  $y' = \frac{1}{\sqrt{2}}$  ( $\bar{1}10$ ),  $z' = (001)$ ,

exprimés dans la base cristalline de référence ( $x, y, z$ ), prennent la forme :

$$(II.6) \quad R^{x'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (R^x + R^y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix},$$

$$(II.7) \quad R^{y'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-R^x + R^y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad R^{z'} = R^z = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Les tenseurs en question sont exprimés dans la nouvelle base ( $x', y', z'$ ) en utilisant la relation :

$$(II.8) \quad R'^{\alpha'} = T^{-1} R^{\alpha'} T \quad \text{avec } (\alpha = x, y \text{ et } z) \text{ et } T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

où T désigne la matrice de passage des axes cristallins ( $x, y, z$ ) aux axes ( $x', y', z'$ ).

Nous obtenons ainsi :

$$(II.9) \quad R'^{x'} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad R'^{y'} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \text{et} \quad R'^{z'} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Dans le tenseur  $R^{x'}$ , les éléments relatifs au plan  $(y'z')$  sont nuls si bien que le mode LO, correspondant au déplacement des atomes le long de l'axe  $x'$ , est interdit.

$R^{y'}$  et  $R^{z'}$  contribuent à la diffusion Raman par le mode TO variable en fonction de l'angle  $\alpha$  qui désigne la déviation par rapport à l'axe  $x'$  pris comme référence arbitraire des angles dans le plan de la face cristallin. Ainsi les polarisations incidente  $\vec{e}_i$  et diffusée  $\vec{e}_s$  prennent la forme générale :

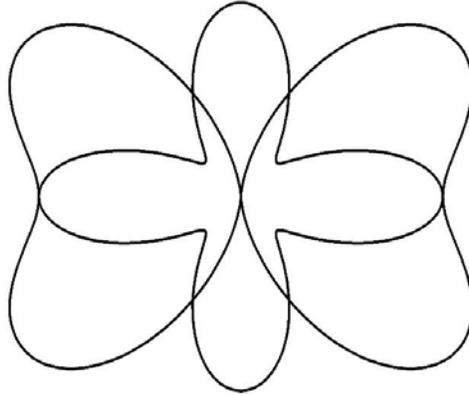
$$(II.10) \begin{cases} A = \cos\alpha z' + \sin\alpha y' \\ B = \sin\alpha z' - \cos\alpha y' \end{cases},$$

et il vient, en polarisation parallèle et perpendiculaire,

$$(II.11) \quad I_{\parallel} = |A \ R^{y'} \ A|^2 + |A \ R^{z'} \ A|^2 = (\sin^2 2\alpha + \cos^4 \alpha),$$

$$(II.12) \quad I_{\perp} = |A \ R^{y'} \ A|^2 + |A \ R^{z'} \ A|^2 = \frac{1}{4}(\sin^2 2\alpha + \cos^2 2\alpha),$$

correspondant aux représentations schématiques en ailes de papillon ( $\vec{e}_i \parallel \vec{e}_s$ ) et en croix grecque ( $\vec{e}_i \perp \vec{e}_s$ ), respectivement, montrées en **Fig. II-4**.

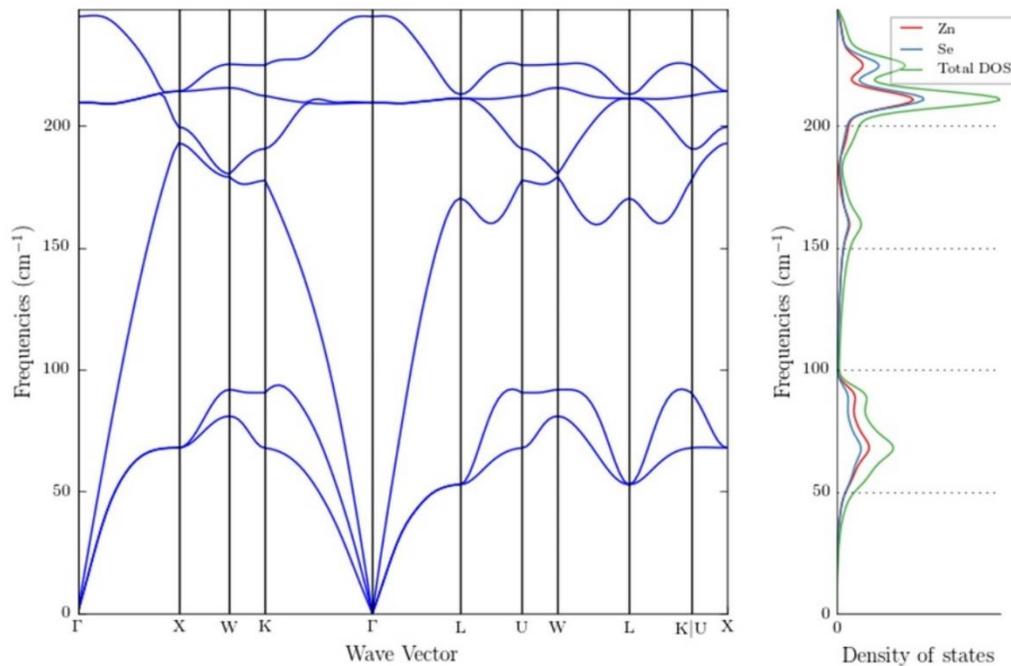


**Fig. II-4** : Règles de sélection théorique dans la structure zincblende en incidence normale sur une face (110) avec des polarisations incidente et diffusée croisées ( $\perp$ , motif en croix grecque) et parallèles ( $\parallel$ , motif en ailes de papillon)

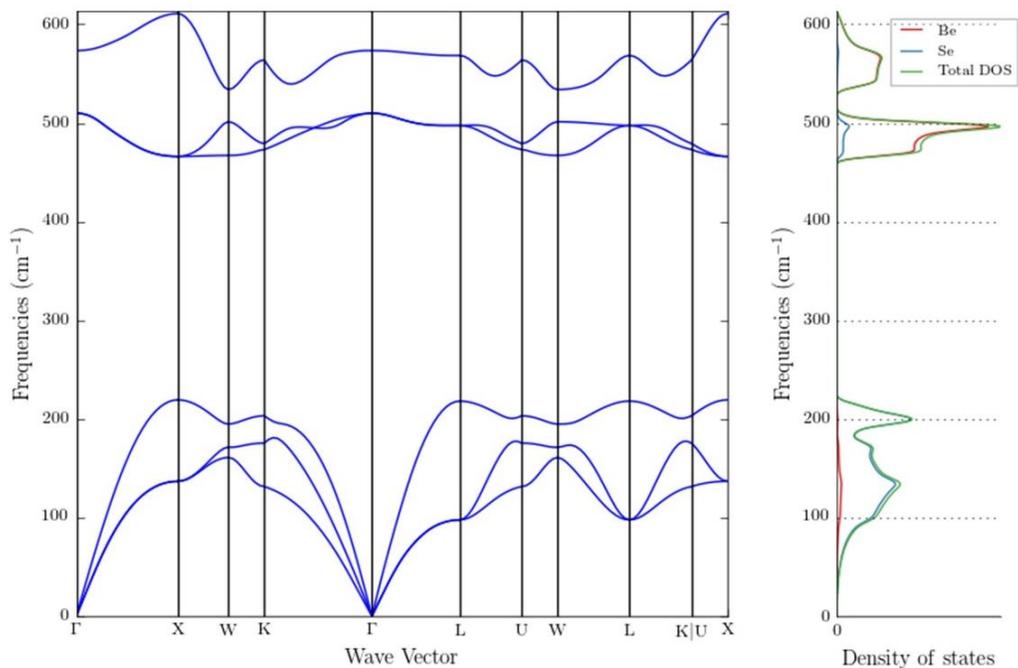
## C.4 Courbes de dispersion de phonons

Si l'on désigne par  $N$  le nombre d'atomes dans la cellule unité, il y a  $3N$  modes de vibrations, dont 3 modes acoustiques et  $3N-3$  modes optiques. Dans la structure zincblende  $N=2$  (tandis que  $N=4$  pour la structure wurtzite). La dispersion des phonons à travers la ZB couvrant à la fois les modes acoustiques et les modes optiques est traditionnellement obtenue expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons. Les dispersions mesurées pour les composés d'intérêt dans ce mémoire sont reportées dans les **Fig. II-5** à **Fig. II-8** avec les densités d'état de phonons (PhDOS) associées (panneau droit).

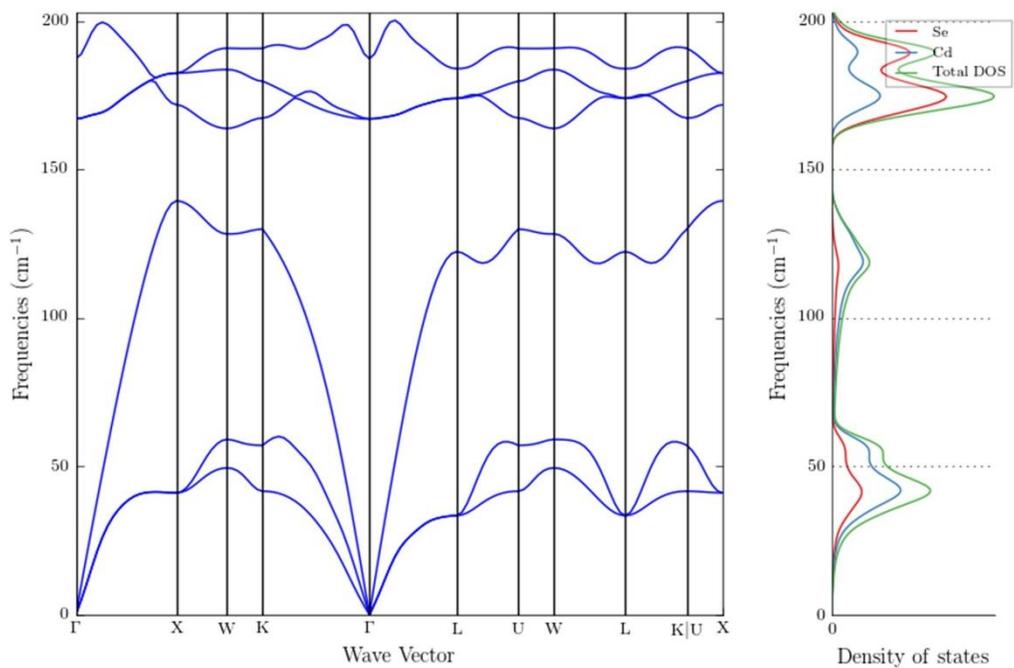
A noter que les branches TO et LO ne sont pas dégénérées strictement à  $\Gamma$  dans les courbes de dispersion des phonons dans les figures (**II-5** à **II-8**). Cela est contre-intuitif puisque à cette limite, i.e,  $q=0$ , on ne distingue plus les vibrations optiques transverse et longitudinale. L'étude à suivre des modes phonon-polariton au voisinage de  $\Gamma$  permet de résoudre cette anomalie apparente.



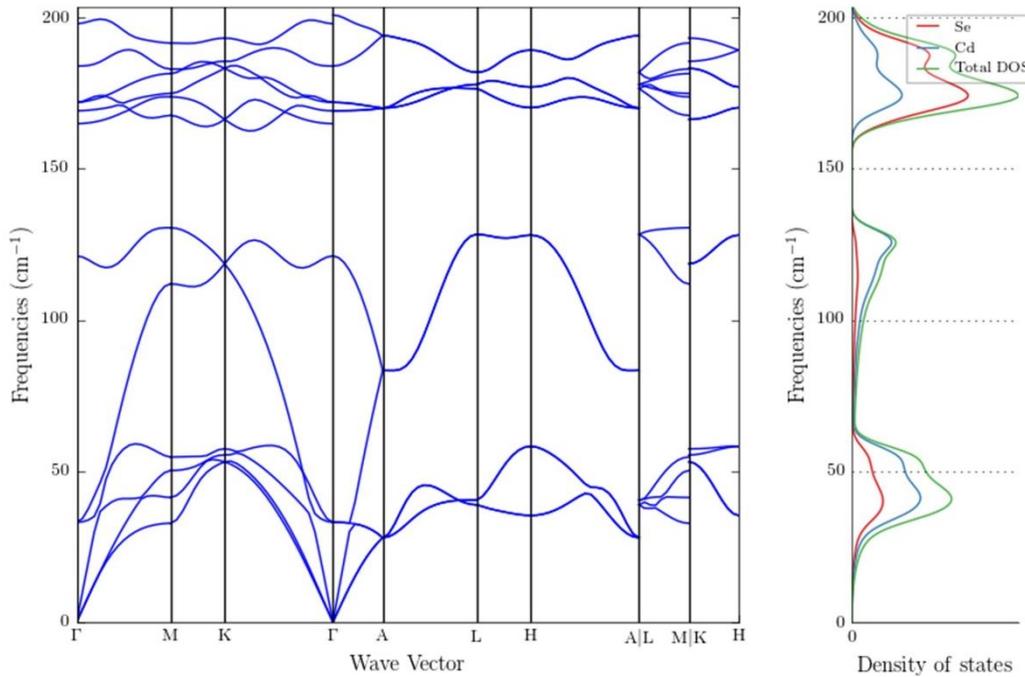
**Fig. II-5:** Dispersion des phonons dans ZnSe de structure zincblende et densité d'états de phonons (PhDOS).



**Fig. II-6** : Dispersion des phonons dans BeSe de structure zincblende [15] et densité d'états de phonons (PhDOS).



**Fig. II-7** : Dispersion des phonons dans CdSe de structure zincblende [16] et densité d'états de phonons (PhDOS).



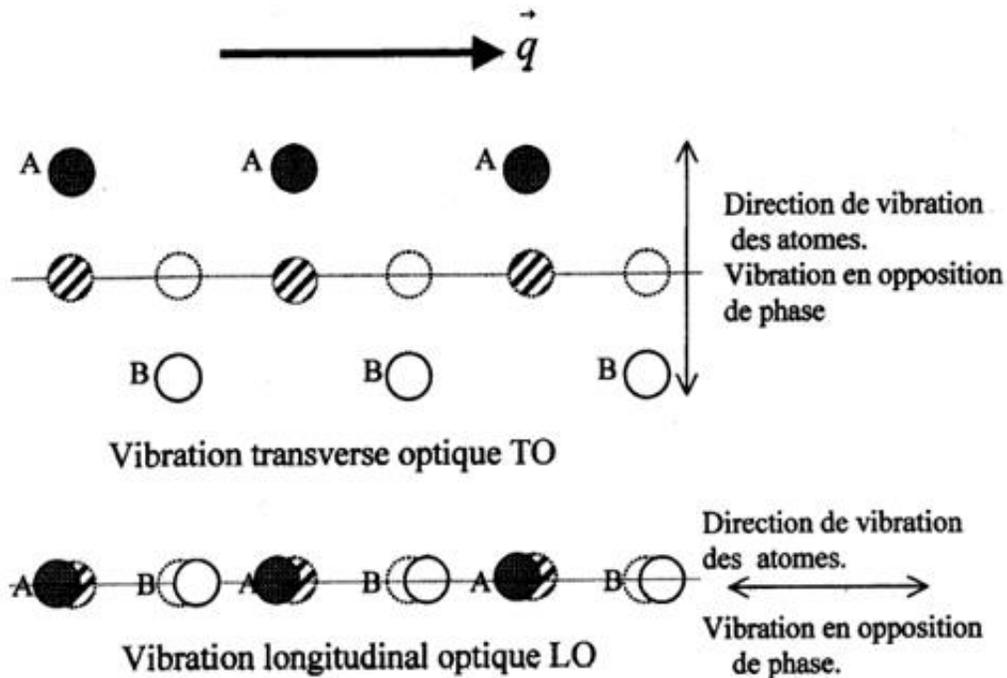
**Fig. II-8** : Dispersion des phonons dans CdSe de structure wurtzite [17] et densité d'états de phonons (PhDOS)

## II.2.D Modes optiques au voisinage de $\Gamma$

A voisinage du centre  $\Gamma$  ( $q=0$ ) de la ZB, où opère sélectivement la diffusion Raman du fait de caractère quasi vertical de la dispersion du laser, les seuls modes de vibration à même de se propager sont les modes optiques, correspondant à des vibrations antiphase des sous-réseaux anionique et cationique considérés comme rigide ( $\lambda \rightarrow \infty$  au voisinage de  $\Gamma$ ) dans les cristaux de structure zincblende. Au voisinage du centre de la ZB, l'information sur la phase d'espace de l'onde plane qui représente idéalement une vibration de réseau disparaît et avec elle l'information sur la position véritable d'un atome dans le cristal réel (décrit à trois dimensions). Dès lors, on peut tout aussi bien décrire le cristal mixte et les modes de vibration optiques à une dimension selon l'approximation de la chaîne linéaire. On fera la distinction entre mode transverse optique (TO) et mode longitudinal optique (LO) selon que la vibration atomique s'effectue perpendiculairement à la direction de propagation de la vibration, ou parallèlement à celle-ci, respectivement. Assez remarquablement dans sa description traditionnelle, le mode TO se trouve dépourvu de champ électrique bien que la liaison chimique soit à caractère polaire dans les cristaux des types

zincblende. Seul le mode LO se trouve accompagné d'un champ macroscopique de polarisation qui reflète l'ionicté de la liaison chimique. Nous verrons dans la section suivante les raisons de cette anomalie apparente. Le champ de polarisation de type LO renforce la constante de force à caractère mécanique de type TO si bien que le mode LO vibre à plus haute fréquence que le mode LO dans les cristaux de type zincblende et wurtzite.

Compte tenu de la symétrie cubique, la théorie des groupes prévoit qu'il n'y a qu'un mode optique de centre de zone dans la structure zincblende, triplement dégénéré, de symétrie dite  $\Gamma_{15}$ . Les vibrations atomiques correspondant à ses composantes transverse et longitudinale sont schématiquement représentées en **Fig. II-9**. Les fréquences des modes TO et LO de centre de zone pour les composés parents de structure zincblende à partir desquels sont élaborés les cristaux mixtes de structure zincblende étudiés dans ce mémoire sont reportées dans le **Tableau II-4**.



**Fig. II-9** : Représentation schématique à une dimension selon l'approximation de la chaîne linéaire des modes transverse optique et longitudinal optique de centre de la zone de Brillouin dans un composé de structure zincblende.

**Tableau II-4** : Fréquences des modes transverses optiques et longitudinaux optiques de centre de zone de Brillouin des composés BeSe, ZnS, CdSe, ZnSe de structure zincblende.

Modes Optiques	TO (cm <sup>-1</sup> )	LO (cm <sup>-1</sup> )
CdSe	171.5 [35]	212.6 [35]
ZnSe	207 [36]	254 [36]
BeSe	501 [36]	579 [36]

### D.1 Etude des modes optiques au voisinage de $\Gamma$ : concept de phonon-polariton

Dans la structure zincblende (cubique), les modes optiques créent en principe une polarisation  $\vec{P}$  avec une dépendance temporelle ( $\omega$ ) et spatiale ( $q$ ) similaire à celle des déplacements atomiques sous-jacents. La relation de dispersion est obtenue par la combinaison des 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  $q \sim 0$ , comme nous allons le voir. On peut d'ores et déjà noter que la symétrie cubique de la structure zincblende implique la dégénérescence des modes TO et LO strictement à  $q=0$ , i.e. en  $\Gamma$ . En effet, pour une telle vibration optique, le sous-réseau cationique, parfaitement rigide (la longueur d'onde est infinie), vibre contre le sous-réseau anionique, également parfaitement rigide. On conçoit aisément ainsi 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.

### D.2 Equations de Maxwell

Dans la région sondée de la ZB par les méthodes de spectroscopie optiques, où l'approximation  $q \sim 0$  reste valable (voir ci-avant), la longueur d'onde reste suffisamment grande, i.e. quasi infinie en fait, pour que les déplacements atomiques puissent être considérés comme uniformes à l'échelle de plusieurs mailles de réseau, avec comme conséquence que le champ de polarisation  $\vec{P}$  mis en jeu possède un caractère macroscopique (moyenné sur plusieurs cellules

unités du cristal). Sa propagation peut ainsi être formalisée via les équations de Maxwell, relatives à des champs à caractère macroscopique, justement.

Dans nos matériaux semi-conducteurs, non magnétiques, les équations de Maxwell prennent la forme :

$$(II.13) \quad \begin{cases} \operatorname{div}(\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = 0, \\ \operatorname{div} \vec{B} = 0, \\ \operatorname{rot} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0}, \\ \operatorname{rot} \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \frac{\partial(\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P})}{\partial t} = \vec{0}, \end{cases}$$

où  $\mu_0$  et  $\varepsilon_0$  sont la perméabilité et la permittivité du vide, respectivement. Après développement à partir de l'équation (II.1), il vient :

$$(II.14) \quad \begin{cases} -\vec{q} \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = 0, \\ -\vec{q} \cdot \vec{B} = 0, \\ \vec{q} \wedge \vec{E} - \omega \vec{B} = \vec{0}, \\ -\vec{q} \wedge \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \omega(\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \vec{0}, \end{cases}$$

conduisant finalement à  $\vec{q} \wedge \frac{(\vec{q} \wedge \vec{E})}{\omega} + \omega \mu_0 (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \vec{0}$ .

La combinaison avec l'équation de Gauss, i.e.,  $-\vec{q} \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = 0$ , produit l'équation suivante relative à  $\vec{E}$  :

$$(II.15) \quad \vec{E} = \left[ \frac{\omega^2}{c^2} \vec{P} - \vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{P}) \right] \times \left[ \varepsilon_0 \left( q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \right]^{-1},$$

où  $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$  est la vitesse de la lumière dans le vide. Pour un mode TO ( $\vec{q} \perp \vec{P}$ ), l'équation (II.15) se ramène à :

$$(II.16) \quad \vec{E}_T = \frac{\omega^2}{c^2} \left[ \varepsilon_0 \left( q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \right]^{-1} \vec{P}.$$

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

$$(II.17) \quad \vec{E}_L = -\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}.$$

En négligeant les effets de retard, c'est-à-dire si l'on considère que  $c$  tend vers  $\infty$  (ce qui devient vrai dès que  $q$  prend des valeurs finies, i.e, non-négligeables), il vient  $E_T=0$ . Donc, raisonnablement loin du centre de la zone de Brillouin (cZB) le mode TO se voit réduit à une vibration purement mécanique. Pour le mode LO, il existe une interaction coulombienne qui s'ajoute à la force de rappel mécanique pour renforcer la liaison chimique. C'est l'origine de la levée de la dégénérescence (*splitting*) TO-LO à  $q \sim 0$  dans un cristal zincblende. Strictement à  $q=0$ , les équations (II.16) et (II.17) amènent  $E_T=E_L$ , ce qui établit une base quantitative, la dégénérescence TO-LO à  $\Gamma$  que nous avons anticipé qualitativement. Les caractères TO et LO peuvent être décrits par l'intermédiaire de la fonction diélectrique relative  $\varepsilon_r$  du cristal, définie selon :

$$(II.18) \quad \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} .$$

La compatibilité avec les équations (II.16) et (II.17) entraîne alors les conditions suivantes pour les modes TO et LO, respectivement :

$$(II.19) \quad \varepsilon_r(TO) = q^2 c^2 \omega^{-2} ; \quad \varepsilon_r(LO) = 0 .$$

### D.3 Aspect mécanique : traitement du champ local

Pour décrire la dynamique de réseau prenant place dans la gamme spectrale de l'infrarouge (IR) lointain, il faut prendre en compte deux familles d'oscillateurs : les noyaux des atomes ( $A, B$ ) avec leurs électrons de cœur (fortement liés), et les électrons périphériques (faiblement liés) qui vibrent naturellement à haute fréquence, i.e, dans la gamme spectrale du visible, donc capables de suivre la dynamique naturelle (IR) des noyaux (plus lourds). Les deux familles d'oscillateurs sont caractérisées par leurs déplacements propres par rapport à leurs positions d'équilibre, notées ( $u_A, u_B$ ) et  $y$ , respectivement.

On sait déjà (cf. Sec. II.2.D) qu'à  $q \sim 0$ , il est permis d'écrire les équations du mouvement sous forme scalaire

Par ailleurs, à  $q \sim 0$  l'oscillateur IR pertinent associé au mode optique du composé  $AB$  est naturellement identifié à 1D comme étant le mode d'étirement (mode de *stretching*) de la liaison chimique  $A-B$ , caractérisé par le déplacement relatif  $u = u_A - u_B$  des deux sous-réseaux  $A$  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 sous forme scalaire (1D) sont formulées comme suit, respectivement :

$$(II.20) \quad \mu \ddot{u} = -k_0 u + (Ze)E_l,$$

$$(II.21) \quad m \ddot{y} = -k'_0 y + eE_l,$$

où  $\mu = (m_A^{-1} + m_B^{-1})^{-1}$  désigne la masse réduite de la liaison ( $A, B$ ) ; ( $m, e$ ) sont la masse et la charge élémentaire de l'électron, et ( $k_0, k'_0$ ) représentent les constantes des forces de rappel entre les deux ions formant la liaison chimique et relative à l'électron participant à cette liaison, 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-moyen ( $E$ ), si bien que les équations de Maxwell et les équations mécaniques ne peuvent pas être directement combinées. Il est alors nécessaire d'exprimer  $E_l$  en fonction des paramètres macroscopiques du système ( $u, P, E$ ).

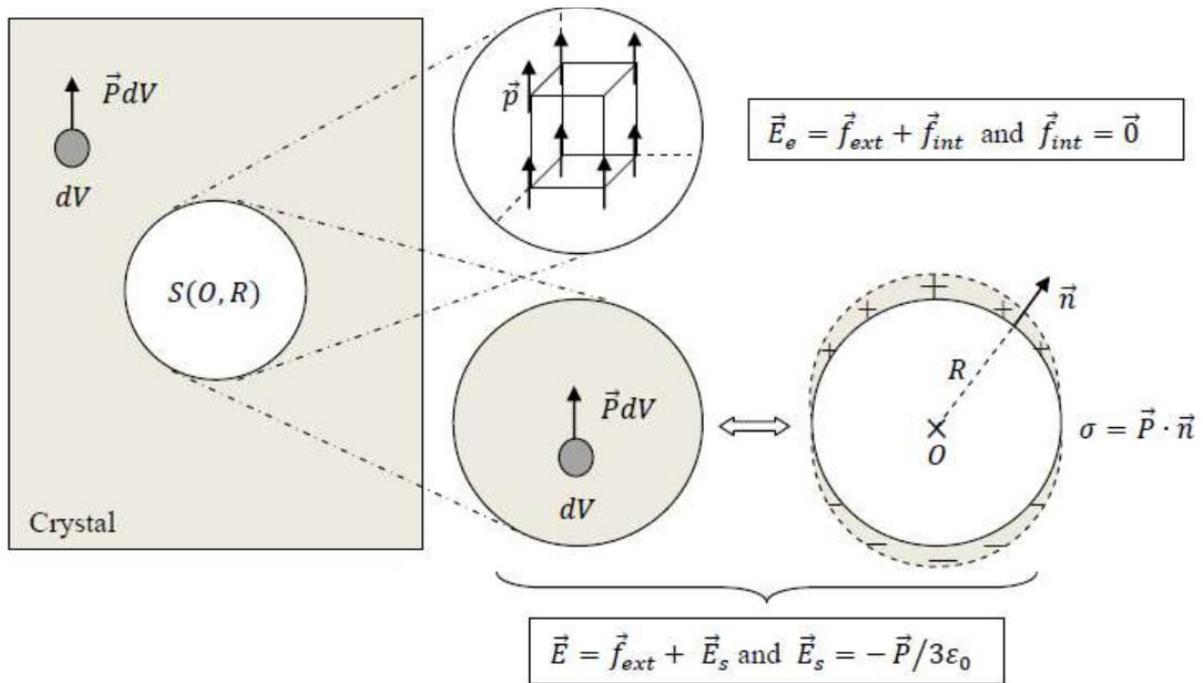
#### D.4 Approche de Lorentz

Pour calculer le champ local  $E_l$  subi par un dipôle élémentaire donné, Lorentz a développé une méthode élégante dans laquelle chaque liaison est assimilée 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 en amplitude et orientation) à travers tout le cristal.

La méthode de Lorentz est schématiquement représentée dans la **Fig. II-10**. Elle est basée sur l'idée que chaque dipôle se trouve au centre d'une sphère de rayon  $R$  arbitraire  $S(O, R)$ , dite sphère de Lorentz, telle que l'intérieur de la sphère de Lorentz est perçu à partir de  $O$  comme une assemblée de dipôles discrets  $\vec{p}$  disposés sur un réseau régulier (strictement cubiques faces centrées mais pris cubique simple dans le cas présent, par soucis de simplicité), tandis que l'extérieur de la sphère de Lorentz (étendu à l'infini) se voit, perçu à partir de  $O$  comme un

continuum dipolaire uniforme caractérisé par une polarisation macroscopique  $\vec{P}$  (définie comme le moment dipolaire moyen par unité de volume du cristal). Les deux régions créent leurs propres champs électriques en O, notés  $\vec{E}_{int}$  (pour la contribution intérieure à S) et  $\vec{E}_{ext}$  (pour la contribution extérieure à S), les deux contributions s'ajoutant pour former le champ local

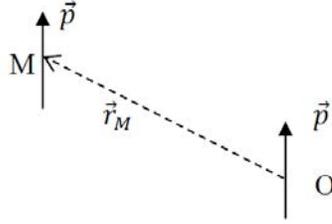
$$(II.22) \quad \vec{E}_l = \vec{E}_{int} + \vec{E}_{ext}$$



**Fig. II-10:** Représentation schématique de l'approche de Lorentz pour le calcul du champ local  $E_l$ .

Pour calculer  $\vec{E}_{int}$ , il faut sommer toutes les énergies potentielles d'interaction entre O et l'assemblée des dipôles discrets, tous identiques, situés à l'intérieur de la sphère de Lorentz  $S(O,R)$ , puis prendre le gradient de l'énergie potentielle d'interaction résultante  $I$ . Le calcul de l'énergie potentielle d'interaction  $I(\vec{r}_M)$  entre le dipôle de référence placé en O, et un autre dipôle identique intra  $S(O,R)$  placé en un nœud M quelconque du réseau cubique simple intérieur à  $S(O,R)$ , caractérisé par son vecteur position  $\vec{r}_M$ , est mené dans le cadre de l'approximation dipolaire, i.e. en supposant que la distance caractéristique de chaque dipôle élémentaire est faible

par rapport au paramètre de réseau  $a_0$ . Chaque dipôle élémentaire peut donc idéalement être considéré comme ponctuel.



L'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles parallèles de moments égaux  $p$  s'écrit finalement,

$$(II.23) \frac{-1}{4 \pi \epsilon_0 r_M^3} \times \left[ p^2 - 3 \times \left( \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}_M}{r_M} \right)^2 \right],$$

les paramètres étant spécifiés sur le schéma ci-dessus. Par ailleurs, les projections de  $\vec{r}_M$  selon les axes cristallins ( $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ ) prennent la forme générale (réseau cubique simple) :

$$(II.24) X = na_0, Y = ma_0, Z = la_0,$$

où  $n, m, l$  sont entiers. Il s'ensuit que l'énergie potentielle d'interaction résultante  $I$  en O peut s'écrire sous la forme de la sommation suivante :

$$(II.25) I \cong \frac{p^2}{a_0^3} \times \sum_{n,m,l} \frac{n^2+m^2-2l^2}{(n^2+m^2+l^2)^{5/2}}$$

Compte tenu de la symétrie sphérique de la distribution dipolaire, il s'ensuit que  $I=0$  si bien que  $\vec{E}_{int}=\vec{0}$ .

Le champ  $\vec{E}_{ext}$  représente le champ électrique créé en O par le continuum dipolaire s'étendant au-delà de S (O, R) jusqu'à l'infini. En fait,  $\vec{E}_{ext} = \vec{E} - \vec{E}_S$ , où  $\vec{E}$  correspond au champ macroscopique créé en O par le continuum dipolaire infini pris à partir de O (c'est ainsi qu'apparaît la notion de champ macroscopique en O), et  $\vec{E}_S$  représente le champ électrique créé en O par la sphère de Lorentz où l'on a substitué un continuum dipolaire [identique à celui régnant à l'extérieur de S (O, R)] à la distribution dipolaire discrète originelle.  $\vec{E}_S$  peut être calculé en O en considérant le fait qu'une sphère uniformément polarisée en volume, de polarisation  $\vec{P}$ , peut aussi bien être

décrite en terme d'une distribution surfacique de charge non uniforme  $\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n}$ , où  $\vec{n}$  est un vecteur unitaire normal en tout point à S (O, R).

Il vient aisément  $\vec{E}_S = -\vec{P}/3\epsilon_0$ , et donc finalement :

$$(II.26) \quad \vec{E} = \vec{E}_l - \vec{E}_S + \vec{E}_{int} = \vec{E}_l + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0},$$

où  $\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$  désigne la correction de champ local de Lorentz. Dans un milieu isotrope tel qu'un cristal zincblende, on peut adopter une notation scalaire, selon

$$(II.27) \quad P=N [(Ze) u+ (\alpha_+ + \alpha_-)E_L],$$

où N est le nombre de liaisons par unité de volume, (Ze) u et  $\alpha_i E_L$  ( l'indice i représentant + ou - ) sont les moments dipolaires par liaison et par atome, ( $\alpha_+, \alpha_-$ ) désignant les polarisabilités individuelles (dues aux électrons) du cation (e.g., A) et l'anion (B), respectivement.

## D.5 Charge effective – constante de force effective

En utilisant les équations (II.26) et (II.27), les équations (II.20) et (II.21) peuvent être reformulées 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 (\*).

$$(II.28) \quad \mu(-\omega^2 + \omega_T^2)u - (Ze)^*E = 0 ,$$

$$(II.29) \quad m\omega_e^2y - e^*E = 0.$$

où  $\omega_T = \sqrt{k_0^*/\mu}$  est la pulsation du mode TO à caractère purement mécanique ( $E=0$ ) et  $\omega_e = \sqrt{k_0^*/m}$ . À noter que dans l'équation (II.28),  $\omega=\omega_i-\omega_d$ , où « i » se reporte à l'excitation laser et « d » au rayonnement diffusé (lieu de l'étude, domaine de l'IR lointain), est négligée devant la pulsation propre des électrons périphériques  $\omega_e$  (appartenant au domaine du visible).

## D.6 Aspects électrique et mécanique combinés : Mode phonon-polariton

A partir des équations (II.18), (II.26), (II.27) et (II.28) la fonction diélectrique  $\varepsilon_r$  peut être reformulée selon :

$$(II.30) \quad \varepsilon_r = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)^{-1}.$$

$S = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ , désignée comme la force d'oscillateur, correspond au saut de fonction diélectrique relative occasionné par la résonance phonon (TO-LO),  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\infty$  sont les constantes diélectriques relatives statique et haute-fréquence du cristal obtenues en considérant dans l'équation (II.28) les limites  $\omega \rightarrow 0$  ( $\omega \ll \omega_T$ ), et  $\omega \rightarrow \infty$  ( $\omega \gg \omega_T$ ), respectivement. Le premier terme de  $\varepsilon_r$  dans (II.30) est relatif aux électrons périphériques liés, tandis que le second est relatif aux ions. En exprimant les conditions spécifiques aux modes LO et TO données par l'équation (II.19), il vient, respectivement :

$$(II.31) \quad \omega_L^2 = \omega_T^2 \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \quad (\text{relation de Lyddane-Sachs -Teller});$$

et

$$(II.32) \quad \frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2}\right) = \varepsilon_r.$$

avec

$$(II.33) \quad S = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \varepsilon_\infty (\omega_L^2 - \omega_T^2) / \omega_T^2.$$

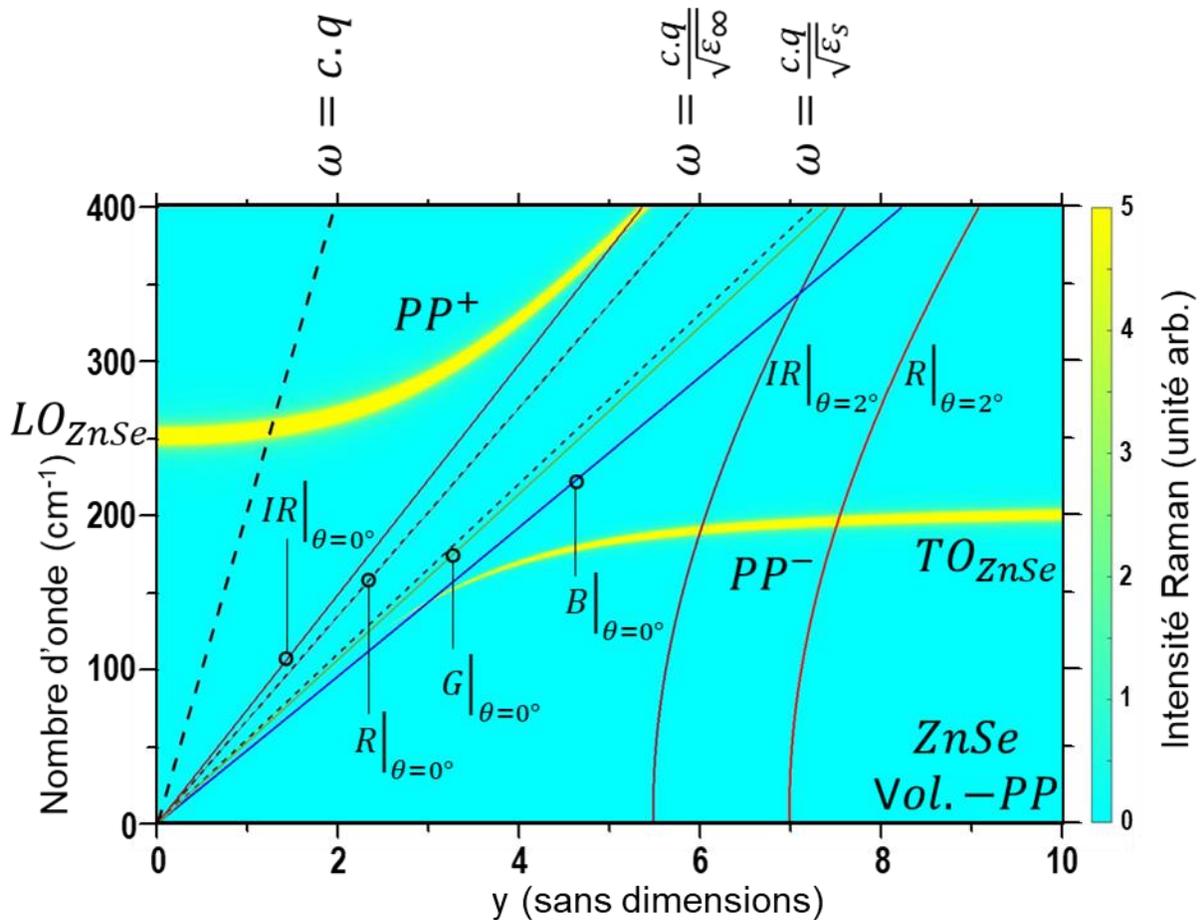
La même expression de  $\varepsilon_r$  peut être obtenue en considérant que  $P$  s'écrit  $N(Ze)^*u + ne^*y$ , i.e., directement en fonctions des charges effectives (échelle macroscopique), ce qui permet d'éviter en quelque sorte le traitement du champ local  $E_l$ . Dans ce cas  $(Ze)^*$  doit satisfaire :

$$(II.34) \quad \omega_L^2 - \omega_T^2 = \frac{N(Ze)^{*2}}{\mu \varepsilon_0 \varepsilon_\infty} (\varepsilon_r = 0).$$

De même, la susceptibilité électronique  $\chi_\infty$  doit être définie selon :

$$(II.35) \quad \varepsilon_\infty = 1 + \chi_\infty \text{ avec } ne^*y = \varepsilon_0 \chi_\infty E.$$

La forme réduite de la fonction diélectrique donnée dans la dernière relation exprime simplement qu'aux pulsations situées bien au-delà des modes optiques de vibration, la polarisation du cristal n'est plus due qu'aux électrons périphériques. Il ressort de l'équation (II.31) que le mode LO est non dispersif (à l'échelle  $q \sim 0$  où s'applique le formalisme macroscopique). Aussi, on le désignera simplement sous la terminologie 'LO' par la suite. Le mode TO, par contre, est fortement dispersif [selon l'Eq. (II.32)], mais la dispersion se trouve confinée au proche voisinage du cZB, comme montré en Fig. II-10 dans le cas de ZnSe ( $\omega_{TO}=207 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO}=252 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_\infty = 5.75$ ), notre composé pur de référence. La relation de dispersion du mode TO obtenue par résolution de l'équation caractéristique  $\epsilon_r = \frac{q^2 c^2}{\omega}$  est montrée pour ZnSe dans la Fig. II-11.



**Fig. II-11** : Relation de dispersion du mode phonon-polariton dans ZnSe de structure zincblende. Les relations de dispersion de la lumière à haute ( $\omega \gg \omega_{TO}$ ) et basse ( $\omega \ll \omega_{TO}$ ) fréquences, indiquées en pointillés, constituent des références utiles.

Il y a deux régimes asymptotiques. Le régime ci-après dénommé sous la terminologie de régime- $q_\infty$  (étant bien entendu que l'on reste dans l'approximation  $q \sim 0$  à l'échelle de la ZB) est atteint pour les grands vecteurs d'onde de l'ordre du pourcent de l'étendue de la ZB. A cette limite l'onde de polarisation ( $E_T$ ) n'est plus couplée au déplacement relatif ( $u$ ) des noyaux  $A$  et  $B$ . Cela peut survenir pour deux raisons. Soit, tout simplement parce que  $E_T$  devient nul cf. **Eq. (II.16)** – auquel cas le mode TO se voit réduit à une vibration de réseau purement mécanique telle que l'on peut la rencontrer dans un semi-conducteur pur non polaire de structure diamant. Soit lorsque  $\omega \rightarrow \infty$  ( $\omega \gg \omega_T$ ), auquel cas la propagation de l'onde de polarisation, un photon pur (les ions ne peuvent pas vibrer à fréquence élevée) se trouve alors entièrement gouvernée par les électrons périphériques, la dispersion prenant alors la forme linéaire  $\omega = \frac{q c}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$ . Le deuxième régime asymptotique est atteint pour  $q \rightarrow 0$ . A cette limite, les branches polaritons basse et haute fréquence sont de type électromagnétique et élastique, respectivement, avec pour asymptotes  $\omega = \frac{q c}{\sqrt{\epsilon_s}}$  (même type de raisonnement que précédemment mais transposé à basse fréquence) et  $\omega = \omega_{LO}$  (ce qui confirme la dégénérescence TO-LO exactement à  $\Gamma$ ), respectivement. Dans le régime intermédiaire, chaque branche possède un caractère mixte électrique (photon) – mécanique (phonon), on parle de modes phonon-polaritons.

Selon la géométrie de diffusion Raman utilisée, différentes valeurs de  $q$  sont accessibles. La géométrie de diffusion est en fait contenue dans la loi de conservation du vecteur d'onde, i.e.  $\vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{q}$ , dans laquelle  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  se rapportent au faisceau laser incident (visible) et à la lumière diffusée, respectivement, pris tous deux à l'intérieur du cristal, formant un angle  $\theta$  à l'intérieur de celui-ci. Dans la géométrie habituelle de rétrodiffusion ( $\theta \sim 180^\circ$ ),  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  sont parallèles et de sens opposés si bien que  $q$  est maximum, et relève du régime- $q_\infty$ . Dans la géométrie de diffusion en avant, moins commune,  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  sont parallèles et de même sens ( $\theta \sim 0^\circ$ ), de sorte que les valeurs accessibles de  $q$  sont faibles et relèvent du régime de fort couplage phonon-polariton [37]. Des valeurs de  $q$  intermédiaires sont accessibles en variant l'angle de diffusion  $\theta$ .

## D.7 Diffusion Raman (Barker et Loudon, 1972)

Lors du processus de diffusion Raman, le laser émettant dans le domaine du visible interagit directement avec les électrons périphériques du cristal, qui vibrent naturellement dans la même

gamme spectrale. Dans une description classique, les électrons périphériques mis en branle par le champ électrique de l'excitation laser se comportent comme des dipôles oscillants  $P_e$ , et diffusent de la lumière dans toutes les directions – sauf celle de l'oscillation des charges – selon le mécanisme du dipôle de Hertz.

La majorité de la lumière est diffusée de façon quasi-élastique, correspondant à la diffusion Rayleigh. D'une 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 ( $\omega_d$ ) s'écarte de la pulsation incidente ( $\omega_i$ ), plus faible (élevée) pour un processus stokes (anti-Stokes), de la valeur de la pulsation du phonon optique mis en jeu ( $\Omega$ ). Un tel processus de diffusion inélastique est appelé processus de diffusion Raman au premier ordre (un seul phonon optique est mis en jeu). Le mécanisme microscopique est le suivant : le phonon optique module la susceptibilité électronique  $\chi$  des électrons périphériques, qui représente l'aptitude des électrons à être polarisés sous le champ électrique  $E_v$  de la radiation laser selon )  $dP_e = \varepsilon_0 d\chi E_v$ , et la diffusion Raman résulte de ce changement de polarisation .

Le processus d'interaction lumière/matière est gouverné par des lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde similaires à celles régissant un processus de collision. Pour un processus Stokes, elles s'écrivent :

$$(II.36) \quad \omega_i - \omega_d = \Omega ,$$

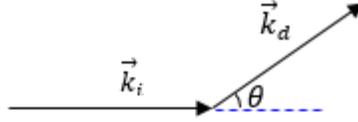
$$(II.37) \quad \vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{q} ,$$

où les indices ( $i, d$ ) représentent les radiations incidentes et diffusées (appartenant au domaine du visible), les termes de droite étant liés au phonon.

À partir de l'Eq. (II.37) on peut déterminer le module de  $\vec{q}$  en fonction des modules de  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$ , et de l'angle  $\theta$  entre ces deux vecteurs (cf. schéma ci-dessous).

Le module de  $\vec{q}$  est donné par la relation suivante :

$$(II.38) \quad q = (\vec{q} \cdot \vec{q})^{1/2} = [k_i^2 + k_d^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_d]^{1/2} = [k_i^2 + k_d^2 - 2k_i \cdot k_d \cdot \cos\theta]^{1/2} .$$



Dans un milieu d'indice de réfraction  $n$ , le nombre d'onde  $k$  est défini selon  $k = \frac{n(\omega)\omega}{c}$ , où  $\omega$  est la fréquence associée à  $\vec{k}$ . Ainsi :

$$(II.39) \quad \begin{cases} k_i = n(\omega_i) \frac{\omega_i}{c} \\ k_d = n(\omega_d) \frac{\omega_d}{c} \end{cases}$$

où  $n(\omega_i), n(\omega_d)$  représentent les indices de réfraction du milieu relatifs aux faisceaux incident et diffusé ( $\vec{k}_i, \vec{k}_d$ ), respectivement, ( $\omega_i, \omega_d$ ) représentant les fréquences associées.

En combinant les Eq (II.39) et (II.38) il vient :

$$(II.40) \quad y = \frac{qc}{\omega_1} = \frac{1}{\omega_1} [ n(\omega_i)^2 \cdot \omega_i^2 + n(\omega_d)^2 \cdot \omega_d^2 - 2n(\omega_i)n(\omega_d)\omega_i\omega_d \cos\theta ]^{1/2},$$

où  $\omega_1$  est une constante arbitraire, et  $y$  est un substitut à  $q$  sans dimension.

Selon la géométrie ( $\vec{k}_i, \vec{k}_d$ ) utilisée pour la diffusion Raman, un large domaine de valeurs de  $q$  peut être exploré. Les valeurs extrêmes de  $q$  correspondent à ( $\vec{k}_i, \vec{k}_d$ ) antiparallèles (rétrodiffusion) – la configuration traditionnelle en micro-Raman, auquel cas l'angle  $\theta$  est égal à  $180^\circ$  et ( $\vec{k}_i, \vec{k}_d$ ) parallèles (diffusion en-avant) auquel cas l'angle  $\theta$  se voit réduit à  $\sim 0^\circ$ .

En pratique la configuration de rétrodiffusion permet d'atteindre des valeurs de  $q$  maximales, de l'ordre du centième de la ZB ( $2\vec{k}_i \sim 1 \% q_{bZB}$ ). Le formalisme utilisé ci-avant pour décrire les phonon-polaritons, basé sur les équations de Maxwell et sur l'ACL pour les équations mécaniques, reste valable à cette limite.

Les phonons-polaritons mesurables expérimentalement par diffusion Raman en avant sont identifiés en superposant la relation de dispersion du phonon-polariton (tracés plein Fig. II-10) et la relation de dispersion  $q(\omega)$  accessible expérimentalement par diffusion Raman déduite pour différents angles  $\theta$  à partir de l'Eq. (II.40) découlant de la loi de conservation du vecteur d'onde (traits hachurés obliques, Fig. II-11).

Les lois de dispersions ainsi obtenues pour les trois raies laser disponible du laboratoire – rouge (632.8 nm), vert (514.5 nm) et bleu (488.0 nm) à  $\theta=0^\circ$  – indiquent que dans le cas du

composé ZnSe seule la branche phonon-polariton basse fréquence est accessible par diffusion Raman en avant. La valeur critique de  $q$  correspondant à l'apparition du comportement phonon-polariton est atteinte, dans les faits, pour un angle  $\theta$  entre  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  très faible, de l'ordre de  $\theta \sim 3^\circ$  typiquement. Autrement dit, la dispersion des phonon-polaritons n'est accessible qu'en utilisant une géométrie de diffusion quasi-parfaite en avant ( $\theta \leq 3^\circ$  dans le cas de *ZnSe* pur – cf. **Fig. II-11**).

### D.8 Section efficace Raman (TO, LO)

D'après le formalisme du dipôle de Hertz, l'intensité diffusée par un dipôle discret  $p$  à la pulsation  $\omega$  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 de vibration (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 déplacements 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 ( $uy_v, yy_v, yu_v, uu_v$ ) où l'indice ' $v$ ' 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.*  $u_v = 0$ , les deux derniers termes entre parenthèses sont tout simplement omis.

L'**Eq. (II.29)** 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 ( $y_v$ ). Cependant dans le second cas, le champ macroscopique  $E_v$  de la radiation visible se substitue au champ macroscopique  $E$  du phonon (associé au phonon LO ou au mode phonon-polariton). Sur cette base,  $P_{NL}$  s'exprime selon :

$$(II.41) \quad dP_e = d\chi E_v = (d_u u + d_E E) E_v ,$$

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).

En reprenant la formule de Hertz indiquée ci-dessus pour l'intensité du faisceau diffusé, la section efficace Raman générique est déduite de  $\langle P_{NL}^2 \rangle$ , et prend la forme suivante pour un processus Stokes :

$$(II.42) I_{(\omega_s=\omega_i-\Omega)} \sim \omega_d^4 \{ \langle E^2 \rangle + 2 \frac{du}{dE} \langle uE \rangle + \left( \frac{du}{dE} \right)^2 \langle u^2 \rangle \}.$$

Cette forme générique est valable aussi bien pour le calcul de la section efficace Raman relative à un mode TO (phonon-polariton ou purement mécanique) qu'à un mode LO. Simplement il faut adapter le calcul des moyennes de fluctuations des observables à la symétrie retenue (voir ci-dessous).

## D.9 Théorème de fluctuation-dissipation

Le théorème de fluctuation-dissipation nous permet d'évaluer les grandeurs  $\langle E^2 \rangle$ ,  $\langle uE \rangle$  et  $\langle u^2 \rangle$ . A une température donnée, ce théorème relie la moyenne dans le temps de la fluctuation de l'observable  $R$  élevée au carré à la partie dissipative (imaginaire) de la fonction réponse linéaire  $L$  de cette observable suite à l'application d'un stimulus extérieur  $S_{ext}$ . ( $L = R/S_{ext}$ ), selon

$$(II.43) \langle R^2 \rangle = Im(L) (\hbar/2\pi) [n(\omega) + 1],$$

où  $n(\omega)$  représente le facteur de Boltzmann, qui prend en compte la dépendance en fonction de la température. Cependant, dans ce travail, tous les spectres ont été obtenus à température ambiante, si bien que le facteur de Boltzmann est tout simplement omis par la suite dans le cadre d'une étude comparative à une température donnée. Dans le cas de couples 'réponse/stimulus' multiples, la formule générale est :

$$(II.44) \quad \langle R_i R_j \rangle = Im(L_{ij}) (\hbar/2\pi) [n(\omega) + 1],$$

où  $L_{ij} = R/S_{ij}$  est la fonction réponse linéaire croisée. Les équations mécanique/électrique que nous considérons étant linéaires, le formalisme s'applique. La matrice  $(L_{ij})$  est désignée sous la terminologie de la susceptibilité de Nyquist généralisée. Pour appliquer le théorème de fluctuation-dissipation, on définit un vecteur propre 'stimulus extérieur'  $S = (P_{ext}, F, f)$  par unité de volume du cristal en association au vecteur réponse  $R = (E, u, y)$  qui rassemble toutes nos observables.  $(F, f)$  et  $P_{ext}$  représentent des pseudo forces mécaniques externes et un pseudo terme de polarisation extérieure, respectivement, qu'il faut rajouter aux équations réelles, relatives à chaque observable  $(\mu, y, E)$ .

En pratique, il s'agit d'ajouter  $F/N$  et  $f/n$  aux termes de droite dans les équations de mouvement (II.20) et (II.21), où  $N$  et  $n$  sont les nombres d'oscillateurs ioniques et électroniques par unité de volume du cristal, respectivement, et de reformuler l'Eq. (II.18) en ajoutant  $P_{ext}$  au terme de polarisation (par définition  $P_{ext}$  est relative à l'unité de volume du cristal).

Par exemple, le jeu d'équation caractéristiques par le mode TO, s'écrit,

$$(II.45) \quad F = N\mu\omega_T^2 L(\omega)^{-1}u - N(Ze)^*E,$$

$$(II.46) \quad f = ne^*E + nm\omega_e^2 y,$$

$$(II.47) \quad P_{ext} = -\varepsilon_0\left(1 - \frac{q^2 c^2}{\omega^2}\right)E - n(Ze)^*u - ne^*y,$$

où  $L(\omega) = \omega_T^2 \times (\omega_T^2 - j\gamma\omega - \omega^2)^{-1}$  est une forme lorentzienne amortie de la résonance correspondant à la fréquence-TO mécanique  $\omega_T$  avec  $\gamma$  comme paramètre d'amortissement représentant la largeur de raie Raman.  $N$  et  $(Ze)^*$  ne sont pas accessibles directement, ils sont contenus dans le nouveau paramètre  $Z$  lié à la force d'oscillateur  $S$  selon  $S = Z^2 \omega_T^{-2} \varepsilon_0^{-1}$ , introduit en substitution de  $(Ze)^*$  en exprimant la compatibilité avec l'Eq. (II.34). Il vient  $Z = \sqrt{N/\mu} (Ze)^*$ . Le changement de variable à suivre  $v = \sqrt{N\mu}u$  permet de réécrire un système d'équations électriques/mécaniques réactualisé pour le mode TO, selon :

$$(II.48) \quad \begin{pmatrix} P_{ext} \\ f \\ F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varepsilon_0\left(1 - \frac{q^2 c^2}{\omega^2}\right) & -ne^* & -Z \\ -ne^* & n^2 e^{*2} \varepsilon_0^{-1} \chi_\infty^{-1} & 0 \\ -Z & 0 & \omega_T^2 \times L_p(\omega, x)^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E \\ y \\ v \end{pmatrix}.$$

Pour déterminer les termes  $L_{ij}$ , il faut inverser la matrice (3×3) ci-dessus et on obtient :

$$(II.49) \quad (I_{\omega_S})_{TO} \sim \omega_S^4 \cdot \text{Im} \left\{ -(\Delta_{(\omega,q)}^{-1}) [1 + C_{F-H} \times L(\omega)]^2 + \frac{C_{F-H}^2 \times \omega_T^2 \times L(\omega)}{S \times \varepsilon_\infty \times \omega_T^2} \right\}$$

où  $\Delta_{(\omega,q)}$  s'écrit  $\varepsilon_r(\omega) - \frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_r(\omega) - y^2 \frac{\omega_1^2}{\omega^2}$ , où  $y$  est un paramètre sans dimension se substituant à  $q$  selon l'Eq. (II.40), avec  $\omega_1$  représentant une fréquence arbitraire prise identique à celle du mode TO-mécanique de ZnSe dans la suite du mémoire, et  $C_{F-H} = (N\mu)^{-1/2} Z \omega_T^{-2} \left(\frac{du}{dE}\right)$ , correspond au coefficient de Faust-Henry qui mesure les efficacités relatives des mécanismes de diffusion

‘potentiel de déformation’ et effet ‘électro-optique’. Finalement, la dépendance en  $y$  dans l’Eq. (II.49) sous-tend une dépendance en  $q$ , qui elle-même sous-tend une dépendance en  $\theta$ . Ainsi, l’Eq. (II.49) donne accès aux spectres Raman des modes phonon-polariton d’un cristal polaire pur sur la base des observables intangibles  $(\varepsilon_\infty, \omega_T, \omega_L, C_{F-H})$ , de l’angle de diffusion  $\theta$ , et de l’amortissement phonon  $\gamma$ .

Une formule équivalente est obtenue pour la section efficace Raman  $(I_{\omega_s})_{LO}$  relative au mode LO non dispersif. Simplement dans l’Eq. (II.49), il faut substituer au terme  $\Delta(\omega, q)$  un terme  $\Delta(\omega)$  non dispersif se réduisant à  $\varepsilon_r(\omega)$ .

## II.3 Cristaux mixtes

En première partie de cette section sont rassemblées des données structurales et électroniques nécessaires à la description des spectres Raman des cristaux mixtes à base de ZnSe étudiés dans ce mémoire, i.e,  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . La deuxième partie est consacrée à la présentation des modèles phénoménologiques de base utilisés pour la description des spectres Raman (et infrarouge) de ces cristaux mixtes, y compris le modèle de percolation développé par **O. Pagès** au sein de l'équipe, dans le courant des années 2000.

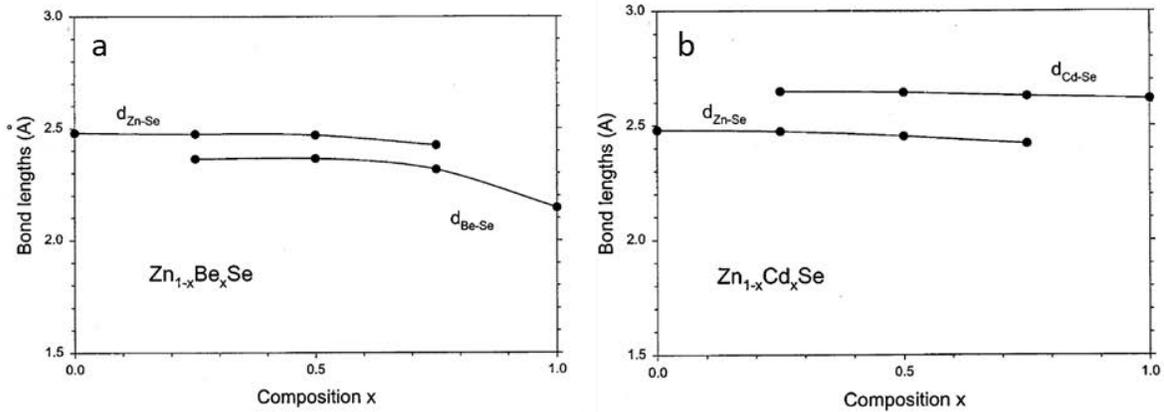
### II.3.A Propriétés structurales et électroniques

- Paramètres de réseau : Les paramètres de réseau ( $a$  pour la structure zincblende et  $a, c$  pour la structure wurtzite) des cristaux mixtes étudiés, mesurés par diffraction de rayon X, varient de manière linéaire avec la composition d'alliage  $x$ . Ainsi, l'expérience montre que le paramètre de réseau des alliages  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  peut être déduit des paramètres de réseaux des composés parents via une simple interpolation linéaire : loi de Vegard [38], selon :

$$(II.50) \quad a_{Zn_{1-x}Be_xSe} = (1 - x)a_{ZnSe} + x a_{BeSe}. [1]$$

$$(II.51) \quad a_{Zn_{1-x}Cd_xSe} = (1 - x)a_{ZnSe} + x a_{CdSe}. [1]$$

Les paramètres de réseau des composés parents utilisés dans ce mémoire sont montrés dans le **Tableau II-2**.



**Fig. II-12:** a- longueur de liaison  $d_{Zn-Se}$  et  $d_{Be-Se}$  en fonction de la composition  $x$  pour  $Zn_{1-x}Be_xSe$ . b- longueur de liaison  $d_{Zn-Se}$  et  $d_{Cd-Se}$  en fonction de la composition  $x$  pour  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . [39]

- Longueur de liaison : Depuis les données EXAFS (extended X- ray absorption fine structure) pionnières obtenues sur  $In_{1-x}Ga_xAs$  [40], il est bien établi que chaque liaison tend à garder sa longueur naturelle dans un cristal mixte. Seules de légères variations adviennent du fait de la nécessité pour chaque liaison de s'inscrire dans un réseau qui en moyenne, se dilate où se contracte.
- Gap optique (bande interdite): Les lois de dépendances de l'énergie de la bande interdite  $E_g$  de chaque matériau en fonction de la composition d'alliage  $x$ , tirés de la littérature [1], sont reportées dans le **Tableau II-5**. Il apparait que les cristaux mixtes étudiés sont transparents pour la plupart des radiations laser dont nous disposons (proche-infrarouge-IR: 785.0 nm / 1.57 eV, Rouge-R : 632.8 nm / 1.96 eV, Vert-V : 514.5 nm / 2.41 eV et Bleu-B: 488.0 nm / 2.54 eV). C'est une condition *sine qua non* pour l'étude des phonons-polaritons par diffusion Raman en-avant.

**Tableau II-5** : (extrait de [1], p.199): lois de variation du gap optique de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $Zn_xCd_{1-x}Se$  de structure zincblende.

Cristaux mixtes (structure zincblende)	Loi de de variation du gap vs. $x$ (à 300 K)
$Zn_xCd_{1-x}Se$	$1.675 + 0.659 x + 0.387 x^2$
$Zn_{1-x}Be_xSe$	$2.721 + 1.846 x + 1.033 x^2$

- Indice de réfraction : Pour une radiation laser  $\omega_i$  donnée, la valeur minimale accessible pour  $q$  lors d'une expérience de diffusion Raman en-avant s'écrit :

$$(II.52) \quad \frac{1}{c} |n(\omega_i) \times \omega_i - n(\omega_s) \times \omega_s|.$$

Cette valeur est d'autant plus faible que la dispersion de l'indice de réfraction est minimale autour de la radiation laser considérée. La dispersion de l'indice de réfraction dans le visible, mesurée par ellipsométrie, constitue donc une donnée essentielle pour l'étude des phonon-polaritons par diffusion Raman. Les lois de dispersions des indices de réfraction des cristaux mixtes  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  étudiés dans ce mémoire, mesurées sur site par le groupe d'ellipsométrie du LCP-A2MC, peuvent être décrites par une loi de Cauchy du type :

$$(II.53) \quad n(\lambda) = X + Y \times \lambda^2 \times 10^4 + Z \times \lambda^{-4} \times 10^9,$$

où  $X$  est sans dimension,  $Y, Z$  sont des constantes avec des unités en  $nm^2$  and  $nm^4$ , respectivement, et  $\lambda$  est en  $nm$ . Quant au cristal mixte  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , la loi de la dispersion de son indice de réfraction est tirée de la littérature [42], correspondant à :

$$(II.54) \quad n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C},$$

avec

$$A(x) = 0.019x + 4.049,$$

$$B(x) = 0.152x + 1.85,$$

$$C(x) = 0.116x + 0.124,$$

### II.3.B Spectres de vibration (diffusion Raman)

Contrairement aux cristaux purs de structure zincblende présentés dans la première partie de ce mémoire, caractérisés par un seul oscillateur (la liaison chimique), les cristaux mixtes sont des systèmes multi-oscillateurs du fait de la multiplicité des liaisons chimiques. Cela étant, la forme générique de la section efficace Raman établie pour un cristal pur [cf. l'Eq. (II.49)] reste valable, en principe. Simplement, il faut adapter son expression en sommant sur tous les oscillateurs ioniques du cristal,  $p$  au total, selon

$$(II.55) \quad I_{\omega S/LO,TO,PP} \sim \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\Delta(\omega, q, x)} \left[ 1 + 1 + \sum_p C_{F-H}(x) L_p(\omega, x_p) \right]^2 + \sum_p C_{F-H}^2(x) \omega_{T,p}^2 Z_p^{-2} L_p(\omega, x_p)^{-1} \right\},$$

où  $\varepsilon_\infty(x)$  décrit une variation linéaire de la constante diélectrique haute fréquence en fonction de la composition d'alliage  $x$  :

$$(II.56) \quad \varepsilon_\infty(x) = (1 - x)\varepsilon_{\infty,AB} + x\varepsilon_{\infty,AC},$$

les indices  $AB$  et  $AC$  se rapportant aux matériaux parents en question. Les constantes diélectriques à l'infini ( $\varepsilon_\infty$ ) des composés purs dont relèvent les cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire sont reportées dans le **Tableau II-2**.

Les forces d'oscillateurs ( $S_p$ ) ainsi que les coefficients de Faust-Henry ( $C_{F-H}$ ) varient linéairement avec la fraction d'oscillateurs  $p$  présents dans le cristal. L'Eq. (II.55) permet de calculer les formes de raies Raman TO et LO dans le cas du cristal mixte semiconducteur  $AB_{1-x}C_x$ . L'expression  $\Delta(\omega, q, x)$  prend différentes formes selon le mode considéré ainsi :

- $\Delta(\omega, q, x) = \varepsilon_r(\omega, x) - \frac{q^2 c^2}{\omega^2}$ , pour les modes phonons TO à caractère purement mécanique ( $q \rightarrow \infty$ ) et pour les modes phonon-polaritons (PP) de volume.
- $\Delta(\omega, q, x) = \varepsilon_r(\omega, x) - \frac{q^2 c^2}{\omega^2 - q^2 c^2}$ , pour les modes phonon-polaritons se propageant en surface du cristal. (Ces modes ne seront pas étudiés dans ce mémoire).

$$\Delta(\omega, q, x) = \varepsilon_r(\omega, x), \text{ pour les modes LO,}$$

où  $\varepsilon_r(\omega, x)$  est obtenue par sommation sur tous les oscillateurs ioniques du cristal selon

$$(II.57) \quad \varepsilon_r(\omega, x) = \varepsilon_\infty(x) + \sum_p \varepsilon_{\infty,p} S_p(\omega, x) L_p(\omega, x),$$

Le calcul de la section Raman peut être mis en œuvre, en connaissant les lois de variations des fréquences TO, ainsi que l'angle de diffusion  $\theta$  entre  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  à l'intérieur du cristal.

- **Mode TO vs. Mode LO**

Pour présenter les différents modèles de comportement vibrationnel des cristaux mixtes, l'attention se porte sur les modes TO à caractère purement mécanique détectés, typiquement à partir d'une expérience de diffusion Raman réalisée dans la géométrie classique de rétrodiffusion. La raison est que ces modes à caractère purement mécanique se couplent difficilement et de ce fait préservent toute la richesse du comportement vibrationnel d'un système complexe tel qu'un cristal mixte.

Rappelons que la fréquence TO détectée par diffusion Raman renseigne directement sur la constante de force de rappel effective à caractère purement mécanique. Une règle intuitive, validée par les expériences de diffusion Raman sous pression [8] 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 au sein d'un cristal mixte. 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 [18] – 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 vibrent pas indépendamment les uns des autres. Cela est dû au fait qu'ils transportent un champ de polarisation macroscopique par l'intermédiaire duquel ils sont susceptibles de se coupler s'ils vibrent à des fréquences proches. Dans ce cas, la richesse du comportement vibrationnel se trouve alors quasi-totalement occultée par l'effet de couplage (cela est également vrai pour les phonon-polaritons, pour la même raison). 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], le comportement vibrationnel se trouve outrageusement simplifié et ne reflète plus toute la richesse du comportement vibrationnel telle qu'elle peut être observée en symétrie TO.

Compte tenu de ces éléments, notre position dans l'équipe pour 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 sur les modes TO à caractère purement mécanique, comme indiquée en début de ce paragraphe. Les modes polaires de type LO et phonon-polaritons « suivent ». Tous les schémas génériques de comportement vibrationnel discutés ci-après sont donc exclusivement décrits dans la symétrie TO-mécanique, par souci de simplicité. Le problème clé qui se pose dès lors est : quel est le nombre  $p$  d'oscillateurs TO-mécaniques à considérer par liaison dans un cristal mixte ? 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, correspondant à autant de modèles phénoménologiques (MREI, à clusters et de percolation).

Deux modèles phénoménologiques sont traditionnellement disponibles dans la littérature pour décrire le comportement des modes TO purement mécaniques d'un cristal mixte de structure zincblende. Tous deux ont été élaborés dans les années soixante, à l'émergence des cristaux mixtes. Le modèle "modified-random-element-isodisplacement" (MREI), développé par Chang et Mitra [7], propose un comportement phonon générique du type 1-liaison  $\rightarrow$  1-TO pour les cristaux mixtes aléatoires, ce qui correspond en quelque sorte à une transposition directe aux spectres Raman/IR (dynamique de réseau) du comportement 1-liaison  $\rightarrow$  1-longueur détecté par EXAFS (relaxation de réseau) (cf. **Fig. II-12**). La transposition est réalisée en se basant sur la règle intuitive selon laquelle la constante de force d'une liaison chimique – et donc la fréquence du mode TO à caractère purement mécanique – chute lorsque la liaison est étirée, et au contraire augmente lorsque la liaison est comprimée. A noter que ce modèle sous-tend une insensibilité des vibrations des liaisons chimiques de chaque type à leur environnement local puisque toutes les liaisons d'un type donné vibrent à la même fréquence TO-mécanique à une composition donnée du cristal mixte. Il s'ensuit que selon le modèle MREI, il n'est pas possible pour les spectroscopies optiques vibrationnelles d'apporter une information utile sur la nature du désordre chimique au sein d'un cristal mixte, à savoir si la substitution atomique est aléatoire ou due à des effets d'agrégation ou de dispersion.

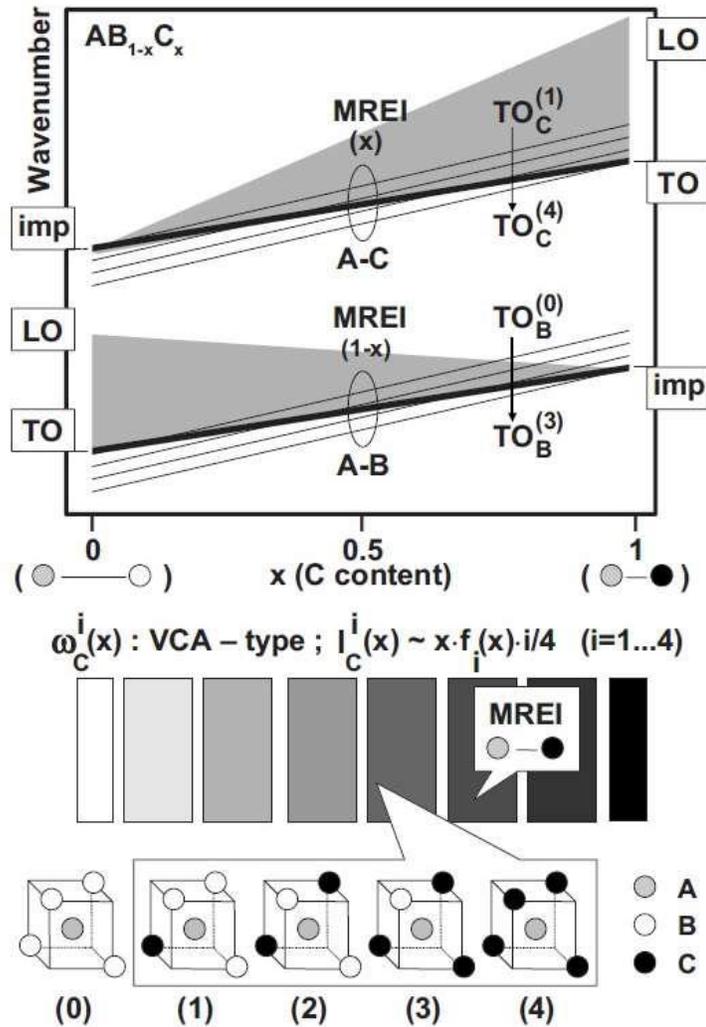
Le second modèle, dit modèle à agrégats ou à clusters, développé par Verleur et Barker [44], propose un comportement générique de type 1-liaison  $\rightarrow$  4-TO qui distingue entre les vibrations d'une liaison chimique donnée selon son environnement premiers-voisins, parmi quatre possibles dans un cristal mixte de structure zincblende. Le modèle à cluster est présumé s'appliquer dans le

cas des cristaux mixtes non aléatoires (ségrévés ou anti-ségrévés, cf. [44]). Un problème d'ordre technique cependant est que ce modèle à agrégats opère à une dimension, en cela que les équations du mouvement relatives à chaque oscillateur sont scalaires, tandis que les oscillateurs élémentaires sont identifiés dans le cristal réel à trois dimensions.

Ces deux modèles se sont trouvés inadaptés pour décrire en particulier le comportement vibrationnel de la liaison *Be-Se* du cristal mixte  $Zn_{1-x}Be_xSe$ , manifestement de type 1-liaison→2-TO. Tandis que le modèle MREI [7] est sous-dimensionné au regard du nombre de modes observés, le modèle à agrégats (ou à clusters) se trouve quant à lui surdimensionné, selon le même critère. C'est pour cela qu'**O. Pagès** a développée au sein de l'équipe depuis quelques années (2002) un nouveau modèle phénoménologique, dit de percolation [17], qui sous-tend un comportement vibrationnel générique de type 1-liaison→2-TO pour un cristal mixte aléatoire, calculs *ab initio* à l'appui menés dans les limites diluées par **A. Postnikov**. En substance, ce modèle distingue entre les liaisons chimiques de même type selon qu'elles vibrent dans leur propre environnement ou dans l'environnement de l'autre espèce. Les environnements en question sont définis à 1D et non pas à 3D comme dans le cas du modèle à clusters.

### II.3.C Cristaux mixtes présumés aléatoires : Modèle MREI

Traditionnellement, il est tenu pour acquis que les cristaux mixtes  $A_xB_{1-x}C$  aléatoires de structure zinblende obéissent au modèle MREI. Dans ce modèle les liaisons d'un type donné (A-C ou B-C) sont équivalentes à une composition donnée  $x$ . Pour cette raison, le modèle MREI est dit opérer à l'échelle *macroscopique*. Tout se passe comme si les liaisons A-C et B-C étaient toutes plongées dans le même continuum uniforme dont les propriétés physiques se trouvent moyennées localement en fonction de la composition d'un cristal mixte  $x$  selon l'approximation du cristal virtuel (abrégée ACV ci-après). 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) à une composition donnée du cristal mixte. Le schéma de principe est montré en **Fig. II-13**.



**Fig. II-13:** Représentation schématique du contenu des modèles MREI et à cluster.

L'ACV se manifeste analytiquement dans l'écriture des équations du mouvement par atome dans le cristal mixte  $AB_{1-x}C_x$  (cf. ci-dessous). 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  $A_xB_{1-x}C$  à propriétés physiques moyennées entre celle de B et C selon la composition du cristal mixte  $x$ . 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. De ce fait, les déplacements relatifs, et donc les forces de rappel mécaniques, ne sont 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, on aboutit finalement aux équations du mouvement suivant par atome.

$$(II.58) \quad \begin{cases} m_A \ddot{u}_A = -(1-x) \cdot k_1^*(x)(u_A - u_B) - x \cdot k_2^*(x) \cdot (u_A - u_C) \\ m_B \ddot{u}_B = -k_1^*(x) \cdot (u_B - u_A) - x \cdot k_3^*(x) \cdot (u_B - u_C) \\ m_C \ddot{u}_C = -k_2^*(x) \cdot (u_C - u_A) - (1-x) \cdot k_3^*(x) \cdot (u_C - u_B) \end{cases},$$

où  $u_A$ ,  $u_B$  et  $u_C$  sont les déplacements respectifs des atomes A, B et C autour de leur positions d'équilibre (définies à 0 K) ;  $m_A$ ,  $m_B$  et  $m_C$  leurs masses;  $k_1^*$ ,  $k_2^*$  et  $k_3^*$  les constantes de force 'mécanique effective' de (type ressort) entre les ions (A, B) et (A, C) premiers-voisins, et les ions (B,C) de même type (cation ou anion) en position second-voisins. Bien que C et B vibrent en phase, les amplitudes des vibrations ne sont pas les mêmes, si bien qu'une force de rappel 'mécanique' s'exerce entre eux.

La tendance MREI générale est telle que, lorsque  $x$  varie, chaque mode Raman TO glisse régulièrement entre les fréquences limites du mode parent et du mode d'impureté correspondants, avec une intensité qui varie proportionnellement à la fraction de liaisons associées dans le cristal, *i.e.* selon  $x$  pour A-C et selon  $(1-x)$  pour A-B. La liaison courte (longue) est étirée (raccourcie) lorsqu'elle est plongée dans un cristal hôte ayant un grand (petit) paramètre de réseau, ce qui diminue (augmente) la fréquence de vibration TO, si l'on s'en tient, pour fixer les choses, au seul effet de la contrainte locale. Suivant cela les branches TO (mécanique) de type A – B et A – C devraient être quasi parallèles sur tout le domaine de composition. Techniquement ce comportement est reproduit en postulant la même dépendance linéaire en fonction de la composition d'alliage (caractérisée par le même paramètre  $\eta$ ) pour les trois constantes de forces sus-citées. Le modèle MREI produit ainsi une dépendance quadratique des fréquences TO en fonction de  $x$ , selon :

$$(II.59) \quad 1 - \frac{k_1^*(x)}{k_1^*(0)} = 1 - \frac{k_2^*(x)}{k_2^*(0)} = 1 - \frac{k_3^*(x)}{k_3^*(0)} = \eta x,$$

où  $k_1^*(0)$ ,  $k_2^*(0)$  et  $k_3^*(0)$  représentent les constantes de force à la limite  $x \sim 0$ . De cette manière, quatre paramètres seulement  $\{ k_1^*(0), k_2^*(0) \text{ et } k_3^*(0) \text{ et } \eta \}$  sont nécessaires pour rendre compte de l'intégralité du comportement TO-mécanique de type MREI d'un cristal mixte. Ils peuvent être déduits des quatre observables correspondant aux fréquences limites des modes TO parents (AB et AC) et des modes d'impuretés (AB : C et AC : B).

En dénotant  $u_1 = u_A - u_B$  et  $u_2 = u_A - u_C$  les déplacements relatifs des espèces cation-anion à  $q \sim 0$ , correspondant en fait au ‘stretching’ des liaisons chimiques, le système d’équations relatif aux modes TO-mécanique devient :

$$(II.60) \begin{cases} \ddot{u}_1 = -k_1 u_1 - k_{12} u_2 \\ \ddot{u}_2 = -k_2 u_2 - k_{21} u_1 \end{cases}$$

$$\text{où} \quad k_1(x) = (1-x) \cdot \frac{k_1^*(x)}{m_A} + \frac{k_1^*(x)}{m_B} + x \cdot \frac{k_3^*(x)}{m_B}; \quad k_2(x) = x \cdot \frac{k_2^*(x)}{m_A} + \frac{k_2^*(x)}{m_C};$$

$$k_{12}(x) = x \left[ \frac{k_2^*(x)}{m_A} - \frac{k_3^*(x)}{m_B} \right]; \quad k_{21}(x) = (1-x) \cdot \left[ \frac{k_1^*(x)}{m_A} - \frac{k_3^*(x)}{m_C} \right].$$

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 :  $\omega^4 - (k_1 + k_2)\omega^2 + (k_1 k_2 + k_{12} k_{21}) = 0$ . Les paramètres ( $F_{AB0}$ ,  $F_{AC0}$ ,  $F_{BC0}$  et  $\eta$ ) s’expriment finalement en fonction des fréquences limites selon :

$$(II.61) \begin{cases} x \sim 0 : \frac{k_1^*(0)}{\mu_{AB}} = \omega_{TO,AB}^2 \\ x \sim 1 : \frac{k_2^*(0)(1-\eta)}{\mu_{AB}} = \omega_{TO,AC}^2 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \frac{k_1^*(0)+k_3^*(0)}{m_C} = \omega_{AB:C}^2 \\ \frac{k_2^*(0)+k_3^*(0)}{m_C} = \omega_{AC:B}^2 \end{cases}.$$

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-mécanique. Chang et Mitra [8] 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 suivante :

$$(II.62) \begin{cases} \ddot{R}_1 = -k_1 R_1 - k_{12} \left( \frac{\mu_{AB}}{\mu_{AC}} \right)^2 R_2 + Z_1 E \\ \ddot{R}_2 = k_2 R_2 - k_{21} \left( \frac{\mu_{AC}}{\mu_{AB}} \right)^2 R_1 + Z_2 E \\ P = Z_1 R_1 + Z_2 R_2 + \alpha_\infty E \end{cases},$$

où  $R_1 = \left( \frac{\mu_{AB}}{v'} \right)^{\frac{1}{2}} u_1$  et  $R_2 = \left( \frac{\mu_{AC}}{v'} \right)^{\frac{1}{2}} u_2$  sont exactement similaires à  $v$  dans l’Eq. (II.48) relative au cristal pur (dans ces équations  $v'$  désigne le volume de la maille primitive élémentaire),  $\alpha_\infty$  est la polarisabilité des électrons liés à haute fréquence, ( $\omega \gg \omega_{\text{phonons}}$ ),  $Z_1$  et  $Z_2$  portent l’information sur les charges dynamiques des oscillateurs 1 et 2, et donc sur les écarts de fréquence TO-LO correspondants. Ces grandeurs sont normalisées en proportions des oscillateurs 1 et 2 dans le

cristal et de leurs masses réduites respectives ( $\mu_{AB}, \mu_{AC}$ ).  $Z_i$  est explicité en considérant une variation linéaire de la force d'oscillateur qui contient l'information sur le décalage TO-LO, et donc sur la charge dynamique, avec la composition  $x$  [3], soit :

$$(II.63) \quad Z_i^2(x) = \frac{\omega_{TO_i}^2(x) S_i(x)}{4\pi} \cong x_i \frac{\omega_{TO_i}^2(x) S_i^0}{4\pi},$$

avec  $x_i$  représente la fraction de l'oscillateur 'i' dans le cristal mixte  $AB_{1-x}C_x$  et  $S_i^0$  désigne la force d'oscillateur relative au matériau binaire parent  $i$ , donnée par:

$$(II.64) \quad S_0^i = \varepsilon_{\infty i} \frac{\omega_{LO_i}^2 - \omega_{TO_i}^2}{\omega_{TO_i}^2},$$

$$(II.65) \quad S_i(x) = \varepsilon_{\infty i} \frac{\omega_{LO_i}^2(x) - \omega_{TO_i}^2(x)}{\omega_{TO_i}^2(x)} \cong x_i S_0^i.$$

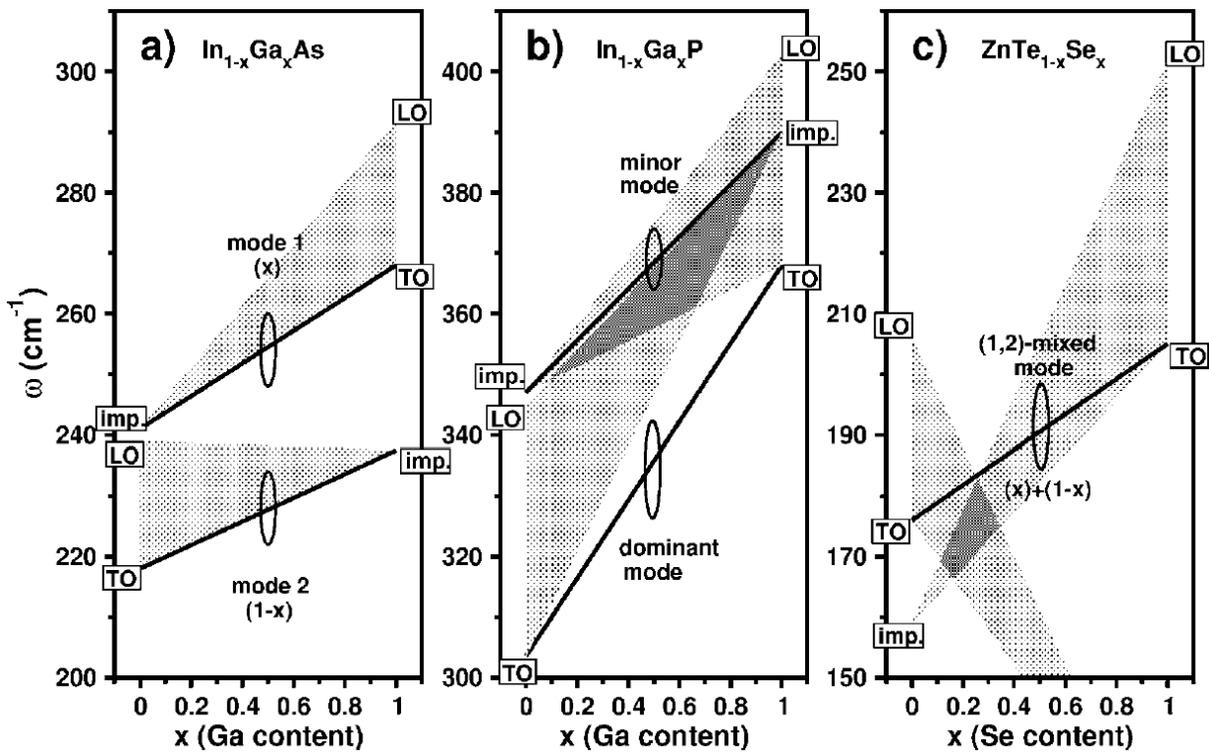
Dans (II.64),  $\omega_{LO_i}$  ( $\omega_{TO_i}$ ) désigne la fréquence LO (TO) du matériau parent  $i$  (AB ou AC);  $\omega_{LO_i}^2(x)$  [ $\omega_{TO_i}^2(x)$ ] représente la fréquence de vibration LO (TO) des liaisons  $i$  dans le cristal mixte  $AB_{1-x}C_x$ ;  $\varepsilon_{\infty i}$  correspond à la constante diélectrique haute fréquence ( $\omega \gg \omega_T$ ) du matériau parent  $i$  (cf. **Tableau II-2**) et  $\varepsilon_{\infty}(x) = \sum_i x_i \varepsilon_{\infty i}$  est la constante diélectrique haute fréquence du cristal mixte.

Finalement les fréquences LO du cristal mixte sont déduites de l'équation séculaire :

$$(II.66) \quad \omega^4 - \sum_i (k_i + \frac{4\pi Z_i^*}{\varepsilon_{\infty}}) \omega^2 + \sum_{j \neq i} (\frac{k_i k_j - k_{ij} k_{ji}}{2} + k_i \frac{4\pi Z_j^2}{\varepsilon_{\infty}} - k_{ij} (\frac{\mu_i}{\mu_j})^{1/2} \frac{4\pi Z_j^2}{\varepsilon_{\infty}}) = 0.$$

Généralement, du fait de l'ACV aucune singularité n'est attendue, à quelque composition du cristal mixte que ce soit, dans les lois de variation en fonction de la composition  $x$  des fréquences des modes (TO, LO) ou de leurs intensités. 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 des liaisons correspondantes dans le cristal mixte. Confronté à l'expérience, le modèle MREI-ACV correspondant au comportement générique 1-liaison  $\rightarrow$  1-TO se déclinant en trois sous-types majeurs [8]:

- (i) 1-liaison  $\rightarrow$  1-TO pur ( $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ ) correspondant à deux modes A-B et A-C distincts, lorsque les fréquences TO des parents sont bien séparées.
- (ii) 2-liaison  $\rightarrow$  1-TO ( $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ), correspondant à un seul mode TO mixte (A-B, A-C) d'intensité stable glissant entre les fréquences des parents lorsque la composition d'alliage varie.
- (iii) 2-TO modifié ( $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ), avec deux modes mixtes (A-B, A-C), l'un dominant de type 'parent' et l'autre mineur de type 'impureté' [45], qui advient lorsque les branches TO des deux oscillateurs originelles se croisent.



**Fig. II-14:** Schémas simplifiés des comportements 1-liaison $\rightarrow$ 1-TO de type MREI-ACV (trais épais) pour les alliages représentatifs (a) InGaAs, (b) InGaP et (c) ZnTeSe. L'intensité de chaque mode TO varie selon la fraction de liaison correspondante, indiquée entre crochets (lorsqu'elle est connue). Les positions des modes d'impureté pour InGaAs, InGaP et ZnTeSe sont tirées de **Burlakov** [46], **Groenen et al.** [47], **Kato et al.** [48] et **Genzel et al.** [49], respectivement. Les réductions des bandes optiques TO-LO relatives aux deux liaisons constitutives des alliages, de leur valeur maximale dans les matériaux parents à leur annulation dans la limite diluée, sont schématiquement représentées en gris, pour référence.

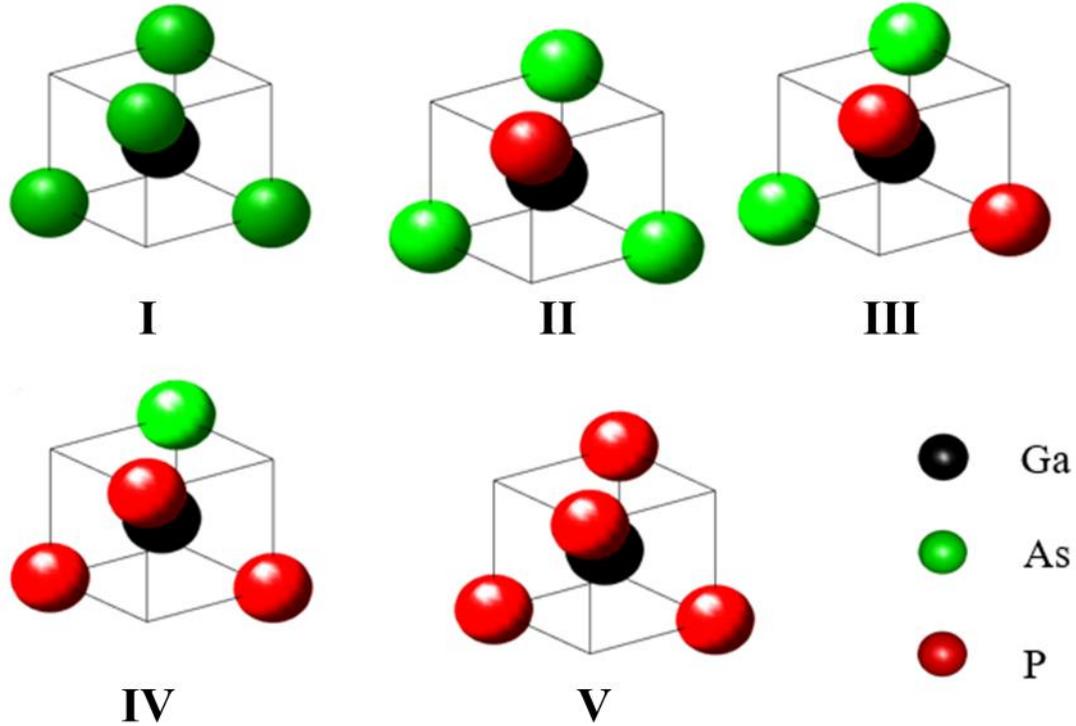
Les cristaux mixtes représentatifs dans chaque cas sont désignés entre parenthèses ci-avant, les comportements vibrationnels (à  $q \sim 0$ ) de ces systèmes sont représentés de façon schématique dans la **Fig. II-14**, pour fixer les idées.

Cependant au terme d'un réexamen attentif de la littérature, mon équipe d'accueil a fait le constat que même les systèmes MREI supposés modèles (InGaAs, GaInP, ZnSeTe) ne reproduisent pas les comportements vibrationnels qu'ils sont censés représenter. Par exemple les spectres Raman TO de InGaAs [47] montrent trois modes TO au lieu de deux. Aussi, il y a deux résonances TO dans les spectres de réflectivité IR enregistrés avec ZnTeSe [46] au lieu d'une seule. Enfin les calculs phonons *ab initio* réalisés sur InGaP [50] pour InGaP montrent que le mode TO haute fréquence est un mode Ga-P pur plutôt qu'un mode mixte (Ga-P + In-P).

### II.3.D Cristaux mixtes présumés non aléatoires : le modèle à cluster

En fait, une classe de comportement phonon supplémentaire est nécessaire pour représenter les cristaux mixtes présumés *non aléatoires* qui montrent manifestement plus d'un mode TO par liaison dans leurs spectres de vibration, et qui, par-là, sortent du cadre du modèle MREI. Le cristal mixte zinblende représentatif de cette classe supplémentaire est  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ . Les deux séries pionnières de spectres de réflectivité IR réalisés avec ce cristal mixte presque simultanément par Verleur et Barker [44] et par Chen, Shokley et Pearson [51], montrent deux résonances bien résolues pour la liaison la plus courte, *i.e.*, Ga-P, espacées d'environ  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Cette structure fine de la liaison Ga-P a poussé Verleur et Barker (VB) à introduire un modèle d'isodéplacement plus sophistiqué que le modèle MREI. 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 au sein duquel la liaison en question est placée. Il y a cinq tétraèdres possibles de ce type dans un cristal zinblende, quatre par liaisons désignés par les chiffres romains I à V dans la **Fig. II-15**, dans le sens du nombre croissant d'atomes P aux sommets.

Au total, comme montré en **Fig. II-16**, le modèle ne contient pas moins de quatorze constantes de forces, toutes étant 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  $f_i(x)$  selon la terminologie introduite par VB (où  $i = \text{I à V}$ ). Ceci est important en vue d'une possible discussion d'une surreprésentation ou d'une sous-représentation d'un type donné de clusters dans le cristal mixte, par rapport à la population de référence dans le cas d'une substitution atomique aléatoire. Les expressions  $f_i(x)$  et la manière dont elles sont établies sont brièvement rappelées plus loin.



**Fig. II-15** : extraite de [44]: Représentation schématique des clusters de base correspondants aux différents arrangements premiers voisins possibles des ions As ou P autour du Ga au centre dans le cristal mixte GaAsP de structure zinblende.

Au total, 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. Ce type d'approche aboutit à cinq équations du mouvement dépendantes 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 accueillant 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) :

$$(II.67) \quad \omega^2 M_{Ga} u_{Ga}(i) = F_1 + F_2 + F_3 - [x(i)e_{As} + y(i)e_P]E_L,$$

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

$$(II.68) \quad F_1 = x(i)K_1(i)[u_{Ga}(i) - u_{As}(i)] + y(i)K_2(i)[u_{Ga}(i) - u_P(i)],$$

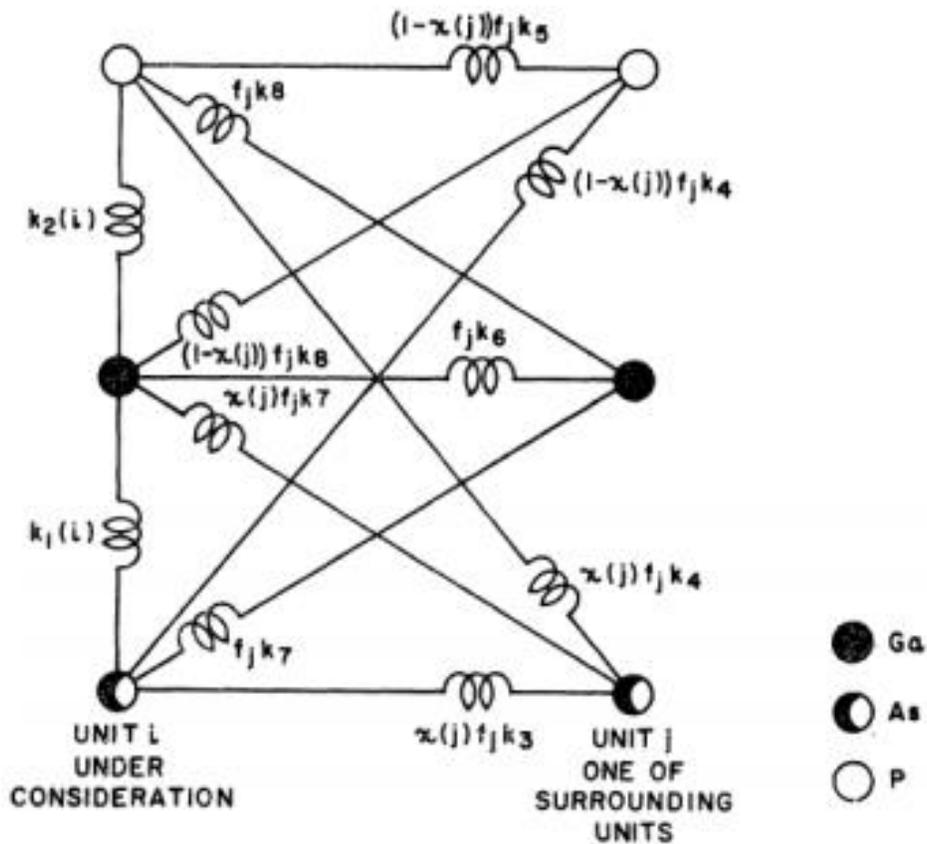
les forces de rappel mécanique  $K_6(i)$  second-voisins (dont inter-cluster  $i-j$ )

$$(II.69) F_3 = \sum_{j=1}^5 f_i [k_7 x(j) [u_{Ga}(i) - u_{As}(j)] + K_2 y(j) [u_{Ga} - u_P(j)]],$$

les forces de rappel mécanique  $k_6(i)$  entre des seconds voisins (donc inter-cluster  $i-j$ )

$$(II.70) F_2 = k_6 \sum_{j=1}^5 f_i [u_{Ga}(i) - u_{As}(j)],$$

ainsi 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.



**Fig. II-16 :** (extraite de [44]): Représentation schématique des constantes de force utilisées dans le modèle de VB. 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.

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 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.

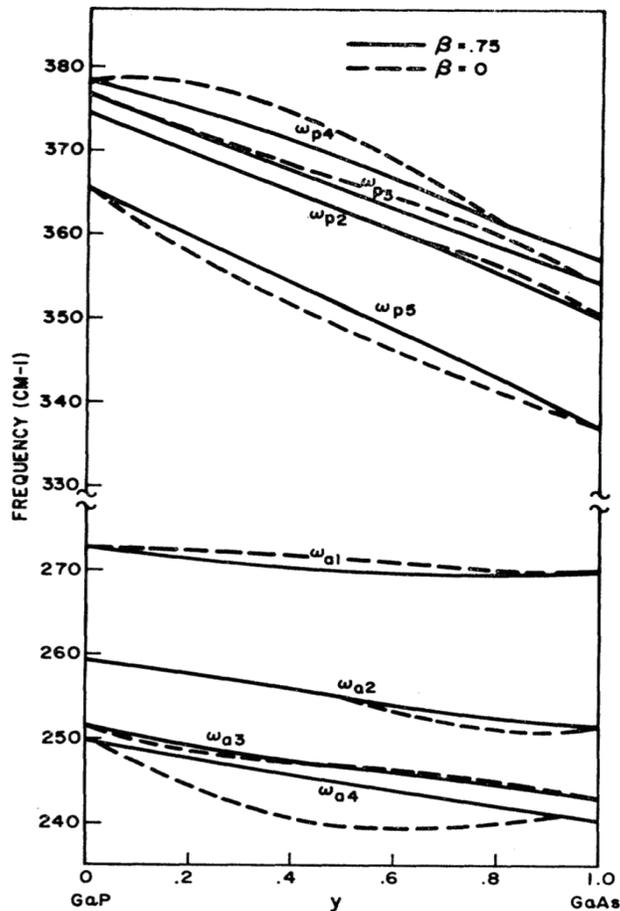
Ceci revient à concevoir que les clusters d'un type donné sont tous équivalents dans le cristal, plongé dans le même continuum uniforme de type ACV (cf. schéma de principe Fig. II-13 bas). Le milieu hôte pour les oscillateurs élémentaires identifiés dans les modèles MREI (la liaison chimique elle-même) 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. 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 revient à subdiviser chaque branche TO individuelle de type MREI en quatre sous-branches distinctes (cf. traits fins, Fig. II-16 /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 dans chacun des matériaux parents. Ces branches 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 sur GaInP [52], 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 TO en fonction de la composition  $x$ , 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 Fig. II-13 /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 extrait de l'article [44] et reproduit en Fig. II-17. 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 à la fois, par la fraction de cluster considéré

dans le cristal  $[fi(x)]$ , et par la fraction de la liaison chimique considérée dans ce cluster (e.g.  $\frac{1}{4}$  pour la liaison Ga-P dans le cluster II cf. **Fig. II.15**).

Comme pour le modèle MREI, du fait de la description du milieu hôte en tant que continuum uniforme de type ACV, 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 **Fig. II-17**.



**Fig. II-17** : (extraite de [44]) : Fréquences des modes TO-mécanique en fonction de la composition du cristal mixte GaAsP déduites du modèle à clusters de VB par ajustement des spectres de réflectivité infrarouge qu'ils ont obtenu avec  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  ( $\beta=0.75$ ). Les courbes correspondantes pour l'alliage aléatoire ( $\beta=0$ ) sont indiquées, pour référence. Pour chaque courbe, le premier indice dénote le type de substituant (p pour la liaison Ga-P et o pour la liaison Ga-As), et le second le nombre d'atomes de ce type dans le cluster considéré.

Nous détaillons ci-après la procédure de calcul des fractions  $f_i(x)$ , des clusters centrés en Ga à quatre premiers voisins P, à titre d'exemple. De façon générale,  $f_1(x)$  s'écrit :

$$(II.71) f_1 = x P_{pp} P_{ppp} P_{pppp},$$

où  $P_{pp}$ ,  $P_{ppp}$ ,  $P_{pppp}$  (l'indice  $p$  étant relatif au substitution P), sont respectivement les probabilités de trouver un atome P à côté d'un autre atome P, un troisième atome P près des deux premiers et un quatrième atome P pour compléter le cluster I (cf. Fig. II-15),  $x$  désignant la probabilité que le site de départ soit occupé par un atome P.

Dans l'expression de  $P_{pp}$ , VB prennent soin d'introduire un paramètre d'ordre  $\beta$  selon :

$$(II.72) P_{pp} = x + \beta(1 - x),$$

où  $\beta$ , compris entre 0 et 1, indique une tendance croissante de P à se ségréger lorsque la fraction de As augmente dans le cristal mixte. Les valeurs extrêmes de  $\beta$  correspondent à une substitution As  $\leftrightarrow$  P idéalement aléatoire ( $\beta = 0$ ) et à une situation de ségrégation locale totale des liaisons Ga-P et Ga-As ( $\beta=1$ ). Ainsi défini,  $\beta$  représente un paramètre d'ordre à courte distance.

La tendance à la ségrégation de P, matérialisée par l'Eq. (II.71), n'est concevable que si dans le même temps, As présente le même comportement. Il est donc nécessaire d'introduire un paramètre  $\beta'$ , similaire à  $\beta$ , qui permette d'exprimer  $P_{aa}$  selon :

$$(II.73) P_{aa} = (1 - x) + \beta'x.$$

Une relation existe entre  $\beta$  et  $\beta'$  que l'on établit en écrivant sous les deux formes possibles la probabilité de trouver un substituant d'un type donné à côté d'un substituant de l'autre type. Cette probabilité s'écrit indifféremment  $x P_{pa}$  ou  $(1 - x)P_{pa}$  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  $P_{pppp}$  en fonction de  $P_{pp}$ , qui lui-même a déjà été exprimé en fonction de  $\beta$ . Pour ce qui concerne  $P_{ppp}$ , il suffit de considérer une substitution mixte à trois sites, par exemple 2-P et 1-As et d'égaliser 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 :

$$(II.74) \quad x P_{pp} P_{ppa} = x P_{pa} P_{pap},$$

avec  $f_{ppa} = 1 - P_{ppp}$  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). Ainsi, il vient :

$$(II.75) \quad P_{ppp} = 1 - x \left[ \frac{1 - P_{pp}}{P_{pp}} \right].$$

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

$$(II.76) \quad x P_{pp} P_{ppp} P_{pppa} = x P_{pa} P_{pap} P_{papp}, \text{ avec}$$

$$(II.77) \quad P_{pppa} = 1 - P_{pppp}, \quad P_{papp} = P_{pp} \text{ (même argument que précédemment), d'où}$$

$$(II.78) \quad P_{pppp} = \frac{P_{pp} - x + P_{pp}^2}{P_{pp} - y(1 - P_{pp})}$$

Finalement, il vient que :

$$(II.79) \quad f_5(x, \beta) = x(P_{pp} - x + P_{pp}^2)$$

De la même manière, on obtient :

$$(II.80) \quad \begin{cases} f_1(x, \beta) = (1 - x)(P_{aa} - 1 + x(1 - x)P_{aa}^2)^2, \\ f_2(x, \beta) = 4(1 - x)^2 P_{aa}(1 - P_{aa}), \\ f_3(x, \beta) = 6x^2(1 - P_{pp})^2, \\ f_4(x, \beta) = 4x^2 P_{pp}(1 - P_{pp}), \end{cases}$$

$$(II.81) \quad \begin{cases} f_2(x, \beta) = 4x^2 P_{pp}(1 - P_{pp}), \\ f_3(x, \beta) = 6x^2(1 - P_{pp})^2, \\ f_4(x, \beta) = 4(1 - x)^2 P_{aa}(1 - P_{aa}), \\ f_5(x, \beta) = (1 - x)(P_{aa} - 1 + x(1 - x)P_{aa}^2)^2, \end{cases}$$

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 :

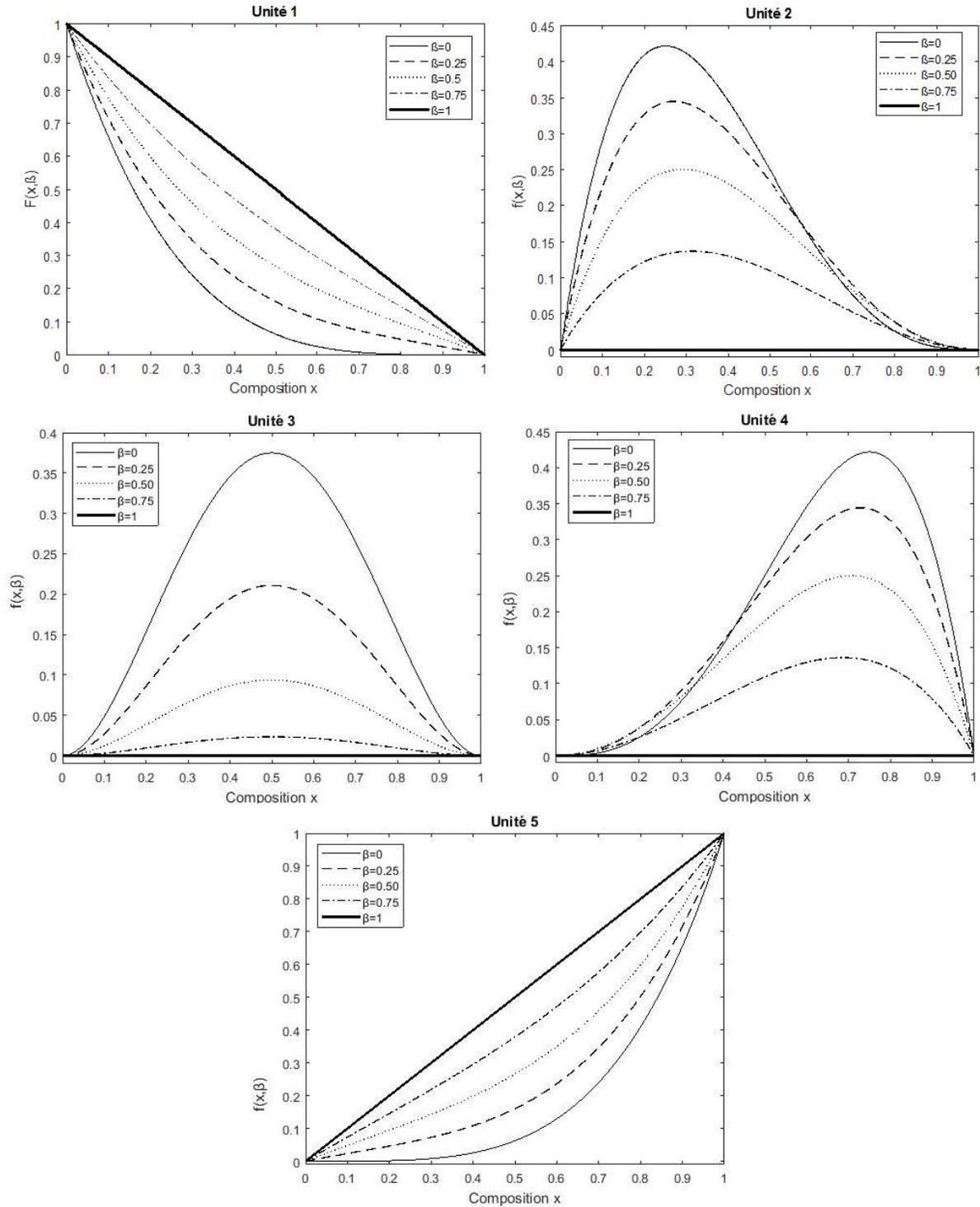
$$(II.82) f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 = 1 \text{ (cluster)},$$

$$(II.83) f_1 + 3/4 f_2 + 1/4 f_3 + 1/4 f_4 + f_5 = 1 \text{ (P)}.$$

Les fractions de clusters  $f_i(x, \beta)$  pour différentes valeurs de  $\beta$ , sur toute la plage de composition  $x$ , sont représentées en **Fig. II-18**.

Finalement, la valeur de  $\beta$  qui conduit au meilleur ajustement des spectres de réflectivité IR de GaAsP se trouve très élevée, *i.e.*,  $\beta = 0.75$ . Elle semble indiquer que GaAsP est intrinsèquement un système non aléatoire, fortement ségrégé plus précisément. Depuis lors, sur la base du modèle à clusters-ACV, le comportement 1-liaison→multimode-TO dans les spectres de vibration d'un cristal mixte est habituellement tenu comme anormal, le signe d'une substitution non-aléatoire très prononcée. Cependant 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 qu'il doit décrire, et qu'enfin il faille un nombre de paramètres considérable (prohibitif ?) pour ajuster les spectres de vibration, le modèle à clusters se heurte aux deux problèmes principaux suivants :

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.



**Fig. II-18:** Fraction des clusters I à V représentés sur la Fig. II-14 en fonction de la composition  $x$  du cristal mixte de structure zinblende  $AB_{1-x}C_x$  pour les valeurs 0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 et 1 du paramètre d'ordre  $\beta$ .

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 cristal mixte parfaitement aléatoire dans la littérature.

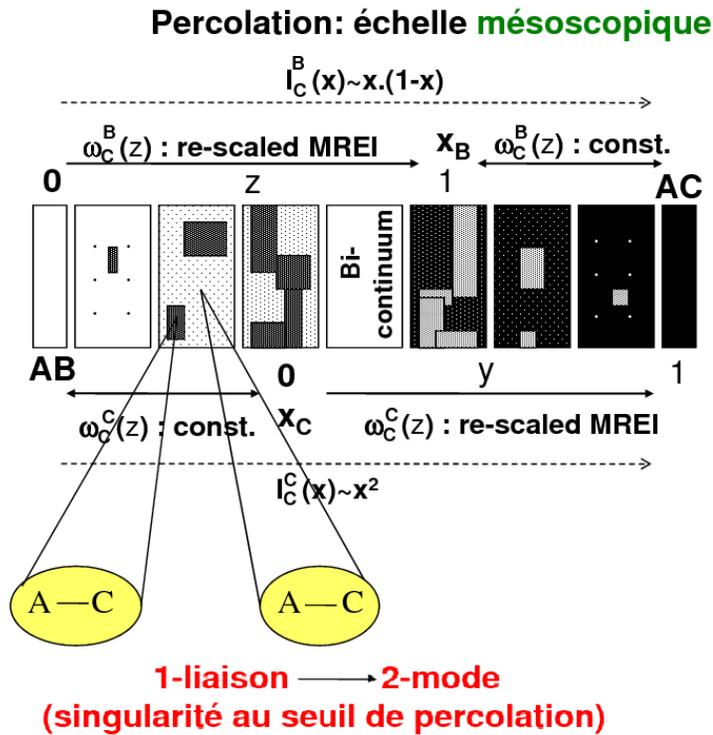
### II.3.E Le modèle de percolation

Pour une liaison donnée, chaque région du composite apporte un mode TO-mécanique spécifique, du fait de légères différences de distorsion locale des liaisons d'une région à l'autre, de l'ordre du pourcent en termes de longueur de liaison. Dans un diagramme 'fréquence TO (mécanique) vs. composition ( $x$ )' cela amène l'éclatement de la branche TO originale de type MREI en une double-branche parfaitement symétrique, en principe. Comme dans le modèle à 'agrégats', les oscillateurs élémentaires sont identifiés comme des liaisons chimiques vibrant dans leur environnement premier-voisins. Cependant les environnements premier-voisins ne sont pas définis à trois dimensions (3D), comme dans le modèle à 'agrégats', mais à une dimension (1D) pour rester cohérent avec l'écriture scalaire des équations du mouvement par atome (cf. détail plus loin).

Généralement, on retiendra que la description MREI de base reste valable. Simplement, chaque branche MREI relative à une liaison donnée se trouve divisée en deux sous-branches, l'une relative à une vibration de la liaison considérée dans son propre environnement et l'autre dans l'environnement étranger de l'autre espèce.

En fait, la différence de fréquence ( $\Delta$ ) entre les deux sous-modes d'un même doublet de percolation n'est significative que pour la liaison courte qui implique généralement le substituant de plus faible poids atomique, et de plus faible rayon de covalence. La raison en est que le substituant le plus petit/léger a plus de liberté que l'autre substituant pour se déplacer dans sa cage premier-voisins afin d'accommoder au mieux la contrainte locale résultant du contraste des propriétés physiques entre les liaisons chimiques (longueur et rigidité des liaisons chimiques). Par voie de conséquence, la liaison chimique impliquant le substituant léger/petit est susceptible de subir de plus grandes variations de distorsion d'un endroit à l'autre du cristal que la liaison

impliquant l'autre substituant, avec impact concomitant sur la variation de la fréquence de vibration de la liaison chimique en question, étant elle aussi plus grande. Au total cela résulte en un comportement TO-mécanique d'ensemble à 3-mode pour le cristal mixte, avec un mode unique pour la liaison longue formée du substituant lourd, disons A-B, et deux modes distincts pour la liaison courte formée du substituant léger, i.e. A-C : l'un correspondant à la vibration de la liaison A-C dans son propre environnement (i.e. de type AC) et l'autre correspondant à la vibration de la liaison A-C dans l'environnement de l'autre espèce (de type AB, donc). La liaison courte A-C subit une contrainte de compression locale en présence de l'espèce longue A-B si bien que le premier mode vibre à plus basse fréquence que le second sur toute la gamme de composition. Une vue d'ensemble du schéma de percolation pour les cristaux mixtes  $Zn_{1-x}Be_xVI$ s pour lesquels le modèle de percolation a originellement été développé, est montrée en **Fig. II-20**.

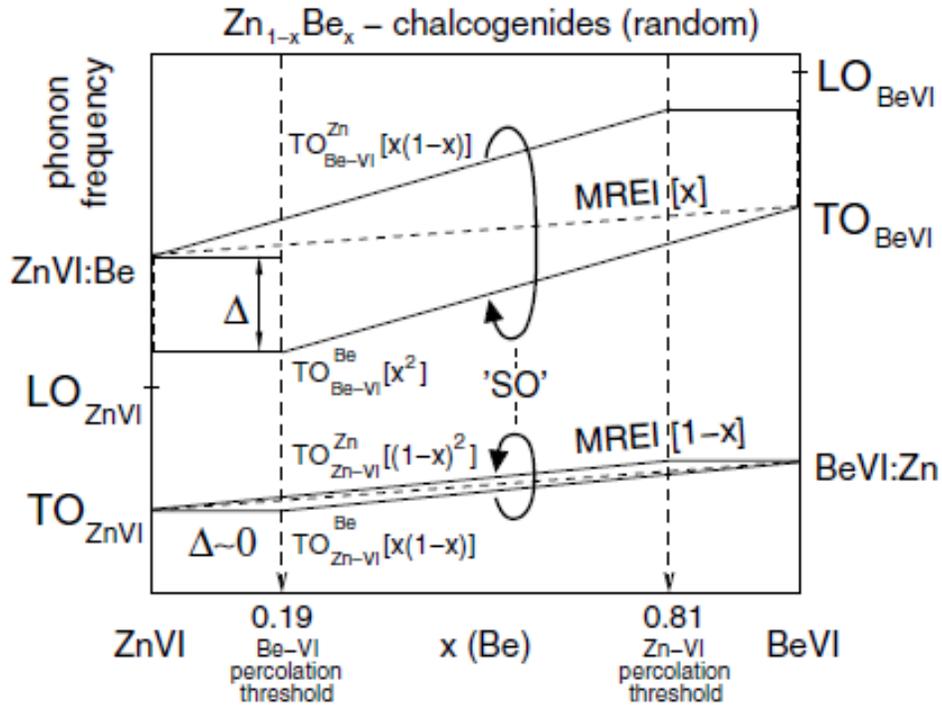


**Fig. II-19:** Représentation schématique du contenu du modèle de percolation.

Les paramètres d'entrée pour la mise en œuvre du schéma de percolation relatif à un cristal mixte  $A_{1-x}B_xC$  donné sont les fréquences limites ( $x \sim 0,1$ ) relatives à chacune des trois branches, et peuvent être déterminés via un calcul *ab initio* à partir de motifs d'impuretés prototypes. A  $x \sim 1$ ,

il suffit de considérer une supercellule de type AC contenant une seule impureté B. La vibration de l'impureté B elle-même donne accès au mode d'impureté de B dans AC (AC : B). L'examen des vibrations des liaisons A-C loin de B renseigne sur le mode parent AC, tandis que l'accès au mode d'impureté des liaisons A-C en présence de B est obtenu en étudiant la vibration des liaisons A-C situées autour de l'impureté B. A  $x \sim 0$ , il faut considérer deux supercellules. La première est de type AB avec un atome C isolé. L'étude de la vibration de C donne la fréquence du mode d'impureté de C dans AB (AB :C), tandis que les vibrations des liaisons A-B loin de l'impureté C renseignent sur le mode parent AB. L'autre supercellule est également de type AB mais contient non pas une mais deux impuretés C appariées de façon à former une courte chaîne C – A – C dans AB, ce qui permet de reconstituer un environnement homologue à la liaison A-C dans sa limite diluée. La vibration des atomes C (en phase) contre l'invariant A le long de ladite chaîne produit la fréquence de vibration attendue pour compléter le jeu des six observables requis à la mise en œuvre du modèle de percolation.

Il reste à discuter, brièvement, l'aspect relatif à l'intensité des modes Raman TO-mécaniques. Celle-ci dépend à la fois de la quantité de force d'oscillateur qui lui est allouée et aussi de la valeur du paramètre de Faust-Henry associé. Ces deux paramètres varient de façon linéaire en fonction de la fraction d'oscillateurs dans le cristal mixte. En général la force d'oscillateur et le coefficient de Faust-Henry du mode parent sont disponibles dans la littérature, si bien que tout ne dépend plus que de la fraction de l'oscillateur associé au mode TO-mécanique considérée. Rappelons que dans le modèle de percolation les oscillateurs élémentaires sont identifiés à une dimension (1D) à partir de l'environnement premier-voisins des liaisons. Dans ces conditions les oscillateurs associés au mode A-C unique (de type MREI insensible à son environnement local) et aux vibrations des liaisons B-C dans leur propre environnement et en présence de l'autre substituant (A) correspondent à A – C, C(B – C)B et C(B – C)A, respectivement. Les fractions des oscillateurs en question sont  $x$ ,  $x^2$  et  $x \cdot (1 - x)$ , respectivement, dans le cas idéal d'une substitution B $\leftrightarrow$ C aléatoire. Sur la base des fréquences limites et fractions d'oscillateurs spécifiées ci-dessus, le modèle de percolation peut être mis en œuvre pour calculer les sections efficace Raman des modes TO-mécanique, LO et phonon-polariton au sein d'un cristal mixte de structure zincblende. Il suffit de généraliser à trois oscillateurs (p=3) la section efficace Raman mono-oscillateur précédemment établie pour un composé pur de même structure (cf. Eq. **II.55**).



**Fig. II-20:** Représentation schématique du comportement TO-mécanique (fréquence : traits-et intensité Raman : termes entre crochets) du cristal mixte  $Zn_{1-x}Be_xSe$  de structure ZnBd.

Comme le modèle à agrégats, et contrairement au modèle MREI, le modèle de percolation correspond à un schéma de comportement de type 1-liaison $\leftrightarrow$ multi-mode qui distingue entre liaisons d'un même type, i.e. A-C ou B-C, selon leur environnement local. A ce titre le modèle de percolation permet en principe de sonder d'éventuels effets de déviation par rapport à la substitution aléatoire, selon qu'un environnement particulier se trouve privilégié par rapport à l'autre, alors que cela reste interdit dans le cadre du modèle MREI. Par exemple, une tendance à la ségrégation correspondra à une surreprésentation des modes correspondant aux liaisons A-C et B-C vibrant dans leur propre environnement au détriment des modes dus aux vibrations des mêmes liaisons dans l'environnement étranger, comme indiqué par les flèches courbes (SO : ordre spontané) en **Fig. II-20**.

Dans ce qui suit, on discute la nature de la singularité observée pour la fréquence TO du mode minoritaire au seuil de percolation  $x_c$  de la liaison courte. Dans le schéma de percolation relatif au cristal mixte  $Zn_{1-x}Be_xSe$  représenté en **Fig. II-20**, la singularité en fréquence TO associée à la branche Be-Se basse au seuil  $x_c$  doit 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.

## E.1 $x = x_c$ : la région minoritaire 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 [2], est que, quel que soit le type de réseau considéré et quelle que soit sa dimension ( $> 1$ ), 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 soutenu par l'auto-connexion des liaisons Be-Se est un fractal pur à  $x_c$ . Concrètement cela veut dire que, si l'on ne considère que l'amas formé par les liaisons Be-Se auto-connectées, la densité  $\rho$  d'atomes de Be à l'intérieur d'un cube imaginaire centré sur un site arbitraire de l'amas de percolation (infini) 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 du réseau ( $d=3$  dans le cas présent). C'est ainsi que l'on introduit en pratique l'autosimilarité à toutes les échelles (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  $\text{dim} = 3$ , l'amas de percolation formé par les sites Be à  $x_c=0.19$  est caractérisé par l'exposant  $D=2.53$  [2].

Il émerge de ce qui précède qu'au seuil de percolation 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, 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 à  $x > x_c$ ). À noter que le caractère fractal joue sur deux registres. En effet la loi  $\rho \sim L^D$  s'applique à n'importe quelle valeur de  $L$  (autosimilarité à toutes les échelles) pour un site de référence arbitraire de l'amas de percolation, et 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, 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 varie de part et d'autre de  $x_c$ .

## E.2 $x < x_c$ : Régime pseudo-fractal pour les amas finis

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. étant limité par la taille de l'amas considéré). On est alors tenté d'imaginer un mécanisme de croissance des amas finis, de 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 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. Si l'on s'intéresse à une composition  $x$  donnée aux amas de grandes tailles qui produisent la contribution la plus importante au signal Raman TO de la région de type Be-Se – un caractère pseudo-fractal est effectivement maintenu immédiatement au-dessous de  $x_c$ . En effet la correspondance indiquée ci-dessus entre densité  $\rho$  et taille de boîte  $L$  reste valable, à cette réserve près 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  $\text{dim} = 3$ ,  $D$  passe de 2.53 à 2 immédiatement en-dessous de  $x_c$ . 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  $\rho \sim L^D (1 + ar^{-\Omega} + \dots)$  où  $a$  et  $\Omega$  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, i.e., 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 la probabilité d'occupation de site 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 boîte 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 boîte 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, on pourra considérer en première approximation que les variations de structure interne des amas de plus grandes tailles qui apportent la contribution dominante au signal Raman ne sont pas assez importantes lorsque  $x$  varie pour entraîner une variation significative de la fréquence moyenne des modes TO issus de ces amas, si bien que celle-ci reste quasi stable à  $x < x_c$ .

### **E.3 $x > x_c$ : Régime normal-notion de sous-alliage pour le continuum de type BeSe**

Un autre résultat de la théorie de la percolation de site [2] est qu'au passage du seuil de percolation, le caractère fractal est perdu, i.e., la structure interne de l'amas de percolation devient lentement dépendante de la composition du cristal mixte. En simplifiant 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 du cristal mixte 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 boîte 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

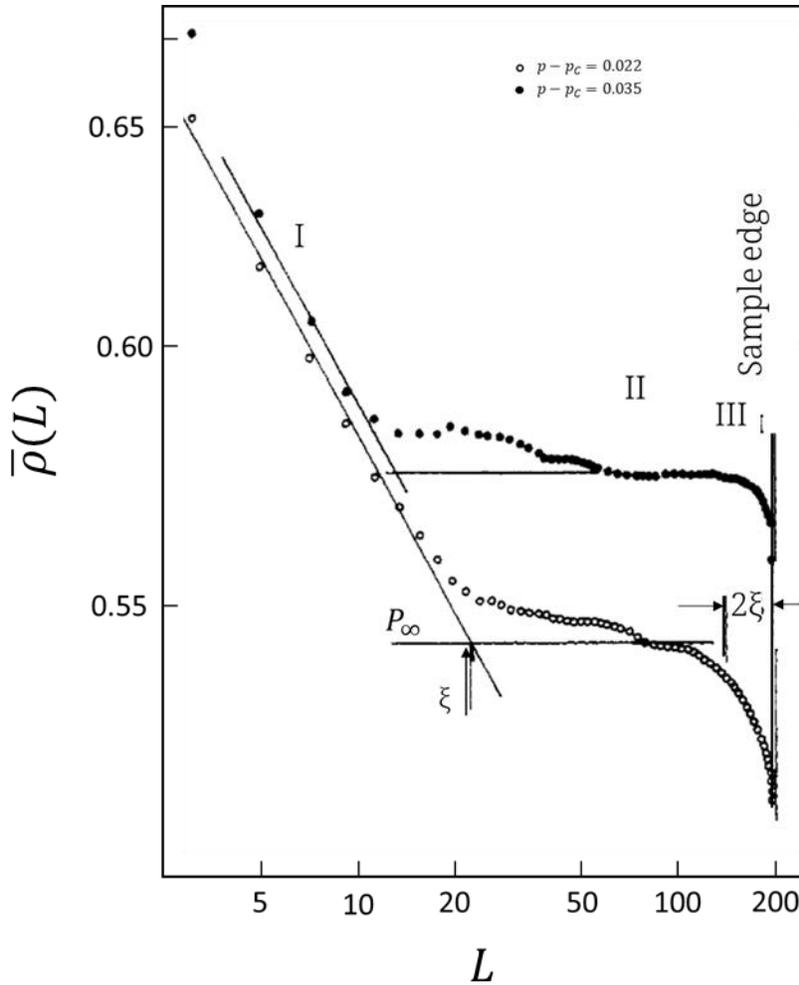
numériques réalisées par Stauffer et Aharony [2] montrent qu’il se pourrait bien que les choses se passent effectivement ainsi. Pour illustrer le propos, nous reportons dans la **Fig. II-21** la simulation sur un réseau 2D carré de la densité de sites à l’intérieur d’un carré imaginaire d’arête  $L$  variable, menée par Kapitulnik et al. [33]. La densité au sein d’une boîte 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 **Fig. II-21** sont présentées les courbes relatives à deux taux d’incorporations situés immédiatement au-delà du seuil de percolation à  $\sim 2\%$  et  $\sim 3\%$ . Deux régimes peuvent être distingués de part et d’autre d’une taille de boîte critique  $\xi$ , de l’ordre de 10-20 distances intersites (en unités arbitraires) aux compositions envisagées :

$L < \xi$  : 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  $d = 2$  ;  $D \sim 1,9$  au seuil de percolation-cf. [2], 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 sont quasiment parallèles.

$L > \xi$  : A cette échelle la densité de sites est fortement affectée. En premier lieu le tracé 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 (cf. décalage du plateau dans la **Fig. II-20**). Il faut comprendre qu’au-delà des 10-20 premiers voisins en moyenne pour les compositions envisagées, la structure interne de l’amas original de percolation ( $x = x_c$ ) est affectée.

Le point clé est que la taille critique  $\xi$  est fortement dépendante du taux d’incorporation, et diminue rapidement lorsque l’on s’éloigne du seuil de percolation  $x_c$  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  $x_c$ .



**Fig. II-21:** Simulation sur un réseau 2D carré de la densité de site à l'intérieur d'un carré imaginaire d'arête  $L$  variable, menée par [53]. Les tracés sont relatifs à deux taux d'incorporations situés immédiatement au delà du seuil de percolation, i.e. à  $\sim 2\%$  (courbe basse) et à  $\sim 3\%$  (courbe haute) au-dessus. Deux régimes peuvent être distingués de part et d'autre d'une taille de boîte critique  $\xi$ , de l'ordre de 10-20 distances intersites (en unités arbitraires) aux compositions envisagées, i.e. un régime de type fractal à  $L < \xi$  (tracés obliques) et un régime normal à  $L > \xi$ . (tracés horizontaux).

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 boîte  $L_0$  qui nous occupe. Cela suffit à expliquer – au moins qualitativement – la soudaine dépendance de la fréquence TO du mode Be-Se basse fréquence en fonction de la composition d'alliage au passage de  $x_c$ . Le même raisonnement est applicable à la région 'riche en Zn' de la liaison Be-Se, donnant lieu à la branche

haute fréquence du doublet Be-Se. Il s'en suit un doublet symétrique pour la vibration de la liaison Be-Se comme montré dans la **Fig. II-23**.

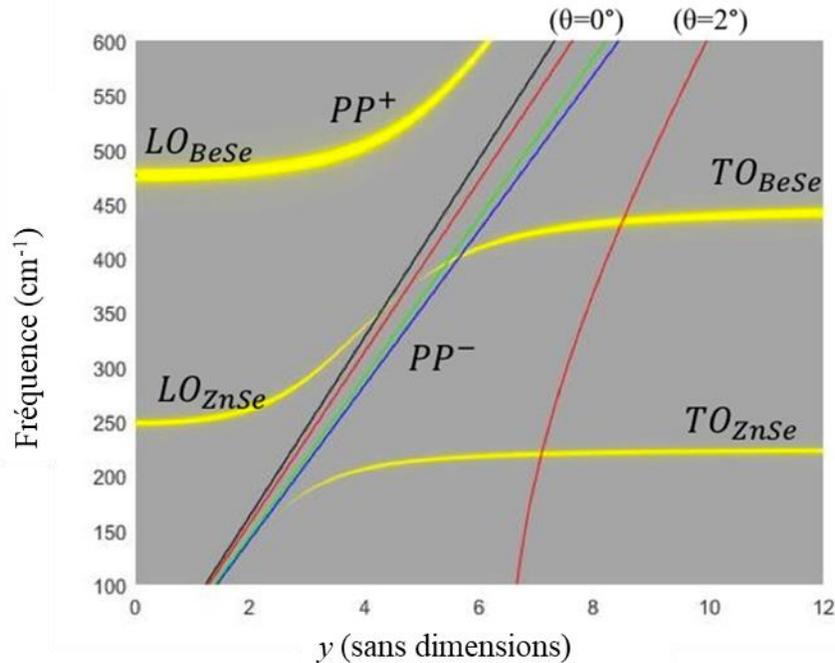
### **II.3.F Phonon-Polariton des critaux mixtes : Approche comparée MREI vs. Percolation**

Les modes phonon-polaritons de cristaux mixtes se propageant dans le volume de divers cristaux purs de structure zincblende ont été abondamment étudiés par le passé, aussi bien théoriquement **Bao et Liang** [34] qu'expérimentalement [14,36,55].. Nous avons déjà dit que le couplage PP advient lorsque la relation de dispersion d'un photon pur (quasi verticale) croise la relation de dispersion du phonon TO à caractère purement mécanique (horizontale). Le couplage est caractérisé par un phénomène d'anti-croisement donnant lieu à deux branches PP, i.e, une branche basse  $PP^-$  et une branche haute  $PP^+$ ) qui se repoussent, en étant séparées par une bande de fréquence interdite correspondant à l'écart de fréquence entre le mode TO purement mécanique et le mode LO polaire. Chacune de ces branches est définie par deux asymptotes, l'une de type phonon et l'autre de type photon (cf. **Fig. II-11**). Davantage de détails sont donnés dans le corps du mémoire.

Il est intéressant dès lors de savoir comment le mode PP se propage dans un système multi-oscillateur tel qu'un cristal mixte de structure zincblende  $AB_{1-x}C_x$ . Bao et Liang [54] ont donné une description théorique pionnière de la dispersion ' $\omega$  vs.  $q$ ' des phonon-polaritons se propageant en volume au sein d'un cristal mixte  $AB_{1-x}C_x$  de type zincblende. Ils ont adopté pour cela une description des modes TO purement mécaniques du cristal mixte selon le modèle MREI qui prévoit au plus un mode TO purement mécanique par liaison [10].

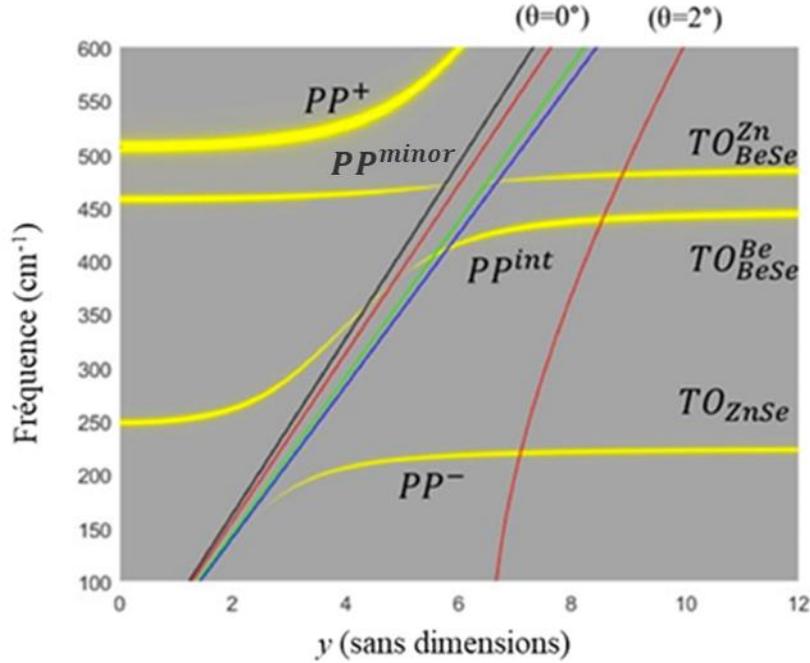
En plus de la branche basse  $PP^-$  et de la branche haute  $PP^+$  semblable à celles observées avec les cristaux purs (cf. ci-dessous), il apparaît une branche PP intermédiaire à caractère mixte (A–C, B–C), notée  $PP^{int}$  par la suite. Cette branche intermédiaire est différente en nature des deux premières de type 'parents', en cela qu'elle présente une forme caractéristique "en S" (cf. **Fig II-22**) gouvernée par deux asymptotes de type phonon. La première asymptote est définie par la fréquence haute du mode TO purement mécanique (TO-PM) dans le régime  $q_\infty$ , liée à la liaison courte/rigide, disons B–C. La deuxième asymptote est définie par la fréquence LO de plus basse fréquence liée à la liaison A–C, au voisinage de  $\Gamma$ . Entre ces deux limites existe un régime de

type photon correspondant à l'inflexion "en S" de la branche intermédiaire en question. Au total la dispersion du mode phonon-polariton intermédiaire couvre la gamme de fréquences s'étendant du mode TO (mécanique) de la liaison  $B - C$  au mode LO de la liaison  $A - C$ , comme montré dans la **Fig. II-22**, en utilisant  $Zn_{0.52}Be_{0.48}Se$  comme système modèle.



**Fig. II-22** courbes de dispersion phonon-polariton théoriques  $\omega$  vs.  $y (= \frac{qc}{\omega_1})$  du cristal mixte  $Zn_{0.52}Be_{0.48}Se$ , pris dans sa description à deux modes TO-mécanique [ $1 \times (Zn - Se)$ ,  $1 \times (Be - Se)$ ] de type MREI.

La modélisation de la section efficace Raman des modes phonon-polaritons réalisée au sein de l'équipe a établi que l'intensité Raman de la branche  $PP^{int.}$  est élevée dans les régimes asymptotiques phonons de type TO purement mécanique loin de  $\Gamma$  et de type LO au voisinage de  $\Gamma$ . Au contraire l'intensité Raman chute jusqu'à extinction complète dans le régime photon. Pour fixer les idées on pourra retenir que la diffusion Raman par le mode PP est importante dans les régimes 'matter-like' et faible dans le régime 'photon-like', ce qui est conforme à l'intuition.



**Fig. II-23** : Courbes de dispersion théoriques  $\omega$  vs.  $y (= \frac{qc}{\omega_1})$  des phonon-polaritons de volume du cristal mixte à trois modes  $[1 \times (\text{Zn-Se}), 2 \times (\text{Be-Se})]$   $\text{Zn}_{0.52}\text{Be}_{0.48}\text{Se}$  obtenues en résolvant de façon numérique les équations  $\Delta(\omega, q, x) = 0$  correspondantes.

Une description plus fine du comportement phonon-polariton du cristal mixte de référence  $\text{Zn}_{0.52}\text{Be}_{0.48}\text{Se}$  au voisinage de  $\Gamma$  ( $q \approx 0$ ) au-delà de la description MREI (**Fig. II-22**) est obtenue en partant d'un comportement à trois-modes de type percolation  $[1 \times (\text{Zn-Se}), 2 \times (\text{Be-Se})]$  pour les modes TO mécaniques dans le régime  $q_\infty$ . Le comportement de percolation à trois modes donne lieu à deux branches PP intermédiaires mixtes. Chaque branche se rapporte à un mode TO (Be-Se) purement mécanique (PM-TO) du régime  $q_\infty$  et disperse négativement avec une forme caractéristique en S vers la fréquence du mode LO situé immédiatement en-dessous, au voisinage de  $\Gamma$ , comme décrit ci-avant pour la branche intermédiaire unique de type MREI. Parmi les deux branches en question, la branche basse (pour laquelle est conservée la notation  $PP^{int}$ ) attire davantage l'attention, pour deux raisons. Premièrement, contrairement à la branche haute (notée  $PP^{minor}$ ) qui reste confinée entre les modes TO purement mécanique (PM-TO) de la liaison B-C, la branche  $PP^{int}$  est susceptible de présenter une dispersion considérable, couvrant tout l'intervalle de fréquences entre la liaison Zn-Se et la liaison Be-Se, comme décrit ci-avant pour la branche unique du modèle MREI. Deuxièmement, aussitôt entrée dans le régime PP, la branche

$PP^{int}$ . attire une grande partie de la force d'oscillateur disponible pour la liaison qui vibre à haute fréquence et devient largement dominante [9]. En effet mon équipe d'accueil a pu montrer dans la thèse de M. R. Hajj Hussein que le couplage de phonon-polaritons voisins en fréquence via leurs champs électriques macroscopiques transverses canalise la force d'oscillateur vers le mode base fréquence, à l'opposé du couplage LO via le champ électrique longitudinal [55].

## **III Chapitre 2**

**Comportement multi-phonon (de type percolation) et ségrégation locale au sein du cristal mixte  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  de structure zincblende ( $x \leq 0.3$ ) : Diffusion Raman et calculs *ab-initio***

### III.1 Introduction :

Le cristal mixte semi-conducteur  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  possède une bande interdite (gap optique) directe qui peut être accordée à travers le visible en ajustant finement la composition  $x$  [1,56,57]. En tant que tel, il est un composant clé de nombreux dispositifs optoélectroniques [58–60]. Les processus de diffusion phonon-électron affectent négativement les propriétés optiques et de transport des électrons dans les semi-conducteurs [34,61,62]. Par conséquent, il est capital d'élucider la nature du comportement phonon d'un cristal mixte en vue de son utilisation active en photovoltaïque. La question reste posée dans le cas de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ , comme discuté ci-dessous.

Les propriétés vibrationnelles de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  sont par ailleurs intéressantes sur le plan fondamental en raison du contraste exceptionnellement important entre les propriétés structurales de ses composés parents. Le désaccord de maille ( $\frac{\Delta a}{a} \sim 7\%$ ) de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  est comparable à celui atteint avec les cristaux mixtes les plus contrastés  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$  ( $\frac{\Delta a}{a} \sim 7\%$ ) et  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x$  ( $\frac{\Delta a}{a} \sim 9\%$ ), de types III-V et II-VI, respectivement [63]. En outre, contrairement à ces derniers,  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  est constitué de systèmes parents ayant des structures cristallines différentes à pression ambiante, de type zincblende (cubique) pour  $\text{ZnSe}$  et wurtzite (hexagonal) pour  $\text{CdSe}$  [41,64]. Les cristaux mixtes massifs gardent la structure zincblende (ZnSe-like) jusqu'à une teneur modérée en Cd ( $x \leq 0.3$ ) [65] ; les structures zincblende et wurtzite coexistent à composition intermédiaire ( $0.3 \leq x \leq 0.5$ ), et la structure cristalline devient wurtzite (CdSe-like) à forte teneur en Cd ( $x \geq 0.5$ ) [3,12]. En revanche, les couches épitaxiales peuvent être élaborées avec la structure zincblende à travers tout le domaine de composition en utilisant des substrats appropriés (GaAs ou InP) [41].

Les propriétés de phonon sont commodément étudiées à l'échelle du laboratoire par diffusion de Raman ou réflectivité infrarouge (IR). Comme nous l'avons déjà dit, en raison de la dispersion quasi verticale de la lumière, ces techniques optiques opèrent au voisinage de  $\Gamma$  ( $q = 0$ ), dans les premiers pourcents de la zone de Brillouin. À cette limite, seuls les modes optiques se propagent. Dans le cas de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ , les modes optiques correspondent à des déplacements transversal (TO) et longitudinal (LO) du sous-réseau quasi rigide ( $q \sim 0$ ) de type Se (invariant) contre séparément les sous-réseaux cationiques de type Zn et Cd (substituants) qui vibrent en phase mais avec des amplitudes différentes. Bien que l'étude Raman/ IR soit limitée au voisinage de  $\Gamma$ , la résolution spectrale est élevée, bien meilleure (d'environ un ordre de grandeur) que celle obtenue par diffusion inélastique des neutrons [67] ou par diffusion inélastique de rayons X [68] – qui, en

contrepartie, donnent accès à la dispersion phonon à travers toute la zone de Brillouin. La diffusion Raman et la réflectivité IR sont donc des techniques de choix pour étudier la nature du comportement en mode phonon d'un cristal mixte.

Les spectres Raman et IR de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  sont bien documentés. Le corpus de données est vaste, initié dès les années soixante-dix. Ci-dessous l'accent est mis, de façon non exhaustive, sur divers travaux remarquables. Il convient de mentionner que, généralement, la qualité du signal Raman/IR se dégrade lorsque la fraction de Cd augmente [69,70]. Plus précisément, la dégradation se produit à la traversée de la transition structurelle zincblende-wurtzite ( $x=0.3$ ) [71].

Dans son étude Raman pionnière des cristaux mixtes  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  élaborés sous forme des cristaux massifs polycristallins à travers tout le domaine de composition, Brafman laisse les modes TO de côté en raison de leur complexité [72]. Sur la base de son étude soignée des modes LO il conclut à un comportement à 1-mode pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ , correspondant à un mode LO unique (Zn-Se,Cd-Se) mixte d'intensité stable et dont la fréquence varie légèrement entre celles des modes LO parents. Un tel comportement est bien expliqué par le modèle (MREI) dans sa version la plus compacte [7].

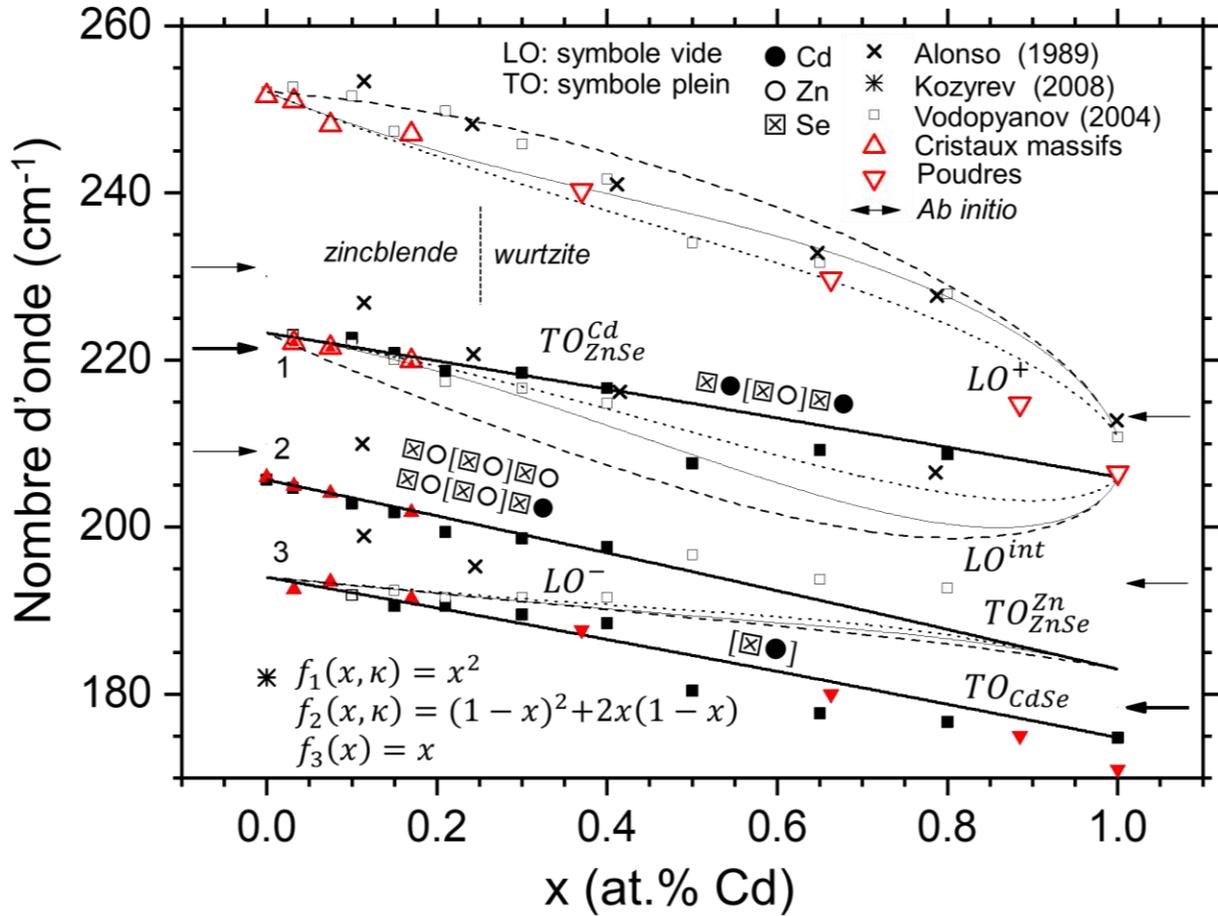
Valakh *et al.* ont étendu l'étude Raman aux modes TO, tout en souscrivant généralement à la vision de Brafman d'un comportement de base à 1-mode pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  [73,74]. Un problème, cependant, est que le mode TO présente un caractère bimodal clair à toute composition d'alliage, avec une contribution significative à l'extérieur de la bande (TO-LO) principale. Grâce à une série d'études Raman détaillées, les auteurs cités ont développé le point de vue que le mode TO présumé unique a acquis une structure fine en raison d'une interférence Fano avec un continuum acoustique à deux phonons (2A) originaire du bord de la zone de Brillouin. La discussion s'est appuyée sur une modélisation soignée de la forme de raie Raman distordue par l'effet Fano [74]. Le couplage Fano a été testé expérimentalement en étendant l'étude Raman aux basses températures, où le continuum Raman à deux phonons devrait a priori s'effondrer (en tout cas beaucoup plus rapidement que le phonon TO unique de centre de zone). Contrairement à cette attente, le caractère bimodal du mode TO a survécu à basse température, en étant encore mieux résolu qu'à température élevée (450 K) [74]. Selon nous, une telle anomalie révèle que le caractère bimodal TO n'est pas directement dû à l'interférence Fano (bien que sûrement amplifié par celle-ci) – par ailleurs clairement démontrée par Valakh *et al.* [74], mais est plutôt intrinsèque au cristal mixte  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ . Cela exclut un comportement à 1- mode pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ . Valakh *et al.* ont en

outre identifié un mode mineur supplémentaire à l'intérieur de la bande principale TO-LO, qu'ils ont attribué qualitativement à un mode d'impureté [74]. Au total, cela indique un comportement global à 3-modes pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ , bien que cela n'ait pas été reconnu comme tel par les auteurs cités. Alonso *et al.* [75] ont attribué le mode mineur au sein de la bande TO-LO principale en termes d'un mode d'impureté à caractère mixte (Zn-Se, Cd-Se). Cet assignement a été récemment adopté également par Avendao-López *et al.* [76]. Il est formalisé à travers une description MREI reposant sur l'identification des modes d'impureté  $\text{ZnSe}:\text{Cd}$  ( $x \sim 0$ ) et  $\text{CdSe}:\text{Zn}$  ( $x \sim 1$ ) à des fréquences plus élevées que les modes parents  $TO_{\text{ZnSe}}$  and  $TO_{\text{CdSe}}$ . Les fréquences des principaux modes Raman LO mesurées avec une série de couches épitaxiales de type zincblende couvrant l'ensemble du domaine de composition ont été modélisées avec succès sur cette base. Cependant, l'assignement des modes d'impureté reste fragile, en ce sens que la description MREI utilisée produit une constante de force entre deuxièmes voisins  $\text{Cd} \leftrightarrow \text{Zn}$  plus grande que celles existant entre premiers voisins (de type  $\text{Cd} \leftrightarrow \text{Se}$  et  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Se}$ ). Cela n'est pas réaliste physiquement, comme l'ont d'ailleurs souligné les auteurs cités [75]. Un pas décisif dans la compréhension du comportement phonon de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  a été accompli en passant de la diffusion Raman à la réflectivité-IR, en particulier lorsque celle-ci a été appliquée à des cristaux massifs. Cela a fait l'objet d'une série d'études [35,77] récemment conclue par Kozyrev [24,65,71]. Comme la réflectivité IR détecte les bandes d'absorption TO - LO, elle traite les modes TO et LO sur un pied d'égalité. En tant que tel, elle offre commodément, d'un coup, une vue d'ensemble complète et cohérente des modes optiques d'un cristal mixte. Un avantage supplémentaire lors de l'utilisation de cristaux massifs est que la fonction diélectrique relative  $\epsilon_r(\omega, x)$  du système peut être reconstruite numériquement en appliquant une transformation intégrale de type Kramers-Kronig aux données brutes de réflectivité IR, sans passer par une modélisation. Un aperçu brut des signaux Raman TO et LO-like est alors reconstruit en calculant  $\text{Im}\{\epsilon_r(\omega, x)\}$  et  $\text{Im}\{-\epsilon_r(\omega, x)^{-1}\}$  qui captent les résonances associées aux dispersions des modes TO  $\left[\epsilon_r(\omega, x) = \frac{q^2\omega^2}{c^2}\right]$  et LO  $[\epsilon_r(\omega, x) = 0]$ , respectivement (cf. **Chap. 1**).

Le caractère bimodal précédemment détecté pour le mode TO par Valakh *et al.* [73,74] a été révélé sans ambiguïté par réflectivité IR. Comme en témoignent les données IR abondantes reportées par Kozyrev couvrant une large teneur en Cd ( $x = 0.80 - 0.08$ , cf. Fig.1 de Ref. [18]), le sous-mode inférieur de la structure fine se renforce au détriment du sous-mode supérieur lorsque la fraction de Cd augmente. Cela suggère que ces sous structures se rapportent à Cd-Se et Zn-Se,

respectivement. L'écart de fréquence entre les deux sous-modes ( $15 \text{ cm}^{-1}$ ) est stable, ce qui permet de penser que le sous-mode CdSe inférieur devrait conduire à la formation d'un mode d'impureté ZnSe: Cd ( $x \sim 0$ ) situé au-dessous de  $TO_{ZnSe}$ , et non pas au-dessus comme proposé par Alonso *et al.* [75] et par Avendaño-López *et al* [76]. En fait, en utilisant le formalisme de la fonction du Green, Kozyrev a prédit que le mode d'impureté ZnSe: Cd ( $x \sim 0$ ) devrait émerger sous la forme d'un mode de « gap » entre les bandes acoustiques et optiques de la densité d'état des phonons (PhDOS) de la matrice hôte ZnSe, et plus précisément à  $182 \text{ cm}^{-1}$  [71]. De fait, un tel mode a été effectivement détectée par la réflectivité IR à la fréquence attendue.

Par analogie avec  $ZnSe_{1-x}Te_x$  [78] qui a longtemps été tenu pour représentatif du comportement à 1-mode (une contribution innovante de ce point de vue a été obtenu par des mesures EXAFS réalisées à température variable, i.e, temperature-dependent extended X-ray absorption fine structure [16]) comme  $Cd_xZn_{1-x}Se$  [24], Kozyrev a récemment discuté la structure fine TO de  $Cd_xZn_{1-x}Se$  en termes d'un comportement à 3-modes [ $1 \times (Cd - Se)$ ,  $2 \times (Zn - Se)$ ] de type percolation (**Fig. III-1**). Dans cette description, le mode inférieur se réfère aux vibrations Cd-Se tandis que le doublet Zn-Se fait la distinction entre les vibrations Zn-Se au sein des environnements de type ZnSe (mode principal/central) et CdSe (mode supérieur/mineur intra-bande), respectivement. Cependant, un aperçu quantitatif est nécessaire que ce soit pour sécuriser ou pour exclure le comportement de percolation pour  $Cd_xZn_{1-x}Se$ . C'est la motivation de la présente étude.



**Fig. III-1: Modes TO et LO de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ .** Fréquences TO (symboles pleins) et LO (symboles ouverts) de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  obtenues par réflectivité IR à partir de cristaux massifs (carrés, Ref. [28]) et par diffusion Raman sur des films minces (croix, Ref. [24]). à côté des données Raman (triangles) acquises dans ce travail. Les branches TO sont représentées par des segments rectilignes (lignes épaisses). Les flèches aux extrémités présentent les résultats *ab initio* (voir Fig. III-5). L'étoile est relative à un calcul via la fonction de Green (Ref. 18). Les facteurs  $f$  désignent les fractions d'oscillateurs 1D associées aux modes TO, définies à l'échelle des deuxièmes voisins dans le cas d'une substitution aléatoire  $\text{Cd} \leftrightarrow \text{Zn}$ . Les prédictions correspondantes pour les fréquences LO sont reportées dans les cas aléatoire ( $\kappa=0$ , lignes minces) et de ségrégation locale ( $\kappa=0.5$ , lignes pointillées), ainsi que pour une sensibilité de la vibration de Zn-Se à son environnement local limitée à l'échelle des premiers voisins dans le cas aléatoire (lignes pointillées). Les flèches épaisses/minces font référence aux modes parents et d'impuretés déterminés par calcul *ab initio* (extrait de la Fig. III-5).

En entrant davantage dans les détails, il est remarquable que le mode TO mineur intra-bande apparaisse à peine dans les spectres Raman/IR. En outre, alors que le splitting TO - LO est grand pour le mode central/dominant (comparable à celui observé dans les composés parents), il est modeste pour le mode inférieur (dépassant à peine quelques  $\text{cm}^{-1}$ ) et tout simplement négligeable pour le mode haut /mineur intra-bande. En fait, ce dernier mode est même caractérisé par une

légère inversion LO-TO [79]. Ce dernier aspect en particulier a attiré une attention considérable dans la littérature : non pas tant l'inversion par elle-même, mais son amplitude étonnamment faible. Les versions à 2-modes du modèle MREI utilisées par Alonso *et al.* [75] et par Avendaño-López *et al.* [76] (vérifié par nos soins, non montré) ainsi que la version 3-mode de notre propre modèle de percolation avancée par Kozyrev [24], reproduisent effectivement l'inversion LO-TO pour le mode intra-bande, mais avec une amplitude bien plus grande que celle observée expérimentalement. Le modèle à 2-modes de Jahne [80,81] mis en œuvre par Vinogradov *et al.* [79] considère un mode d'impureté haute fréquence, correspondant à une vibration antiphase des deux sous-réseaux cationiques Cd et Zn contre les anions Se intermédiaires immobiles, accompagné d'un mode de réseau basse fréquence, correspondant à la vibration du sous réseau cationique mixte Cd/Zn contre le sous réseau anionique Se. Ce modèle est globalement satisfaisant (si l'on omet qu'une description à deux-modes n'est pas en mesure de rendre compte d'un comportement d'ensemble à trois-modes) et plus cohérent que le modèle MREI pour ce qui concerne l'amplitude de l'inversion LO-TO du mode intra-bande. Cependant, encore une fois, l'inversion théorique surestime la valeur expérimentale. En outre, tous les modèles cités prédisent une intensité TO significative pour le mode Raman intra-bande sur tout le domaine de composition (cf. discussion ci-après), en contradiction avec les résultats expérimentaux. Une autre caractéristique déconcertante révélée par Kozyrev est que la force d'oscillateur attribuée au mode intra-bande – qui régit directement l'amplitude de son inversion LO-TO et son intensité Raman – est environ trois fois plus grande pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  en couches épitaxiales que sous formes de cristaux massifs (cf. Fig. 2 Ref. [24]). L'origine d'un tel écart reste inexplicée jusqu'à présent. A ce stade, on peut garder à l'esprit que la quantité de force d'oscillateur attribuée au mode mineur/intra-bande est sensible aux conditions de croissance, et n'est donc pas une quantité intrinsèque.

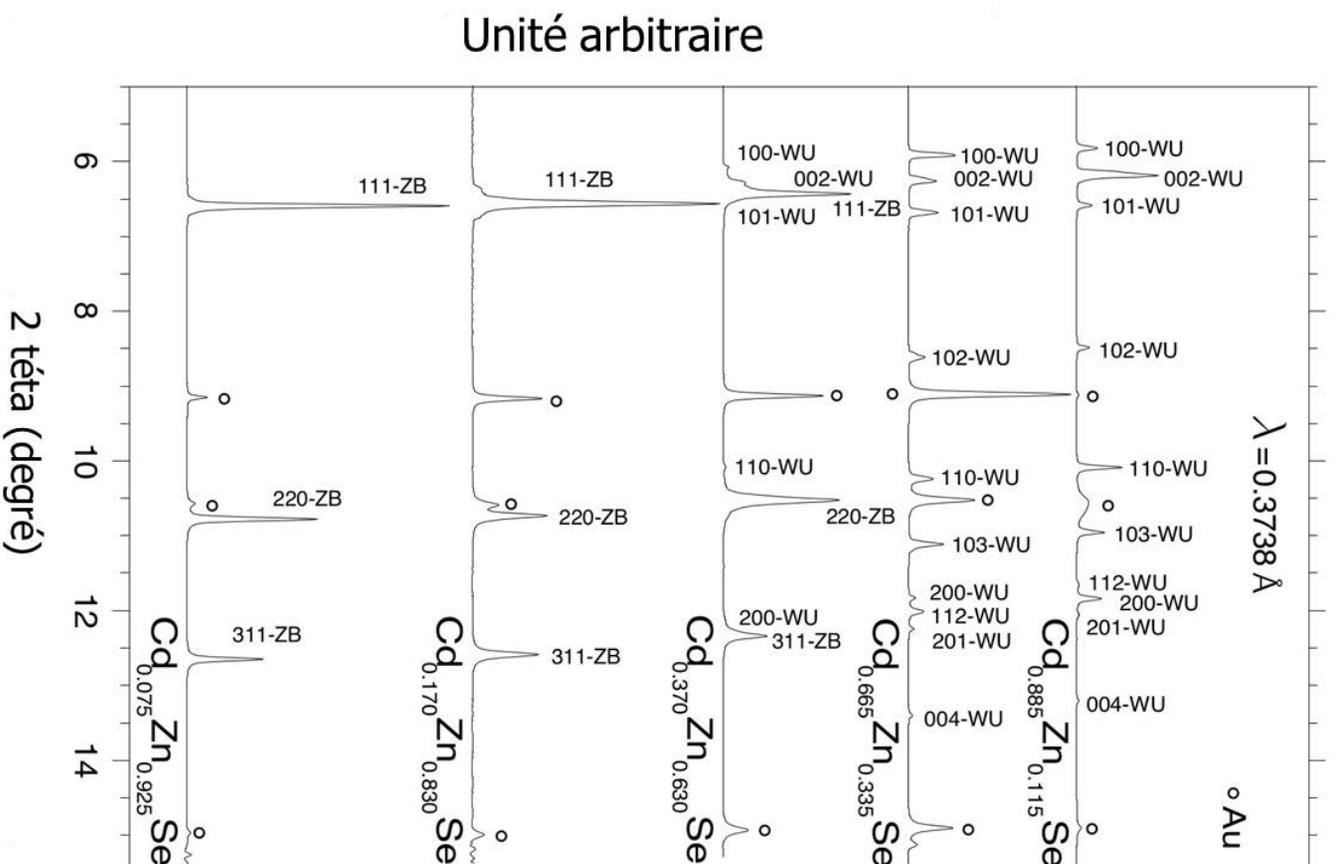
Notre ambition dans ce travail est de contribuer à la compréhension du comportement phonon de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  en effectuant une étude Raman à caractère TO-pur de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  pris dans sa structure zincblende ( $x \leq 0.3$ ), (dénomé  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se-c}$ , le suffixe signifiant "cubique") correspondant à un signal Raman de haute qualité. L'étude porte sur des cristaux massifs, et combine expérience et théorie. Le régime phonon-polariton (PP) – qui reste inexploré avec  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ , ainsi que le régime natif TO-mécanique des modes PP – sont étudiées en utilisant des géométries appropriées en avant (de type transmission) et de rétrodiffusion (de type réflexion),

respectivement. Ce dernier régime en particulier est intéressant parce que les modes TO purement mécaniques (abrégés TO à partir de maintenant) ne se couplent pas (contrairement aux modes polaires LO [82] et PP [55]) comme nous l'avons déjà dit. En tant que tels, ils préservent la richesse naturelle du comportement phonon d'un système complexe tel qu'un cristal mixte. C'est la condition *sine qua non* pour atteindre sa compréhension fine. Des aperçus indépendants sur les fréquences Raman et les intensités Raman des modes multi-TO sont obtenus par calculs *ab initio* de la densité d'états des phonons projetée en  $\Gamma$  ( $\Gamma$ -PhDOS) et du spectre Raman lui-même réalisés par application des codes Siesta [83] et AIMPRO [84,85] à de grandes supercellules de structure zincblende (contenant jusqu'à 200 atomes) aux deux extrémités du domaine de composition ( $x \sim 0,1$ ) et à composition intermédiaire ( $x \sim 0,5$ ), respectivement. Le premier objectif est de vérifier *de visu* la nature des trois modes TO de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -c, au moyen d'un examen direct des modes de vibrations relatifs à des motifs d'impuretés prototypes ( $x \sim 0,1$ ; code Siesta). Les calculs *ab initio* sont également nécessaires pour discuter l'intensité Raman anormalement faible du mode supérieur/mineur intra-band à composition intermédiaires ( $x \sim 0,5, 0,3$ ; code AIMPRO), présumant liée à la faible inversion LO -TO qui le caractérise (comme expliqué ci-avant).

## III.2 Échantillon, Expérience, et calculs *ab initio*

### III.2.A Cristaux mixtes : propriétés structurales et optiques

Nous disposons d'une série de cristaux mixtes massifs  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  de grand taille (cylindres, 5-10 mm de longueur, 8 mm de diamètre) et de haute qualité structurale avec des compositions bien espacées à travers tout le domaine de composition (0, 0.032, 0.075, 0.170, 0.370, 0.665, 0.885). Ces cristaux ont été élaborés en condition d'équilibre (pression, température) en utilisant la méthode Bridgman haute pression [86]. Les matériaux de départ sont des poudres de ZnSe et CdSe, chacune de pureté 5N, mélangées dans les proportions de masse de CdSe correspond à (0%, 5%, 10%, 30%, 50%, 70%, 90%, 1). Les compositions réelles des cristaux mixtes obtenus (en référence aux valeurs de  $x$  ci-dessus) ont été déterminées par analyse EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopie) par l'équipe en charge de la croissance cristalline. Le gradient de composition le long de l'axe de croissance des cylindres est négligeable (moins de 0.5 at.% Cd) pour la longueur considérée d'échantillons.

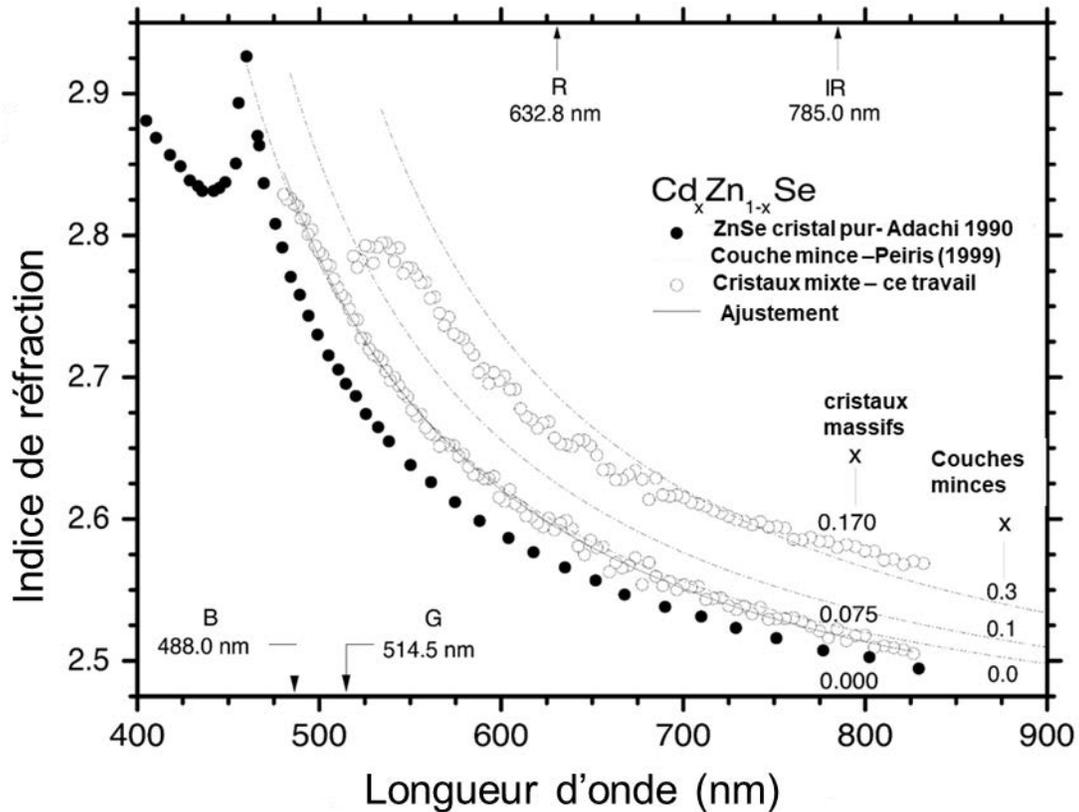


**Fig. III-2: Diffractogrammes de rayons X de poudres de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ .** Figures de diffraction des rayons X sur poudres à pression (quasi) ambiante obtenues avec le rayonnement  $0.3738 \text{ \AA}$  (ZB : zincblende, WU : wurtzite). Les cercles marquent les pics de diffraction dus à Au, utilisé pour la mesure de la pression au voisinage de l'échantillon.

La structure cristalline de la plupart des cristaux mixtes a été déterminée par diffraction de rayons X à pression quasi ambiante sur la ligne de faisceau PSICHÉ du synchrotron SOLEIL en

utilisant le rayonnement  $0.3738 \text{ \AA}$ , à partir de morceaux de cristal broyés sous forme de poudres fines. Les pics de diffraction de rayons X présentent une faible largeur à mi-hauteur (quelques arcsec) dans tout le domaine de la composition, cf. **Fig. III-2**. Cela indique une qualité cristalline stable et élevée. Les cristaux mixtes à faible (3.2, 7.5 et 17.0 at.%) et grande (66.5 et 88.5 at.%) teneur en Cd sont de structure zincblende et wurtzite respectivement. Quant au cristal mixte  $\text{Cd}_{0.370}\text{Zn}_{0.630}\text{Se}$ , il est de type zincblende dominant mais avec une fraction significative de structure wurtzite. En fait, nous avons vérifié (non montré) que ce dernier cristal est anisotrope sous observation en microscopie optique polarisée croisée.

Un ingrédient crucial dans le calcul de la section efficace Raman (SER) des modes PP est la dispersion de l'indice de réfraction  $n(\lambda)$  dans le visible où opère la diffusion Raman. Les dispersions de l'indices de réfraction mesurées avec des cristaux semi-infinis  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$  et  $\text{Cd}_{0.170}\text{Zn}_{0.830}\text{Se-c}$  en utilisant la méthode d'inversion directe longueur d'onde par longueur d'onde (sans modèle) des paramètres mesurés par spectroscopie ellipsométrique, à savoir le sinus et le cosinus des angles de dépolarisation, sont montrées (symboles évidés) en **Fig. III-3**. Une forme analytique nécessaire de la dispersion de l'indice de réfraction de  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$  a été ajustée par la formule de Sellmeier  $n^2(\lambda) = A + B \times \lambda^2 \times (\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1}$  en prenant pour  $(A, B, \lambda_0)$  les valeurs (3.91690, 1.93650, 351.82330 nm) données à  $5 \times 10^{-5}$  près. Les data montrées dans la **Fig. III-3** relatif au cristal ZnSe pur (symboles solides) ont été obtenues par Adachi et Taguchi en utilisant la même technique [87]. Des mesures réalisées par Peiris *et al.* sur couches épitaxiées épaisses ( $\sim 1 \mu\text{m}$ )  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se-c}$  /GaAs totalement relaxées à l'aide d'une technique de prisme sont ajoutées à titre de comparaison (lignes en pointillés). Pour ce qui concerne les données sur films [42], notre attention s'est portée sur la gamme spectrale correspondant à la transparence du cristal, située en dessous du gap optique du cristal, pertinente en vue de la réalisation de mesures de diffusion Raman en avant.



**Fig. III-3: Dispersions des indices de réfraction de  $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c.** Indices de réfraction des cristaux massifs  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$ -c (ajusté par une relation de Sellmeier - ligne continue) et de  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$ -c (symboles vides) mesurés par ellipsométrie spectrométrique. Les dispersions correspondantes pour ZnSe (symboles pleins) et des films minces  $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c (lignes pointillées) provenant des Refs. [1] et [44], respectivement, sont ajoutées à titre de comparaison. Les différentes raies laser (IR, R, V, B) utilisées pour les mesures Raman sont positionnées.

Les gaps optiques estimés à température ambiante pour un cristal ZnSe massif et pour un film mince ZnSe sont exactement les mêmes (2.69 eV). Les dispersions  $n(\lambda)$  des cristaux mixtes élaborés sous forme de films ou de cristaux massifs sont également comparables sur les grandes lignes :  $n$  augmente avec la teneur de Cd tandis que la dispersion  $n(\lambda)$  diminue avec l'énergie. Un léger décalage systématique des courbes mesurées pour les cristaux massifs en-dessous de celles relatives aux couches est attribué à certaines différences de base entre les deux jeux de données. Ces différences concernent la géométrie de l'échantillon (films minces vs. cristaux semi-infinis) et la technique optique utilisée (ellipsometrie vs. prisme coupleur). Cependant, une différence déconcertante est que la dispersion  $n(\lambda)$  relatif au cristal massif  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$ -c ne converge pas progressivement vers la courbe de référence ZnSe en s'éloignant du gap optique, contrairement à

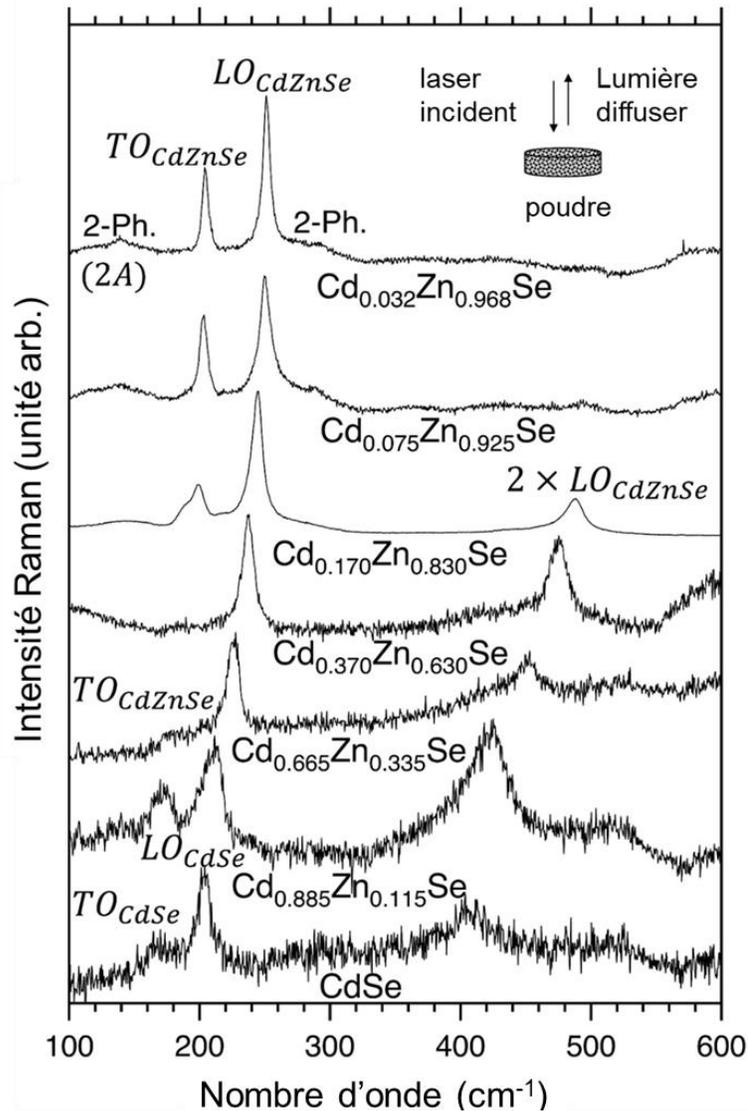
toutes les autres courbes de dispersion (films et cristaux massifs confondus). Une telle différence révèle des propriétés optiques distinctes entre le film et le cristal massif, faisant écho aux différentes de comportement phonon déjà observées par Kozyrev [24] (cf. introduction).

Les déviations relatives aux propriétés optiques et vibratoires entre les films minces et les cristaux massifs indiquent des différences de microstructures, qui se rapportent finalement à la nature de la distribution atomique (Zn,Cd) à savoir si celle-ci est idéalement aléatoire, ou non [5]. Des effets d'organisation à longue portée, conduisant à une modulation périodique de la composition locale dans certaines directions cristallines, sont exclus dans notre cas puisque nous n'observons pas de pics de diffraction X reflétant une telle modulation périodique de l'arrangement atomique (cf. **Fig. III-1**). Il reste la possibilité d'une tendance à l'ordre à courte portée, en référence à un phénomène d'agrégation locale (clustering) ou de dispersion locale (anti-clustering). Les diffractogrammes de rayon X ne sont pas informatifs à cet égard, puisque le sous-réseau de substitution se voit représenté par un site unique au sein de la cellule primitive d'un cristal mixte de type zincblende. Il s'ensuit que la diffraction de rayons X réalise une moyenne naturelle sur l'occupation dudit site de substitution par Cd et Zn.

### **III.2.B Mesures Raman par diffusion en-arrière/en-avant**

Les spectres Raman sur poudres des cristaux mixtes  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  obtenus à l'aide de la raie laser quasi-résonnante 532.0 nm montrés en **Fig. III-4**, sont utiles pour produire une vue d'ensemble du comportement phonon de  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  (tous les modes permis par diffusion Raman sont activés du fait de la multiplicité des géométries de diffusion). Le caractère résonant conduit à une émergence spectaculaire des modes LO polaires et de leurs harmoniques (via le mécanisme Fröhlich [88]) par rapport aux modes non polaires TO, d'intérêt central dans notre étude. Avec les poudres de structure wurtzite les modes TO sont à peine discernables loin de la limite diluée en Zn. La discussion des modes TO relatifs aux cristaux de structure wurtzite se trouve encore compliquée du fait de la levée de dégénérescence  $A_1 - E_1$  due à l'anisotropie de la structure cristalline. En outre, le rapport signal-sur-bruit atteint avec les poudres de structure wurtzite est beaucoup plus faible que celui obtenu avec les poudres de structure zincblende, – d'environ un ordre de grandeur bien que la raie laser d'excitation soit quasi résonante dans ce dernier cas. En conséquence, notre approche pour obtenir un résultat satisfaisant du comportement TO de

$Cd_xZn_{1-x}Se$  est de se concentrer sur les cristaux mixtes de structure zincblende, à savoir  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$ -c et  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$ -c, correspondant à des compositions bien espacées dans le domaine zincblende.



**Fig. III-4: Spectres Raman  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  sur poudres.** Spectres Raman obtenus avec la série de cristaux mixtes préparés sous forme de poudre fine en utilisant la raie laser verte à 532.0 nm.

En outre, les cristaux massifs sont privilégiés par rapport aux poudres parce qu'ils offrent la possibilité d'étudier sélectivement la symétrie TO d'intérêt.

Les spectres Raman TO purs sont enregistrés par diffusion en-avant et en-arrière (rétrodiffusion) à incidence quasi normale sur une face (110) du cristal obtenu par clivage, à la

recherche des modes PP et de leurs modes TO natifs, respectivement. Les règles de sélection TO et PP Raman sont étudiées au même point (sensiblement) de l'échantillon, suivant la procédure décrite dans la Ref. [89]. Les spectres Raman polarisés de type arrière/avant sont libellés en utilisant la notation de Porto  $\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_s)\vec{k}_s$  [90]. Dans cette notation, les vecteurs d'onde (à l'extérieur des parenthèses) et les polarisations et de la lumière incidente diffusée (à l'intérieur des parenthèses) sont spécifiées à l'aide d'indices explicites, en référence au système de coordonnées du laboratoire coïncidant avec les axes cristallins

$$\vec{X} = [\bar{1}10], \vec{Y} = [001], \vec{Z} = [110].$$

Les intensités Raman expérimentales *TO/PP* obtenues en polarisations croisées ( $\perp$ ) et parallèles ( $\parallel$ ) en fonction de l'angle d'azimut  $\alpha = (\vec{e}_i, \vec{X})$  à la surface de l'échantillon sont comparées aux motifs théorique correspondants en croix-grecque et en ailes de papillons centrés sur les axes  $(\vec{X}, \vec{Y})$  respectivement [89]. Dans les données rapportées, nous nous sommes assurés que les signaux Raman au début ( $\alpha = 0^\circ$ ) et au terme d'une révolution complète ( $\alpha = 360^\circ$ ) sont (presque) les mêmes, ce qui signifie que le laser est stable tout au long de l'expérience. Au besoin, l'angle de diffusion à l'intérieur du cristal a pu être varié, pour une configuration de polarisation donnée, dans la géométrie de diffusion en-avant en changeant l'inclinaison du faisceau laser à l'arrière du cristal, la diffusion à l'avant du cristal restant inchangée, maintenue le long de la direction fixe  $\vec{Z}$ .

Une modélisation fine des formes des raies Raman TO, PP et LO de  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  a été réalisée en utilisant l'expression générique de la SER donnée en Eq. **(II.55)** [89]. Les formes brutes utilisés par Kozyrev [24,65,71] (voir Sec. I) pour les modes TO et LO (cf. Introduction), sont suffisantes en première approximation pour dégrossir la tendance. Cependant, l'expression totale est requise pour les modes PP, sinon, on passe à côté d'informations importantes, notamment sur les intensités Raman (cf. détail ci-dessous). Quoi qu'il en soit, que l'on utilise la SER étendue ou simplifiée, la fonction diélectrique relative  $\epsilon_r(\omega, x)$  de  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$  joue un rôle central. Nous adoptons une forme classique comprenant un background électronique, i.e,  $\epsilon_\infty(x)$ , auquel s'ajoutent des contributions Lorentziennes pour représenter les différents oscillateur ioniques (phonons). Chaque Lorentzienne est caractérisée par plusieurs paramètres : sa résonance à la fréquence TO, notée  $\omega_{TO,p}(x)$ ; son amortissement  $\gamma_p(x)$  (dépendant de l'échantillon) qui régit la largeur à mi-hauteur des pics Raman; et sa force oscillateur  $S_p(x)$  qui fixe non seulement l'amplitude du « splitting »

TO-LO mais aussi les intensités Raman de tous les modes optiques (TO,PP,LO) associés à la résonance considérée. Le coefficient de Faust-Henry noté  $C_{FH,p}(x)$  pour l'oscillateur p (qui fixe les efficacités relatives des processus de diffusion Raman via « u » -potentiel de déformation- et « E » -effet électro-optique- (pour les modes polaires), intervient dans le facteur de pondération du terme principal de  $\varepsilon_r(\omega, x)$  dans la SER [89] et donc contribue également aux intensités Raman.

Par construction,  $S_p(x)$  et  $C_{FH,p}(x)$  varient linéairement avec la fraction  $f_p(x)$  de l'oscillateur dans le cristal (cf. **Chap. 1**). Par conséquent, une fois que  $f_p(x)$  est rendu explicite pour chaque mode dans le cadre d'un modèle de comportement phonon pertinent/donné, les dépendances de  $S_p(x)$  et  $C_{FH,p}(x)$  suivent immédiatement, étant régies sur la base des grandeurs  $(\varepsilon_\infty, \omega_{TO}, \omega_{LO})$  - (voir Ref. [7]) et  $C_{FH}$  (voir Ref. [47]) des composés parents (pris dans la structure zincblende dans ce cas), respectivement.

Les valeurs des paramètres en question pour ZnSe sont  $\varepsilon_\infty=5.7$ , [87]  $\omega_{TO}=207 \text{ cm}^{-1}$  [79],  $\omega_{LO}=252 \text{ cm}^{-1}$  [79], et  $C_{FH}=-0.70$  [43]. Pour les fréquences  $(\omega_{TO}, \omega_{LO})$  du cristal CdSe-c, nous nous référons à de récents calculs *ab initio* effectués en appliquant le code *ABINIT* [91] à des supercellules CdSe de type zincblende et wurtzite. Ces calculs ont produit des fréquences quasi identiques TO et LO voisinage de  $\Gamma$ , dans les deux structures, correspondant sensiblement (à quelques  $\text{cm}^{-1}$  près) aux valeurs IR mesurées avec le cristal CdSe de type wurtzite [79] ( $175 \text{ cm}^{-1}$ ,  $211 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces dernières sont ainsi adoptées en tant que telles pour CdSe-c. Par ailleurs, en se basant sur des mesures d'élipsométrie effectuées sur une série de couches  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se-c}$  épitaxiées totalement relaxées, Suzuki et Adachi [41] ont établi une dépendance linéaire en fonction de la composition  $\varepsilon_\infty(x)$  selon  $\varepsilon_\infty(x)=5.69 + 0.94x$  dans la gamme  $0 \leq x \leq 0.47$  [41]. Cela donne la contribution électronique de background à  $\varepsilon_r(\omega, x)$  pour  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$  et  $\text{Cd}_{0.170}\text{Zn}_{0.830}\text{Se-c}$ , et permet une estimation de la valeur de  $\varepsilon_\infty$  pour CdSe-c. Le seul paramètre d'entrée manquant est la valeur de  $C_{FH}$  pour CdSe, considéré comme un paramètre ajustable dans ce travail, finalement estimé à -0,99 (voir ci-dessous).

D'autres paramètres d'entrée liés au cristal mixte sont les fréquences  $\omega_{TO,p}(x)$  des trois modes TO [ $1 \times (\text{Cd} - \text{Se}), 2 \times (\text{Zn} - \text{Se})$ ] de  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$  et  $\text{Cd}_{0.170}\text{Zn}_{0.830}\text{Se-c}$ , identifiées à (193.5, 204.0, 221.5) et (191.5, 202.0, 220.0)  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, à partir de spectres Raman pris dans la géométrie de rétrodiffusion (voir ci-dessous).

### III.2.C Calculs *ab initio* : Codes Siesta et AIMPRO

Des calculs *ab initio* portant sur les fréquences limites  $\omega_{TO,p}(x)$  des trois branches  $[1 \times (Cd - Se), 2 \times (Zn - Se)]$  de  $Cd_{1-x}Zn_xSe$ -c ont été menés en appliquant le code Siesta à des motifs d'impureté prototypes de percolation ( $x \sim 0,1$ ) immergés dans de grandes ( $2 \times 2 \times 2$  et  $2 \times 2 \times 6$  à 64 et 192-atomes, respectivement) supercellules (Cd,Zn)Se de type zincblende. Les calculs sont réalisés selon l'approche des phonons gelés après relaxation totale des supercellules (du paramètre de réseau et des positions atomiques internes). Le motif d'impureté utilisé est compact, à savoir Zn ou Cd formant une courte chaîne "impureté-Se-impureté". Les motifs d'impuretés sont bien espacés d'une supercellule à l'autre conformément à une situation de « défaut isolé ».

La configuration de calcul, en ce qui concerne l'utilisation du code Siesta, a été décrite en détail à l'occasion de l'étude du système  $ZnSe_xS_{1-x}$  [55]. Les pseudopotentiels utilisés ont été construits selon la méthode de Troullier et Martins [92] pour l'ensemble suivant de configurations de charge et de radii de pseudoisation, spécifiés entre parenthèses, en unités de Bohr pour chaque niveau électronique:  $5s^2(2,47)5p^0(2,60)4d^{10}(2,40)4f^0(2,40)$  pour Cd,  $4s^2(2,43)4p^0(2,37)3d^{10}(2,10)4f^0(2,82)$  pour Zn,  $4s^2(1,90)4p^4(2,00)3d^{10}(1,20)4f^0(1,50)$  pour Se. Les fonctions de base de qualité « double zéta avec orbitales de polarisation » ont été produites en ajustant le confinement des fonctions de base, avec une précision de 5 mRy. Cela amène les valeurs suivantes pour l'extension maximale des orbitales strictement confinées (les plus saillantes par atome) : 3,72 pour Zn ; 3,83 pour Cd ; 3,36 pour Se, en unité de Bohr. L'échange-corrélation a été traité selon l'approximation locale de la densité (LDA), sans correction du gap optique. La LDA tend à surestimer les valeurs des constantes de force, ce qui produit une légère surestimation des fréquences phonon par rapport aux valeurs expérimentales, de l'ordre de  $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$  dans notre cas. L'échantillonnage en k au travers de la zone de Brillouin de la supercellule  $2 \times 2 \times 2$  (cubique) a été ajusté de façon à produire une précision optimale du calcul des forces.

Un aperçu *ab initio* des intensités Raman relatifs aux deux modes TO de type Zn-Se était encore nécessaire pour élucider la sensibilité (aux premiers- ou deuxièmes-voisins) de la vibration Zn-Se à son environnement local de type ZnSe (mode inférieur du schéma de percolation) ou CdSe (mode supérieur). Celui-ci a été obtenu via un calcul *ab-initio* direct du spectre Raman TO de  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  à deux compositions intermédiaires ( $x=0.5$  et  $0.3$ ), où les deux types d'environnements sont bien représentés. Pour ce faire, M. V.J.B. Torres a appliqué le code AIMPRO sur des

supercellules de structure zincblende suffisamment grandes (216 atomes). Les calculs AIMPRO ont été réalisés au sein de la LDA dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant la forme du potentiel d'échange/corrélation établie par Perdew et Wang [93] , et des potentiels à norme conservative pour Cd, Zn et Se donnés par Hartwigsen, Goedecker et Hutter [94]. Les électrons  $3d$  et  $4d$  ont été pris en compte explicitement comme électrons de valence pour Zn et Cd, respectivement. La zone de Brillouin des supercellules cubiques à 216 atomes a été échantillonnée en  $k$   $2 \times 2 \times 2$  selon l'approche de Monkhorst et Pack à l'aide d'une équation d'état de troisième ordre. Cette approche donne  $a = 0.559$  (0.602) nm,  $B_0 = 68.6$  (60.3) GPa et  $B' = 4.4$  (4.5) pour ZnSe (CdSe-c), respectivement. Ces valeurs théoriques sont en accord raisonnable avec les données expérimentales pour ZnSe (CdSe-c) [95], *i.e.*,  $a = 0.567$  (0.605) nm,  $B_0 = 63$  (53) GPa et  $B' = 4.77$ , respectivement.

La section efficace Raman *ab initio* a été calculée selon la formule de Gironcoli [96]

$$\sigma^{xy}(\omega) \propto \sum_{\nu} \frac{\delta(\omega_{\nu} - \omega)}{\omega_{\nu}} |\sum_i s_i u_{iz}^{\nu}|^2,$$

où  $\nu$  couvre les modes phonon,  $\omega_{\nu}$  est la fréquence du mode  $\nu$ ,  $u_{iz}^{\nu}$  est la composante en  $z$  du déplacement de l'atome au site  $i$  de la maille pour le mode  $\nu$ ,  $s_i$  vaut  $+1$  ou  $-1$ , selon que le site appartient au sous-réseau cationique ou anionique, respectivement.  $\delta(\omega_{\nu} - \omega)$  représente une fonction Lorentzienne de  $2 \text{ cm}^{-1}$  de largeur à mi-hauteur. Le code AIMPRO calcule les dérivés partielles du deuxième ordre de l'énergie totale par rapport aux coordonnées atomiques des positions d'équilibre. Les fréquences et les modes normaux ont été obtenus par diagonalisation de la matrice dynamique. Les configurations d'équilibre ont été déterminées après relaxation totale (positions des atomes et paramètre de maille) des supercellules, jusqu'à ce que la force maximale soit égale à  $2 \text{ meV}/\text{\AA}$ . Le code AIMPRO utilise le sous-code simplex pour minimiser l'énergie totale par rapport au paramètre de maille, et une méthode de gradient conjugué pour obtenir les positions atomiques relaxées [85]. Pour les cristaux parents ZnSe et CdSe-c, les fréquences TO Raman calculées, *i.e.*,  $219,8 \text{ cm}^{-1}$  et  $180,0 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement, sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles pour ZnSe ( $205 \text{ cm}^{-1}$  [97]) et d'autres calculs *ab initio* pour CdSe-c ( $198 \text{ cm}^{-1}$ , Ref. [98] et  $172 \text{ cm}^{-1}$  Ref [91]).

Un paramètre d'ordre  $\kappa$  ( $-1 \leq \kappa \leq +1$ ) a été introduit pour contrôler la nature de la substitution  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Cd}$  dans une supercellule donnée (Cd,Zn)Se, que celle-ci doit idéalement aléatoire ( $\kappa=0$ ), due

à un effet de ségrégation locale (clustering  $\kappa > 0$ ), ou due à un effet de dispersion locale (anticlustering  $\kappa < 0$ ). La valeur souhaitée a été ajustée à l'aide d'un algorithme de recuit simulé détaillé dans la Ref. [20]. A chaque étape de recuit, les cinq tétraèdres élémentaires centrés sur Se (avec Zn et/ou Cd aux sommets) ont été dénombrés. La valeur de  $\kappa$  pour la supercellule considérée a été déduite par comparaison avec les fractions de clusters prédites selon la distribution binomiale de Bernoulli dépendant de  $\kappa$  établie par Verleur et Barker [44]. A noter que pour la taille de supercellule utilisée (216 atomes), aucune structure cristalline fiable n'a pas pu être obtenue pour des valeurs  $\kappa$  supérieures à 0.4.

Certes notre méthode pour ajuster la valeur  $\kappa$  d'une supercellule donnée n'est pas aussi sophistiquée que celle développée par Zunger et *al.* [99] pour concevoir leurs supercellules spéciales à caractère quasi aléatoire (Special quasi-random supercell), qui reproduit des corrélations jusqu'à grande portée. Cependant, les fonctions de corrélation de paires calculées pour notre supercellule (216 atomes) aléatoire ( $\kappa \sim 0$ )  $\text{Cd}_{54}\text{Zn}_{54}\text{Se}_{108}$  jusqu'au quatrième-voisins selon la méthode de Wei et *al.* [100] -non montrées- sont tout à fait satisfaisantes. Cela suffit à notre usage puisque, apparemment, la sensibilité des vibrations de liaison à leur environnement local ne dépasse pas les deuxièmes voisins dans le cas  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -c (voir ci-après). En outre, la méthode peut être utilisée aussi bien pour obtenir une substitution aléatoire ( $\kappa \sim 0$ ) que non aléatoire ( $\kappa \neq 0$ ).

### III.3 Comportement phonon de type percolation pour $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -c : Le point de vue *ab initio*

En préambule des calculs *ab initio*, nous reportons dans la **Fig. III-1** un ensemble de fréquences TO (symboles pleins) et LO (symboles évidés) représentatives pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  obtenues par absorption IR (carrés) et diffusion Raman (croix) appliquées à des cristaux massifs et des films minces, respectivement. Nos propres données Raman obtenues avec des cristaux massifs de ZnSe,  $\text{Cd}_{0.032}\text{Zn}_{0.968}\text{Se}$ -c et  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se}$ -c (triangles) sont superposées aux données de la littérature pour comparaison. La fréquence du mode d'impureté CdSe:Zn- ( $x \sim 0$ ) prédite par Kozyrev [71] en utilisant l'approche de la fonction de Green (marquée par une étoile) complète la vue d'ensemble. Il ressort de ce panorama un comportement TO à trois modes (lignes épaisses/droites) pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ . Les modes TO sont labélisées en utilisant la terminologie du schéma de percolation  $\{TO_{\text{Cd-Se}}, TO_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}, TO_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}\}$  dans laquelle l'indice et l'exposant font

référence à la vibration de liaison et à son environnement local, respectivement. Les modes LO polaires se couplent par l'intermédiaire de leur champ électrique macroscopique commun et ne peuvent donc être associées ni à une liaison ni à un environnement spécifique. Ils sont simplement désignés sous la forme  $\{LO^-, LO^{int}, LO^+\}$  par ordre de fréquence croissante.

### III.3.A *ab initio*: Fréquences TO limites ( $x \sim 0.1$ ) – code Siesta

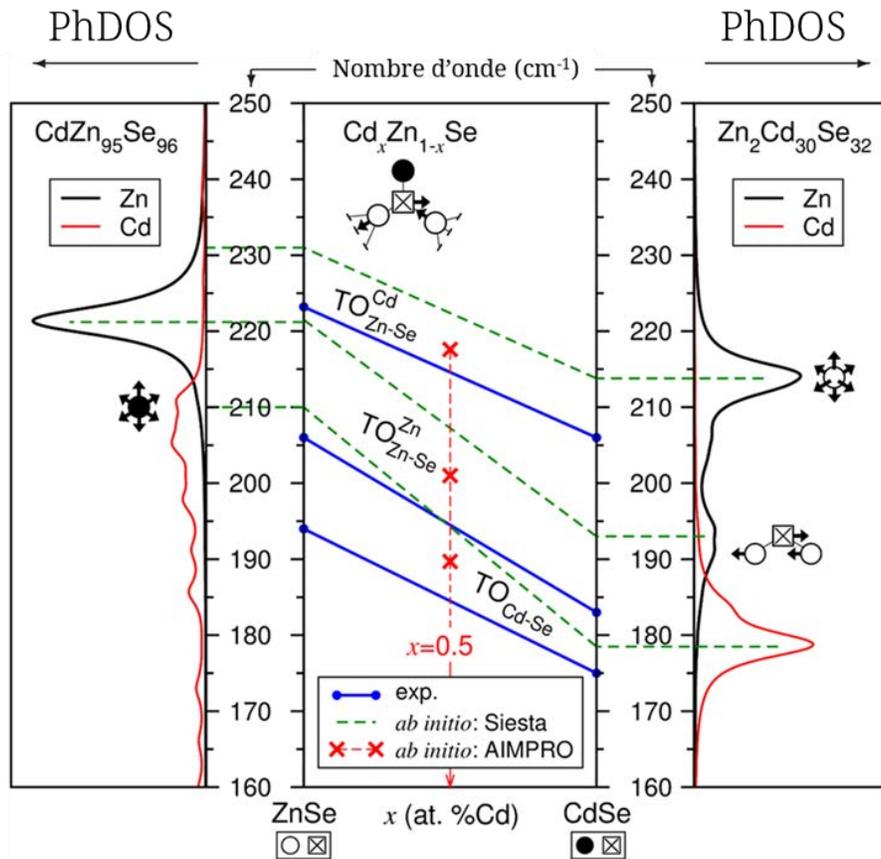
Dans cette section, le comportement de percolation TO à trois modes de  $Cd_xZn_{1-x}Se$  de la **Fig. III-1** est mis au banc d'essai *ab initio*. Comme nous l'avons déjà dit, le modèle de percolation est un modèle phénoménologique basé sur une description du réseau à une dimension (1D) selon l'approximation de la chaîne linéaire. Par conséquent, il nous faut transposer à 1D la discussion des modes réels de vibrations révélés par les calculs *ab initio* dans le cristal réel tridimensionnel (3D). Les supercellules pertinentes pour l'exploration des fréquences limites des branches Zn-Se ( $\times 2$ ) et Cd-Se ( $\times 1$ ) sont une supercellule à 64 atomes  $2 \times 2 \times 2$  de type CdSe contenant un duo-Zn ( $x \sim 0$ ) et une supercellule allongée de 192 atomes ( $2 \times 2 \times 6$ ) de type ZnSe contenant une impureté Cd isolée ( $x \sim 1$ ), respectivement. Les densités d'états des phonons projetées à  $\Gamma$  ( $\Gamma$ -PhDOS) par atome relatives à Zn (traits épais) et Cd (traits fins) obtenues avec le code Siesta sont indiquées sur les côtés gauche et droit du panneau principal dans la **Fig. III-5**, respectivement.

Pour chaque supercellule les modes TO parents relatifs à CdSe et ZnSe loin des motifs d'impureté émergent à  $\sim 178 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 221 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement.

Le duo-Zn isolé dans CdSe fournit les fréquences limites des deux branches Zn-Se à  $x \sim 1$ . Transposé à 1D, le mode d'étirement le long de la chaîne Zn-Se-Zn courte fait naturellement référence aux vibrations Zn-Se en environnement ZnSe. Le mode d'impureté CdSe:2Zn associé apparaît à  $\sim 193 \text{ cm}^{-1}$ . Tous les modes de torsion de la chaîne Zn-Se-Zn (cinq au total) sont discutées à 1D en termes de modes d'étirement Zn-Se hors chaîne, c'est-à-dire en tant que modes d'étirement Zn-Se en environnement CdSe. Nous avons pu vérifier (non montré) que les modes de torsion de la chaîne sont dégénérés (à  $2 \text{ cm}^{-1}$  près) avec le mode d'impureté CdSe:Zn dû à une impureté Zn isolée dans CdSe, qui émerge à  $\sim 214 \text{ cm}^{-1}$ .

Il est plus difficile d'accéder au doublet Zn-Se à  $x \sim 0$ , car Zn-Se est l'espèce hôte dans ce cas. Tout mode local d'impureté de type Zn-Se est donc difficile à apprécier. Le problème est résolu en concevant une supercellule allongée  $2 \times 2 \times 6$  (192 atomes) contenant une unique impureté Cd à une

extrémité. Cette disposition permet de distinguer facilement les vibrations des liaisons Zn-Se hôtes proches de Cd (même extrémité que Cd) de celles qui en sont éloignées (autre extrémité de la supercellule), en référence aux sous-modes Zn-Se supérieur et inférieur, respectivement. Les deux modes en question, à savoir, le mode d'impureté ZnSe/Cd (vibrations Zn-Se localisées autour de Cd) et le mode ZnSe parent, sont ainsi identifiés à  $\sim 231 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. En fait, le mode d'impureté ZnSe/Cd fait référence à un déplacement collectif en phase (avec une symétrie quasi sphérique) des atomes de Zn (12 au total) formant la "couronne" des premiers voisins de l'impureté Cd contre les atomes de Se (4 au total) auxquels ils sont reliés (une vue fragmentaire est esquissée dans le panneau principal de la **Fig. III-5**).



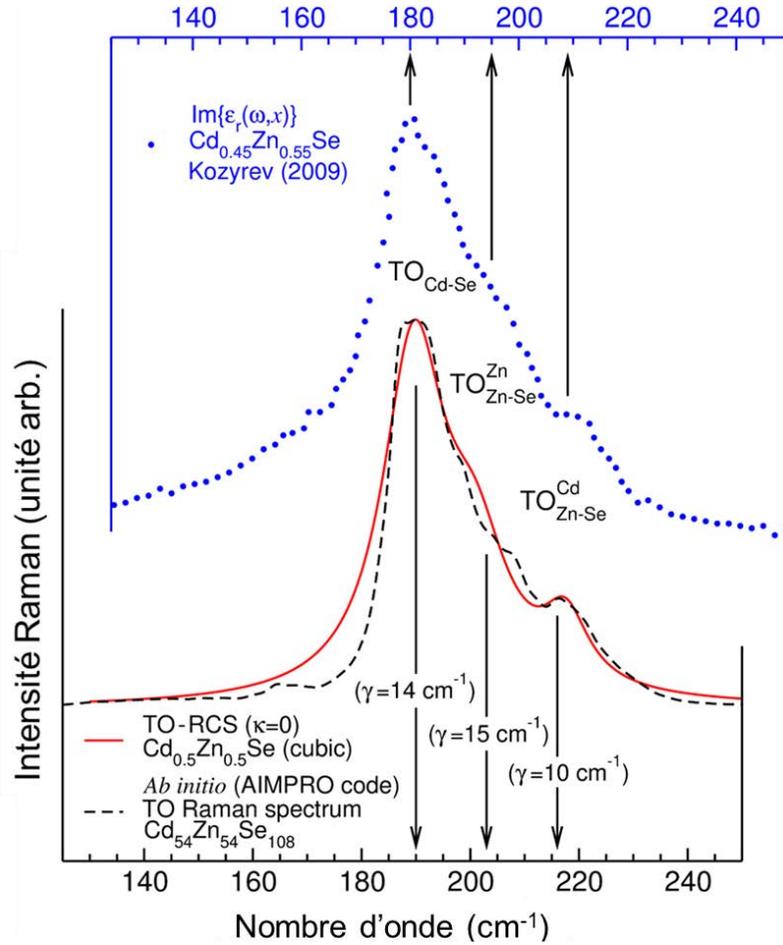
**Fig. III-5: Etude *ab initio* des fréquences.** Fréquences TO limites ( $x \sim 0.1$ ) relatives aux trois branches  $[1 \times (\text{Cd-Se}), 2 \times (\text{Zn-Se})]$  de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  obtenues par application du code Siesta à des motifs d'impureté prototype de percolation immergés dans de grandes supercellules (64 et 192 atomes). Les  $\Gamma$ -PhDOS type Zn (traits épais) et Cd (traits fins) flanquent le panneau principal à gauche et à droite, respectivement. Dans le panneau central les tracés sont obtenus par extrapolation linéaire entre les fréquences limites coté parent et impureté, (tracés pointillés). Les tracés expérimentaux (tirés de la **Fig. III-1**) sont ajoutés pour comparaison (traits pleins). Les croix à  $x=0.5$  représentent les fréquences TO utilisées dans la **Fig. III-6**.

Le  $\Gamma$ -PhDOS par atome relatif à Cd révèle une vibration isolée de Cd contre Se dans le milieu hôte inerte de type ZnSe à  $\sim 210 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant au mode d'impureté ZnSe: Cd (vibration isolée de Cd-Se dans ZnSe). Ce dernier émerge dans l'étroite gamme spectrale ( $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ ) séparant les densités d'état des bandes acoustique et optique du cristal hôte ZnSe [101]. Il constitue en cela un véritable mode de gap, susceptible d'apparaître distinctement dans les spectres Raman/IR de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ . Kozyrev en est arrivé à la même conclusion en utilisant l'approche de la fonction du Green [71].

Si nous faisons abstraction de la légère dérive ascendante induite pour toutes les fréquences de phonons par la LDA, la présente étude *ab initio* des fréquences limites (raccordées par des lignes pointillées dans la **Fig. III-5**) des trois branches [ $1 \times (\text{Cd-Se}), 2 \times (\text{Zn-Se})$ ] de la **Fig. III-1** (lignes épaisses en **Fig. III-5**) conforte l'assignement proposé dans le cadre du schéma de percolation  $\{TO_{\text{Cd-Se}}, TO_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}, TO_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}\}$  en référence à la **Fig III-1**.

### III.3.B Spectre Raman (TO) *ab-initio* du cristal aléatoire ( $x \sim 0.5$ ) - Code AIMPRO

Un aperçu *ab initio* de l'intensité Raman TO est obtenu par application du code AIMPRO à une grande supercellule (216-atome)  $\text{Zn}_{54}\text{Cd}_{54}\text{Se}_{108}$  de type zincblende ( $x=0.5$ ) correspondant à une substitution aléatoire  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Cd}$  optimisée par recuit simulé. Le spectre Raman TO *ab initio* ainsi obtenu est reproduit en **Fig. III-6** (courbe en pointillés). Le "pseudo" signal Raman (symboles) reconstruit par Kozyrev à composition proche en prenant la partie imaginaire de  $\varepsilon_r(\omega, x)$  (cf. Sec. I) est superposé pour comparaison (symboles, numérisés à partir de la Fig. 1 de la Ref. [71]). Dans ce cas,  $\varepsilon_r(\omega, x)$  a été dérivé par transformation intégrale de type Kramers–Kronig du spectre de réflectivité IR brut de  $\text{Cd}_{0.45}\text{Zn}_{0.55}\text{Se}$ . Les trois contributions principales dans le spectre "expérimental" de Kozyrev (à  $\sim 180, 195$  et  $\sim 208 \text{ cm}^{-1}$ ), attribué au triplet ( $TO_{\text{Cd-Se}}, TO_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}$  et  $TO_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}$ ) selon la terminologie du schéma de percolation, sont toutes répliquées dans les spectres *ab initio* (à  $\sim 190, \sim 203$  et  $\sim 216-216 \text{ cm}^{-1}$ ). Le décalage en fréquence dû à la LDA est artificiellement compensé dans la **Fig. III-6**, pour améliorer la comparaison.



**Fig. III-6: Spectre Raman TO-pur du cristal mixte  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ .** Spectre Raman *ab initio* TO obtenu par application du code AIMPRO à une supercellule cubique  $\text{Cd}_{54}\text{Zn}_{54}\text{Se}_{108}$  à substitution aléatoire ( $\kappa=0$ ) (trait pointillé). La section efficace Raman correspondante (trait plein) obtenu à l'aide des fréquences-TO et des facteurs-f donnés en Fig. III-1 est superposé, pour comparaison. Les termes d'amortissements  $\gamma_p$  utilisés sont spécifiés. Le spectre  $\text{Im}\{\varepsilon_r(\omega, x = 0.45)\}$  (déplacé horizontalement) reconstruit par Kozyrev à partir des données de réflectivité IR (Ref. [24]) est ajouté (symboles), pour comparaison.

Une modélisation soignée de formes des raies Raman à trois modes du spectre *ab initio*, réalisées à l'aide de fonctions gaussiennes, révèle que le mode  $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}$  est environ trois fois plus grand que le mode  $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}$ . Ce rapport d'intensité de  $\sim 3:1$  révèle une sensibilité de la vibration Zn-Se à son environnement local à l'échelle des seconds voisins [55]. Ainsi les vibrations Zn-Se distinguent entre, d'une part, leur environnement pur-Zn et mixte-(Cd, Zn) et, d'autre part, l'environnement pur-Cd. Les oscillateurs 1D correspondant sont  $\{\text{ZnSe}(\text{Zn-Se})\text{ZnSe}, \text{CdSe}(\text{Zn-Se})\text{ZnSe}, \text{CdSe}(\text{Zn-Se})\text{CdSe}\}$ , de fractions respectives  $\{f_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn},(\text{Zn},\text{Cd})}(x) = f_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}(x) = (1-x)^2 + 2x(1-x)$  et  $f_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}(x) = x^2\}$ , sur la base d'une substitution  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Cd}$  aléatoire. Dans ce cas l'égalité d'intensité

entre les deux sous-modes TO de Zn-Se se produit à  $x \sim 0.7$ . Quant au mode  $TO_{Cd-Se}$ , qui reste aveugle à son environnement local, l'oscillateur 1D pertinent est "(Cd-Se)", de fraction dans le cristal  $f_{Cd-Se}(x) = x$ . Les facteurs  $f$  sont indiquées dans la **Fig. III-1** ce qui complète la version  $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c du schéma de percolation. En fait, le spectre Raman à trois modes  $\{TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}\}$  (tracé plein dans la **Fig. III-6**) calculé à l'aide de la section efficace Raman (cf. **Chap. 1**, eq. **(II.55)**) pour  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Se$  après décalage vers le haut des fréquences  $\omega_{TO,p}(x)$  de  $5.0 \pm 1.5 \text{ cm}^{-1}$  (pour compenser la surestimation due à la LDA) et à l'aide des facteurs  $f_p(x)$  ( $p=3$ ) ci-avant reproduit assez fidèlement le spectre Raman TO *ab initio*. Seuls les amortissements phonons  $\gamma_p(x)$  ont été ajustés (pour aboutir aux valeurs spécifiées en **Fig. III-6**).

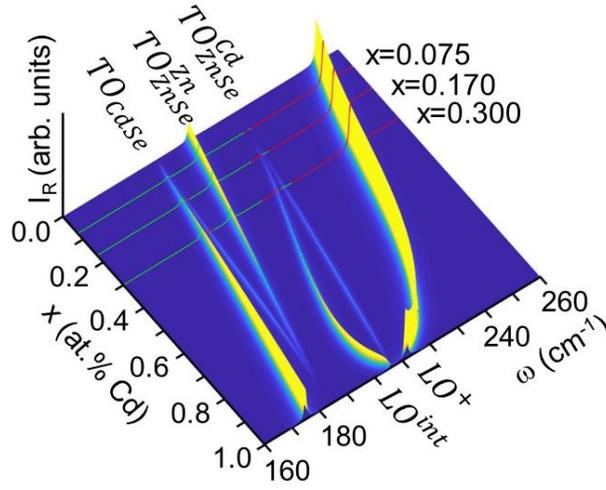
### III.3.C Spectre Raman (TO,LO) de $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c basés sur l'apport *ab initio*

La **Fig. III-7** donne un aperçu des triplet  $[1 \times (Cd-Se), 2 \times (Zn-Se)]$  TO et LO obtenus pour  $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c à substitution Cd-Zn aléatoire à l'aide des fréquences  $\omega_{TO,p}(x)$  (traits épais), et des facteurs  $f_p(x)$  indiqués en **Fig. III-1**. Un amortissement phonon  $\gamma_p$  minimal ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) est considéré, pour une résolution optimale de pics voisins. Les formes des raies correspondantes aux compositions étudiées ( $x=0.075$  et  $0.170$ ) et à la transition structurale zincblende  $\leftrightarrow$  wurtzite ( $x=0.3$ ) sont mises en surbrillance.

Les fréquences LO calculées en considérant une sensibilité de la vibration Zn-Se réduite aux premiers voisins (lignes pointillées) sont montrées en **Fig III-1** à côté de celles correspondant à la sensibilité nominale aux second-voisins (traits fins), pour comparaison. Dans le premier cas les oscillateurs-1D correspondant aux sous-modes  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  et  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$  prennent les formes compactes  $Se(Zn \ Se)Zn$  et  $Se(Zn \ Se)Cd$ , de fractions  $x^2$  et  $2x(1-x)$ , respectivement, en supposant une substitution  $Cd \leftrightarrow Zn$  aléatoire. Dans ce cas (sensibilité premier-voisins, virtuel), l'égalité d'intensité entre les deux modes TO de Zn-Se est attendue à  $x \sim 0.5$  et non pas à  $x \sim 0.7$  (sensibilité second-voisin, réelle). A noter que l'amplitude du 'gap' inversé LO-TO du mode mineur intrabande augmente considérablement lors du passage de la description second-voisins à celle de type premier-voisins. Ceci est particulièrement vrai dans le domaine zincblende ( $x \leq 0.3$ ) où porte notre étude.

Que ce soit pour la description premier-voisins (virtuelle) ou second-voisins (réelle), les fréquences théoriques  $LO^{int}$  sous-estiment significativement les valeurs expérimentales, à tel point

qu'une inversion  $LO^{int} - TO_{Zn-Se}^{Cd}$  (au-delà de la limite de détection expérimentale) est prévue pour le mode intrabande mineur à partir de 10 at.% Cd et au-delà (**Fig III-1**). Cela contredit la quasi-dégénérescence apparente dans les données IR à travers tout le domaine zincblende (jusqu'à 40 à.% Cd) [79]. La raison de l'absence d'inversion  $LO^{int} - TO_{Zn-Se}^{Cd}$  apparente dans les données de réflectivité IR disponibles dans la littérature est discutée ci-après à la lumière d'une étude fine des spectres Raman TO des cristaux mixtes  $Cd_xZn_{1-x}Se$ .



**Fig. III-7: Spectres Raman théoriques (TO, LO) de  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Se$ -c.** Section efficace Raman-TO et Section efficace Raman-LO théoriques dérivés pour  $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c aléatoire à l'aide des fréquences TO et des facteurs-f donnés en **Fig. III-1**. Les valeurs de x étudiées expérimentalement dans ce travail, plus celle correspondant à la transition structurale zincblende  $\rightarrow$  wurtzite ( $x \sim 0.3$ ), sont distinguées. De faibles valeurs de l'amortissement phonon  $\gamma_p(x)$  ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) sont considérés pour plus de clarté.

### III.4 Etude Raman expérimentale à caractère TO-pur de $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c

Dans cette section, nous développons une étude de la structure fine triple des modes TO de  $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c, avec une attention particulière aux modes extrêmes, *i.e.*,  $TO_{Cd-Se}$  et  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$  du schéma de percolation. En premier lieu, nous étudions les règles de sélection Raman relatives aux modes principal, *i.e.*,  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$ , pour évaluer la "qualité" globale du signal Raman  $Cd_xZn_{1-x}Se$  dans sa dépendance à x.

### III.4.A Analyse de symétrie du mode $TO_{Zn-Se}^{Zn}$ central/dominant: Diffusion Raman en géométrie de rétrodiffusion

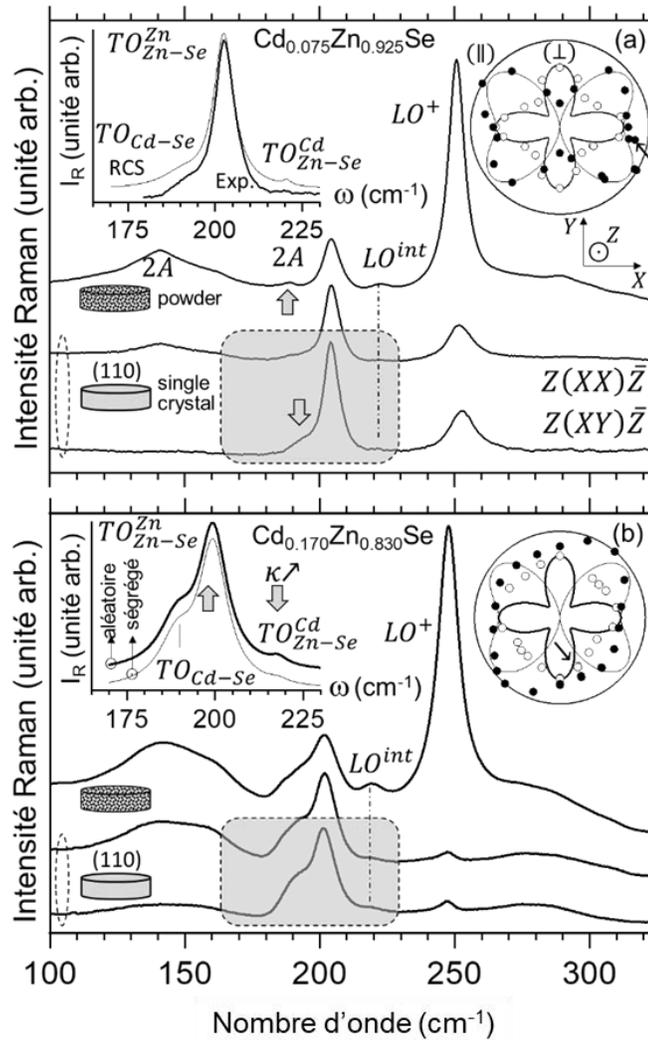
Les spectres Raman obtenus pour  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$ -c et  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$ -c préparés sous forme de poudres (courbes supérieures) à l'aide d'une raie laser non résonante (632.8 nm,) par diffusion en arrière sont reportés en **Fig. III-8a** et **Fig. III-8b**, respectivement. En raison de l'absence de symétrie lors de l'utilisation de poudres, les modes TO sont accompagnés des modes LO et des continua de bord de zone à deux-phonons (2A). Le signal TO Raman (permis) se trouve « débarrassée » des modes LO (interdits) en géométrie de rétrodiffusion sur les faces clivées (110) des cristaux massifs. De plus, dans ce cas, la bande 2A peut être considérablement réduite (cf. courbes centrales) et même éliminée (courbes inférieures) en adoptant respectivement les géométries de diffusion polarisées  $Z(XX)\bar{Z}$  et  $Z(XY)\bar{Z}$ .

La suppression de la bande 2A clarifie le signal Raman TO du côté basse fréquence (cf. les flèches antagonistes dans la **Fig. III-8a**, qui soulignent un changement de nature du signal Raman). Cela permet de résoudre une structure fine TO bimodale pour les deux compositions étudiées. La structure fine survit lors de la disparition de la bande 2A. Nous en concluons que la structure fine en question est intrinsèque à  $Cd_xZn_{1-x}Se$  et pas (entièrement) due à l'interférence Fano avec la bande 2A, comme originalement proposé par Valakh *et al.* [73,74]-(cf. Introduction).

La composante principale/supérieure de la structure fine se renforce aux dépens de la composante mineure/inférieure lorsque la teneur en Cd diminue. Ceci est cohérent avec leur assignement en termes des modes  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  et  $TO_{Cd-Se}$  dans le schéma de percolation, respectivement. En fait, les deux sections efficaces Raman-TO (SER-TO) théoriques calculées sur cette base (en utilisant les termes  $f_p(x)$  donnés en **Fig. III-1**) pour  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$ -c et  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$ -c (tracés fins dans les inserts de la **Fig. III-8**) reproduisent assez bien les signaux Raman expérimentaux correspondants (cf. **Fig. III-7**, reproduits dans l'inserts de la **Fig. III-8a** - tracé fin - pour une comparaison directe avec le SER-TO).

Nous avons pu vérifier (non montré) que le mode  $TO_{Cd-Se}$  demeure à une fréquence inférieure au mode  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  à  $x=0.032$  (**Fig. III-1**), c'est-à-dire, même dans la limite diluée en Cd. Ceci suggère une localisation du mode d'impureté ZnSe: Cd en-dessous de la bande optique du cristal hôte (de type ZnSe), et non à l'intérieur, comme on le croyait depuis longtemps. Cela est en

autre conforme à nos calculs *ab initio* (cf. flèches, **Fig. III-1**) et aussi aux calculs basés sur les fonctions de Green effectués par Kozyrev (cf. étoile, **Fig. III-1**) [71].



**Fig. III-8: Spectres Raman obtenus de rétrodiffusion avec  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se-c}$  en poudre et orienté (110).** Spectres Raman non polarisés/polarisés (TO, LO)/pur-TO obtenus avec  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$  (a) et  $\text{Cd}_{0.170}\text{Zn}_{0.830}\text{Se-c}$  (b) (laser 632.8 nm) préparé sous forme de poudres (courbes supérieures) ou de cristaux massifs orientés (110) (courbes inférieures). Inserts droits : analyse de symétrie du mode  $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}$  dominant en polarisations croisés ( $\perp$ , symboles évidés) et en polarisations parallèles ( $\parallel$ , symboles pleins). Les intensités Raman (normalisées à la valeur maximale dans chaque série) correspondent à une révolution complète ( $360^\circ$ ) des couples de polarisation ( $\perp, \parallel$ ) à la surface de l'échantillon (avec quasi similarité des sigaux au début et à la fin d'une révolution complète – cf. flèches). Les motifs théoriques en croix-grecque ( $\perp$ , traits épais) et en ails et de papillon ( $\parallel$ , traits fins) sont superposés, pour comparaison. Inserts gauches : SER-TO des systèmes aléatoires ( $\kappa=0$ , panneaux a et b) et/ou avec tendance au « clustering » ( $\kappa=0.5$ , panneau b) comparés aux signaux Raman expérimentaux purs (cf. zones grisées). Le signal Raman dans la zone grisée du panneau (a) est répliqué dans l'insert gauche (courbe inférieure) pour comparaison directe avec le signal SER-TO théorique (courbe supérieure).

À ce stade, une analyse détaillée de la symétrie du signal Raman TO, centrée sur le mode principal/central  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  est utile pour déterminer lequel des deux cristaux mixtes  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$ -c et  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$ -c convient le mieux pour tester plus-avant la nature du mode  $TO_{Cd-Se}$  par diffusion Raman en avant (voir Sec. suivante). Dans l'insert droit de la **Fig. III-8**, les intensités Raman des modes  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  des deux cristaux mixtes sont globalement conformes aux motifs théoriques en croix-grecque (traits épais) et en aile de papillon (traits fins) obtenus en polarisations croisées (symboles évidés,  $\perp$ ) et parallèles (symboles pleins,  $\parallel$ ), respectivement. Cependant, si ces motifs sont assez fidèlement reproduits avec  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$ -c, ils ne le sont pas avec  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$ -c. L'écart significatif à  $x=0.170$  n'est pas dû à l'augmentation du désordre d'alliage par rapport à  $x=0,075$ , puisque les modes TO du cristal mixte  $Zn_{1-x}Be_xSe$ -c obéissent idéalement aux règles de sélection Raman nominales à  $x\sim 0.50$  (correspondant au désordre d'alliage maximum) [89], bien que le contraste entre les propriétés physiques des liaisons (longueur, covalence) soit plus grand pour  $Zn_{1-x}Be_xSe$  que pour  $Cd_xZn_{1-x}Se$  [63,102]. La déviation théorie-expérience observée pour  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$  est plutôt attribuée à l'interférence persistante de type Fano de  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  impliquant le continuum acoustique à deux-phonons (2A) de bord de zone de Brillouin située à proximité, qui n'est jamais tout à fait supprimé.

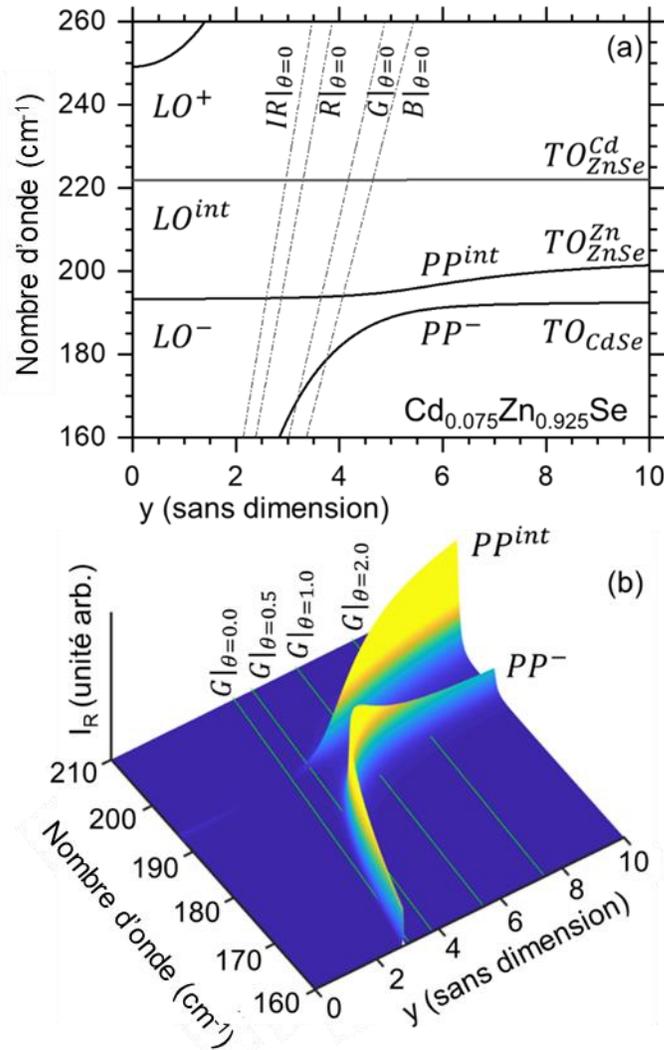
### III.4.B Etude phonon-polariton relative au mode $TO_{Cd-Se}$ : Diffusion Raman en-avant

Dans cette section, nous explorons le régime PP de  $Cd_{1-x}Zn_xSe$  par diffusion Raman en-avant, avec  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$ -c comme système modèle. Il s'agit d'obtenir une preuve expérimentale quant à la nature de l'épaule apparent sur la queue basse fréquence du mode principal/central  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  de  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$ -c et  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$ -c (**Fig. III-8**), à savoir si celui-ci consiste en un mode TO de centre de zone véritable ( $TO_{Cd-Se}$ ), comme nous le croyons avec Kozyrev [24], ou s'avère être simplement dû à une distorsion de type Fano du mode TO ( $TO_{Zn-Se}^{Zn}$ ) principal, tel que l'avait initialement proposé Valakh *et al.* [73,74], cette dernière option ne pouvant être exclue en raison des règles de sélection Raman imparfaites.

En pénétrant dans le régime PP, les modes TO voisins se couplent via leur champ électrique transversal (de type photon) en cours de développement. Cela entraîne un transfert de force d'oscillateur vers les basses fréquences - et non vers les hautes fréquences comme dans le cas des modes LO [55,82]. Si l'épaule est effectivement identifiable au mode  $TO_{Cd-Se}$ , un transfert

de force d'oscillateur intermode  $TO_{Zn-Se}^{Zn} \rightarrow TO_{Cd-Se}$  est donc attendu, ce qui devrait accentuer le mode  $TO_{Cd-Se}$  (en tant que destinataire de la force de l'oscillateur). Dans le cas contraire, où l'épaulement serait simplement dû à une distorsion Fano du mode principal  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$ , aucun transfert significatif de force d'oscillateur ne devrait se produire, du fait que ce dernier mode, piégé par l'interférence Fano, ne pourrait pas entrer franchement dans son régime PP, comme déjà observé avec  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  également à base de ZnSe [14].

Les conditions optimales pour l'étude Raman en-avant prévue avec  $Cd_{0,075}Zn_{0,925}Se-c$  sont recherchées en calculant sa SER-PP à trois mode  $[1 \times (Cd - Se), 2 \times (Zn - Se)]$  dans sa dépendance à  $(\omega, q \equiv y)$ . Nous utilisons pour cela la formule générique de la SER-PP établie en Ref. [89] et rappelée au **Chap. 1**. La dispersion  $\omega$  vs.  $y$  à trois modes PP ( $PP^-, PP^{int}, PP^+$ ) ainsi obtenue est montrée en **Fig. III-9a**. Nous rappelons que  $y = \frac{qc}{\omega_1}$  est un paramètre sans dimension qui remplace avantageusement  $q$  (après division par  $\omega_1$  qui fait arbitrairement référence à la fréquence TO de ZnSe pur). A noter que si  $Im\{\epsilon_r(\omega, x)\}$  constitue une approximation raisonnable de la SER pour les modes TO natifs des modes PP [24,65,71], l'approximation n'est plus valable pour les modes PP eux-mêmes. Cela est particulièrement vrai en ce qui concerne les intensités Raman, qui sont justement sensibles au transfert de force de l'oscillateur et donc d'un intérêt crucial pour notre étude. En fait,  $Im\{\epsilon_r(\omega, x)\}$  "passe totalement à côté de" l'extinction de la branche centrale  $PP^{int}$  en régime photon - constituant une caractéristique essentielle au cœur du régime de couplage PP fort - des deux côtés duquel l'intensité Raman du mode  $PP^{int}$  varie considérablement. Dans le cas présent, l'extinction se produit près du goulot d'étranglement créé par la répulsion mutuelle des branches  $PP^-/TO_{Cd-Se}$  et  $PP^{int}/TO_{Zn-Se}^{Zn}$  en couplage fort. Comme le montre la **Fig. III-9b**, un transfert spectaculaire de force d'oscillateur  $PP^{int} \rightarrow PP^-$  se produit dans la région du goulot d'étranglement. Le mode  $PP^-$  originalement faible, se renforce considérablement à l'approche de  $\Gamma$  - par presque un ordre de grandeur - avant de s'éteindre au tout proche voisinage de  $\Gamma$ . Clairement le renforcement  $PP^-$  est une caractéristique transitoire :  $PP^-$  se développe et disparaît en moins de la moitié d'une unité d'échelle en  $y$ . Par conséquent, sa détection par la diffusion Raman constitue un véritable défi.

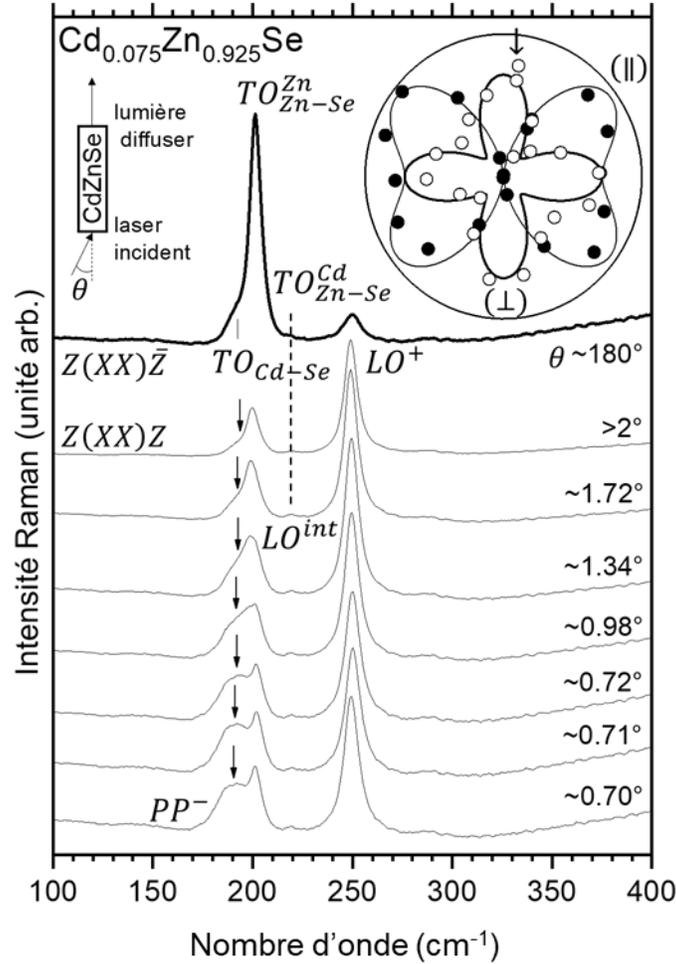


**Fig. III-9: Comportement PP de  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$ .** Dispersion (a) et signal Raman (b) théoriques des modes PP de  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$ . Les « lignes de scan » Raman calculées en géométrie de diffusion en avant parfaite ( $\theta=0^\circ$ ) (panneau a) en utilisant la dispersion de l'indice de réfraction (**Fig. III-3**) dans le proche infrarouge (IR, 785.0 nm), rouge (R, 632.8 nm), vert (G, 514.5 nm) et bleu (B, 488.0 nm) a) et pour différents angles de diffusion au voisinage de zéro dans le cas de la raie verte (panneau b) sont superposés à la dispersion PP, pour référence.

Dans la **Fig. III-9a**, les modes de la dispersion PP ( $\omega$  vs.  $y$ ) effectivement "scannés" par diffusion Raman à angle de diffusion minimal ( $\theta = 0^\circ$ ) avec les raies laser bien espacées du proche infrarouge (IR-78.,0 nm), rouge (R-632.8 nm), vert (G-514.5 nm) et bleu (B-488.0 nm) à travers le visible sont ceux qui apparaissent à l'intersection des « lignes de scan » Raman (lignes pointillées) et des courbes dispersion PP théoriques (traits pleins). Cette vue d'ensemble est nécessaire pour déterminer quelle excitation laser est la mieux adaptée en vue de sonder la région

sensible du goulet d'étranglement. Nous rappelons que les « lignes de scan Raman » sont directement déduites de la loi de la conservation du vecteur d'onde qui régit la diffusion Raman - une fois exprimée dans sa dépendance à l'angle de diffusion  $\theta$ . Pour ce faire, il nous faut expliciter les normes des vecteurs d'onde incident (laser) et diffusé (lumière détectée) via la dispersion de l'indice de réfraction du cristal au voisinage de la raie laser utilisée. La raie laser la plus énergétique (B) ne couvre pas complètement le goulet d'étranglement. Elle est de toute façon absorbée par le cristal (donc inappropriée pour toute mesure en "transmission") en raison des conditions de quasi-résonance (cf. **Fig. III-3**). En revanche, les lignes moins énergétiques (IR et R) - pour lesquelles le cristal est transparent - pénètrent profondément dans la dispersion PP, bien au-delà de l'extinction-photon du  $PP^{int}$  et de la région sensible du goulet d'étranglement. En outre, ces raies laser correspond à un faible rapport signal/bruit en raison de la dépendance en  $\omega^4$  de l'efficacité Raman. Cela laisse la raie laser verte (G) comme meilleure candidate pour sonder la région du goulet d'étranglement. En fait, comme le montre la **Fig. III-9a**, les « lignes de scan Raman » relatives à la raie verte (G) couvrant les petits angles  $\theta$  dans la plage  $0 - 2^\circ$  suffisent à couvrir complètement la zone de fort couplage  $PP^- \leftrightarrow PP^{int}$ , jusqu'à extinction complète (comme le régime photon) du mode  $PP^{int}$  (cf. **Fig. III-9b**). C'est idéal pour notre usage.

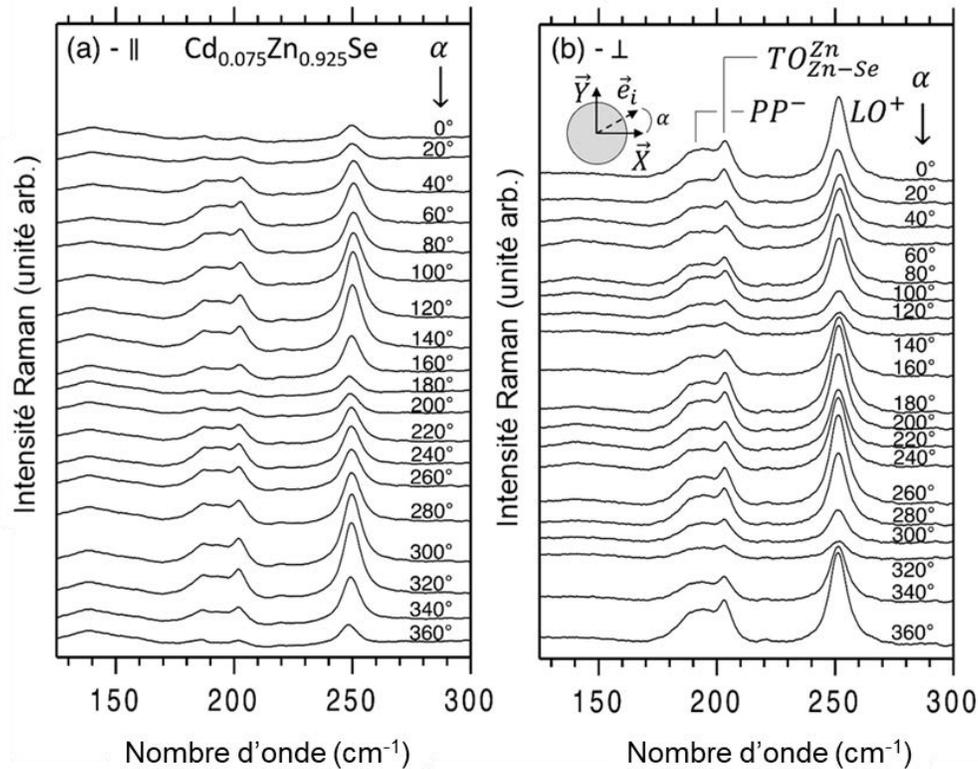
En diminuant expérimentalement  $\theta$  avec la raie laser verte (cf. **Fig. III-10**), l'épaulement original/mineur ( $180^\circ$ ) apparent sur la queue basse fréquence du mode  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  glisse progressivement vers les basses fréquences tout en gagnant en intensité. Finalement, le mode  $PP^-$  acquiert dans le goulet d'étranglement un intensité comparable à celle du signal obtenu en rétrodiffusion pour le mode  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  de référence, comme prévu théoriquement au cœur du goulet d'étranglement (**Fig. III-9**). De plus, le mode intense ( $\theta \sim 0^\circ$ ) obéit aux règles de sélection Raman nominales d'un mode TO (cf. **Fig. III-10**-insert). Dans l'ensemble, aux faibles angles de diffusion la dépendance en  $\theta$  et la symétrie du mode Raman activé par diffusion en-avant sont compatibles avec le caractère PP de ce mode. Par conséquent, l'épaulement natif observé en rétrodiffusion peut dorénavant être attribué de manière sûre au mode  $TO_{Cd-Se}$ . Cela règle la question soulevée en début de section.



**Fig. III-10: Spectres Raman en-avant de  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$ .** Spectres Raman de  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$  ( $\theta \sim 0^\circ$ ) obtenus avec la raie laser verte (514.5 nm) à différents angles de diffusion  $\theta$  à partir d'une face de clivage (110). Le signal Raman obtenu en rétrodiffusion ( $\theta \sim 180^\circ$ ) est ajouté (courbe supérieure), pour référence. Inserts: analyse de symétrie relative à la bande  $PP^-$  intense à angle de diffusion minimal, en polarisations croisées ( $\perp$ , symboles ouverts) et parallèles ( $\parallel$ , symboles complets). Les motifs théoriques en croix-grecque ( $\perp$ , traits épais) et en ailes de papillon ( $\parallel$ , traits fins) sont superposés, pour comparaison. Les intensités Raman sont normalisées à la valeur maximale obtenue pour chaque série) au terme d'une révolution complète ( $360^\circ$ ) des couples de polarisation ( $\perp, \parallel$ ) à la surface de l'échantillon (cf. flèche).

Dans la **Fig. III-10**, l'angle de diffusion  $\theta$  de chaque spectre est estimé à partir d'une modélisation soignée de la forme des raie Raman (en tenant compte à la fois de l'intensité et de la fréquence) du signal PP à l'aide de la formule générique  $\text{SER}(\omega, y)$  donnée en Ref. [89] est reproduite au **Chap. 1** [cf. eq (II.55)], où  $y$  est exprimé dans sa dépendance à  $\theta$  via la loi de la conservation du vecteur d'onde qui régit la diffusion Raman. Les règle de sélection du phonon-

polariton ainsi que la procédure utilisée pour estimer les angles de diffusion indiqués dans la **Fig. III-10** sont détaillées dans les deux brefs développements à suivre, par soucis de complétude.

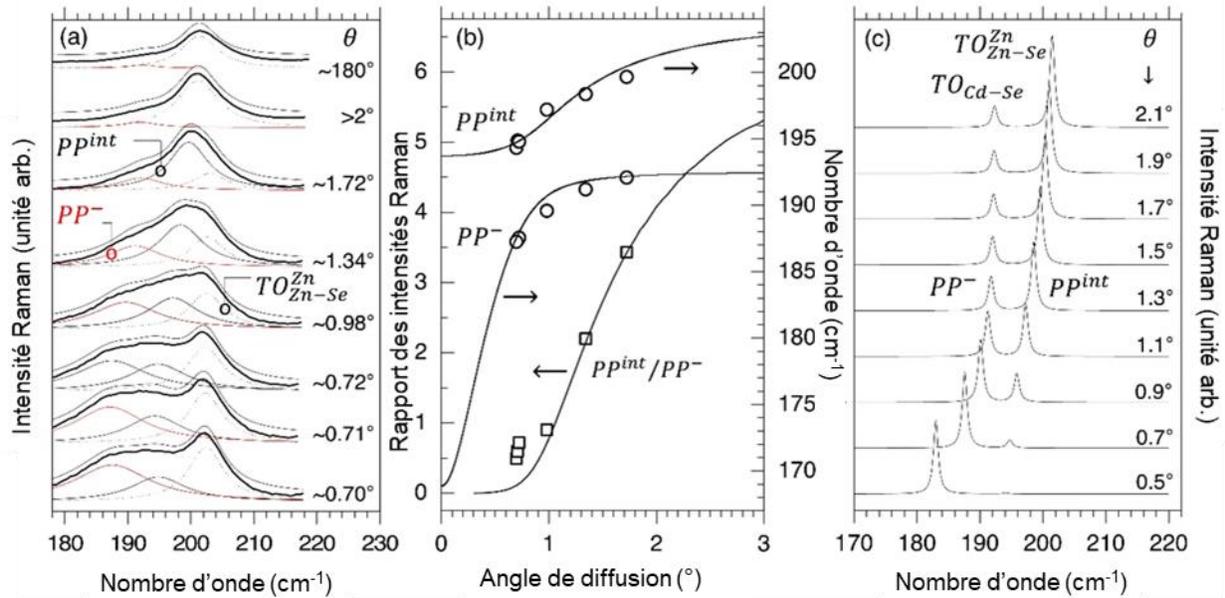


**Fig. III-11: Analyse de symétrie par diffusion Raman en-avant sur  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se-c}$ .** Spectres Raman polarisés obtenus en un point donné du cristal  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se}$  à l'aide de la raie laser 514.5 nm en incidence quasi normale ( $\sim 0^\circ$ ) à travers des faces cristallines clivées orientées (110) en configuration de polarisations (incidente, diffusée) parallèles (a) et croisées (b), tournées en bloc sur  $360^\circ$  à la surface de l'échantillon. La variation correspondante de l'intensité Raman de la bande phonon-polariton selon l'angle d'azimut ( $\alpha$ , cf. schéma) est reprise sous forme compacte en insert de la **Fig. III-10**.

La série complète des spectres Raman polarisés obtenus par diffusion en avant avec  $\text{Cd}_{0.075}\text{Zn}_{0.925}\text{Se}$ , au même endroit du cristal, en utilisant la raie laser verte (514.5 nm) à incidence quasi normale au travers de faces cristallines parallèles orientées (110) obtenues par clivage, est présentée en **Fig. III-11**. La lumière diffusée est analysée parallèlement à la fente d'entrée du spectromètre (verticale), correspondant à sa sensibilité maximale. Les configurations de polarisations parallèles (||) ou croisées ( $\perp$ ) entre le faisceau laser incident ( $\vec{e}_i$ ) et la lumière diffusée ( $\vec{e}_s$ ) sont obtenues en positionnant des lames demi-ondes de chaque côté du cristal et en polarisant le faisceau laser incident verticalement, avec des axes neutres des lames demi-ondes placées parallèles ou tournés de  $45^\circ$  l'un par rapport à l'autre, respectivement. Les paires ( $\vec{e}_i, \vec{e}_s$ ) de

polarisations parallèles ou croisées ainsi obtenues ont ensuite été tournées en bloc sur  $360^\circ$  en un point fixe de la surface de l'échantillon avec un pas angulaire constant de  $20^\circ$ . De telles configurations de polarisations parallèles ou croisées ont également été obtenues en géométrie de rétrodiffusion, en référence aux inserts de la **Fig. III-8**. En basculant  $\vec{e}_i$  de la verticale à l'horizontale, respectivement, et en faisant pivoter la lame demi-onde supérieure sur  $360^\circ$  (en rétrodiffusion la lame de demi-onde inférieure est inutile).

Dans la **Fig. III-11** il est remarquable que le mode  $LO^+$  bien que théoriquement interdit, présente également des règles de sélection Raman claires, tout comme le mode  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  purement mécanique (permis) et le mode phonon-polariton  $PP^-$  (permis également en tant que variante polaire du mode TO). Cette caractéristique déconcertante a également été observée avec  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [89].



**Fig. III-12: Modes phonon-polaritons de  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$  dans leur dépendance à l'angle de diffusion ( $\theta$ )** (a) Ajustement du signal Raman à trois modes obtenu par diffusion Raman en avant avec  $Cd_{0.075}Zn_{0.925}Se$  (cf. Fig. 10), à partir de fonction Lorentziennes. (b) Comparaison des rapports d'intensités  $PP^{int}/PP^-$  et des fréquences ( $PP^{int}$ ,  $PP^-$ ) extraites par ajustement et les valeurs théoriques correspondantes calculées via la SER ( $\theta, \omega, x = 0.075$ ). (c) Ensemble représentatif de formes des raies phonon-polaritons calculées via la SER ( $\theta, \omega, x = 0.075$ ) pour différentes valeurs de  $\theta$ . Pour plus de clarté, un faible amortissement phonon ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) est utilisé.

Par ailleurs, les valeurs de l'angle de diffusion  $\theta$  reportées en **Fig. III-10** ont été estimées par ajustement du signal Raman en-avant à trois modes (modélisés comme autant de Lorentziennes)

comme montré dans la **Fig. III-12a**. Le signal Raman en question recouvre les modes PP nominaux accessibles en-avant ( $PP^{int}, PP^-$ ), accompagnés du mode  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  apparent en rétrodiffusion. La procédure d'ajustement a porté sur trois paramètres : le rapport d'intensité  $PP^{int}/PP^-$  (carrés pleins), et les fréquences  $PP^{int}$  et  $PP^-$  (cercles). La **Fig. III-12b** montre les meilleurs ajustements par la méthode de moindres carrés combinés sur les trois paramètres (symboles), comparés aux valeurs théorique (traits) déduites via la SER-PP. Un ensemble représentatif de courbes théoriques produites au travers la dispersion du régime PP couvert par l'expérience, est donné en **Fig. III-12c**. La gamme spectrale parcourt l'intégralité de la région sensible du goulet d'étranglement. Un amortissement phonon minimal est utilisé ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ) pour une meilleure résolution de pics voisins.

#### III.4.C Le mode supérieur/mineur $TO_{Zn-Se}^{Cd}$ : modèle de percolation équipé du paramètre d'ordre $\kappa$

Les seuls problèmes persistants sont relatifs au mode mineur/intrabande « inversé » ( $LO^{int}, TO_{Zn-Se}^{Cd}$ ). En principe l'inversion doit être apparente dans les spectres expérimentaux, dès les incorporations modérées en Cd (cf. **Fig. III-1**). Les composants TO et LO du mode intrabande apparaissent dégénérées dans nos spectres Raman bruts (cf. pointillées **Fig. III-8**). Cela va avec une autre caractéristique déconcertante du mode TO intrabande ( $TO_{Zn-Se}^{Cd}$ ) qu'il est difficilement détectable dans nos spectres Raman à caractère TO pur (**Fig. III-8**). En fait, un accord satisfaisant entre les spectres théoriques et expérimentaux de  $Cd_{0.170}Zn_{0.830}Se$  ne peut être obtenu que si la force d'oscillateur attribuée au mode supérieur/intrabande se trouve diminuée par rapport à la valeur nominale attendu dans le cas aléatoire (cf. insert **Fig. III-8b**), telle qu'elle est fixée par les facteurs- $f$  donnés en **Fig. III-1**. Ces anomalies combinées en fréquence (LO - TO) et intensité (TO) affectant le même mode Raman (mineur/intrabande) ne peuvent être totalement fortuites, ce qui suggère une origine commune.

Une option possible est l'existence d'une déviation par rapport à la substitution  $Cd \leftrightarrow Zn$  aléatoire dans le sens d'une tendance au « clustering ». Dans ce cas la liaison Zn-Se "préférerait" vibrer dans son propre environnement (de type ZnSe) plutôt que dans celui de l'autre espèce (de type à CdSe). Le mode inférieur  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  se trouverait alors surreprésenté au dépend du mode (supérieur)  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$  (comme indiqué schématiquement par les flèche antagonistes dans l'insert de la **Fig. III-8b**). En effet, tout transfert de force d'oscillateur  $TO_{Zn-Se}^{Cd} \rightarrow TO_{Zn-Se}^{Zn}$  réduit pour le

mode qui cède la force d'oscillateur à la fois son intensité Raman et l'amplitude de son gap en fréquence TO-LO (qu'il soit inversé ou non) et vice versa pour le mode récepteur de la force d'oscillateur.

Cette hypothèse d'une tendance au « clustering » est indépendamment validée par une observation expérimentale réalisée par Kozyrev que les modes  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  et  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$  IR issus des cristaux mixtes  $Cd_{1-x}Zn_xSe$ -c sont surreprésentées et sous-représentées par rapport à leurs homologues provenant de couches épitaxiales (cf. Fig 2 Ref [71]). Ceci fournit une preuve expérimentale directe d'un transfert de force d'oscillateur effectif entre les deux modes. Kozyrev relie le transfert en question aux conditions de croissance cristalline, qui, à leur tour, régissent la nature de la substitution d'atomes [5]. En outre, Brafman [72] a indiqué une tendance au clustering local dans ses cristaux mixtes massifs de structure zincblende. Dans son cas, cette tendance se manifeste sous la forme d'une alternance de type super réseau entre plans haute densité (111) riches en Zn et riches en Cd au sein de la structure zincblende. Un tel ordre à longue portée était nécessaire pour expliquer l'anisotropie apparente de son cristal à la fois sous microscope polarisant et par diffraction de rayons X. Aucune extinction n'est observée avec nos cristaux uniques de type zincblende sous microscope polarisant. Cela signifie que l'existence d'un ordre à longue portée créant une anisotropie d'ensemble est exclue dans notre cas, ce qui est indépendamment confirmé par diffraction de rayons X. Cependant, les observations de Brafman et Kozyrev convergent pour indiquer que les cristaux mixtes  $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c de type zincblende seraient sujets au clustering « local ». Dans ce qui suit il s'agit d'estimer la quantité de clustering dans nos échantillons  $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c.

### C.1 Fractions d'oscillateurs - 1D vs. $\kappa$

La tendance à la ségrégation locale de  $Cd_xZn_{1-x}Se$ -c peut être formalisée dans le cadre du schéma de percolation en exprimant les fractions individuelles d'oscillateurs-1D correspondant aux trois modes  $\{TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}\}$  en fonction d'un paramètre d'ordre pertinent. Pour ce faire notre approche est dans la ligne de celle développée par Verleur et Barker pour leur modèle à cluster [44] – en généralisant à la structure zincblende la démarche déjà mise en œuvre pour doter le schéma de percolation relatif au cristal mixte  $Ge_xSi_{1-x}$  de structure diamant d'un paramètre  $\kappa$  [19]. Il faut prendre soin cependant à ce que nos oscillateurs de type percolation soient définis

à l'échelle des second-voisins et à une dimension (1D), tandis que le modèle à cluster de Verleur et Barker fait référence à un environnement premier-voisins dans le cristal tridimensionnel (3D) réel.

Un paramètre d'ordre  $\kappa$  opérant à l'échelle des premiers voisins est introduit via la probabilité  $P_{ZnZn}$  qu'un site donné situé à côté d'un site de substitution occupé par Zn soit également occupé par Zn, selon:

$$(III.1) P_{ZnZn}(x, \kappa) = P_{Zn}(x) + \kappa P_{Cd}(x) = (1 - x) + \kappa x.$$

Un paramètre d'ordre  $\kappa'$  similaire pour Cd peut être défini de la même manière via  $P_{CdCd}$  selon :

$$(III.2) P_{CdCd}(x, \kappa) = P_{Cd}(x) + \kappa' P_{Zn}(x) = x + \kappa'(1 - x).$$

Dans les expressions ci-dessus,  $P_X(x)$  désigne la probabilité qu'un site de substitution donné soit occupé par X représentant Zn ou Cd, soit  $(1 - x)$  ou  $x$ , respectivement. La probabilité de former une paire ZnCd sur le sous-réseau-1D de substitution peut être écrite aussi bien sous la forme  $P_{ZnCd}(x, \kappa)$  que sous la forme  $P_{CdZn}(x, \kappa)$ , ce qui conduit à  $\kappa = \kappa'$ .

D'autres paramètres d'ordre  $\kappa_1$  et  $\kappa_2$  peuvent également être définis pour Zn et Cd à l'échelle des second-voisins, selon:

$$(III.3) P_{ZnZnZn}(x, \kappa) = P_{Zn}(x)P_{ZnZn}(x)P_{ZnZnZn}(x) = (1 - x) + \kappa_1 x,$$

$$(III.4) P_{CdCdCd}(x, \kappa) = x + \kappa_2(1 - x).$$

Les probabilités de former les triplets ZnCdCd et ZnZnCd sont les mêmes que l'on commence ou finisse par Zn. Si l'on considère en outre que l'occupation consécutive par Zn et Cd du site de départ d'un triplet annule la tendance à la ségrégation locale (ce qui signifie que  $P_{CdZnX} = P_X$  quel que soit X) et sachant par ailleurs que  $P_{ZnCd} = 1 - P_{ZnZn}$  et ( $P_{CdZn} = 1 - P_{CdCd}$ ), il vient que :  $\kappa_1 = \kappa P_{ZnZn}^{-1}(x, \kappa)$  et  $\kappa_2 = \kappa P_{CdCd}^{-1}(x, \kappa)$ . A ce stade, toutes les probabilités sont fonctions de  $\kappa'$ .

Comme nous l'avons déjà mentionné, la vibration Cd-Se ( $TO_{Cd-Se}$ ) est aveugle à son environnement local. En revanche, la vibration Zn-Se fait une distinction entre son environnement tout-Cd ( $TO_{Zn-Se}^{Cd}$ ) et celui comprenant les environnements tout-Zn ainsi que toutes les variantes

mixtes (Zn,Cd) possibles à l'échelle des second-voisins. Par conséquent, les fractions des oscillateurs -1D correspondantes s'expriment comme suit en fonction de  $\kappa$  :

$$(III.5) \quad f_{Cd-se}(x, \kappa) = x,$$

$$(III.6) \quad f_{Zn-se}^{Zn}(x, \kappa) = (1 - x)\{P_{ZnZn}P_{ZnZnZn} + 2x(1 - P_{CdCd})\},$$

$$(III.7) \quad f_{Zn-se}^{Cd}(x, \kappa) = x^2(1 - P_{CdCd}),$$

La dépendance en fonction de  $(x, \kappa)$  des probabilités de paire et de triplet est omise par souci de clarté. Une règle de conservation de base concernant la fraction des atomes Zn dans le cristal, indépendante de  $\kappa$ , conduit à :

$$(III.8) \quad f_{Zn-se}^{Zn}(x, \kappa) + f_{Zn-se}^{Cd}(x, \kappa) = (1 - x).$$

La substitution aléatoire Zn  $\leftrightarrow$  Cd est obtenue à  $\kappa = 0$ . Dans ce cas, les termes  $f(x, \kappa)$  ci-dessus correspondent aux termes  $f(x)$  donnés en **Fig. III-1**. Les valeurs positives et négatives de  $\kappa$  correspondant aux tendances à l'agrégation locale (clustering) et à la dispersion locale (anticlustering), respectivement. En particulier,  $\kappa=1$  désigne l'agrégation totale, c'est-à-dire la séparation de phase à l'échelle locale. A noter que l'anticlustering total, correspondant à  $\kappa=-1$ , ne peut se développer pleinement qu'à  $x=0.5$ , étant bien clair qu'en dehors de  $x=0.5$ , certains des substituants dominants possèdent nécessairement des second-voisins de même espèce. La valeur minimale de  $\kappa$  ( $\kappa_{min}$ ) à une composition  $x$  donnée est atteinte lorsque l'oscillateur-1D mineur disparaît, ce qui conduit à

$$(III.9) \quad \kappa_{min} = \max\left\{-\frac{x}{1-x}, -\frac{1-x}{x}\right\}.$$

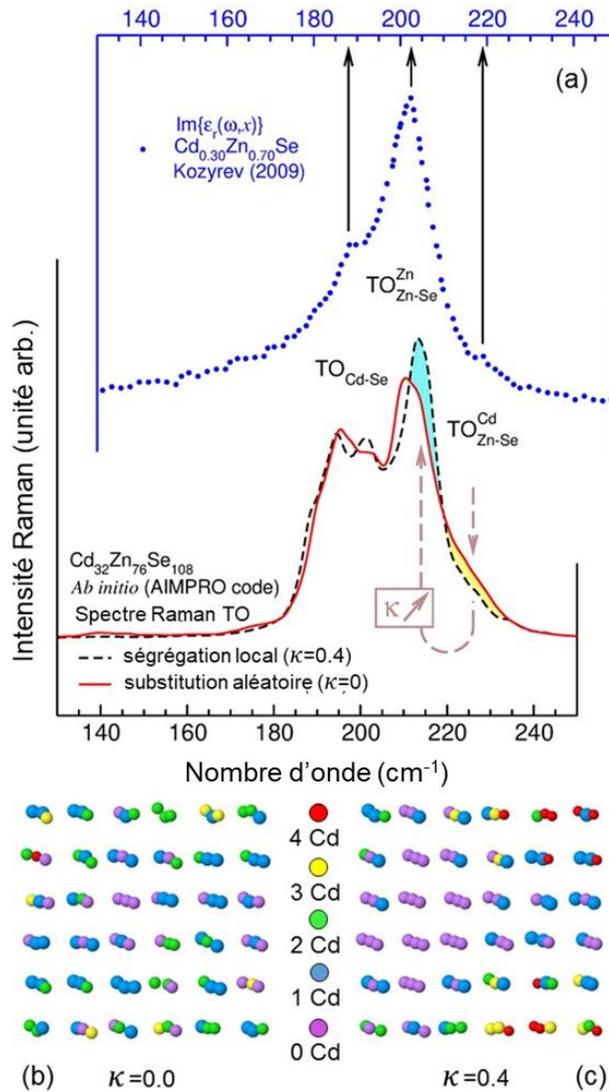
Une estimation plus fine peut être obtenue pour des environnements locaux définis à l'échelle des seconds voisins. Cependant, la valeur « premiers-voisins » de  $\kappa_{min}$  ci-dessus est suffisante à ce stade pour fixer les idées.

## C.2 Spectres Raman de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ dans leur dépendance à $\kappa$

Les fractions d'oscillateur-1D dépendantes de  $(x, \kappa)$  (cf. facteurs- $f$  ci-dessus), gouvernent à la fois la force d'oscillateur et la valeur du coefficient Faust-Henry attribués aux modes  $\{TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}\}$  dans la SER générique multimode .

La valeur de  $\kappa$  requise pour reproduire l'effondrement apparent de l'intensité du mode  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$  de  $\text{Cd}_{0.170}\text{Zn}_{0.830}\text{Se-c}$  à hauteur de la moitié de la valeur nominale attendue pour le cristal mixte aléatoire ( $\kappa = 0$ ) – au bénéfice du mode  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  ( cf. les flèches antagonistes dans l'insert de la **Fig. III-8b** – correspond à  $\kappa \sim 0.5$ . A cette limite, le « splitting » inversé  $LO^{int}-TO_{Zn-Se}^{Cd}$  a quasiment disparu en-dessous de la résolution expérimentale (**Fig. III-1**), en bon accord avec les résultats expérimentaux. Incidemment, la valeur du paramètre  $C_{FH}$  pour  $\text{CdSe-c}$ , *i.e.*, -0,99 (sec. II-2), a été ajustée à cette occasion, de façon à reproduire au mieux le rapport d'intensité  $TO_{Cd-Se}/TO_{Zn-Se}^{Zn}$  observé expérimentalement à faible compositions en Cd où  $\kappa$  a relativement peu d'importance .

Une preuve directe que le transfert de force d'oscillateur  $TO_{Zn-Se}^{Zn} \leftarrow TO_{Zn-Se}^{Cd}$  responsable de la quasi dégénérescence  $LO^+ - TO_{Zn-Se}^{Cd}$  apparente dans les spectres Raman/IR est bien dû à un effet d'agrégation locale  $\kappa > 0$  , est recherchée en comparant dans la **Fig. III-13** les spectres Raman *ab initio* (AIMPRO) de deux supercellules  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Se}$  à 216 atomes, à savoir une supercellule aléatoire ( $\kappa=0$ ; trait plein) et une supercellule ségréguée correspondant à la valeur de  $\kappa$  maximale pour cette taille de supercellule, *i.e.*, soit  $\kappa = 0.4$  (trait pointillé). L'étude *ab initio* est placée à  $x \sim 0.3$  où les environnements de type-CdSe et -ZnSe (du schéma de percolation) sont tous deux bien représentés, cette composition étant par ailleurs proche de celles étudiées dans ce travail. Cette composition est en outre symbolique car elle coïncide avec la transition structurale zincblende  $\leftrightarrow$  wurtzite (Sec. I). La courbe  $Im\{\epsilon_r(\omega, x = 0.3)\}$  correspondante construite par Kozyrev à partir de ses données IR (digitalisées à partir de la figure 1 de la Ref. [18]) est ajoutée, à titre de comparaison. Lorsque l'on passe de la supercellule aléatoire ( $\kappa=0$ ) à la supercellule ségréguée ( $\kappa = 0.4$ ), les variations antagonistes des intensités Raman *ab initio* relatives aux modes inférieur- $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  (désactivé) et au mode supérieur- $TO_{Zn-Se}^{Cd}$  (amplifié) (cf. flèche incurvée relative aux zones ombrées de la **Fig. III-13a**) révèlent un transfert force d'oscillateur effectif. Le test *ab initio* s'avère donc concluant dans le sens positif.



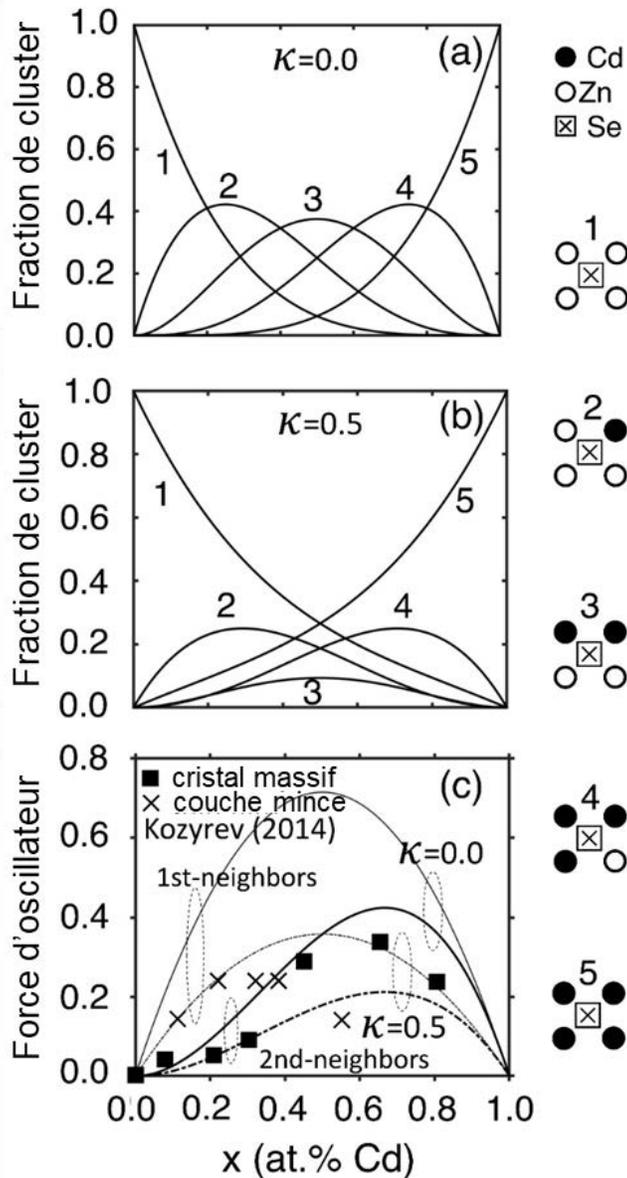
**Fig. III-13: Spectres Raman *ab initio* de  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Se}$ .** a) Spectres Raman *ab initio* à caractère TO-pur obtenu en appliquant le code AIMPRO dans le cas d'une substitution aléatoire ( $\kappa=0$ , ligne continue) et en cas de clustering ( $\kappa=0.4$ , ligne en tiret) avec des supercellules cubiques  $\text{Cd}_{32}\text{Zn}_{76}\text{Se}_{108}$ . Le spectre  $\text{Im}\{\epsilon_r(\omega, x = 0.30)\}$  correspondant (déplacé horizontalement) reconstruit à partir des données de réflectivité IR (Ref. [24]) est montré (ligne pointillée), pour comparaison. Les atomes de Se dans les supercellules à caractère aléatoire (b) et ségrégé (c) sont distingués selon leur environnement premiers voisins à l'aide d'un code de couleur.

Les microstructures des deux supercellules sont illustrées dans les **Figs. III-13b** ( $\kappa = 0$ ) et **III-13c** ( $\kappa = 0.4$ ). Dans chaque cas, les atomes de Se (invariants) sont distingués (à l'aide d'un code de couleur) en fonction de leurs cinq environnements tétraédriques possibles (Cd,Zn) – premiers voisins (de tout-Zn à tout-Cd). Le sous-réseau (Zn,Cd) de substitution est supprimé pour plus de clarté. La tendance de base avec le clustering ( $\kappa > 0$ ) est que les unités tétraédriques homo (tout-

Zn et tout-Cd) sont favorisées aux dépend des unités hétéro [(Zn/Cd)-mixtes] par rapport au cas aléatoire ( $\kappa = 0$ ). Un aperçu statistique, où l'on compare les distributions binomiales de Bernoulli des unités centrées-Se dans les cas aléatoire ( $\kappa = 0$ ) et ségrégé ( $\kappa = 0,5$ ) à l'aide des formules élaborées par Verleur et Barker (cf. **Chap. 1**), est donné dans la **Fig. III-14**.

Les dépendances en composition ( $x$ ) correspondantes relatives à la quantité de force d'oscillateur du mode haute fréquence intrabande dans les cas aléatoire (lignes pleines) et ségrégé (lignes pointillées), déduites à partir des facteurs- $f$  donnés dans la **Fig. III-1**, sont indiquées dans le panneau c (trait épais). Nous rappelons que les facteurs- $f$  en question reflètent une sensibilité de la vibration Zn-Se à son environnement local à l'échelle des seconds voisins, calculs *ab initio* à l'appui. Des courbes similaires obtenues en supposant une sensibilité (virtuelle) de la vibration Zn-Se aux premiers voisins sont ajoutées (tracés fins), par souci d'exhaustivité. Les valeurs de réflectivité IR par Kozyrev (symboles, extraits de la Fig. 2 de la référence [24]) avec des films minces (croix) et des cristaux massifs (carrés) sont superposés, pour comparaison.

Selon nous, la tendance à la ségrégation locale des cristaux massifs  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se-c}$  n'est peut-être pas liée au désaccord (important) de paramètre de maille ( $\sim 7\%$ ). En effet, ce dernier est plus grand dans  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se-c}$  ( $\sim 9\%$ ), est encore aggravé par un contraste spectaculaire entre les rigidités de liaisons [63,102] et, malgré tout, les cristaux massifs  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se-c}$  sont élaborés à travers tout le domaine de composition avec une substitution Zn-Cd aléatoire [19]. La ségrégation locale apparente pour  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se-c}$  serait plutôt le reflet d'une instabilité microstructurale à l'approche de la transition structurale zincblende  $\leftrightarrow$  wurtzite induite par la composition ( $x \sim 0.3$ ). Si nous nous référons aux données IR rapportées par Kozyrev (cf. Fig. 2 Ref. [71], reproduites en **Fig. III-14**), cette instabilité se développe librement dans les cristaux massifs élaborés en conditions d'équilibre alors qu'elle est frustrée dans les films minces déposés hors équilibre.



**Fig. III-14: Fractions des clusters et force d'oscillateur : substitution aléatoire vs. clustering local.** Les distributions de Bernoulli des cinq clusters tétraédriques centrés-Se avec atomes (Zn,Cd) aux sommets disposés de façon aléatoire (a,  $\kappa=0$ ) et ségrégés (b,  $\kappa=0.5$ ) pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ -c. c) Dépendance en composition de la force d'oscillateur du mode mineur intrabande dans les cas aléatoire ( $\kappa=0$ , lignes solides) et ségrégé ( $\kappa=0.5$ , lignes pointillées) selon que la vibration Zn-Se est sensible à son environnement local à l'échelle des premiers voisins (cas virtuel, traits fin) ou deuxièmes voisins (car réel, trait épais). Force d'oscillateur du mode mineur/intrabande mesurée par réflectivité IR avec des films minces (croix) et des cristaux massifs (carrés) - valeurs digitalisées à partir de la Fig. 1 de la Ref [24].

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude Raman à caractère TO-pur portant sur des cristaux massifs  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  de type zincblende ( $x \leq 0.3$ ). Tant le régime phonon-polariton, jusqu'à présent inexploré dans ce système, que le régime natif des TO à caractère purement mécanique, ont été explorés en utilisant des géométries de diffusion Raman appropriées, *i.e.*, en-avant et en-arrière, respectivement, mises en œuvre sur des faces (110) orientées par clivage. La discussion des données Raman est étayée par des calculs *ab initio* effectués dans le régime TO purement mécanique, avec un double apport. Tout d'abord, les calculs *ab initio* effectués sur des motifs d'impureté prototype de percolation ( $x \sim 0.1$ ) à l'aide du code Siesta ont permis d'assigner de visu les modes Raman sur la base des déplacements atomiques. Deuxièmement, les spectres Raman *ab initio* obtenus par application du code AIMPRO à de grandes supercellules ( $\sim 200$  atomes) ont fourni un aperçu décisif sur les intensités Raman relatives des modes TO mécaniques ( $x \sim 0.3$  et  $x \sim 0.5$ ). Cela a permis d'élucider la sensibilité de la vibration Zn-Se à son environnement local, finalement identifiée à l'échelle des second-voisins. Nous concluons à un comportement de percolation à trois modes  $\{TO_{\text{Cd-Se}}, TO_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}, TO_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}\}$  pour  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$ , tel que Kozyrev avait pu l'anticiper à partir de son étude IR approfondie [24].

L'anomalie apparente portant sur l'inversion LO-TO quasi négligeable à composition intermédiaire ( $x \sim 0.5$ ) relative au mode mineur/intrabande de faible intensité Raman trouve une explication naturelle en considérant une franche déviation par rapport à la substitution  $\text{Cd} \leftrightarrow \text{Zn}$  aléatoire. Cette déviation reflète une instabilité microstructurale à l'approche de la transition structurale zincblende  $\leftrightarrow$  wurtzite ( $x \sim 0.3$ ). Le taux de ségrégation est estimé en adaptant à la structure zincblende une version du modèle de percolation équipée d'un paramètre d'ordre pertinent, dans le même esprit que déjà réalisé pour le cristal mixte  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  de structure diamant [19,20]. Les calculs *ab initio* AIMPRO apportent un soutien décisif à cet égard en permettant de réaliser un suivi des intensités Raman (TO) en fonction du paramètre d'ordre  $\kappa$ .

De manière générale, ce travail permet d'apprécier comment le signal Raman nominal des cristaux mixtes semi-conducteurs communs de structure zincblende peut être exploité dans le cadre du schéma de percolation pour diagnostiquer, sur une base quantitative (de façon simple et non destructive), tout écart par rapport à la substitution aléatoire idéale - la question centrale dès que l'on se voit confronté à l'étude des cristaux mixtes [5,19]. Un tel diagnostic n'était tout simplement

pas possible avec les modèles traditionnels MREI (par construction) et à Cluster (du fait d'un biais dans la conception du modèle, comme discuté en détail dans la Ref. [80]). À cet égard, le modèle de percolation permet de combler une lacune, et peut-être d'ajouter un item à l'éventail des problématiques susceptibles d'être traitées par diffusion Raman.

## **IV Chapitre 3**

**Etude Raman sous pression du cristal**

**mixte  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$**

## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre notre objectif est d'explorer quel peut être l'apport du modèle de percolation opérant par construction à l'échelle mésoscopique à l'étude à une échelle sous-macroscopique du comportement vibrationnel sous pression des cristaux mixtes semiconducteurs de structure zincblende, notamment à l'approche d'une transition de phase structurale. Plus précisément il s'agit de tester dans quelle mesure le doublet de percolation Raman associé à la liaison courte du cristal mixte peut constituer une sonde chimique sensible pour « voir » comment le cristal mixte engage sa transition de phase structurale sous pression à l'échelle inhabituelle du mésoscopique.

Des mesures Raman prospectives ont d'ores et déjà été réalisées dans ce sens avec  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [21] ( $x < 0.52$ ) et  $ZnSe_{1-x}S_x$  [23] ( $x = 0.32$ ), sans cependant pouvoir être en mesure à ce jour, d'expliquer les phénomènes observés, listés ci-après :

- (i) Les doublets Raman Be-Se ( $Zn_{1-x}Be_xSe$ ) et Zn-S ( $ZnSe_{1-x}S_x$ ) se ferment sous pression, du fait d'une convergence du « mode 2 » basse fréquence vers le « mode 1 » haute fréquence.
- (ii) Durant le processus de convergence, le mode 2 s'effondre progressivement jusqu'à extinction complète au croisement avec le mode 1, apparemment dû à une perte sèche de force d'oscillateur.
- (iii) Le croisement entre les modes 1 et 2 advient sensiblement autour de la même pression critique  $P_c$  quelle que soit la composition  $x$ , avec  $P_c$  proche de la pression critique de transition de phase zincblende → rock-salt du cristal pur ZnSe.
- (iv) Au-delà de  $P_c$ , seul le mode 1 « survit », le mode 2 « gèle », comme indépendamment vérifié par calcul *ab initio*.

Les phénomènes (i-iv), originellement mis en évidence avec  $Zn_{1-x}Be_xSe$ , ont été qualitativement attribués au fort contraste existant entre les pressions de transitions de phase de ZnSe (vers la structure rocksalt [22], à  $P_{ZnSe} \sim 13$  GPa) et BeSe (vers la structure NiAs [22], à  $P_{BeSe} \sim 56$  GPa). Cela a paru cohérent avec la tendance *ab initio* mise en évidence avec  $GaAs_{1-x}P_x$  – caractérisé par des pressions critiques de transitions de phase presque identiques pour ses composés parents [22] ( $\sim 15 \pm 3$  GPa, zincblende → *Cmcm*) – selon laquelle l'écartement (en  $cm^{-1}$ ) du doublet Raman de percolation relatif à la liaison courte Ga-P reste quasi stable sous pression. Cependant, c'était d'une mauvaise piste puisque les phénomènes (i-iv) ont persisté plus tard avec

le doublet Raman de percolation Zn-S de  $ZnSe_{1-x}S_x$  alors que le contraste invoqué est supprimé dans ce système (ZnS transite vers la structure rock-salt [22] à  $\sim 13$  GPa, comme ZnSe). Depuis lors, nous sommes à court d'explication pour chacun des phénomènes (i-iv).

Dans ce qui suit, l'origine des phénomènes (i-iv) est explorée plus avant en étendant notre étude en cours des cristaux mixtes à base de ZnSe à  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  pris dans la phase zincblende ( $x < 0.3$ , la structure est wurtzite autrement) et élaboré sous forme d'un cristal massif. Le comportement Raman de percolation à trois mode  $\{1 \times (Cd - Se), 2 \times (Zn - Se)\}$  de ce cristal mixte a été clarifié dans le chapitre précédent, sur une base quantitative, ce qui est un prérequis à son étude Raman sous pression. Comme les phénomènes (i-iv) ne sont pas dépendants de la composition  $x$ , nous nous focalisons pour l'étude en cours sur le cristal mixte  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  dont le comportement Raman a été étudié en détail. Ce système est en outre intéressant du fait que son gap optique est quasi résonant avec la raie laser verte utilisée pour exciter les spectres Raman. Cette particularité offre la possibilité de jouer avec la singularité dans la dispersion de l'indice de réfraction associée au gap optique en vue de détecter les modes phonon-polaritons en plus des phonons « classiques » de manière à obtenir un panorama Raman complet (une telle approche employée avec  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  [14] s'était avérée extrêmement payante de ce point de vue). Rappelons que les phonon-polaritons se propageant en volume au sein des cristaux mixtes semiconducteurs demeurent inexplorés expérimentalement dans la littérature – sans parler sous pression, hors mis dans nos travaux récents [14, 23, 104] (et voir références dans les travaux cités).

Le jeu existant des cristaux mixtes semiconducteurs de structure zincblende à base de ZnSe comprenant  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et  $ZnSe_{1-x}S_x$  dorénavant complété avec  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  recouvre une vaste gamme de contrastes entre les propriétés physiques des liaisons chimiques :

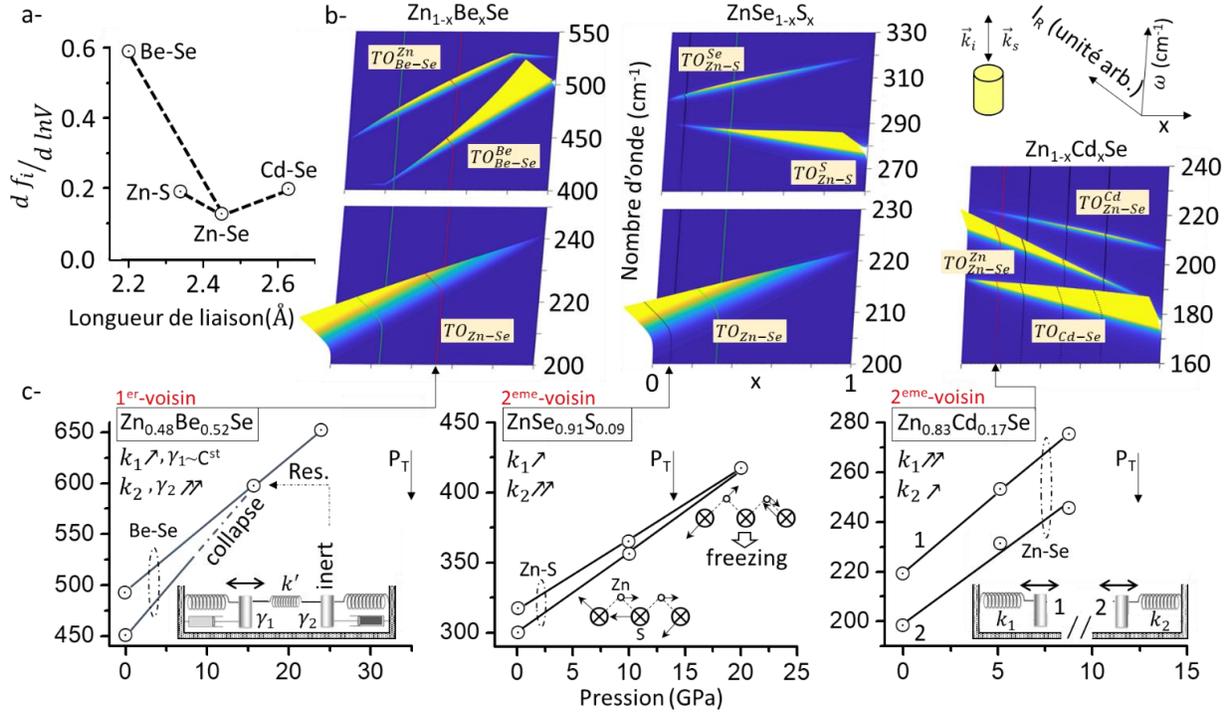
- (v) Les ionicités des liaisons Be-Se (0.420), Zn-S (0.764) et Cd-Se (0.841) sont plus petite, similaire et plus grande, respectivement, que celle de Zn-Se (0.740) [63]. De ce fait, les incorporations de Be et Cd tendent à renforcer et fragiliser le réseau de type ZnSe, respectivement, alors que l'incorporation de S est neutre de ce point de vue. Les pressions critiques de transition de phase structurale zincblende  $\rightarrow$  rock-salt s'en trouvent accrue, diminuée et inchangée par rapport à  $P_{ZnSe}$  [22], respectivement.
- (vi) La liaison Zn-Se occupe une place à part parmi les liaisons de type II-VI en cela qu'elle possède la plus faible capacité de renforcement sous pression, si l'on en juge par la valeur minimale de la dérivée de l'ionicité de liaison par rapport au volume ( $df_i^*/d \ln V = 0.127$ ),

sensiblement moitié de celles de Zn-S et Cd-Se et six fois plus faible que celle de Be-Se [63].

- (vii) Les cristaux mixtes considérés couvrent à eux trois une large variété de comportements Raman de percolation, correspondant à des singlet (liaison longue) et doublet (liaison courte) bien séparés ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ), proches ( $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ) et quasi dégénérés ( $\sim 0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ) – à tel point dans ce dernier cas que l'écartement est plus grand entre les deux sous-mode du doublet de percolation ( $\delta \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ ) qu'entre le doublet et le singlet ( $\Delta \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ ) – une illustration est donnée dans le corps du chapitre.
- (viii) Selon le cristal mixte, Zn-Se peut être soit la liaison « passive » (singlet,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$  et  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ) soit la liaison « active » ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ) ; la liaison active peut être sensible à son environnement local soit à l'échelle des premiers voisins ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ) soit à l'échelle des second-voisins ( $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ), et la liaison active peut être soit minoritaire (Be-Se, Zn-S) soit majoritaire (Zn-Se dans  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ) [21,23,103].

Nous avons bon espoir qu'une telle variété de contrastes (v-viii) puisse nous aider à gagner suffisamment de recul – ce qui a fortement manqué jusqu'alors – pour être en mesure d'élucider les phénomènes (i-iv). Une telle avancée est nécessaire afin de pouvoir valider le doublet Raman de percolation de la liaison courte en tant que « mésoscope » fiable pour l'étude des cristaux mixtes semiconducteurs sous pression.

Une vue d'ensemble de la dépendance en pression des divers doublets Raman de percolation pour notre série de cristaux mixtes à base de ZnSe est reportée en **Fig. IV-1**. Cette figure révèle par avance le résultat principal de notre étude à savoir que le doublet Zn-Se ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ) s'ouvre sous pression, contrairement aux doublets Be-Se ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ) et Zn-S ( $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ) qui se ferment [21,23]. Nous indiquons par le détail dans le corps du chapitre comment la tendance à l'ouverture du doublet sous pression pour  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  a pu être mise en évidence en combinant études expérimentales et études *ab initio* portant sur les modes de vibrations optiques à caractères polaire et non polaire, respectivement. En outre, la variété des tendances reportées en **Fig. IV-1** s'avère suffisante pour être en mesure d'entrevoir un mécanisme permettant d'expliquer l'ouverture/fermeture du doublet de percolation Raman sous pression.



**Fig. IV-1** : Dépendance en pression du doublet de percolation TO (purement mécanique) de divers cristaux mixtes semiconducteurs à base de ZnSe. (a) longueur de liaison et dépendance en volume de l'ionicté de liaison pour les espèces constituantes des cristaux mixtes étudiés (représentés via des connections en pointillés) – données extraites de la Ref. [63], aidant à visualiser la liaison courte pour chaque système (axe des abscisses) et la dépendance en pression du doublet Raman de percolation associé (ouverture vs. fermeture) sous pression (axe des ordonnées). (b) Dépendance en composition théorique des intensités Raman des doublets TO (purement mécanique) relatifs à la liaison courte des cristaux mixtes  $Zn_{1-x}Be_xSe$ ,  $ZnSe_{1-x}S_x$  and  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  tels qu'ils peuvent être détectés à pression ambiante par diffusion Raman dans la géométrie classique de rétrodiffusion. (c) Dépendance en pression des doublets Be-Se (ce travail), Zn-S (Ref. [23]) et Zn-Se (ce travail) en question – reflétant des sensibilités de ces vibrations à leur environnement local à l'échelle des premiers- ou seconds-voisins (comme indiqué) – à des compositions données. En cas de « fermeture » du doublet ( $Zn_{1-x}Be_xSe$ ,  $ZnSe_{1-x}S_x$ ), le gel de l'oscillateur basse fréquence – dû à la vibration des liaisons self-connectées le long de la chaîne (panneau central) – à la résonance (Res.) conduit à une extinction Raman (effondrement) qui se transpose en « inertie » à 1D (panneau gauche). En cas d'« ouverture » du doublet ( $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ), les deux sous-oscillateurs vibrent indépendamment à toute pression (panneau droit). Les dépendances en pression des constantes de force des liaisons chimiques ( $k_i$ ) et des amortissements phonon ( $\gamma_i$ ) – qui gouvernent les processus d'ouverture/fermeture et d'effondrement, respectivement – sont schématiquement indiqués (via des flèches), ainsi que les pressions critiques de transitions de phase zincblende→rock-salt ( $P_T$ ) pour chaque système.

Par ailleurs, les phénomènes déconcertants (i-iv) dans le cas de la fermeture sous pression du doublet Raman de percolation sont ré-examinés dans le cadre d'un modèle basique d'oscillateurs harmoniques 1D – par souci de cohérence avec le modèle de percolation qui opère à 1D, en se focalisant sur le système  $Zn_{\sim 0.5}Be_{\sim 0.5}Se$  comme étude de cas. Un ingrédient pivot de ce modèle est le « point exceptionnel » [104,105], caractérisé par un compromis parfait entre « gain »

(couplage mécanique) et « perte » (dû à un sur-amortissement). De tels points singuliers sont activement recherchés en optique et photonique comme sources de comportements exotiques [106], et aussi en phononique, notamment en vue de minimiser la conductivité thermique des dispositifs à base de semiconducteurs [107,108] (ce qui est réalisé par le biais d'une nanoarchitecturisation dans les travaux cités).

## IV.2 Echantillons et méthodes - expériences & calculs *ab initio*

Dans cette section, nous détaillons la méthode de croissances des cristaux mixtes étudiés, les diverses techniques expérimentales mises en œuvre pour leur caractérisation ainsi que les calculs *ab initio* portant sur les propriétés vibrationnelles de ces systèmes. Des détails techniques supplémentaires sont donnés au cours de la discussion.

### IV.2.A Echantillons

Les échantillons de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  et de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  étudiés dans ce chapitre ont été élaborés par l'équipe de F. Firszt (Institut de Physique, Université Nicolas-Copernic, Toruń, Pologne) sous forme de monocristaux massifs de grandes dimensions (de ~3 mm de hauteur pour ~8 mm de diamètre) en utilisant la méthode Bridgman [109]. Les puretés des composés de départ (ZnSe et CdSe) et de l'élément Be utilisés pour la préparation des cristaux mixtes sont des types 5N (99.9995) et 2N (99.5), respectivement. La composition des cristaux mixtes a été déterminée par les soins de l'équipe du professeur Firszt par spectroscopie de rayons X dispersive en énergie. Dans le cas de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , on peut craindre en principe un gradient de composition le long de l'axe de croissance. Cependant celui-ci est négligeable dans le cas présent (inférieur à 0.5 at. %Cd) au vu de la hauteur des échantillons qui nous sont donnés à l'étude. Les cristaux mixtes particuliers  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  et  $Zn_{0.48}Be_{0.52}Se$  étudiés dans ce chapitre possèdent une structure cristalline zincblende à pression ambiante, attestée par diffraction de rayons X (voir ci-dessous). Nous savons d'ores et déjà, en outre, suite à l'étude Raman menée à pression ambiante au **Chap. 2** de ce mémoire, que  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  présente une tendance au clustering. Quant à  $Zn_{0.48}Be_{0.52}Se$ , une étude Raman comparée portant sur une série de cristaux massifs et de couches minces de sensiblement même composition, a démontré que la substitution  $Zn \leftrightarrow Be$  peut être considérée comme aléatoire

au moins sur toute l'étendue du domaine de composition accessible pour les lingots massifs ( $x \leq 0.52$ ) – cf. Ref. [110].

## IV.2.B Méthodes

### B.1 Résonance magnétique nucléaire

Des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide ont été réalisées par G. Kervern et C. Gardiennet (CRM2, Université de Lorraine, Nancy, France) au seuil  $^{77}\text{Se}$  du cristal mixte  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  préparé sous forme de poudre en vue d'obtenir un aperçu direct sur la nature de la substitution atomique  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Cd}$  dans ce système. Le décalage chimique  $^{77}\text{Se}$  étant sensible à l'environnement local, il varie avec l'entourage tétraédrique premier-voisins du noyau de l'invariant Se, parmi 5 possibles dans le cristal mixte  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  de structure zincblende, dorénavant identifiés en fonction du nombre d'atomes Cd aux sommets des tétraèdres centrés-Se, *i.e.*, de 0 à 4, complétés par Zn. L'abondance relative des divers tétraèdres/clusters centrés sur Se formant  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  peut être déduite des aires des divers  $^{77}\text{Se}$ -pics RMN correspondants, modélisés sous la forme de fonctions gaussiennes à partir du programme DMFIT [111].

Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un spectromètre 600 MHz (14T) Bruker Avance III équipé d'une sonde MAS Bruker à triple résonance de 1.3 mm. Le canal Y n'est pas utilisé et le canal X est ajusté sur la résonance  $^{77}\text{Se}$  (114.42 MHz). Le canal  $^1\text{H}$  n'est pas utilisé car il n'y a pas lieu à procéder à un découplage proton. Les spectres RMN sont convolués à l'aide d'une fonction d'apodisation gaussienne avec élargissement des raies à 1000 Hz. Le décalage chimique  $^{77}\text{Se}$  est calibré à partir d'une poudre de ZnSe (ne contenant que des clusters 0-Cd) résonant à -350 pm, conformément à la littérature [112]. L'impulsion  $^{77}\text{Se}$  à  $90^\circ$  dure 2.7  $\mu\text{s}$ , d'après une mesure réalisée sur une poudre de L-selenométhionine (Acros Organics).

Une prérequis en vue d'obtenir la distribution de taille des différents Se-clusters via les aires des signaux RMN correspondants est la connaissance du temps de relaxation longitudinal  $T_1$ . Dans le cas présent les mesures- $T_1$  standards réalisables dans le cadre d'une expérience poussée à saturation du processus de relaxation se trouvent entravées par une faible sensibilité et une grande valeur de  $T_1$ . En fait, il n'a pas été possible d'accéder à la valeur précise de  $T_1$  car le premier spectre non nul obtenu lors d'une mesure réalisée à relaxation saturée advient à 1000 secondes.

Des temps de relaxation plus élevés ne sont pas gérables en pratique, car ils laissent prévoir une relaxation totale à 1 semaine environ. Cependant, ce premier résultat suffit à donner un ordre de grandeur pour  $T_1$ , indépendamment confirmé par des expériences réalisées en acquisition directe à angle variable ( $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ) et temps de recyclage constant (300 s) qui convergent vers une valeur de  $T_1$  de l'ordre de 10000 s. Une expérience en mode d'acquisition directe utilisant de courtes impulsions ( $15^\circ$  de tilt) est réalisée en 90 h. Le temps de recyclage de 300 s choisi pour cette expérience tombe dans la plage  $0.1 - 0.15 T_1$  pour chaque signal. Cela permet de dire que les intensités relatives des différents pics représentent les maximums d'intensité accessibles dans ces conditions à 10% près.

En dépit des efforts consentis, le rapport signal-sur-bruit est assez pauvre – bien que non négligeable – dans nos expériences à acquisition directe. Cela a motivé une approche alternative visant à exploiter le long temps de relaxation homogène à caractère transverse ( $T_2^*$ ) au travers de la réalisation d'une expérience d'acquisition directe de type Carr-Purcell-Meiboom-Gil (CPMG) [113]. Dans cette méthode, plusieurs échos de spin sont acquis en un seul scan, stockés et ajoutés pour accroître le rapport signal-sur-bruit. Les échos de spin sont synchronisés au rotor à raison de 128 périodes rotor par demi-écho (2.56 ms) pour 32.5 échos enregistrés sur une durée d'acquisition totale de 166.4 ms. Le temps de recyclage retenu pour cette expérience (10 h) est de l'ordre de  $3-4T_1$  par signal. De cette façon, les intensités relatives des pics RMN correspondent à celles qui seraient obtenues dans le cadre d'une mesure réalisée à relaxation saturée à 10% près. L'aspect quantitatif de l'étude n'est pas remis en cause par d'éventuelles différences entre les temps  $T_2^*$  d'un signal à l'autre puisque la procédure de stockage pour chaque écho produit un accroissement linéaire du rapport signal-sur-bruit. Ainsi chaque écho est d'intensité proportionnelle au premier signal, tout en ayant  $T_2^*$  pour chaque signal bien plus grand que le temps total d'acquisition FID (free inductance decay). Une expérience à acquisition directe-CPMG menée dans ces conditions permet d'obtenir un rapport signal-sur-bruit bien plus élevé que celui obtenu sur la même durée d'acquisition au cours d'une expérience menée en acquisition directe standard.

## B.2 Aspects statistiques liés à la percolation

Sur les bases de nos mesures Raman (cf. **Chap. 2**), le cristal  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  montre une forte tendance au clustering, correspondant à  $\kappa \sim 0.5$  sur une échelle de 0 (substitution aléatoire) à 1 (séparation de phase locale). Il est légitime de se demander si cette tendance est susceptible de hâter ou au contraire de retarder la percolation des liaisons Cd-Se par rapport au cas idéal de la substitution aléatoire. Cela est d'autant plus pressant que le cristal mixte  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  considéré pour l'étude à suivre possède une composition proche de la valeur nominale du seuil de percolation (19 at.%) dans le cas aléatoire. L'impact du clustering sur la mésostructure de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ , à savoir si celle-ci correspond à une dispersion finie de type-CdSe dans une matrice de ZnSe ou au contraire à deux continua-3D arborescents de type CdSe et ZnSe finement enchevêtrés, est donc susceptible d'être déterminant.

Mes simulations ont été réalisées en utilisant MATLAB comme langage de programmation, sur un programme que j'ai moi-même conçu, en procédant comme suit. Sur le réseau  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  de type zincblende, les plans de substitution- $Zn_{1-x}Cd_x$  orientés (111) à grande densité atomique alternent avec les plans invariant-Se de même nature, de telle façon que chaque invariant (Se) se trouvent lié à quatre substituants (Cd,Zn) et vice versa. Ainsi, pour étudier la percolation des liaisons Cd-Se sur le réseau zincblende  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  dans sa dépendance à  $(x, \kappa)$ , notre approche est de supprimer le sous-réseau invariant (Se) et d'étudier la percolation de site-Cd sur le sous-réseau cfc à caractère mixte  $Zn_{1-x}Cd_x$ . En fait, des simulations Monte Carlo [114] réalisées sur un réseau cfc  $Zn_{1-x}Cd_x$  virtuellement infini (contenant  $2048^3$  sites) ont permis de produire une estimation fine du seuil de percolation de site au travers des plans de haute densité dans le cas d'une substitution aléatoire, correspondant à  $x_p \sim 0.19$ .

L'ambition ici n'est pas tant de produire une valeur exacte/précise du seuil de percolation pour une valeur donnée de  $\kappa$ , mais plutôt de comparer les seuils de percolation des liaisons à différentes valeurs de  $\kappa$ . Dans ce cas, des supercellules  $Zn_{1-x}Cd_x$  cfc contenant un nombre modéré de sites ( $10^3$ ) – permettant donc d'épargner du temps de calcul – suffisent à notre usage. L'empilement (111)-fcc est du type ... – 1 – 2 – 3 – 1 ..., si bien que chaque site du plan numéro N est situé à l'aplomb du milieu d'un trio de sites du plan N-1 sous-jacent, formant ainsi un arrangement tétraédrique. La structure zincblende d'origine est virtuellement restaurée en insérant un atome invariant Se au milieu de chaque (Cd,Zn)- cluster/tétraèdre.

En pratique, il s'agit de construire une supercellule  $Zn_{1-x}Cd_x$  cfc à  $10^3$  sites avec un plan de base de type (111) et d'examiner la percolation bord-à-bord de la base au sommet de la supercellule, perpendiculairement à la direction [111], en traçant la probabilité  $P_{(x,\kappa)}$  de percolation à  $\kappa$  pour  $x$  parcourant le domaine de composition incrémentée à pas constant  $\Delta x=0.01$ . Chaque point de la courbe ainsi obtenue résulte d'une moyenne statistique réalisée sur cent supercellules de même nature  $(x,\kappa)$ . Pour produire les supercellules à une composition  $x$  donnée à la valeur de  $\kappa$  désirée, nous procédons par dénombrement des cinq types possibles de clusters tétraédriques (Se-centrés avec Cd et/ou Zn aux sommets) composant  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , avec comparaison à suivre avec les fractions de clusters prédites par la Distribution de Bernoulli pour les valeurs  $(x, \kappa)$  d'intérêt.

En cas de désaccord significatif entre la valeur de  $\kappa$  visée et celle obtenue en pratique, la procédure est la suivante. Par exemple, considérons le cas de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  et supposons que la valeur de  $\kappa$  obtenue lors d'un premier tirage aléatoire corresponde à la situation idéale d'une substitution quasi aléatoire, soit  $\kappa \sim 0$ , alors que la valeur visée est  $\kappa \sim 0.5$ . Un maximum d'attention est accordé à l'espèce minoritaire de Se-cluster, correspondant à 4 atomes Cd aux sommets dans le cas présent, dont la fraction constitue un marqueur sensible du clustering. De fait, l'accroissement de  $\kappa$  de 0 à 0.5 à  $x=0.17$  impacte de façon très significative les fractions individuelles de Se-clusters qui changent de ( $\sim 47.5\%$ ,  $\sim 39.0\%$ ,  $\sim 12.0\%$ ,  $\sim 1.7\%$ ,  $\sim 0.3\%$ ) à ( $\sim 64.7\%$ ,  $\sim 21.5\%$ ,  $\sim 3.0\%$ ,  $\sim 3.0\%$ ,  $\sim 8.0\%$ ), respectivement, en utilisant la distribution de Bernoulli fonction de  $\kappa$  élaborée par Verleur et Barker [44] – les pourcentages étant rangés par ordre croissant du nombre d'atomes de Cd aux sommets des Se-clusters (de 0 à 4) de gauche à droite. En partant d'une supercellule originelle réalisant idéalement une substitution aléatoire, et donc correspondant à une fraction quasi négligeable du Se-cluster minoritaire, la valeur de  $\kappa$  est artificiellement accrue en laissant inchangés des quelques Se-clusters minoritaires déjà existant et en procédant à une substitution  $Zn \leftrightarrow Cd$  aléatoire n'impliquant que les autres espèces de Se-clusters. En pratique cette substitution aléatoire « supplémentaire » est réalisée en sélectionnant au hasard un atome Cd parmi les Se-clusters non minoritaires et en le remplaçant par un atome Zn, et, en même temps, en sélectionnant au hasard un atome de Zn que l'on remplace par un atome de Cd. La substitution aléatoire  $Zn \leftrightarrow Cd$  ainsi réalisée est retenue sous réserve qu'elle conduise à un accroissement net de la valeur de  $\kappa$ . La procédure est répétée jusqu'à ce que la valeur de  $\kappa$  visée soit atteinte. Cependant, la supercellule « résultante » n'est retenue que si les fractions

individuelles des quatre autres Se-clusters, et pas seulement du Se-cluster minoritaire, sont elles aussi compatibles (à 5% près) avec les prévisions de la distribution de Bernoulli pour la valeur de  $\kappa$  considérée.

### B.3 Diffraction de rayons X sous pression

Des mesures de diffraction de rayons X sous pression ont été réalisées avec  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  à diverses valeurs de  $x$  bien espacées à travers le domaine de composition ( $x=0.075, 0.17, 0.37, 0.66, 0.88$ ) et correspondant à différentes structures cristallines, i.e., zincblende pure ( $x<0.3$ ), mixte zincblende/wurtzite ( $0.3\leq x\leq 0.7$ ) et wurtzite pure ( $x>0.7$ ), sur la ligne PSICHE du synchrotron SOLEIL en utilisant la radiation  $0.3738 \text{ \AA}$ , avec un double objectif. Le premier est de déterminer la pression critique correspondant à la transition de phase structurale zincblende→rock-salt en fonction de  $x$ . Le second est de mesurer la loi de dépendance en fonction de la composition ( $x$ ) du module de compression à pression ambiante de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  – noté  $B_0(x)$  ci-après.

A une composition donnée, un morceau de monocristal de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  est broyé en poudre et placé à l'intérieur de la cavité formée par électroérosion au centre d'un joint d'acier inoxydable de  $200 \mu\text{m}$  d'épaisseur pré-indenté à  $35 \mu\text{m}$  disposé entre les deux diamants de diamètre  $300 \mu\text{m}$  au sommet sertis au sein d'une cellule à enclume diamant de type Chervin [115]. Le Néon a été préféré au méthanol/éthanol/eau en tant que milieu transmetteur de pression du fait que les mesures de diffraction X ont été poussées à des pressions excédant de beaucoup la limite hydrostatique de ce mélange, i.e.,  $\sim 10 \text{ GPa}$ . Les mesures ont été réalisées à la fois dans les régimes upstroke (à pression croissante) et downstroke (à pression décroissante). Selon la gamme de pression, la pression effectivement subie par l'échantillon a été mesurée à partir de marqueurs d'or [116] ajoutés au sein de la cavité du joint à côté de l'échantillon et/ou à partir des raies de diffraction du milieu transmetteur de pression lui-même [117]. Un dispositif externe a été utilisé pour piloter la pression à l'intérieur de la cellule diamant à partir de la salle d'enregistrement des données sans avoir à pénétrer dans la salle d'expérimentation (« hutch »). Cela a permis d'atteindre une grande précision sur la mesure de pression ( $\pm 0.3 \text{ GPa}$ ), tout en épargnant un temps de manipulation considérable. La radiation synchrotron à  $0.3738 \text{ \AA}$  utilisée pour les mesures a été focalisée en tâche lumineuse de  $40 \mu\text{m}$  de diamètre au niveau de l'échantillon, en recueillant le diffractogramme sur un détecteur plan placé à environ  $30 \text{ cm}$  de l'échantillon (mesuré par diffraction de  $LaB_6$ ). L'image

2D résultante a été convertie en diagramme d'intensité versus  $2\theta$  à l'aide du logiciel FIT2D [118]. La modélisation des pics de diffraction a été réalisée en utilisant le logiciel DIOPTAS [119].

#### **B.4 Calcul *ab initio* de spectres Raman sous pression**

Le calcul *ab initio* des spectres Raman à caractère TO (purement mécanique) sous pression de  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$ , correspondant à des signaux Raman à la fois des liaisons Cd-Se et Zn-Se, a été réalisé par V. J. B. Torres du Département de Physique de l'Université d'Aveiro (Portugal) en mettant en œuvre la formule de de Gironcoli [120] au sein du code de calcul *ab initio* AIMPRO [85,121] (*Ab Initio* Modeling PROgram) opéré dans le cadre de l'approximation de la densité locale pour ce qui est de la prise en compte du potentiel d'échange-corrélation. Le calcul a été mené sur une supercellule ( $\kappa \sim 0$ , 50 at.% Cd) de structure zincblende comprenant 216 atomes avec une substitution  $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Cd}$  à caractère aléatoire optimisée par recuit simulé (cf. **Chap. 2**). Le critère retenu pour l'attribution du caractère aléatoire est que le dénombrement des 5 types possibles de tétraèdres centrés-Se avec (Zn,Cd) aux sommets s'accorde à celui donné par la distribution de Bernoulli dans le cas aléatoire [8]. Les calculs Raman sont réalisés après relaxation totale de la supercellule (paramètre de maille et positions atomiques) en utilisant les mêmes fonctions de base et pseudopotentiels que ceux détaillés au **Chap. 2**. Le volume de la cellule unité à haute pression a été déterminé à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan [122]. Selon cette approche une pression de 10 GPa appliquée à une supercellule de ZnSe produit un accroissement de la fréquence TO de  $44.4 \text{ cm}^{-1}$ , comparable à la valeur expérimentale [123] de  $\sim 50.0 \text{ cm}^{-1}$ , constituant un test positif.

#### **B.5 Diffusion Raman sous pression**

Les spectres Raman sous pression ont été enregistrés par diffusion en-arrière ( $\text{Zn}_{0.48}\text{Be}_{0.52}\text{Se}$  et  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ ) et en-avant ( $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ ) en insérant des bouts de rubis utilisés pour la calibration en pression (via une échelle linéaire de fluorescence [124]) à côté d'un monocristal (d'environ  $35 \mu\text{m}$  d'épaisseur) à faces parallèles orientées (110) obtenues par clivage à l'intérieur d'une cavité cylindrique de  $250 \mu\text{m}$  de diamètre pratiquée par électroérosion au centre d'un joint en acier inoxydable de  $200 \mu\text{m}$  pré-indenté à  $60 \mu\text{m}$ , lui-même enserré par deux diamants de culasses  $400 \mu\text{m}$  montés tête-bêche et fixés par colle époxy au sein d'une cellule enclume diamant

de type Chervin par ailleurs identique à celle utilisée pour les mesures de diffraction X sous pression décrite ci-avant. Un mélange méthanol/éthanol/eau (16:3:1 en volume) est utilisé comme milieu transmetteur de pression aussi bien pour les mesures réalisées sur  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  que pour celles réalisées sur  $\text{Zn}_{0.48}\text{Be}_{0.52}\text{Se}$ . Ce mélange reste hydrostatique jusqu'à  $\sim 10.5$  GPa [125]. Cela tombe juste en-dessous de la pression critique de transition de phase zincblende  $\rightarrow$  rock-salt pour  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ . Au-delà de  $\sim 10.5$  GPa la pression peut être considérée comme quasi hydrostatique dans le mélange jusqu'à  $\sim 30$  GPa correspondant sensiblement à la pression critique de transition de phase zincblende  $\rightarrow$  rock-salt pour  $\text{Zn}_{0.48}\text{Be}_{0.52}\text{Se}$  [126], ce qui est situé au-delà de la pression maximale de  $\sim 25$  GPa imposée à ce système dans le cadre de nos mesures Raman et de celles précédemment menées sur le même système alors préparé sous forme de poudre par G. Pradhan et C. Narayana (Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India) – dans le cadre d'un projet de recherche commun franco-Indien (CEFIPRA), également ré-examinés dans le cadre de ce mémoire par souci d'exhaustivité.

Les phonon-polaritons sont détectés (avec les monocristaux exclusivement) en adoptant une géométrie de diffusion Raman en-avant quasi parfaite dans laquelle le faisceau laser incident ( de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ ) pénètre par la face arrière du cristal à incidence (presque) normale tandis que la lumière diffusée (de vecteur d'onde  $\vec{k}_s$ ) est récoltée par l'avant du cristal le long de la même direction. Cependant, la valeur zéro de l'angle de diffusion  $\theta = (\vec{k}_i, \vec{k}_s)$  pris à l'intérieur du cristal ne peut pas être atteinte en pratique. Le facteur limitant est l'ouverture numérique de l'objectif de microscope utilisé pour récolter la lumière diffusée. A l'extérieur du cristal, la lumière diffusée détectée tient à l'intérieur d'un cône d'angle au sommet légèrement plus faible que  $4^\circ$ . Rapporté à un faisceau unidirectionnel, cela correspond à une inclinaison moyenne de  $\bar{\alpha} \sim 0.4^\circ$  par rapport à la normale à la face (en intégrant sur  $\sin \alpha \times d\alpha$ ). L'angle pour le faisceau diffusé correspondant à l'intérieur du cristal se voit réduit par le facteur  $\sim 2.7$  de l'indice de réfraction du cristal tel qu'il a été mesuré sur site pour les raies laser verte et bleue à pression ambiante par A. EnNaciri, Y. Battie et L. Broch en charge de la plateforme ellipsométrie du LCP-A2MC. En prenant cela en compte, l'angle de diffusion (interne au cristal) minimal que l'on peut atteindre expérimentalement est estimé à  $\bar{\theta}_{min} \sim 0.15^\circ$ .

La dispersion ainsi que les intensités Raman des modes PP, incluant leurs modes asymptotiques LO et TO au voisinage et loin de  $\Gamma$ , respectivement, sont obtenues à partir de la forme générique de la section efficace Raman donnée au **Chap. 1**. L'angle de diffusion moyen  $\bar{\theta}$

relatif à un spectre de phonon-polariton donné est estimé de façon théorique, *i.e.*, au moyen d'une procédure d'ajustement fine consistant à faire varier la ligne de "scan" Raman " $\omega$  vs.  $q$ " découlant directement de la relation de conservation du vecteur d'onde qui gouverne le processus de diffusion Raman ( $\vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{q}$ , une fois exprimée à partir des valeurs pertinentes de l'indice de réfraction pour le faisceau laser incident et la lumière diffusée) jusqu'à intersection avec la dispersion " $\omega$  vs.  $q$ " des modes phonon-polaritons du cristal mixte considéré – en l'occurrence  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ , au plus près des fréquences observées expérimentalement. Les valeurs de  $\bar{\theta}$  ainsi obtenues à pression intermédiaire ( $\sim 5$  GPa) et maximale ( $\sim 9$  GPa) sont proches de  $\bar{\theta}_{min}$ , indiquant qu'une géométrie de diffusion Raman quasi parfaite a pu être atteinte expérimentalement.

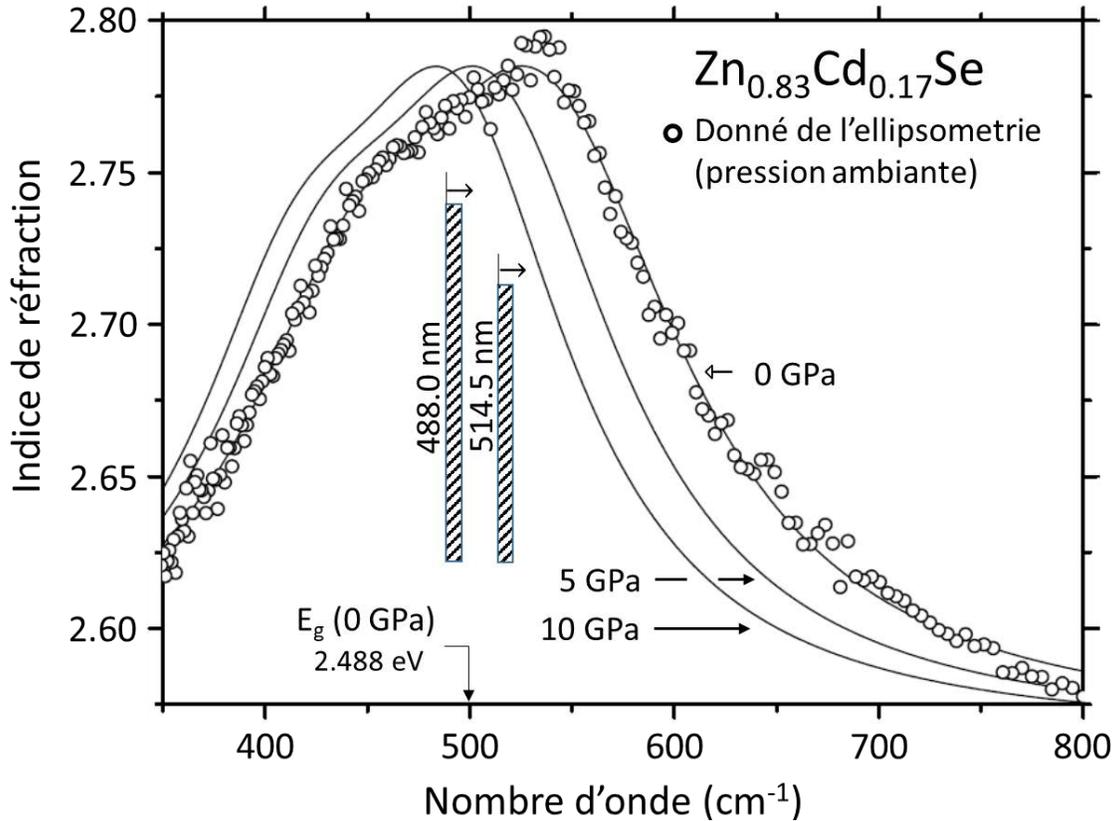
Au cours de la procédure indiquée ci-avant, il faut tenir compte du fait que la dispersion des phonon-polaritons tout comme la ligne de scan Raman sont fonction de la pression, via les fréquences asymptotiques (TO, LO) et l'indice de réfraction du cristal, respectivement.

Pour ce qui nous concerne, une valeur approchée de  $\bar{\theta}$ , suffisante pour notre usage, est obtenue en négligeant toute distorsion du trajet optique de la lumière au passage des diamants enserrant l'échantillon. Seul l'indice de réfraction de l'échantillon ( $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ ) est pris en compte. En fait, la différence entre les indices de réfraction du diamant et de  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  est faible (un peu moins que 8% à 700 nm à pression ambiante) et la variation de l'indice de réfraction du diamant est négligeable par rapport à celle de  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  (d'un facteur  $\sim 15$  – Ref. [127]). Cela signifie que la dépendance en pression de l'indice de réfraction du système diamant/ $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ /diamant est quasi entièrement due à  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ . L'approximation est en outre justifiée du fait que nos estimations de  $\theta$  ne sont qu'indicatives, elles ne sont pas, par elles-mêmes, discutées en tant que paramètre physique significatif.

La mesure expérimentale de la dépendance en pression de la dispersion  $n(\omega)$  de l'indice de réfraction de  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  est une tâche difficile. En effet, les mesures par ellipsométrie spectroscopique réclament généralement un cristal de grande surface, de l'ordre de plusieurs  $\text{mm}^2$ , et ne sont donc pas réalisables avec un échantillon micrométrique enfermé au sein d'une cellule à enclume diamant. Cette difficulté est contournée en ayant recours à la théorie. Des calculs *ab initio* réalisés sur ZnSe [128] révèlent que le gap optique s'élargit sous pression, en "entraînant avec lui" la dispersion  $n(\omega)$  en une translation d'ensemble vers les faibles longueurs d'onde (ou hautes fréquences) à raison de  $\sim 5$  nm/GPa. En première approximation nous considérons qu'il en est de même pour  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  à large fraction de ZnSe, en utilisant le gap optique de  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$

comme base de translation. Les dispersions  $n(\omega)$  ainsi obtenues pour ce cristal mixte à 5 GPa (pointillés) et 9 GPa (tirets) résultant de telles translations d'ensemble sont montrées dans la **Fig. IV-2**, à côté de la dispersion  $n(\omega)$  mesurée expérimentalement à pression ambiante, utilisée comme référence / base de départ. A noter la présence d'un maximum au voisinage du gap optique du cristal, estimé à  $E_g \sim 2.488$  eV à pression ambiante par inversion numérique (sans passer par un modèle) des angles ellipsométrique bruts mesurés expérimentalement. L'ensemble des data constituant la courbe de référence est ajusté par un polynôme (tracé plein) en vue d'une utilisation analytique ultérieure.

Nous avons discuté en détail au **Chap. 2** que parmi les raies laser dont nous disposons sur site, i.e., proche-infrarouge (750 nm), rouge (632.8 nm), verte (514.5 nm) et bleue (488.0 nm), des conditions optimales pour parvenir à sonder la zone sensible du goulet d'étranglement dans la dispersion phonon-polariton du cristal mixte  $\text{Zn}_{0.0925}\text{Cd}_{0.075}\text{Se}$  sont atteintes en utilisant la raie verte. Cela reste encore valable pour l'étude Raman sous pression de  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ , de composition voisine. La même raie verte à 514.5 nm et la raie verte voisine à 532.0 nm ont été utilisées également pour l'étude Raman sous pression de  $\text{Zn}_{0.48}\text{Be}_{0.52}\text{Se}$  selon que celui-ci se présente sous forme de monocristal (Metz, France) ou de poudre (Bangalore, Inde).



**Fig. IV-2:** Dépendance en pression de l'indice de réfraction de  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ . Indice de réfraction de  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  indiquée mesurée à pression ambiante au travers du visible par ellipsométrie spectroscopique (symboles) et ajusté par un polynôme (courbe pleine). Des répliques sont translatées à 5 GPa et 10 GPa (lignes courbes) en se guidant sur les décalages de la bande optique de ZnSe prédits à ces pressions d'après les calculs *ab initio* de Khenata *et al.* [128]. La bande optique de  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  à pression ambiante, correspondant à l'émergence du phénomène d'absorption dans les données ellipsométriques est indiquée, pour référence. En excitant les spectres Raman à l'aide des raies lasers 488.0 nm et 514.5 nm (les régions hachurées couvrent  $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant sensiblement aux fréquences des modes phonon-polaritons détectées expérimentalement – **Fig. IV-8**) dans la configuration Stokes (présentement utilisée, correspondant à  $\omega_i < \omega_s$  – cf. flèches), la plage spectrale sondée « tombe » au proche-voisinage de la singularité de l'indice de réfraction associée à la bande interdite au travers du domaine de pression étudié.

## IV.3 Zn<sub>0.83</sub>Cd<sub>0.17</sub>Se

### IV.3.A Structure & Mésostructure

#### A.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'état solide : étude du clustering à l'échelle microscopique

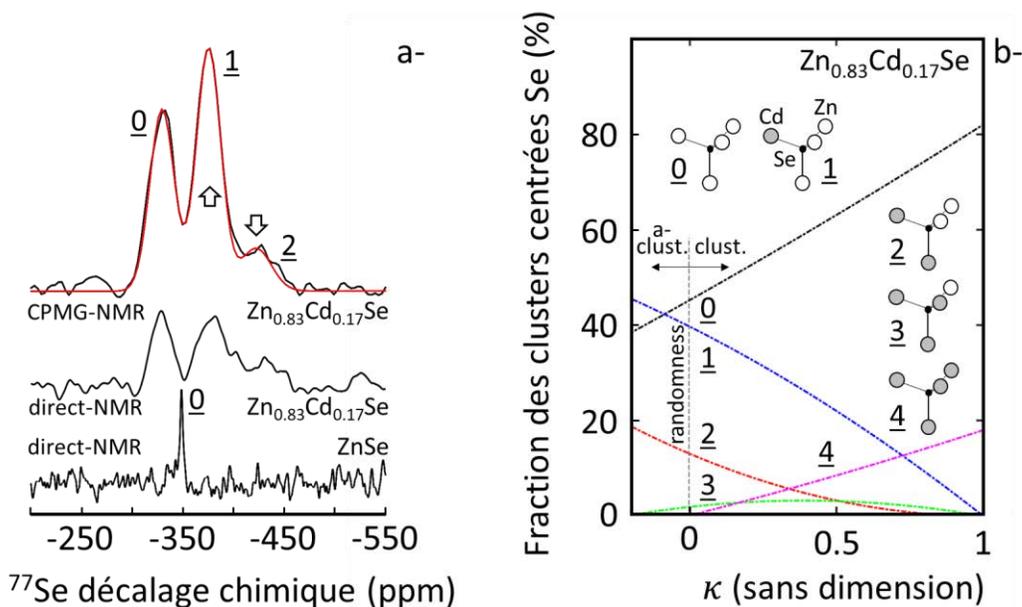
En portant notre attention sur Zn<sub>0.83</sub>Cd<sub>0.17</sub>Se, c'est-à-dire au voisinage du seuil de percolation de la liaison Cd-Se ( $x_p \sim 19$  at.% Cd, dans le cas d'une substitution Cd $\leftrightarrow$ Zn aléatoire), on peut être assuré d'une mésostructure diversifiée – donc représentative, *i.e.*, correspondant à une grande variété dans la topologie de l'espèce minoritaire (Cd-Se), au sein de laquelle coexistent des liaisons Cd-Se isolées avec des liaisons Cd-Se auto-connectées – les deux en proportions significatives, formant dans le second cas des amas aussi bien petits que grands (quasi infinis pour certains, sur le point de percoler) – eux aussi en proportions significatives [2].

Cependant Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se montre une tendance prononcée au clustering au voisinage de la transition de phase zincblende $\rightarrow$ wurtzite ( $x \sim 0.3$ ) induite par accroissement de la fraction de Cd, ce qui peut impacter de manière significative sa mésostructure, surtout au voisinage du seuil de percolation théorique (19 at.% Cd), comme dans le cas présent (17 at.% Cd).

De fait, un taux de clustering à caractère « mésoscopique », obtenu pour Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se via la discussion de ses spectres Raman dans le cadre du schéma de percolation basé sur une description du cristal mixte en termes de « composite », correspond à  $\kappa \sim 0.5$  – sur une échelle allant de 0 (substitution aléatoire) à 1 (séparation de phase locale), calculs *ab initio* à l'appui (cf. **Chap. 2**). Un taux de clustering complémentaire à caractère « microscopique » basé sur une décomposition du cristal Zn<sub>0.83</sub>Cd<sub>0.17</sub>Se en clusters 3D élémentaires constitués de premiers voisins du type Se (labellisés de 1 à 4 ci-après selon le nombre d'atomes de Cd aux sommets, complétés par Zn) est recherché dans ce qui suit en réalisant des mesures de RMN du solide au seuil <sup>77</sup>Se sur une poudre de Zn<sub>0.83</sub>Cd<sub>0.17</sub>Se, en suivant l'approche utilisée par Zamir *et al* [129], pour étudier Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te.

Les spectres de <sup>77</sup>Se à 1D obtenus avec Zn<sub>0.83</sub>Cd<sub>0.17</sub>Se montrent trois signaux RMN distincts, à -330 ppm, -380 ppm et -430 ppm (**Fig. IV-3a**, spectres au centre et haut). Sachant que ZnSe (**Fig. IV-3a** – spectre bas et Ref. [112]) et CdSe Ref. [130] correspondent à des décalages chimiques <sup>77</sup>Se à -350 ppm et -480 ppm, respectivement, les signaux sus-cités sont attribuables aux clusters centrés-Se contenant 0, 1 et 2 Cd, par ordre croissant du déplacement chimique <sup>77</sup>Se.

Une disposition similaire des signaux RMN avait été observée par Zamir *et al* [129] avec  $Zn_{1-x}Cd_xTe$ . Un trait commun supplémentaire entre les deux systèmes est que les signaux RMN des composés parents (présentement limité à ZnSe) émergent à l'intérieur (et non pas à l'extérieur) des domaines spectraux couverts par les cristaux mixtes ( $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  dans notre cas).



**Fig. IV-3 :** Etude RMN au seuil  $^{77}Se$  de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ . (a) Spectre RMN à une-dimension à l'état solide au seuil  $^{77}Se$  de ZnSe en acquisition directe (spectre bas), de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  en acquisition directe en impulsion courte ( $15^\circ$ ) et temps de recyclage  $\sim 0.1 T_1$  enregistré sur 90 h (spectre central) et de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  en expérience CPMG avec un temps de recyclage de  $\sim 3 T_1$  enregistré en 90 h (spectre haut). Dans ce dernier cas le spectre déconvolué (courbe en rouge) est superposé aux données brutes (courbe en noir), pour une comparaison directe. (b) Distribution binomiale des cinq clusters élémentaires centrés-Se – montrés schématiquement – constituant le cristal mixte  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  de structure zincblende en fonction du paramètre d'ordre  $\kappa$  variant entre une tendance à la faible dispersion (anticlustering, a-clust.,  $\kappa < 0$ ) et la séparation de phase locale (clust.,  $\kappa = 1$ ) de part et d'autre du cas idéal de la substitution aléatoire ( $\kappa = 0$ ).

Clairement, dans la **Fig. IV-3a** le rapport signal-sur bruit RMN est bien plus élevé par acquisition CPMG (spectre  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  haut) que par acquisition directe (spectre  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  central). Aussi notre approche dans ce qui suit est de se focaliser sur le spectre RMN-CPMG, traité à l'aide du logiciel Dmfit [111,131]. Les aires des signaux RMN ainsi obtenues donnent 38%, 51% et 11% pour les fractions des Se-clusters de type 0-, 1- et 2-Cd, respectivement. L'erreur liée au processus de déconvolution (par analyse Monte Carlo) n'excède pas 1% - avec impact concomitant sur les fractions de Se-clusters, ce qui est négligeable aux vues de l'erreur de 10% sur le calcul des intégrales relative à l'estimation du temps  $T_1$ . Les fractions des Se-clusters calculées

pour  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  en utilisant la loi de Bernoulli fonction de  $\kappa$  élaborée par Verleur et Barker [44] sont montrées en **Fig. IV-3b**, pour comparaison. Le domaine accessible de  $\kappa$  pour  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  est limité à 0 (substitution aléatoire) pour sa valeur basse – correspondant fortuitement à la disparition du cluster-Se minoritaire de type 4-Cd – et 1 (séparation de phase locale) pour sa valeur haute. Autrement dit, dans le cadre de l’approche de Verleur et Barker, toute déviation par rapport au cas idéal de la substitution  $Cd \leftrightarrow Zn$  aléatoire ne peut que correspondre à une tendance au clustering ( $\kappa > 0$ ); l’anticlustering ( $\kappa < 0$ ) est interdit, en principe. Cependant cela n’est que théorique, et valable dans la limite où le formalisme en  $\kappa$  élaboré par Verleur et Barker [44] est effectivement applicable à  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ .

Les fractions de clusters Se obtenues par RMN-CPMG sont déconcertantes en cela qu’elles ne s’accordent à aucune valeur particulière de  $\kappa$  parcourues par la loi de Bernoulli, même négative (dans la **Fig. IV-3b**, le domaine de  $\kappa$  est artificiellement étendu en-deça de 0, *i.e.*, jusqu’à la valeur correspondant à la disparition du prochain Se-cluster minoritaire, à savoir celui de type 3-Cd, pour avoir au moins un léger aperçu de l’effet de l’anticlustering sur les fractions des clusters Se. En fait, la surreprésentation du Se-cluster 1-Cd par rapport à celui de type 0-Cd laisse penser à une tendance à l’anticlustering ( $\kappa < 0$ ). Cependant, dans ce cas, le développement du Se-cluster 2-Cd devrait également être favorisé. Cela est contraire à l’expérience, qui montre une sous-représentation du Se-cluster de type 2-Cd par rapport au cas aléatoire ( $\kappa = 0$ ), comme l’on peut s’y attendre dans le cas d’une tendance au clustering ( $\kappa > 0$ ). Nous en concluons que le processus de substitution  $Cd \leftrightarrow Zn$  au sein de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  peut pas être décrit dans le cadre du formalisme fonction de  $\kappa$  mis au point par Verleur et Barker [44].

Sur cette base, nous ré-examinons les data RMN-CPMG en n’utilisant pour seule référence utile que les fractions de cluster-Se déduite de la loi de Bernoulli dans le cas aléatoire (cf.  $\kappa = 0$  dans la **Fig. IV-3b**). Alors que la fraction du Se cluster de type 0-Cd est quasiment celle attendue dans le cas aléatoire (à quelques pourcents près), les cluster-Se de type 1-Cd et 2-Cd sont substantiellement sur- (à hauteur de  $\sim 1/4$ ) et sous-représentés (à hauteur de  $\sim 1/3$ ) par rapport aux valeurs de référence. Cela suggère un mécanisme de clustering spécifiquement concerné avec le cluster Se minoritaire (détectable) de type 2-Cd, au cours duquel une partie de ces clusters se décomposent en clusters Se des types 3/4-Cd en libérant leurs atomes de Zn qui finalement se substituent à Cd au sein d’une partie des clusters Se de type 2-Cd restants, pour former de nouveaux clusters Se de type 1-Cd, s’ajoutant à ceux déjà existants. L’effet net est de favoriser les clusters-

Se de type 1-Cd au détriment de ceux de type 2-Cd – comme schématiquement indiqué via des flèches antagonistes en **Fig. IV-3a**, en laissant inchangée la fraction de clusters Se du type ultime 0-Cd.

Le mécanisme de clustering énoncé ci-dessus qui impacte sélectivement le cluster-Se minoritaire (mais néanmoins détectable) suffit à expliquer tous les aspects déconcertants de la distribution de clusters Se de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  mesurée par RMN-CPMG. En outre il est compatible avec les mesures Raman qui elles aussi pointent en direction d'un effet de clustering (**Chap. 2**).

En se focalisant sur le cluster-Se minoritaire de type 2-Cd en tant qu'espèce pivot pour le mécanisme de clustering proposé, une valeur indicative de  $\sim 0.12$  (mais non strictement valide, comme discuté ci-dessus) peut être proposée pour  $\kappa$  sur la base du spectre RMN-CPMG de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ . La valeur-RMN de  $\kappa$  pour  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  est sensiblement plus faible que la valeur de  $\sim 0.5$  déduite des mesures Raman/IR concernant principalement  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  à composition  $x$  modérée-à-intermédiaire, reflétant une forte tendance au clustering. Il est probable que cette déviation résulte du fait que les techniques RMN et Raman opèrent à des échelles de taille différentes, comme brièvement discuté ci-après.

Comme le schéma de percolation utilisé pour la discussion des spectres Raman des cristaux mixtes de structure zincblende repose à la base sur une description phénoménologique (à 1D) de ces systèmes à l'échelle du mésoscopique en termes d'un composite de deux sous-régions du type de chacun des composés parents, il s'ensuit que la valeur de  $\kappa$  estimée d'après les mesures Raman ne fait sens qu'à l'échelle du mésoscopique. Au contraire, en accédant séparément aux cinq espèces possibles de cluster tétraédriques centrés sur l'invariant (avec substituants aux sommets) composant tout cristal mixte de structure zincblende, les mesures RMN amènent l'étude à l'échelle ultime du microscopique. Dans ces conditions, il semble peu probable qu'un unique paramètre physique, i.e.,  $\kappa$  en l'occurrence, parvienne à rendre compte du détail de la distribution de population des 5 clusters en question à une composition donnée. Autrement dit, le formalisme à paramètre unique ( $\kappa$ ) mis au point par Verleur et Barker pour décrire la nature de la substitution atomique dans un cristal mixte de structure zincblende dans toute sa variété (aléatoire vs. clustering/anticlustering) ne sera pas en mesure, généralement, de rendre compte de toute la richesse d'informations obtenue par RMN sur l'ensemble des fractions individuelles des clusters élémentaires premiers-voisins centrés sur l'invariant. Ainsi, a priori les données RMN sont en mesure de révéler des subtilités du processus de substitution atomique au sein d'un cristal mixte

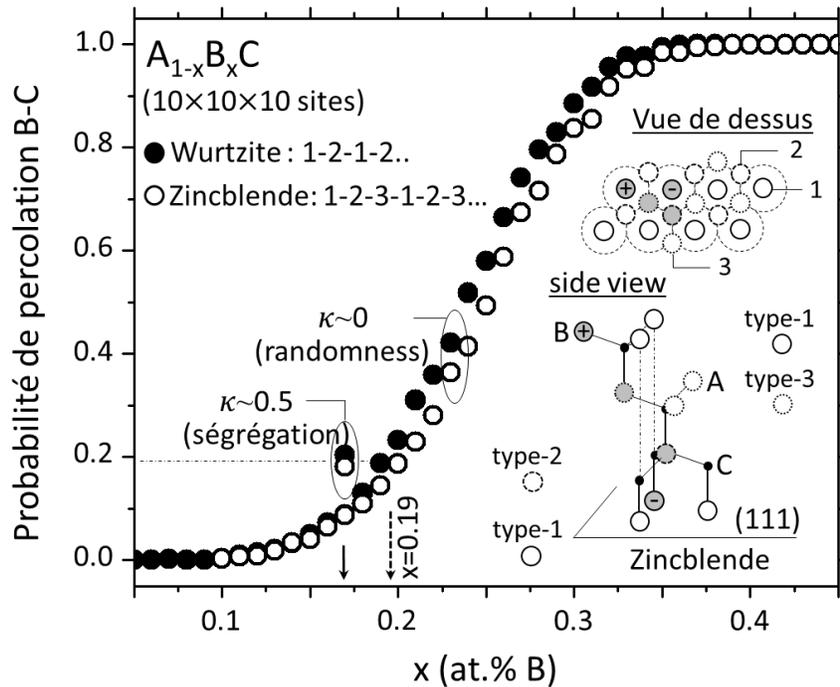
zincblende au-delà de la variété de comportement couverte par le formalisme fonction de  $\kappa$  mis au point par Verleur et Barker, qui, par contre, trouvera toute son application pour la discussion de la nature de la substitution atomique via les spectres Raman dans le cadre générique du schéma de percolation.

## A.2 Etude statistique : percolation vs. clustering

Comme cela a déjà été dit, le paramètre de clustering  $\kappa$  a été originellement introduit par Verleur et Barker pour un cristal mixte de structure zincblende  $A_{1-x}B_xC$  à travers la probabilité  $P_{xx}$  qu'un site donné situé à côté d'un site occupé par X (représentant A ou B) soit également occupé par X, selon  $P_{BB} = x + \kappa \cdot (1 - x)$ , avec une définition similaire pour  $P_{AA}$ .  $\kappa=0$  se rapporte au cas aléatoire, une tendance au clustering étant reflétée par  $\kappa>0$  avec  $\kappa=1$  pour cas limite correspondant à la séparation de phase locale. Il faut s'attendre à ce que seuil de percolation soit décalé par rapport à celui observé dans le cas d'une substitution aléatoire. Un aperçu direct est obtenu en étudiant la percolation des sites minoritaires Cd sur le sous-réseau de substitution  $Zn_{1-x}Cd_x$  à caractère cfc du cristal mixte  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  de structure zincblende en utilisant de grandes supercellules  $10 \times 10 \times 10$  avec plan basal (111) sur la première moitié du domaine de composition dans le cas d'une substitution aléatoire ( $x < 0.5$ ,  $\kappa \sim 0$ ), pour comparaison à suivre avec la valeur obtenue à la composition particulière de notre échantillon dans le cas d'une forte tendance au clustering (17 at. % Cd,  $\kappa \sim 0.5$ ).

La courbe obtenue en reportant la probabilité  $P_{(x,\kappa \sim 0)}$  d'observer la percolation de site pour l'espèce minoritaire sur le sous-réseau  $Zn_{1-x}Cd_x$  à  $\kappa=0$  pour  $x$  variable à pas régulier  $\Delta x=0.01$  sur la première moitié du domaine de composition est montrée dans la **Fig. IV-4** (symboles évidés). Chaque point résulte d'une moyenne effectuée sur cent supercellules. En principe, on pouvait s'attendre à obtenir  $P_{(0.19,\kappa \sim 0)}=1$ . Cependant il n'en est pas ainsi en pratique. Cela tient à la taille finie des supercellules utilisées (cf. Ref. [2], p. 17). En fait,  $P_{(x=0.19,\kappa \sim 0)}$  atteint à peine  $\sim 0.21$ , ce qui veut dire que seules  $\sim 21\%$  des supercellules ( $x=0.19$ ,  $\kappa \sim 0$ ) montrent effectivement la percolation des sites Cd sur le réseau cfc, correspondant à la percolation des liaisons Cd-Se sur le réseau  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  zincblende associé. Cela dit, la valeur de  $P_{(x=0.19,\kappa \sim 0)}$  ne présente pas d'intérêt en soi. Elle n'est utile, pour ce qui nous concerne, que comme base de comparaison avec  $P_{(x=0.17,\kappa \sim 0.5)}$ . Il est remarquable que les deux probabilités sont quasi identiques (**Fig. IV-4**), ce

qui indique que les liaisons Cd-Se possèdent la même aptitude à percoler à travers le cristal mixte  $Zn_{0.81}Cd_{0.19}Se$  aléatoire et le cristal mixte  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  ségrégué (localement) à hauteur de  $\kappa \sim 0.5$ . Comme pour une substitution aléatoire sur un réseau  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  zincblende de taille infinie, la percolation de la liaison Cd-Se advient avec certitude, nous en déduisons qu'il en est de même pour le cristal mixte  $Zn_{0.81}Cd_{0.19}Se$  à  $\kappa \sim 0.5$ . Autrement dit, la tendance au clustering hâte la percolation des liaisons minoritaires dans les cristaux mixtes de structure zincblende. Nous avons pu vérifier que la même tendance persiste dans la structure wurtzite (**Fig. IV-4**, symboles pleins), qui montre sensiblement le même seuil de percolation que la structure zincblende dans le cas d'une substitution aléatoire [114], bien que dans ce cas, les plans (111) alternent sur une séquence de type ... 1 – 2 – 1 – 2 ... (et non pas ... 1 – 2 – 3 – 1 – 2 – 3 ...) – comme schématiquement représenté en **Fig. IV-4**.



**Fig. IV-4** : Probabilité de percolation B-C des cristaux mixtes  $A_{1-x}B_xC$  de structure zincblende et wurtzite en fonction du taux de ségrégation locale ( $\kappa$ ). Probabilité de percolation bord-à-bord de la liaison chimique B-C dans de grandes ( $10 \times 10 \times 10$ ) supercellules  $A_{1-x}B_xC$  de structure zincblende (symboles évidés) et wurtzite (symboles pleins) correspondant à des séquences d'empilement des plans atomiques (111) de haute densité atomique des types 1-2-3-1... t 1-2-1... et, respectivement, de bas en haut des supercellules, dans le cas idéal d'une substitution atomique  $A \leftrightarrow B$  aléatoire ( $\kappa=0$ , at any x) et dans le cas d'une tendance prononcée à la ségrégation locale des espèces ( $\kappa=+0.5$ , at  $x=0.17$ ). Les deux types d'arrangement atomique sont optimisés par recuit simulé (cf. Méthodes). Vues de front et de côté de chemins de percolation B-C – accentué par l'échelle en grisé – dans le réseau de structure zincblende, en distinguant les substituants (B) de même espèce des plans bas (-) et haut (+), pour plus de clarté.

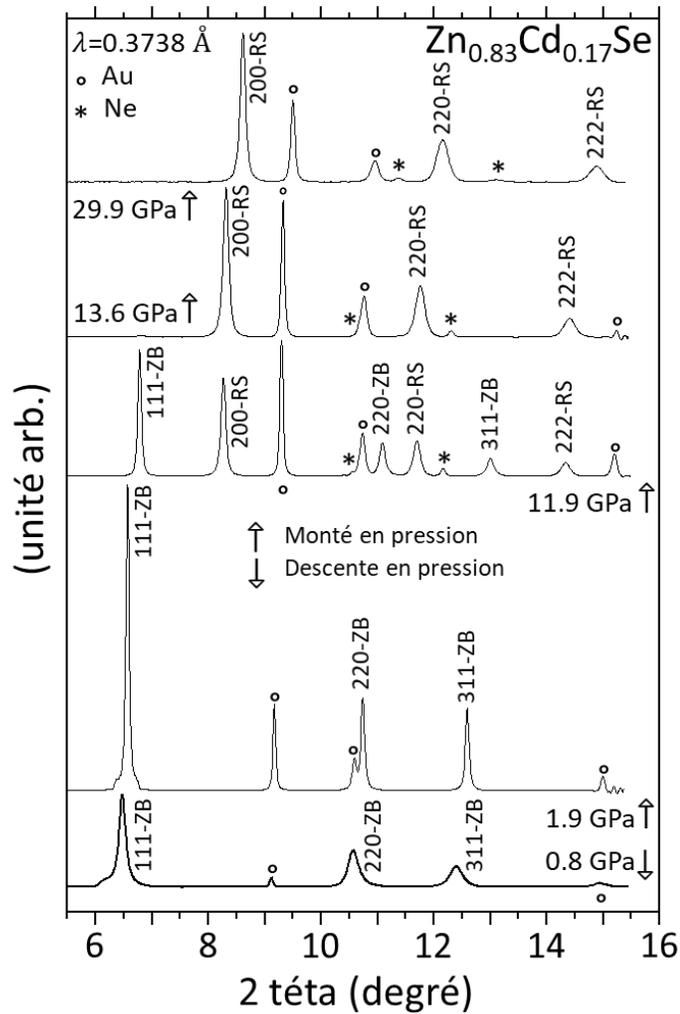
Comme  $\kappa=0.5$  correspond à une estimation supérieure du paramètre de clustering pour  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  (comparer les valeurs de  $\kappa$  obtenues par diffusion Raman et résonance magnétique nucléaire), nous en déduisons que le cristal mixte étudié n'a pas encore franchi le seuil de percolation de la liaison Cd-Se. Il s'ensuit que sa mésosstructure consiste en une dispersion d'amas de type-CdSe de tailles finies dispersée au sein d'une matrice de type-ZnSe (et non pas à deux continua arborescents-3D imbriqués de type-CdSe et -ZnSe).

### IV.3.B Structure vs. Pression

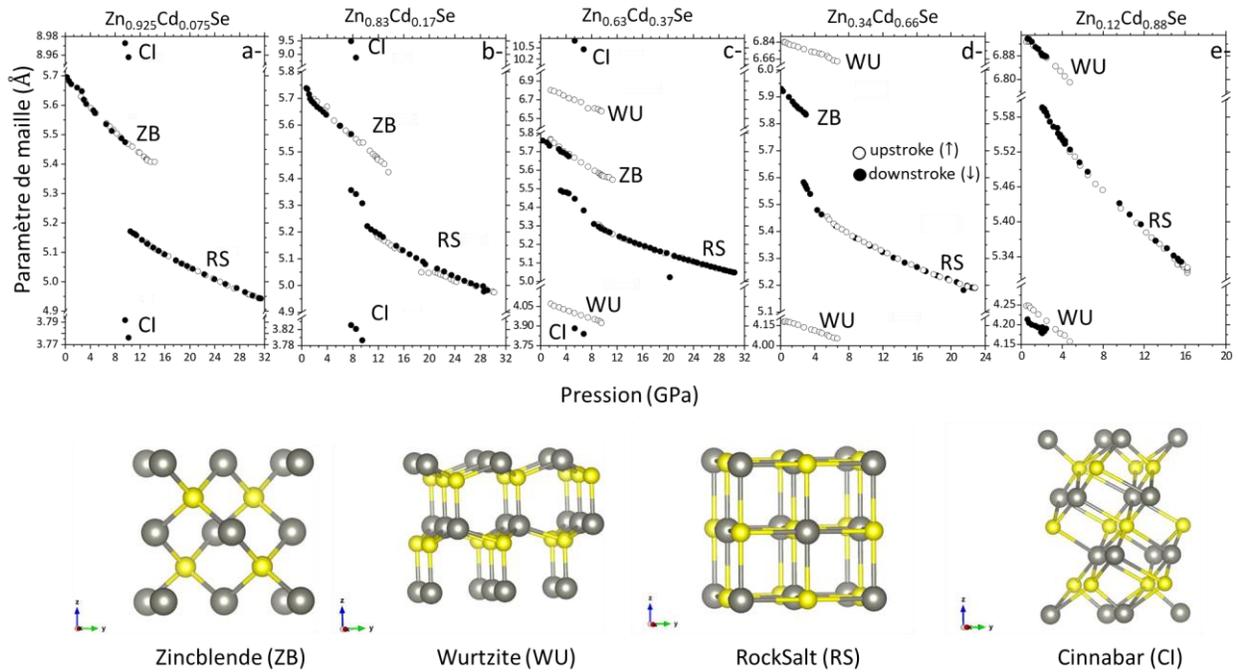
Une série représentative de diffractogrammes de rayons X obtenus avec  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  sous pression est reportée en **Fig. IV-5**. Les raies de diffraction sont indexées en utilisant les indices de Miller. A Pression croissante (régime upstroke), la première détection de la phase rock-salt advient à  $P_{\text{min.}}=11.7$  GPa, *i.e.*, légèrement en-dessous de la pression critique relative à ZnSe ( $\sim 13$  GPa), comme l'on pouvait s'y attendre (cf. Introduction). La disparition de la phase native zincblende est observée à  $P_{\text{max.}}=13.5$  GPa, si bien que pour ce système le domaine de coexistence des phases zincblende et rock-salt s'étend sur  $\sim 1.8$  GPa à température ambiante. A pression décroissante (régime downstroke),  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  re-transite vers la phase zincblende à  $\sim 9.5$  GPa après un passage furtif via la phase Cinnabar. Ce dernier trait est commun à l'ensemble des cristaux mixtes  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  à incorporation faible-à-moderée en Cd, ZnSe inclus [132,133].

La variation sous pression des paramètres de réseau (spécifiés entre parenthèses) unique (a : symétrie cubique) ou doubles (a,c : symétrie hexagonale) pour l'ensemble des cristaux mixtes  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  étudiés, reportée à pression croissante vers la phase cubique/rock-salt, et, de là, à pression décroissante vers la phase native à caractère cubique/zincblende ou hexagonal/wurtzite à pression ambiante, via la phase transitoire hexagonale/cinnabar dans certains cas, est récapitulée en **Fig. IV-6**. Cette figure offre un panorama des domaines d'existence en pression à température ambiante pour chaque phase à la fois dans les régimes upstroke et downstroke. Elle permet notamment de déterminer la dépendance en fonction de la composition x de la pression critique  $P_T$  de transition vers la phase rock-salt, montrée en **Fig. IV-7**, définie comme la valeur moyenne entre les pressions correspondant à la première détection de la phase rock-salt et à la disparition totale de la phase native zincblende/wurtzite dans le régime upstroke. Une barre d'erreur en rapport est

ainsi attribuée à chaque mesure de  $P_T$ . La tendance est que  $P_T$  décroît lorsque la fraction de Cd augmente, comme l'on pouvait s'y attendre – cf. point (v) Introduction.

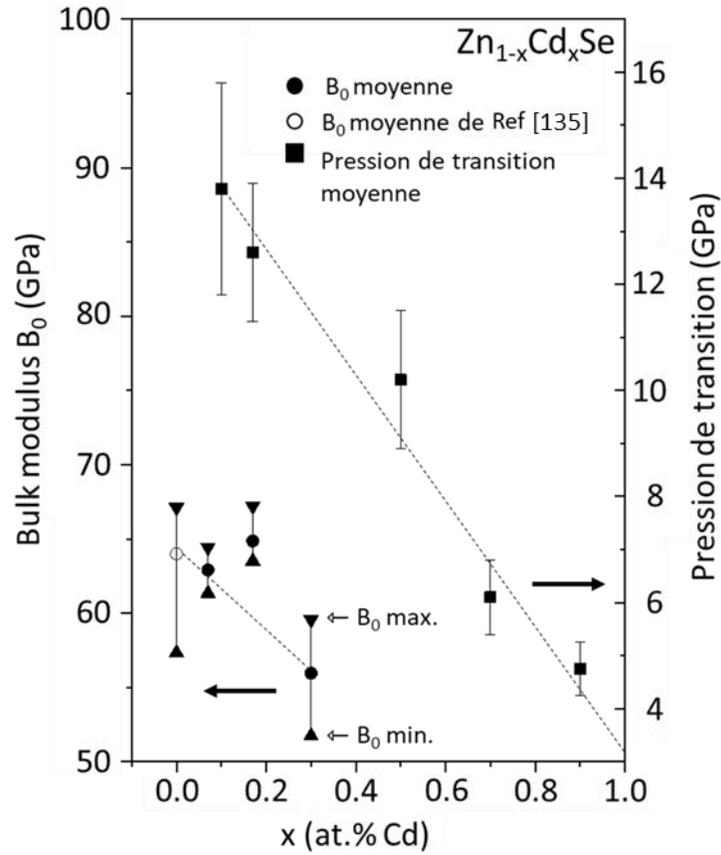


**Fig. IV-5 :** Diffractogrammes haute pression de  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$ . Sélection de diffractogrammes de rayons-X obtenus sous pression croissante (régime upstroke,  $\uparrow$ ) avec  $\text{Zn}_{0.83}\text{Cd}_{0.17}\text{Se}$  préparé sous forme de poudre en utilisant la radiation synchrotron, de part et d'autre de la transition structurale zincblende  $\rightarrow$  rock-salt. Les diffractogrammes en question couvrent successivement la phase zincblende (ZB) pure, l'émergence de la phase rock-salt (RS), la disparition de la phase zincblende et la phase rock-salt pure. Le diffractogramme final obtenu à pression (quasiment ambiante) au terme de la décroissance en pression (régime downstroke,  $\downarrow$ ) dans la phase zincblende est ajouté (spectre bas), pour référence. Les cercles et étoiles identifient des raies de diffraction dues à l'or utilisé pour la calibration en pression et au Néon utilisé comme milieu transmetteur de pression, respectivement.



**Fig. IV-6 :** Dépendance en pression des paramètres de réseau de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . (a)  $Zn_{0.925}Cd_{0.075}Se$ . (b)  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ . (c)  $Zn_{0.63}Cd_{0.37}Se$ . (d)  $Zn_{0.34}Cd_{0.66}Se$ . (e)  $Zn_{0.12}Cd_{0.88}Se$ . Diverses structures cubiques (zincblende-ZB, rock-salt-RS) et hexagonales (Wurtzite-WU, Cinnabar-CI), correspondant à un seul (a) et deux (a, c) paramètres de réseau, respectivement, sont révélées dans les régimes upstroke ( $\uparrow$ , symboles évidés) et downstroke ( $\downarrow$ , symboles pleins).

Les data reportées en **Fig. IV-6** sont aussi exploitées en vue de tirer la dépendance en composition  $B_0(x)$  du module de compression à pression ambiante pour les cristaux mixtes  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  de structure zincblende, en incluant néanmoins  $Zn_{0.63}Cd_{0.37}Se$  qui apparaît être à caractère zincblende dominant (la structure wurtzite est seulement visible sous forme de traces dans ses diffractogrammes de rayons X).  $B_0(x)$  a été obtenu en ajustant la variation en pression du volume de la cellule unité ( $a^3$ ) à l'aide d'une équation d'état de type Murnaghan en maintenant constante (égale à 4) [134] la valeur de la dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ) du module de compression. La valeur correspondante pour le composé pur ZnSe (structure zincblende) en appliquant le même traitement aux données obtenues par Karzel *et al.* [135] est ajoutée, pour référence.



**Fig. IV-7:** Dépendance en composition de paramètres structuraux/mécaniques de Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se. Module de compression à pression ambiante relatif à Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se de structure à dominante zincblende ( $B_0$ , axe de gauche) et pression critique de transition de phase zincblende→rock-salt mesurée dans le régime upstroke (axe droit). Les valeurs moyennes de  $B_0$  (cercles) dérivées de nos mesures de diffraction X sous pression (symboles pleins, en référence à la Fig. IV-6) et en appliquant le même traitement aux données reportées pour ZnSe par Karzel *et al.* (symboles évidés) sont entachées d'une barre d'erreur fixées par les valeurs extrêmes de  $B_0$ , comme indiqué. La pression critique de transition de phase est identifiée comme la moyenne entre les pressions critiques correspondant à l'apparition de la phase rock-salt et la disparition de la phase zincblende dans le régime upstroke.

Les symboles montrés en Fig. IV-7 correspondent aux valeurs moyennes obtenues pour  $B_0(x)$  à différentes pressions à une composition donnée. Les limites supérieure et inférieure de la barre d'erreur associée à chaque estimation de  $B_0(x)$  correspondent aux valeurs maximale et minimale obtenues à travers l'ensemble des pressions étudiées pour la composition considérée, respectivement. Si l'on omet les barres d'erreur pour se focaliser sur les valeurs moyennes (symboles, Fig. IV-7), il apparaît que  $B_0$  passe par un maximum au voisinage du seuil de percolation de la liaison Cd-Se. Cela fait écho à la singularité prédite par calcul *ab initio* pour ce qui concerne la longueur de liaison [11]. Sans surprise, une telle singularité pour  $B_0$  n'est pas

reproduite dans les calculs *ab initio* basés sur l'approximation du cristal virtuel (ACV) réalisés par Ameri *et al.* [136] à partir de supercellules  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  ordonnées à 8 atomes ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ , plus les composés parents). Des mesures supplémentaires seraient nécessaires pour savoir dans quelle mesure la singularité en  $B_0(x)$  révélée par nos mesures est effectivement intrinsèque, *i.e.*, un effet lié à la statistique de la substitution (quasi) aléatoire dans  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , ou simplement fortuite, *i.e.*, le reflet d'une mesure erronée. A noter cependant que nous avons indépendamment observé le même type de singularité avec  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [126].

A ce stade il vaut la peine de mentionner que l'atteinte d'un maximum pour une propriété mécanique au passage du seuil de la liaison Cd-Se n'est pas intuitif. En effet la liaison Cd-Se est plus ionique que la liaison Zn-Se (d'environ 12%, Ref. [63]), et donc moins résistante du point de vue mécanique aux contraintes de cisaillement et compression qui résultent du contraste entre les propriétés physiques (longueur, rigidité) inhérent aux cristaux mixtes désordonnés. Cela transparait à l'échelle macroscopique au travers d'un module de compression plus faible pour CdSe que pour ZnSe (d'environ 19%, d'après les calculs *ab initio* réalisés par Ameri *et al.* [136] sur ces deux composés pris sous leur forme zincblende), et également à l'échelle microscopique, sur la base de notre estimation de la constante de force effective de la liaison chimique (plus faible pour Cd-Se que pour Zn-Se, d'environ 7%), obtenue comme le produit de la fréquence Raman (du mode TO-mécanique) au carré par la masse effective de la liaison chimique. Dans ces conditions, on devrait être en droit d'attendre un affaiblissement du réseau  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  au passage du seuil de percolation de la liaison Cd-Se, et non pas un renforcement.

Au terme des mesures de diffraction de rayons X réalisés sous pression avec  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , on peut retenir que la limite pour l'étude Raman envisagée sous pression de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ , correspondant à la transition de phase zincblende→rock-salt (avec changement de coordination de quatre→six), est ~12 GPa. En outre, il est remarquable qu'à cette composition (17 at. % Cd) le module de compression  $B_0(x)$  à pression ambiante passe par un maximum. Cela offre un aperçu à l'échelle macroscopique des propriétés mécaniques du système étudié, en préambule à celui qui sera obtenu à l'échelle microscopique/mésoscopique au travers de l'étude à suivre du même système par diffusion Raman sous pression.

### IV.3.C Diffusion Raman sous pression

En insérant un petit monocristal de structure zincblende à faces parallèles orientées (110) – idéalement obtenues par clivage – à l’intérieur d’une enclume diamant, il devient possible, en principe, d’étudier sous pression la totalité des modes de vibration optiques existant au voisinage du centre  $\Gamma$  ( $q \sim 0$ ) de la zone de Brillouin, comme détaillé ci-dessous.

Une sélection de spectres Raman pris en rétrodiffusion (opérant schématiquement en réflexion) et par diffusion en-avant (opérant schématiquement en transmission) au même point (sensiblement) sur/à travers un monocristal de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  à faces parallèles orientées (110) obtenues par clivage, inséré au sein d’une enclume diamant, à pressions basse ( $\sim 0$  GPa), intermédiaire ( $\sim 5$  GPa) et maximum ( $\sim 9$  GPa) est montrée en **Fig. IV-8** (panneaux supérieurs). Un plus large éventail de spectres Raman sous pression obtenus avec la raie laser 514.5 nm en utilisant le même échantillon monocristallin à la fois en rétrodiffusion Raman et par diffusion Raman en-avant, et à la fois dans les régimes upstroke et downstroke sont montrés en **Fig. IV-9a**. Une série correspondante de spectres Raman sous pression enregistrés par M.N. Rao et R. Rao (Bhabha Atomic Research Center, Mumbai, India) en rétrodiffusion avec le même échantillon mais préparé sous forme de poudre et en utilisant une autre raie laser verte, i.e., 532.0 nm, est reportée en **Fig. IV-9b**, pour comparaison.

Dans ce qui suit notre attention se porte principalement sur les spectres Raman acquis à partir du monocristal, qui sont plus riches d’information que ceux obtenus à l’aide de la poudre. En effet, la géométrie de diffusion considérée avec le monocristal, correspondant à une incidence/détection (quasi) normale sur/à travers des faces orientées (110) d’un cristal zincblende, donne lieu à une diffusion Raman permise par les modes transverse optique, accessibles à la fois dans ses régimes TO-mécanique-pur (abrégé TO ci-après) et phonon-polariton (PP, à caractère mixte mécanique-électrique) sous réserve dans ce dernier cas que l’angle de diffusion soit minimal. En principe les modes LO sont interdits en incidence/détection normale sur les faces (110) d’un cristal zincblende [37]. Cependant, les modes LO sont fortement activés du fait de la réflexion multiple du faisceau laser incident entre les faces parallèles du cristal [37]. La réflexion multiple est aussi responsable de la co-émergence des modes TO et PP dans les spectres Raman pris en-avant. En substance, lors de son trajet vers la face avant du cristal (côté détecteur) le laser produit le signal Raman (en-avant) de type PP, qui se superpose au signal Raman (de rétrodiffusion) de type TO

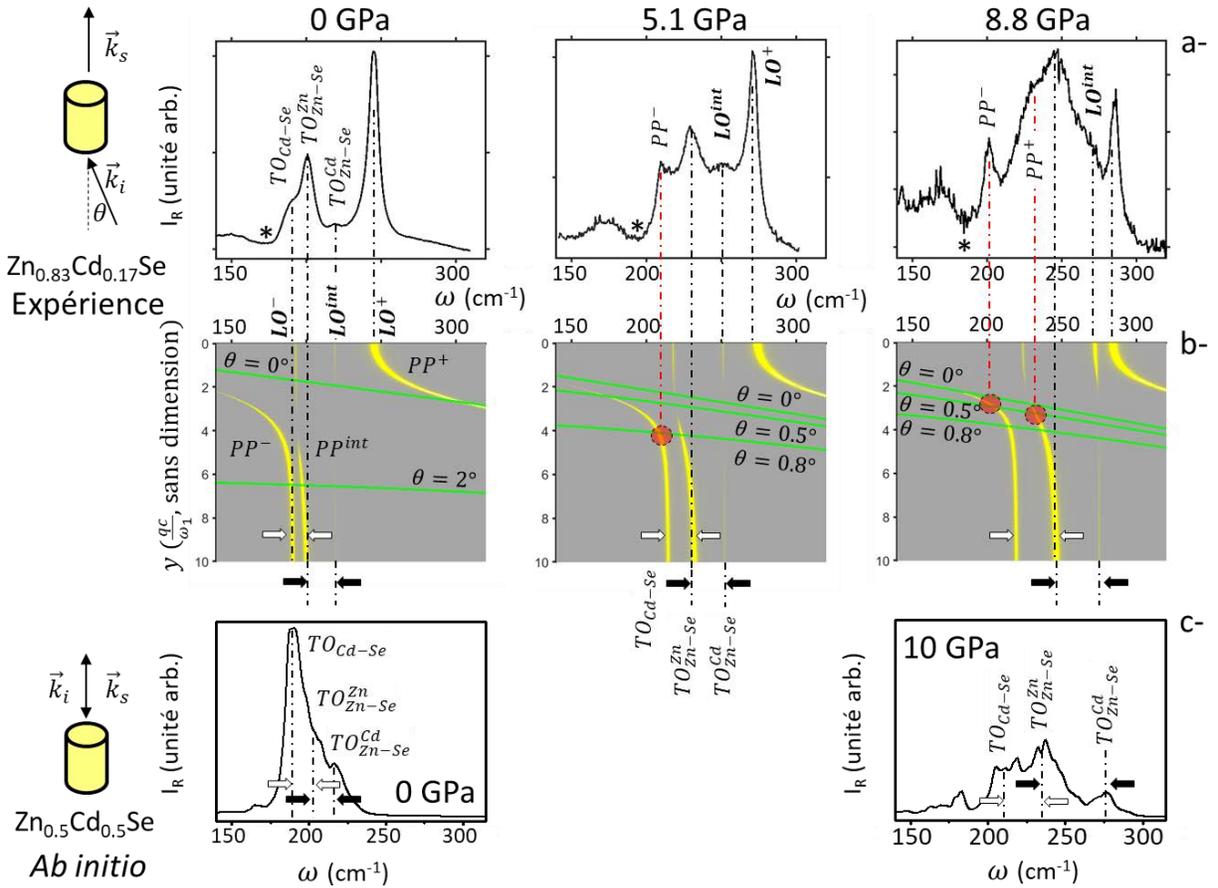
produit par le faisceau laser lors de son trajet retour vers la face arrière du cristal après réflexion sur la face avant. En bref, sous réserve que l'angle de diffusion soit minimal pour une excitation laser donnée, les modes TO, PP et LO sont susceptibles d'être collectivement activés dans un spectre Raman pris en avant, offrant « d'un seul coup » un panorama complet de tous les modes optiques. En revanche les spectres sur poudre sont dépourvus des modes PP du fait de l'absence d'orientation cristalline ; seuls les modes TO et LO sont accessibles.

De façon générale, les modes optiques ci-dessus sont liés entre eux : les modes TO et LO correspondent aux limites asymptotiques de la dispersion “ $\omega$  vs.  $q$ ” des modes PP's loin du centre  $\Gamma$  ( $q=0$ ) de la zone de Brillouin, et au tout-proche voisinage de  $\Gamma$ , respectivement [10,34,37]. La dispersion des modes PP (courbes) ainsi que leur intensité Raman (épaisseur des courbes) calculées pour  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  en utilisant la forme générique de la section efficace Raman donnée au **Chap. 2** sont montrées en **Fig. IV-8b** - voir détail ci-dessous.

Notre intérêt se porte principalement sur la dépendance en pression du doublet  $TO_{Zn-Se}^{Zn} - TO_{Zn-Se}^{Cd}$ , où l'indice renseigne sur la vibration de la liaison chimique tandis que l'exposant indique l'environnement local. Ce focus sur les modes TO est justifié par le fait que, comme nous l'avons déjà dit, les modes TO étant à caractère non polaire (purement mécanique), ils se couplent difficilement entre eux et donc préservent toute la richesse du comportement vibrationnel d'un système complexe tel qu'un cristal mixte. Cependant, une étude directe des modes TO (mécaniques) sous pression par diffusion Raman, comme a été fait pour  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [21], est interdite dans le cas présent du fait que le triplet-TO de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  soit si compact, à tel point que ce système a longtemps été considéré comme un système représentatif du comportement ultime à mode Raman/infrarouge unique (2-liaison  $\rightarrow$  1-phonon, cf. **Chap. 2**) dans la classification traditionnelle des cristaux mixtes de structure zincblende [103]. En outre le mode  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$  est difficilement observable dans les spectres Raman, du fait d'un partage de la force d'oscillateur Zn-Se entre les deux sous-modes TO de type Zn-Se à son désavantage à 17 at.% Cd (cf. **Chap. 2**). Enfin, le signal TO est partiellement écranté sur sa partie haute fréquence, sensible pour notre étude, du fait de la forte émergence du signal LO.

Au vu de ces inconvénients liés aux modes TO dans le cas de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , nous nous trouvons forcés de passer par les modes polaires PP (comme dans le cas de  $ZnSe_{1-x}S_x$  [23]) et LO, avec cette difficulté alors que ces modes se couplent via leurs champ électrique macroscopique transverse  $\vec{E}_T(q)$  et longitudinal  $\vec{E}_L$ , respectivement. Du fait de ce couplage médié par  $\vec{E}_{T,L}$ , un mode polaire

donné ne peut se voir attribué ni une liaison chimique particulière ni un environnement particulier. Aussi, dans ce qui suit, ces modes sont simplement libellés  $\{PP^-, PP^{int}, PP^+\}$  et  $\{LO^-, LO^{int}, LO^+\}$  par ordre croissant des fréquences (basse, intermédiaire, haute). De façon générale, les couplages via  $\vec{E}_T(q)$  et  $\vec{E}_L$  réalisent un transfert de la force d'oscillateur disponible vers les basses et hautes, fréquences, respectivement. De ce fait, ils se trouvent naturellement indiqués pour étudier les composantes basse (Cd-Se) et haute (Zn-Se) fréquence du triplet-TO compact de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , respectivement.



**Fig. IV-8:** Spectres Raman haute-pression de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . (a) Sélection de spectres Raman en-avant obtenus entre pression ambiante et 10 GPa avec  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ . (b) Lignes de scan Raman correspondantes (obliques) superposées sur les courbes de dispersion phonon-polaritons pertinentes (courbes) indiquant en outre les intensités Raman (épaisseur des courbes). (c) Spectres Raman TO (purement mécaniques) obtenus par calculs *ab initio* menés sur des supercellules  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$  de grande taille (216-atomes) de structure cubique entre pression ambiante et 10 GPa. Des flèches appariées indiquent les variations d'écartement entre le singlet Cd-Se et le doublet Zn-Se (évidées) et au sein du doublet (pleines) en fonction de la pression.

## C.1 Modes phonon-polaritons

- Résultats expérimentaux

Au voisinage de la pression ambiante, la situation est la suivante : les modes  $\{TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}\}$  de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  émergent à  $\{\sim 190, \sim 200 \text{ and } \sim 220\} \text{ cm}^{-1}$ , avec leurs répliques LO à  $\{\sim 190, \sim 220 \text{ and } \sim 245\} \text{ cm}^{-1}$ .

De façon générale, sous pression, la dispersion PP est décalée vers la droite dans la **Fig. IV-8** (c'est-à-dire horizontalement) du fait de l'accroissement des fréquences des modes TO asymptotiques (loin de  $\Gamma$ ) et LO (au voisinage de  $\Gamma$ ), qui résulte du renforcement de la constante de force effective de la liaison chimique sondée par diffusion Raman. Quant aux « lignes de scan Raman » elles sont décalées vers le haut sous pression dans la **Fig. IV-8** (c'est-à-dire verticalement) du fait de la réduction de la dispersion  $n(\omega)$  au voisinage de la radiation laser utilisée (**Fig. IV-2**). Les « lignes de scan Raman » obtenues sous pression en géométrie de diffusion Raman en avant parfaite ( $\theta = 0^\circ$ ) sont indiquées en **Fig. IV-8**, pour référence. Quel que soit le signal Raman PP détecté, les valeurs de  $\theta$  correspondantes sont dans la plage  $0.5 - 0.8^\circ$ . Ces valeurs sont proches de la valeur minimale accessible expérimentalement, i.e.,  $\bar{\theta}_{min} \sim 0.15^\circ$ .

A faible pression, les modes PP ne sont pas visibles car, dès qu'ils s'écartent de leurs modes TO natifs, ils interfèrent de façon destructive avec un continuum impliquant deux phonons transverses acoustiques ( $2 \times TA$ ) de bord de la zone de Brillouin qui émergent au voisinage basse fréquences des modes TO – comme indépendamment observé avec  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [21] et  $ZnSe_{1-x}S_x$  [23]. En fait, les modes TO natifs des modes PP sont déjà corrompus par cette interférence à pression ambiante, démontrée par les règles de sélection Raman imparfaites réalisées sur  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  (cf. **Chap. 2**). La distorsion TO du fait de l'interférence avec le continuum  $2 \times TA$  constitue un trait commun aux cristaux mixtes à base de ZnSe. Dans le cas de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ , l'interférence n'apparaît qu'au travers d'une légère subsidence de la ligne de base du spectre Raman sur la queue basse fréquence du signal TO (marquée par une étoile en **Fig. IV-8**). Dans certains cas, la subsidence peut se développer en une véritable antirésonance séparant le mode TO de la bande  $2 \times TA$ , qui émerge alors fortement dans les spectres Raman, comme indépendamment observé avec  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [21] et  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  [137].

Sous pression, les modes TA de bord de zone glissent vers les basses fréquences – la tendance est aggravée pour le continuum – à l'inverse des modes optiques de centre de zone [138].

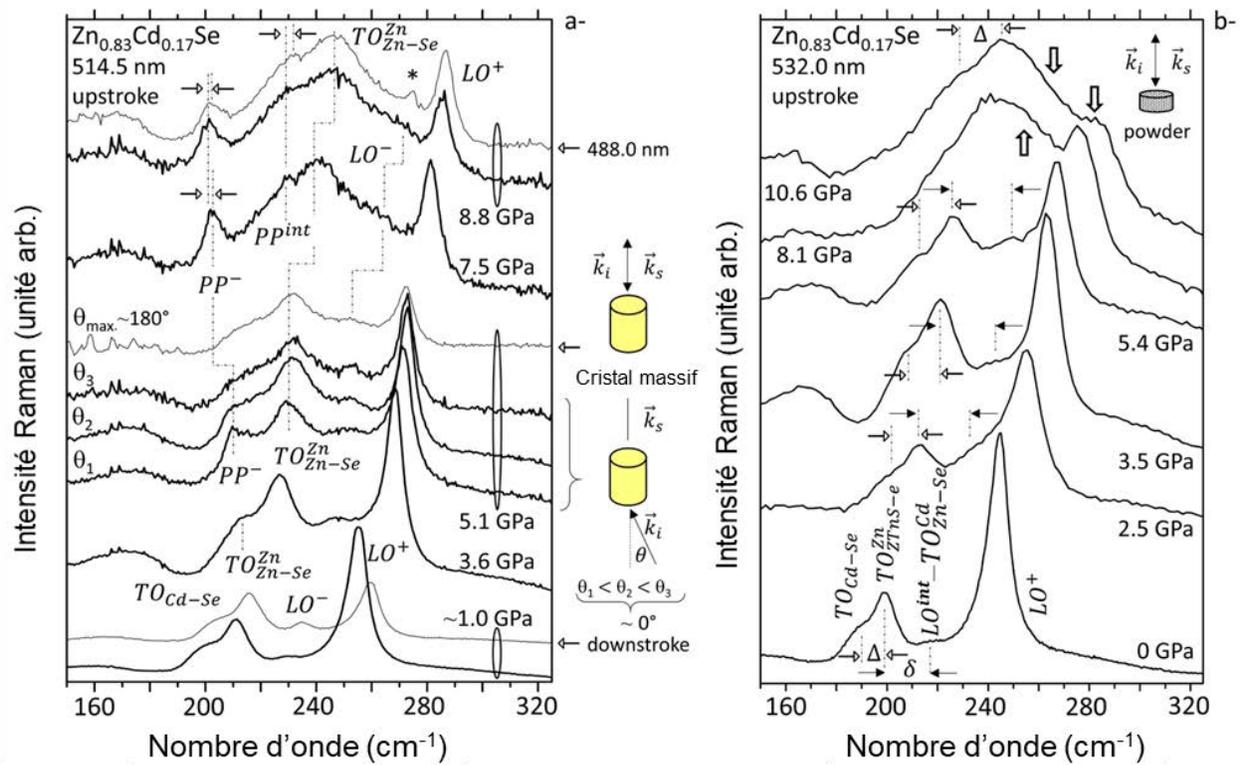
Cela ouvre un « canal » pour la détection des modes PP à angle de diffusion minimal. De fait, divers PP deviennent détectables à pression intermédiaire ( $\sim 5$  GPa) et à haute pression ( $\sim 9$  GPa).

A Pression intermédiaire ( $\sim 5$  GPa), la dispersion PP est sondée à l'approche de la zone critique de son goulet d'étranglement, correspondant à  $\theta \sim 0.7^\circ$ . Les modes  $TO_{Cd-se}$  et  $TO_{Zn-se}^{zn}$  natifs des modes  $PP^-$  et  $PP^{int}$  sont encore proches en fréquence si bien que le transfert de force d'oscillateur  $PP^{int} \rightarrow PP^-$  médié par leur champ électrique macroscopique transverse  $\vec{E}_T(q)$  est massif. De là résulte l'émergence du mode  $PP^-$ , apparaissant fort et clair au détriment du mode  $PP^{int}$ , qui demeure absent.

A pression maximale ( $\sim 9$  GPa), la « ligne de scan Raman », correspondant maintenant à  $\theta \sim 0.5^\circ$ , sonde la dispersion PP au plus près du goulet d'étranglement où  $PP^-$ , toujours distinct et bien résolu, commence à s'évanouir au loin de son mode  $TO_{Cd-se}$  natif (de plus de  $\sim 20$   $\text{cm}^{-1}$ ). Remarquablement,  $PP^{int}$  apparaît dès lors sous la forme d'un épaulement prononcé bien que faible repoussé loin de son mode  $TO_{Zn-se}^{zn}$  natif (d'environ  $\sim 15$   $\text{cm}^{-1}$ ). Cela ne peut s'expliquer que si le mode natif  $TO_{Cd-se}$  de  $PP^-$  s'écarte du mode natif  $TO_{Zn-se}^{zn}$  de  $PP^{int}$  sous pression. Dans ce cas le couplage médié par  $\vec{E}_T(q)$  entre  $PP^-$  et  $PP^{int}$  est partiellement relaxé, avec comme conséquence que  $PP^{int}$  retient suffisamment de force d'oscillateur pour apparaître sous la forme d'un mode distinct dans les spectres Raman.

Nous avons pris soin de vérifier que le mode  $PP^-$  visible à 5 GPa disparaît progressivement jusqu'à extinction totale dès que l'angle de diffusion Raman croît – ce qui est obtenu en écartant le faisceau laser de l'incidence normale sur la face arrière du cristal (**Fig. IV-9a**). De la même manière, à 9 GPa, à la fois les modes  $PP^-$  et  $PP^{int}$  montrent un retrait vers leurs modes TO natifs en changeant la raie laser d'excitation du vert (514.5 nm) au bleu (488.0 nm) à incidence externe fixe de la raie laser sur la face arrière du cristal (**Fig. IV-9a**). Pris ensemble, ces comportements attestent la nature PP des signaux Raman étudiés. En effet, du fait de leur dépendance à une valeur de  $q$  finie, les modes PP sont fortement sensibles à la fois à la raie laser utilisée (à travers la dispersion de l'indice de réfraction mise en jeu) et à la géométrie de diffusion (qui gouverne directement l'angle de diffusion  $\theta$ ), pour ce qui concerne à la fois leur fréquence et leur intensité Raman (au contraire des modes TO et LO, « robustes » de ce point de vue, qui émergent avec les mêmes fréquences quelle que soit le montage expérimental utilisé).

Retenons à ce stade que l'accroissement de la diversité des modes PP ne peut s'expliquer que si le mode natif  $TO_{Cd-Se}$  de  $PP^-$  s'écarte du mode natif  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  de  $PP^{int}$  sous pression – comme représenté schématiquement au moyen de flèches doubles antagonistes évidées en **Fig. IV-8**.



**Fig. IV-9 :** Etude Raman sous pression de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$ . (a) Sélection de spectres Raman en-avant et en-arrière de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  sous pression pris (quasiment) au même point de l'échantillon dans le régime upstroke en utilisant la raie laser verte (514.5 nm) à incidence/détection (quasi) normale sur/au-travers de faces cristallines orientées (110) obtenues par clivage d'un monocristal. Divers spectres sont pris en s'écartant légèrement de la géométrie de diffusion-en avant (quasi) parfaite, jusqu'à angle de diffusion maximum (diffusion-en-arrière), comme indiqué schématiquement. A haute pression les spectres Raman-en-avant enregistrés au même point de l'échantillon avec les raies lasers 488.0 nm et 514.5 nm sont juxtaposés, pour comparaison. Le spectre Raman enregistré au terme du régime downstroke (spectre bas) est ajouté, pour référence. (b) Sélection de spectres Raman-en-arrière haute pression enregistré avec  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  préparé sous forme de poudre en utilisant la raie laser 532.0 nm. Les écartements entre les deux sous-modes formant le doublet de percolation Zn-Se TO ( $\delta$ ) et entre le singlet Zn-Se et le doublet Zn-Se ( $\Delta$ ) sont accentués (flèches apariées horizontales), ainsi que des jeux remarquables d'intensités (flèches verticales).

- **Modélisation des formes de raies Raman sous pression**

Ces résultats ont été obtenus sur la base de simulations sous pression des modes phonon-polaritons de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  réalisées en utilisant la forme multi-oscillateur {trois dans ce cas:

Cd-Se, (Zn-Se)<sup>Zn</sup>, (Zn-Se)<sup>Cd</sup>} générique (TO, LO, PP) de la section efficace Raman donnée en Ref. [103], originellement établie en Ref. [36]. Simplement, le terme de résonance, i.e.,  $Im\{-[\varepsilon_r(\omega, x) - q^2 c^2 / \omega^2]^{-1}\}$  dans lequel  $\omega = \omega_i - \omega_s$  désigne l'énergie transférée au cours de la diffusion Raman, change selon la valeur de  $q$  mise en jeu [14] :  $q \rightarrow \infty$  pour les modes TO (mécaniques),  $q$  est fini pour les modes PP et  $q=0$  pour les modes LO. En principe la dépendance en pression du terme de résonance advient, d'une part, à travers  $\varepsilon_r(\omega, x)$  qui gouverne l'ensemble du comportement phonon du cristal étudié, et d'autre part, à travers  $q$  qui dépend de la géométrie de diffusion utilisée. Pour une géométrie externe au cristal donnée, la valeur de  $q$  est en outre dépendante de la dispersion  $n(\omega)$  de l'indice de réfraction du cristal au voisinage de la fréquence de la radiation laser utilisée. En fait, la dépendance en pression de  $n(\omega)$  n'a d'importance que pour les modes PP (caractérisés par une valeur finie de  $q$ ), alors que la dépendance en pression de  $\varepsilon_r(\omega, x)$  est décisive pour l'ensemble des modes (TO, LO, PP). Les coefficients de Faust-Henry  $C_{F-H}$  des liaisons Cd-Se et Zn-Se – qui représentent les efficacités Raman relatives des modes non-polaires (TO) et des modes polaires (LO, PP) – constituent des paramètres d'entrée supplémentaires qui interviennent dans le pré-facteur du terme de résonance de la section efficace Raman. Ces coefficients varient linéairement avec la fraction de liaisons correspondante dans le cristal mixte, i.e., comme  $\{x, (1-x)^3 + 2x(1-x)^2, x^2(1-x)\}$  pour le cristal mixte Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se à trois modes {Cd-Se, (Zn-Se)<sup>Zn</sup>, (Zn-Se)<sup>Cd</sup>} considéré ici (avec  $x=0.17$ ).

Les coefficients  $C_{F-H}$  parents des composés parents ZnSe et CdSe à pression ambiante ont été donnés au **Chap. 2**. Comme ces coefficients n'interviennent pas dans le terme de résonance lui-même, ils jouent un rôle relativement marginal dans nos calculs, si bien que nous considérons que leurs valeurs restent inchangées sous pression, en première approximation. La construction de la dépendance en pression de la dispersion  $n(\omega)$  de l'indice de réfraction du cristal mixte a été discutée en détail dans la section consacrée aux méthodes, et nous n'y revenons pas. L'ingrédient principal du terme de résonance de la section efficace Raman est la fonction diélectrique relative  $\varepsilon_r(\omega, x)$  du cristal Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se, dont la dépendance en pression est discutée en détail ci-dessous.

Comme Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se apparaît être de type « ouvert » sous pression – en cela que les trois modes TO {Cd-Se, (Zn-Se)<sup>Zn</sup>, (Zn-Se)<sup>Cd</sup>} s'écartent sous pression (cf. ci-dessus et **Fig. IV-1**) – il n'y a pas lieu de considérer quelque couplage que ce soit entre ces modes qui peuvent donc aussi bien être tenus pour indépendants en première approximation. Dans ce cas,  $\varepsilon_r(\omega, x)$  prend la forme classique

$$(IV.1) \quad \varepsilon_r(\omega, x) = \varepsilon_\infty(x) + \sum_{p=1}^3 x_p \cdot S_{0,p} \cdot \frac{\omega_{T,p}^2}{\omega_{T,p}^2(x) - \omega^2 - j\gamma_p \omega}$$

comprenant un « background » électronique  $\varepsilon_\infty(x)$  – représentant la valeur asymptotique de la fonction diélectrique bien au-delà de la résonance phonon – qui varie linéairement entre les valeurs  $\varepsilon_{\infty,p}$  des composés parents selon la composition  $x$ , accompagné de fonctions lorentziennes représentant les trois oscillateurs TO. Dans l'Eq. (IV.1),  $x_p$ ,  $\gamma_p$ ,  $\omega_{T,p}(x)$  et  $S_{0,p}$  désignent la fraction de l'oscillateur  $p$  (avec  $p=1$  pour CdSe et 2,3 pour ZnSe) dans  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  (donnée ci-avant), l'amortissement phonon de l'oscillateur  $p$  (qui apparaît via l'incorporation d'une force de frottement de type Newtonien dans l'écriture de l'équation du mouvement) – correspondant en pratique à la largeur à mi-hauteur du pic Raman de type  $p$ , la fréquence Raman du mode TO associé à l'oscillateur  $p$  dans le spectre Raman du cristal mixte, et la force d'oscillateur relative au composé parent de type  $p$ , respectivement. En fait,  $S_{0,p}$  est donné par  $\varepsilon_{\infty,p} \cdot \Omega_p^2 / \omega_{T,p}^2$  où  $\Omega_p^2 = \omega_{L,p}^2 - \omega_{T,p}^2$  se rapporte au « splitting » TO-LO du composé parent de type  $p$ . Dans toutes les simulations à suivre,  $\gamma_p$  est pris minimal ( $1 \text{ cm}^{-1}$ ), pour une meilleure résolution de pics voisins.

Pour ce qui concerne la dépendance en pression de  $\varepsilon_\infty(x)$ , nous faisons l'hypothèse que le léger écart à la linéarité (phénomène de « bowing », caractérisé par le paramètre  $b=-1.55$ ), mis en évidence à pression ambiante par Bouamama *et al.* [139] à partir de calculs *ab initio*, perdure tel quel à haute pression. Simplement, la valeur de référence de  $\varepsilon_\infty$  que nous considérons à pression ambiante pour ZnSe est celle mesurée par ellipsométrie par Suzuki and Adachi [41]. Cette valeur ne montre pas de dépendance en pression significative au travers du domaine de pression étudié (0 – 10 GPa) dans les calculs *ab initio* reportés par Asad and Afaq [140] (pas de dépendance en pression) et par Khenata *et al.* [128] (la variation est inférieure à 2%). Nous faisons l'hypothèse d'un comportement identique (invariant en pression) pour CdSe pris dans la structure zincblende – pour laquelle il ne semble pas exister de données correspondantes dans la littérature.

La dépendance en pression de la force d'oscillateur  $S_{0,p}$  attribuable au composé pur ZnSe est bien documentée. Les évolutions sous pression ( $P$ ) des fréquences Raman TO et LO relatives à ZnSe ont été étudiées en détail par Greene *et al.* [123] entre la pression ambiante et 10 GPa, reportant une dépendance générique de la forme  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P - \beta P^2$  avec  $(\alpha, \beta) = (5.50, 0.0497)$  et  $(4.79, 0.137)$ , respectivement. Les dépendances en pression résultantes pour  $\varepsilon_\infty$  (cf. ci-dessus) et  $\omega(P)$  dans le cas de ZnSe produisent une réduction quasi linéaire de la force

d'oscillateur associée, jusqu'à ce que la valeur finale à 10 GPa n'atteigne plus que ~64% de la valeur originelle (à pression ambiante).

Il n'y a pas de loi  $\omega(P)$  similaire établie pour CdSe, parce que ce composé ne cristallise pas sous forme massive dans la structure zincblende à pression ambiante. La structure zincblende est réservée à des films minces déposés sur un substrat de même structure, qui ne se prêtent pas (facilement) à la réalisation de mesures optiques sous pression. Cependant, Alivisatos *et al.* [141] ont pu mesurer une dépendance linéaire de la fréquence Raman LO de clusters CdSe de structure zincblende (35-55 Å de diamètre) – avérée par diffraction de rayons X – jusqu'à 5 GPa. A pression ambiante, les diffractogrammes de rayons X relatifs à ces clusters indiquent un paramètre de réseau ( $6.05 \pm 0.6$  Å) identique à celui du cristal massif (6.052 Å – Ref. [142]). Aussi, en suivant ces auteurs, nous considérons que la loi de dépendance linéaire est valable pour le cristal pur CdSe de structure zincblende, en première approximation. En faisant en outre l'hypothèse que la tendance linéaire est extrapolable jusqu'à 10 GPa, l'accroissement de la fréquence Raman LO entre pression ambiante et 10 GPa est estimé à  $43 \text{ cm}^{-1}$ . Une dépendance similaire n'est pas disponible pour le mode TO dans la littérature. Cependant, les calculs *ab initio* existant révèlent que le « splitting » TO – LO de CdSe au centre  $\Gamma$  de la zone de Brillouin est sensiblement identique dans les structures zincblende et wurtzite [91]. Il faut tenir compte néanmoins du fait que le « splitting » TO – LO se trouve brouillé par la diversité accrue des modes optiques dans la structure wurtzite. Cela est dû à l'abaissement de la symétrie cristalline lorsque l'on passe de la structure zincblende (cubique/isotrope) à la structure wurtzite (hexagonale/uniaxiale), qui revient à dupliquer les modes TO et LO dans leurs variantes dites  $A_1$  and  $E_1$  – correspondant à des vibrations atomiques le long et perpendiculairement à l'axe singulier du cristal, respectivement. En dépit du « brouillage », il est bien permis d'imaginer avoir recours au cristal de structure wurtzite en vue d'avoir une idée de la dépendance en pression du « splitting » TO – LO. Cependant une telle approche n'est pas applicable du fait que le cristal CdSe de structure wurtzite n'est pas documenté de ce point de vue dans la littérature. A ce stade, on peut se sentir bloqué, hormis si l'on procède par analogie avec un autre cristal.

CdS est un candidat naturel pour cela du fait de sa grande proximité avec CdSe pour ce qui concerne non seulement les propriétés vibrationnelles (les dispersions phonons de CdSe et CdS sont fort semblables, à la fois dans les structures zincblende et wurtzite) mais aussi les propriétés élastiques et électroniques [98,143,144]. En outre CdSe et CdS « prennent le même chemin »

remarquable, via la structure zincblende transitoire (cubique, coordination 4), pour transiter de la structure wurtzite (hexagonale, coordination 4) vers la structure rock-salt (cubique, coordination 6) sous pression [145]. De plus, le domaine de pression sur lequel s'étend le processus de transition de phase en 2-étapes ci-dessus est sensiblement le même pour les deux systèmes [146] (1.5–3 GPa). Pour revenir à la question qui nous occupe, des calculs récents réalisés sur CdS de structure wurtzite dans le cadre d'un modèle-à-coquille indiquent une réduction quasi linéaire du « splitting » TO – LO sous pression croissante jusqu'à 5 GPa [147], *i.e.*, de ~37.5%.

Nous faisons l'hypothèse que la bande TO – LO des cristaux CdSe de structure zincblende et wurtzite, large de ~20 cm<sup>-1</sup> à pression ambiante, se réduit au même taux sous pression jusqu'à atteindre ~8 cm<sup>-1</sup> à 10 GPa. Dans ce cas, la force d'oscillateur attribuable à 10 GPa au cristal pur CdSe de structure zincblende ne représente plus que ~30% de la valeur de référence à pression ambiante. Nous avons fait l'hypothèse enfin d'une décroissance linéaire en pression.

## C.2 Modes LO (et TO)

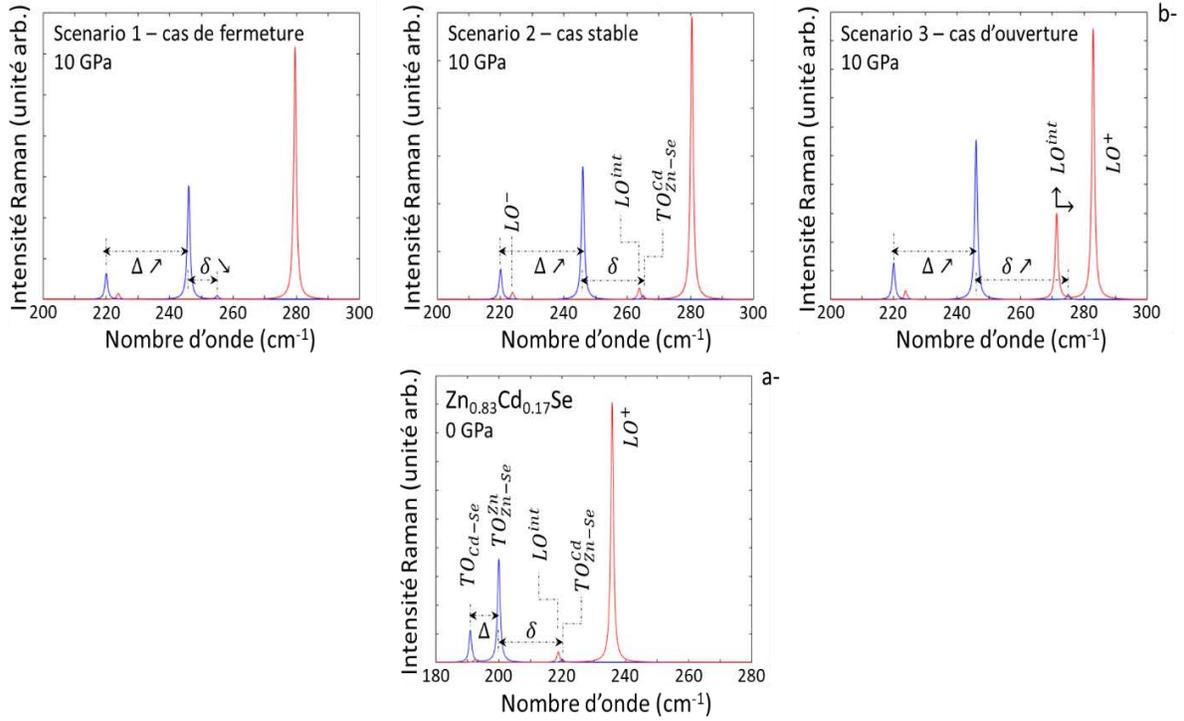
Un aperçu indirect sur le comportement en pression du mode TO supérieur/mineur du doublet Zn-Se, *i.e.*,  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$ , est obtenu au travers du mode  $LO^{int}$  qui lui est quasi dégénéré. A pression ambiante,  $LO^{int}$  émerge sous la forme d'une structure résiduelle qui se trouve légèrement décalé par rapport au centre de la bande  $TO_{Zn-Se}^{Zn} - LO^+$ , du côté TO (**Fig. IV-8a**). Sous pression, le mode  $LO^{int}$  dérive au loin de  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  vers  $LO^+$  et en même temps se renforce jusqu'à atteindre l'égalité d'intensité avec  $LO^+$  à 9 GPa, si l'on juge d'après les aires des pics Raman. Les effets combinés du décalage haute fréquence et du renforcement du mode  $LO^+$  sous pression semblent intrinsèques à  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  de structure zincblende puisqu'ils sont également visibles dans les spectres Raman LO enregistrés à basse température par Camachao *et al.* [148] à partir des films minces (~45 at.% Cd) désordonnés et partiellement ordonnés de structure zincblende. La combinaison de ces deux effets ne peut pas être fortuite, ce qui suggère une origine commune. Celle-ci est recherchée à travers un « test à l'aveugle » concernant la dépendance en pression du mode  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$  sous-jacent au mode  $LO^{int}$ , avec diverses options : le doublet se referme (scenario 1, écartement réduit de 10 cm<sup>-1</sup> entre pression ambiante et 9 GPa), reste stable (scenario 2, écartement maintenu à 20 cm<sup>-1</sup> à toute pression), ou s'élargit (scenario 3, écartement élargi de 10 cm<sup>-1</sup>) sous pression. Il n'est pas utile de spéculer sur la fréquence du mode  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  qui reste

parfaitement observable à toute pression, et cette fréquence constitue le paramètre d'entrée essentiel dans nos simulations, sur laquelle vient se caler la fréquence du mode  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$ , ajustable (cf. les divers scénarios énoncés ci-dessus). Les simulations ont été réalisées en utilisant la section efficace Raman générique donnée au **Chap. 1** sous sa forme LO.

Remarquablement, à la fois le décalage haute fréquence et le renforcement du mode  $LO^{int}$  sont correctement reproduits dans le cadre du scenario 3 (**Fig. IV-10**) tandis que les scenarios 1 et 2 ne réussissent à reproduire ni l'un l'autre des deux comportements (**Fig. IV-10**).

Pour être complet il nous faut discuter brièvement les spectres Raman à caractère TO et LO (dépourvus de phonon-polaritons) enregistrés à partir de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  en poudre (**Fig. IV-9b**). Un examen attentif des spectres Raman obtenus à certaines pressions correspondant à une bonne résolution du mode mineur  $TO_{Cd-Se}$  confirment par un examen direct des modes TOs (larges, faiblement résolus) qui sous-tendent les modes PPs, déduit de l'observation directe de ces derniers (se montrant forts et clairs), que le mode  $TO_{Cd-Se}$  s'éloigne de  $TO_{Zn-Se}^{Zn}$  à pression croissante ( $\Delta$  s'accroît, comme souligné par le doublet de flèches antagonistes évidées). Pour ce qui concerne le mode  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$ , un aperçu direct n'est pas possible du fait qu'il est écranté par le mode  $LO^{int}$  avec lequel il est quasi dégénéré. Cependant, précisément du fait de cette quasi dégénérescence,  $LO^{int}$  peut être "utilisé" comme un substitut avantageux à  $TO_{Zn-Se}^{Cd}$ . Comme déjà observé dans les spectres Raman pris en-avant (**Fig. IV-9a**),  $LO^{int}$  se rapproche du mode  $LO^+$  dominant sous pression ( $\delta$  augmente, comme indiqué par le doublet de flèches antagonistes pleines en **Fig. IV-9b** – la tendance reste visible jusqu'à 8.1 GPa), et, ce faisant, gagne en intensité (comme souligné par la flèche large/verticale à 8.1 GPa, **Fig. IV-9b**). La nature LO du mode discuté est attesté par son effondrement qui accompagne celui du mode  $LO^+$  de référence à pression maximale (10.6 GPa, cf. flèches verticales/larges – **Fig. IV-9b**).

En résumé, les spectres Raman en-avant sur monocristal (TO, LO, PP) et en-arrière sur poudre (TO,LO) produisent des tendances conformes pour ce qui concerne la dépendance en pression du triplet-TO compact  $\{TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}\}$  de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  sous pression.



**Fig. IV-10:** Spectres Raman (TO,LO) théoriques de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  en fonction de la pression. (a) Modélisation des spectres Raman(TO,LO) de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  à pression ambiante. (b) Mêmes spectres à 10 GPa selon que l'étendue ( $\delta$ ) du doublet  $TO_{Zn-Se}^{Zn} - TO_{Zn-Se}^{Cd}$  se trouve réduite (scenario 1), reste stable (scenario 2), ou augmente (scenario 3) sous pression. Les spectres sont calculés en utilisant la forme générique de la section efficace de diffusion Raman donnée au **Chap. 1**, en considérant un incrément/décément arbitraire de  $10\text{ cm}^{-1}$  pour  $\delta$  à 10 GPa, en conservant la même étendue  $\Delta$  ( $TO_{Cd-Se} - TO_{Zn-Se}^{Zn}$ ) dans les trois scenarios

### C.3 Conclusion – Mécanisme d'ouverture/fermeture du doublet de percolation sous pression

En résumé, les comportements des modes PP et LO (et TO) observés expérimentalement à partir des spectres Raman en-avant haute pression de  $Zn_{0.83}Cd_{0.17}Se$  révèlent que le triplet  $\{TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}\}$  s'écarte sous pression. Cela est vrai en particulier pour le doublet Zn-Se de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ , qui se comporte donc à l'inverse des doublets Zn-S de  $ZnSe_{1-x}S_x$  et Be-Se de  $Zn_{1-x}Be_xSe$ , se refermant sous pression. La tendance globale à l'écartement du triplet  $\{TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}\}$  de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  est indépendamment confirmée au moyen de calculs *ab initio* de spectres Raman réalisés par V.J.B. Torres (Université d'Aveiro, Portugal) portant sur une grande (216 atomes) supercellule  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$  désordonnée ( $\kappa \sim 0$ ) de structure zincblende (**Fig. IV-8c**).

Parmi les contrastes (v-viii) listés en introduction de ce chapitre, seul celui relatif à (vi)  $df_i^*/dlnV$  permet d'expliquer l'ouverture/fermeture du doublet Raman de percolation de la liaison courte selon le cristal mixte. Considérons, par exemple, le doublet Zn-Se qui fait la distinction entre les vibrations TO des liaisons Zn-Se dans les environnements homo (de type Zn-Se, mode bas) et hétéro (de type Cd-Se, mode haut). Sous pression, les liaisons Cd-Se « durcissent » plus vite ( $df_i^*/dlnV$  est grand) que les liaisons Zn-Se ( $df_i^*/dlnV$  est comparativement petit), avec impact concomitant sur les décalages Raman des modes TO de type Zn-Se, étant important pour le mode haut et relativement faible pour le mode bas, ce qui correspond à une ouverture du doublet Zn-Se sous pression. De la même façon le doublet Ga-P de  $GaAs_{1-x}P_x$  devrait également « s'ouvrir » sous pression, avec moins d'ampleur cependant du fait que le contraste entre les valeurs de  $df_i^*/dlnV$  relatives aux liaisons est moindre dans  $GaAs_{1-x}P_x$  que dans  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . La tendance à l'ouverture est effectivement observée dans le cas de  $GaAs_{1-x}P_x$ , comme le révèle un examen attentif des données *ab initio* existantes [21]. Les fermetures des doublets Be-Se de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  et Zn-S de  $ZnSe_{1-x}S_x$  peuvent être expliquées de la même façon, ce qui résout le point (i).

L'écart en fréquence entre les deux sous-modes du doublet-TO Be-Se de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  ( $x \leq 0.5$ ) reste quasi stable (à 10% près) à pression ambiante [82]. C'est la raison pour laquelle la fermeture du doublet Be-Se advient sensiblement à la même pression critique  $P_c$  quelle que soit la valeur de  $x$  considérée ( $x \leq 0.5$ , [21]). L'écart en fréquence entre les deux sous-modes du doublet-TO Zn-S de  $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$  [23] est environ le tiers de celui du doublet-TO Be-Se de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [21]; et en même temps la liaison Zn-S « durcit » plus lentement sous pression que la liaison Be-Se, d'environ un-tiers également (Fig. 1) [63]. De ce fait, les doublets Zn-S (petit écartement, durcissement lent) et Be-Se (grand écartement, durcissement rapide) se referment autour de la même pression critique  $P_c$ , tombant fortuitement au voisinage de  $P_{ZnSe}$  [22]. Cela permet de résoudre le point (iii).

#### IV.4 $Zn_{1-x}Be_xSe$

Au terme de l'étude Raman sous pression de  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  reportée ci-avant – mettant en évidence une ouverture du doublet de percolation sous pression, plusieurs points demeurent obscurs concernant la fermeture du doublet de percolation sous pression, à savoir (ii) l'extinction du sous-mode basse fréquence accompagnée d'un (iv) « gel phonon » au croisement du sous-mode

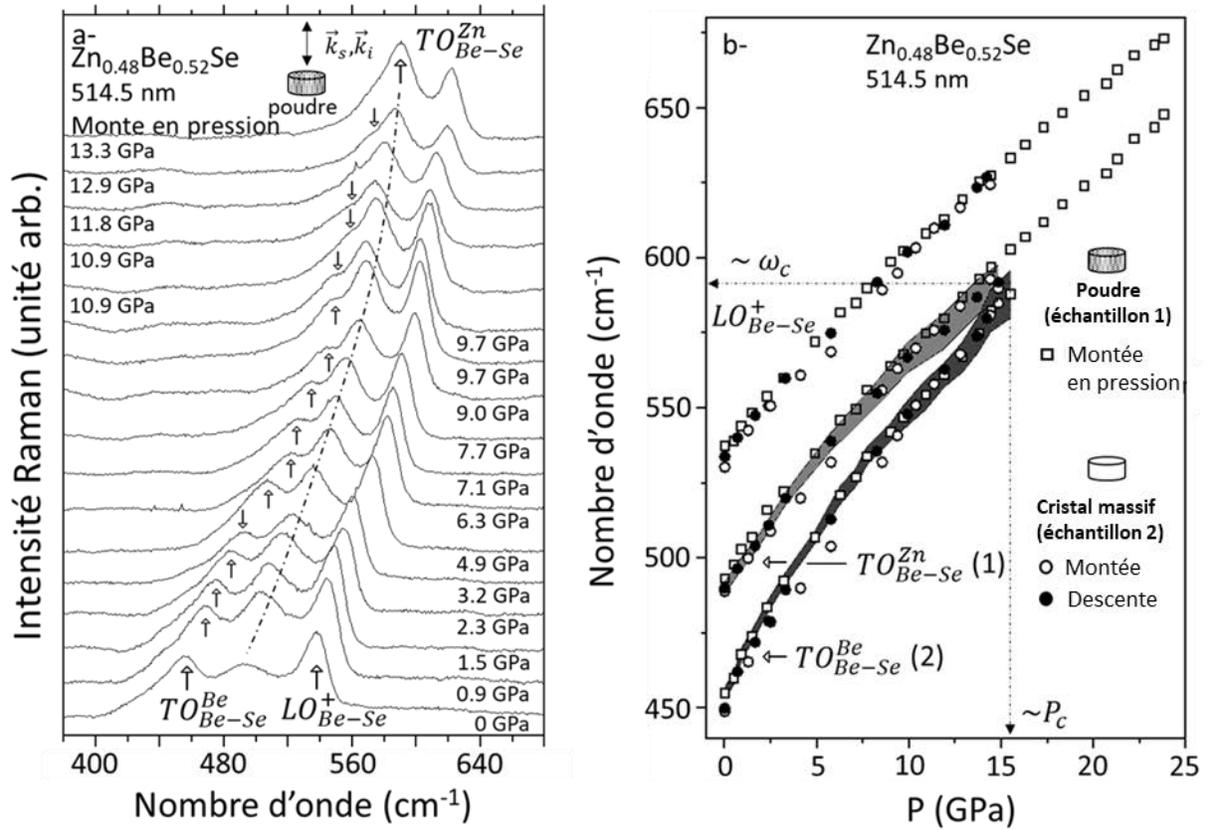
haute fréquence advenant à la résonance ( $\omega_c, P_c$ ). Une origine commune à l’extinction-Raman et au gel-phonon est recherchée ci-après en se focalisant sur le doublet Raman TO Be-Se de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  – pris comme étude de cas – dont l’évolution sous pression est bien documentée – [21]. Un aperçu supplémentaire, de référence, sur la fermeture du doublet Be-Se de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  est obtenu à  $\sim 50$ at.% Be. De façon générale,  $Zn_{1-x}Be_xSe$  est caractérisé par un contraste exceptionnellement grand entre les propriétés physiques de ses liaisons chimiques (longueur, masse réduite, rigidité), si bien que le doublet de percolation dû à sa liaison courte/légère/rigide Be-Se, est très bien résolu (avec un écartement grand de  $\sim 45$   $cm^{-1}$ ) et, en même temps très éloigné du signal Raman produit par la liaison longue/lourde/molle vibrant  $\sim 200$   $cm^{-1}$  plus bas. De plus, à composition intermédiaire ( $\sim 50$  at. %Be) les fractions des deux sous-oscillateurs Be-Se sont identiques – données par  $x^2$  et  $x \cdot (1 - x)$  dans l’ordre croissant des fréquences (reflétant une sensibilité des vibrations Be-Se à leur environnements-1D premiers voisins) – avec impact concomitant sur les intensités Raman des modes TO associés [110], sensiblement identiques. Ainsi,  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  constitue un système de choix pour l’étude expérimentale du comportement Raman du doublet Be-Se sous pression. Il y a en outre un intérêt théorique à focaliser l’étude à  $\sim 50$  at. %Be, comme détaillé au cours de la présentation du modèle ci-après.

Une série représentative de spectres Raman enregistrés par G. Pradhan et C. Narayana (Jawaharlal Nehru Center for Advanced Scientific Research – JNCASR, Bangalore, Inde) dans la gamme spectrale Be-Se de  $Zn_{0.48}Be_{0.52}Se$  préparé sous forme de poudre de pression ambiante jusqu’à 25 GPa – restant en-dessous de la pression critique de transition de phase zincblende→rock-salt correspondant à  $P_T \sim 35$  GPa [126] – est montrée dans la **Fig. IV-11a**. Le détail du comportement en fréquence (TO,LO) des deux sous-modes Raman Be-Se est montré en **Fig. IV-11b**, pour plus de clarté. L’assignement des divers pics Raman TO et LO est conforme à celui originellement réalisé en Ref. [21]. Une étude détaillée du comportement Raman sous pression de la liaison Zn-Se, non centrale à notre étude, a été réalisée en Ref. [149].

Des tendances expérimentales claires ressortent des **Figs. IV-11a** et **IV-11b**, déjà mentionnées en introduction de ce chapitre, et rappelées ici pour plus de clarté : (i) convergence progressive du mode bas vers le mode haut sous pression, (ii) accompagnée par un effondrement progressif jusqu’à extinction au croisement (à la résonance,  $\omega_c$ ), (iii) qui advient autour de la pression critique  $P_c \sim 15$  GPa, (iv) correspondant à un gel apparent de l’oscillateur basse fréquence tel qu’il a été mis en évidence à l’aide de calculs *ab initio* réalisés sur des modes d’impuretés

prototypes relatifs à la fois  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [21] and  $ZnSe_{1-x}S_x$  [23]. Apparemment, (iv) seul le mode haute fréquence reste visible au-delà de  $P_c$ ; le mode basse fréquence a disparu. Cependant, il n'est pas clair à ce stade si les deux modes coexistent sous forme dégénérée au-delà de  $P_c$  ou si seul l'un des modes survit et l'autre a été « tué » par la pression. Des résultats préliminaires obtenus en étudiant le comportement sous pression des modes PP de  $ZnSe_{1-x}S_x$  tendent à soutenir la deuxième option [23]. En effet, une simulation satisfaisante des formes de raies Raman PP relatives au doublet de percolation Zn-S sous pression n'a pu être réalisée qu'en prenant en compte une perte progressive de la force d'oscillateur liée au mode basse fréquence jusqu'à extinction totale à la résonance. Cependant, les modes PP ne constituent pas véritablement des marqueurs fiables vis-à-vis du problème posé en cela qu'à la fois les fréquences et les intensités des modes Raman PP s'avèrent extrêmement sensibles à l'angle de diffusion et à la raie laser d'excitation utilisée, au contraire des modes TO et LO.

Plus généralement, en dehors de la question centrale de la « survie/mort » du mode basse fréquence *post*  $P_c$ , ni l'origine de l'effondrement progressif du mode bas sous pression ni le mécanisme conduisant au croisement avec le mode haut à  $P_c$ , n'ont pu être expliqués jusqu'à présent. Ces questions « pendantes » sont abordées ci-après en se focalisant sur les modes TO et LO constituant des marqueurs bien plus robustes que les modes PP, en utilisant  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  comme étude de cas (correspondant à des modes TO et LO particulièrement bien résolus).



**Fig. IV-11** : Spectres/fréquences Raman (TO,LO) de  $\text{Zn}_{0.48}\text{Be}_{0.52}\text{Se}$  sous pression. (a) Sélection de spectres Raman-en-arrière enregistrés sous pression dans le régime upstroke avec  $\text{Zn}_{0.48}\text{Be}_{0.52}\text{Se}$  préparé sous forme de poudre en utilisant la raie laser 532.0 nm. Fréquences Raman TO et LO correspondantes (carrés évidés) et données indépendamment obtenues dans les régimes upstroke (symboles évidés) et downstroke (symboles pleins) en excitant un monocristal de  $\text{Zn}_{0.48}\text{Be}_{0.52}\text{Se}$  (cercles) avec la raie laser 514.5 nm. Le second jeu de données est entaché de barres d'erreur (régions ombrées) qui reflètent une incertitude liée à la modélisation du doublet TO à l'aide de fonctions Lorentziennes. La résonance ( $\omega_c, P_c$ ) correspondant approximativement au croisement – compte tenu de l'erreur expérimentale – des deux branches TO est indiquée.

#### IV.4.A Le doublet Raman Be-Se de $\text{Zn}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Se}$ vu en tant que système d'oscillateurs harmoniques-1D amortis – Modèle de Dolfo et Vigué [105]

Les comportements expérimentaux et *ab initio* (i-iv) relevés (mis en évidence ci-avant) peuvent sembler déroutants de prime abord. L'effondrement progressif du mode TO bas à l'approche du mode haut sous pression – cf. (ii) – indique que le mode bas devient sensible au mode haut à son approche. Cela suggère que les deux modes TO se couplent, mécaniquement donc (puisque'ils sont à caractère purement mécanique), lorsqu'ils sont forcés à proximité sous pression. Dans ce cas, on pourrait s'attendre a priori à une répulsion des deux oscillateurs TO en couplage

fort à la résonance – correspondant à l'accord parfait des fréquences des deux modes TO bruts/découplés sous-jacents aux mêmes modes TO couplés. Cependant, cela contredit les résultats expérimentaux qui démontrent que le croisement advient véritablement, pour autant que permet de l'apprécier la résolution expérimentale. En principe le croisement ne fait sens que si les deux modes TO ne se « voient » pas l'un l'autre, et donc ne sont pas couplés. Cela s'oppose à notre hypothèse de départ.

La contradiction est levée si l'on considère un modèle de deux oscillateurs-1D harmoniques (masse + ressort) de masses identiques mais avec des constantes de forces différentes selon que Be-Se vibre en environnement homo (de type Be-Se, mode bas) ou hétéro (de type Zn-Se, mode haut). Une version-TO d'un tel modèle, récemment élaborée par Dolfo et Vigué [105], est généralisée aux modes LO dans ce travail, pour être en mesure de réaliser un traitement conjoint des deux séries de data TO et LO, et renforcer ainsi nos conclusions. Une notion pivot de ce modèle est le point dit exceptionnel caractérisé par un écrantage total du couplage mécanique du fait d'un sur-amortissement d'oscillateur à la résonance. Un tel écrantage conduit, en fait, à un découplage virtuel des deux modes TO, auquel cas un croisement devient possible – en référence à (i).

Dolfo et Vigué ont développé [105] une étude analytique exhaustive portant sur un système viscoélastique correspondant à deux oscillateurs harmoniques-1D à caractère purement mécanique (avec des coefficients d'amortissement notés  $\gamma_n$ ;  $n=1,2$ ) de masses distinctes et couplés mécaniquement à la fois entre eux via un système ressort/amortisseur (de raideur  $k'$  et coefficient d'amortissement  $\gamma'$ ) – ce qui introduit une certaine anharmonicité - et aussi au cadre-laboratoire (avec des ressorts de raideurs  $k_n$ ,  $n=1$  or  $2$ , indépendantes du déplacement des masses – pour faire lien avec le caractère harmonique des oscillateurs bruts/découplés).

Une telle description peut être transposée quasiment telle quelle pour le traitement des modes TO à caractère purement-mécanique formant le doublet Raman relatif à la liaison courte Be-Se de  $\text{Zn}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Se}$ . Dans ce cas, le cadre-laboratoire se rapporte aux liaisons Zn-Se environnantes qui constituent un obstacle naturel aux vibrations Be-Se, simplement du fait que les deux liaisons ne vibrent pas dans les mêmes gammes de fréquence [21]. Il faut néanmoins considérer que les deux oscillateurs ont la même masse ( $\mu$ ) – correspondant dans le cas présent à la masse réduite des liaisons chimiques (Be-Se). Chaque oscillateur Be-Se est attaché au cadre-laboratoire via une constante de force effective de type-ressort ( $k$ ) qui varie selon que les liaisons Be-Se vibrent en environnement hétéro (de type-ZnSe, oscillateur haute fréquence, numéroté 1) ou homo (de type-

CdSe, oscillateur basse fréquence, numéroté 2) – en reprenant la terminologie du schéma de percolation. La fréquence de chaque oscillateur-1D à caractère TO pris isolément (brut, découplé) s'exprime selon  $\omega_{T,n} = \sqrt{\mu^{-1}k_n}$ , où  $k_n$  désigne une constante de force effective en étirement (type-1D) pour la liaison Be-Se. Un paramètre d'amortissement ( $\gamma_n$ ) est introduit en ajoutant aux équations scalaires (1D) du mouvement relatives à chaque oscillateur une force de frottement de type Newtonien (anti-proportionnelle à la vitesse  $\dot{u}_n$ , avec un facteur de proportionnalité  $\alpha_n = \mu\gamma_n$ ;  $n=1,2$ ) à côté de la force de rappel due au ressort de liaison avec le cadre-laboratoire  $-k_n u_n$ , où  $u_n$  se rapporte au déplacement relatif de l'oscillateur  $n$  par rapport à sa position au repos correspondant au stretching de la liaison Be-Se pour l'oscillateur  $n$  considéré. En pratique  $\gamma_n$  gouverne la largeur à mi-hauteur du pic Raman TO relatif à l'oscillateur Be-Se de type  $n$ . Au contraire, le paramètre d'amortissement ( $\gamma'$ ) relatif au ressort de couplage ( $k'$ ) entre les deux oscillateurs Be-Se n'a pas de signification physique en soi en cela qu'il n'est pas directement lié à l'un ou l'autre des deux oscillateurs Be-Se. Il est introduit comme un moyen commode d'introduire la notion de point exceptionnel, qui marque une séparation entre deux régimes selon que le couplage mécanique (en référence à  $k'$ ) domine ou est dominé par l'amortissement (en référence à  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ ) – une représentation schématique à 1D du système d'oscillateurs couplés/amortis est donnée en **Fig. IV-1c**.

### A.1 Fréquences couplées (TO,LO) vs. Amortissement

La description des modes TO non polaires (purement mécaniques) produite par Dolfo et Vigué [105] retracée à grandes lignes ci-avant peut être généralisée à leurs pendants polaires (à caractère mixte électrique-mécanique) que sont les modes LO en ajoutant au bilan des forces par oscillateur une force Coulombienne résultant du champ électrique macroscopique de type LO associée au caractère ionique de la liaison chimique au sein d'un cristal de structure zincblende. La force de Coulomb met en jeu la charge effective dynamique (de Born) de la liaison chimique Be-Se, notée  $Z$ , qui gouverne l'écart en fréquence TO-LO relatif au phonon unique du composé parent BeSe de  $Zn_{1-x}Be_xSe$ . En fait, l'interaction Coulombienne de type LO renforce la force de rappel à caractère purement mécanique de type TO, si bien que le mode LO vibre à une fréquence plus élevée (notée  $\omega_L$  pour le composé pur) que le mode TO (notée  $\omega_T$ ) cf. **Chap. 1**. Ainsi aménagé

le jeu d'équations scalaires (1D) du mouvement couvrant à la fois les modes TO et LO relatifs aux deux oscillateurs Be-Se du cristal mixte prend la forme générique,

$$(IV.2) \quad \mu \ddot{u}_1 = -k_1 u_1 - k'(u_1 - u_2) - \alpha_1 \dot{u}_1 + ZE.$$

$$(IV.3) \quad \mu \ddot{u}_2 = -k_2 u_2 - k'(u_2 - u_1) - \alpha_2 \dot{u}_2 + ZE.$$

où  $Z$  est considéré comme indépendant de la composition [47], en première approximation. Nous avons déjà indiqué les raisons qui font que les modes optiques de grande longueur d'onde peuvent être décrits de façon satisfaisante par une version scalaire des équations du mouvement par oscillateur. Ajoutons qu'à grande longueur d'onde les liaisons Be-Se d'un type donné (une liaison Be-Se dans un environnement donné, *i.e.*, de type BeSe ou ZnSe) vibrent en phase à travers le cristal, si bien qu'une unique équation suffit à représenter l'ensemble de la dynamique correspondante pour le cristal considéré [8].

Une équation supplémentaire est requise pour indiquer le caractère transverse (TO) ou longitudinal (LO) du champ électrique macroscopique  $E$ . Celle-ci est déduite des équations de Maxwell via la fonction diélectrique relative  $\varepsilon_r(\omega)$  du cristal, donnée par

$$(IV.4) \quad \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) E = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi_\infty E + NZ(x_1 u_1 + x_2 u_2).$$

Dans cette équation  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide ;  $\omega = \omega_i - \omega_s$  est l'énergie transférée au cristal lors d'une expérience Raman ;  $N$  est le nombre de liaisons Be-Se par unité de volume du cristal pur ; et  $x_n$  est la fraction de l'oscillateur  $n$  ( $=1,2$ ) au sein du cristal ( $x_1 + x_2 = 1$ ). Le dernier terme de l'Eq. (IV.4) représente les contributions (ionique, de type-phonon) des deux oscillateurs à la polarisation du cristal (en considérant chaque liaison Be-Se en tant que moment dipolaire permanent). Le terme intermédiaire met en jeu la susceptibilité  $\chi_\infty$  d'une liaison Be-Se à  $\omega \gg \omega_{T,1}, \omega_{T,2}$ , représentant la contribution électronique à la polarisation du cristal.

Il faut insister sur le fait que le champ électrique impliqué dans ces équations du mouvement par oscillateur n'est pas le champ électrique local ( $E_l$ ) – effectivement ressenti par les liaisons Be-Se individuelles à l'échelle microscopique – mais le champ électrique macroscopique ( $E$ , moyenné sur plusieurs cellules unités du cristal) gouverné par les équations de Maxwell, directement déduit de l'Eq. (IV.4). Ainsi, les Eqs. (IV.2-3) reposent sur une correction de champ local (selon l'approche de Lorentz), avec pour conséquence que tous les paramètres physiques par oscillateur

qui y figurent, en incluant les constantes de force des liaisons ( $k_n$ ;  $n=1,2$ ) et la charge dynamique (de Born,  $Z$ ), ne sont que des grandeurs effectives (liées à  $E$ ) sans signification physique immédiate à l'échelle microscopique (liée à  $E_l$ ) [10].

En appliquant les Eqs. (IV.2-3-4) à une onde plane ( $u_n, E \sim e^{i\omega t}$ ) uniforme ( $q \sim 0$ , *i.e.*, long-wavelength représentant un mode optique actif par diffusion Raman), il vient

$$(IV.5) \quad + (K_1 - \omega^2)u_1 - Ku_2 = Z\mu^{-1}E$$

$$(IV.6) \quad - Ku_1 + (K_2 - \omega^2)u_2 = Z\mu^{-1}E$$

$$(IV.7) \quad \varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + NZ\varepsilon_0^{-1}(x_1u_1E^{-1} + x_2u_2E^{-1})$$

où  $\varepsilon_\infty = 1 + \chi_\infty$  désigne la constante diélectrique relative du cristal bien au-delà de la résonance phonon,  $K_n$  et  $K$  représentent  $\omega_{T,n}^2 + \omega'^2 + i\gamma_n\omega$  et  $\omega'^2 = k'\mu^{-1}$ , respectivement. Les caractères TO (purement mécanique,  $E = 0$ ) et LO ( $E$  fini et constant) sont exprimés via  $\varepsilon_r(\omega) \rightarrow \infty$  et  $\varepsilon_r(\omega) = 0$ , respectivement (cf. **Chap. 1** pour d'autres détails), conduisant finalement au jeu de deux équations couplées (TO,LO)

$$(IV.8) \quad + (E_1 - \omega^2)u_1 - V_{12}u_2 = 0$$

$$(IV.9) \quad - V_{21}u_1 + (E_2 - \omega^2)u_2 = 0$$

avec  $E_n = K_n + x_n\Omega^2$ ,  $V_{nm} = K - x_m\Omega^2$ , en considérant que  $\Omega^2$  est nul pour un mode TO et prend la valeur finie  $Z^2(V\varepsilon_0\varepsilon_\infty\mu)^{-1} = \omega_L^2 - \omega_T^2$  pour un mode LO, où  $V$  désigne le volume de la cellule unité du cristal [150]. Le système TO est toujours symétrique, mais cela n'est vrai pour le mode LO qu'à composition intermédiaire ( $x_1 = x_2 = 0.5$ ), ce qui justifie notre focus sur le système  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$ . A cette limite les deux oscillateurs (Be-Se) coexistent avec des fractions identiques, ce qui justifie leur traitement sur le même pied (implicite dans le cas de l'approche TO développée par Dolfo et Vigué [105]) dans les deux symétries (TO et LO). Dans ce cas (idéal)  $V_{12} = V_{21} = K - \Omega^2/2$ , désormais dénoté  $V$ . En fait,  $V$  représente une compétition entre, d'une part, le couplage mécanique (de type ressort) médié par  $k'$  (via  $K$ , lié à  $\omega'$ ) entre les deux oscillateurs (Be-Se), et, d'autre part, le couplage dit ionique [47] réalisé via la charge effective dynamique (de Born)  $Z$  d'une liaison (Be-Se), via  $\Omega^2$ .

Le système ci-dessus n'admet de solutions non triviales ( $u_1, u_2 \neq 0$ ) que si le déterminant (abrégé Det) est nul. Dans la forme actuelle, du fait de la dépendance non-linéaire en  $\omega$  produite par la force de frottement apparaissant dans les termes- $K_n$ , correspond à une forme quadratique générale. Une équation bicarrée – plus intéressante en cela qu'elle est susceptible de produire des solutions a prioriées comme attendu pour un système à deux oscillateurs – a été obtenue par Dolfo et Vigué [105] en retirant des Eqs. (IV.2-3) les forces de frottement et en remplaçant les constantes des forces réelles intervenant dans les forces de rappel mécanique (de type ressort) des oscillateurs par des constantes de forces à caractère imaginaire. Cela revient à introduire la notion d'amortissement anélastique (non en phase avec les déplacements des masses, correspondant dans le cas présent au « stretching » des liaisons Be-Se), formalisé à travers une de transformations opérées sur les termes- $K_n$ , schématiquement résumée comme suit :  $\omega_{T,n}^2 + \omega'^2 + i\gamma_n\omega$  (expression originale)  $\rightarrow \omega_{T,n}^2 + \omega'^2$  (par omission de la force de frottement)  $\rightarrow \omega_{T,n}^2(1 + i\phi_n) + \omega'^2(1 + i\phi)$  (chaque constante de raideur de ressort se voit équipée d'une composante imaginaire)  $\rightarrow \omega_{T,n}^2 + i\gamma_n\omega_{T,n}$  (disparition de la dépendance non linéaire disruptive en  $\omega$ ).

Au terme de la transformation sur les termes- $K_n$  opérée ci-avant,  $\omega_{T,n}^2$  ré-apparaît mais avec une signification différente que dans la forme originelle en  $K_n$ . Le terme- $K_n$  final  $\omega_{T,n}^2$  dépend non seulement de la constante de raideur intrinsèque du ressort de l'oscillateur considéré (*i.e.*,  $k_n$ ), comme dans l'expression  $K_n$  de départ, mais aussi de la constante de couplage entre les deux oscillateurs (*i.e.*,  $k'$ ). Dans notre cas, il est important de préserver les termes  $\omega_{T,n}$  de départ parce que ceux-ci portent l'information en fréquence sur les modes TO bruts, *i.e.*, découplés. Ainsi, nous suivons l'approche de Dolfo et Vigué [105] mais prenons soin de retenir la signification physique originale pour chaque terme constitutif de  $K_n$ . Cela conduit à considérer  $K_n^* = \omega_{T,n}^2 + \omega'^2(1 + i\phi) + i\gamma_n\omega_{T,n}$  pour forme finale de  $K_n$ , avec impact concomitant sur  $E_n$ , s'exprimant depuis lors selon  $E_n^* = K_n^* + \Omega^2/2$ . De la même façon,  $V$  se voit ré-écrit selon  $V^* = K(1 + i\phi) - \Omega^2/2$ . Une étoile en exposant reflète le caractère imaginaire de chaque terme, pour le distinguer clairement de sa forme réelle originale.

Adopter  $K_n^*$  revient à considérer une force de frottement constante à toute fréquence  $\omega$ , pour chaque oscillateur brut TO (découplé). Cette approximation reste valable tant que le ressort de couplage ( $k'$ ) reste faible en comparaison avec les constantes de raideur intrinsèques relatives à chaque oscillateur ( $k_n$ ), ce qui veut dire que les fréquences des modes couplés TO ne sont pas très

différentes de celles des oscillateurs bruts-découplés. De fait, il en est effectivement ainsi pour  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$ , comme discuté ci-après. Dans ce cas,  $\gamma_i$  garde la signification physique d'un terme d'amortissement tel qu'il apparaît dans l'expression d'une « force de frottement » classique, à savoir celle d'une largeur à mi-hauteur d'un pic Raman, comme déjà dit. Quant au terme d'amortissement anélastique lié au ressort de couplage apparent dans le terme central de  $K_n^*$ , sa « raison d'être » est qu'il devient utile à un stade ultérieur en vue d'introduire le concept de « point exceptionnel ».

En introduisant  $E_0^* = (K_1^* + K_2^*)/2$  et  $\delta^* = (K_1^* - K_2^*)/2$ , on aboutit au système d'équations compact

$$(IV.10) \quad +[(E_0^* + \delta^*) - \omega^2]u_1 - V^*u_2 = 0,$$

$$(IV.11) \quad -V^*u_1 + [(E_0^* - \delta^*) - \omega^2]u_2 = 0,$$

dont l'équation bicarrée caractéristique  $\text{Det}=0$  a pour solutions

$$(IV.12) \quad \omega_{\pm}^2 = E_0^* \pm (\delta^* + V^{*2})^{\frac{1}{2}},$$

qui peut être développée selon

$$(IV.13)$$

$$\omega_{\pm}^{*2} = \frac{1}{2} \left\{ \omega_{T,1}^2 + \omega_{T,2}^2 + 2\omega'^2 + \Omega^2 + i(\gamma_1\omega_{T,1} + \gamma_2\omega_{T,2}) \pm \left[ (\omega_{T,1}^2 - \omega_{T,2}^2 + i(\gamma_1\omega_{T,1} - \gamma_2\omega_{T,2}))^2 + (2\omega'^2 - \Omega^2)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\},$$

si la dépendance en  $(1 + i\phi)$  de  $V^*$  est omise, pour plus de clarté. Les fréquences Raman des modes couplés TO (notées  $\omega_{T,-}$  et  $\omega_{T,+}$ ) et LO (notées  $\omega_{L,-}$  et  $\omega_{L,+}$ ) à caractère mixte- $(u_1, u_2)$  suivent naturellement en extrayant les parties réelles de  $\omega^*$ , données par Eq. (IV.13), notées  $Re(\omega^*)$ , avec  $\Omega^2 = 0$  et  $\Omega^2 = \omega_L^2 - \omega_T^2$ , respectivement.

## A.2 Le point exceptionnel : pivot entre les régimes sous- et sur-amortis

Le point exceptionnel du système TO-couplé ( $\Omega^2 = 0$ , spécifié via l'indice  $T$ ), est atteint lorsque le terme en racine-carrée de l'Eq. (IV.13) est nul – ce qui veut dire qu'à la fois ses parties

réelle et imaginaire sont nulles – après avoir pris soin de remplacer  $\omega'^2$  par  $\omega'^2(1 + i\phi)$ . La condition sur les parties imaginaires conduit à  $\gamma_1\omega_{T,1} - \gamma_2\omega_{T,2} = -4\omega'^2\phi(\omega_{T,1}^2 - \omega_{T,2}^2)^{-1}$ . Lorsqu'il est injecté dans l'égalité à zéro relative à la partie réelle, celle-ci conduit à une équation bicarrée sur  $X = (\omega_{T,1}^2 - \omega_{T,2}^2)^2$  dont la seule solution admissible obéit à  $\omega_{T,1}^2 - \omega_{T,2}^2 = \pm 2\omega'^2\phi$ . Les deux équations ci-dessus sont liées via  $\phi$  (ce qui justifie *a posteriori* son introduction sous la forme d'un terme d'amortissement anélastique lié à  $k'$  – cf. ci-dessus), ce qui amène  $\gamma_1\omega_{T,1} - \gamma_2\omega_{T,2} = \pm 2\beta_T\omega_c^2$  au voisinage de la résonance ( $\omega_c$ ), où

$$(IV.14) \quad \beta_T = \omega'^2/\omega_c^2.$$

En fait,  $\beta$  mesure la force du couplage mécanique entre les deux oscillateurs (via  $k'$ ) rapportée à la force intrinsèque de chaque oscillateur à la résonance (en référence à  $k_1$  et  $k_2$ , étant égaux à cette limite). Strictement à la résonance, *i.e.*,  $\omega_{T,1} = \omega_{T,2} = \omega_c$ , la valeur critique de  $\beta$ , *i.e.*,

$$(IV.15) \quad \beta_{cr} = |\gamma_1 - \gamma_2|/\omega_c$$

est atteinte. Cela donne une mesure de l'amortissement comparé à la force intrinsèque de chaque oscillateur mécanique à la résonance. Divers régimes sont atteints selon que  $\beta_T > \beta_{cr}$  (couplage dominant l'amortissement) ou  $\beta_T < \beta_{cr}$  (vice versa), séparés par le point dit exceptionnel caractérisé par  $\beta_T = \beta_{cr}$  à la résonance [105].

A partir de maintenant l'intérêt pour  $\phi$  disparaît, pour notre usage au moins. Ainsi  $\phi$  est pris nul dans toutes les sections à suivre, avec pour conséquence immédiate que  $V$  devient réel.

Incidemment, le point exceptionnel relatif au mode LO peut être déduit de la même façon en adoptant pour  $\Omega^2$  sa valeur pertinente (*i.e.*,  $\omega_L^2 - \omega_T^2$ ) et en substituant  $(\omega'^2 - \frac{\Omega^2}{2})(1 + i\phi)$  à  $\omega'^2 - \frac{\Omega^2}{2}$  dans l'Eq. (IV.13). Cela conduit à introduire un terme- $\beta$  caractéristique des modes LO, noté  $\beta_L = \left| \omega'^2 - \frac{\Omega^2}{2} \right|/\omega_c^2$ . Le point exceptionnel pour les modes LOs, correspondant au croisement des fréquences LOs, est alors atteint pour  $\beta_L = \beta_{cr}$ . A noter que du fait du terme  $\Omega^2$  le point exceptionnel ne peut pas être atteint simultanément pour les modes TO ( $\Omega^2 = 0$ ) et LO ( $\Omega^2 \neq 0$ ).

**$\beta \gg \beta_{cr}$ : situation de référence à amortissement nul ( $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ ;  $\beta_{cr} = 0$ )**

L'absence d'amortissement/damping ( $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ ), correspondant à  $\beta \gg \beta_{cr}$ , est traitée en premier lieu en distinguant les cas  $\beta > \beta_{cr}$  et  $\beta < \beta_{cr}$  dans les sections à suivre, pour référence. Les cas général ( $\omega_1 \neq \omega_2$ ) et résonant ( $\omega_1 = \omega_2$ ) sont successivement considérés, pour être complet et aussi en vue d'un usage ultérieur. De façon générale, la notation utilisée à partir des indices  $T$  ou  $L$  indiquent que le traitement d'ensemble est valable aussi bien pour les modes TO et LO selon la valeur de  $\Omega^2$  utilisée.

A  $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ , tous les paramètres deviennent réels, si bien que l'étoile placée en exposant pour indiquer le caractère imaginaire dans l'Eq. (IV.13) peut être retirée. Les fréquences des modes couplés, correspondant aux valeurs propres des matrices dynamiques pertinentes, sont  $\omega_{\pm}^2 = E_0 \pm (\delta + V^2)^{\frac{1}{2}}$  et les vecteurs propres unitaires prennent la forme générale

$$(IV.16) \quad |u^{\pm}\rangle = \begin{pmatrix} u_1^{\pm} \\ u_2^{\pm} \end{pmatrix} = \left\{ V^2 + [-\delta \pm \sqrt{\delta^2 + V^2}]^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} -V \\ -\delta \pm \sqrt{\delta^2 + V^2} \end{pmatrix}$$

En tant que vecteurs unitaires perpendiculaires,  $|u^{\pm}\rangle$  peuvent être écrits comme, par exemple,  $|u^+\rangle = \begin{pmatrix} \cos \sigma \\ \sin \sigma \end{pmatrix}$  et  $|u^-\rangle = \begin{pmatrix} \sin \sigma \\ -\cos \sigma \end{pmatrix}$ . Dans ce cas,  $(\cos \sigma)^2$  et  $(\sin \sigma)^2$  représentent de façon commode les importances des contributions relatives des oscillateurs 1 et 2 à dans chaque symétrie (TO ou LO), respectivement. Il en est de même pour  $|u^-\rangle$ . Finalement,  $(\tan \sigma)^2$  représente le degré de mélange des deux oscillateurs dans les modes couplés [47].

En outre, le vecteur unitaire défini selon

$$(IV.17) \quad |2\sigma\rangle = \begin{pmatrix} \sin 2\sigma \\ \cos 2\sigma \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{\delta^2 + V^2}} \begin{pmatrix} -V \\ \delta \end{pmatrix}$$

est également intéressant puisque le rapport de ses composantes, *i.e.*,  $|\tan 2\sigma| = V/\delta$  donne un aperçu direct sur la force du couplage (représentée par  $V$ ) selon la proximité avec la résonance des oscillateurs (TO ou LO) découplés (gouvernée par  $\delta$ ). En fait, la « force du couplage » est d'autant plus élevée que  $V$  (gouverné par  $k'$ ) est grand et que  $\delta$  est petit (indiquant que la résonance est proche).

Strictement à la résonance ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega_c$ , sachant que  $\omega_c$  n'est pas le même pour les modes TO et LO), où  $\delta = 0$ , les parties réelles des valeurs propres, correspondant aux observables physiques, sont exprimables selon [105]

$$(IV.18) \quad \omega_+ \sim \omega_c + \beta$$

$$(IV.19) \quad \omega_- \sim \omega_c + \frac{1}{2} \cdot \frac{\Omega^2}{\omega_c}$$

sur la base d'une expansion de Taylor au premier ordre en considérant  $\omega' \ll \omega_c$  (comme c'est apparemment le cas pour  $Zn_{-0.5}Be_{-0.5}Se$  – cf. ci-après), avec la condition usuelle sur  $\Omega^2$  pour distinguer entre les modes TO et LO. Pour ce qui concerne les vecteurs propres, ils prennent la forme simplifiée

$$(IV.20) \quad |u^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}.$$

Les déplacements de masse sont les mêmes en amplitude pour les oscillateurs 1 et 2, qu'ils soient dans le même sens ou opposés, c'est-à-dire en phase ou en opposition de phase, correspondant aux modes de vibrations normaux du système couplé, dits symétrique (SYM) et antisymétrique (ASYM), vibrant aux fréquences  $\omega_+$  and  $\omega_-$ , respectivement.

A noter que dans le mode ASYM le couplage mécanique n'est pas actif ; le ressort de couplage  $k'$  se comporte comme un barreau rigide connectant les deux masses ( $\mu$ ), la raison pour laquelle  $\omega'$  ne contribue pas à  $\omega_-$ . Au contraire  $k'$  est actif dans le mode SYM, étant à l'origine du gap en fréquence fini entre les deux modes (TO ou LO) couplés. Si l'on néglige (virtuellement) le changement occasionné sur  $\omega_c$  en passant des modes TOs aux LOs, la fréquence du mode LO supérieur se trouve décalée au-delà de celle du mode TO inférieur d'une quantité fixée par le couplage ionique-plasmonique (en référence à  $\Omega^2$ ), tandis que la fréquence du mode LO inférieur devient égale à celle du mode TO supérieur (dans le cadre de l'approximation en cours sur  $\omega_c$ ).

### Conditions de résonance à amortissement fini ( $\gamma_1, \gamma_2 \neq 0$ ; $\omega_1 = \omega_2 = \omega_c$ )

A la résonance  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_c$ ,  $\delta = 0$ , si bien que, en notant  $\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = |u\rangle$ , le système (6) se réduit à

$$(IV.21) \quad \begin{pmatrix} \omega_c^2 + \omega'^2 + \frac{1}{2}\Omega^2 + i\gamma_1\omega_c & -(\omega'^2 - \frac{1}{2}\Omega^2) \\ -(\omega'^2 - \frac{1}{2}\Omega^2) & \omega_c^2 + \omega'^2 + \frac{1}{2}\Omega^2 + i\gamma_2\omega_c \end{pmatrix} |u\rangle = \omega^2 |u\rangle,$$

qui peut se développer selon

$$(IV.22) \quad \omega_c^2 \left\{ \left[ 1 + \beta + \frac{\Omega^2}{\omega_c^2} + i\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2\omega_c}\right) \right] \tilde{I} + \tilde{M} \right\} |u\rangle = \omega^2 |u\rangle,$$

où  $\tilde{I}$  désigne la matrice identité,  $\tilde{M} = \begin{pmatrix} -i\beta_{cr} & -\beta \\ -\beta & +i\beta_{cr} \end{pmatrix}$ ,  $\beta = \frac{\omega'^2 - \frac{1}{2}\Omega^2}{\omega_c^2}$  s'identifiant avec  $\beta_T$  ou  $\beta_L$  selon la valeur utilisée pour  $\Omega^2$ , et avec  $\beta_{cr}$  correspondant à  $\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2\omega_c}$  sur la base selon laquelle l'oscillateur basse fréquence (spécifié au moyen de l'indice 2) est sur-amorti dans le cas du cristal mixte  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  ( $\gamma_2 > \gamma_1$ , cf. ci-dessous).

La diagonalisation des matrices dynamiques pertinentes de type TO ( $\Omega^2 = 0$ ) et LO ( $\Omega^2 \neq 0$ ) qui interviennent dans l'Eq. (IV.22) conduit au jeu de valeurs propres complexes (étoilées en exposant) [105],

$$(IV.23) \quad \omega_{\pm}^{*2} = \omega_0^2 \left[ 1 + \beta + \frac{\Omega^2}{\omega_c^2} + i\left(\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2\omega_c}\right) \pm \sqrt{\beta^2 - \beta_{cr}^2} \right],$$

avec deux variantes examinées ci-après, selon l'importance relative des termes de couplage et d'amortissement, reflétée par le rapport  $\frac{\beta_{cr}}{\beta}$ . Les deux variantes en question sont développées de part et d'autre du point exceptionnel ( $\frac{\beta_{cr}}{\beta} = 1$ ), où  $\Delta = |Re(\omega_+^*) - Re(\omega_-^*)| = 0$  (cf. ci-dessus).

- $\beta > \beta_{cr}$ : En faisant l'hypothèse que tous les termes figurant entre crochets ci-dessus sont faibles par rapport à l'unité – ce qui est apparemment le cas pour  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  (cf. ci-après) – et en réalisant une expansion de Taylor au premier ordre (suffisante pour conserver l'information sur les termes d'amortissement  $\gamma_i$ ), il vient finalement

$$(IV.24) \quad \Delta = \omega_c \beta \sqrt{1 - \left(\frac{\beta_{cr}}{\beta}\right)^2},$$

qui apporte une information sur la dépendance en  $\frac{\beta_{cr}}{\beta}$  de l'écart en fréquence entre les modes couplés (de type TO ou LO selon la valeur retenue pour  $\Omega^2$ ).

- $\beta < \beta_{cr}$ : Dans ce cas la racine carrée dans l'Eq. (IV.23) devient purement imaginaire. En répétant la procédure ci-dessus et en étendant le développement en série de Taylor jusqu'au

second ordre (du fait que le premier ordre s'avère insuffisant à produire des valeurs propres fonctions dépendantes des amortissements  $\gamma_i$ ),  $\Delta$  prend la forme

$$(IV.25) \quad \Delta = \frac{(\gamma_2^2 - \gamma_1^2)}{8\omega_c} \sqrt{1 - \left(\frac{\beta_{cr}}{\beta}\right)^{-2}}.$$

Il est par ailleurs instructif de déterminer les vecteurs propres de la matrice dynamique, qui coïncident en fait avec ceux de  $\tilde{M}$ , donnés par

$$(IV.26) \quad |u_{\pm}^*\rangle = \left\{ \beta^2 + \left[ -i\beta_{cr} \pm \sqrt{\beta^2 - \beta_{cr}^2} \right]^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \beta \\ -i\beta_{cr} \pm \sqrt{\beta^2 - \beta_{cr}^2} \end{pmatrix},$$

à caractère complexe, donc, rendu par l'étoile en exposant. A  $\beta_{cr} \rightarrow 0$ , on retrouve les modes normaux SYM et ASYM. Un déplacement réel persiste pour l'oscillateur 2 tant que le couplage domine l'amortissement ( $\beta > \beta_{cr}$ ). Au-delà du point exceptionnel ( $\beta \leq \beta_{cr}$ ), le déplacement de l'oscillateur 2 devient imaginaire pur, ce qui indique que l'oscillateur en question est, en réalité, gelé ; seul l'oscillateur 1 vibre, comme schématiquement représenté en **Fig. IV-1**. Le gel sélectif de l'oscillateur 2 au point exceptionnel, s'appliquant aussi bien dans les symétries TO et LO (en utilisant la valeur pertinente de  $\beta$  dans chaque cas), est assez intuitif. En effet, à cette limite le couplage se trouve exactement écranté par l'amortissement si bien que les modes normaux SYM et ASYM du système découplé ( $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ ) représentant les déplacements en-phase et en-opposition-de-phase des deux masses, respectivement, fusionnent en un mode unique à caractère mixte SYM-ASYM. Le mode normal dégénéré qui en résulte doit réaliser un compromis entre les deux modes normaux natifs, ce qui correspond à une masse en mouvement et l'autre immobile.

#### IV.4.B Le doublet Raman Be-Se de $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$ : Etude Raman sous pression

##### B.1 Pression ambiante – Aperçu combiné (TO,LO) sur le couplage mécanique ( $\kappa'$ )

La dépendance en pression des fréquences Raman TO et LO de  $Zn_{0.48}Be_{0.52}Se$  montrée en **Fig. IV-11b** est discutée ci-après dans le cadre du modèle d'oscillateurs-1D couplés amortis présentés ci-avant. Le couplage peut être purement mécanique (en référence à  $k'$ ) ou à la fois électrique et mécanique (en prenant en compte  $E$  en plus de  $k'$ ) selon que l'on considère les modes

TO ou LO, respectivement. Le couplage- $E$  de type LO est déterminé par  $\Omega^2 = \omega_L^2 - \omega_T^2$ , dont la dépendance en pression dans le cas de BeSe peut être déterminée à partir de données existant dans la littérature (cf. ci-après). Cela laisse  $k'$  comme seule inconnue pour gouverner le jeu complet des fréquences TO et LO en fonction de la pression.

Une estimation grossière du paramètre  $k'$  peut être obtenue en supposant en première approximation que  $k'$  n'est pas dépendant de la pression, et en plaçant la discussion à pression ambiante, *i.e.*, loin de la résonance ( $\omega_c, P_c$ ). La justification pour placer l'étude à pression ambiante est qu'à cette pression les modes TO de type Be-Se de  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  possèdent des largeurs à mi-hauteur comparables ( $\gamma_1 = \gamma_2$ , **Fig. IV-11a**). Ainsi  $\beta_{cr} \ll \beta_T$ , ce qui signifie que le couplage- $k'$  n'est pas encore corrompu par un sur-amortissement de l'un ou l'autre mode. Cette situation est idéale en vue d'accéder à  $k'$ . Nous anticipons que le couplage mécanique (en référence à  $k'$ ) est faible, puisque les modes Be-Se TO de  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  possèdent des intensités Raman comparables à pression ambiante, comme prévu en absence de couplage dans le cas idéal d'une substitution  $Zn \leftrightarrow Be$  aléatoire [110].

En fait, une étude combinée (TO,LO) est requise pour pouvoir produire une estimation de  $k'$ . Pour ce qui concerne la symétrie LO, notre attention est centrée sur le mode minor/bas  $LO_{Be-Se}^-$ , pour des raisons expliquées ci-après. Le problème est que ce dernier mode n'est pas visible sur les spectres montrés en **Fig. IV-11a**, étant écranté par les modes TO à caractère dominant qui l'encadrent. En vue d'obtenir un aperçu LO pur, il nous faut recourir à de précédentes mesures Raman réalisées à incidence/détection normale sur la face d'une couche mince ( $\sim 1\mu m$ ) de  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  épitaxiée sur substrat GaAs-(001), correspondant à une géométrie de diffusion LO-permise/TO-interdit [82]. De façon générale, mon équipe d'accueil a pu montrer que les modes Raman TO et LO détectés à partir de couches épitaxiées et cristaux massifs de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  de compositions voisines sont remarquablement similaires (cf. Fig. 1, Ref. [110]), et de ce fait peuvent être traités sur le même pied.

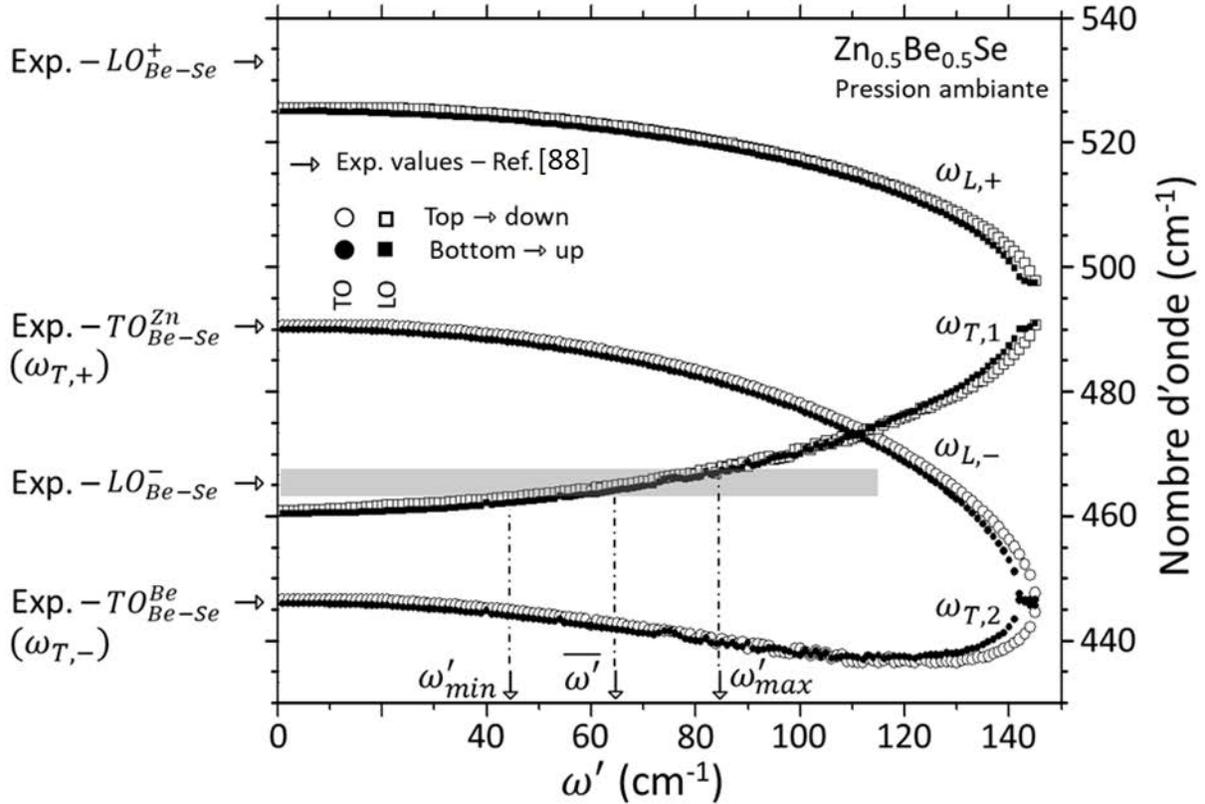
Une procédure (TO,LO) à deux temps est mise en place pour estimer  $k'$ .

La première étape concerne les modes TO. La dépendance en  $\omega'$  des fréquences ( $\omega_{T,2}$  et  $\omega_{T,1}$ , rangées par ordre croissant) des modes Raman TO bruts/découplés (non observables expérimentalement) derrière les fréquences Raman observées ( $\omega_{T,-}$ ,  $\omega_{T,+}$ ) des modes couplés TO détectés avec la couche mince  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  épitaxiée, utilisées comme valeurs de consigne, est produite pour  $\omega'$  continûment variable entre 0 et  $150\text{ cm}^{-1}$  (à noter que dans ce cas la condition

$\omega' \ll \omega_c$  est réalisée) à partir de l'Eq. (IV.12) mise en œuvre en absence d'amortissement ( $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ ). Pour chaque valeur de  $\omega'$ , une paire de fréquences ( $\omega_{T,2}, \omega_{T,1}$ ) est produite qui réalise l'accord entre les fréquences théoriques ( $\omega_{T,-}, \omega_{T,+}$ ) et les valeurs expérimentales (indiquées par des flèches pleines) à  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$  près (précision fixée de façon arbitraire). Nous avons pu vérifier que la même paire ( $\omega_{T,2}, \omega_{T,1}$ ) est produite (à  $\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$  près) pour une valeur  $\omega'$  donnée selon que l'on mette en œuvre la procédure de recherche des valeurs ( $\omega_{T,-}, \omega_{T,+}$ ) cibles en incrémentant (triangles pointés vers le haut) ou décrémentant (triangles pointés vers le bas) les valeurs ( $\omega_{T,2}, \omega_{T,1}$ ) test à partir d'un jeu arbitraire de valeurs initiales. Cela invite à penser que les valeurs reportées en Fig. IV-12 sont raisonnablement fiables. Remarquablement les courbes ( $\omega_{T,2}, \omega_{T,1}$ ) vs.  $\omega'$  (symboles pleins) se rencontrent à  $\omega' \sim 140 \text{ cm}^{-1}$ , par-delà quelle valeur critique de  $\omega'$  aucune solution ( $\omega_{T,2}, \omega_{T,1}$ ) ne peut être trouvée.

La deuxième étape concerne les modes LO. Les fréquences théoriques LO ( $\omega_{L,-}, \omega_{L,+}$ ) produites à partir de la version LO de l'Eq. (IV.12) en absence d'amortissement au travers du domaine- $\omega'$  parcouru en utilisant les paires de fréquences ( $\omega_{T,2}, \omega_{T,1}$ ) prédéterminées ci-avant comme paramètres d'entrée sont montrées en Fig. IV-12. A noter que les courbes théoriques ainsi obtenues en absence de couplage mécanique ( $k'=0$ ) sous-estiment de beaucoup les fréquences Raman expérimentales  $LO_{Be-Se}^-$  et  $LO_{Be-Se}^+$  de la couche  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  utilisée (marquée par des flèches externes). Ce désaccord d'ensemble entre théorie et expérience concernant les fréquences LO a originellement été attribué à l'existence d'une structure fine discrète des modes TO natifs des modes LO, le résultat de fluctuations inhérentes de la composition locale au sein d'un système complexe tel qu'un cristal mixte [82]. Dans ce cas le transfert de la force d'oscillateur Be-Se disponible médié par le champ électrique macroscopique des modes LO, réalisé des basses vers les hautes fréquences, est à la fois intra- et inter-modes, et de ce fait amplifié par rapport à un simple transfert inter-mode prenant place en absence de structure fine, avec impact concomitant sur l'étendue de la plage spectrale  $TO - LO^+$ , se trouvant amplifiée. En fait, le décalage haute fréquence du mode  $LO_{Be-Se}^+$  ne peut être expliqué via  $k'$ , car tout accroissement de  $\omega'$  induit un glissement basse fréquence de  $LO^+$  (Fig. IV-12). Au contraire,  $k'$  et la structure fine agissent dans le même sens en renforçant la fréquence du mode  $LO^-$ . Ainsi, une valeur supérieure de  $\omega'$ , utile pour fixer les idées, peut être obtenue en se focalisant sur la fréquence du mode  $LO_{Be-Se}^-$  par omission de l'effet lié à la structure fine. Dans cette approximation, l'accord parfait entre les

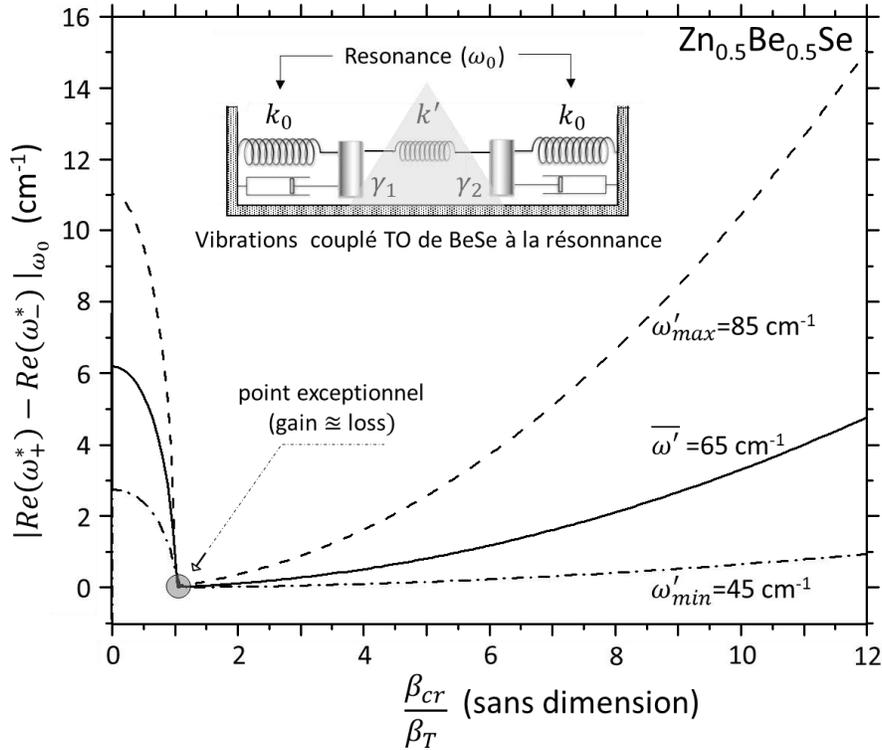
fréquences  $LO_{Be-Se}^-$  théorique et expérimentale est atteint pour  $\omega' = 65 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . Le mode  $LO_{Be-Se}^-$  de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  est sur-amorti à toute composition  $x$ , si bien que la fréquence du mode  $LO_{Be-Se}^-$  est entachée d'une large erreur [82] (cf. zone ombrée en **Fig. IV-12**), avec impact concomitant sur la précision liée à la valeur de  $\omega'$ .



**Fig. IV-12** : Couplage mécanique entre les deux sous-oscillateurs TO à caractère Be-Se de  $Zn_{0.48}Be_{0.52}Se$ . Fréquences ( $\omega_{T,1}, \omega_{T,2}$ ) prédites pour les deux sous-modes TO bruts/découplés de type Be-Se sous-jacents aux modes de  $Zn_{0.48}Be_{0.52}Se$  observés expérimentalement aux fréquences ( $\omega_{T,+}, \omega_{T,-}$ ) selon l'ampleur du couplage mécanique (fixée par  $\omega'$ ), et variation correspondante des fréquences LO couplées ( $\omega_{L,+}, \omega_{L,-}$ ). Les fréquences TO et LO expérimentales sont tirées de la Fig. 1 de Ref. [82]. La fréquence expérimentale  $\omega_{L,-}$ , bien qu'entachée d'une grande barre d'erreur (zone ombrée), permet d'estimer  $\omega'$  (comme montré schématiquement).

En première approximation, nous faisons l'hypothèse que  $\omega'$  n'est pas fonction de la pression et transposons l'étude au voisinage de la résonance ( $\omega_c \sim 590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_c \sim 15 \text{ GPa}$ ), correspondant à un croisement entre les deux modes TO couplés Be-Se, visible en **Fig. IV-11b** - dans la limite de la résolution expérimentale. Comme anticipé, le couplage mécanique est faible ( $\omega' \ll \omega_c$ ). La variation correspondante de  $\Delta_T = |Re(\omega_{T,+}^*) - Re(\omega_{T,-}^*)|$  en fonction de  $\frac{\beta_{cr}}{\beta_T}$  à la

résonance pour le système de modes TO Be-Se couplés amortis, donnée par l'Eq. (IV.25), est montrée en Fig. IV-13. Un trait important dicté par  $\omega'$  est la valeur  $\Delta_T$  de départ à amortissement nul ( $\beta_{cr}=0$ ), tombant dans la gamme  $3 - 11 \text{ cm}^{-1}$ , qui fixe la forme générale du domaine- $\Delta_T$  accessible (encadré par des tracés pointillés). Cependant le trait principal est le point exceptionnel ( $\beta_T = \beta_{cr}$ ), correspondant à  $\Delta_T=0$ , comme observé dans les spectres Raman.



**Fig. IV-13:** Point phonon exceptionnel de  $\text{Zn}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Se}$ . Ecartement des modes normaux de vibration (TO) SYM et ASYM à la résonance selon les amplitudes relatives du couplage mécanique ( $\beta_T$  : fixé par  $k'$ ) et de l'amortissement phonon ( $\beta_{cr}$ : dépendant de  $\gamma_1$  vs.  $\gamma_2$ ), comme souligné schématiquement (zone ombrée). A compensation exacte entre gain (couplage) et perte (sur-amortissement) le point phonon exceptionnel est atteint, correspondant à la dégénérescence des modes TO couplés (point sombre).

Sur la base de la Fig. IV-13, nous nous trouvons en position de discuter les questions pendantes (i-iv) sur une base quantitative. L'origine du sur-amortissement ( $\beta_{cr} \neq 0$ ) de notre système couplé des deux oscillateurs Be-Se est le mode basse fréquence, révélé par l'effondrement graduel de ce mode lorsqu'il se voit forcé à proximité du mode haut sous pression (Fig. IV-11a) – en référence à (ii), étant bien clair qu'à basse pression un tel amortissement n'existe pas ( $\beta_{cr}=0$ , puisque  $\gamma_1 \sim \gamma_2$ ). La tendance persiste jusqu'à écrantage complet du couplage mécanique ( $\beta = \beta_{cr}$ ) atteint à la résonance ( $\omega_c, P_c$ ) – cf. Fig. IV-11b, correspondant ainsi à un croisement effectif des

deux branches – en référence à (i). A partir de cette pression critique le système couplé d'oscillateurs Be-Se se trouve « verrouillé » sur un mode normal unique sur-amorti vibrant à la fréquence  $\sim\omega_c$  [cf. Eq. (IV.17), dans laquelle  $\omega' \ll \omega_c$ ], qui varie avec la pression. Le mode exceptionnel réalise un compromis entre les modes de vibration normaux SYM et ASYM du système non-amorti à la résonance. En tant que tel, il est caractérisé par l'oscillateur sur-amorti – le mode Be-Se basse fréquence dans le cas présent – devant inerte/gelé, ce qui fait lien avec l'aperçu *ab initio* – en référence à (iv). Pour ce qui concerne la valeur de la pression critique ( $P_c$ ) atteinte à la résonance ( $\omega_c$ ) – en référence à (iii), elle n'apparaît pas si remarquable en fait au vu de l'explication simple déjà donnée. La seule question restante est relative à la « mort/survie » du mode basse fréquence au-delà de  $P_c$ .

## B.2 Dépendance en pression des fréquences Raman (TO,LO) des modes Be-Se

A ce stade, il reste à clarifier si seul le mode haute fréquence « survit » tandis que le mode basse fréquence est « tué » au-delà de la résonance – scénario 1, comme prédit par Dolfo et Vigué, ou si les deux modes survivent sous forme dégénérée au-delà de  $P_c$  – scénario 2.

Un marqueur décisif est la quantité de force d'oscillateur Be-Se attribuée au mode exceptionnel ( $P \geq P_c$ ). Dans  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  la force d'oscillateur Be-Se disponible représente la moitié de la valeur du composé parent BeSe à toute pression (caractère 1), selon la composition du cristal mixte. La force d'oscillateur disponible se partage à parts égales entre les deux sous-modes Be-Se (caractère 2) tant que ces deux modes restent découplés [82]. Apparemment cela est bien vérifié à pression ambiante au vu des intensités Raman comparables des deux modes TO de type Be-Se (Fig. IV-11a). Les scénarios 1 ou 2 s'appliquent selon que le mode exceptionnel porte la totalité de la force d'oscillateur Be-Se disponible ou seulement la moitié de celle-ci, respectivement.

A l'approche de  $P_c$  les deux modes TO de type Be-Se se rapprochent et se couplent. Le couplage modifie le partage de la force d'oscillateur Be-Se entre les deux modes, ce qui signifie qu'alors les intensités Raman des modes TO de type Be-Se observés ne reflète plus le partage de force d'oscillateur existant entre les modes TO bruts/découplés.

Dans ce cas, on peut recourir au modes LO, en se focalisant non pas sur l'intensité Raman mais sur la fréquence Raman. De fait, pour un composé pur de structure zincblende, comme BeSe,

la force d'oscillateur gouverne directement l'étendue de la plage spectrale TO-LO du phonon optique unique en centre de zone de Brillouin. La situation n'est pas aussi simple dans le cas de  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  puisque le signal Be-Se y est bimodal. La complexité s'accroît aussi du fait que les modes LO polaires se couplent très facilement par l'intermédiaire de leur champ électrique macroscopique  $\vec{E}_L$  – au contraire des modes TO (non polaires) qui doivent être proches en fréquence pour pouvoir se coupler mécaniquement (cf. ci-avant). Comme déjà indiqué, l'effet du couplage- $\vec{E}_L$  est de canaliser la plus grande partie de la force d'oscillateur Be-Se disponible vers un mode  $LO^+$  géant, qui se voit ainsi décalé à haute fréquence loin du doublet TO natif [82] – abrégé  $TO^{(2)}$  ci-après. Il ressort que l'étendue de la gamme spectrale  $TO^{(2)} - LO^+$  est directement gouvernée par la quantité disponible de force d'oscillateur Be-Se disponible à une pression donnée. En tant que tel, la gamme spectrale en question peut être utilisée pour tester les scénarios 1 ou 2. En substance, la gamme spectrale  $TO^{(2)} - LO^+$  sera étendue si le mode  $LO^+$  attire la totalité de la force d'oscillateur Be-Se disponible à une pression donnée – scénario 2. Au contraire, si l'un des oscillateurs Be-Se « gèle » au croisement des oscillateurs à la résonance – scénario 1, seulement la moitié de la force d'oscillateur Be-Se est transférable au mode  $LO^+$ , avec impact concomitant sur l'étendue de la page spectrale  $TO^{(2)} - LO^+$  qui se voit alors réduite de moitié par rapport au scénario 2.

Diverses courbes théoriques TO et LO relatives aux modes Be-Se de  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  utiles pour tester les scénarios 1 et 2, comparées en **Fig. IV-14** aux fréquences Raman des modes TO (symboles évidés) et LO (symboles pleins) tirées de la **Fig. IV-11b** (échantillon 1), comprennent :

- (a) Ajustements polynomiaux des fréquences Raman des modes TO couplés
- (b) Fréquences  $(\omega_{T,1}, \omega_{T,2})$  TO correspondantes des modes bruts/découplés à  $P \leq P_c$
- (c) Fréquence TO brute/découplée du mode exceptionnel à  $P > P_c$
- (d) Fréquences des modes LO découplés à  $P \leq P_c$
- (e) Fréquences  $(\omega_{-,L}, \omega_{+,L})$  des modes LO couplés à  $P \leq P_c$
- (f) Fréquence du mode LO supérieur couplé  $(\omega_{+,L})$  à  $P \leq P_c$  en fonction de l'amortissement phonon
- (g)/(h) Fréquence LO du mode exceptionnel selon qu'il retient la totalité/moitié de la force d'oscillateur Be-Se disponible.

Techniquement, les séries de données théoriques (b-h) sont produites comme suit. Les fréquences ( $\omega_{T,1}, \omega_{T,2}$ ) des oscillateurs TO bruts/découplés sont déduites des fréquences expérimentales ( $\omega_{T,+}, \omega_{T,-}$ ) en utilisant la version-TO ( $\Omega^2=0$ ) de l'Eq. (IV.13) en absence d'amortissement ( $\gamma_1=\gamma_2=0$ ) dans le cas d'un faible couplage mécanique ( $\omega'=65 \text{ cm}^{-1} \ll \omega_c=590 \text{ cm}^{-1}$ , cf. Figs. IV-12 et IV-14 pour les estimations de  $\omega'$  et  $\omega_c$ , respectivement). La fréquence  $\omega_{T,1} = \omega_{T,2}$  du mode TO découplé sous-jacent au mode exceptionnel à  $P > P_c$  est déduite de la même manière en absence d'amortissement en annulant la racine carrée dans l'Eq. (IV.13). Les fréquences individuelles des modes LO découplés à  $P \leq P_c$  – en référence à (d), sont obtenues en utilisant la forme en  $Im\{-\varepsilon_r^{-1}(\omega)\}$  de la section efficace Raman donnée au Chap. 1 calculée sur la base d'une fonction diélectrique relative  $\varepsilon_r(\omega)$  tronquée de  $Zn_{0.48}Be_{0.52}Se$  réduite à un seul oscillateur Be-Se caractérisé par sa fréquence TO couplée  $\omega_{-,T}$  ou  $\omega_{+,T}$ . Ce faisant, chaque mode se voit attribuer sa quantité nominale de force d'oscillateur sur toute la gamme de pression. A noter que les amortissements phonons ( $\gamma_1, \gamma_2$ ) n'ont strictement aucun impact sur la fréquence LO (ils ne font que modifier la largeur à mi-hauteur des pics Raman, sans importance pour notre étude). Les fréquences des modes LO couplés sont calculées selon la même approche mais en utilisant la forme complète de  $\varepsilon_r(\omega)$  prenant en compte les deux oscillateurs Be-Se, tels que caractérisés par leurs fréquences ( $\omega_{-,T}, \omega_{+,T}$ ). Cela permet de matérialiser le couplage  $\vec{E}_L$  entre modes LO individuels. Les amortissements phonons ne jouent aucun rôle dans le cas (e), comme dans le cas (d). Il en va différemment pour la fréquence du mode couplé LO supérieur à  $P \leq P_c$ , *i.e.*,  $\omega_{+,L}$  montrée en (f). Celle-ci est calculée en injectant les paires de fréquences ( $\omega_{T,1}, \omega_{T,2}$ ) des modes TO découplés correspondant à (b) dans l'Eq. (IV.13) prise dans sa version LO en considérant la quantité nominale de force d'oscillateur à toute pression ( $\Omega^2 \neq 0$ ) ainsi qu'un faible couplage mécanique ( $\omega'=65 \text{ cm}^{-1}$ ) et un amortissement phonon fini à toute pression ( $\gamma_1, \gamma_2 \neq 0$ ). En fait,  $\gamma_1$  est pris constant à travers tout le domaine de pression ( $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ ), conformément à l'expérience (Fig. IV-11a), mais  $\gamma_2$  est fonction de la pression. A pression ambiante,  $\gamma_2$  est minimal, égal à  $\gamma_1$ , comme l'attestent les largeurs à mi-hauteur similaires des modes Raman TO de type Be-Se (Fig. IV-11a).  $\gamma_2$  devient sensiblement double ( $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ ) à la résonance ( $\omega_c, P_c$ ) correspondant à l'écrantage exact du couplage mécanique par le sur-amortissement et à l'émergence du « mode exceptionnel ». La valeur exacte de ( $\omega_c, P_c$ ) à cette limite est déduite de l'égalité  $\beta' = \beta_{cr}$  pour le faible couplage mécanique considéré

( $\omega'=65 \text{ cm}^{-1}$ ). Une dépendance en pression linéaire de  $\gamma_2$  est en outre supposée, en première approximation. A  $P > P_c$ , la fréquence LO du mode exceptionnel, donnée par (d), est calculée via l'Eq. **(IV.13)** de laquelle est retirée la racine carrée, en utilisant les paramètres d'amortissement sus-indiqués ( $\gamma_1=20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_2=35 \text{ cm}^{-1}$ ), et en attribuant la totalité de la force d'oscillateur Be-Se disponible à une pression donnée au-delà de  $P_c$ . Les données (h) se rapportent au même paramètre calculé de la même manière mais sur la base d'une perte sèche de la force d'oscillateur portée par le mode Be-Se basse fréquence au-delà de la résonance ( $\omega_c, P_c$ ), auquel cas le mode exceptionnel ne porte plus que la moitié de la force d'oscillateur Be-Se disponible.

Il est pris soin lors de l'élaboration des jeux de données (b-h) que la plupart des paramètres d'entrée intervenant dans les Eqs. **(IV.13)** et **(II.55)** sont fonction de la pression, *i.e.*, pas seulement les fréquences  $\omega_{T,p}(x)$  des modes TO de type Be-Se de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ , qu'ils soient découplés ou couplés selon le modèle utilisé (cf. ci-avant), mais aussi divers paramètres relatives aux composés purs, notamment  $\omega_{T,BeSe}$  et  $\omega_{L,BeSe}$  ainsi que  $\varepsilon_{\infty,ZnSe}$  et  $\varepsilon_{\infty,BeSe}$ .

La dépendance en pression de  $\varepsilon_{\infty,ZnSe}$ , abrégée  $\varepsilon_{\infty,ZnSe}(P)$ , est déjà connue, tirée des calculs *ab initio* de Khenata *et al.* [128] Quant à BeSe, du fait du manque de données dans la littérature, nous avons recours aux calculs *ab initio* de la dynamique de réseau réalisés par Dahbi *et al.* [151] sur BeSe de structure zincblende en fonction de la pression jusqu'à 60 GPa. Notamment ces calculs produisent une description détaillée de  $\varepsilon_{\infty,BeSe}(P)$  – définie bien au-delà de la résonance phonon (*i.e.*, at  $\omega \gg \omega_{T,BeSe}$ ), présumée fiable du fait qu'elle s'avère remarquablement cohérente avec la prédiction *ab initio* établie plus tôt par Khenata *et al.* [128]. En outre Dahbi *et al.* produisent un calcul direct de  $\omega_{T,BeSe}(P)$ . La loi de variation correspondante pour la fréquence LO, *i.e.*,  $\omega_{L,BeSe}(P)$ , est indirectement obtenue via la dépendance en pression de la charge effective dynamique (de Born) prédite pour BeSe [150], donnée par  $Z(P)=\mu\varepsilon_0\varepsilon_{\infty}(P)V(P)\Omega^2(P)$ , qui gouverne l'étendue de la plage spectrale au travers de  $\Omega_{BeSe}^2(P) = \omega_{L,BeSe}^2(P) - \omega_{T,BeSe}^2(P)$ , avec  $Z$ ,  $\mu$ ,  $V$  and  $\Omega$  déjà introduits.

La dépendance en  $V(P)$  relative à BeSe de structure zincblende a été déterminée par Luo *et al.* [152] sur la base d'une étude par diffraction X sous pression, de pression ambiante à  $\sim 60$  GPa correspondant à l'adoption de la structure NiAs pour BeSe. Par ailleurs, la tendance de base pour BeSe est que  $Z$  diminue à pression croissante (*i.e.*, d'environ  $\sim 45\%$  lorsque la pression augmente de la valeur ambiante à 50 GPa) – comme c'est le cas pour la plupart des composés

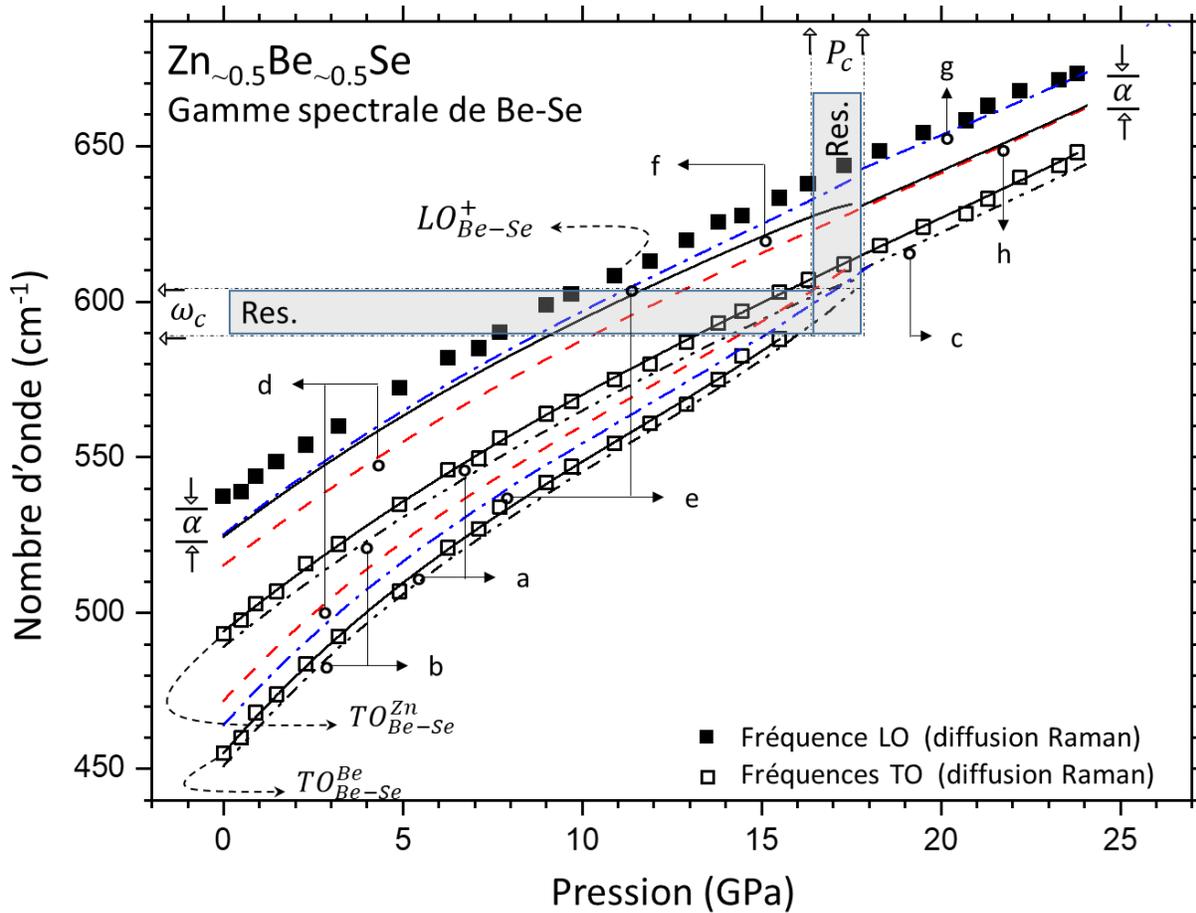
semiconducteurs, alors que  $\varepsilon_\infty(P)$  croit légèrement (*i.e.*, d'environ  $\sim 7.5\%$  sur la même gamme de pression). En se basant à pression ambiante, où  $\omega_{L,BeSe}$  et  $\omega_{L,ZnSe}$  sont estimés à  $\sim 510$  et  $\sim 578 \text{ cm}^{-1}$  par Dahbi *et al.* [151]– conformément à l'expérience [82] (à moins de 10% près), les lois de variation relatives à  $V(P)$ ,  $\varepsilon_\infty(P)$ ,  $\omega_T(P)$  et  $Z(P)$  donnent finalement accès à  $\omega_L(P)$  sur toute la gamme de pression étudiée. La dépendance en pression de la force d'oscillateur de BeSe, *i.e.*,  $S_0(P) = \varepsilon_\infty \omega_T^{-2} \Omega^2$ , émerge comme un sous-produit, correspondant à une perte quasi linéaire de  $\sim 1.25\%$  per GPa sous pression au travers du domaine étudié (0 – 30 GPa).

En considérant que  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  peut être décrit en tant qu'un système à trois oscillateurs TO  $\{1x(Zn-Se), 2x(Be-Se)\}$  indépendants, la fonction diélectrique relative  $\varepsilon_r(\omega, x)$  peut être exprimée sous la forme classique donnée par l'Eq. **(IV.1)**, dans laquelle  $x_p$ ,  $S_{0,p} = \varepsilon_{\infty,p} \cdot \Omega_p^2 / \omega_{T,p}^2$  et  $\omega_{T,p}(x)$  représentent, respectivement, la fraction de l'oscillateur  $p$  de  $Zn_{1-x}Be_xSe$ , la force d'oscillateur relative au composé parent [8] correspondant, *i.e.*, ZnSe ( $p=1$ ) ou BeSe ( $p=2,3$ ), et la fréquence du mode TO (découplé) relatif à l'oscillateur  $p$ . 0 la composition considérée ( $\sim 50 \text{ at.}\% \text{ Be}$ ), *i.e.*,  $x_1 \sim 0.5$ ;  $x_2 = x_3 \sim 0.25$  (correspondant à une sensibilité de la vibration Be-Se à son environnement local à l'échelle des premiers voisins, dans le cas idéal d'une substitution aléatoire [110]), et  $\varepsilon_\infty(x)$  est la moyenne exacte entre  $\varepsilon_{\infty,ZnSe}$  et  $\varepsilon_{\infty,BeSe}$ . D'autres paramètres d'entrée entrant dans l'expression de la section efficace Raman fonction de  $\varepsilon_r(\omega, x)$  (cf. **Chap. 1**) sont les coefficients de Faust-Henry  $C_{F-H}$  des composés parents ZnSe et BeSe, donnés en (**Chap. 1**). Les gammes spectrales Zn-Se et Be-Se sont très éloignées, *i.e.*, par environ  $200 \text{ cm}^{-1}$ , si bien qu'aucun transfert significatif de force d'oscillateur de type LO ne peut advenir entre les gammes spectrales Zn-Se et Be-Se. Cela revient à considérer que les oscillateurs Zn-Se et Be-Se sont indépendants. Aussi, pour tout ce qui concerne Be-Se, il est possible de s'affranchir de la prise en compte de l'oscillateur Zn-Se dans l'expression de  $\varepsilon_r(\omega, x)$ , en première approximation. Pour fixer les idées, l'écart en fréquence relatif au mode  $LO^+$  de  $GaAs_{1-x}P_x$ , que le couplage- $\vec{E}_L$  soit activé ou non entre les plages spectrales Ga-As et Ga-P, séparées de  $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ , est à peine perceptible [9].

### B.3 Expérience vs. Théorie – Discussion

Dans la **Fig. IV-14**, les diverses lois de variation prédites concernant la fréquence  $LO_{Be-Se}^+$  – en référence aux données – sont superposées aux valeurs expérimentales

correspondantes (symboles pleins), pour comparaison. Un point clé est qu'à pression ambiante la fréquence  $LO_{Be-Se}^+$  expérimentale est plus élevée que la valeur théorique – par environ  $\alpha \sim 15 \text{ cm}^{-1}$  – le résultat de fluctuations naturelles dans la composition du cristal mixte  $Zn_{0.5}Be_{0.5}Se$  donnant lieu à une structuration fine des deux sous-modes TO de type Be-Se. Comme nous l'avons déjà dit, le décalage  $\alpha$  de  $LO_{Be-Se}^+$  est intrinsèque au désordre d'alliage, et de ce fait indépendant de la pression. Ainsi, il devrait persister tel quel au travers de tout le domaine de pression étudié.



**Fig. IV-14:** Dépendance en pression des fréquences (TO,LO) Raman de  $Zn_{0.48}Be_{0.52}Se$  – Théorie vs. Expérience. Fréquences Raman TO (symboles évidés) et LO (symboles pleins) de  $Zn_{0.48}Be_{0.52}Se$  en fonction de la pression (**Fig. IV-11**). (a) Ajustement polynomial des fréquences TO expérimentales. (b) fréquences des modes TO bruts/découplés ( $P \leq P_c$ ). (c) Fréquence TO brute/découplée du mode exceptionnel ( $P > P_c$ ). (d) Fréquences LO découplées ( $P \leq P_c$ ). (e) Fréquences LO couplées ( $P \leq P_c$ ). (f) Fréquence couplée  $\omega_{+,L}$  obtenue en considérant un sur-amortissement progressif du mode inférieur jusqu'à atteindre le point phonon exceptionnel à la résonance ( $\omega_c, P_c$ ). (g) Fréquence LO du mode exceptionnel se voyant attribué la totalité de la force d'oscillateur Be-Se disponible. (h) Fréquence LO correspondante si le mode bas subit une perte sèche de force d'oscillateur à partir de la résonance.

En fait, le décalage  $\alpha$  de  $LO_{Be-Se}^+$  entre expérience et théorie ne peut être observé à haute pression que si le mode exceptionnel ne porte que la moitié de la force d'oscillateur Be-Se disponible, ce qui indique qu'un seul des deux sous-modes TO de type Be-Se survit au-delà de la résonance, comme prévu selon le scénario 1. Dans ce cas, comme idéalement prévu, le décalage  $\alpha$  de  $LO_{Be-Se}^+$  se trouve idéalement stabilisé à  $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$  au-delà de  $P_c$ , ce qui révèle que la disparition de l'un des deux sous-modes advient à la résonance, *i.e.*, à l'émergence du « mode exceptionnel ».

Pour identifier quel mode est actif (survit) et quel mode est inactif (disparaît) au-delà de  $P_c$  nous avons recouru aux modes TO. La loi de variation de la fréquence TO du mode exceptionnel à  $P \geq P_c$  est dans la continuation de celle relative au sous-mode TO supérieur à  $P < P_c$ . Par ailleurs, l'effondrement progressif du sous-mode inférieur à pression croissante à  $P < P_c$  est un signe précurseur de son extinction totale à  $P_c$ . Sur cette base les oscillateurs TO actif et passif derrière le mode exceptionnel *post* résonance peuvent être reliés aux sous-modes Be-Se supérieur et inférieur *ante* résonance, respectivement. Cependant, un « gel » total au-delà de  $P_c$  d'une partie de la force d'oscillateur Be-Se disponible est difficile à concevoir physiquement. L'hypothèse la plus vraisemblable est que le « gel » n'est qu'apparent. En fait, nous avons pris soin de vérifier que le sous-mode TO de type Be-Se pris pour « mort » au-delà de  $P_c$  se trouve « ravivé », *i.e.*, regagne son capital de force d'oscillateur, lorsque la pression tombe en-dessous de  $P_c$  lors d'une expérience Raman réalisée à pression décroissante (régime downstroke). Notre vision des choses à l'heure actuelle est que lorsque le sous-mode Be-Se basse fréquence est forcé à proximité du sous-mode Be-Se haute fréquence à pression croissante, il « esquive » un couplage mécanique au moyen d'un sur-amortissement qui vient compenser exactement le couplage mécanique à la résonance. Dans ce cas, le sous-mode inférieur retient tout son capital de force d'oscillateur – mais sous une forme sur-amortie, de ce fait préservée de tout transfert de force d'oscillateur qui accompagnerait un couplage mécanique effectif avec le sous-mode supérieur.

Il est intéressant d'examiner en détail de quelle manière se déroule la transition “2-mode  $\rightarrow$  1-exceptional-mode” à l'approche de  $P_c$ . En l'absence d'amortissement, l'écart en fréquence  $TO^{(2)} - LO_{Be-Se}^+$  devrait se voir brusquement réduit de moitié à la résonance des deux sous-modes TO de type Be-Se, correspondant à l'émergence du « mode exceptionnel » – comparer les jeux de données (e) et (h). Une telle transition abrupte est en contradiction avec les données expérimentales, indiquant une transition progressive (symboles pleins). Cependant, l'absence d'amortissement n'est pas réaliste puisque le sur-amortissement est la condition *sine qua non* pour

l'émergence du « mode exceptionnel ». En fait, en prenant soin d'incorporer l'amortissement dans le régime à deux-mode ( $P < P_c$ ) – en référence au jeu de données (f), le mode  $LO_{Be-Se}^+$  tend à glisser vers les basses fréquences dès le proche-voisinage de la pression ambiante, et le glissement s'accroît progressivement lorsque la pression augmente jusqu'à devenir égale à la fréquence  $LO_{Be-Se}^+$  du mode exceptionnel exactement à la résonance ( $P_c$ ) – à l'origine du jeu de données (h), comme idéalement prévu. La validation du scénario 1 sur la base d'une étude combinée des modes Raman TO et LO dans la gamme spectrale Be-Se de  $Zn_{1-x}Be_xSe$  révèle que le mode dit exceptionnel d'un système couplé de deux oscillateurs-1D harmoniques amortis n'est pas une manifestation purement théorique mais peut être observé expérimentalement.

Enfin, il vaut la peine de mentionner que, les valeurs  $\omega'$  ( $\sim 65 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\omega_{L,BeSe}$  ( $\sim 501 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\omega_{T,BeSe}$  ( $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ ) étant données, le couplage entre les modes LO polaires médié par leur champ électrique macroscopique  $\vec{E}_L$  n'est pas affecté par le sur-amortissement ( $\beta_L \gg \beta_{cr}$ ), bien que cela suffise à amener le systèmes des modes TO non polaires (purement mécanique) à son point exceptionnel ( $\beta = \beta_{cr}$ ).

## IV.5 Conclusion

En résumé ce travail révèle une partition entre les cristaux mixtes semiconducteurs  $A_{1-x}B_xC$  de structure zincblende selon qu'ils engagent leur transition de phase zincblende  $\rightarrow$  rock-salt induite sous pression avec/sans un « squelette » rigide de liaisons chimiques courtes self-connectées – lorsque ces liaisons courtes sont minoritaires dans le cristal (au moins jusqu'à  $\sim 50$  at.% dans le cas de  $Zn_{1-x}Be_xSe$ ). Un test décisif est la fermeture/ouverture du doublet de percolation Raman associé sous pression. La fermeture/ouverture en question est expliquée autour de la notion de « point exceptionnel phonon » étant atteint/évitée selon la dépendance en pression des propriétés mécaniques des régions hôtes de type-AC et -BC associées au doublet Raman de percolation. De telles partitions pour les cristaux mixtes semiconducteurs usuels de structure zincblende à pression ambiante de type II-VI et III-V, compilées sur la bases des estimations théoriques des longueurs de liaison et des dérivées de l'ionicité des liaisons chimiques en fonction du volume produites par Christensen *et al.* [63] (comme indiqué dans le corps du chapitre), sont montrées en **Fig. IV-15**.

En particulier, la situation de « fermeture » du doublet Raman TO relatif à la liaison courte sous pression est intéressante. Il ressort de notre étude que le couplage mécanique attendu à la

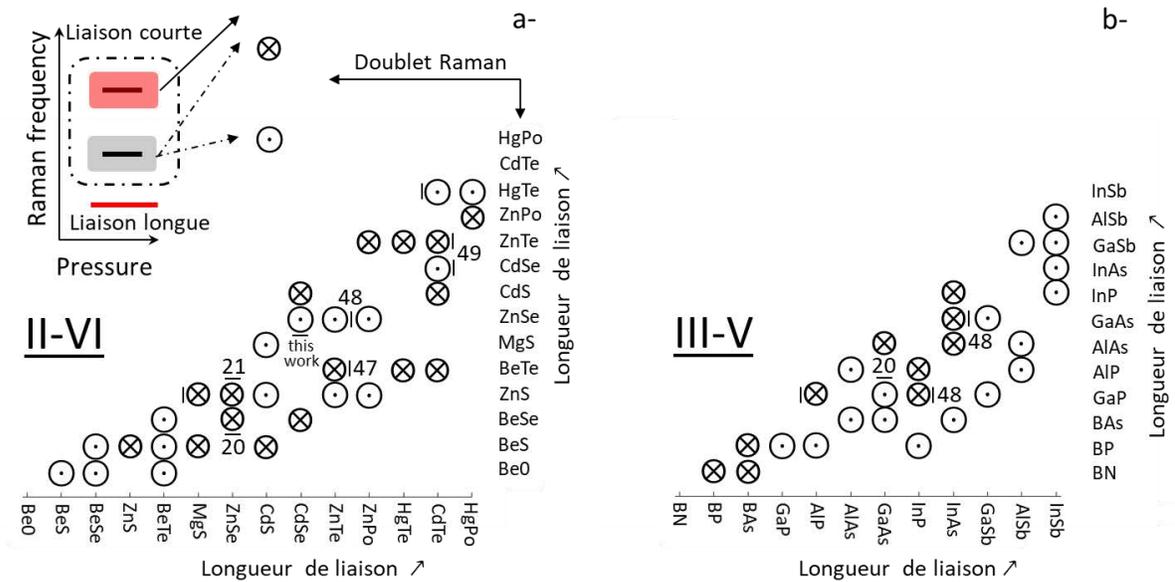
convergence des deux sous-mode TO (à caractère purement mécanique) sous pression se trouve progressivement contrarié par un sur-amortissement croissant du sous-mode inférieur, qui conduit finalement à l'émergence d'un « point phonon exceptionnel » à partir de la résonance ( $P_c$ ) matérialisée par le croisement des fréquences TO, correspondant à une compensation exacte du couplage mécanique par le sur-amortissement. A noter qu'aucun croisement ne peut avoir lieu en dehors de ce « point exceptionnel » : la prévalence du couplage mécanique ou du sur-amortissement à la résonance conduit à un anti-croisement TO [105].

Le mode couplé unique/sur-amorti au point phonon exceptionnel réalise un compromis entre les deux modes normaux distincts dits symétrique et anti-symétrique du système couplé qui se forment à la résonance en absence d'amortissement. Comme ces deux modes décrivent des vibrations en-phase et en-opposition-de-phase des deux oscillateurs – avec la même amplitude, respectivement, un seul oscillateur peut être actif « dans » le mode exceptionnel, l'autre doit demeurer passif, en étant impliqué simplement sous la forme d'un « corps » inerte/rigide – comme représenté schématiquement en **Fig. IV-1**. Cette description est remarquablement conforme au « gel phonon » mis en évidence pour l'un des oscillateurs à la résonance par calcul *ab initio*. En tant que tel, le mode exceptionnel vibre quasiment à la même fréquence que l'oscillateur actif – identifié dans le cas présent avec le sous-mode Be-Se supérieur. Quant à l'oscillateur passif, en « gelant » il devient Raman inactif : l'effet Raman résulte de la modulation de la susceptibilité électronique par une vibration de liaison, absente dans ce cas. Cela est en accord avec une observation expérimentale Raman que l'oscillateur inactif – correspondant au sous-mode Be-Se basse fréquence dans le cas présent – disparaît des spectres Raman à partir de  $P_c$ .

En bref, le triptyque (Extinction Raman, phonon-gelé, mode exceptionnel) semble cohérent et produit un cadre approprié/satisfaisant pour expliquer toutes les questions soulevées – en référence aux points (i-iv).

Nous anticipons des applications possibles dans le cas de la « fermeture ». La pression peut être ajustée pour libérer ou au contraire inhiber la vibration le long du squelette de liaisons courtes self-connectées, offrant ainsi un « commutateur phonon » opérant à l'échelle inhabituelle du mésoscopique. La flexibilité se trouve encore accrue du fait que le « squelette » peut être continu ou segmenté selon que les liaisons courtes percolent ou non. Généralement, cela peut être intéressant en vue de réduire la conductivité thermique. En outre, le « gel-phonon » induit sous pression concernant pour partie les liaisons courtes/rigides (celles qui sont self-connectées) qui

vibrent à haute fréquence est susceptible de fortement impacter la force d'oscillateur assignée au mode LO haute fréquence du centre de la zone de Brillouin relevant majoritairement de ces liaisons. Comme ce mode joue un rôle majeur dans le processus de dissipation des photoélectrons dans les semiconducteurs de structure zincblende, la pression émerge comme un moyen possible de «jouer» avec le taux de thermalisation des électrons produits dans les dispositifs photovoltaïques à base de cristaux mixtes semiconducteurs.



**Fig. IV-15:** Partitions basées sur les vibrations de semiconducteurs mixtes II-VI et III-V à l'approche de la transition de phase induite sous pression. (a) Partition II-VI. (b) Partition III-V. Pour chaque système, le doublet de percolation se rapporte à la liaison courte qui vibre à haute fréquence, en distinguant environnements locaux homo (bas) et hétéro (haut), comme représenté schématiquement. L'ouverture/fermeture d'un doublet Raman sous pression est déduite de la dépendance en volume des ionicités des liaisons chimiques donnée en Ref. [63]. Les barres-de-gauche indiquent des systèmes potentiellement problématiques pour lesquels la liaison courte implique le substituant lourd et à grand rayon de covalence. D'autres barres accompagnées de références correspondent aux systèmes dont le doublet de percolation a déjà été mis en évidence (barres-de-droite) et en outre étudié sous pression (barres-en-bas ou en-haut).

# V Conclusion

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  occupe une place à part dans la classification traditionnelle des spectres Raman des cristaux mixtes semiconducteurs  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  communs de structure zincblende (cubique), telle qu'elle est dérivée des modèles historiques MREI (1-bond→2-mode) et à clusters (1-bond→4-mode) basés sur la description d'un cristal mixte en termes de continuum uniforme à l'échelle *macroscopique* selon l'approximation du cristal virtuel (ACV): il est tenu pour représentatif du comportement rare du type 2-bond→1-mode correspondant à un phonon unique à caractère mixte (Zn-Se, Cd-Se). Ce comportement correspondrait à un sous-cas MREI ultimement compact. Cependant, cette description est remise en cause par des mesures d'absorption infrarouge récentes révélant une structure fine sous-jacente au phonon présumé unique. Cela a motivé l'étude Raman approfondie de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  développée dans ce manuscrit.

Notre étude Raman a porté plus particulièrement sur les modes transverses optiques (TO) de monocristaux massifs de structure zincblende-cubique ( $x \leq 0.3$ , la structure est wurtzite-hexagonale autrement) élaborés par la méthode Bridgmann (par l'équipe de F. Firszt, Université de Toruń, Pologne), en couvrant à la fois les régimes phonon (à caractère purement mécanique) et phonon-polaritons (à caractère mixte électrique-mécanique) des modes TO. Les phonons et phonon-polaritons ont été séparément détectés en mettant en œuvre la géométrie de diffusion traditionnelle dite "en-arrière" (opérant schématiquement en "réflexion") et la géométrie de diffusion originale dite "en-avant" (opérant schématiquement en "transmission"), respectivement. Les règles de sélection ont été étudiées dans chaque régime. Un prérequis à l'étude expérimentale des phonon-polaritons est la mesure de la dispersion de l'indice de réfraction du cristal mixte considéré, réalisée sur site par ellipsométrie spectroscopique (A. EnNaciri, Y. Battie et L. Broch, plateforme ellipsométrie, Metz).

Un premier aperçu sur le régime phonon natif des phonon-polaritons a été obtenu à composition intermédiaire du cristal aléatoire ( $x=0.5, 0.3$  – en collaboration avec V. Torres, Université d'Aveiro, Portugal) et dans les limites (Cd,Zn)-diluées ( $x \sim 0,1$ ; à partir de motifs

d'impuretés prototypes – sur site) par application des codes *ab initio* AIMPRO et SIESTA à de grandes supercellules (64 – 216 atomes), avec une attention particulière aux intensités Raman et aux fréquences de vibration, respectivement. Les résultats expérimentaux (diffusion Raman) et *ab initio* convergent pour établir un comportement à trois-mode [ $1 \times (Cd - Se)$ ,  $2 \times (Zn - Se)$ ] pour  $Cd_xZn_{1-x}Se$ , qui ne peut être compris dans le cadre des modèles historiques MREI et à clusters. Par contre ce comportement à trois modes trouve une explication naturelle au-delà de l'ACV dans le cadre de notre modèle générique 1-bond→2-mode dit de percolation, basé sur la description d'un cristal mixte  $A_{1-x}B_xC$  à l'échelle mésoscopique en termes d'un composite de type-AC/BC.

De façon générale, vue sous l'angle du modèle de percolation, la diffusion Raman ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude des cristaux mixtes et laisse espérer la résolution de certaines questions cruciales liées aux "alliages". L'une d'entre elles concerne la nature de la substitution atomique  $A \leftrightarrow B$ , à savoir si celle-ci est (idéalement) aléatoire ou résulte d'une tendance au clustering/anticlustering. Une autre est d'élucider comment les systèmes complexes sur réseau engagent leur transition de phase structurale induite sous pression. Dans ce travail nous avons abordé successivement ces deux questions, avec  $Cd_xZn_{1-x}Se$  pour système modèle.

En premier lieu, une tendance prononcée au clustering a été diagnostiquée dans nos cristaux de  $Cd_xZn_{1-x}Se$  d'après le partage remarquable de la force d'oscillateur disponible pour la liaison courte Zn-Se entre les deux sous-modes formant son doublet de percolation. La tendance au clustering ainsi mise en évidence à l'échelle du mésoscopique via le modèle de percolation au travers du domaine zincblende ( $x \leq 0.3$ ), puis précisée à l'échelle microscopique à composition modérée (17 at. % Cd) par résonance magnétique nucléaire de l'état solide au seuil  $^{77}Se$  (par G. Kervern et C. Gardiennet, Université de Lorraine, Nancy), est vue comme un possible signe avant-coureur de la transition de phase structurale zincblende $\leftrightarrow$ wurtzite ( $x \sim 0.3$ ). Enfin, l'impact du clustering sur la mésostructure du cristal situé au voisinage du seuil de percolation théorique dans le cas aléatoire (19 at.% Cd) a été étudié sur la base d'une analyse statistique comparée sous MATLAB à l'aide de grandes supercellules ( $10 \times 10 \times 10$ ) de la percolation des liaisons minoritaires en cas de substitution aléatoire et de clustering. Il ressort que le clustering "accélère" le processus de percolation.

En pratique, la déviation par rapport à la substitution  $Zn \leftrightarrow Cd$  aléatoire est estimée de façon quantitative en élaborant une version du modèle de percolation pour cristaux mixtes de structure zincblende équipée d'un paramètre d'ordre pertinent  $\kappa$ , dans l'esprit de l'approche développée par

Verleur et Barker pour leur modèle à clusters. La version ainsi finalisée du modèle de percolation relatif à  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  reflète une sensibilité des vibrations des liaisons courtes Zn-Se à l'échelle des seconds voisins, calculs *ab initio* des spectres Raman dans leur dépendance à  $\kappa$  (ajusté par recuit simulé), à l'appui (V. Torres, code AIMPRO).

En second lieu, le signal Raman générique 1-bond→2-mode de type percolation qui semble inhérent à la liaison courte des cristaux mixtes semiconducteurs de structure cubique est exploité en tant que “mésoscope” sensible pour explorer de quelle manière divers cristaux mixtes à base de ZnSe engagent leur transition structurale induite sous pression vers la phase rock-salt à l'échelle sous-macroscopique – avec un focus sur  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ . Un pré-requis à l'étude Raman sous pression menée sur site a été l'étude par diffraction de rayons-X sous pression de la transition de phase induite sous pression, réalisée sur la ligne Psyché du synchrotron SOLEIL (les deux études ont été menées en parallèle en collaboration avec A. Polian, Sorbonne Université, Paris). Le doublet Raman, qui fait la différence entre les vibrations de la liaison courte d'un cristal mixte  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$  selon son environnement de type-AB ou -BC, s'avère réactif sous pression: soit il “se ferme” ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ), soit il “s'ouvre” ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ), selon les taux de durcissement relatifs des deux environnements sous pression. Cela aboutit à une partition originale des cristaux mixtes semiconducteurs II-VI et III-V usuels.

En particulier le cas de la “fermeture” est intéressant: au terme du processus le cristal mixte se trouve stabilisé *ante* transition à son point phonon dit exceptionnel correspondant à un équilibre parfait entre gain (le couplage mécanique dans le cas présent) et perte (produit par sur-amortissement phonon), aboutissant à un découplage (virtuel) des deux sous-oscillateurs formant le doublet Raman. A cette limite, les liaisons courtes self-connectées gèlent le long de la chaîne se transformant ainsi en squelette rigide (pour ce qui concerne la vibration “in-chain”). Au niveau des applications potentielles, cela révèle une capacité intrinsèque aux cristaux mixtes “à fermeture” de réduire la conductivité thermique.

A ce jour le phénomène de “fermeture” décrit ci-avant n'a pu être établi que pour la liaison courte lorsque celle-ci est minoritaire dans le cristal (inférieure à ~50 at.%). Aussi, une perspective immédiate à ce travail de thèse est de “boucler l'étude” en explorant dans quelle mesure le phénomène est généralisable, ou non, à la liaison majoritaire du cristal. Une étude Raman sous pression portant sur  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Te}$  est d'ores et déjà engagée dans ce sens, calculs *ab initio* à l'appui.

# VI Références

- [1] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Wiley, Chichester, U.K, 2009).
- [2] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction To Percolation Theory: Second Edition* (CRC Press, 2018).
- [3] M. Sahimi, *Applications Of Percolation Theory* (CRC Press, 1994).
- [4] R. M. D'Souza and J. Nagler, *Anomalous Critical and Supercritical Phenomena in Explosive Percolation*, Nat. Phys. **11**, 7 (2015).
- [5] A. Mascarenhas, editor, *Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys* (Springer US, Boston, MA, 2002).
- [6] I. Loa, J.-W. G. Bos, R. A. Downie, and K. Syassen, *Atomic Ordering in Cubic Bismuth Telluride Alloy Phases at High Pressure*, Phys. Rev. B **93**, 224109 (2016).
- [7] I. F. Chang and S. S. Mitra, *Application of a Modified Random-Element-Isodisplacement Model to Long-Wavelength Optic Phonons of Mixed Crystals*, Phys. Rev. **172**, 3 (1968).
- [8] I. F. Chang and S. S. Mitra, *Long Wavelength Optical Phonons in Mixed Crystals*, Adv. Phys. **20**, 359 (1971).
- [9] O. Pagès, J. Souhabet, A. V. Postnikov, and A. Chafi, *Percolation versus Cluster Models for Multimode Vibration Spectra of Mixed Crystals: GaAsP as a Case Study*, Phys. Rev. B **80**, 035204 (2009).
- [10] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, Oxford, New York, 1998).
- [11] L. Bellaiche, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Localization and Percolation in Semiconductor Alloys: GaAsN vs GaAsP*, Phys. Rev. B **54**, 17568 (1996).
- [12] W. Weber, *New Bond-Charge Model for the Lattice Dynamics of Diamond-Type Semiconductors*, Phys. Rev. Lett. **33**, 6 (1974).
- [13] K. C. Rustagi and W. Weber, *Adiabatic Bond Charge Model for the Phonons in A3B5 Semiconductors*, Solid State Commun. **18**, 6 (1976).
- [14] H. Dicko, O. Pagès, M. B. Shoker, F. Firszt, K. Strzałkowski, A. Maillard, A. Polian, Y. Battie, L. Broch, A. En Naciri, A. V. Postnikov, W. Paszkowicz, and J.-P. Itié, *Defect-Induced Ultimately Fast Volume Phonon-Polaritons in the Wurtzite Zn 0.74 Mg 0.26 Se Mixed Crystal*, Sci. Rep. **9**, 1 (2019).
- [15] M. N. Rao, D. Lamago, A. Ivanov, M. d'Astuto, A. V. Postnikov, R. H. Hussein, T. Basak, S. L. Chaplot, F. Firszt, W. Paszkowicz, S. K. Deb, and O. Pagès, *Lattice Dynamics of the Model Percolation-Type (Zn,Be)Se Alloy: Inelastic Neutron Scattering, Ab Initio Study, and Shell-Model Calculations*, Phys. Rev. B **89**, 155201 (2014).
- [16] S. Eckner, K. Ritter, P. Schöppe, E. Haubold, E. Eckner, J. Rensberg, R. Röder, M. C. Ridgway, and C. S. Schnohr, *Bond-Strength Inversion in (In,Ga)As Semiconductor Alloys*, Phys. Rev. B **97**, 195202 (2018).

- [17] S. Eckner, A. Johannes, M. Gnauck, H. Kämmer, T. Steinbach, S. Schönherr, R. Chernikov, E. Welter, M. C. Ridgway, and C. S. Schnohr, *Bond-Stretching Force Constants and Vibrational Frequencies in Ternary Zinc-Blende Alloys: A Systematic Comparison of (In,Ga)P, (In,Ga)As and Zn(Se,Te)*, EPL Europhys. Lett. **126**, 3 (2019).
- [18] O. Pagès, J. Souhabi, V. J. B. Torres, A. V. Postnikov, and K. C. Rustagi, *Re-Examination of the SiGe Raman Spectra: Percolation/One-Dimensional-Cluster Scheme and Ab Initio Calculations*, Phys. Rev. B **86**, 045201 (2012).
- [19] O. Pagès, R. H. Hussein, and V. J. B. Torres, *GeSi Raman Spectra vs. Local Clustering/Anticlustering: Percolation Scheme and Ab Initio Calculations*, J. Appl. Phys. **114**, 3 (2013).
- [20] V. J. B. Torres, R. Hajj Hussein, O. Pagès, and M. J. Rayson, *Clustering/Anticlustering Effects on the GeSi Raman Spectra at Moderate (Ge,Si) Contents: Percolation Scheme vs. Ab Initio Calculations*, J. Appl. Phys. **121**, 085704 (2017).
- [21] G. K. Pradhan, C. Narayana, O. Pagès, A. Breidi, J. Souhabi, A. V. Postnikov, S. K. Deb, F. Firszt, W. Paszkowicz, A. Shukla, and F. El Haj Hassan, *Pressure-Induced Phonon Freezing in the  $Zn_{1-x}Be_xSe$  Alloy: A Study via the Percolation Model*, Phys. Rev. B **81**, 11 (2010).
- [22] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, and R. J. Needs, *High-Pressure Phases of Group-IV, III--V, and II--VI Compounds*, Rev. Mod. Phys. **75**, 863 (2003).
- [23] R. H. Hussein, O. Pagès, A. Polian, A. V. Postnikov, H. Dicko, F. Firszt, K. Strzałkowski, W. Paszkowicz, L. Broch, S. Ravy, and P. Fertey, *Pressure-Induced Phonon Freezing in the ZnSeS II–VI Mixed Crystal: Phonon–Polaritons Andab Initio Calculations*, J. Phys. Condens. Matter **28**, 205401 (2016).
- [24] S. P. Kozyrev, *Lattice Vibrations of  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  Semiconductor Alloy in the Two-Mode and Percolation Models of Rearrangement of the Vibrational Spectrum with the Composition*, Semiconductors **48**, 10 (2014).
- [25] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, *Electronic Structures of Semiconductor Alloys*, Phys. Rev. B **1**, 8 (1970).
- [26] R. M. Martin, *Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors*, Phys. Rev. B **1**, 10 (1970).
- [27] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology—Crystal and Solid State Physics.*, (1984).
- [28] M. González-Díaz, P. Rodríguez-Hernández, and A. Muñoz, *Elastic Constants and Electronic Structure of Beryllium Chalcogenides BeS, BeSe, and BeTe from First-Principles Calculations*, Phys. Rev. B **55**, 21 (1997).
- [29] M. de Jong, W. Chen, T. Angsten, A. Jain, R. Notestine, A. Gamst, M. Sluiter, C. Krishna Ande, S. van der Zwaag, J. J. Plata, C. Toher, S. Curtarolo, G. Ceder, K. A. Persson, and M. Asta, *Charting the Complete Elastic Properties of Inorganic Crystalline Compounds*, Sci. Data **2**, (2015).
- [30] W. M. Yim, J. P. Dismukes, E. J. Stofko, and R. J. Paff, *Synthesis and Some Properties of BeTe, BeSe and BeS*, J. Phys. Chem. Solids **33**, 501 (1972).
- [31] A. Waag, Th. Litz, F. Fischer, H.-J. Lugauer, T. Baron, K. Schüll, U. Zehnder, T. Gerhard, U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher, and G. Landwehr, *Novel Beryllium Containing II–VI Compounds: Basic Properties and Potential Applications*, J. Cryst. Growth **184–185**, 1 (1998).

- [32] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, *Raman Effect in Zinc Oxide*, Phys. Rev. **142**, 2 (1966).
- [33] A. S. Barker and R. Loudon, *Response Functions in the Theory of Raman Scattering by Vibrational and Polariton Modes in Dielectric Crystals*, Rev. Mod. Phys. **44**, 18 (1972).
- [34] P. Y. Yu and M. Cardona, *In Fundamentals of Semiconductors*, (2010).
- [35] E. A. Vinogradov, B. N. Mavrin, and L. K. Vodop'yanov, *Raman Scattering and Optical Normal Vibrations of the  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  Crystal Lattice*, J. Exp. Theor. Phys. **99**, 4 (2004).
- [36] R. Hajj Hussein, O. Pagès, F. Firszt, W. Paszkowicz, and A. Maillard, *Near-Forward Raman Scattering by Bulk and Surface Phonon-Polaritons in the Model Percolation-Type ZnBeSe Alloy*, Appl. Phys. Lett. **103**, 071912 (2013).
- [37] C. H. Henry and J. J. Hopfield, *Raman Scattering by Polaritons*, Phys. Rev. Lett. **15**, 964 (1965).
- [38] L. Vegard, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Z. For Phys. **5**, 17 (1921).
- [39] M.-H. Tsai, F. C. Peiris, S. Lee, and J. K. Furdyna, *Electronic and Structural Properties of II-VI Ternary Alloys and Superlattices*, Phys. Rev. B **65**, 235202 (2002).
- [40] J. C. Mikkelsen, *Atomic-Scale Structure of Random Solid Solutions: Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Study of  $GaIn^As$* , **4** (1982).
- [41] K. Suzuki and S. Adachi, *Optical Constants of  $Cd_xZn_{1-x}Se$  Ternary Alloys*, J. Appl. Phys. **83**, 2 (1998).
- [42] F. C. Peiris, S. Lee, U. Bindley, and J. K. Furdyna, *Wavelength Dependence of the Indices of Refraction of Molecular Beam Epitaxy-Grown ZnMgSe and ZnCdSe Thin Films Measured by Two Complementary Techniques*, J. Appl. Phys. **86**, 918 (1999).
- [43] M. Cardona, *Light Scattering in Solids. 2: Basic Concepts and Instrumentation* (Springer, Berlin, 1982).
- [44] H. W. Verleur and A. S. Barker, *Infrared Lattice Vibrations in  $GaAs_yP_{1-y}$  Alloys.*, Phys. Rev. **149**, 2 (1966).
- [45] B. Jusserand and S. Slempek, *Evidence by Raman Scattering on  $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$  of the Two-Mode Behaviour of  $In_{1-x}Ga_xP$* , Solid State Commun. **49**, 95 (1984).
- [46] V. Burlakov, A. Litvinchuk, and V. N. Pyrkov, *Infrared Reflection Spectra of  $ZnTe_{1-x}Se_x$  Solid Solutions*, Vol. 27 (1985).
- [47] J. Groenen, R. Carles, G. Landa, C. Guerret-Piécourt, C. Fontaine, and M. Gendry, *Optical-Phonon Behavior in  $Ga_{1-x}In_xAs$ : The Role of Microscopic Strains and Ionic Plasmon Coupling*, Phys. Rev. B **58**, 16 (1998).
- [48] T. Kato, T. Matsumoto, and T. Ishida, *Raman Spectral Behavior of  $In_{1-x}Ga_xP$  ( $0 < x < 1$ )*, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 983 (1988).
- [49] L. Genzel, T. P. Martin, and C. H. Perry, *Model for Long - Wavelength Optical-Phonon Modes of Mixed Crystals*, Phys. Status Solidi B **62**, 1 (1974).
- [50] S. B. Zhang, S. Froyen, and A. Zunger, *Surface Dimerization Induced  $CuPt_B$  versus  $CuPt_A$  Ordering of  $GaInP$  Alloys*, Appl. Phys. Lett. **67**, 21 (1995).
- [51] Y. S. Chen, W. Shockley, and G. L. Pearson, *Lattice Vibration Spectra of  $GaAs_xP_{1-x}$  Single Crystals*, Phys. Rev. **151**, 648 (1966).
- [52] A. Silverman, A. Zunger, R. Kalish, and J. Adler, *Atomic-Scale Structure of Disordered  $Ga_{1-x}In_xP$  Alloys*, Phys. Rev. B **51**, 16 (1995).
- [53] A. Kapitulnik, A. Aharony, G. Deutscher, and D. Stauffer, *Self Similarity and Correlations in Percolation*, J. Phys. Math. Gen. **16**, 8 (1983).

- [54] J. Bao and X. X. Liang, *Bulk and Surface Phonon–Polaritons in Ternary Mixed Crystals*, J. Phys. Condens. Matter **18**, 8229 (2006).
- [55] R. Hajj Hussein, O. Pagès, S. Doyen-Schuler, H. Dicko, A. V. Postnikov, F. Firszt, A. Marasek, W. Paszkowicz, A. Maillard, L. Broch, and O. Gorochoy, *Percolation-Type Multi-Phonon Pattern of Zn(Se,S): Backward/Forward Raman Scattering and ab initio Calculations*, J. Alloys Compd. **644**, 704 (2015).
- [56] S. Ninomiya and S. Adachi, *Optical Properties of Cubic and Hexagonal CdSe*, J. Appl. Phys. **78**, 4681 (1995).
- [57] S. Y. Wang, Y. Kawakami, J. Simpson, H. Stewart, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, *ZnSe-ZnCdSe Quantum Confined Stark Effect Modulators*, Appl. Phys. Lett. **62**, 1715 (1993).
- [58] Y. D. Kim, M. V. Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarth, and J. K. Furdyna, *Optical Properties of Zinc-Blende CdSe and Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se Films Grown on GaAs*, Phys. Rev. B **49**, 7262 (1994).
- [59] C. Jordan, J. F. Donegan, J. Hegarty, B. J. Roycroft, S. Taniguchi, T. Hino, E. Kato, N. Noguchi, and A. Ishibashi, *Carrier-Density Dependence of the Photoluminescence Lifetimes in ZnCdSe/ZnSse Quantum Wells at Room Temperature*, Appl. Phys. Lett. **74**, 3359 (1999).
- [60] N. Samarth, H. Luo, J. K. Furdyna, R. G. Alonso, Y. R. Lee, A. K. Ramdas, S. B. Qadri, and N. Otsuka, *Molecular Beam Epitaxy of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se Epilayers and ZnSe/Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se Superlattices*, Appl. Phys. Lett. **56**, 1163 (1990).
- [61] Z. H. Huang, S. D. Liang, C. Y. Chen', and D. L. Lin, *effect of electron-phonon interaction on impurity states in ZnSe/ZnCdSe quantum wells under electric fields*, (1992).
- [62] Z. Z. Guo, X. X. Liang, and S. L. Ban, *Pressure-Induced Increase of Exciton–LO-Phonon Coupling in a ZnCdSe/ZnSe Quantum Well*, Phys. Status Solidi B **238**, 173 (2003).
- [63] N. E. Christensen, S. Satpathy, and Z. Pawlowska, *Bonding and Ionicity in Semiconductors.*, Phys. Rev. B **36**, 2 (1987).
- [64] A. S. Nasibov, L. G. Suslina, D. L. Fedrov, and Yu. V. Korotelin, *Exciton Luminescence of Ideal Solid Solutions (the Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se System with 0<x<1)*, Solid State Commun **71**, (1989).
- [65] S. P. Kozyrev, *Rearrangement of the Vibration Spectrum of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se Solid Solutions with Varying Composition*, Phys. Solid State **51**, 1004–1009.
- [66] K. Suzuki and S. Adachi, *Optical Constants of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se Ternary Alloys*, J. Appl. Phys. **83**, 1018 (1998).
- [67] B. Hennion, F. Moussa, G. Pepy, and K. Kunc, *Normal Modes of Vibrations in ZnSe*, Phys. Lett. A **36**, 376 (1971).
- [68] Z. Tian, M. Li, Z. Ren, H. Ma, A. Alatas, S. D. Wilson, and J. Li, *Inelastic X-Ray Scattering Measurements of Phonon Dispersion and Lifetimes in PbTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> Alloys*, J. Phys. Condens. Matter **27**, 375403 (2015).
- [69] W. S. Li, Z. X. Shen, D. Z. Shen, and X. W. Fan, *Micro-Raman and Photoluminescence Investigation of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se Thin Film under High Pressure*, J. Appl. Phys. **84**, 5198 (1998).
- [70] W. Meredith, G. Horsburgh, G. D. Brownlie, K. A. Prior, W. Rothwell, and A. J. Dann, *Microprobe Raman Study of the Variation of LO Phonon Frequency with the Cd Concentration in the Ternary Compound Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se*, J. Cryst. Growth **159**, 109 (1996).
- [71] S. P. Kozyrev, *Lattice IR Spectroscopy of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se Epitaxial Layers Grown on a GaAs Substrate by Molecular-Beam Epitaxy*, Phys. Solid State **50**, 1117 (2008).
- [72] O. Brafman, *Phonons and structure of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se solid solution*, Solid State Commun. **11**, 447 (1972).

- [73] M. Ya. Valakh, A. P. Litvinchuk, G. S. Pekar, and G. N. Polysskii, *Multiple-Phonon Resonant Raman Scattering in  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  Crystals*, Phys. Status Solidi B **104**, 743 (1981).
- [74] M. Ya. Valakh, M. P. Lisitsa, G. S. Pekar, G. N. Polysskii, V. I. Sidorenko, and A. M. Yaremko, *Anharmonic Coupling of Phonon Modes in Mixed  $Zn_xCd_{1-x}Se$  Crystals*, Phys. Status Solidi B **113**, 635 (1982).
- [75] R. G. Alonso, E.-K. Suh, A. K. Ramdas, N. Samarth, H. Luo, and J. K. Furdyna, *Raman Spectroscopy of Two Novel Semiconductors and Related Superlattices: Cubic  $Cd_{1-x}Mn_xSe$  and  $Cd_{1-x}Zn_xSe$* , Phys. Rev. B **40**, 3720 (1989).
- [76] J. Avendano-Lopez, F. L. Castillo-Alvarado, and A. Escamilla-Esquivel, *optical phonons in  $Zn_xCd_{1-x}Se$  thin films*, Solid State Communications **100**, 33 (1996).
- [77] L. K. Vodop'yanov, S. P. Kozyrev, and Yu. G. Sadof'ev, *Infrared Lattice-Reflection Spectroscopy of  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  Epitaxial Layers Grown on a GaAs Substrate by Molecular-Beam Epitaxy*, Phys. Solid State **41**, 893 (1999).
- [78] O. Pages, A. V. Postnikov, M. Kassem, A. Chafi, A. Nassour, and S. Doyen, *Unification of the Phonon Mode Behaviour in Semiconductor Alloys: Theory and ab initio Calculations*, Phys. Rev. B **77**, 125208 (2008).
- [79] L. K. Vodopyanov, E. A. Vinogradov, V. S. Vinogradov, I. V. Kucherenko, B. N. Mavrin, N. N. Novikova, and P. V. Shapkin, *Optical Phonons in  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  Alloys*, Phys. Status Solidi C **1**, 3162 (2004).
- [80] E. Jahne, *Long-Wavelength Optical Phonons in Mixed Crystals: I. A System of Two Coupled Modes*, Phys. Status Solidi B **74**, 1 (1976).
- [81] E. Jahne, *Long-Wavelength Optical Phonons in Mixed Crystals. II. The Persistence of Common Gaps*, Phys. Status Solidi B **75**, 1 (1976).
- [82] O. Pagès, M. Ajjoun, T. Tite, D. Bormann, E. Tournié, and K. C. Rustagi, *Long-Wave Phonons in ZnSe-BeSe Mixed Crystals: Raman Scattering and Percolation Model*, Phys. Rev. B **70**, 155319 (2004).
- [83] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *The SIESTA Method for ab initio Order-N Materials Simulation*, J. Phys. Condens. Matter **14**, 2745 (2002).
- [84] P. R. Briddon and R. Jones, *Semiconductors and Semimetals, in Identification of Defects in Semiconductors* (Academic Press, Boston, 1988).
- [85] P. R. Briddon, *LDA Calculations Using a Basis of Gaussian Orbitals*, 41.
- [86] F. Firszt, A. Cichos, P. Dłużewski, U. Falke, M. Hietschold, J. Lenzner, S. Łęgowski, H. Męczyńska, and W. Paszkowicz, *Coexistence of 2H and 4H Polytypes in  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  Observed by Photo- and Cathodoluminescence*, Solid State Commun. **108**, 367 (1998).
- [87] S. Adachi and T. Taguchi, *Optical Properties of ZnSe*, Phys. Rev. B **43**, 9569 (1991).
- [88] J. Geurts, *Analysis of Band Bending at III-V Semiconductor Interfaces by Raman Spectroscopy*, Surf. Sci. Rep. **18**, 1 (1993).
- [89] H. Dicko, O. Pagès, F. Firszt, K. Strzałkowski, W. Paszkowicz, A. Maillard, C. Jobard, and L. Broch, *Near-Forward Raman Selection Rules for the Phonon-Polariton in (Zn, Be)Se Alloys*, J. Appl. Phys. **120**, 185702 (2016).
- [90] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, and S. P. S. Porto, *First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals*, Phys. Rev. **181**, 1351 (1969).
- [91] R. Cuscó, V. Consonni, E. Bellet-Amalric, R. André, and L. Artús, *Phase Discrimination in CdSe Structures by Means of Raman Scattering: Phase Discrimination in CdSe Structures by Means of Raman Scattering*, Phys. Status Solidi RRL **11**, 1700006.

- [92] N. Troullier and J. L. Martins, *Eficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculation*, Phys. Rev. B **43**, (1991).
- [93] J. P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy*, Phys. Rev. B **45**, 23 (1992).
- [94] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, *Relativistic Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials from H to Rn*, Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [95] S. Ves, K. Strössner, N. E. Christensen, C. K. Kim, and M. Cardona, *Pressure Dependence of the Lowest Direct Absorption Edge of ZnSe*, Solid State Commun. **56**, 479 (1985).
- [96] S. Baroni, S. de Gironcoli, and P. Giannozzi, *Phonon Dispersions in Ga<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>As Alloys*, Phys. Rev. Lett. **65**, 84 (1990).
- [97] Y.-S. Lim, S.-C. Yoon, K.-J. Yee, Y.-H. Ahn, E. Oh, and J.-H. Lee, *Coherent Optical Phonon Oscillations in Cubic ZnSe*, Appl. Phys. Lett. **82**, 2446 (2003).
- [98] E. Deligoz, K. Colakoglu, and Y. Ciftci, *Elastic, Electronic, and Lattice Dynamical Properties of CdS, CdSe, and CdTe*, Phys. B Condens. Matter **373**, 124 (2006).
- [99] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Special Quasirandom Structures*, Phys. Rev. Lett. **65**, 353 (1990).
- [100] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, and A. Zunger, *Electronic Properties of Random Alloys: Special Quasirandom Structures*, Phys. Rev. B **42**, 9622 (1990).
- [101] B. D. Rajput and D. A. Browne, *Lattice Dynamics of II-VI Materials Using Adiabatic Bond Charge Model*, Phys. Rev. B **53**, 9052 (1996).
- [102] C. Vèrié, *Beryllium Substitution-Mediated Covalency Engineering of II-VI Alloys for Lattice Elastic Rigidity Reinforcement*, J. Cryst. Growth **1061** (1998).
- [103] M. B. Shoker, O. Pagès, H. Dicko, V. J. B. Torres, A. V. Postnikov, A. Polian, F. Firszt, K. Strzałkowski, A. En Naciri, L. Broch, M. N. Rao, R. Rao, A. Maillard, and J.-P. Itié, *Multi-Phonon (Percolation) Behavior and Local Clustering of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se-Cubic Mixed Crystals (x ≤ 0.3): A Raman–ab initio Study*, J. Appl. Phys. **126**, 105707 (2019).
- [104] S. R.-K. Rodriguez, *Classical and Quantum Distinctions between Weak and Strong Coupling*, Eur. J. Phys. **37**, 025802 (2016).
- [105] G. Dolfo and J. Vigué, *Damping of Coupled Harmonic Oscillators*, Eur. J. Phys. **39**, 025005 (2018).
- [106] X. Yin and X. Zhang, *Unidirectional Light Propagation at Exceptional Points*, Nat. Mater. **12**, 3 (2013).
- [107] B. L. Davis and M. I. Hussein, *Nanophononic Metamaterial: Thermal Conductivity Reduction by Local Resonance*, Phys. Rev. Lett. **112**, 055505 (2014).
- [108] S. Xiong, K. Säskilahti, Y. A. Kosevich, H. Han, D. Donadio, and S. Volz, *Blocking Phonon Transport by Structural Resonances in Alloy-Based Nanophononic Metamaterials Leads to Ultralow Thermal Conductivity*, Phys. Rev. Lett. **117**, 025503 (2016).
- [109] F. Firszt, A. A. Wronkowska, A. Wronkowski, S. Łęgowski, A. Marasek, H. Męczyńska, M. Pawlak, W. Paszkowicz, K. Strzałkowski, and A. J. Zakrzewski, *Growth and Optical Characterization of Cd<sub>1-x</sub>Be<sub>x</sub>Se and Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se Crystals*, Cryst. Res. Technol. **40**, 386 (2005).
- [110] O. Pagès, A. V. Postnikov, A. Chafi, D. Bormann, P. Simon, F. Glas, F. Firszt, W. Paszkowicz, and E. Tournié, *Non-Random Be-to-Zn Substitution in ZnBeSe Alloys: Raman Scattering and ab initio Calculations*, Eur. Phys. J. B **73**, 4 (2010).
- [111] Home | Dmfit - D.Massiot - NMR@CEMHTI CNRS UPR3079 Orléans France, <https://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/Dmfit/>.

- [112] S. Cadars, B. J. Smith, J. D. Epping, S. Acharya, N. Belman, Y. Golan, and B. F. Chmelka, *Atomic Positional Versus Electronic Order in Semiconducting ZnSe Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **103**, 136802 (2009).
- [113] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, and N. Chr. Nielsen, *Sensitivity-Enhanced Quadrupolar-Echo NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. Magnitudes and Relative Orientation of Chemical Shielding and Quadrupolar Coupling Tensors*, J. Phys. Chem. A **101**, 8597 (1997).
- [114] C. D. Lorenz, R. May, and R. M. Ziff, *Similarity of Percolation Thresholds on the HCP and FCC Lattices*, J. Stat. Phys. **98**, 961 (2000).
- [115] J. C. Chervin, B. Canny, J. M. Besson, and Ph. Pruzan, *A Diamond Anvil Cell for IR Microspectroscopy*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 2595 (1995).
- [116] K. Takemura and A. Dewaele, *Isothermal Equation of State for Gold with a He-Pressure Medium*, Phys. Rev. B **78**, 104119 (2008).
- [117] A. Dewaele, F. Datchi, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *High Pressure–High Temperature Equations of State of Neon and Diamond*, Phys. Rev. B **77**, 094106 (2008).
- [118] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann, *Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan*, High Press. Res. **14**, 235 (1996).
- [119] C. Prescher and V. B. Prakapenka, *DIOPTAS: A Program for Reduction of Two-Dimensional X-Ray Diffraction Data and Data Exploration*, High Press. Res. **35**, 223 (2015).
- [120] S. de Gironcoli, *Phonons in Si-Ge Systems: An ab initio Interatomic-Force-Constant Approach*, Phys. Rev. B **46**, 2412 (1992).
- [121] M. J. Rayson and P. R. Briddon, *Rapid Iterative Method for Electronic-Structure Eigenproblems Using Localised Basis Functions*, Comput. Phys. Commun. **178**, 2 (2008).
- [122] F. Birch, *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*, Phys. Rev. **71**, 11 (1947).
- [123] R. G. Greene, H. Luo, and A. L. Ruoff, *High Pressure X-Ray and Raman Study of ZnSe*, J. Phys. Chem. Solids **56**, 521 (1995).
- [124] J. C. Chervin, B. Canny, and M. Mancinelli, *Ruby-Spheres as Pressure Gauge for Optically Transparent High Pressure Cells*, High Press. Res. **21**, 305 (2001).
- [125] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. L. Marchand, *Hydrostatic Limits of 11 Pressure Transmitting Media*, J. Phys. Appl. Phys. **42**, 075413 (2009).
- [126] G. M. Bhalerao, A. Polian, M. Gauthier, J.-P. Itié, F. Baudelet, T. Ganguli, S. K. Deb, J. Mazher, O. Pagès, Franciszek. Firszt, and W. Paszkowicz, *High Pressure X-Ray Diffraction and Extended X-Ray Absorption Fine Structure Studies on Ternary Alloy  $Zn_{1-x}Be_xSe$* , J. Appl. Phys. **108**, 083533 (2010).
- [127] N. M. Balzaretti and J. A. H. da Jornada, *Pressure Dependence of the Refractive Index of Diamond, Cubic Silicon Carbide and Cubic Boron Nitride*, Solid State Commun. **99**, 943 (1996).
- [128] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, and M. Rabah, *Elastic, Electronic and Optical Properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under Pressure*, Comput. Mater. Sci. **38**, 29 (2006).
- [129] D. Zamir, K. Beshah, P. Becla, P. A. Wolff, R. G. Griffin, D. Zax, S. Vega, and N. Yellin, *Nuclear Magnetic Resonance Studies of II–VI Semiconductor Alloys*, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2612 (1988).

- [130] M. G. Berrettini, G. Braun, J. G. Hu, and G. F. Strouse, *NMR Analysis of Surfaces and Interfaces in 2-Nm CdSe*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 22 (2004).
- [131] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G. Hoatson, *Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra: Modelling 1D and 2D Solid-State NMR Spectra*, *Magn. Reson. Chem.* **40**, 70 (2002).
- [132] A. Breidi, A. V. Postnikov, and F. El Haj Hassan, *Cinnabar and SC16 High-Pressure Phases of ZnSe: An ab initio Study*, *Phys. Rev. B* **81**, 205213 (2010).
- [133] J. Pellicer-Porres, A. Segura, J. P. Itié, A. Polian, V. Muñoz, J. Zuñiga, and P. Munsch, *Observation of the Cinnabar Phase in ZnSe at High Pressure*, *High Press. Res.* **22**, 355 (2002).
- [134] J. Pellicer-Porres, D. Martínez-García, Ch. Ferrer-Roca, A. Segura, V. Muñoz-Sanjosé, J. P. Itié, A. Polian, and P. Munsch, *High-Pressure Phase Diagram of ZnSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> Alloys*, *Phys. Rev. B* **71**, 3 (2005).
- [135] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, *Lattice Dynamics and Hyperfine Interactions in ZnO and ZnSe at High External Pressures*, *Phys. Rev. B* **53**, 11425 (1996).
- [136] M. Ameri, M. Fodil, F. Z. Aoumeur-Benkabou, Z. Mahdjoub, F. Boufadi, and A. Bentouaf, *Physical Properties of the Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se Alloys: Ab-Initio Method*, **2012**, (2012).
- [137] M. Ya. Valakh, M. P. Lisitsa, V. I. Sidorenko, and G. N. Polissky, *Antiresonance in the Phonon Spectrum of Mixed Crystals Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se*, *Phys. Lett. A* **78**, 115 (1980).
- [138] B. A. Weinstein, *Phonon Dispersion of Zinc Chalcogenides under Extreme Pressure and the Metallic Transformation*, *Solid State Commun.* **24**, 595 (1977).
- [139] K. Bouamama, P. Djemia, N. Lebga, and K. Kassali, *Ab Initio Calculation of the Elastic Properties and the Lattice Dynamics of the Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se Alloy*, *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 045005 (2009).
- [140] A. Asad and A. Afaq, *Structural and Optical Properties of ZnSe under Pressure*, *Res. Rev. J. Phys.* **5**, 1 (2018).
- [141] A. P. Alivisatos, T. D. Harris, L. E. Brus, and A. Jayaraman, *Resonance Raman Scattering and Optical Absorption Studies of CdSe Microclusters at High Pressure*, *J. Chem. Phys.* **89**, 5979 (1988).
- [142] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus, *Surface Derivatization and Isolation of Semiconductor Cluster Molecules*, <https://doi.org/10.1021/ja00218a008>.
- [143] Z. Fan, R. S. Koster, S. Wang, C. Fang, A. O. Yalcin, F. D. Tichelaar, H. W. Zandbergen, M. A. van Huis, and T. J. H. Vlugt, *A Transferable Force Field for CdS-CdSe-PbS-PbSe Solid Systems*, *J. Chem. Phys.* **141**, 244503 (2014).
- [144] S.-Q. Feng, J.-Y. Li, and X.-L. Cheng, *The Structural, Dielectric, Lattice Dynamical and Thermodynamic Properties of Zinc-Blende Cd X (X=S, Se, Te) from First-Principles Analysis*, *Chin. Phys. Lett.* **32**, 3 (2015).
- [145] W. C. Yu and P. J. Gielisse, *High Pressure Polymorphism in CdS, CdSe and CdTe*, *Mater. Res. Bull.* **6**, 621 (1971).
- [146] N. Benkhetou, D. Rached, and M. Rabah, *Ab-Initio Calculation of Stability and Structural Properties of Cadmium Chalcogenides CdS, CdSe, and CdTe under High Pressure*, *Czechoslov. J. Phys.* **56**, 409 (2006).

- [147] M. Güler and E. Güler, *Elastic, Mechanical and Phonon Behavior of Wurtzite Cadmium Sulfide under Pressure*, Crystals **7**, 6 (2017).
- [148] J. Camacho, I. Loa, A. Cantarero, K. Syassen, I. Hernández-Calderón, and L. González, *Pressure dependence of optical phonons in ZnCdSe alloys*, Phys. Status Solidi B **235**, 432 (2003).
- [149] H. Dicko, O. Pagès, R. H. Hussein, G. K. Pradhan, C. Narayana, F. Firszt, A. Marasek, W. Paszkowicz, A. Maillard, C. Jobard, L. Broch, and F. E. H. Hassan, *Near-Forward/High-Pressure-Backward Raman Study of Zn<sub>1-x</sub>Be<sub>x</sub>Se (x 0.5) – Evidence for Percolation Behavior of the Long (Zn-Se) Bond*, J. Raman Spectrosc. **47**, 357 (2016).
- [150] R. Trommer, H. Müller, M. Cardona, and P. Vogl, *Dependence of the Phonon Spectrum of InP on Hydrostatic Pressure*, Phys. Rev. B **21**, 10 (1980).
- [151] S. Dabhi, V. Mankad, and P. K. Jha, *A First Principles Study of Phase Stability, Bonding, Electronic and Lattice Dynamical Properties of Beryllium Chalcogenides at High Pressure*, J. Alloys Compd. **617**, 905 (2014).
- [152] H. Luo, K. Ghandehari, R. G. Greene, A. L. Ruoff, S. S. Trail, and F. J. DiSalvo, *Phase Transformation of BeSe and BeTe to the NiAs Structure at High Pressure*, Phys. Rev. B **52**, 7058 (1995).