



HAL
open science

Phonon-polaritons/phonons dans les cristaux mixtes à base de ZnSe de structures zincblende et wurtzite : diffusion Raman en avant/arrière, schéma de percolation

Hamadou Dicko

► To cite this version:

Hamadou Dicko. Phonon-polaritons/phonons dans les cristaux mixtes à base de ZnSe de structures zincblende et wurtzite : diffusion Raman en avant/arrière, schéma de percolation. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0169 . tel-01955719

HAL Id: tel-01955719

<https://theses.hal.science/tel-01955719>

Submitted on 14 Dec 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

Thèse

Présentée par

Hamadou Dicko

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 (SESAMES)

**Synthèse, Expériences, Simulations, Applications: de la Molécule aux Edifices
Supramoléculaires**

Spécialité : Physique de la matière condensée

**Phonon-polaritons/phonons dans les cristaux mixtes
à base de ZnSe de structures zincblende et wurtzite:
Diffusion Raman en avant/arrière, schéma de percolation**

Soutenue le 20 juin 2018 devant la commission d'examen composée de :

Président du jury: M. Alain Polian

Institut de Minéralogie de Physique des Matériaux et de Cosmologie, CNRS, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

Rapporteur : Mme Maggy Colas

Institut de Recherche sur les Céramiques, CNRS, Limoges, France

Rapporteur : M. Patrick Simon

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, CNRS, Orléans, France

Examineur : Mme Régine Maillard

Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, Université de Lorraine, Metz, France

Examineur: M. Vitor J. B. Torres

Departamento de Fisica, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

Directeur de thèse: M. Olivier Pagès

Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC), Université de Lorraine, Metz, France

Co-directeur de thèse : M. Andrei V. Postnikov

Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC), Université de Lorraine, Metz, France

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Université de Lorraine, au sein du Laboratoire de Chimie Physique - Approche Multi-échelles des milieux complexes (LCP-A2MC) dirigé par le professeur Olivier PAGÈS, à travers un financement du Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (MESRS) de la République française.

Mes remerciements vont à Madame Maggy COLAS et au Monsieur Patrick SIMON, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Madame Régine MAILLARD, Monsieur Alain POLIAN, Monsieur Vitor J. B. TORRES, qui ont accepté d'être examinateurs de ce travail de thèse. Je vous exprime toute ma gratitude et reconnaissance, merci beaucoup pour vos lectures minutieuses et toutes les discussions très pertinentes autour du manuscrit.

Mes chaleureux remerciements à mon directeur de thèse le professeur Olivier PAGÈS qui a proposé et dirigé cette thèse de très près dans une très belle atmosphère. J'ai beaucoup appris à ses côtés et cela quotidiennement. Professeur de classe exceptionnelle, Olivier l'est dans sa progression professionnelle mais aussi dans son quotidien : dans sa façon d'aborder ses collègues, d'encadrer ses étudiants. Respectueux, pédagogique, rigoureux scientifiquement et travailleur avec abnégation sont entre autres des qualités pour lui décrire brièvement. Chacune de mes discussions avec lui me pousse vers l'excellence par sa créativité et sa passion pour la science ! J'ai rarement vu un homme doté de si bonne qualité humaine. Merci infiniment de m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans des conditions idéales et dans la bienveillance permanente. J'en suis éternellement reconnaissant.

Je remercie chaleureusement mon co-directeur de thèse le professeur Andrei POSTNIKOV. Andrei c'est la simplicité, la modestie et une grande ouverture d'esprit. Merci infiniment pour tes conseils très utiles et tes qualités humaines et scientifiques très remarquables.

Mes remerciements à nos collaborateurs qui ont permis de mener à bien ce travail de thèse , à savoir : Messieurs Aotmane ENNACIRI, Yann BATTIE et Laurent BROCK (pour les mesures de l'indice de réfraction par ellipsométrie), Madame Céline JOBARD et Monsieur Alain MAILLARD (pour le polissage et l'orientation de nos échantillons); Monsieur Franciszek FIRSZT (pour la croissance de nos monocristaux), Messieurs Alain POLIAN et Jean-Paul ITIÉ (pour la mesure de diffraction de rayon X sur synchrotron SOLEIL) , Monsieur Stéphane DALMASSO (pour les mesures de la photoluminescence), Monsieur Pascal FRANCHETTI

(pour l'accompagnement technique sur le dispositif Raman) et Monsieur Philippe SENOT (pour l'aide technique en informatique).

Je tiens à remercier très sincèrement mes enseignants de l'école fondamentale de Dilly, du Lycée Soundiata Keita (LSK) de Bamako, de la Faculté des Sciences et Technique (FAST) de Bamako et enfin, de l'Université de Lorraine, qui m'ont permis de réussir ce parcours. Trouvez tous ici, ma profonde gratitude.

Mes remerciements à mes camarades et amis : Rami HAJJ HUSSEIN, Mohamad SHOCKER, Juliana SROUR, Adama KAMISSOKO, Frédéric NADO, Nadeize MEYER, Aly TOUNKARA, Ibrahim SIDIBÉ, Ali ZAITER, Dougoukolo BA-KANARÉ, Diénéba DÈME dite 'Koumbaty', Hawa DÈME, Mahamet TRAORÉ, Ismaël SACKO, Sékou GUINDO, Mahamadou SEYDOU dit 'Houdou', Douga SISSOKO, Douga NASSOKO, Koh PLEA et Gaoussou CAMARA pour l'amitié et le partage des moments de joie et de tristesse.

A ma famille maternelle et paternelle qui m'ont permis d'avoir la force nécessaire de réussir ce long chemin à travers leur soutien sans faille, quelles trouvent ici ma gratitude et ma reconnaissance éternelle. A mes oncles Hama Abba KANE et Yaya Abba KANE (qui nous a malheureusement quitté en Décembre 2016, paix à son âme) qui ont tout fait pour moi, trouvez ici chers oncles, mon éternelle affection. Je ne pourrai terminer sans évoquer les femmes qui m'ont élevé, ma grand-mère maternelle Fata et ma mère Amma, par qui tout a commencé et dont le courage et l'amour me soutiennent encore, trouvez ici mon éternelle affection.

Merci à vous tous !

Hamadou DICKO

Résumé

La diffusion Raman est réalisée dans la géométrie inhabituelle de diffusion “en avant” (fonctionnant schématiquement en ‘mode de transmission’) pour explorer la nature et les propriétés des modes phonon-polaritons (polaires) de divers cristaux mixtes $A_{1-x}B_xC$ à base de ZnSe. Un aperçu général est recherché en sélectionnant des systèmes qui se rapportent au même composé parent par souci de cohérence - à savoir ZnSe - mais avec différentes structures cristallines, i.e. de type zincblende (cubique : $Zn_{1-x}Be_xSe$, $ZnSe_{1-x}S_x$, $Zn_xCd_{1-x}Se$) et de type wurtzite (hexagonal : $Zn_{1-x}Mg_xSe$). Les systèmes retenus englobent toute la panoplie des comportements dans le régime de phonons natifs (non polaires) des phonons-polaritons, y compris les déviations sur-diversifiées [$1 \times (AB)$, $2 \times (AC)$] et sous-diversifiées de $1 \times (AB)$, AC) par rapport au type -nominal [$1 \times (AB)$, $1 \times (AC)$], également dénommées multi-mode, 1-mode-mixte et 2-mode, respectivement, dans la classification admise des spectres Raman classiques de cristaux mixtes obtenus dans la géométrie conventionnelle de rétrodiffusion (fonctionnant schématiquement dans en 'mode réflexion').

La modélisation du contour des spectres Raman phonon-polariton obtenus est réalisée dans le cadre de la théorie de la réponse diélectrique linéaire en se basant sur des mesures d’ellipsométrie de l’indice de réfraction, avec des calculs *ab initio* en appui réalisés sur des motifs d’impureté prototypes dans les limites diluées ($x \sim 0,1$), pour sécuriser le jeu réduit de paramètres d’entrée qui régissent le comportement phonon de base (non polaire) des cristaux mixtes étudiés. La discussion des spectres Raman obtenus en rétrodiffusion /avant est effectuée dans le cadre du modèle de percolation développé au sein de l’équipe pour une compréhension renouvelée des spectres optiques de vibration des cristaux mixtes. Ce modèle formalise une vision des choses selon laquelle les liaisons chimiques d’une espèce donnée vibrent à des fréquences différentes dans un cristal mixte selon que leur environnement est de même type ou de type différent à l’échelle très locale (des premiers, voire des seconds voisins). Ceci introduit un comportement phonon générique de type 1-liaison \rightarrow 2 modes pour un cristal mixte, vraisemblablement universel.

Les principaux résultats s’énoncent comme suit.

Dans les deux cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ de type percolation, la réalisation de l’alliage produit un mode phonon-polariton $PP^{int.}$ additionnel avec un caractère mixte (AC, BC) qui présente une dispersion caractéristique “ en S” couvrant la bande

intermédiaire qui s'étend entre les gammes spectrales des deux liaisons, à côté des modes supérieur PP^+ et inférieur PP^- respectivement apparentés aux liaisons rigide (courte) et souple (longue), repoussés à l'extérieur de la bande en question. La symétrie du mode $PP^{int.}$ a été étudiée en détail avec les deux cristaux mixtes en effectuant les règles de sélection Raman de chaque côté de son extinction de type-photon, c'est-à-dire non seulement dans son régime d'effondrement de type TO loin de Γ mais aussi dans son régime asymptotique de renforcement de type LO près de Γ . Dans chaque cas, on constate que le mode $PP^{int.}$ obéit aux mêmes règles de sélection Raman que les modes phonons TO (non polaires) desquels il procède. Ceci permet d'établir sur une base expérimentale que le mode $PP^{int.}$ préserve sa nature TO originelle tout au long de sa dispersion $TO \leftrightarrow LO$, ce qui est conforme à l'intuition.

En outre, le signal Raman en avant révèle que la liaison longue (souple) d'un cristal mixte, à savoir Zn-Se dans ce cas, présente-t-elle aussi un comportement bimodal de vibration de type percolation, comme la liaison courte et rigide (Be-Se, Zn-S). Cependant le dédoublement de percolation est beaucoup plus petit pour l'espèce longue et molle, d'un ordre de grandeur à peu près, ce qui explique pourquoi il n'a pas pu être mis en évidence plus tôt dans les spectres Raman conventionnels obtenus en géométrie de rétrodiffusion. Ceci démontre que le comportement Raman/IR de percolation de type 1-mode \rightarrow 2-mode est effectivement générique et s'applique aussi bien aux deux liaisons d'un cristal mixte.

Bien que le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ ait été longuement étudié au cours du dernier demi-siècle par diffusion Raman (dans la géométrie conventionnelle de rétrodiffusion) et par absorption infrarouge, son comportement phonon reste controversé. Initialement $Zn_xCd_{1-x}Se$ était supposé présenter le comportement simple et rare de type 1-mode jusqu'à ce qu'une structuration fine en 2-modes puis en 3-modes du signal en question soit finalement mise en évidence. En tant que tel, $Zn_xCd_{1-x}Se$ constitue un système de référence pour tester l'universalité présumée du modèle de percolation avec un cas ultime. Au terme de notre étude Raman des modes phonon-polariton de $Zn_xCd_{1-x}Se$ - inexplorés jusqu'alors, soutenue par une analyse de symétrie minutieuse et aussi par un aperçu *ab initio* des modes phonons d'impuretés, nous sommes en mesure de conclure que l'alliage $Zn_xCd_{1-x}Se$ montre bel et bien un comportement de type percolation à 3-mode [$1 \times (Cd-Se)$, $2 \times (Zn-Se)$].

Par ailleurs, une version fine du modèle de percolation pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ équipée d'un paramètre d'ordre pertinent, nous permet de discuter le partage déconcertant de la force oscillateur entre les deux modes Zn-Se - connu dans la littérature mais encore inexpliqué – sur la base d'une tendance prononcée à la ségrégation locale des espèces de substitution. Selon nous

cette tendance reflète une instabilité structurale due à la transition de phase zincblende ↔ wurtzite naturelle de $Zn_xCd_{1-x}Se$ qui advient à $x \sim 0.3$. Dans l'ensemble, la discussion menée indique comment le modèle de percolation peut être exploité pour obtenir un aperçu quantitatif sur la nature de la substitution atomique dans un cristal mixte, à savoir si celle-ci est idéalement aléatoire ou au contraire correspond à une tendance vers l'agrégation ou la dispersion des espèces substituantes pour une raison donnée. A notre connaissance, de telles informations ne peuvent pas être obtenues ni avec les modèles de vibration courants utilisés dans la littérature, ni avec d'autres techniques expérimentales.

Enfin, nous examinons le couplage phonon-polariton dans le cristal massif mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ de structure wurtzite par diffusion Raman en avant. Les deux symétries A_1 et E_1 sont étudiées, et pour chaque symétrie, les indices de réfraction ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e) sont mis en jeu via des géométries de diffusion *ad hoc*. Dans l'ensemble, ceci offre une vision inhabituellement riche (quadruple : 2 symétries, 2 indices) révélant une zoologie étonnamment vaste des phonon-polaritons, qui contraste avec la quasi-indiscernabilité des phonons natifs A_1 et E_1 . Comme les spectres Raman phonon-polariton sont fondamentalement gouvernés par la dispersion de l'indice de réfraction autour des raies laser utilisées pour leur détection, nous attribuons provisoirement l'origine d'une telle variété à un dichroïsme induit par un effet de résonance lui-même dû à des défauts cristallins orientés, cela conduisant finalement à une biréfringence ($n_o - n_e$) artificiellement accrue.

La discussion des phonon-polaritons de $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ repose sur une description de type percolation des phonons natifs, adaptée pour l'occasion à une structure cristalline anisotrope (wurtzite) avec des calculs *ab initio* en support. $Zn_{1-x}Mg_xSe$ est intéressant de ce point de vue en cela que la contrainte locale qui régit pour une grande part la forme du doublet de percolation se trouve inversée dans ce système. En effet, la liaison qui implique l'atome de substitution le plus léger est la plus longue et non pas la plus courte comme dans tous les autres systèmes examinés jusqu'à présent. Plus généralement l'ouverture proposée vers un cristal mixte de type wurtzite étend l'utilisation du modèle de percolation au-delà des structures cristallines cubiques de type zincblende et diamant.

Abstract

Inelastic Raman scattering is implemented in the unusual (near-)forward scattering geometry (schematically operating in the ‘transmission mode’) to explore the nature and properties of the (polar) phonon-polariton modes of various ZnSe-based $A_{1-x}B_xC$ mixed crystals. An overall insight is searched by selecting systems that relate to the same parent compound for the sake of consistency – namely ZnSe – but with different crystal structures, i.e. of the zincblende (cubic: $Zn_{1-x}Be_xSe$, $ZnSe_{1-x}S_x$, $Zn_xCd_{1-x}Se$) and wurtzite (hexagonal: $Zn_{1-x}Mg_xSe$) types. Most of all, altogether the retained systems span the full variety of behavior in the native (non polar) phonon regime of the phonon-polaritons, including the over-diversified $[1 \times (A - B), 2 \times (A - C)]$ and sub-diversified $1 \times (A - B, A - C)$ deviations with respect to the nominal $[1 \times (A - B), 1 \times (A - C)]$ type, also referred to as the multi-mode, 1-mixed-mode and 2-mode types, respectively, in the admitted classification of the conventional Raman spectra of mixed crystals taken in the backscattering geometry (schematically operating in the ‘reflection mode’).

Fair contour modeling of the obtained phonon-polariton Raman spectra is achieved within the linear dielectric response theory based on ellipsometry measurements of the refractive index and with *ab initio* calculations in support done on prototypal impurity motifs in both dilute limits ($x \sim 0, 1$), as needed to secure the reduced set of input parameters that govern the native (non polar) phonon mode behavior of the used mixed crystals. The backward/near-forward Raman spectra are discussed within the scope of the so-called percolation model developed within our group for a renewed understanding of the optical vibration spectra of the mixed crystals. This model formalizes a view that the chemical bonds of a given species vibrate at different frequencies in a mixed crystal depending on their like or foreign environment at the very local (first- or second-neighbor) scale. This introduces a generic 1-bond \rightarrow 2-mode phonon behavior for a mixed crystal, presumably a universal one.

The main results enunciate as follows.

In both percolation-type $Zn_{1-x}Be_xSe$ and $ZnSe_{1-x}S_x$ mixed crystals, alloying generates an additional $PP^{int.}$ phonon-polariton mode with (A-C, B-C)-mixed character that exhibits a characteristic S-like dispersion covering the intermediary TO-LO band besides the upper PP^+ and lower PP^- parent-like modes mostly related to the stiff (short) and soft (long) bonds,

respectively, repelled far off the latter band. The symmetry of the $PP^{int.}$ mode has been studied in detail with both mixed crystals by performing the Raman selection rules on each side of its photon-like extinction, i.e. both in its TO-like regime away from Γ and in its asymptotical LO-like regime near Γ . In each case the $PP^{int.}$ mode is found to obey the same Raman selection rules as the (non-polar) TO phonon modes from which it ultimately proceeds. This establishes on an experimental basis that the $PP^{int.}$ mode preserves its original TO nature throughout the whole of its TO \leftrightarrow LO dispersion, which conforms to intuition.

In addition, the near-forward Raman signal reveals that the long (soft) bond of a mixed crystal, i.e. Zn-Se in this case, also exhibits a bimodal percolation-type vibration pattern, as the short/stiff (Be-Se, Zn-S) one. Only, the percolation splitting is much smaller for the long (soft) species, i.e. by one order of magnitude, the reason why it could not be evidenced earlier in the conventional Raman spectra taken in the backscattering geometry. This shows that the 1-bond \rightarrow 2-mode percolation Raman/IR behavior is actually generic and applies as well to the two bonds of a mixed crystal.

Though the $Zn_xCd_{1-x}Se$ mixed crystal has been extensively studied over the past mid--century by Raman scattering (in the conventional backward geometry) and by far-infrared absorption its phonon mode behavior remains a controversial issue. Originally $Zn_xCd_{1-x}Se$ was believed to exhibit the apparently oversimple and very rare 1-mode type, until some 2-mode and later 3-mode fine structuring of the presumed unique vibration mode were eventually evidenced, suggesting a complicated phonon mode behavior. As such, $Zn_xCd_{1-x}Se$ constitutes a benchmark system to test the presumed universality of the percolation model with an ultimate case. At the term of the current near-forward Raman study of the $Zn_xCd_{1-x}Se$ phonon-polariton modes – that remained unexplored so far, supported by a careful symmetry analysis and also by an *ab initio* insight into the impurity phonon modes, we conclude to an actual 3-mode [$1 \times (Cd - Se), 2 \times (Zn - Se)$] percolation-type behavior of $Zn_xCd_{1-x}Se$.

Besides by working out a refined version of the percolation model equipped with a relevant order parameter for $Zn_xCd_{1-x}Se$ we are in a position to discuss the disconcerting sharing of oscillator strength between the two ZnSe-like modes – known in the literature but still unexplained – in terms of a pronounced trend towards local clustering. To our view the local clustering reflects a structural instability behind the natural zincblende \leftrightarrow wurtzite phase transition of $Zn_xCd_{1-x}Se$ that occurs at $x \sim 0.3$. Altogether the current discussion gives a hint as for how the percolation model can be used to achieve a quantitative insight into the microstructure of a mixed crystal, as to whether the atom substitution is ideally random or

deviates towards local clustering/anticlustering. We are not aware that such information can be obtained with any of the common models used in the literature.

Last, we study the phonon-polariton coupling in the volume of the $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ mixed crystal with wurtzite structure by near-forward Raman scattering. Both the A_1 and E_1 symmetries are covered, and for each symmetry both the ordinary (n_o) and the extraordinary (n_e) refractive indexes are addressed using suitable scattering geometries. Altogether, this offers an unusually rich (quadruple) phonon-polariton insight revealing an unexpectedly vast zoology of phonon-polaritons, contrasting with the quasi indiscernibility of the native A_1 and E_1 phonons. As the phonon-polariton Raman spectra are basically governed by the dispersion of the refractive index(es) around the used laser lines, we tentatively assign the origin of such phonon-polariton variety as being due to a resonance-induced dichroism created by oriented crystal defects, eventually leading to an artificially enhanced birefringence ($n_o - n_e$). The discussion of the $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ phonon-polaritons relies on a percolation-type description of the native phonons, presently adapted for the occasion to an anisotropic (wurtzite) crystal structure with *ab initio* calculations in support. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ is further interesting with this respect in that the local strain that largely governs the shape of a percolation doublet is inverted in this system, the bond involving the light substituting atom being the long one and not the soft one as in all re-examined systems so far. The current extension to a wurtzite-type mixed crystal further generalizes the percolation scheme beyond the existing zincblende- and diamond-type versions.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I Matériaux et technique expérimentale.....	15
I.1 Introduction.....	17
I.2 Matériaux.....	18
I.2.1 Composés purs.....	18
I.2.1.1 Les éléments.....	18
I.2.1.2 Structure cristalline	18
I.2.1.3 Liaison chimique	20
I.2.1.4 Vibrations de réseau	21
I.2.1.4.a Modes optiques au voisinage de Γ	22
I.2.1.4.b Courbes de dispersion de phonons	26
I.2.1.5 Etude des modes optiques au voisinage de Γ : concept de phonon-polariton	28
I.2.1.5.a Equations de Maxwell.....	29
I.2.1.5.b Aspect mécanique : traitement du champ local	30
I.2.1.5.c Approche de Lorentz.....	32
I.2.1.5.d Charge effective – constante de force effective.....	34
I.2.1.5.e Aspects électrique et mécanique combinés : Mode phonon – polariton	35
I.2.1.6 Diffusion Raman	38
I.2.2 Cristaux mixtes.....	44
I.2.2.1 Propriétés structurales et électroniques.....	44
I.2.2.2 Spectres de vibration (diffusion Raman)	47
I.2.2.2.a Cristaux mixtes présumés aléatoires : Modèle MREI	51
I.2.2.2.b Cristaux mixtes présumés non aléatoires : le modèle à cluster.....	57
I.2.2.2.c Le modèle de percolation	65
I.3 Diffusion Raman- Technique expérimentale	74
I.3.1 Rétrodiffusion et Diffusion en-avant.....	74
I.3.2 Règles de sélection Raman.....	77
I.3.2.1 Structure zincblende	78
I.3.2.2 Structure wurtzite	82

Chapitre II Modes phonon-polaritons dans $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ de structure zincblende : Dispersion et symétrie	89
II.1 Introduction	91
II.2 Echantillons, Techniques, Calculs <i>ab initio</i>	94
II.2.1 Echantillons	94
II.2.2 Phonon-polariton avec le système modèle $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$: Etat de l'art	95
II.2.3 Etude des phonon-polaritons des cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ par diffusion Raman en avant	98
II.2.3.1 Comportement TO-mécanique de base	98
II.2.3.2 Phonon-polariton lié à la liaison courte	102
II.2.3.2.a Liaison courte Zn-S dans $ZnSe_{1-x}S_x$	102
II.2.3.2.b Liaison courte Be-Se dans $Zn_{1-x}Be_xSe$	107
II.2.3.2.c Etude comparative de la transition effondrement\leftrightarrowrenforcement du mode PP^{int} lié à la liaison courte dans $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$	113
II.2.4 Phonon-polariton relatif à la liaison longue (Zn-Se) dans $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$	125
II.2.4.1 Liaison longue Zn-Se dans $Zn_{1-x}Be_xSe$	126
II.2.4.2 Liaison longue Zn-Se dans $ZnSe_{1-x}S_x$	131
II.2.5 Etude des règles de sélection Raman des modes phonon-polaritons	139
II.2.5.1 Etude de référence avec $Zn_{1-x}Be_xSe$ des règles de sélection Raman des modes TO purement mécaniques natifs des phonon-polaritons	140
II.2.5.2 Règles de sélection des modes (PP^-, PP^{int}) phonon-polaritons	144
II.3 Conclusion	151
Chapitre III Ré-examen du comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende ($x \leq 0.3$) : Une étude par diffusion Raman	157
III.1 Introduction	159
III.2 Echantillons	162
III.3 Schéma de percolation prévisionnel pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ (structure zincblende) : modes TO-mécanique	163
III.4 Comportement Raman/infrarouge du cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$ -historique et état de l'art	170
III.5 Etude Raman du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende ($x \leq 0.3$)	191
III.5.1 Calcul <i>ab initio</i> dans les limites diluées ($x \sim 0, 1$)	193
III.5.2 Etude Raman dans la géométrie classique de rétrodiffusion : Modes TO-mécanique	198
III.5.3 Etude Raman par diffusion en-avant : Modes phonon-polaritons	207

III.5.4 Nature de la substitution atomique $Zn \leftrightarrow Cd$ dans le cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zincblende ($x \leq 0.3$).....	215
III.6 Conclusion	225
Chapitre IV	233
Etude Raman du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ de structure wurtzite.....	233
IV.1 Introduction.....	235
IV.2 Echantillon, expériences, calculs ab initio.....	240
IV.2.1 Échantillon.....	240
IV.2.2 Diffusion Raman.....	242
IV.2.3 Ellipsométrie spectroscopique et de photoluminescence	245
IV.2.4 Calculs ab initio	247
IV.3 Modes TO purement mécaniques	248
IV.3.1 Discussion qualitative : $Zn_{1-x}Be_xSe$ vs. $Zn_{1-x}Mg_xSe$	248
IV.3.2 Calculs ab initio dans les limites diluées ($x \sim 0, 1$).	250
IV.3.3 Loi $\omega_{TO}(x)$ dans le cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$: Comportement TO-mécanique de base	255
IV.4 Modes phonon-polaritons	269
IV.4.1 Aperçu théorique - symétrie A_1	269
IV.4.2 Étude expérimentale des modes phonon-polaritons diffusion Raman en avant.....	278
IV.4.3 Symétrie E_1	287
IV.5 Conclusion.....	304
Conclusion générale.....	307
Bibliographie.....	319

Introduction générale

A l'émergence de la science des matériaux au début du XXème siècle, la consigne donnée par Pauli à la communauté des physiciens est de s'intéresser exclusivement aux matériaux 'simples' sur lesquels on puisse développer des modèles opérant à l'échelle ultime des constituants élémentaires de la matière, c'est-à-dire, des atomes eux-mêmes.

L'attention s'est naturellement portée en premier lieu sur le silicium (Si) qui demeure encore aujourd'hui le chef de file des matériaux semiconducteurs utilisés dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique. Dès les années 1920 le silicium pouvait être élaboré avec une pureté à quatre chiffres après la virgule. D'un point de vue fondamental c'est un matériau idéal pour la modélisation puisque l'ordre y est parfait : un seul constituant élémentaire réduit à un simple atome (plutôt qu'une molécule complexe) disposé sur un réseau tri-dimensionnel régulier de symétrie cubique (isotrope). Plus précisément la valence en sp^3 du Si, commune aux éléments de la colonne IV du tableau périodique, lui confère un environnement tétraédrique correspondant à la structure diamant.

Le même type d'empilement atomique régulier de type diamant a pu être réalisé dans les années 1940-1950 en choisissant deux atomes situés de façon symétrique de part et d'autre de la colonne IV du tableau périodique pour préserver l'environnement moyen en sp^3 par atome. Ainsi le déficit en électrons du cation pris dans les colonnes I, II, III se trouve exactement compensé par l'excédent en électrons de l'anion provenant des colonnes V, VI et VII, respectivement. Le composé bi-atomique AB ainsi formé s'inscrit dans la structure cristalline de symétrie cubique dite zincblende, constituée des deux sous-réseaux cubique faces centrées A et B intercalés, décalés l'un de l'autre d'un quart de la diagonale principale. A côté de la structure AB cubique de type zincblende existe également la variante hexagonale dite wurtzite. Dans les deux cas l'ordre est parfait pour le composé biatomique AB, comme pour le cristal monoatomique de silicium, ce qui offre le même confort en termes de modélisation.

Dans les années 1960, l'attention s'est tournée vers la réalisation de cristaux semiconducteurs mixtes à substitution biatomique, de type $A_{1-x}B_x$ pour les cristaux de structure diamant relevant de la colonne IV du tableau périodique, avec $Si_{1-x}Ge_x$ comme chef de file, et de type $A_{1-x}B_xC$ pour les systèmes de structure zincblende/wurtzite. Dans ce dernier la substitution atomique opère indifféremment sur le sous-réseau cationique ou anionique. L'ambition derrière l'élaboration des cristaux mixtes était d'obtenir des

propriétés physiques intermédiaires entre celles des matériaux parents, ajustables selon la composition x .

Avec les cristaux mixtes apparaît ce problème majeur que l'ordre est irrémédiablement perdu, ce qui place d'emblée la discussion sur un autre plan que pour les cristaux purs (qu'ils soient monoatomiques ou composés). En particulier se pose la question de la nature de la substitution atomique, à savoir si celle-ci est idéalement aléatoire ou résulte d'une agrégation locale ou au contraire d'une dispersion locale des substituants. Dans ce dernier cas d'une agrégation/dispersion locale se fait sentir la nécessité de caractériser la déviation par rapport à la substitution aléatoire via l'introduction d'un paramètre d'ordre *ad hoc*.

Les cristaux mixtes semiconducteurs qu'ils soient binaires de type $A_{1-x}B_x$ et de structure diamant (cubique) ou ternaires de type $A_{1-x}B_xC$ et de structure zincblende (cubique) ou wurtzite (hexagonal) sont des matériaux de choix pour aborder ces problématiques fondamentales. Ils peuvent être décrits comme les plus simples des systèmes complexes, i.e. produits à partir d'une simple substitution atomique (idéalement) aléatoire sur un (sous-)réseau (originellement) régulier. A noter cependant que la situation est paradoxalement plus compliquée pour un cristal mixte binaire $A_{1-x}B_x$ de structure diamant (de type IV) où coexistent trois types de liaisons, i.e. $A-B$, $A-A$ et $B-B$, que pour un cristal mixte ternaire $A_{1-x}B_xC$ de structure zincblende/wurtzite (de type III-V, II-VI, I-VII) constitué exclusivement des deux liaisons $A-C$ et $B-C$. Précisément notre attention dans ce mémoire se limitera à ces systèmes ternaires de structure zincblende/wurtzite, correspondant donc 'aux plus simples parmi les plus simples' des systèmes complexes.

Pour sonder le désordre d'alliage inhérent aux cristaux mixtes – terme générique qui recouvre à la fois le désordre chimique résultant de la substitution atomique et aussi la distorsion du réseau qui est nécessaire pour accommoder localement le contraste entre les propriétés physiques (longueur, raideur) des liaisons chimiques qui coexistent dans le cristal – il faut pouvoir disposer de techniques sensibles à l'environnement local des liaisons.

Les techniques de caractérisation couramment accessibles dans les grands centres de production des matériaux semiconducteurs, telles que les spectroscopies optiques opérant dans le visible et la diffraction de rayons X, permettent de caractériser en priorité la bande optique du matériau et sa qualité structurale, respectivement, deux propriétés de première importance en vue de la réalisation de dispositifs électroniques/optoélectroniques. Cependant les fonctions d'onde des électrons de valence, qui contribuent à la définition de la bande optique sont délocalisées et de ce fait intègrent naturellement sur le désordre d'alliage. De même, la diffraction des rayons X sonde un paramètre à caractère

macroscopique, à savoir la distance entre plans de haute densité atomique, indépendamment des distorsions locales des liaisons. Ainsi les techniques sus-mentionnées sondent des grandeurs à caractère intégral et ne sont donc pas en mesure de produire une information directe sur la nature de la distribution atomique à l'échelle locale.

Au contraire des techniques moins directement utiles telles que les mesures EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) opérées sur grand instrument national à partir d'un synchrotron, ou les spectroscopies optiques vibrationnelles, telle que la mesure d'absorption dans l'infrarouge lointain ou la diffusion Raman, communément accessibles à l'échelle du laboratoire, permettent de sonder directement les propriétés physiques des liaisons chimiques, à savoir la longueur de liaison (L) et la raideur ou constante de force de la liaison (K), respectivement, qui sont sensibles à l'environnement local des liaisons.

Depuis les mesures EXAFS pionnières de **Mikkelsen et Boyce (1982)** réalisées sur $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ en 1982 il est admis que dans un alliage ternaire aléatoire $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{C}$ de structure zincblende, chacune des deux liaisons A–C et B–C tend à conserver sa longueur naturelle héritée du composé pur et cela à toute composition X . Ce comportement est décrit sous la forme compacte 1-liaison \rightarrow 1- L . Seule une petite variation de longueur L advient quand X varie du fait de la nécessité pour chaque liaison de s'intégrer au sein du réseau qui, en moyenne, se contracte ou se dilate. Une manière simple de rendre compte intuitivement de ce type de comportement revient à s'imaginer que toutes les liaisons d'un type donné, disons A-C ou B-C, sont équivalentes à une composition x donnée, immergées au sein d'un même continuum uniforme à propriétés physiques moyennées entre celles de composés parents AC et BC à proportion de leur représentation dans le cristal. Cela revient en quelque sorte à se représenter les atomes du milieu hôte comme des atomes virtuels tous identiques de type A_{1-x}B_x dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre celles des atomes A et B à proportion de leur représentation dans le cristal. C'est l'approximation dite du cristal virtuel (ACV). Cette approche est commode en pratique car elle permet de reproduire artificiellement un ordre parfait dans les cristaux mixtes et donc 'de recycler' les approches théoriques déjà éprouvées avec succès pour les cristaux purs. Cependant il faut bien reconnaître que cette approche n'est pas satisfaisante pour l'esprit en cela qu'elle revient à nier en quelque sorte la réalité du désordre d'alliage.

Qu'en est-il pour les propriétés vibrationnelles qui nous intéressent ici ? Si l'on s'en tient aux deux modèles phénoménologiques élaborés dans les années 1960 à l'émergence des cristaux mixtes semiconducteurs de structure zincblende pour la description de leurs spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman à une dimension (1D) selon

l'approximation dite de la chaîne linéaire (ACL) et donc basée sur des équations du mouvement par atome scalaires et non pas vectorielles, à savoir le modèle "modified-random-element-isodisplacement" (MREI) de **Chang et Mitra (1968)** et le modèle "à cluster" (agrégat) de **Verleur et Barker (1966)**, il n'y a pas véritablement de raisons d'espérer mieux ! En effet aucun des deux modèles ne s'avère être en mesure de produire une information fiable sur le désordre d'alliage à l'échelle locale, pour différentes raisons.

Le modèle MREI repose sur l'idée qu'à une composition donnée toutes les liaisons d'un type donné, A-C ou B-C, vibrent à la même fréquence proche de leur fréquence naturelle dans le matériau parent, indépendamment de leur environnement local. Simplement la fréquence de vibration augmente/diminue lorsque la fraction de liaison courte augmente/diminue dans l'alliage du fait de la contraction/dilatation du réseau qui en résulte (une règle simple est que la constante de force d'une liaison chimique augmente lorsque la longueur de liaison diminue, et vice versa). En fait ce comportement vibrationnel de type 1-liaison→1-K fait écho au comportement 1-liaison→1-L observé par EXAFS. Cependant confronté à l'expérience le comportement présumé 1-liaison→1-K de type MREI s'avère insuffisant pour décrire la réalité du comportement généralement 1-liaison→multi-K observé dans les spectres Raman/infrarouge des cristaux mixtes aléatoires de structure zincblende, sans parler des cristaux mixtes non aléatoires. Précisément le modèle à cluster a été développé pour rendre compte de ce comportement 1-liaison→multi-K tenu pour anormal et présumé propre aux cristaux mixtes non aléatoires. En fait le modèle à clusters fait la distinction entre les liaisons de même type, A-C et B-C, selon leur environnement premiers-voisins parmi quatre possibles dans la structure zincblende. En cela le modèle à clusters est apte en principe à rendre compte du comportement multi-mode apparent dans les spectres Raman/infrarouge de la plupart des cristaux mixtes. Le problème cependant est que les environnements premiers-voisins qui constituent les oscillateurs élémentaires du modèle à clusters sont définis à trois dimensions (3D), c'est-à-dire dans le cristal réel, et non pas à une dimension (1D) comme les équations du mouvement des atomes (cf. approximation ACL). Récemment notre équipe a indiqué que l'ambivalence 3D-1D qui sous-tend le modèle à clusters introduit un biais dans les discussions des spectres Raman des cristaux mixtes, qui produit finalement une information erronée sur la nature du désordre d'alliage (**Pagès et al., 2009**).

Au cours de la dernière décennie notre équipe a introduit un nouveau modèle phénoménologique, c'est-à-dire opérant lui aussi à une dimension (1D) et sur la base des

mêmes observables que les modèles MREI et à clusters, pour expliquer le comportement multi-mode apparent dans les spectres Raman et infrarouge de la plupart des cristaux mixtes de structure zincblende. Ce modèle distingue entre les environnements premiers voisins d'une liaison chimique, contrairement au modèle MREI, et, en outre, les environnements en question sont définis à une dimension (1D) comme les équations du mouvement par atome, et non pas à trois dimensions (3D) comme dans le cas du modèle à clusters (**Pagès et al., 2012**). Avec le modèle de percolation, les inconvénients principaux du modèle MREI, et du modèle à clusters semblent surmontés. Cela ne veut pas dire pour autant que le modèle de percolation est généralement valable pour la description des spectres Raman et infrarouge des cristaux mixtes ni qu'il soit en mesure de produire une information fiable sur la nature du désordre d'alliage (substitution aléatoire vs. agrégation/dispersion) dans un cristal mixte.

Contrairement à la VCA, le modèle de percolation conçoit un cristal mixte $A_{1-x}B_xC$, comme étant constitué de deux sous-alliages imbriqués, l'un de type AC et l'autre de type BC. De ce fait il prévoit une singularité dans la loi de dépendance des fréquences des modes de vibration des liaisons au passage de leurs seuils de percolation correspondant à la première constitution d'un réseau dendritique pseudo-infini de liaisons minoritaires self-connectées à travers le cristal, par le simple jeu de la substitution atomique aléatoire. Ces singularités ont été observées expérimentalement par diffusion Raman dans le cas des alliages $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $Zn_{1-x}Be_xTe$ à fort contraste entre les propriétés physiques des liaisons chimiques. A noter que dans les modèles MREI et à clusters, basés sur la VCA, les lois de dépendance des fréquences des modes de vibrations en fonction de la composition d'alliage sont régulières, par construction.

En ce qui concerne la 'validité' du modèle de percolation, mon équipe de rattachement a pu démontrer ces dernières années que le modèle de percolation conduit à une compréhension unifiée de la classification traditionnelle plutôt compliquée des spectres Raman et infrarouge des cristaux mixtes usuels de structure zincblende (cubique) II–VI et III–V en quatre types principaux sous-tendus par les modèles MREI (2-mode/ $In_{1-x}Ga_xAs$, 2-mode-modifié/ $Ga_{1-x}In_xP$, 1-mode/ $ZnSe_{1-x}Te_x$) et à clusters (multi-mode/ $GaAs_{1-x}P_x$) – les systèmes représentatifs sont spécifiés entre parenthèses pour chaque type de comportement (**Pagès et al., 2008**). Tout dernièrement l'équipe a pu établir que le modèle de percolation s'applique également à la compréhension des spectres Raman de $Si_{1-x}Ge_x$ le cristal mixte leader de la colonne IV du tableau périodique de structure diamant (cubique), qui se sont vus réinterprétés de nouvelle manière pour l'occasion (**Pagès et al., 2012**). De façon

générale, l'universalité apparente du modèle de percolation, au moins pour les cristaux mixtes à structure cubique, nous inspire confiance pour ce qui concerne sa validité. Il vaut la peine de mentionner que pour son ré-examen critique des comportements Raman/infrarouge des systèmes représentatifs indiqués ci-dessus, l'équipe s'est exclusivement appuyée sur les spectres expérimentaux déjà disponibles dans la littérature, heureusement abondantes, sans pouvoir être en mesure de réaliser elle-même de mesures complémentaires, faute d'échantillons.

En principe du fait du comportement 1-liaison→multi- K qu'il sous-tend le modèle de percolation est à même de produire une information pertinente sur la nature de la substitution atomique, à savoir si celle-ci est idéalement aléatoire ou le résultat d'effets d'agrégation ou de dispersion, et cela directement à partir des intensités relatives des pics Raman au sein du multiplet de vibration associé à une liaison donnée. En substance, le pic Raman le plus intense/faible sera associé à l'environnement local le plus/moins fréquemment rencontré dans le cristal mixte pour la liaison considérée. Il reste à formaliser la tendance via l'introduction d'un paramètre d'ordre *ad hoc*. Tout dernièrement la variation des intensités relatives des différents pics Raman du cristal mixte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ de structure diamant (six au total) prédite par le modèle de percolation en fonction d'un paramètre d'ordre judicieux κ a été testée par confrontation directe avec des calculs *ab initio* menés sur le code AIMPRO par **Vitor Torres** de l'Université de Aveiro (Portugal) à partir de grandes supercellules désordonnées (à 216 et 512 atomes) de mêmes paramètres (x, κ) couvrant toute la gamme de composition et aussi bien les systèmes aléatoires ($\kappa=0$) que ceux résultants d'effets d'agrégation ($\kappa>0$) ou de dispersion ($\kappa<0$) locale [**Pagès et al. (2013)**; **Torres et al. (2017)**]. La confrontation s'est avérée concluante dans le sens positif. Cela démontre la capacité du modèle de percolation à produire une information fiable sur la nature de la substitution atomique au sein d'un cristal mixte via les intensités Raman, au moins dans le cas du système mixte $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Rétrospectivement la capacité à sonder la nature de la substitution atomique au sein d'un cristal mixte, désormais formalisée via le modèle de percolation, semble constituer une véritable spécificité des spectroscopies vibrationnelles, ce qui enrichit considérablement leur champ d'application. A notre connaissance il n'y a pas d'autre technique qui soit à même de produire ce type d'information.

Le fil conducteur de l'équipe tout au long de son ré-examen systématique du comportement vibrationnel des cristaux mixtes semiconducteur dans le cadre du modèle de percolation a été de focaliser l'attention sur les modes de vibration transverses optiques

(TO) tels qu'ils sont couramment détectés dans une expérience de diffusion Raman réalisée dans la géométrie classique de rétrodiffusion, opérant schématiquement en 'réflexion'. La raison est que les modes de vibration TO en question sont à caractère purement mécanique (PM-TO). De ce fait ils se trouvent gouvernés par des interactions à courte portée et sont donc peu susceptibles de se coupler entre eux. En cela ils préservent toute la richesse du comportement vibrationnel d'un système complexe tel qu'un cristal mixte. Au contraire, les modes longitudinaux optiques (LO) des cristaux mixtes de structure zincblende ou wurtzite, à caractère polaire marqué, sont accompagnés d'un champ électrique macroscopique dû à l'ionicité de la liaison chimique. Les modes LO de fréquences proches se couplent via leur champ électrique macroscopique commun, ce qui conduit à la formation d'un mode LO unique géant qui attire la quasi-totalité de la force d'oscillateur mise en jeu. Tout le relief du comportement vibrationnel se trouve ainsi 'gommé' en quelque sorte par le couplage, si bien que les modes LO apportent généralement une vision outrageusement simplifiée du comportement vibrationnel d'un cristal mixte. Notre politique au sein de l'équipe est de n'avoir pas recours à ces modes lorsqu'il s'agit d'élucider la nature du comportement vibrationnel d'un cristal mixte.

Ces trois dernières années mon équipe de recherche s'est employée à mettre en œuvre des expériences Raman dans la géométrie de diffusion non conventionnelle dite 'en avant', opérant schématiquement en 'transmission'. Cette géométrie permet de sonder des vecteurs d'ondes très faibles, en fait compatibles avec la propagation d'un champ électrique transverse de type 'photon'. A cette limite, les modes TO des cristaux polaires et notamment ceux de structure zincblende ou wurtzite s'équipent d'un champ électrique macroscopique et acquièrent donc un caractère mixte mécanique-électrique. L'entité vibratoire correspondante est appelée phonon-polariton.

Les phonon-polaritons des composés semiconducteurs purs II-VI et III-V de structure cubique réductibles à un seul oscillateur (TO-LO) ont été abondamment étudiés à la fois théoriquement et expérimentalement par diffusion Raman en avant depuis les années soixante, avec GaP comme système leader (**Henry et Hopfield, 1965**). Pour se représenter la dispersion du mode phonon-polariton il suffit de se le décrire sous la forme d'un mode couplé phonon-photon. Dans le diagramme de dispersion 'fréquence (ω) vs. nombre d'onde (q)', le couplage donne lieu à un anti-croisement des asymptotes horizontale de type phonon (PM-TO) et quasi-verticale de type photon. La répulsion des oscillateurs aboutit à la formation de deux branches phonon-polaritons : une branche haute fréquence PP^+ gouvernée par une asymptote photon à haute fréquence et une asymptote phonon (LO) à

l'approche de Γ ($q=0$), et une branche basse fréquence PP^- de type phonon (PM-TO) loin de Γ et assimilable à un photon pur à basse fréquence.

En revanche, très peu d'attention et seulement très récemment a été accordée dans la littérature aux phonon-polaritons dans les cristaux mixtes. La dispersion des phonon-polaritons dans les cristaux mixtes $A_{1-x}B_xC$ de structure zincblende a été étudiée théoriquement via les équations de Maxwell sur la base d'un comportement à 2-mode de type MREI (**Bao et Liang, 2008**). Du côté expérimental les données sont rares. Hormis les travaux de notre équipe par diffusion Raman en avant sur les cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ (**Hajj Hussein et al., 2013**) et $ZnSe_{1-x}S_x$ (**Hajj Hussein et al., 2015**) de structure zincblende à base de ZnSe réalisés sur la base d'une description de percolation à 3-mode, nous n'avons connaissance que d'études réalisées par absorption infrarouge sur les cristaux mixtes $Al_{1-x}Ga_xN$ (**Ng et al., 2007**) et $Al_{1-x}In_xN$ (**Ooi et al., 2011**) de structure wurtzite à base de AlN qui obéissent à un comportement vibrationnel à 1-mode de type MREI.

Il ressort de ces études expérimentales et théoriques pionnières que la substitution atomique introduit une (voire plusieurs) branche intermédiaire PP^{int} à caractère mixte (A-C, B-C) entre les branches de type 'parent' PP^- et PP^+ , qui se trouvent désormais associées aux liaisons vibrant naturellement à basse et haute fréquence, respectivement. La branche PP^{int} est différente en nature des branches PP^- et PP^+ en cela que sa dispersion possède une forme "en S" caractéristique gouvernée par deux asymptotes phonons (correspondant l'une à la plus haute fréquence PM-TO et l'autre à la plus basse fréquence LO), et par aucune asymptote photon, contrairement aux branches PP^- et PP^+ . Par ailleurs les calculs de la section efficace Raman des multi-mode phonon-polaritons dans les cristaux mixtes produits par l'équipe ont prédit une loi de dépendance non linéaire de l'intensité Raman du mode PP^{int} en fonction de q . Le signal Raman est élevé dans les régimes asymptotiques de type phonon et faible dans le régime intermédiaire de type photon. Ce comportement remarquable, et jusqu'alors insoupçonné dans la littérature, a été vérifié expérimentalement sur site par diffusion Raman en avant avec les deux cristaux mixtes à base de ZnSe précités (**Hajj Hussein et al., 2014**).

Ces travaux préliminaires réalisés par mon équipe d'accueil sur les phonon-polaritons des cristaux mixtes, à la fois sur les plans expérimental et théorique, lui permettent de disposer d'un outil supplémentaire à côté des modes PM-TO et LO pour explorer plus avant la nature du comportement vibrationnel des cristaux mixtes dans le cadre général du modèle de percolation.

C'est l'état de l'art au moment où débute mon travail de thèse.

Pour mieux faire ressortir les aspects du modèle de percolation qui restent encore à explorer, il est nécessaire de rappeler brièvement ses fondements. Comme cela a déjà été dit, le modèle de percolation est bâti sur cette idée intuitive que dans un cristal mixte donné les liaisons de même type sont susceptibles de vibrer à des fréquences différentes selon leur environnement local, différent d'une liaison à l'autre dans un cristal mixte aléatoire. Auparavant cela n'avait pas pu être formalisée de façon analytique pour aider à la discussion phénoménologique de l'environnement local des liaisons chimiques dans un cristal mixte à partir des spectres optiques de vibration. Le modèle à clusters (**Verleur et Barker, 1966**) élaboré dans les années soixante a constitué une première tentative de formalisation mais nous avons déjà dit que l'ambivalence 1D-3D (cf. ci-avant) du modèle à clusters était préjudiciable pour l'étude de la nature du désordre d'alliage via les spectres Raman et/ou infrarouge. L'ambiguïté est levée dans le cas du modèle de percolation où les environnements locaux sont définis à 1D et non pas à 3D comme dans le modèle à clusters.

Plus précisément, dans la version de base du modèle de percolation applicable à la plupart des cristaux mixtes $A_{1-x}B_xC$ de structure zincblende les environnements 1D pour une liaison donnée, disons A-C, sont définis à l'échelle des premiers voisins, ce qui conduit à distinguer entre les liaisons A-C au sein d'un même cristal mixte $A_{1-x}B_xC$ selon qu'elles vibrent dans leur propre environnement premier-voisin 1D (de type AC, donc) ou dans l'environnement premier-voisin 1D étranger (de type BC). Les oscillateurs 1D correspondants sont $C(A - C)A$ et $C(A - C)B$ et sont représentés à hauteur de $(1 - x)^2$ et $x \cdot (1 - x)$ dans le cristal mixte, respectivement, dans le cadre d'une substitution $A \leftrightarrow B$ aléatoires, avec impact concomitant sur les intensités Raman (des modes PM-TO, qui demeurent découplés).

En principe le comportement bimodal par liaison est attendu aussi bien pour la liaison courte et rigide associée à l'élément de substitution léger et à faible rayon de covalence, qui vibre à haute fréquence, que pour la liaison longue et molle impliquant l'élément lourd à grand rayon de covalence, qui vibre à basse fréquence. Pourtant dans les faits le comportement de percolation à deux modes par liaison n'est observable dans les spectres Raman et infrarouge des cristaux mixtes que pour la première liaison et pas pour la seconde. Cette différence apparente de comportement vibrationnel des liaisons courte et longue au sein d'un même cristal mixte a été attribuée au fait que l'atome de substitution à faible rayon de covalence dispose 'de plus d'espace' au sein de sa 'cage' de quatre invariants que l'atome de substitution à grand rayon de covalence pour accommoder la contrainte locale résultant

du contraste entre les propriétés physiques des deux liaisons dans le cristal mixte. Il s'ensuivrait une variation de position dans la 'cage' d'invariants plus importante pour le substituant à faible rayon de covalence que celui à grand rayon de covalence d'un site à l'autre du cristal, avec impact concomitant sur la multiplicité des signaux Raman attendus, en l'occurrence double pour la liaison chimique courte impliquant le premier substituant et simple pour la liaison chimique longue réalisée à partir du second substituant. Dans ce cas le comportement vibrationnel à 3-mode [$1 \times$ (liaison longue), $2 \times$ (liaison courte)] apparent dans la plupart des spectres Raman conventionnels des cristaux mixtes de structure zincblende correspondrait en réalité à un comportement à 4 modes [$2 \times$ (liaison longue), $2 \times$ (liaison courte)] mais avec un défaut de résolution pour la liaison longue.

Une autre question d'ordre fondamental qui reste ouverte concerne la symétrie du mode phonon-polariton d'alliage PP^{int} dont l'équipe a révélé le comportement original pour ce qui concerne la loi de dépendance de son intensité Raman en fonction de q . Il s'agit d'élucider si à l'entrée du régime phonon-polariton loin de Γ le mode PP^{int} retient la symétrie du mode TO purement mécanique (PM-TO) dont il procède, ou non, et si la symétrie est préservée lorsque le mode PP^{int} traverse l'extinction et bascule de son régime d'effondrement de type PM-TO dans son régime de renforcement de type LO proche de Γ , ou non.

Les deux questions d'ordre fondamental indiquées ci-avant concernant l'une le comportement de percolation présumé de la liaison longue et l'autre la symétrie du mode phonon-polariton d'alliage PP^{int} , qui restent entières, sont abordées dans le **chapitre II** de ce mémoire ouvrant sur les résultats scientifiques obtenus. Ce chapitre est centré sur des cristaux mixtes de structure zincblende déjà étudiés par l'équipe, à savoir $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$, dont le comportement vibrationnel est bien établi aussi bien pour ce qui concerne leur description dans le cadre général du schéma de percolation que pour ce qui concerne les conditions à rassembler en vue d'une observation optimale des modes phonon-polaritons.

Les deux chapitres suivants sont consacrés à deux cristaux mixtes à base de ZnSe, à savoir $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $Zn_{1-x}Mg_xS$, nouveaux (pour l'équipe) et que l'on peut considérer comme pivots (cf. ci-dessous) vis-à-vis de la démarche de promotion systématique par l'équipe du modèle de percolation qu'elle développe. Les deux séries d'échantillons ont été élaborées sous la forme de lingots massifs monocristallins de grande taille (quelques mm^3

au moins) par l'équipe du Prof. Franciszek Firszt de l'Institut de Physique de l'Université de Toruń (Pologne) avec laquelle notre équipe collabore de longue date. Le modèle de percolation est mis à l'épreuve du comportement Raman de ces nouveaux systèmes en utilisant toute la panoplie des moyens d'investigation des propriétés vibrationnelles dont dispose actuellement l'équipe :

- (i) des mesures de diffusion Raman réalisées aussi bien dans la géométrie conventionnelle de rétrodiffusion que dans la géométrie inhabituelle en avant, donnant accès aux phonons et aux phonon-polaritons, respectivement ;
- (ii) la modélisation des spectres Raman des phonons et phonon-polaritons dans le cadre de l'approche diélectrique linéaire ;
- (iii) elle-même réalisée à partir de fréquences Raman déterminées dans les limites diluées des cristaux mixtes au moyen de calculs *ab initio* menés sur des motifs d'impuretés prototypes à l'aide du code SIESTA ;

Je tiens à préciser que les calculs *ab initio* ont été menés par **A.V. Postnikov** et non par moi-même. Cependant j'ai participé au choix des motifs d'impuretés, à l'analyse des modes de vibration et à leur discussion dans le cadre du modèle de percolation.

Le **chapitre III** concerne l'étude du comportement vibrationnel du cristal mixte **Zn_xCd_{1-x}Se**. Ce système qui s'inscrit dans la structure zincblende est attrayant car son comportement vibrationnel a été abondamment étudié par diffusion Raman et absorption infrarouge depuis les années 1980, et a été originellement tenu pour représentatif du comportement ultime à 1-mode dans la classification MREI, présumé extrêmement rare. Pourtant le comportement vibrationnel de **Zn_xCd_{1-x}Se** fait encore débat à l'heure actuelle. Si l'on s'en tient aux deux dernières décennies (1998-2018) on a successivement dit que le comportement Raman/infrarouge du cristal mixte **Zn_xCd_{1-x}Se** était à 1 mode, nécessairement mixte (Cd-Se,Zn-Se) donc (**Li et al., 1998; Vodop'yanov et al., 1999-a**) puis à 2 modes mixtes, combinant un mode de réseau et un mode d'impuretés (**Vodop'yanov et al., 1999-b; Camacho et al., 2003; Vinogradov et al., 2004**) et enfin à 3 modes dont deux modes de réseau, l'un de type Cd-Se et l'autre de type Zn-Se, plus un mode mixte d'impuretés (**Kozyrev 2008, 2009**), pour avancer finalement un comportement à 3-mode de type percolation comprenant un mode Cd-Se et deux modes Zn-Se. Cette ré-évaluation du comportement vibrationnel de Zn_xCd_{1-x}Se dans le cadre du modèle de percolation a été proposée dernièrement par **Kozyrev (2014)** par analogie avec le comportement vibrationnel du cristal mixte ZnSe_{1-x}Te_x. Originellement ce cristal mixte était lui aussi tenu pour être représentatif du comportement ultime à 1-mode. Pourtant sur

la base d'un ré-examen critique des spectres Raman et infrarouge disponibles dans la littérature notre équipe avait pu montrer que le comportement vibrationnel de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ était en fait à 3-mode et relevait bel et bien du modèle de percolation (**Pagès et al., 2008**). La présente étude offre l'opportunité de prolonger l'analyse critique d'un comportement vibrationnel originellement présumé à 1-mode sur une base expérimentale, et non plus seulement théorique.

Le cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ est également intéressant du point de vue des modes phonon-polaritons. Le comportement vibrationnel de ce cristal mixte étant a priori très 'resserré' – à tel point qu'il s'est vu réduire pendant longtemps à un mode unique, il devrait donner lieu dans le régime phonon-polariton à des couplages originaux, qui n'avaient pas lieu d'être dans les cristaux mixtes plus traditionnels correspondants à des gammes spectrales bien séparées pour les deux liaisons chimiques mises en jeu.

Enfin le cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ est intéressant en cela que ses deux matériaux parents adoptent des structures cristallines différentes à pression ambiante, à savoir cubique de type zincblende pour ZnSe et hexagonale de type wurtzite pour CdSe. Il s'ensuit une transition structurale zincblende↔wurtzite à pression ambiante pour la composition critique correspondant à 30 at.% Cd. On peut bien se demander si la substitution atomique reste aléatoire à l'approche d'une telle transition de phase, ou si au contraire les substituants d'un type donné ont tendance à s'agréger ou au contraire à se disperser ? C'est l'occasion d'étendre à un cristal mixte de structure zincblende/wurtzite la version du modèle de percolation équipée d'un paramètre d'ordre κ pour sonder la nature de la substitution atomique à partir des spectres de vibration récemment élaborée pour le cristal mixte de structure diamant $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Comme il a déjà été dit cette version a été testée avec succès à des calculs *ab initio* de spectres Raman $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ réalisés par Vitor Torres de l'Université d'Aveiro (Portugal) à l'aide du code AIMPRO (**Pagès et al., 2013; Torres et al., 2017**). Cependant l'occasion ne s'est pas encore présentée d'utiliser le modèle de percolation équipé de son paramètre d'ordre pour discuter sur une base quantitative la nature de la substitution atomique à partir des spectres de vibration expérimentaux.

Le **chapitre IV** relève d'un autre registre. Il s'agit d'éprouver plus avant l'universalité présumée du modèle de percolation au-delà des cristaux mixtes de structure **cubique** de type zincblende et diamant, en le confrontant au comportement vibrationnel d'un cristal mixte anisotrope de symétrie **hexagonale**, en l'occurrence $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$, qui adopte la structure wurtzite pour des incorporations de Mg supérieures à ~18 at.%. Pour les besoins de l'étude, l'équipe de **F. Firszt** s'est attachée à faire croître un cristal mixte de très grande

qualité structurale, ce qui a nécessité de nombreux essais. L'échantillon en question correspond à la composition $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$. A notre connaissance les propriétés vibrationnelles de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ pris dans la phase wurtzite demeurent inexplorées dans la littérature, si bien que notre contribution est véritablement pionnière quant aux modes phonon-polaritons des cristaux mixtes $ZnMgSe$, ils demeurent inexplorés. Seules des couches minces de structure zincblende épitaxiées sur GaAs ont été étudiées, en laissant prévoir un comportement classique à 2 modes de type MREI.

Le cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ est en outre attrayant du point de vue du modèle de percolation en cela que la liaison chimique Mg-Se associée au substituant le plus léger et à plus faible rayon de covalence, et de ce fait qui est la plus susceptible de montrer un comportement bimodal de percolation dans les spectres Raman (cf. ci-dessus), est la liaison longue et non pas la liaison courte comme pour tous les cristaux mixtes ré-examinés jusqu'ici par l'équipe. Il s'ensuit que la contrainte locale résultant de la coexistence des deux liaisons chimiques dans le cristal mixte, qui joue un rôle crucial dans l'organisation relative des modes de vibration au sein d'un doublet de percolation dans le diagramme 'fréquence ω vs. composition x ', se trouve inversée par rapport au cas habituel. On peut anticiper un impact décisif sur la forme générale du doublet de percolation relatif à la liaison Mg-Se, aussi bien pour ce qui concerne l'orientation générale des branches, à savoir si elles sont dispersives vers les hautes ou les basses fréquences, que leur positionnement relatif, à savoir si elles demeurent (quasi) parallèles comme c'est habituellement le cas ou si elles sont amenées à se croiser.

Chapitre I

Matériaux et technique expérimentale

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les matériaux parents des cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire, à savoir ZnBeSe, ZnSSe et ZnCdSe 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 et wurtzite, dans lesquelles s'inscrivent nos systèmes.

Le chapitre est composé de deux grandes parties (**sections I.2 et I.3**). Dans **la section I.2**, la **sous-section I.2.1** est consacrée à la présentation des propriétés physiques des matériaux parents (ZnSe, BeSe et ZnS, CdSe et MgSe), nécessaires à la compréhension du comportement vibrationnel des cristaux mixtes associés. Les notions de base relatives à la diffusion Raman sont introduites à cette occasion. La **sous-section I.2.2** est consacrée aux propriétés structurales, électroniques et optiques des cristaux mixtes étudiés, nous présentons brièvement le contenu des modèles phénoménologiques traditionnels, dits MREI et à clusters, couramment utilisés pour décrire les spectres Raman des cristaux mixtes semi-conducteurs de structures zincblende, avant d'introduire le modèle dit « de percolation », développé au sein de l'équipe, au cours de la dernière décennie. Dans la **section I.3**, nous présentons le dispositif Raman et introduisons les règles de sélections relatives aux structures zincblende et wurtzite, dans lesquelles s'inscrivent les cristaux étudiés dans ce mémoire.

I.2 Matériaux

I.2.1 Composés purs

I.2.1.1 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 élevée 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 1-1* :

Éléments	Be	Cd	Se	Zn	S	Mg
Masse atomique (u.m.a)	9.01	112.41	78.96	65.40	32.06	40.07
Rayon de covalence (Å°)	1.25	1.48	1.17	1.25	1.04	1.30

Tableau 1-1 : 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).

I.2.1.2 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, correspondant à l'enchevêtrement des deux sous réseaux ioniques A (cation) et B (anion) 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 centre 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 face centré pour l'ion en question et à la structure zincblende pour le composé à deux ions AB. La cellule unité correspondante est montrée en *Figure 1-1-a*. 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 définies 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

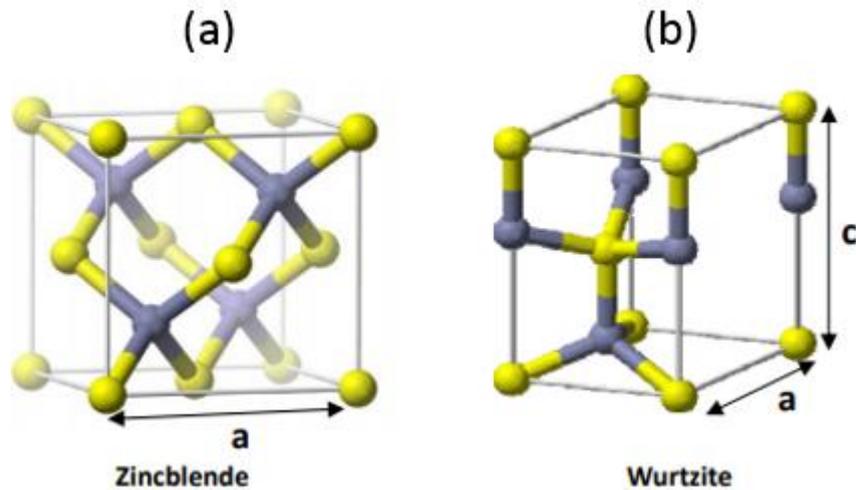


Figure 1-1: Structures zinblende (a, symétrie cubique) et wurtzite (b, symétrie hexagonale).

Figure 1-1-b. 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.

I.2.1.3 Liaison chimique

D'après ce qui précède, il ressort que dans le composé AB de type zinblende la liaison chimique est partiellement ionique ou polaire (**Van Vechten et Bergstresser, 1970**). Correspondant à un repositionnement de la charge de la liaison chimique vers l'anion donc, ce qui la rend plus sensible aux effets de cisaillement. 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 1-2** divers paramètres caractéristiques des liaisons chimiques des composés qui participent à la composition des cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire. Les constantes de réseau (a et c) sont reliées à la longueur de liaison, qui conditionne la fréquence du mode transverse optique, 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_5^* et le module de compression B_5 sont des paramètres macroscopiques associés respectivement à la constante de force de torsion ou orthoradiale β et à la constante de force centrale ou radiale α . Ainsi C_5^*

Matériau	a (Å)	c (Å)	C_s^* (Gpa)	B_s (Gpa)	α (N/m)	β (N/m)	β/α	f_i (ionicité)	E_g (eV)
ZnS	4.426 ^e		-	-	44.92 ^e	4.78 ^e	0.107	0.623 ^e	
BeSe	5.139 ^b		45.0 ^g	92.0 ^g	-	-	0.246	0.261 ^a	5.6 ^m
ZnSe	5.668 ^a		16.1 ^e	59.6 ^e	35.24 ^h	4.23 ^k	0.12	0.676 ^e	2.7 ⁱ
CdSe	6.05 ^o								
MgSe	4.145 ^l	6.723 ^p	-	-	-	-	-		

^aLandolt-Börnstein (1984); ^bYim et al. (1972); ^cVurgaftman et al. (2001) ; ^dShimbo et al. (1998); ^eMartin (1970); ^fWang et Ye 2003); ^gGonzález-Díaz et al.(1997) ; ^hKim et al. (1996); ⁱChe et al. (2000); ^jAmbacher (1998); ^kVan Vechten et al (1970); ^lMathieu (1998) ; ^mWaag et al. (1998) ; ⁿContreras-Solorio et al. (2008); ^oFeng et al. (2015) ; ^pDuman et al. (2006)

Tableau 1-2: Paramètres de réseau (a, c), module de cisaillement réduit (C_s^*), module de compression (B_s), constante de force radiale (α), constante de force de torsion (orthoradiale, β), ionicité (f_i) et bande interdite à température ambiante (E_g) des divers composés semiconducteurs impliqués dans la réalisation des cristaux mixtes

et B_s permettent de définir la résistance du matériau soumis à une contrainte de cisaillement (torsion) et à une contrainte de compression, respectivement (**Martin, 1970**).

I.2.1.4 Vibrations de réseau

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

$$(1.1) \quad \vec{u} = \vec{u}_0 \exp [j (\omega t - \vec{q} \vec{r})],$$

où t , \vec{u}_0 et \vec{r} représentent respectivement le temps, l'amplitude du déplacement atomique autour de sa position d'équilibre et la position de l'atome au sein du réseau cristallin. 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 (ω) 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 fournissent, quant à elles, un accès restreint au voisinage du centre de la ZB.

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 zinblende on est amené à classer les phonons en quatre types : transverse acoustique (TA), longitudinal acoustique (LA), transverse optique (TO) et longitudinal optique (LO).

I.2.1.4.a Modes optiques au voisinage de Γ

A voisinage du centre Γ de la ZB, où opère sélectivement la diffusion Raman, les seuls modes de vibration à même de se propager sont les modes optiques de vibration, correspondant à des vibrations antiphase des sous-réseaux anionique et cationique considérés comme rigide ($\lambda \rightarrow \infty$ au voisinage de Γ) dans les cristaux de structure zinblende et wurtzite qui nous occupent dans ce mémoire. 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 et wurtzite. 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 TO 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 Γ_{15} . Les vibrations atomiques correspondant à ses composantes transverse et longitudinale sont schématiquement représentées en *Figure 1-2*. 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 1-3*.

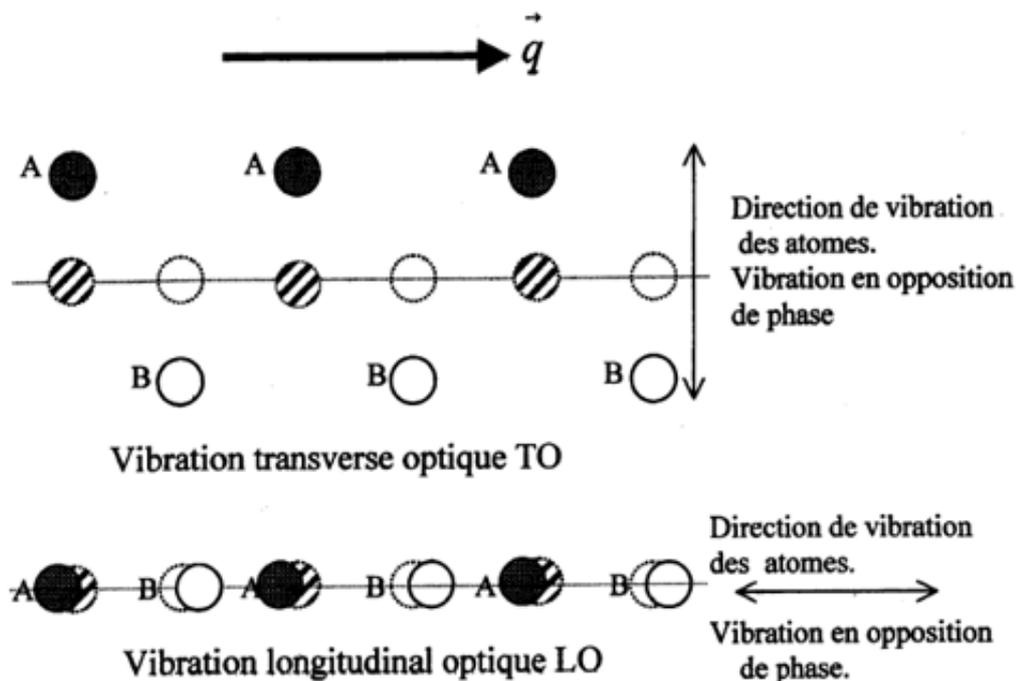


Figure 1-2 : Représentation schématique à une dimension selon l'approximation de la chaîne linéaire des modes transverse optique et longitudinal optique de centre de la zone dans un composé de structure zincblende.

Modes Optiques	TO (cm ⁻¹)	LO (cm ⁻¹)
BeSe	501 ^a	579 ^a
ZnS	277 ^{a, b}	338 ^a
CdSe	171.5 ^c	212.6 ^c
ZnSe	207 ^a	254 ^a

^a Hajj Hussein et al., (2013) ; ^b Vinogradov et al. (2006) ; ^c Vodopyanov et al., (2004), ^d Kosielzki et al. (1996).

Tableau 1-3 : Fréquences des modes transverses optiques et longitudinaux optiques de centre de zone des composés BeSe, ZnS, CdSe, ZnSe de structure zincblende.

Dans la symétrie hexagonale de la structure wurtzite, la théorie des groupes prévoit six types distincts de modes optiques en centre de zone, correspondant à $A_1(Z) + E_1(X, Y) + 2E_2 + 2B_1$, où $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$, $Z \parallel [001] \parallel \vec{c}$ représentent les directions de polarisations. En particulier les déplacements atomiques sont parallèles à l'axe singulier \vec{c} pour les modes A_1 et B_1 , et perpendiculaires à cet axe pour les deux types E_1 et E_2 . Ces modes de vibration sont schématiquement représentés pour le cristal MgSe de structure wurtzite en **Figure 1-3**. Les fréquences des modes optiques de centre de zone pour les deux composés parents de structure wurtzite ZnSe et MgSe à partir desquels a été élaboré le cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ de structure wurtzite étudié dans ce mémoire sont reportées dans le **Tableau 1-4**. Comme on peut s'en rendre compte sur les schémas des modes de vibration de la **Figure 1-3**, seuls les modes A_1 et E_1 sont polaires en cela qu'ils produisent un moment électrique net à l'échelle de la cellule unité. Ce n'est pas le cas des modes E_2 et B_1 qui de ce fait sont apolaires. Cela veut dire en particulier que seuls les premiers modes sont susceptibles de donner lieu à un comportement phonon-polariton, et pas les derniers (cf. explications détaillées sur le caractère phonon-polariton ci-après).

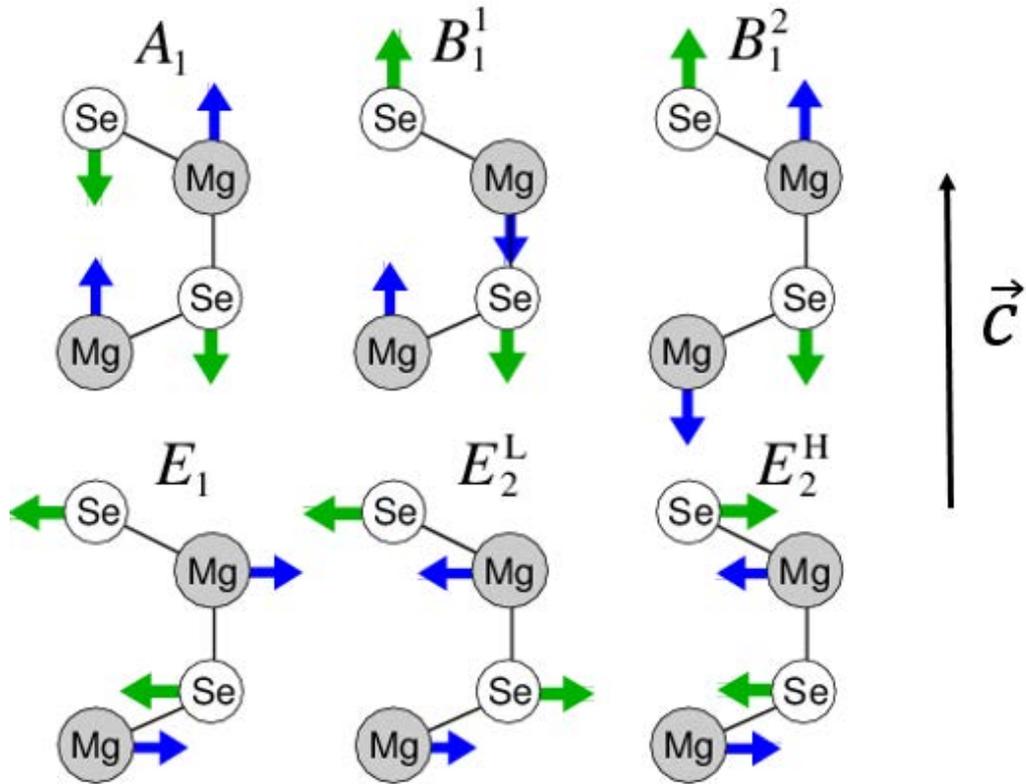


Figure 1-3 : Représentation schématique des modes optiques au centre de la zone de Brillouin dans le composé MgSe de structure wurtzite.

Modes	MgSe ^a (en cm ⁻¹)	ZnSe ^b (en cm ⁻¹)
A1(TO)	266	194.51/209.12
E1(TO)	276	194.84/209.71
A1(LO)	332	239.62/251.52
E1(LO)	336	237.73/249.12
E ₂ ¹	53	51.16/46.41
E ₂ ²	271	199.11/212.10
B ₁ ¹	163	165.03/168.47
B ₁ ²	294	206.47/221.46

^a Duman et al. (2006) ; ^b Wang et al. (2014).

Tableau 1-4 : Fréquences des modes optiques de centre de zone des composés ZnSe et MgSe de structure wurtzite.

I.2.1.4.b 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 ci-après.

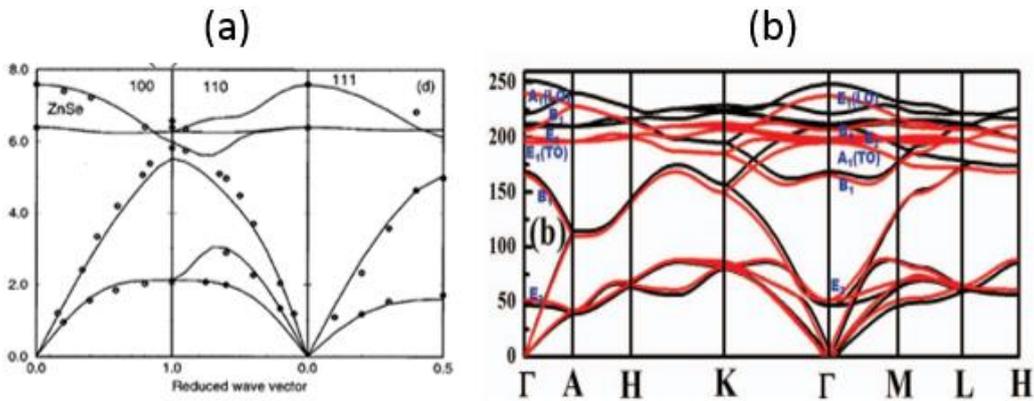


Figure 1-4 : Dispersion des phonons dans ZnSe (a) de structure zincblende (extraite de **Rajput et Browne, 1996**) et (b) de structure wurtzite (extraite de **Wang et al., 2014**). Dans le panneau (a) les symboles représentent des valeurs expérimentales obtenues par diffusion inélastique de neutrons, les traits pleins des courbes théoriques obtenues dans le cadre du bond charge model (BCM).

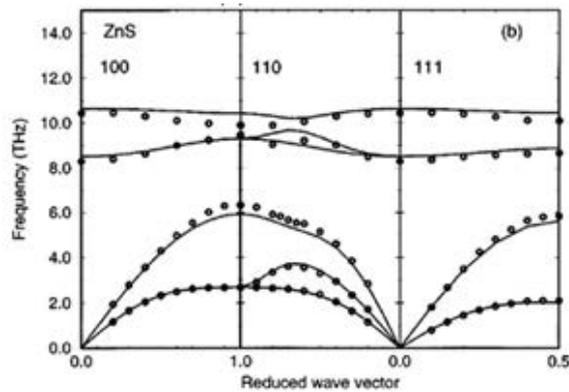


Figure 1-5 : (extraite de **Rajput et Browne, 1996**): Dispersion des phonons dans ZnS de structure zincblende). Les symboles représentent des valeurs expérimentales obtenues par diffusion inélastique de neutrons, les traits pleins des courbes théoriques obtenues dans le cadre du bond charge model (BCM).

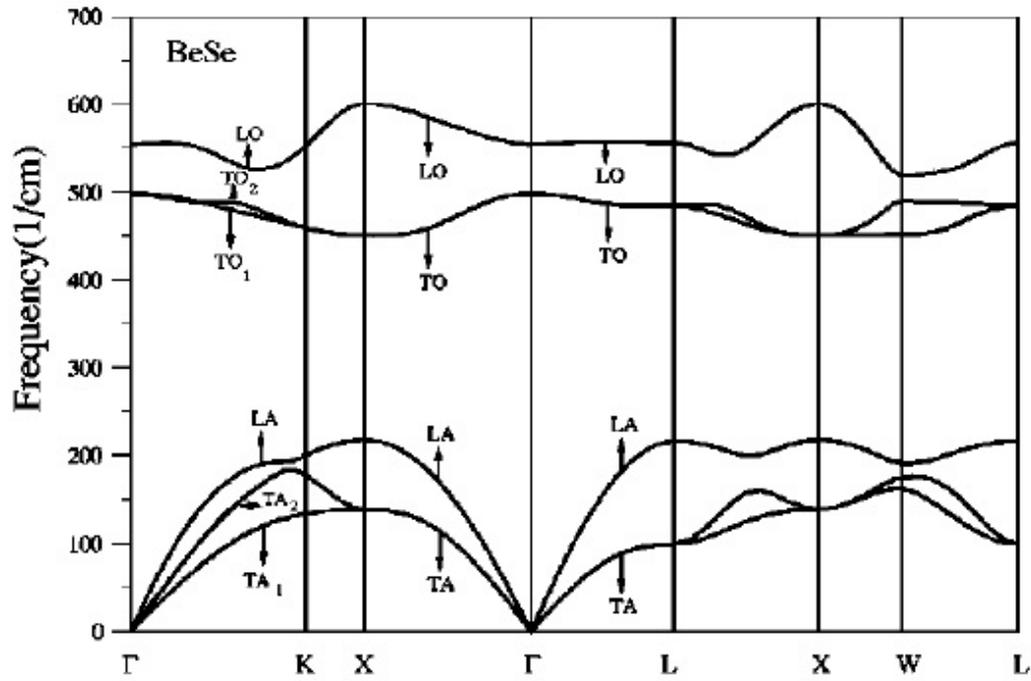


Figure 1-6: (extraite de *Srivastava et al., 2004*): Dispersion théorique des phonons dans BeSe de structure zincblende.

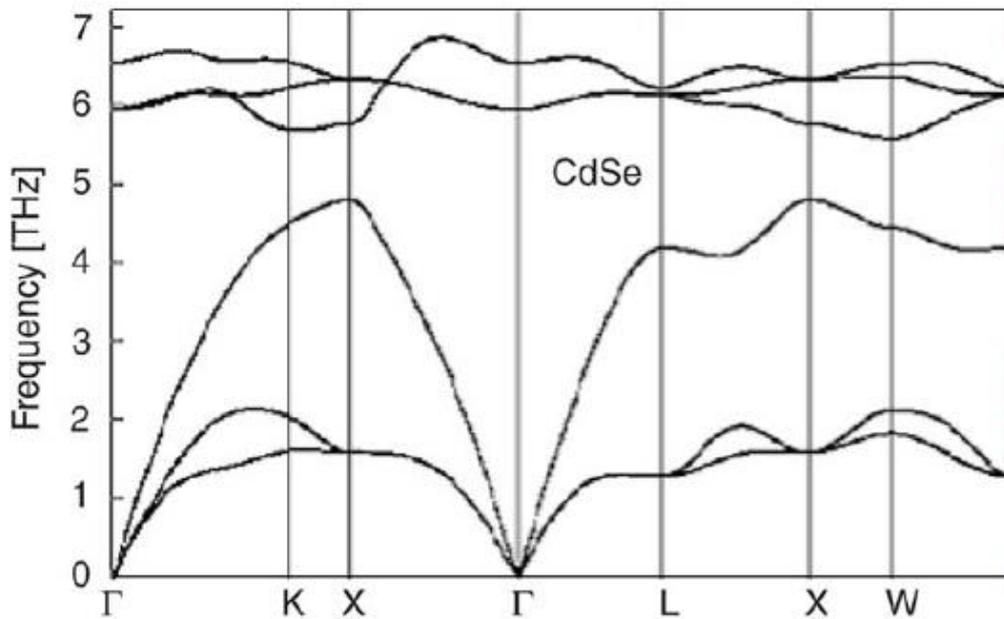


Figure 1-7: (extraite de *Deligoz et al., 2006*): Dispersion théorique des phonons dans CdSe de structure zincblende obtenues par calcul *ab initio*.

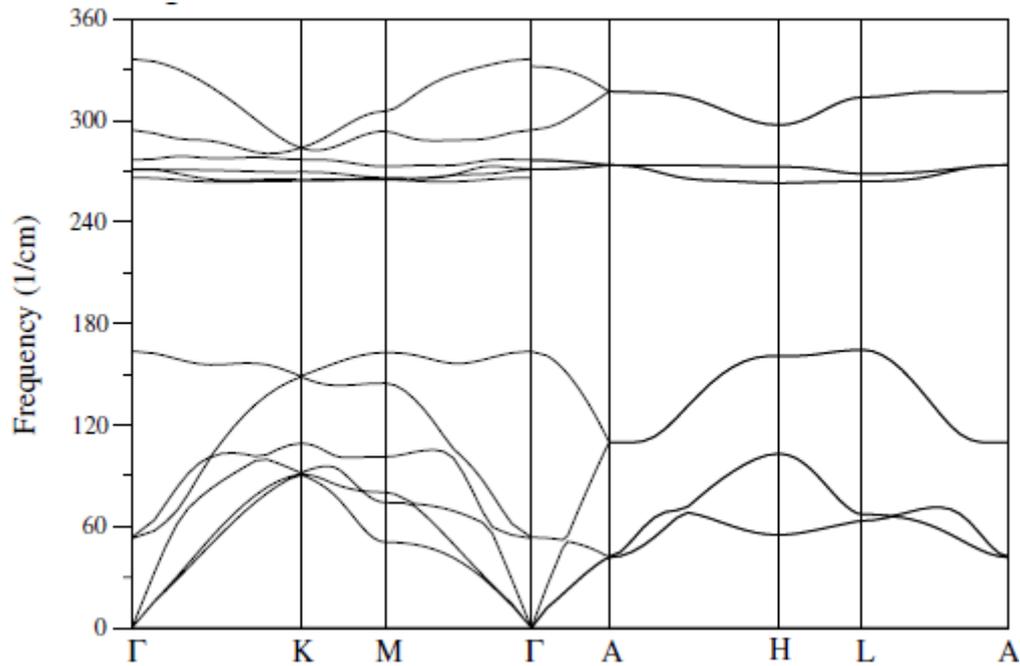


Figure 1-8 : (extraite de **Duman et al., 2006**) : Dispersion théorique de phonons dans MgSe de Structure Wurtzite obtenues par calcul *ab initio*.

I.2.1.5 Etude des modes optiques au voisinage de Γ : concept de phonon-polariton

Le traitement ci-après est développé dans la structure zincblende. Il s'étend naturellement à la structure wurtzite.

Dans la structure wurtzite, les modes optiques créent en principe une polarisation \vec{P} avec une dépendance temporelle (ω) et spatiale (q) similaire à celle des déplacements atomiques sous-jacents. 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 Γ . 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.

I.2.1.5.a Equations de Maxwell

Dans la région sondée 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, qui ne s'appliquent qu'à des champs à caractère macroscopique, justement.

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

$$(1.2) \quad \begin{cases} \text{div}(\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = 0, \\ \text{div} \vec{B} = 0, \\ \text{rot} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0}, \\ \text{rot} \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \frac{\partial(\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P})}{\partial t} = \vec{0}, \end{cases}$$

Où μ_0 et ε_0 sont la perméabilité et la permittivité du vide, respectivement. Après développement à partir de l'équation (1.1), il vient :

$$(1.3) \quad \begin{cases} -\vec{q} \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = 0, \\ -\vec{q} \cdot \vec{B} = 0, \\ \vec{q} \wedge \vec{E} - \omega \vec{B} = \vec{0}, \\ -\vec{q} \wedge \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \omega(\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \vec{0}, \end{cases}$$

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

En combinant avec l'équation de Gauss, i.e. $-\vec{q} \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = 0$,

on obtient l'équation suivante relative à \vec{E} :

$$(1.4) \quad \vec{E} = \left[\frac{\omega^2}{c^2} \vec{P} - \vec{q}(\vec{q} \cdot \vec{P}) \right] \times \left[\varepsilon_0 \left(q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \right]^{-1},$$

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 (1.4) se ramène à :

$$(1.5) \quad \vec{E}_T = \frac{\omega^2}{c^2} \left[\varepsilon_0 \left(q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \right]^{-1} \vec{P} .$$

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

$$(1.6) \quad \vec{E}_L = -\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} .$$

En négligeant les effets de retard, c'est-à-dire si l'on considère que c tend vers ∞ (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 (1.5) et (1.6) amènent $E_T=E_L$, ce qui établit une base quantitative, la dégénérescence TO-LO à Γ que nous avons anticipé qualitativement. Les caractères TO et LO peuvent être décrits par l'intermédiaire de la fonction diélectrique relative ε_r du cristal, définie selon :

$$(1.7) \quad \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} .$$

La compatibilité avec les équations (1.5) et (1.6) entraîne alors les conditions suivantes pour les modes TO et LO, respectivement :

$$(1.8) \quad \varepsilon_r(TO) = q^2 c^2 \omega^{-2} ; \quad \varepsilon_r(LO) = 0 .$$

I.2.1.5.b 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.

À $q \sim 0$, le domaine qui nous occupe, il y a un avantage majeur du point de vue technique en cela que la phase d'espace $\vec{q} \cdot \vec{r}$ de l'onde plane qui décrit chaque oscillateur (noyau, électron) disparaît, et avec elle toute l'information sur la position réelle (\vec{r}) des oscillateurs considérés dans le cristal. Il n'est donc pas nécessaire d'adopter une description réaliste du cristal à trois dimensions (3D). Un modèle basé sur une représentation scalaire du cristal, i.e. unidimensionnelle (1D) selon l'approximation de la chaîne linéaire (ACL), c'est-à-dire un modèle phénoménologique, devient recevable en principe.

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 :

$$(1.9) \quad \mu \ddot{u} = -k_0 u + (Ze)E_l,$$

$$(1.10) \quad m \ddot{y} = -k'_0 y + eE_l,$$

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 relatives à la liaison chimique et à l'électron périphérique, respectivement. Il faut insister sur le fait que E_l et E ne sont pas équivalents, i.e. l'un possède un caractère microscopique-local (E_l) et l'autre un caractère macroscopique-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).

I.2.1.5.c Approche de Lorentz

Pour calculer le champ local 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) à travers tout le cristal.

La méthode de Lorentz est schématiquement représentée dans la **Figure 1-9**, 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 (pris cubique simple dans le cas présent, à titre d'exemple), tandis que l'extérieur de la sphère de Lorentz (étendu à l'infini) est, quant à lui, 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 :

$$(1.11) \quad \vec{E}_l = \vec{E}_{int} + \vec{E}_{ext}$$

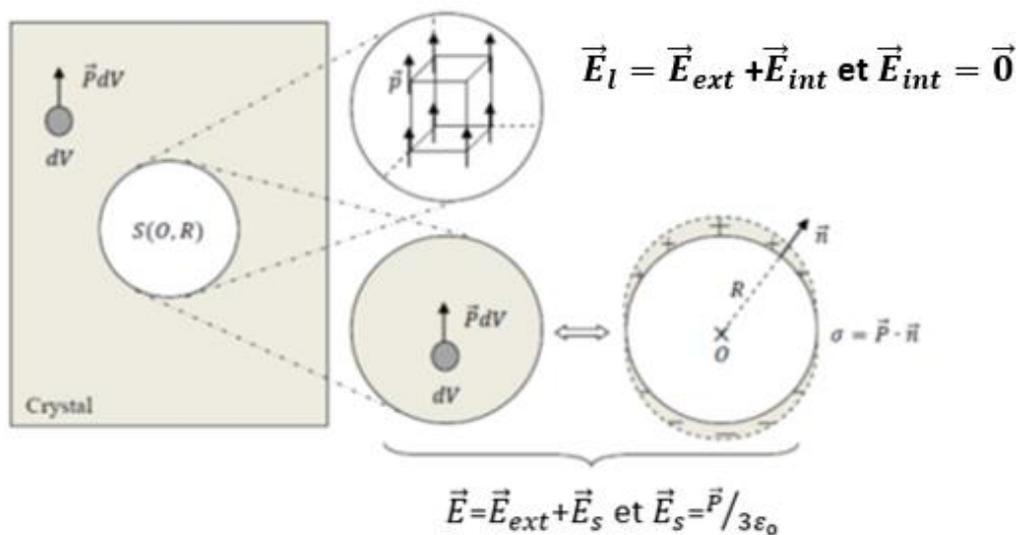
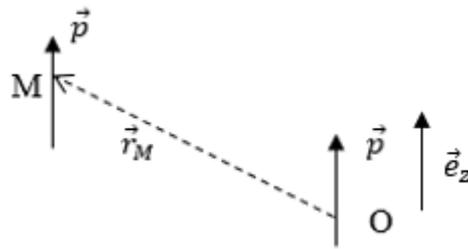


Figure 1-9 : Représentation schématique de l'approche de Lorentz pour le calcul du champ local E_l .

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,

$$(1.12) \quad \frac{-1}{4 \pi \epsilon_0 r_M^3} \times \left[p^2 - 3 \times \left(\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}_M}{r_M} \right)^2 \right],$$

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) :

$$(1.13) \quad X = na_0, Y = ma_0, Z = la_0$$

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 :

$$(1.14) \quad I \cong \frac{p^2}{a_0^3} \times \sum_{n,m,l} \frac{n^2+m^2-2l^2}{(n^2+m^2+l^2)^{5/2}}$$

Compte tenu de la symétrie sphérique de la distribution dipolaire, on a :

$$\sum_{n,m,l} \frac{n^2}{(n^2+m^2+l^2)^{5/2}} = \sum_{n,m,l} \frac{m^2}{(n^2+m^2+l^2)^{5/2}} = \sum_{n,m,l} \frac{l^2}{(n^2+m^2+l^2)^{5/2}},$$

si bien que $I = 0$. Il s'ensuit $\vec{E}_{int} = \vec{0}$.

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 :

$$(1.15) \quad \vec{E} = \vec{E}_l - \vec{E}_S + \vec{E}_{int} = \vec{E}_l + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0},$$

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

$$(1.16) \quad P = N [(Ze) u + (\alpha_+ + \alpha_-) E_l],$$

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, (α_+, α_-) désignant les polarisabilités individuelles (dues aux électrons) des ions (A, B), respectivement.

1.2.1.5.d Charge effective – constante de force effective

En utilisant les équations (1.15) et (1.16), les équations (1.9) et (1.10) 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 (*).

$$(1.17) \quad \mu(-\omega^2 + \omega_T^2)u - (Ze)^*E = 0 ,$$

$$(1.18) \quad m\omega_e^2 y - e^*E = 0 ,$$

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 (1.18), ω (lieu de l'étude, domaine de l'IR lointain) est négligée devant la pulsation propre des électrons périphériques ω_e (appartenant au domaine du visible).

1.2.1.5.e Aspects électrique et mécanique combinés : Mode phonon-polariton

A partir des équations (1.7), (1.15), (1.16), (1.17), la fonction diélectrique ε_r peut être reformulée selon :

$$(1.19) \quad \varepsilon_r = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_T^2}\right)^{-1} ,$$

où $S = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$, correspondant au saut de la fonction diélectrique occasionné par la résonance phonon (TO-LO) est appelée la force d'oscillateur, et ε_S et ε_∞ sont les constantes diélectriques statique et à haute fréquence du cristal, obtenues en considérant dans l'équation (1.17) les limites $\omega \rightarrow 0$ ($\omega \ll \omega_T$), et $\omega \rightarrow \infty$ ($\omega \gg \omega_T$), respectivement. Le premier terme de ε_r dans (1.19) est relatif aux électrons périphériques, tandis que le second est relatif aux ions. En exprimant les conditions spécifiques aux modes LO et TO données par l'équation (1.8), il vient, respectivement :

$$(1.20) \quad \omega_L^2 = \omega_T^2 \frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_\infty} \quad (\text{relation de Lyddane-Sachs -Teller}) ;$$

$$(1.21) \quad \frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2}\right) = \varepsilon_r .$$

En outre,

$$(1.22) \quad S = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \varepsilon_\infty (\omega_L^2 - \omega_T^2) / \omega_T^2 .$$

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

$$(1.23) \quad \omega_L^2 - \omega_T^2 = \frac{N(Ze)^{*2}}{\mu\varepsilon_0\varepsilon_\infty} (\varepsilon_r = 0).$$

De même, la susceptibilité électronique χ_∞ doit être définie selon :

$$(1.24) \quad \varepsilon_\infty = 1 + \chi_\infty \text{ avec } ne^*y = \varepsilon_0\chi_\infty E.$$

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 (1.20) 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. (1.21)], mais la dispersion se trouve confinée au proche voisinage du cZB, comme montré en **Figure 1-10** dans le cas de ZnSe ($\omega_{TO}=207 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LO}=252 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_\infty = 5.75$), notre composé pur de référence. La relation de dispersion du mode TO est obtenue par résolution de l'équation caractéristique $\varepsilon_r = \frac{q^2 c^2}{\omega}$, est montré pour ZnSe dans la **Figure 1-10**.

Il y a deux régimes asymptotiques. Le régime ci-après dénommé sous la terminologie de régime- q_∞ (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. **L'Eq. (1.5)** – 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 $\omega = \frac{qc}{\sqrt{\epsilon_\infty}}$. 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 $\omega = \frac{qc}{\sqrt{\epsilon_s}}$ (même type de raisonnement que précédemment mais transposé à basse fréquence) et $\omega = \omega_{LO}$ (se rappeler que le mode TO est dégénéré avec le mode LO exactement à Γ), 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)

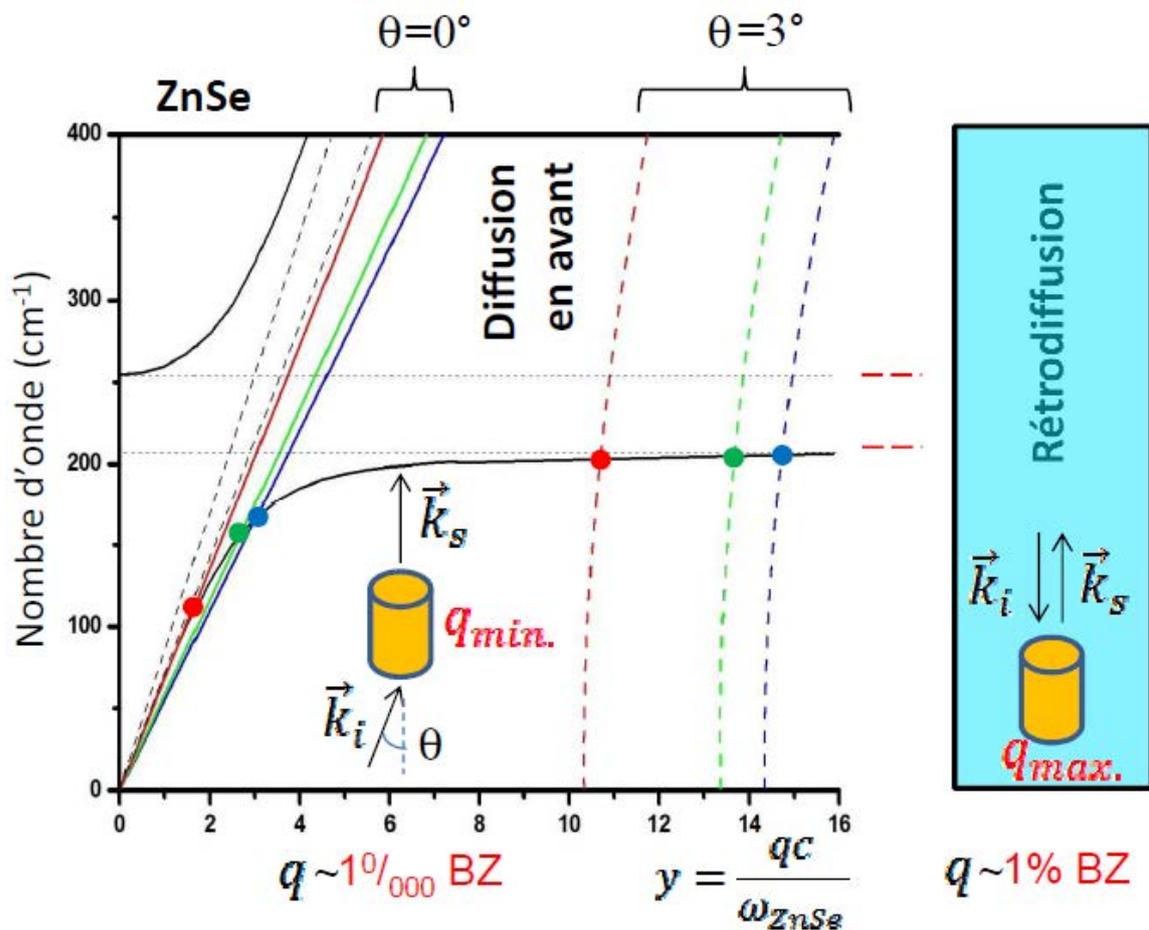


Figure 1-10 : Relation de dispersion du mode phonon-polariton dans ZnSe de structure zincblende. Les relations de dispersion de la lumière à haute ($\omega \gg \omega_{TO}$) et basse ($\omega \ll \omega_{TO}$) fréquences indiquées en pointillés, constituent des références utiles. Les configurations Raman limites ($\vec{k}_i \parallel \vec{k}_d$, diffusion en avant ; et $\vec{k}_i \parallel -\vec{k}_d$, rétrodiffusion, où \vec{k}_i et \vec{k}_d représentent les vecteurs d'onde des rayons incident et diffusé, respectivement) sont schématiquement représentées en face des gammes correspondantes de vecteurs d'onde.

et à la lumière diffusée, respectivement, pris tous deux à l'intérieur du cristal, formant un angle θ 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, tombant dans le régime- q_∞ . 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 tombent dans le régime de fort couplage phonon-polariton (**Henry et Hopfield, 1965**). Des valeurs de q intermédiaires sont accessibles en variant l'angle de diffusion θ .

I.2.1.6 Diffusion Raman (Barker et Loudon, 1972)

Lors du processus de diffusion Raman, le laser, 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, ce qui correspond à la diffusion Rayleigh. Et 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 (ω_d) s'écarte de la pulsation incidente (ω_i), plus faible (élevée) pour un processus stokes (anti-Stokes), de la valeur de la pulsation du phonon optique mis en jeu (Ω). Un tel processus de diffusion inélastique est appelé processus de diffusion Raman au premier ordre (un seul phonon optique est mis en jeu). Le mécanisme microscopique est le suivant : le phonon optique module la susceptibilité électronique χ des électrons périphériques, qui représente l'aptitude des électrons à être polarisés sous le champ électrique E_v de la radiation laser ($P_e = \varepsilon_0 \chi E_v$), et la diffusion Raman résulte de ce changement de polarisation :

$$(1.25) \quad dP_e = \varepsilon_0 d\chi E_v .$$

- Géométrie de diffusion

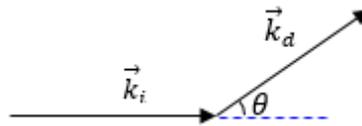
Le processus d'interaction lumière/matière est gouverné par des lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde similaires à celles régissant un processus de collision. Pour un processus Stokes, elles s'écrivent :

$$(1.26) \quad \omega_i - \omega_d = \Omega ,$$

$$(1.27) \quad \vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{q} ,$$

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

À partir de l'Eq. (1.27), on peut déterminer le module de \vec{q} en fonction des modules de \vec{k}_i et \vec{k}_d , et de l'angle θ entre ces deux vecteurs (cf. schéma ci-dessous).



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

$$(1.28) \quad q = (\vec{q} \cdot \vec{q})^{1/2} = [k_i^2 + k_d^2 - 2\vec{k}_i \cdot \vec{k}_d]^{1/2} = [k_i^2 + k_d^2 - 2k_i \cdot k_d \cdot \cos\theta]^{1/2} .$$

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

$$(1.29) \quad \begin{cases} k_i = n(\omega_i) \frac{\omega_i}{c} , \\ k_d = n(\omega_d) \frac{\omega_d}{c} , \end{cases}$$

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, (ω_i, ω_d) représentant les fréquences associées.

En combinant les Eq. (1.29) et (1.28), il vient :

$$(1.30) \quad y = \frac{qc}{\omega_1} = \frac{1}{\omega_1} [n(\omega_i)^2 \cdot \omega_i^2 + n(\omega_d)^2 \cdot \omega_d^2 - 2n(\omega_i)n(\omega_d)\omega_i\omega_d \cos\theta]^{1/2},$$

où ω_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 θ est égal réduit à $\sim 0^\circ$, comme montré en **Figure 1-10**.

Dans les faits la configuration de rétrodiffusion permet d'atteindre des valeurs de q maximales, de l'ordre du centième de la ZB ($2ki \sim 1 \% q_{bZB}$). 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 **Figure 1-10**) et la relation de dispersion $q(\omega)$ accessible expérimentalement déduite pour différents angles θ à partir de l'Eq. (1.30) découlant de la loi de conservation du vecteur d'onde (traits hachurés obliques, **Figure 1-10**).

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 seul 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 θ entre \vec{k}_i et \vec{k}_d très faible, de l'ordre de $\theta \sim 3^\circ$ typiquement (cf. **Figure 1-10**). 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. **Figure 1-10**].

- Section efficace Raman (TO, LO)

D'après le formalisme du dipôle de Hertz, l'intensité diffusée par un dipôle discret p à la pulsation ω varie comme $\omega^4 \langle p^2 \rangle$ où les crochets désignent une valeur moyennée sur la période temporelle. Comme le processus d'interaction Raman est indirect entre la lumière (visible) et les modes optiques 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. (1.18) 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 :

$$(1.31) \quad d\chi E_v = (d_u u + d_E E) E_v,$$

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 :

$$(1.32) \quad I_{(\omega_s = \omega_i - \Omega)} \sim \omega_d^4 \{ \langle E^2 \rangle + 2 \frac{du}{dE} \langle uE \rangle + \left(\frac{du}{dE} \right)^2 \langle u^2 \rangle \}.$$

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).

- 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} . ($L = R/S_{ext}$), i.e.,

$$(1.33) \quad \langle R^2 \rangle = Im(L) (\hbar/2\pi) [n(\omega) + 1],$$

où $n(\omega)$ représente le facteur de Boltzmann, qui rend 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 cas de couples 'réponse/stimulus' multiples, la formule générale est :

$$(1.34) \quad \langle R_i R_j \rangle = Im(L_{ij}) (\hbar/2\pi) [n(\omega) + 1],$$

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 pseudos forces mécaniques externes et un pseudo terme de polarisation extérieure, respectivement, qu'il faut rajouter aux équations réelles, relatives à chaque observable (μ, y, E).

En pratique, il s'agit d'ajouter F/N et f/n aux termes de droites des équations de l'aspect mécanique (1.9) et (1.10), où N et n sont les nombres d'oscillateurs ioniques et électroniques par unité de volume du cristal, respectivement, et de reformuler l'Eq. (1.7) en ajoutant P_{ext} au terme de polarisation (par définition P_{ext} est relative à l'unité de volume du cristal).

À titre d'exemple, pour le mode TO on obtient les trois équations caractéristiques suivantes :

$$(1.35) \quad F = N\mu\omega_T^2 L(\omega)^{-1} u - N(Ze)^* E,$$

$$(1.36) \quad f = ne^* E + nm\omega_e^2 y,$$

$$(1.37) \quad P_{ext} = -\epsilon_0 \left(1 - \frac{q^2 c^2}{\omega^2}\right) E - n(Ze)^* u - ne^* y,$$

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 ω_T avec γ 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. (1.23). 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 :

$$(1.38) \quad \begin{pmatrix} P_{ext} \\ f \\ F \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varepsilon_0(1 - \frac{q^2 c^2}{\omega^2}) & -ne^* & -Z \\ -ne^* & n^2 e^{*2} \varepsilon_0^{-1} \chi_\infty^{-1} & 0 \\ -Z & 0 & \omega_T^2 \times L_p(\omega, x)^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E \\ y \\ v \end{pmatrix}.$$

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

$$(1.39) \quad (I_{\omega_s})_{TO} \sim \omega_s^4 \cdot Im\{-(\Delta_{(\omega,q)}^{-1})[1 + C_{F-H} \times L(\omega)]^2 + \frac{C_{F-H}^2 \times \omega_T^2 \times L(\omega)}{S \times \varepsilon_\infty \times \omega_T^2}\},$$

où $\Delta_{(\omega,q)}$ s'écrit $\varepsilon_r(\omega) - \frac{q^2 c^2}{\omega^2} = \varepsilon_r(\omega) - y^2 \frac{\omega_1^2}{\omega^2}$, y désignant un nombre sans dimension se substituant à q défini selon l'Eq. (1.30), et ω_1 représentant une fréquence arbitraire prise identique à celle des modes TO-mécanique de ZnSe dans la suite du mémoire. $C_{F-H} = (N\mu)^{-1/2} Z \omega_T^{-2} (\frac{du}{dE})$ est le 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. (1.39) sous-tend une dépendance en q , qui elle-même sous-tend une dépendance en θ . Ainsi, l'Eq. (1.39) 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 θ , et de l'amortissement phonon γ .

Une formule équivalente est obtenue pour la section efficace Raman $(I_{\omega_s})_{LO}$ relative au mode LO non dispersif. Simplement dans l'Eq. (1.39), il faut substituer au terme $\Delta(\omega, q)$ un terme $\Delta(\omega)$ non dispersif se réduisant à $\varepsilon_r(\omega)$.

I.2.2 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. 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.

I.2.2.1 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 rayons X, varient de manière linéaire avec la composition d'alliage x . Ainsi, l'expérience montre que le paramètre de réseau de l'alliage ZnBeVI peut être déduit des paramètres de réseaux des composés parents via une simple interpolation linéaire [loi de **Vegard (1921)**], selon :

$$(1.40) \quad a_{\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{VI}} = (1-x)a_{\text{ZnVI}} + x a_{\text{BeVI}}.$$

Les paramètres de réseau des composés parents utilisés dans ce mémoire sont montrés dans le **Tableau 1-2**.

- Longueur de liaison : Depuis les données EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) pionnières obtenues par **Mikkelsen et Boyce (1982)** dans $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, 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. De ce fait la donnée des longueurs de liaison extrêmes obtenues dans le matériau parent et dans la limite diluée suffit à saisir la tendance. Ces paramètres relatifs aux cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire sont reportés dans le **Tableau 1-5**.

Composé parent	Longueur de liaison (en Å)
BeSe	~2.2290 ^a
ZnSe	~2.4541 ^a
ZnS	2.345 ^b
CdSe	2.62 ^c
MgSe	2.55 ^b

^aGanguli et al. (2010), ^bMaruyama et al. (1996) ^c[Moller et al. (1989); Sun et al. (2009)]

Tableau 1-5: Longueurs de liaisons dans des composés de structure zincblende qui participent à l'élaboration des cristaux mixtes de même structure étudiés dans ce mémoire.

- Gap optique (bande interdite): Les lois de dépendances de l'énergie du gap E_g de chaque matériau en fonction de la composition d'alliage x , pour les cristaux mixtes, tirés de la littérature, sont reportées dans le **Tableau 1-6**. Il apparaît 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, Verte-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.

Le seul cristal de type wurtzite étudié dans ce mémoire, i.e. $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ($x=0.26$ % Mg) possède une bande interdite (gap optique) de 3.18 eV à la température ambiante **Firszt et al. (1996)**.

Cristaux mixtes (structure zincblende)	Loi de de variation du gap vs. x (à 300 K)
$Zn_{1-x}Be_xSe$	$2.721+1.846 x+1.033 x^2$
ZnS_xSe_{1-x}	$2.721 + 0.425 x + 0.0580x^2$
$Zn_xCd_{1-x}Se$	$1.675 + 0.659 x + 0.387 x^2$
$Zn_{1-x}Mg_xSe$	$2.7210.679 x+0.600 x^2$

Tableau 1-6 : (extrait de **Adachi, 2009**, p.199): lois de variation du gap de nos cristaux mixtes à savoir $Zn_{1-x}Be_xSe$, ZnS_xSe_{1-x} , $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $Zn_{1-x}Mg_xSe$ phase zincblende.

• **Indice de réfraction** : Pour une radiation laser ω_i donnée, la valeur minimale accessible pour q lors d'une expérience de diffusion Raman en-avant s'écrit $\frac{1}{c} |n(\omega_i) \times \omega_i - n(\omega_s) \times \omega_s|$. Elle 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 couramment 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 $Zn_{1-x}Be_xSe$, $ZnSe_{1-x}S_x$ et $Zn_{1-x}Mg_xSe$ 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 :

$$(1.41.a) \quad n(\lambda) = X + Y \times \lambda^2 \times 10^4 + Z \times \lambda^{-4} \times 10^9,$$

où X , est sans dimension, Y , Z sont des constantes avec des unités en nm^2 and nm^4 , respectivement, et λ est en nm, leurs valeurs sont montrées dans le **Tableau 1-7**.

Quant au cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$, la loi de la dispersion de son indice de réfraction est tirée de la littérature (**Peiris et al., 1999**), correspondant à :

$$(1.41.b) \quad n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C},$$

Cristaux mixtes	X	$Y (nm^2)$	$Z (nm^4)$
$Zn_{67}Be_{33}Se$	2.4187 ± 0.0003	2.2111 ± 0.0225	4.9053 ± 0.0317
$Zn_{47}Be_{53}Se$	2.3767 ± 0.0015	2.0873 ± 0.0792	3.1818 ± 0.0916
$ZnS_{22}Se_{78}$	2.3775 ± 0.0038	0.6195 ± 0.2541	4.7117 ± 0.3795
$ZnS_{32}Se_{68}$	2.4335 ± 0.0019	1.3322 ± 0.1349	9.943 ± 0.2175
$Zn_{74}Mg_{26}Se$	2.3524 ± 0.0021	0.4336 ± 0.0084	8.9110 ± 0.1772

Tableau 1-7 : Paramètres (X, Y, Z) de la loi de Cauchy pour la dispersion de l'indice de réfraction des cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire – mesures réalisées sur site par **A. EnNaciri, Y. Battie et L. Brock** / plateforme ellipsométrie (LCP-A2MC). Dans le cas du cristal mixte de structure wurtzite $ZnMgSe$, la loi indiquée concerne un indice effectif moyenné sur les indices ordinaire et extraordinaire.

avec

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

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

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

où A est sans dimension, tandis que B et C ont des unités de nm^2 and nm^4 , respectivement, et λ est en nm .

1.2.2.2 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. (1.39)] reste valable, en principe. Simplement, il faut adapter l'expression de la fonction diélectrique relative en sommant sur tous les oscillateurs ioniques du cristal, p au total, selon,

$$(1.42) \quad \varepsilon_r(\omega, x) = \varepsilon_\infty(x) + \sum_p \varepsilon_{\infty,p} S_p(\omega, x) L_p(\omega, x),$$

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

$$(1.43) \quad \varepsilon_\infty(x) = (1 - x)\varepsilon_{\infty,AB} + x\varepsilon_{\infty,AC},$$

où les indices AB et AC se rapportent aux matériaux parents en question.

Les constantes diélectriques à l'infini (ε_∞) des composés purs dont relèvent les cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire sont reportées dans le **Tableau 1-8**. Pour les composés de type wurtzite, il y'a deux constantes diélectriques à l'infini (ε_∞), l'une de type ordinaire et l'autre de type extraordinaire.

La sommation sur p s'étend également aux coefficients de Faust-Henry (C_{F-H}) dans l'Eq. (1.39), les paramètres constituants de l'équation se retrouvent alors indiqués selon p . L'expression générale de la section efficace Raman étendue aux p oscillateurs du cristal mixte prend finalement la forme générale suivante :

Matériaux	ZnSe	BeSe	CdSe	MgSe
ϵ_∞	5.75	6.1	6.2	3.8

Tableau-1-8: Constante diélectrique à l'infini pour les composés de structure zincblende (valeur unique) des composés participant à l'élaboration des cristaux mixtes étudiés dans ce mémoire.

$$(1.44) I_{\omega_S/LO,TO} \sim \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\Delta(\omega, q, x)} \left[1 + 1 + \sum_p C_{F-H}(x) L_p(\omega, x_p) \right]^2 + \sum_p C_{F-H}^2(x) \omega_{T,p}^2 Z_p^{-2} L_p(\omega, x_p)^{-1} \right\}.$$

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. (1.44) 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 :

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

Le calcul de la section Raman peut être mis en œuvre, en connaissant les lois de variations des fréquences TO et des fractions d'oscillateurs en fonction de la composition d'alliage, ainsi que l'angle de diffusion θ 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, obtenus par exemple via une expérience de diffusion Raman réalisée dans la géométrie classique de rétrodiffusion. La raison principale est que ces modes purement mécaniques se couplent difficilement et de ce fait présentent toute la richesse du comportement vibrationnel d'un système complexe.

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 (**Chang et Mitra, 1971**) 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 (**Cardona et al., 1993**) – la dispersion du mode TO dans le cristal pur constituant dès lors une référence naturelle.

Au contraire des modes TO, les modes LO détectés par diffusion Raman et absorption IR ne 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 exclusivement 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, correspondants 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 (1968)**, propose un comportement phonon générique du type 1-liaison → 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 → 1-longueur détecté par EXAFS (relaxation de réseau). 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-entend 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 aléatoire ou due à deux effets d'agrégation ou de dispersion.

Le second modèle, dit modèle à agrégats ou à clusters, développé par **Verleur et Barker (1966)**, propose un comportement générique de type 1-liaison → 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 (ségrégués ou anti-ségrégués). 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 (**Chang et Mitra, 1968**) 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 (**Pagès et al., 2002**), 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.

I.2.2.2.a 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-B et A-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 **Figure 1-11**.

L'ACV se manifeste analytiquement dans l'écriture des équations du mouvement par atome (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 $AB_{1-x}C_x$ 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 suivantes par atome.

$$(1.45) \quad \begin{cases} m_A \ddot{u}_A = -(1-x) \cdot k_1^*(x)(u_A - u_B) - x \cdot k_2^*(x) \cdot (u_A - u_C) \\ m_B \ddot{u}_B = -k_1^*(x) \cdot (u_B - u_A) - x \cdot k_3^*(x) \cdot (u_B - u_C) \\ m_C \ddot{u}_C = -k_2^*(x) \cdot (u_C - u_A) - (1-x) \cdot k_3^*(x) \cdot (u_C - u_B) \end{cases},$$

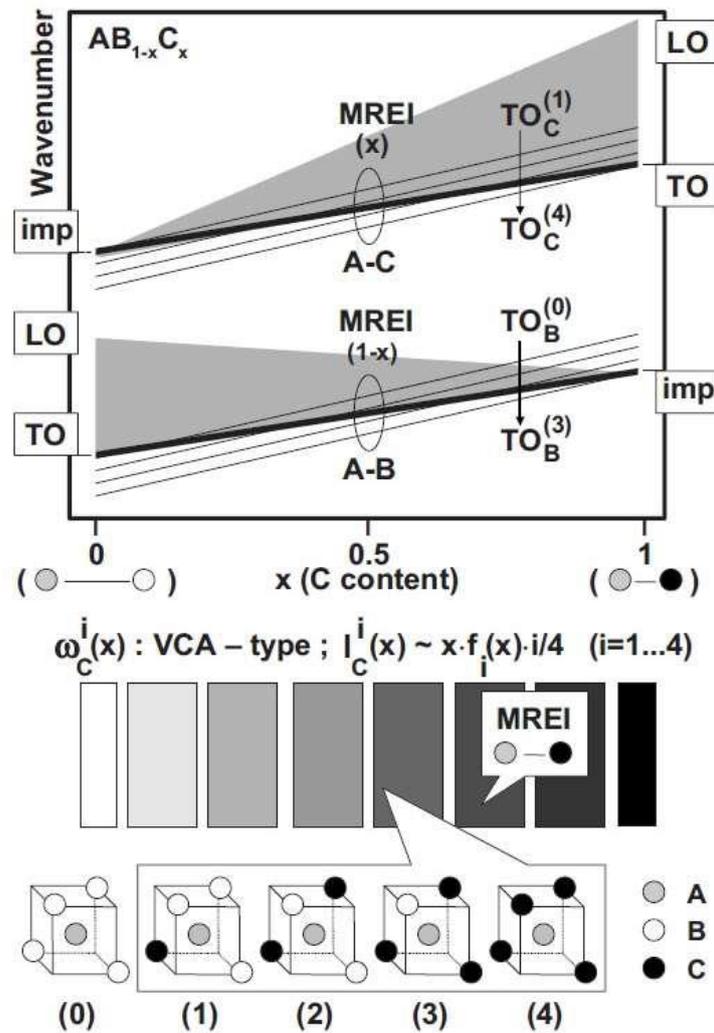


Figure 1-11: Représentation schématique du contenu des modèles MREI et à cluster (cf. texte).

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 constante de force 'mécanique effective' (type ressort) entre les ions (A, B) et (A, C) premiers-voisins, et les ions (B,C) de même type 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 correspondante 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.* comme x pour A-C et comme $(1-x)$ 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 η) pour les trois constantes de forces sus-citées. Le modèle MREI produit ainsi une dépendance quadratique des fréquences TO en fonction de x , selon :

$$(1.46) \quad 1 - \frac{k_1^*(x)}{k_1^*(0)} = 1 - \frac{k_2^*(x)}{k_2^*(0)} = 1 - \frac{k_3^*(x)}{k_3^*(0)} = \eta x,$$

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 :

$$(1.47) \quad \begin{cases} \ddot{u}_1 = -k_1 u_1 - k_{12} u_2 \\ \ddot{u}_2 = -k_2 u_2 - k_{21} u_1 \end{cases}$$

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

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

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 η) s'expriment finalement en fonction des fréquences limites selon :

$$(1.48) \quad \begin{cases} X \sim 0 : \frac{k_1^*(0)}{\mu_{AB}} = \omega_{TO,AB}^2 \\ X \sim 1 : \frac{k_2^*(0) \cdot (1-\eta)}{\mu_{AB}} = \omega_{TO,AC}^2 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \frac{k_1^*(0) + k_3^*(0)}{m_C} = \omega_{AB:C}^2 \\ \frac{k_2^*(0) + k_3^*(0)}{m_C} = \omega_{AC:B}^2 \end{cases} .$$

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 (1971)** ont étendu le traitement aux modes LO en introduisant le champ de polarisation macroscopique dans les équations du mouvement par atome. Les équations du mouvement par liaison de l'alliage $AB_{1-x}C_x$ ainsi réécrites prennent la forme suivante :

$$(1.49) \quad \begin{cases} \ddot{R}_1 = -k_1 R_1 - k_{12} \left(\frac{\mu_{AB}}{\mu_{AC}}\right)^2 R_2 + Z_1 E \\ \ddot{R}_2 = k_2 R_2 - k_{21} \left(\frac{\mu_{AC}}{\mu_{AB}}\right)^2 R_1 + Z_2 E \\ P = Z_1 R_1 + Z_2 R_2 + \alpha_\infty E \end{cases} ,$$

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. (1.38) relative au cristal pur (dans ces équations v' désigne le volume de la maille primitive élémentaire), α_∞ 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 (μ_{AB}, μ_{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 (**Martin, 1970**), soit :

$$(1.50) \quad Z_i^2(x) = \frac{\omega_{TO_i}^2(x) S_i(x)}{4\pi} \cong x_i \frac{\omega_{TO_i}^2(x) S_i^0}{4\pi} ,$$

où S_i^0 est la force d'oscillateur relative au matériau binaire parent i [cf. l'Eq. (1.22)], définie selon :

$$(1.51) \quad S_0^i = \varepsilon_{\infty_i} \frac{\omega_{LO_i}^2 - \omega_{TO_i}^2}{\omega_{TO_i}^2} ,$$

et $S_i(x)$ la force d'oscillateur de la liaison i dans le cristal mixte à la composition x , soit :

$$(1.52) \quad S_i(x) = \varepsilon_{\infty_i} \frac{\omega_{LO_i}^2(x) - \omega_{TO_i}^2(x)}{\omega_{TO_i}^2(x)} \cong x_i S_0^i,$$

où x_i représente la fraction de l'oscillateur ' i ' dans le cristal mixte $AB_{1-x}C_x$:

[$x_{i=A-B} = (1 - x)$ et $x_{i=A-C} = x$]; ω_{LO_i} (ω_{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 $AB_{1-x}C_x$; ε_{∞_i} correspond à la constante diélectrique haute fréquence ($\omega \gg \omega_T$) du matériau parent i (cf. **Tableau 1-8**) 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 :

$$(1.53) \quad \omega^4 - \sum_i \left(k_i + \frac{4\pi Z_i^*}{\varepsilon_{\infty}} \right) \omega^2 + \sum_{j \neq i} \left(\frac{k_i k_j - k_{ij} k_{ji}}{2} + k_i \frac{4\pi Z_j^2}{\varepsilon_{\infty}} - k_{ij} \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \frac{4\pi Z_j^2}{\varepsilon_{\infty}} \right) = 0.$$

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 → 1-TO se décline en trois sous-types majeurs (**Mascarenhas et al., 2002**):

- (i) 1-liaison → 1-TO pur ($In_{1-x}Ga_xAs$) correspondant à deux modes A-B et A-C distincts, lorsque les fréquences TO des parents sont bien séparées.
- (ii) 2-liaison → 1-TO ($ZnTe_{1-x}Se_x$), 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 ($In_{1-x}Ga_xP$), avec deux modes mixtes (A-B, A-C), l'un dominant de type 'parent' et l'autre mineur de type 'impureté' (**Jusserand et Slempek, 1984**), qui advient lorsque les branches TO des deux oscillateurs originelles se croisent.

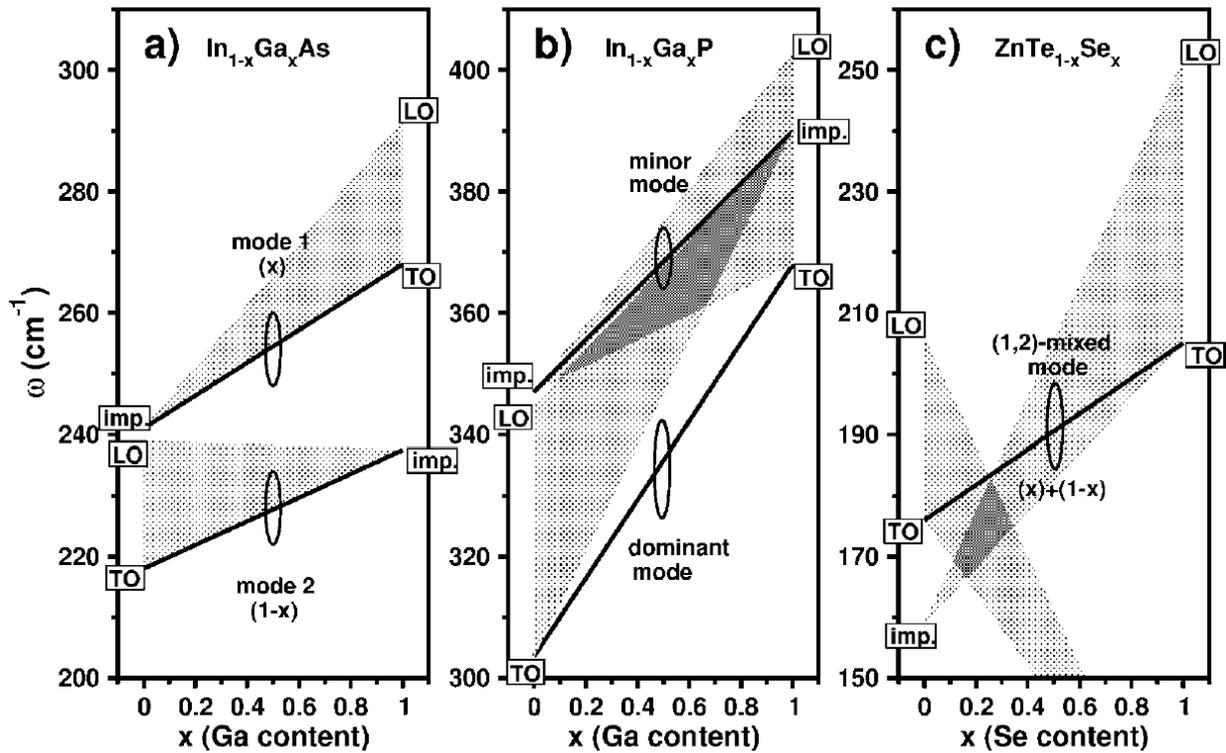


Figure 1-12 : Schémas simplifiés des comportements 1-liaison \rightarrow 1-TO de type MREI-ACV (traits épais) pour les alliages représentatifs (a) InGaAs, (b) InGaP et (c) ZnTeSe. L'intensité de chaque mode TO varie selon la fraction de liaison correspondante, indiquée entre crochets (lorsqu'elle est connue). Les positions des modes d'impureté pour InGaAs, InGaP et ZnTeSe sont tirées de **Burlakov et al. (1985)**, **Groenen et al. (1998)**, **Kato et al. (1988)** et **Genzel et al. (1974)**, 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 **Figure 1-12**, pour fixer les idées.

Cependant au terme d'un réexamen attentif de la littérature, mon équipe d'accueil de mon travail a fait le constat que même les systèmes MREI supposés modèles (InGaAs, GaInP, ZnSeTe) ne reproduisent pas les comportements vibrationnels nets qu'ils sont censés représenter. Par exemple les spectres Raman TO enregistrés par **Groenen et al. (1998)** montrent trois modes TO dans InGaAs au lieu de deux. Aussi, il y a deux résonances TO dans les spectres de réflectivité IR enregistrés avec ZnTeSe par **Burlakov et al. (1985)** au lieu d'une seule. Enfin les calculs phonons *ab initio* réalisés par **Zhang et al. (1995)** pour InGaP montrent que le mode TO haute fréquence est un mode Ga-P pur plutôt qu'un mode mixte (Ga-P + In-P).

I.2.2.2.b 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 (1966)** d'une part (VB) et par **Chen et al. (1966)** d'autre part, montrent deux résonances bien résolues pour la liaison la plus courte, *i.e.*, Ga-P, espacées d'environ 20 cm^{-1} . Cette structure fine de la liaison Ga-P a poussé 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 **Figure 1-13**, dans le sens du nombre croissant d'atomes P aux sommets.

Au total, 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 sur-représentation 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.

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 considère 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 ($i = \text{I à V}$) prend la forme générale suivante (en utilisant la notation de VB) :

$$(1.54) \quad \omega^2 M_{\text{Ga}} u_{\text{Ga}}(i) = F_1 + F_2 + F_3 - [x(i)e_{\text{As}} + y(i)e_{\text{P}}]E_L,$$

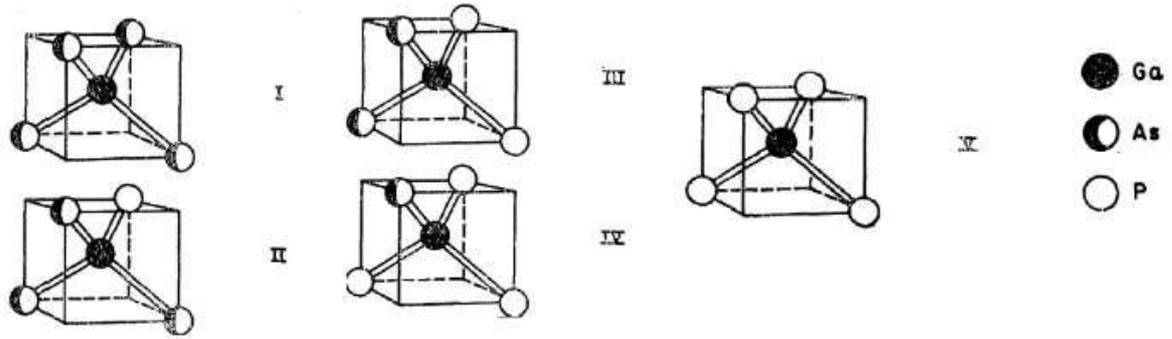


Figure 1-13 : (extraite de Verleur et Barker, 1966): Représentation schématique des clusters de base correspondants aux différents arrangements premiers voisins possibles des ions As ou P autour du Ga au centre dans le cristal mixte GaAsP de structure zincblende.

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

$$(1.55) \quad F_1 = x(i)K_1(i)[u_{Ga}(i) - u_{As}(i)] + y(i)K_2(i)[u_{Ga}(i) - u_P(i)],$$

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

$$(1.56) \quad F_3 = \sum_{j=1}^5 f_i [k_7 x(j)[u_{Ga}(i) - u_{As}(j)] + K_2 y(j)[u_{Ga} - u_P(j)],$$

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

$$(1.57) \quad F_2 = k_6 \sum_{j=1}^5 f_i [u_{Ga}(i) - u_{As}(j)],$$

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.

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.

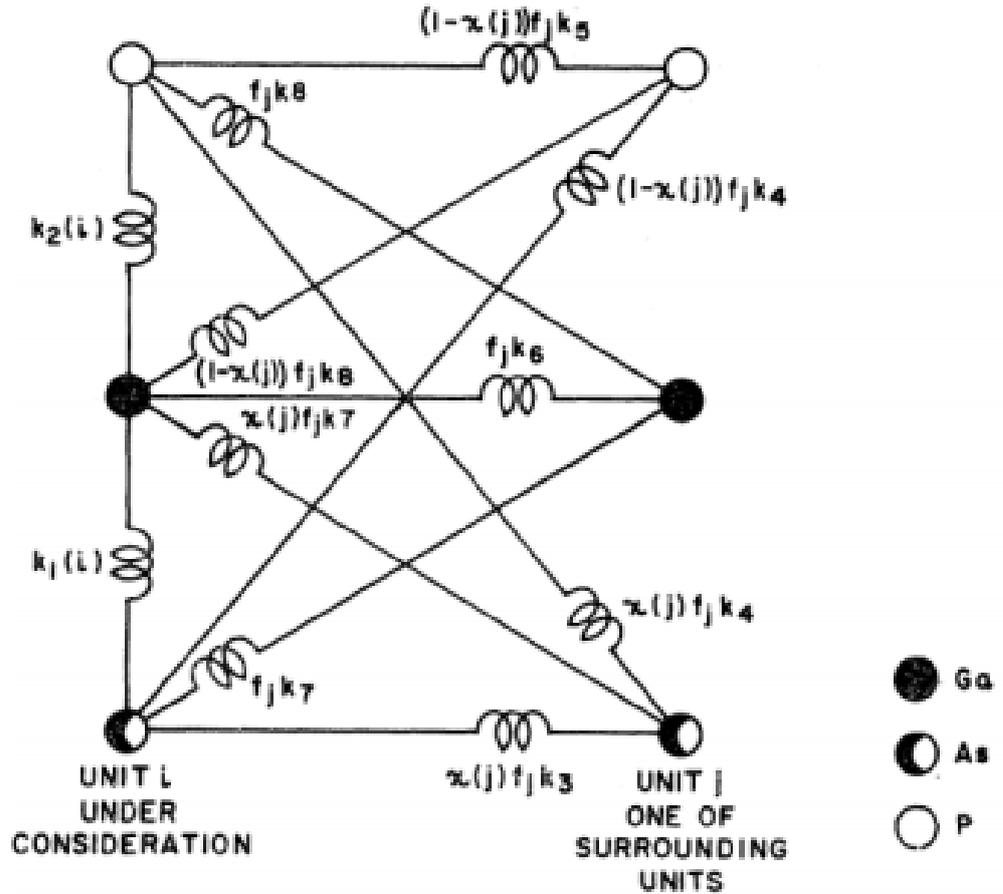


Figure 1-14 (extraite de Verleur et Barker, 1966): Représentation schématique des constantes de force utilisées dans le modèle de VB. À noter que des forces de rappel existent entre atomes de même type, du moment que ceux-ci appartiennent à des clusters de natures différentes.

Ceci revient à concevoir que les clusters d'un type donné sont tous équivalents dans le cristal, plongé dans le même continuum uniforme de type ACV. Un schéma de principe est montré en **Figure-1-11**/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, **Figure 1-11**/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 par **Silverman et al. (1995)** sur GaInP, 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 **Figure 1-11**/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 de **Verleur et Barker (1966)** et reproduit en **Figure 1-15**. 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 [$f_i(x)$], 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).

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 **Figure 1-14**.

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 :

$$(1.58) \quad f_1 = x P_{pp} P_{ppp} P_{pppp},$$

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 , x désignant la probabilité que le site de départ soit occupé par un atome P.

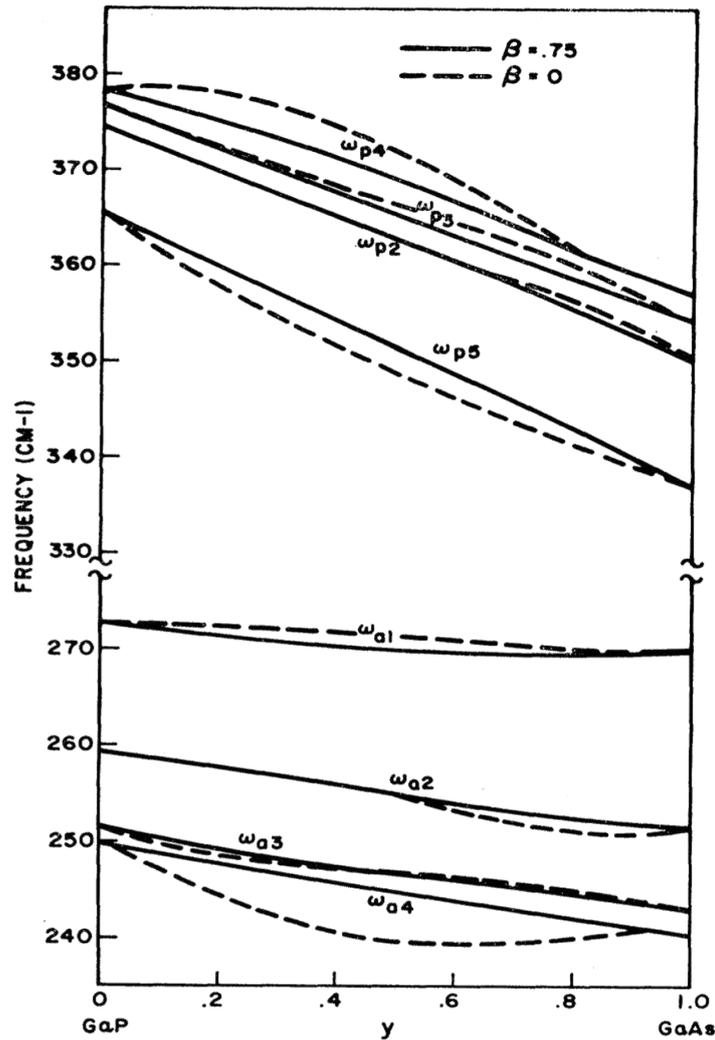


Figure 1-15 (extraite de Verleur et Barker, 1966) : Fréquences des modes TO-mécanique en fonction de la composition du cristal mixte GaAsP déduites du modèle à clusters de VB par ajustement des spectres de réflectivité infrarouge qu'ils ont obtenu avec $GaAs_{1-x}P_x$ ($\beta=0.75$). Les courbes correspondantes 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.

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

$$(1.59) \quad P_{pp} = x + \beta(1 - x),$$

où β , compris entre 0 et 1, indique une tendance croissante de P à se ségréger lorsque la fraction de As augmente dans le cristal mixte. Les valeurs extrêmes de β 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, β représente un paramètre d'ordre à courte distance.

La tendance à la ségrégation de P , matérialisée par l'Eq. (1.59), n'est concevable que si dans le même temps, As présente le même comportement.

Il est donc nécessaire d'introduire un paramètre β' , similaire à β , qui permette d'exprimer P_{aa} selon :

$$(1.60) \quad P_{aa} = (1 - x) + \beta'x.$$

Une relation existe entre β et β' que l'on établit en écrivant sous les deux formes possibles la probabilité de trouver un substituant d'un type donné à 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 β . 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 :

$$(1.61) \quad x P_{pp} P_{ppa} = x P_{pa} P_{pap},$$

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 :

$$(1.62) \quad P_{ppp} = 1 - x \left[\frac{1 - P_{ppp}}{P_{pp}} \right].$$

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 :

$$(1.63) \quad x P_{pp} P_{ppp} P_{pppa} = x P_{pa} P_{pap} P_{papp},$$

avec

$$(1.64) \quad P_{pppa} = 1 - P_{pppp}, \quad P_{papp} = P_{pp} \text{ (même argument que précédemment).}$$

d'où :

$$(1.65) \quad P_{pppp} = \frac{P_{pp} - x + P_{pp}^2}{P_{pp} - y(1 - P_{pp})}$$

Finalement, il vient que :

$$(1.66) \quad f_5(x, \beta) = x(P_{pp} - x + P_{pp}^2).$$

De la même manière, on obtient :

$$(1.67) \quad \begin{cases} f_1(x, \beta) = (1 - x)(P_{aa} - 1 + x(1 - x)P_{aa}^2)^2, \\ f_2(x, \beta) = 4(1 - x)^2 P_{aa}(1 - P_{aa}), \\ f_3(x, \beta) = 6x^2(1 - P_{pp})^2, \\ f_4(x, \beta) = 4x^2 P_{pp}(1 - P_{pp}), \end{cases}$$

$$(1.68) \quad \begin{cases} f_2(x, \beta) = 4x^2 P_{pp}(1 - P_{pp}), \\ f_3(x, \beta) = 6x^2(1 - P_{pp})^2, \\ f_4(x, \beta) = 4(1 - x)^2 P_{aa}(1 - P_{aa}), \\ f_5(x, \beta) = (1 - x)(P_{aa} - 1 + x(1 - x)P_{aa}^2)^2, \end{cases}$$

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 :

$$(1.69) \quad f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 = 1 \text{ (cluster),}$$

$$(1.70) \quad f_1 + 3/4 f_2 + 1/4 f_3 + 1/4 f_4 + f_5 = 1 \text{ (P).}$$

Les fractions de clusters $f_i(x, \beta)$ pour différentes valeurs de β , sur toute la plage de composition x , sont représentées en **Figure 1-16**.

Finalement, la valeur de β 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 ségrégué plus précisément. Depuis lors,

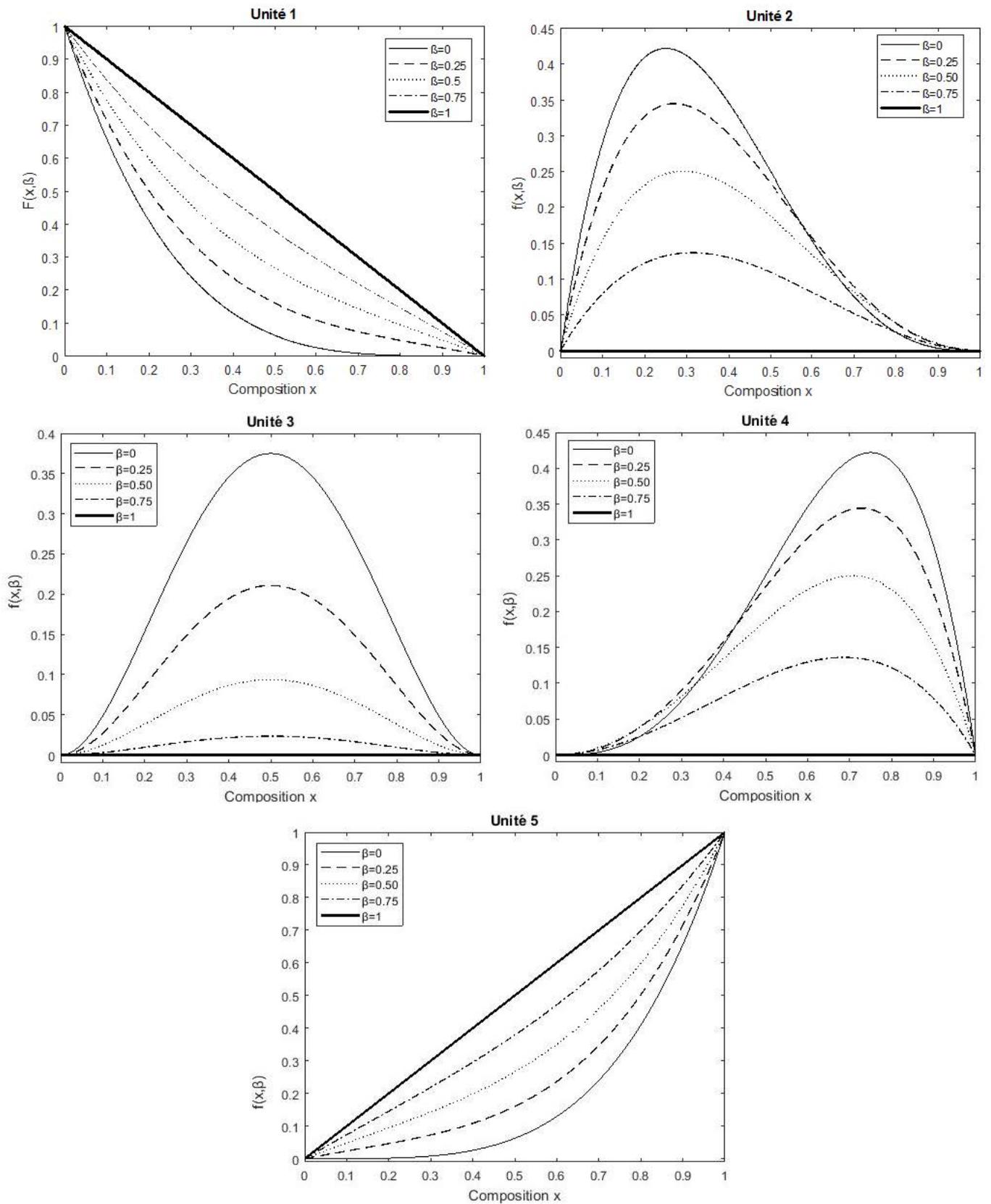


Figure 1-16 : Fraction des clusters I à V représentés sur la Figure 1-14 en fonction de la composition x du cristal mixte de structure zincblende $AB_{1-x}C_x$ pour les valeurs 0; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 et 1 du paramètre d'ordre β .

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 à deux problèmes principaux.

Le premier est d'ordre théorique : il nous semble aphysique pour un modèle phénoménologique, de ce fait opérant à 1 dimension, d'identifier des oscillateurs élémentaires à dimension 3 (les quatre clusters premiers-voisins par liaisons). En particulier il est clair qu'une liaison donnée au sein d'un cluster donné est en général porteuse de plus d'une fréquence TO de vibration, contrairement à ce que prévoit le modèle.

Le second est d'ordre pratique : en dépit du nombre élevé de paramètres, l'ajustement satisfaisant des spectres de réflectivité de GaAsP n'a pu être réalisé qu'au prix de l'hypothèse d'une très forte déviation par rapport à la substitution aléatoire (correspondant au chiffre 3 sur une échelle de 0 à 4, avec 0 représentant la substitution parfaitement aléatoire, et 4 la ségrégation totale des cristaux GaP et GaAs). Pourtant GaAsP est bien connu pour être un cristal mixte parfaitement aléatoire dans la littérature.

1.2.2.2.c 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 à 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 parmi deux possibles, correspondant à l'une ou l'autre région du composite)

Percolation: échelle **mésoscopique**

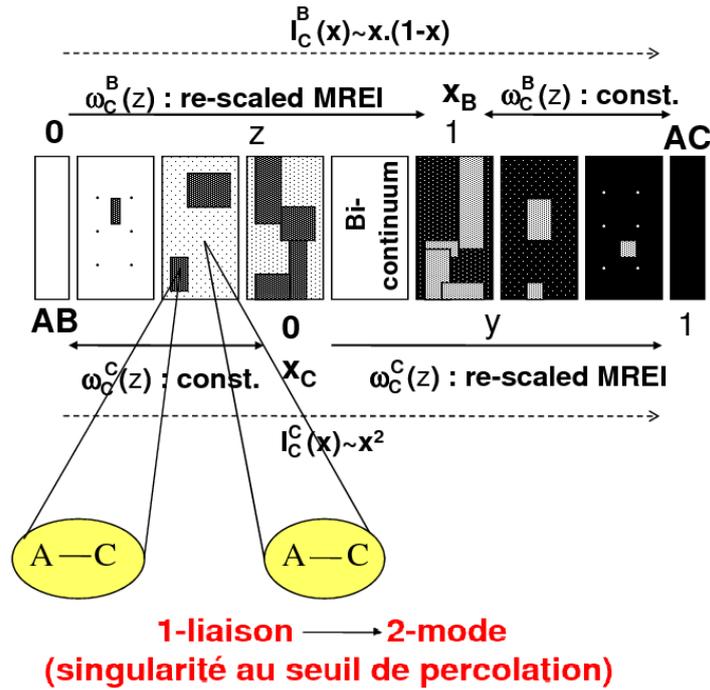


Figure 1-17: Représentation schématique du contenu du modèle de percolation.

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 (Δ) 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 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 $Zn_{1-x}Be_xVI$ pour lequel le modèle de percolation a originellement été développé est montrée en **Figure 1-18**.

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

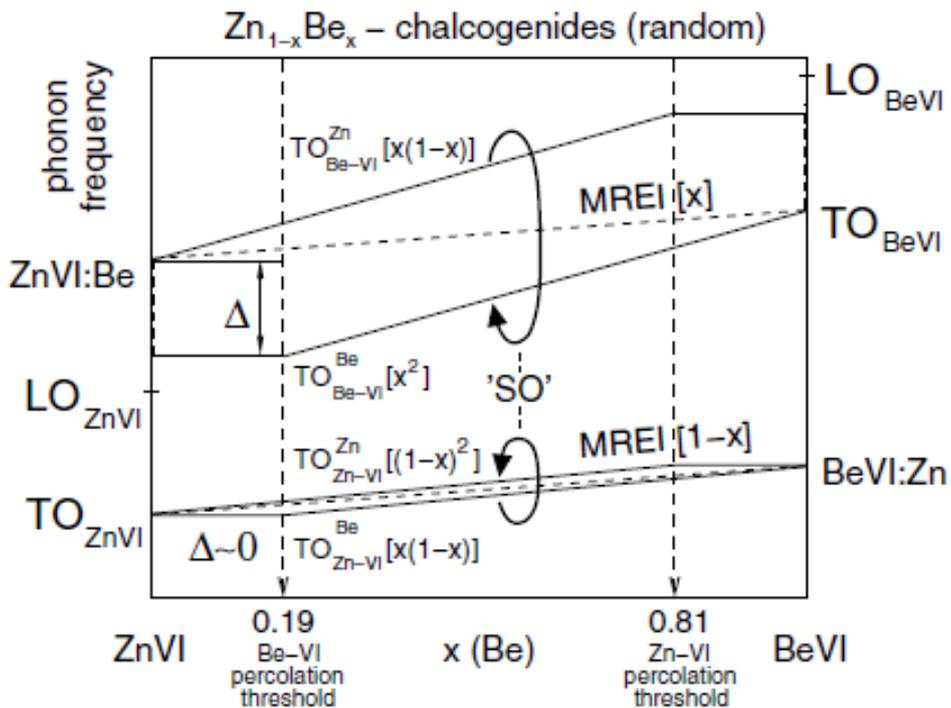


Figure 1-18 : Représentation schématique du comportement TO-mécanique (fréquence : traits-et intensité Raman : termes entre crochets) du cristal mixte $Zn_{1-x}Be_xSe$ de structure ZnBd.

(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 la section efficace Raman mono-oscillateur précédemment établie pour un composé pur de même structure (cf. **Sec. I.2.1.6**).

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 sur-représentation 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 *Figure 1-18*.

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 *Figure 1-18*, 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.

- **$x = x_c$: 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 (**Stauffer et Aharony, 1998**), 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 sous-tendu 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 ρ 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 $\dim = 3$, l'amas de percolation formé par les sites Be à $x_c=0.19$ est caractérisé par l'exposant $D=2.53$ (**Stauffer et Aharony, 1998**).

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 .

- **$x < x_c$: 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 par la "périphérie", 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 ρ 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 Ω sont des constantes. Il ressort de ce qui précède que même si à chaque composition d'alliage l'on ne s'intéresse qu'aux amas de plus grande taille, 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 $x < x_c$.

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

Un autre résultat de la théorie de la percolation de site (**Stauffer et Aharony, 1998**) 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, 1998**), montrent qu'il se pourrait bien que les choses se passent effectivement ainsi. Pour illustrer le propos, nous reportons dans la **Figure 1-19** la simulation sur un réseau 2D carré de la densité de sites à l'intérieur d'un carré imaginaire d'arête L variable, menée par (**Kapitulnik et al., 1983**). La densité au sein d'une 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 **Figure 1-19** 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 ξ , 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. **Stauffer et Aharony (1998)**, p.52]. En moyenne la structure interne de l'amas original de percolation ($p=p_c$) n'est quasiment pas affectée à l'échelle des premiers voisins. Les droites relatives aux deux compositions 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 **Figure 1-19**). Il faut comprendre qu'au-delà des 10-20 premiers voisins en moyenne pour les compositions envisagées, la structure interne de l'amas originel de percolation ($x = x_c$) est affectée.

Le point clé est que la taille critique ξ est fortement dépendante du taux d'incorporation, et diminue rapidement lorsque l'on s'éloigne du seuil de percolation 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 .

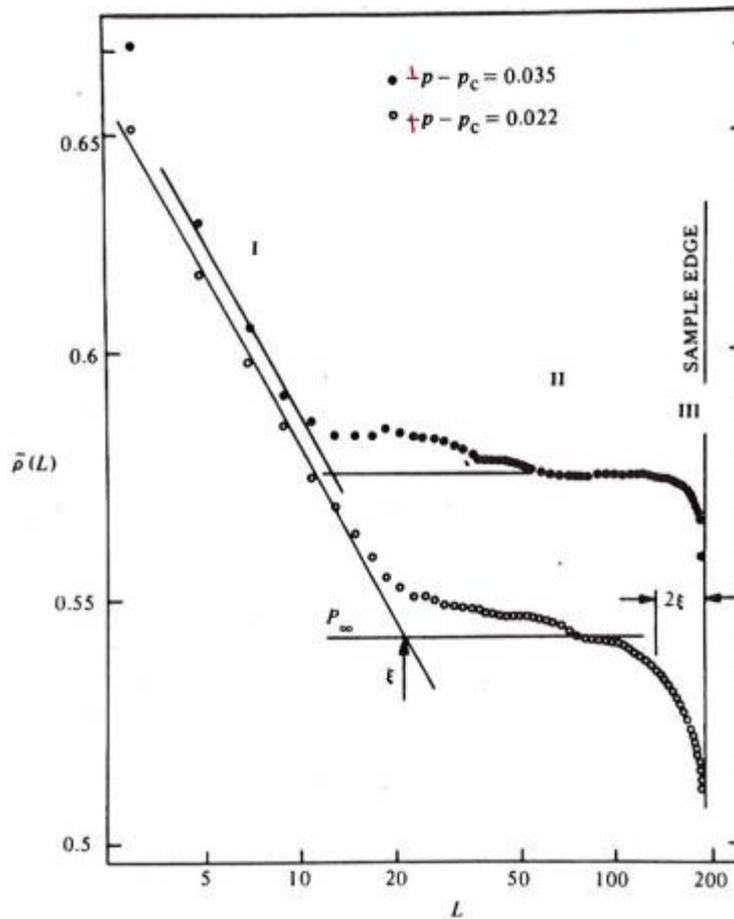


Figure 1-19 : Simulation sur un réseau 2D carré de la densité de site à l'intérieur d'un carré imaginaire d'arête L variable, menée par **Kapitulnik et al. (1983)**. Les tracés sont relatifs à deux taux d'incorporations situés immédiatement au delà du seuil de percolation, i.e. à $\sim 2\%$ (courbe basse) et à $\sim 3\%$ (courbe haute) au-dessus. Deux régimes peuvent être distingués de part et d'autre d'une taille de boîte critique ξ , 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 **Figure 1-18**.

I.3 Diffusion Raman- Technique expérimentale

I.3.1 Rétrodiffusion et Diffusion en-avant

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 *Figure-1-20*.

Les éléments de base du montage expérimental sont les suivants. Une source laser émettant une radiation excitatrice monochromatique d'énergie ω_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 ω_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 correspondent à (\vec{k}_i, \vec{k}_s) antiparallèles (rétrodiffusion) – configuration traditionnelle de diffusion Raman, auquel cas l'angle θ est voisin à 180° , et (\vec{k}_i, \vec{k}_s) parallèles – configuration inhabituelle de diffusion Raman dite en-avant dans laquelle l'angle θ 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 θ , à minimiser pour accéder au régime phonon-polariton.

Les valeurs q_{max} aux quelles 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 θ ; seule l'efficacité de diffusion Raman change selon la loi en ω^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 rapport à la valeur atteinte en rétrodiffusion ($q \sim 1^{0}/1000 \frac{\pi}{a}$). A cette limite, les couples (ω, 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, comme nous l'avons déjà dit. 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 θ .

En fait les modes phonon-polaritons observables pour une géométrie de diffusion en avant donnée (excitation laser, angle de diffusion) sont identifiés en superposant à la relation de dispersion du phonon-polariton la relation de dispersion $q(\omega)$ accessible expérimentalement déduite de la loi de conservation du vecteur d'onde (l'Eq. 1.28). Les lois de dispersions expérimentales ainsi obtenues pour ZnSe avec trois raies laser du laboratoire (rouge – 632.8 nm, verte– 514.5 nm et bleue – 488.0 nm) à $\theta=0^\circ$ sont reportés en **Figure 1-10**, indiquent que, dans le cas de ZnSe seule la branche phonon-polariton basse fréquence est accessible expérimentalement par diffusion Raman “en avant”. Pour fixer les idées nous avons ajouté à droite de la figure le tracé obtenu pour la raie verte et l'angle de diffusion $\theta=3^\circ$. Il ressort qu'il suffit de s'écarter de 3° de l'incidence normale pour que l'on sorte du régime phonon-polariton du ZnSe et retrouve le comportement asymptotique du phonon TO purement mécanique tel qu'il est accessible en rétrodiffusion. On retient finalement qu'en diffusion Raman en avant il est possible de sonder le régime phonon-polariton sous réserve que l'angle de diffusion (défini au sein du cristal) n'excède pas quelques degrés. Dans ce régime phonon-polariton, le signal Raman est fonction à la fois de l'excitation laser utilisée (à travers la dispersion correspondante de l'indice de réfraction) et de l'angle de diffusion θ .

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. Rappelons que le rôle d'une lame demi-onde sur laquelle est dirigé un faisceau lumineux polarisé rectilignement et dont la polarisation fait un angle α 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 2α . Dans notre montage, le positionnement de chaque demi-onde peut être ajusté sur 360° , 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° ,

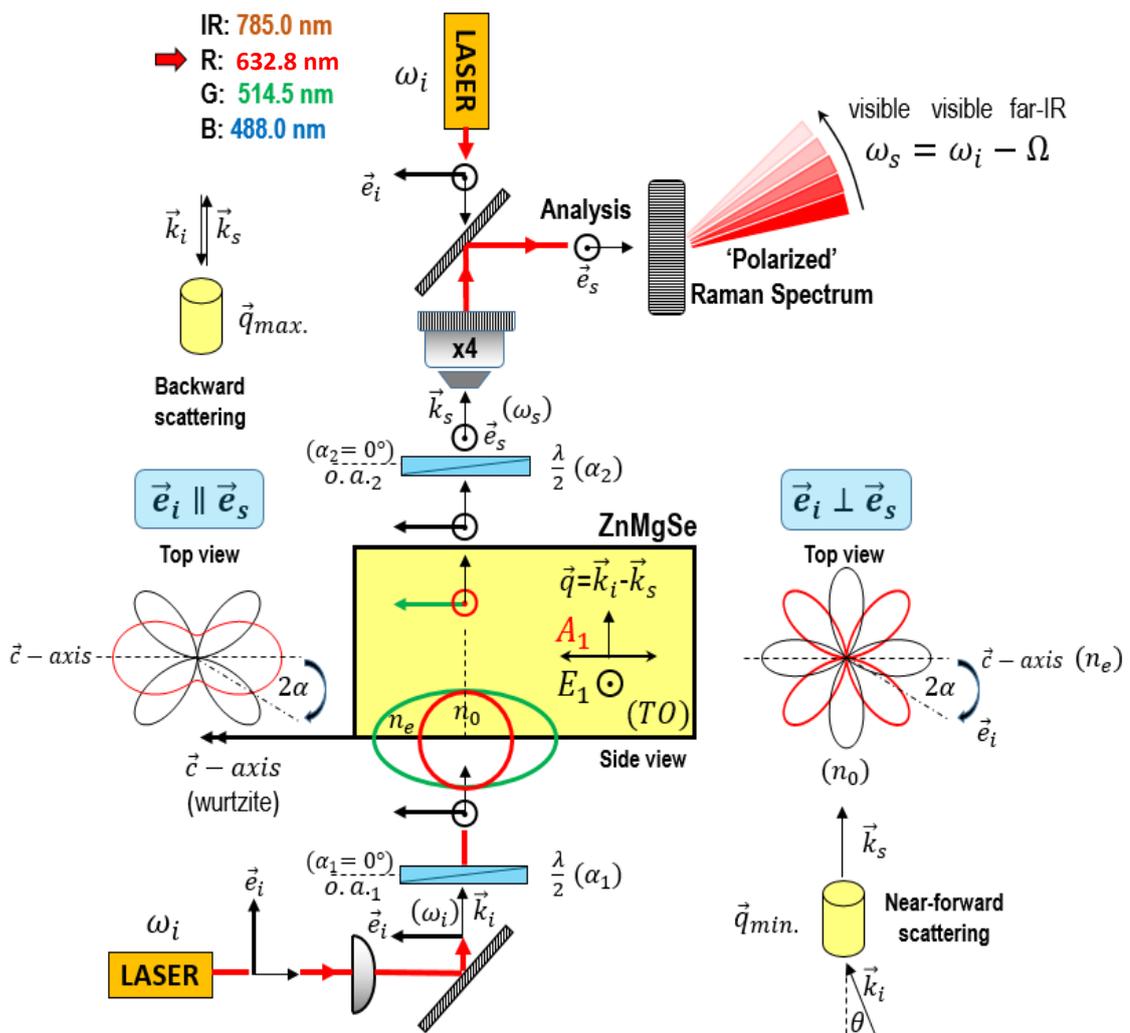


Figure 1-20: Représentation schématique des géométries Raman de rétrodiffusion et de diffusion en-avant utilisées dans ce mémoire, à incidence normale sur une face du cristal mixte $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ de structure wurtzite contenant l'axe \vec{c} (n_0 et n_e désignent les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire du cristal, respectivement).

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.

I.3.2 Règles de sélection Raman

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), à savoir s'ils conservent ou pas la symétrie des modes transverses optiques (TO) purement mécanique dont ils procèdent. L'étude en question a été menée dans les deux régimes mode phonon-polariton, i.e. d'effondrement et de renforcement (cf. détails **chapitres II-IV**) et à la fois dans les structures zincblende (cubique) et wurtzite (hexagonale).

Les règles de sélection 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, rassemblés dans la notation de **Porto** (cf. **Damen et al., 1966**) 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 appelé $\vec{\vec{R}}$ (**Barker et Loudon, 1972**). Un mode est dit Raman actif si la condition exprimée par la relation suivante est vérifiée :

$$(1.71) \quad \left| \vec{e}_i \cdot \vec{\vec{R}}_v \vec{e}_s \right|^2 \neq 0,$$

où $\vec{\vec{R}}$ représente le tenseur Raman qui se rapporte à la polarisation (direction de vibration des atomes) v du mode phonon définie par rapport à la direction de propagation \vec{q} déduite de la

règle de conservation du vecteur d'onde. 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.

I.3.2.1 Structure zinblende

Pour la structure zinblende, 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 ' (Yu and Cardona, 2010, p.292). Dans le système d'axes cristallographiques x, y et z qui désignent respectivement les axes $[100]$, $[010]$ et $[100]$ du cristal cubique, ces tenseurs prennent la forme suivante :

$$(1.72) \quad R^x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b \\ 0 & b & 0 \end{bmatrix}; \quad R^y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad R^z = \begin{bmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

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, via le déplacement des atomes et le champ électrique macroscopique associé pour le mode LO.

Pour les modes LO et TO, les intensités de diffusion Raman prennent les formes développées :

$$(1.73) \quad I_L \sim \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} e_\gamma^L e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2 \quad (1 \text{ tenseur Raman impliqué}),$$

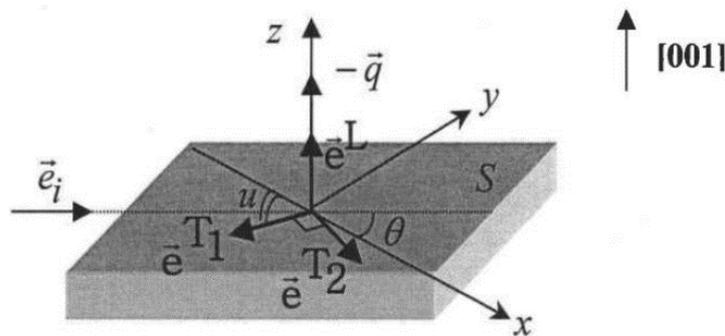


Figure 1-21 : Représentation schématique des vecteurs impliqués dans le calcul des règles de sélection Raman en rétrodiffusion /diffusion-en avant sur la face (001) d'un cristal de structure zinblende.

$$(1.74) \quad I_T \sim \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} (e_\gamma^{T_1} + e_\gamma^{T_2}) e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2 \quad (2 \text{ tenseurs Raman impliqués}).$$

respectivement, où $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$. Les termes e_γ^L désignent les composantes du vecteur unitaire de polarisation \vec{e}^L du mode LO exprimées dans la base (x, y, z) . En rétrodiffusion 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 . Le vecteur 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} . $R_{\alpha\beta}(\gamma = x, y, z)$ sont les éléments de la ligne α et de la colonne β du tenseur Raman $\vec{\vec{R}}_v$. Ces vecteurs sont schématiquement représentés dans la **Figure 1-21** 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 1-9**.

Comme dans ce travail, notre intérêt est centré sur les modes TO (à caractère purement mécanique et aussi sur leurs variantes phonon-polariton à caractère mixte électrique-mécanique, nous nous efforcerons d'orienter nos échantillons de manière à disposer de 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 , tracé fin) et croisées (\perp , tracés épais) sont montrés en **Figure 1-22**.

Dans le calcul du terme $\left| \vec{e}_i \cdot \vec{\vec{R}}_v \vec{e}_s \right|^2$ 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,

$$(1.75) \quad x' = \frac{1}{\sqrt{2}} (110), \quad y' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{1}10), \quad z' = (001),$$

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

Tableau 1-9: Règles de sélection pour les faces (001), (110), et (111) d'un cristal de structure zincblende, où $x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$, $x' = [1\bar{1}0]$, $y' = [\bar{1}10]$, $z' = [111]$, $y'' = [1\bar{1}\bar{2}]$. Les termes extérieurs et intérieurs aux parenthèses indiquent les vecteurs d'onde et les polarisations des faisceaux incident et diffusé, respectivement.

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

$$(1.76) \quad R^{x'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (R^x + R^y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix},$$

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

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

$$(1.77) \quad R'^{\alpha'} = T^{-1} R^{\alpha'} T \quad \text{avec } (\alpha = x, y \text{ et } z) \quad \text{et} \quad T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

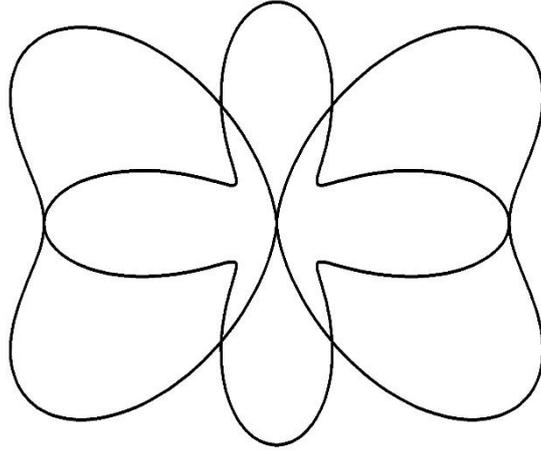


Figure 1-22 : Règles de sélection théorique dans la structure zincblende en incidence normale sur une face (110) avec des polarisations incidente et diffusée croisées (\perp , motif en croix grecque) et parallèles (\parallel , motif en ailes de papillon)

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

Nous obtenons ainsi :

$$(1.78) \quad R^{x'} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad R^{y'} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \text{et} \quad R^{z'} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

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 α 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 :

$$(1.79) \quad \begin{cases} A = \cos\alpha z' + \sin\alpha y' \\ B = \sin\alpha z' - \cos\alpha y' \end{cases},$$

et il vient, en polarisation parallèles

$$(1.80) \quad I_{II} = |A \ R^{y'} \ A|^2 + |A \ R^{z'} \ A|^2 = (\sin^2 2\alpha + \cos^4 \alpha),$$

$$(1.81) \quad I_{\perp} = |A \ R^{y'} \ A|^2 + |A \ R^{z'} \ A|^2 = \frac{1}{4}(\sin^2 2\alpha + \cos^2 2\alpha),$$

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.

I.3.2.2 Structure wurtzite

Le cristal $Zn_{74}Mg_{26}Se$, de type wurtzite, a un axe de symétrie particulier, noté \vec{c} orienté. Les tenseurs Raman des modes A_1 , E_1 et E_2 sont définis la base (x, y, z) , où x et y sont deux arbitraires pris perpendiculairement dans le plan normal à l'axe \vec{c} (identifié à z), selon :

$$(1.82) \quad (A_1) R_z = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}; \quad (E_1) R_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad (E_1) R_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix};$$

$$(E_2) R_{(x,y,z)} = \begin{bmatrix} d & d & 0 \\ d & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix};$$

➤ Face contenant l'axe \vec{c}

- Mode E_2

Soient les vecteurs unitaires A et B définis dans le plan de base (z, y) selon :

$$(1.83) \quad \begin{cases} A = \cos\alpha z + \sin\alpha y \\ B = \sin\alpha z - \cos\alpha y \end{cases}$$

où α désigne l'inclinaison par rapport à l'axe \vec{c} pris comme référence arbitraire des angles.

On a :

$$(1.84) \quad (E_2) I_{II} = |A \ R_{(x,yz)}^{E_2} \ A|^2 = d^2 \cos^4 \alpha,$$

$$(1.85) \quad (E_2) I_{\perp} = |A \ R_{(x,yz)}^{E_2} \ B|^2 = \frac{1}{4} d^2 \sin^2 2\alpha,$$

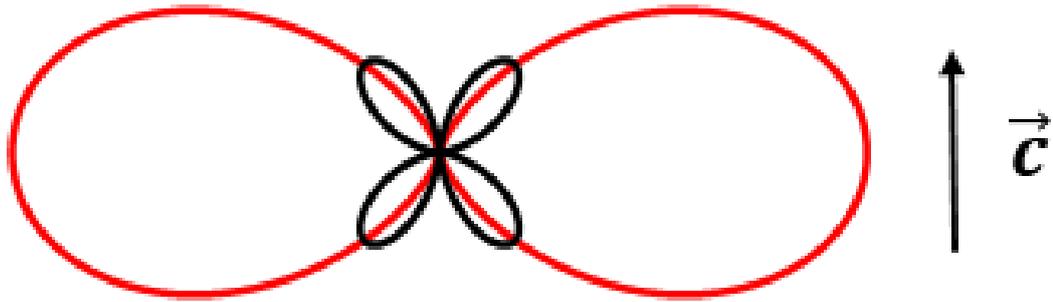


Figure 1-23 : Règles de sélection théoriques relatives au mode E_2 dans la structure wurtzite en incidence normale sur une face contenant l'axe \vec{c} avec des polarisations incidente et diffusée croisées (\perp , motif quadrilobe) et parallèles (\parallel , motif bilobe).

correspondant aux traces reportées en **Figure 1-23**.

- **Mode A_1 de type TO (vibration $\parallel \vec{c}$)**

De même, en gardant les mêmes notations, il vient :

$$(1.86) \quad (A_1) \quad I_{\parallel} = |A \quad R_{A_1}^Z \quad A|^2 = |a \sin^2 \alpha + b \cos^2 \alpha|^2 \\ = (b - a)^2 \cos^4 \alpha + 2a(b - a) \cos^2 \alpha + a^2 ;$$

$$(1.87) \quad (A_1) \quad I_{\perp} = |A \quad R_{A_1}^Z \quad B|^2 = |a \sin \alpha \cos \alpha - b \cos \alpha \sin \alpha|^2 \\ = \frac{1}{4} (b - a)^2 \sin^2 2\alpha.$$

Trois termes contribuent à l'expression de $I_{\parallel}(A_1)$, correspondant à des rosaces avec extrémités à 0° et 180° [$(b - a)^2 \cos^4 \alpha + 2a(b - a) \cos^2 \alpha$] et à un cercle (a^2). Au vu des trois termes qui interviennent dans la nomination de $I_{\parallel}(A_1)$, plusieurs cas particuliers peuvent être considérés.

$$(1) \quad (1.88) \quad 2a(b - a) = (b - a)^2, \text{ avec } b = 3a,$$

Le motif correspondant est une rosace à deux pétales.

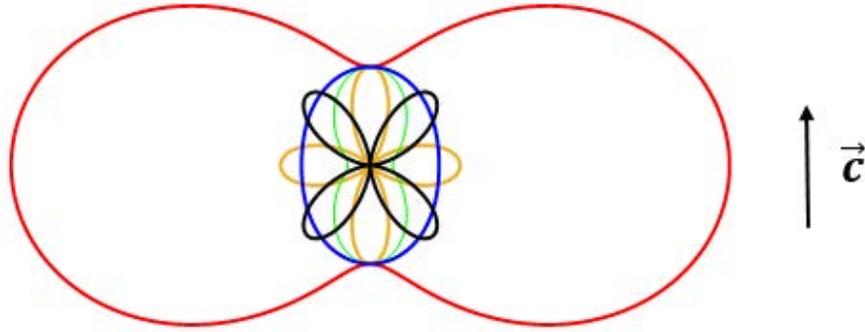


Figure 1-24 : Règles de sélection théoriques relatives au mode $A_1(TO)$ dans la structure wurtzite en incidence normale sur une face contenant l'axe \vec{c} avec des polarisations incidente et diffusée croisées (\perp , motif quadrilobe à 45°) et parallèles (\parallel). Dans cette dernière configuration plusieurs motifs sont possibles selon les valeurs des paramètres a et b : (1) $b = 3a$ correspond au motif bilobe horizontal (intensité multipliée par $2/3$), (2) $b = -a$ correspond au motif quadrilobe droit, (3) $b = \frac{1}{2}a$ correspond au motif bilobe vertical, et (4) $b = \frac{7}{8}a$ correspond à l'ellipse.

$$(2) \text{ (1.89) } 2a(b - a) = -(b - a)^2, \text{ aboutissant à } b = -a,$$

Le motif correspondant est une rosace à quatre lobes perpendiculaires et égaux dont l'un des axes est colinéaire à \vec{c} .

$$(3) \text{ (1.90) } 2a(b - a) = -4(b - a)^2, \text{ correspondant à } b = \frac{1}{2}a,$$

Le motif associé est une rosace à deux pétales décalés de 90° par rapport à l'axe \vec{c} .

$$(4) \text{ (1.91) } 2a(b - a) = -16(b - a)^2 \text{ advenant pour } b = \frac{7}{8}a$$

Le motif correspondant est un simple ovale orienté selon \vec{c} .

Le tracé de $I_\perp(A_1)$ est quant à lui univoque, correspondant à une rosace à quatre lobes perpendiculaires et égaux, décalée de 45° par rapport à l'axe \vec{c} . L'ensemble des tracés est présenté dans la **Figure 1-24** ci-dessus.

- **Modes A_1 de type LO (vibration $\parallel \vec{c}$).**

Le mode A_1 (LO) est interdit en rétrodiffusion et par diffusion Raman en-avant sur une face cristalline contenant l'axe \vec{c} .

- **Mode E_1 de type TO (vibration $\perp \vec{c}$)**

En utilisant le même procédé de calcul, il vient :

$$(1.92) \quad (E_1) \quad I_{\parallel} = |A \quad R_{E_1}^y \quad A|^2 = |c \cos \alpha \sin \alpha + c \sin \alpha \cos \alpha|^2 = c^2 \sin^2 2\alpha,$$

$$(1.93) \quad (E_1) \quad I_{\perp} = |A \quad R_{E_1}^y \quad B|^2 = |c \sin^2 \alpha - c \cos^2 \alpha|^2 = c^2 \cos^2 2\alpha.$$

Chaque terme donne lieu à une seule rosace à quatre lobes perpendiculaires et égaux, alignée ($\vec{e}_i \perp \vec{e}_s$) avec l'axe \vec{c} ou décalée de 45° ($\vec{e}_i \parallel \vec{e}_s$) par rapport à celui-ci, comme montré dans la **Figure 1-25**, ci-dessous.

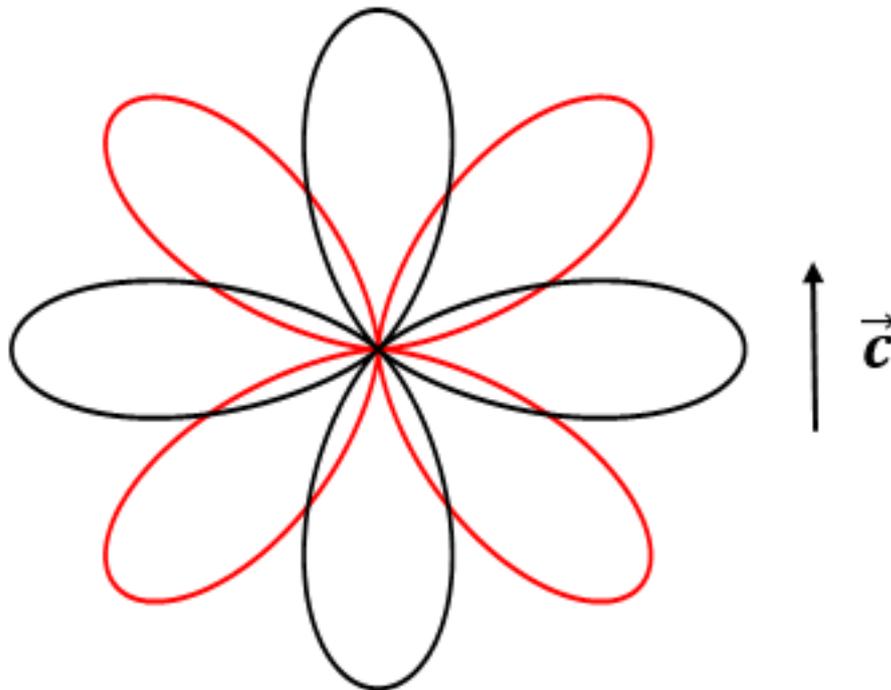


Figure 1-25 : Règles de sélection théoriques relatives au mode $E_1(TO)$ dans la structure wurtzite en incidence normale sur une face contenant l'axe \vec{c} avec des polarisations incidente et diffusée croisées (\perp , motif quadrilobe droit) et parallèles (\parallel , motif quadrilobe incliné à 45°).

- **Mode E_1 de type LO (vibration $\perp \vec{c}$)**

Le mode LO de type E_1 est interdit en configuration de polarisation croisées ou parallèles pour des directions d'incidence et de détection normales à une face cristalline contenant l'axe \vec{c} .

➤ **Face perpendiculaire à l'axe \vec{c} .**

- **Mode E_2**

On définit le couple suivant de vecteurs unitaires perpendiculaires dans la face cristalline où α désigne le décalage angulaire avec l'axe x pris comme origine arbitraire des angles.

$$(1.94) \quad \begin{cases} A = \cos\alpha x + \sin\alpha y \\ B = \sin\alpha x - \cos\alpha y \end{cases}$$

Il vient :

$$(1.95) \quad (E_2) \quad I_{II} = |A \quad R_{(x,yz)}^{E_2} \quad A|^2 = d^2(\cos 2\alpha + \sin 2\alpha)^2,$$

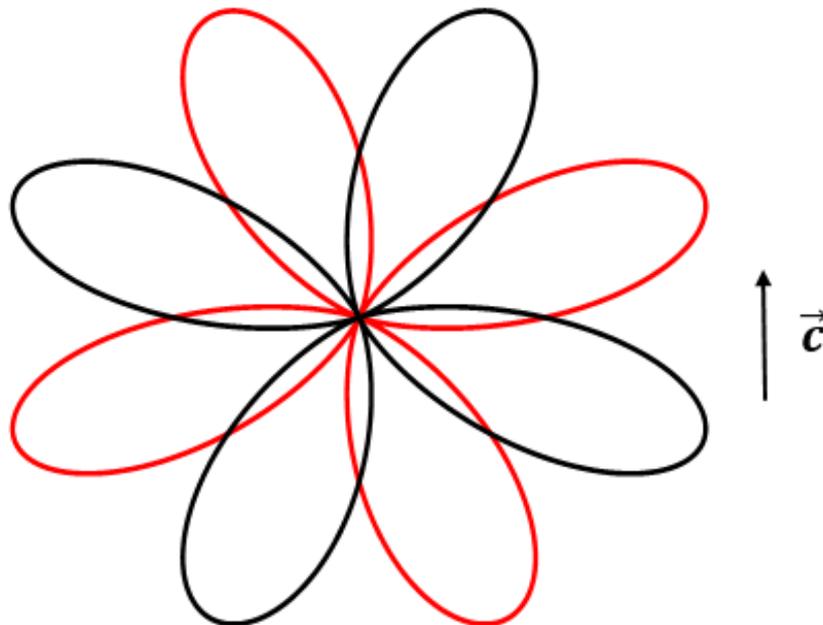


Figure 1-26 : Règles de sélection théoriques relatives au mode E_2 dans la structure wurtzite en incidence normale sur une face perpendiculaire à l'axe \vec{c} avec des polarisations incidente et diffusée croisées (\perp , motif quadrilobe en trait fin) et parallèles (\parallel , motif quadrilobe en trait épais).

$$(1.96) \quad (E_2) \quad I_{\perp} = |A \quad R_{(x,yz)}^{E_2} B|^2 = d^2(1 - \sin 4\alpha).$$

Les tracés des lois de variations $I_{\parallel}(\alpha)$ et $I_{\perp}(\alpha)$ correspondent à des rosaces quadrilobes parfaitement symétriques tiltées de $\pm 45^\circ$ par rapport à l'axe x , comme montré dans la **Figure 1-26**.

- **mode E_1**

Le mode E_1 à caractère TO ou LO est interdit en incidence/détection normales sur toute face cristalline perpendiculaire à \vec{c} .

• **mode A_1**

Le mode A_1 , TO ou LO, est actif et invariant en polarisations parallèles et interdit en polarisations croisées, comme montré en **Figure 1-27**.

$$(1.97) \quad (A_1) \quad I_{\parallel} = |A \quad R_{A_1}^Z A|^2 = a^2,$$

$$(1.98) \quad (A_1) \quad I_{\perp} = |A \quad R_{A_1}^Z B|^2 = 0.$$

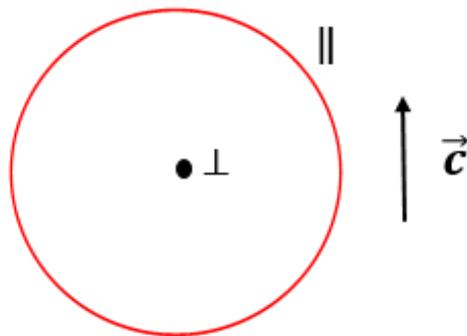


Figure 1-27 : Règles de sélection théoriques relatives au mode A_1 (TO) et A_1 (LO) dans la structure wurtzite en incidence normale sur une face perpendiculaire à l'axe \vec{c} avec des polarisations incidente et diffusée croisées (\perp , intensité nulle) et parallèles (\parallel).

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le *Tableau 1-10*.

Modes	Face perpendiculaire à l'axe \vec{c}		Face contenant l'axe \vec{c}	
	Polarisations \parallel	Polarisations \perp	Polarisations \parallel	Polarisations \perp
	Modes TO		Modes TO	
E_1	Interdit	Interdit	$c^2 \sin^2 2\alpha$	$c^2 \cos^2 2\alpha$
A_1	a^2	Interdit	$(b-a)^2 \cos^4 + 2a(b-a)\cos^2 + a^2$	$\frac{1}{4}(b-a)^2 \sin^2 2\alpha$
	Modes LO		Modes LO	
E_1	Interdit	Interdit	Interdit	Interdit
A_1	a^2	Interdit	Interdit	Interdit
	Modes E2		Modes E2	
E_2	$d^2[\cos(2\alpha) + \sin(2\alpha)]^2$	$d^2(1 - \sin(4\alpha))$	$d^2 \cos^4 \alpha$	$\frac{1}{4}d^2 \sin^2 2\alpha$

Tableau 1-10 : Récapitulatif des règles de sélection pour un cristal de structure wurtzite.

Chapitre II

Modes phonon-polaritons dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ de structure zincblende : Dispersion et symétrie.

II.1 Introduction

En raison de la polarité de la liaison chimique au sein de chaque cristal ionique semi-conducteur de type zincblende AB, les vibrations des modes transverses optiques (TO), correspondant à un déplacement antiphase des deux sous réseaux A et B cubiques à faces centrées décalés d'un quart de la diagonale principale, peuvent être accompagnées par un champ électrique macroscopique. Ce champ est alors perpendiculaire à la direction de propagation du vecteur d'onde, et donc identique en nature à celui qui est porté par une onde électromagnétique pure, soit un photon. Cependant, en raison de la dispersion quasi-verticale de la lumière " ω vs. q " à l'échelle de la zone de Brillouin, le champ électromagnétique du mode TO ne peut apparaître qu'au proche voisinage de Γ ; les valeurs de q correspondent au dix millième de la taille de la zone de Brillouin. A cette limite, les caractères électrique et mécanique d'un mode de vibration TO se combinent pour conférer à un mode TO le statut de mode phonon-polariton (PP). Pour certaines valeurs de q , le mode PP peut acquérir un caractère électrique dominant, et de ce fait se propager à des vitesses proches de celle de la lumière. Cela est intéressant en vue d'un traitement de signal ultra-rapide (de type photon) dans le domaine spectral du THz (de type phonon) (**Stoyanov et al., 2002**).

Les modes PP se propageant dans le volume de divers corps purs de structure zincblende ont été abondamment étudiés par le passé, aussi bien théoriquement (**Bao et Liang, 2006**) qu'expérimentalement. 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 (une branche basse PP^- et une branche haute PP^+) qui se repoussent, séparées par une bande de fréquence interdite correspondant à l'écart de fréquence entre le mode TO purement mécanique et le mode LO accompagné d'un champ électrique macroscopique longitudinal non dispersif. Chacune de ces branches est définie par deux asymptotes, l'une de type phonon et l'autre de type photon. 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 ont donné une description théorique pionnière de la dispersion ' ω vs. q ' des phonon-polaritons se propageant en volume au sein d'un cristal mixte $AB_{1-x}C_x$ de type zincblende (**Bao et Liang, 2006, 2008**). Ils ont adopté pour cela une description des modes PM-TO du cristal mixte selon

le modèle MREI (décrit dans le **chapitre I** de ce mémoire), qui prévoit au plus un mode TO purement mécanique par liaison (**Born et Huang, 1954; Porto et al., 1966**).

En plus de la branche basse PP^- et de la branche haute PP^+ conformes à celles d'un composé pur (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 gouvernée par deux asymptotes, de types phonons uniquement. La première asymptote est définie par la fréquence haute du mode TO purement mécanique (TO-PM) dans le régime q_∞ , 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 Γ . Entre ces deux extrêmes existe un régime de type photon correspondant à l'inflexion "en S" de la branche 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 **Figure 2-1** tirée de **Hajj Hussein et al. (2013)**.

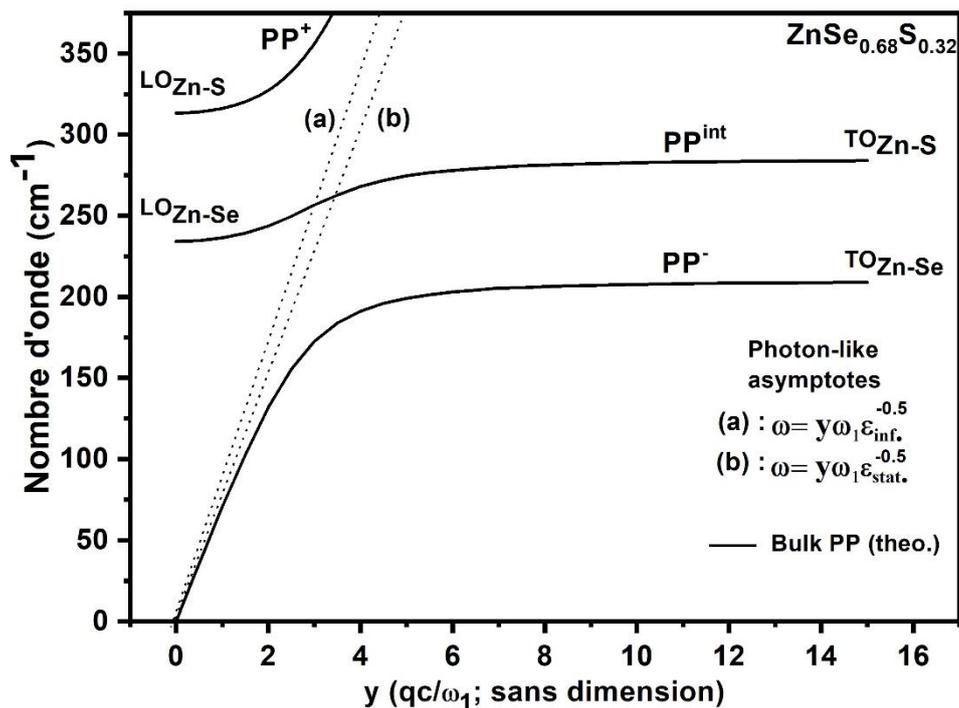


Figure 2-1 (extraite de **Hajj Hussein et al., 2013**): Dispersion phonon-polariton du cristal mixte $ZnS_{0.68}S_{0.32}$ calculée sur la base d'une description à deux modes TO-mécanique [$1 \times (Zn - Se)$, $1 \times (Zn - S)$] de type MREI. La description correspondante à trois modes TO-mécanique [$1 \times (Zn - Se)$, $2 \times (Zn - S)$] de type percolation est montré en **Figure 2-16-a**.

Notre 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 Γ et de type LO au voisinage de Γ . 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'. Davantage de détails sont donnés en **Section II.2.3** de ce chapitre.

Qu'en est-il pour le cristal mixte de percolation modèle $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ de type zincblende, caractérisé par trois (et non pas seulement deux) modes TO purement mécaniques (TO-PM) [$1 \times (Zn - Se)$, $2 \times (Be - Se)$] dans le régime q_{∞} . 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_{∞} et disperse négativement avec une forme caractéristique en S vers la fréquence du mode LO situé immédiatement en-dessous, au voisinage de Γ , 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 notre 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 toute la force d'oscillateur disponible pour la liaison qui vibre à haute fréquence et devient largement dominante (**Hajj Hussein et al., 2013**).

Notre étude porte sur les phonon-polaritons de deux cristaux mixtes à base de ZnSe (liaison longue) qui présentent un comportement vibrationnel à trois modes de type percolation, à savoir $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$. Dans ce qui suit, nous allons dans un premier temps présenter les échantillons en **section II.2.1**, et dresser l'état de l'art du comportement PP au sein des cristaux mixtes à comportement de type percolation en **section II.2.2**. La **section II.2.3** est consacrée à une étude exhaustive des modes phonon-polaritons des cristaux mixtes ZnBeSe et ZnSeS par diffusion Raman en avant, au-delà de l'existant (en référence à la **section II.2.2**). En préalable à la discussion des phonon-polaritons, nous nous attachons en **section II.2.3.1** à décrire les modes TO mécaniques dont ils procèdent. Dans la **section II.2.3.2** nous étudions finement la dépendance en q de l'intensité Raman du mode intermédiaire $PP^{int.}$, en tâchant

d'accéder successivement aux régimes d'effondrement (de type TO-mécanique, loin de Γ), d'extinction (de type photon) et de renforcement (de type LO, à l'approche de Γ), des deux cristaux mixtes. Dans la **section II.2.4**, l'attention se porte sur le PP de la liaison longue Zn – Se notée PP^- , à la recherche d'un éventuel comportement de percolation 1 – liaison \rightarrow 2 modes pour la liaison longue n'a jamais été possible de mettre en évidence à partir des modes phonons TO-mécanique classique du régime $-q_\infty$. Dans la **section II.2.5** nous étudions les règles de sélection Raman des modes PP par diffusion Raman en avant. Il s'agit de savoir si ces modes conservent, ou non, la symétrie du mode TO-mécanique original dont ils procèdent dans le régime q_∞ , selon, en outre, qu'ils sont détectés à l'entrée du régime PP, c'est-à-dire proche du régime asymptotique des modes TO-mécaniques, ou profondément dans le régime phonon-polariton au voisinage de Γ , où ils acquièrent un caractère LO prononcé. Un résumé des résultats obtenus conclut le chapitre en **section II.3**.

II.2 Echantillons, Techniques, Calculs *ab initio*

II.2.1 Echantillons

Des candidats intéressants pour réaliser l'étude proposée ci-avant sont des cristaux mixtes de structure zincblende $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$. La bande spectrale séparant les fréquences naturelles de vibration des liaisons constitutives est large pour $Zn_{1-x}Be_xSe$ (jusqu' à 200 cm^{-1} pour $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$) et étroite pour ZnS_xSe_{1-x} ($\sim 50\text{ cm}^{-1}$ pour $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$), ce qui permet d'explorer deux situations extrêmes. Les échantillons utilisés ont été élaborés par **F. First** (Université de Torun, Pologne) sous forme de lingots monocristallins cylindriques de grandes tailles (3-6 mm de hauteur, 8 mm de diamètre) orientés [110] en utilisant la méthode de croissance de Bridgman sous haute pression. Les échantillons $ZnSe_{1-x}S_x$ (22 et 32% de S) sont obtenus par clivage, et sont étudiés bruts. Les échantillons $Zn_{1-x}Be_xSe$ (33 et 53 % de Be) ont été finement polis par **A. Maillard et C. Jobard** (LMOPS, Université de Lorraine). Les indices de réfraction de ces cristaux mixtes ont été mesurés par ellipsométrie spectroscopique par **L. Broch** (LCP-A2MC, Université de Lorraine). Du fait de la large bande interdite des matériaux parents $BeSe$ (4.50 eV, **Srivastava et al., 2004**), $ZnSe$ (2.80 eV, **Cohen et al., 1988**) et ZnS (3.67 eV, **Cohen et al., 1988**), les deux cristaux mixtes sont quasi transparents aux-raies laser visibles, et donc bien adaptés à une étude par diffusion Raman en avant, en principe.

Les échantillons de $Zn_{1-x}Be_xSe$ et ZnS_xSe_{1-x} utilisés dans cette étude ont été sélectionnés en se basant sur « la règle de base » vérifiée théoriquement (ci-après), selon laquelle le domaine de fréquence couvert par le régime d'effondrement de type TO du mode $PP^{int.}$, loin de Γ , est grand lorsque le mode Raman TO à caractère purement mécanique d'origine, correspondant à celui de la liaison Be-Se/Zn-S dans ce cas, est intense, et vice versa. A cet égard, un pourcentage de Be/S élevé semble être bien adapté pour explorer les règles de sélection Raman dans le régime d'effondrement de type TO. Inversement, un faible pourcentage de Be/S peut faciliter l'accès au régime de renforcement de type LO au voisinage de Γ , du fait du rétrécissement du régime d'effondrement de type TO loin de Γ . Cependant, il faut prendre soin à ce que le pourcentage de Be/S ne soit pas trop faible, sinon la pénétration dans la dispersion du mode $PP^{int.}$ risque d'être amoindrie, ce qui réduirait considérablement la chance d'accès au régime de renforcement de type LO. En effet, les valeurs de q minimales sont obtenues en réduisant la dispersion de l'indice de réfraction autour de la raie laser utilisée, et dans le cas présent cette condition est d'autant plus mieux satisfaite que le taux d'incorporation de Be/Se est plus faible.

L'échantillon à très faible taux d'incorporation de Be (12%) n'est pas bien adapté à l'étude du mode phonon-polariton $PP^{int.}$. Il est simplement utilisé en tant que système de référence pour l'étude des règles de sélection Raman relatives au mode transverse optique purement mécanique (PM-TO) de la liaison de Zn-Se en configuration classique de rétrodiffusion. En effet, dans ce cristal mixte le mode TO purement mécanique de la liaison Zn-Se est intense et bien séparé des modes acoustiques parasites. De même, pour une observation fine du doublet du mode transverse optique purement mécanique (PM-TO) en rétrodiffusion, l'échantillon à plus forte composition de Be (53 % de Be) est le meilleur candidat car non seulement le signal de la liaison Be-Se est intense mais en plus les deux sous-modes Be-Se possèdent des intensités Raman comparables (voir chapitre 1). En fait, les deux échantillons de $Zn_{1-x}Be_xSe$ à 53 et 33 % de Be apparaissent complémentaires en cela qu'ils permettent d'aborder l'étude du mode $PP^{int.}$ respectivement dans son régime d'effondrement de type TO et dans son régime de renforcement de type LO, comme nous le verrons dans la discussion à suivre.

II.2.2 Phonon-polariton avec le système modèle $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$: Etat de l'art

La question clé est de savoir comment la relation de dispersion des modes PP d'un corps pur (système mono-oscillateur), telle qu'elle est décrite au **Chapitre I**, se trouve modifiée quand on passe à un cristal mixte zincblende $A_{1-x}B_xC$ (système multi-oscillateur) ?

Une étude pionnière des modes PP dans un alliage zinblende a été réalisée par mon équipe d'accueil dans le cadre de la thèse de **Hajj Hussein (2014)**. Les travaux en question ont été réalisés sur le cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$. Comme montré dans le spectre Raman obtenu en rétrodiffusion en **Figure 2-2**, ce cristal mixte comporte 3 modes TO à caractère purement mécanique [$1 \times (Zn - Se), 2 \times (Be - Se)$], le doublet Be-Se reflétant une sensibilité des vibrations de cette liaison à son environnement 1D premiers-voisins. A partir des trois fréquences PM-TO correspondantes, toute la dispersion des modes phonon-polaritons de ce cristal mixte peut être construite (cf. **Figure 2-3**).

Les travaux réalisés par **Hajj Hussein (2014)** montrent que le régime du cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ est caractérisé par l'introduction de deux modes spécifiques "d'alliage" en plus des modes traditionnellement observés dans les composés purs. Rappelons que ces derniers sont définis à la fois par une asymptote de type 'phonon' (dans le régime- q_∞ pour la branche basse de type TO, et au voisinage de Γ pour la branche haute de type LO (cf. **Chapitre I**) et par une asymptote de type 'photon' (dans le régime- q_∞ pour la branche haute de type ' ϵ_{inf}' ' et au voisinage de Γ , pour la branche basse de type ' ϵ'_{stat} '. cf. **Figure 1-10**). Les deux modes supplémentaires possèdent une dispersion en 'S' caractérisée par deux asymptotes de type 'phonon', l'une de type TO dans le régime- q_∞ et l'autre du type LO à l'approche de Γ , le mode LO en question étant situé immédiatement en dessous du mode TO de départ.

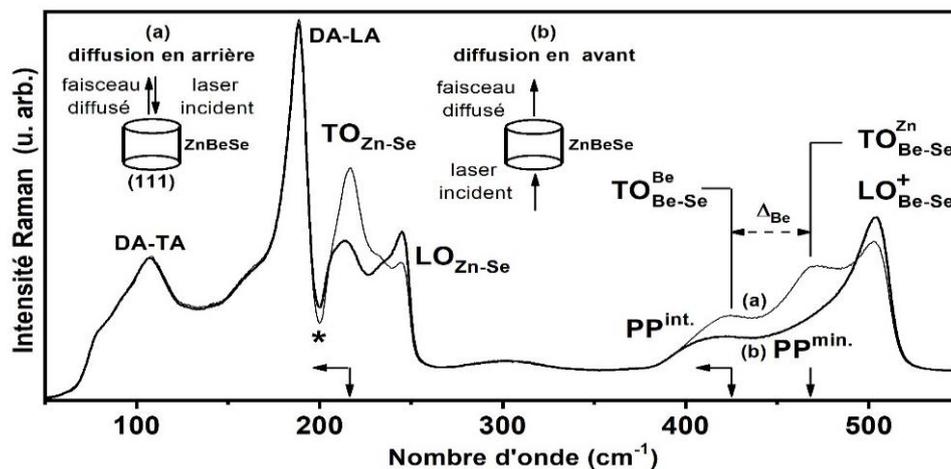


Figure 2-2 (extraite de **Hajj Hussein et al., 2013**): Spectres Raman obtenus avec le cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ en géométrie de rétrodiffusion [(a), tracé fin] et en géométrie de diffusion Raman en avant [(b), tracé épais] sur la face (110) comme schématiquement indiqué. Des flèches indiquent les effets du changement de géométrie sur les fréquences (horizontales) et intensités (verticales) des modes TO. L'astérisque '*' indique une interférence Fano.'

Le mode intermédiaire basse fréquence, noté $PP^{int.}$ ci-après, revêt une importance particulière pour deux raisons : tout d'abord $PP^{int.}$ disparaît moins vite que le mode haute fréquence, noté $PP^{min.}$, lorsque l'on pénètre plus en avant dans le régime PP (c'est-à-dire lorsque l'on progresse vers les petites valeurs de q). Par ailleurs $PP^{int.}$ montre une dispersion remarquable, couvrant toute la gamme spectrale s'étendant entre les bandes spectrales des liaisons Zn-Se et Be-Se, soit à peu près 200 cm^{-1} (cf. **Figure 2-3**).

Dans le cadre de sa thèse, R. Hajj Hussein a réalisé une étude pionnière des modes PP du cristal mixte $Zn_{0,67}Be_{0,33}Se$ par diffusion Raman en avant en utilisant la raie laser bleue. Il a pu pénétrer ainsi dans les dix premiers pourcents du régime d'effondrement de type TO. Un spectre caractéristique reporté **Figure 2-2** (tracé épais) montre l'affaissement des modes PP relatifs à la liaison Be-Se par rapport aux modes TO-mécaniques natifs correspondants détectés en rétrodiffusion (tracé fin).

Dans ce qui suit, nous allons tâcher de pénétrer plus en avant dans le régime d'effondrement de type TO pour atteindre le régime de renforcement de type LO au-delà de l'extinction attendue dans le régime photon, et cela avec nos deux cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$

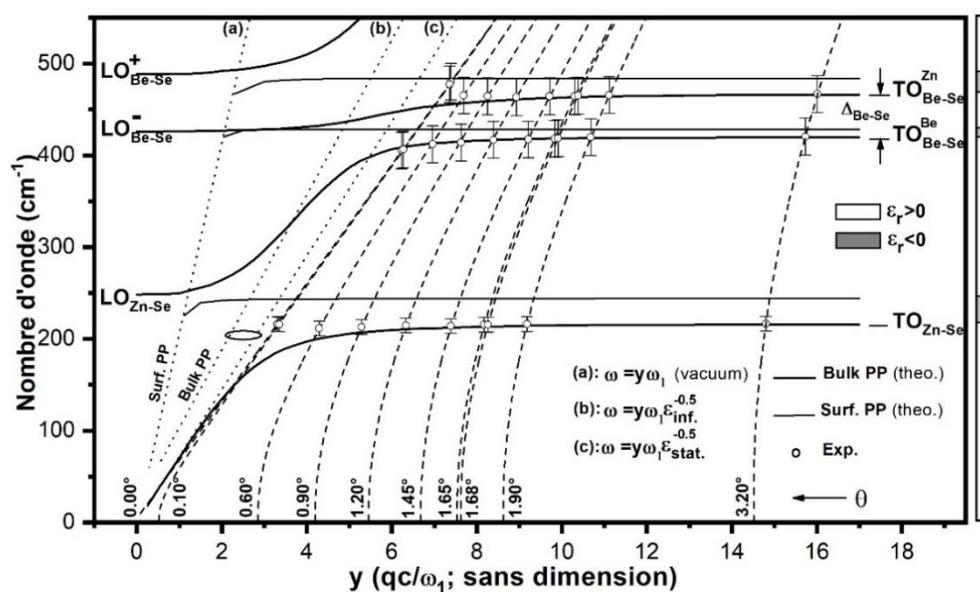


Figure 2-3 (extraite de *Hajj Hussein et al., 2013*): Courbes de dispersion théoriques ω vs. $y (= \frac{qc}{\omega_1})$ des phonon-polaritons de volume (tracés épais) et de surface (tracés fins) du cristal mixte à trois modes $[1 \times (Zn-Se), 2 \times (Be-Se)] Zn_{0,67}Be_{0,33}Se$ obtenues en résolvant de façon numérique les équations $\Delta(\omega, q, x) = 0$ correspondantes. Les dispersions mesurées expérimentalement par diffusion Raman en avant avec les raies lasers 488.0 nm (symboles pleins) et 514.5 nm (symboles vides) à certaines valeurs de l'angle de diffusion θ , caractérisées par des dispersions quasi obliques (tracés hachurés et pointillés), sont superposées aux courbes théoriques, pour comparaison. Les barres d'erreur correspondent aux largeurs à mi-hauteurs des pics Raman. Les asymptotes phonons (TO, LO) et photon [de type surface - (a) et volume - (b) - (c)] sont indiquées, pour référence. Le signe de ϵ_r est schématiquement indiqué à droite de la figure.

et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Se}_x$. Par ailleurs nous examinons s'il est possible de révéler dans le régime PP, le comportement bimodal de percolation présumé pour la liaison longue Zn-Se, sachant que celui-ci reste inaccessible à partir des modes TO à caractère purement mécanique détectés en rétrodiffusion.

II.2.3 Etude des phonon-polaritons des cristaux mixtes $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ par diffusion Raman en avant

II.2.3.1 Comportement TO-mécanique de base

Nous rappelons brièvement les conditions ci-après à rassembler pour une observation optimale des modes PP par diffusion Raman en avant dans le cas des cristaux mixtes $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ et $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$.

Le vecteur d'onde \vec{q} du mode transverse optique purement mécanique (PM-TO, régime q_∞) et du mode PP (pour des petites valeurs de q) accessible expérimentalement est gouverné par la loi de conservation du vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ dans laquelle \vec{k}_i et \vec{k}_s désignent les vecteurs d'ondes du faisceau laser incident et de la lumière diffusée, respectivement, les deux vecteurs formant un angle θ dans le cristal, appelé l'angle de diffusion. Dans un dispositif Raman classique opérant en rétrodiffusion \vec{k}_i et \vec{k}_s sont (quasi) antiparallèles ($\theta \sim 180^\circ$), de sorte que q est maximum et tombe dans le régime- q_∞ . Les valeurs minimales de q , susceptibles de pénétrer dans le régime PP, sont obtenues en prenant \vec{k}_i et \vec{k}_s (quasi) parallèles ($\theta \sim 0^\circ$), via une configuration de diffusion Raman non standard correspondant à une diffusion en-avant (mode "transmission"). La loi de dépendance de q en fonction de θ , découlant de la loi de conservation du vecteur d'onde, conduit à

$$(2.1) \quad q = c^{-1} \cdot \{n^2(\omega_i, x)\omega_i^2 + n^2(\omega_s, x)\omega_s^2 - 2n(\omega_i, x)n(\omega_s, x)\omega_i\omega_s \cos\theta\}^{\frac{1}{2}},$$

où ω_i and ω_s sont les fréquences des rayons incident et diffusé, respectivement, et $n(\omega_i, x)$ et $n(\omega_s, x)$ sont les indices de réfraction correspondants du cristal mixte $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ considéré. Si l'on se réfère à ZnSe pur et ZnS pur, l'indice de réfraction de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ devrait diminuer avec la fréquence dans la gamme visible. À noter cependant que l'on ne peut pas atteindre $q = 0$ (Γ) en pratique. En effet, la valeur minimale de q , accessible via une expérience de Raman à incidence/détection normales ($\theta \sim 0^\circ$), c'est-à-dire $q_{min} = |n(\omega_i, x) \times \omega_i - n(\omega_s, x) \times \omega_s|$,

reste finie car la différence de fréquence se trouve accrue par la différence des indices de réfraction. Les conditions optimales sont atteintes en minimisant la dispersion de l'indice de réfraction autour de l'excitation laser utilisée. La composition du cristal mixte ainsi que la raie laser excitatrice (ω_i) utilisée, ont été choisies dans cet esprit, dans ce qui suit pour la suite.

En fait, la dépendance en fonction de la longueur d'onde (λ) de l'indice de réfraction (n) pour l'ensemble de nos cristaux mixtes, mesurée par ellipsométrie dans la gamme spectrale du visible, transposée sous la forme d'une dépendance en fréquence (ω) peut être ajustée avec précision par une loi de Cauchy :

$$(2.2) \quad n(\lambda) = X + Y \times \lambda^{-2} \times 10^4 + Z \times \lambda^{-4} \times 10^9.$$

Les valeurs des paramètres (X, Y, Z) relatifs aux cristaux mixtes sont reproduites dans le **Tableau 1-7**, où X est sans dimension, Y et Z sont exprimés en nm^2 et nm^4 , respectivement, et λ est en nm . Au vu de ces lois de dispersion, la dispersion minimale de l'indice de réfraction pour nos cristaux mixtes est réalisée en déplaçant l'analyse Raman vers l'extrémité la moins énergétique du spectre visible, en l'occurrence vers le rouge.

Nous utiliserons plusieurs longueurs d'ondes pour effectuer nos mesures de diffusion Raman en-avant, à savoir les raies bleue (488.00 nm) et verte (514.5 nm) du laser Ar^+ , la raie rouge (632.8 nm) du laser He-Ne et la raie proche-infrarouge 785.0 nm produite par une diode laser. Il faut garder à l'esprit que l'efficacité Raman des raies les plus énergétiques (bleue, verte) est supérieure à celle des raies les moins énergétiques (rouge, proche infrarouge). Dans le même esprit, le processus Stokes ($\omega_i > \omega_s$) est préféré au processus anti-Stokes ($\omega_i < \omega_s$). Les spectres Raman en-avant et en-arrière sont enregistrés en incidence/détection normales sur des faces (110), correspondant à une géométrie nominale TO-permis/LO-interdit, obtenues par polissage (qualité optique) ou par clivage.

Un aperçu préliminaire quant à la possibilité d'accéder de manière expérimentale au renforcement présumé de type LO du PP^{int} avec nos cristaux mixtes via une expérience de diffusion Raman en-avant en utilisant l'excitation laser rouge 632.8 nm est obtenu en calculant la section efficace Raman (SER) des modes phonon-polaritons dans sa dépendance en fonction de (q, θ). Cette expression a été établie pour la première fois par **Hajj Hussein et al. (2013)**. Elle est rappelée ci-dessous pour plus de clarté.

$$(2.3) \quad SER(\omega, q, x) \propto Im \left\{ -\frac{1}{\Delta(\omega, q, x)} \times [1 + \sum_p C_p(x) \times L_p(\omega, x)]^2 + \sum_p \frac{C_p^2(x) \times \omega_p^2(x) \times L_p(\omega, x)}{S_p(x) \times \varepsilon_{\infty, p} \times \omega_p^2} \right\},$$

où $L_p(\omega, x) = \omega_{T,p}^2(x) \times (\omega_{T,p}^2(x) - \omega^2 - j \times \gamma_p(x) \times \omega)^{-1}$ représente une résonance lorentzienne amortie à la fréquence $\omega_{T,p}(x)$ du mode transverse optique purement mécanique de type TO, $\varepsilon_r(\omega, x)$ est la fonction diélectrique relative du cristal mixte étudié, exprimée dans sa forme classique, i.e sous la forme $\varepsilon_{\infty}(x) + \sum_p \varepsilon_{\infty, p} \times S_p(x) \times L_p(\omega, x_p)$, en supposant une variation linéaire de $\varepsilon_{\infty}(x)$. Le paramètre d'amortissement $\gamma_p(x)$, qui détermine la largeur des pics Raman, dépend de l'échantillon. $C_p(x)$ et $S_p(x)$ sont le coefficient Faust-Henry et la force d'oscillateur pour l'oscillateur p . Ils gouvernent l'intensité Raman et la largeur de la bande optique (PM-TO, LO) pour l'oscillateur p considéré, respectivement. Les deux paramètres varient linéairement avec la fraction de l'oscillateur p dans le cristal. Les valeurs des paramètres ($C_p, S_p, \omega_p, \varepsilon_{\infty, p}$) relatifs aux composés ZnSe, ZnS et BeSe purs sont $(-0.7, 2.92, 254.5 \text{ cm}^{-1}, 5.7)$ et $(-0.45, 2.57, 277.0 \text{ cm}^{-1}, 5.20)$, $(-0.7, 1.77, 450 \text{ cm}^{-1}, 5.32)$ respectivement. Les paramètres d'entrée restants sont relatifs aux cristaux mixtes eux-mêmes à savoir les fréquences $\omega_p(x)$ des p -oscillateurs TO purement mécanique et les fractions $f_p(x)$ correspondantes à une composition donnée x . Ces paramètres [$p, \omega_p(x), f_p(x)$] se rapportent au régime- q_{∞} et sont donc directement accessibles via une expérience Raman classique réalisée en rétrodiffusion.

Les bases du comportement vibrationnels des cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ ont été étudiés dans le cadre de la thèse de R. Hajj Hussein à la fois dans les régimes TO-mécanique (expérience Raman classique de rétrodiffusion) et PP (expérience de diffusion Raman en-avant). Il est ressorti de ces études que les deux cristaux mixtes montrent un comportement de percolation à deux modes pour leurs liaisons courtes, à savoir Be-Se et Zn-S (cf. **Figure 2-4**). Cependant les comportements de percolation de ces deux liaisons diffèrent de manière sensible. Le doublet de percolation de la liaison Be-Se est gouverné par la contrainte locale seule, ce qui aboutit à deux branches Be-Se parallèles et orientées vers les basses fréquences par rapport à la fréquence TO du mode parent (BeSe). Le doublet de percolation de la liaison Zn-S est distordu par la dispersion naturelle du mode TO associé, positive en l'occurrence, qui produit un doublet, de forme trapézoïdale, orienté vers les hautes fréquences par rapport au mode TO parent de référence, comme montré dans la *Figure 1* de **Hajj Hussein et al. (2015)**.

Une autre différence est que la liaison Be-Se est sensible à son environnement premiers-voisins à 1D tandis que la liaison Zn-S est quant à elle sensible à son environnement seconds-voisins à 1D. Les fractions d'oscillateurs varient en rapport en fonction de la composition d'alliage, selon :

$$(2.4) \quad \begin{cases} f(\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}})_{\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}} = x^2 \\ f(\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}})_{\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}} = (1-x)x \end{cases} \text{ et } \begin{cases} f(\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{S}})_{\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}} = x^2(1-x) \\ f(\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}})_{\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}} = (1-x)^3 + 2(1-x)^2x \end{cases}$$

Avec cela la composition critique qui correspond à l'égalité des intensités Raman des deux modes TO mécanique du doublet est décalée de 50% Be dans le cas de la liaison Be-Se à ~30% S dans le cas de la liaison Zn-S. Les fréquences des trois modes TO mécaniques [Zn - Se, (Be - Se)^{Be}, (Be - Se)^{Zn}] et [Zn - Se, (Zn - S)^S, (Zn - S)^{Se}] à prendre en compte pour les cristaux mixtes ZnBeSe et ZnSSe considérés, classées par ordre croissants sont les suivantes : Zn_{0.47}Be_{0.53}Se (224, 447, 487) en cm⁻¹, Zn_{0.67}Be_{0.33}Se (215, 420, 466) en cm⁻¹, ZnSe_{0.68}S_{0.32} (210, 285, 303) en cm⁻¹ et ZnSe_{0.78}S_{0.22} (208, 280 et 300) en cm⁻¹.

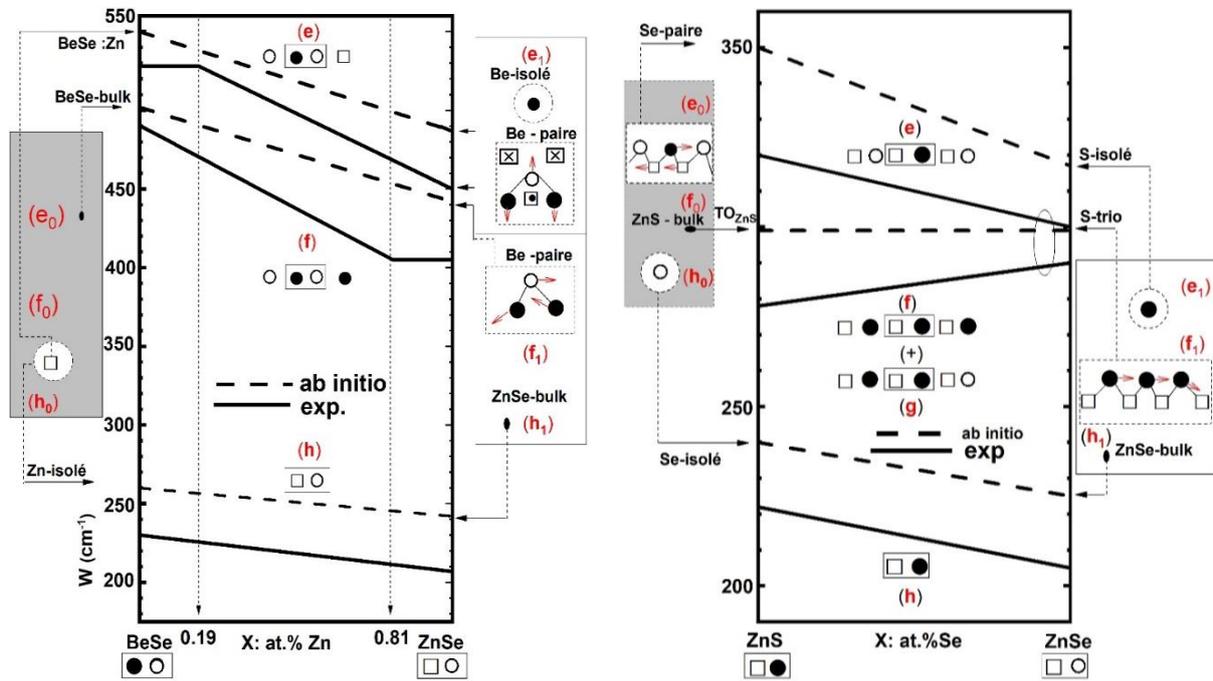


Figure 2-4 : Schémas de percolation à trois modes relatifs aux modes TO à caractère purement mécanique des cristaux mixtes Zn_{1-x}Be_xSe (panneau gauche) et ZnS_xSe_{1-x} (panneau droit) de structure zincblende, sensibles à leur environnement local à l'échelle et des seconds-voisins, respectivement, comme schématiquement représenté à 1D. Les tracés en pointillés sont extrapolés linéairement à partir des fréquences de modes d'impuretés prototypes représentés schématiquement obtenues par calcul phonon ab initio. Les tracés correspondants déduits des fréquences des modes d'impuretés expérimentales sont représentés en traits épais.

II.2.3.2 Phonon-polariton lié à la liaison courte

Dans un premier temps, notre attention se porte sur l'étude des modes PP relatifs à la liaison courte, i.e. Zn-S dans le cas de ZnSeS et Be-Se dans le cas de ZnBeSe.

II.2.3.2.a Liaison courte Zn-S dans $ZnSe_{1-x}S_x$

Les spectres Raman théoriques de PP des cristaux mixtes $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ calculés à partir des paramètres d'entrée indiqués ci-dessus pour différentes valeurs de (q, y) sont représentés dans la **Figure 2-5**, en prenant un amortissement phonon uniforme de 1 cm^{-1} , afin de mieux résoudre les modes individuels. En alternative à q , nous utilisons commodément le paramètre sans dimension $y = q \times c \times \omega_1^{-1}$, où ω_1 désigne arbitrairement la fréquence PM-TO du cristal ZnSe pur dans le régime q_∞ . Comme prévu, l'effondrement initial du mode $PP^{int.}$ à l'entrée du régime PP à grande valeur de y est relayé par un renforcement de type LO du mode $PP^{int.}$ aux valeurs modérées à faibles de y (cf. encadré en pointillés), correspondant à une pénétration profonde dans le régime PP. De manière intéressante, il apparaît qu'une pénétration relativement modérée dans la dispersion de $PP^{int.}$ qui retient notre attention dans cette section, ne dépassant pas un tiers de la dispersion totale couvrant la bande $[LO_{Zn-Se}-TO_{Zn-S,1}]$, suffit pour accéder au régime de renforcement de type LO du mode $PP^{int.}$.

La question dès lors est de savoir si le régime en question est accessible expérimentalement ou non. Fondamentalement, cela dépend de la dispersion de l'indice de réfraction autour de l'excitation laser utilisée, comme déjà indiqué. Pour un aperçu direct, nous indiquons devant chaque pic $PP^{int.}$ théorique de la **Figure 2-5** (en référence à l'encadré en pointillé) correspondant à une certaine fréquence $[\omega_i - \omega_s]$ les valeurs correspondantes de y et de l'angle θ pour l'excitation laser (rouge, 632.8 nm) dans le cas du cristal mixte $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. La valeur de y minimale accessible avec cette raie laser correspondant à $\theta = 0^\circ$, tombe dans le régime de renforcement de type LO du mode $PP^{int.}$. Ceci est encourageant en vue d'une détection possible par diffusion Raman en avant en utilisant les raies laser 632.8 nm et/ou 785.0 nm. Une référence utile reportée en haut de chaque panneau est le spectre Raman TO-mécanique enregistré en rétrodiffusion le long de l'axe [110] de chaque cristal mixte. À côté du triplet de modes transverses optiques nominaux (TO)-purement mécaniques, décrit ci-dessus, plusieurs modes théoriquement interdits sont observés, tels que les modes LO_{Zn-Se} et LO_{Zn-S}^+ situés à ~ 245 et $\sim 322 \text{ cm}^{-1}$ pour le cristal mixte $ZnS_{0.32}Se_{0.68}$ et à ~ 245 et

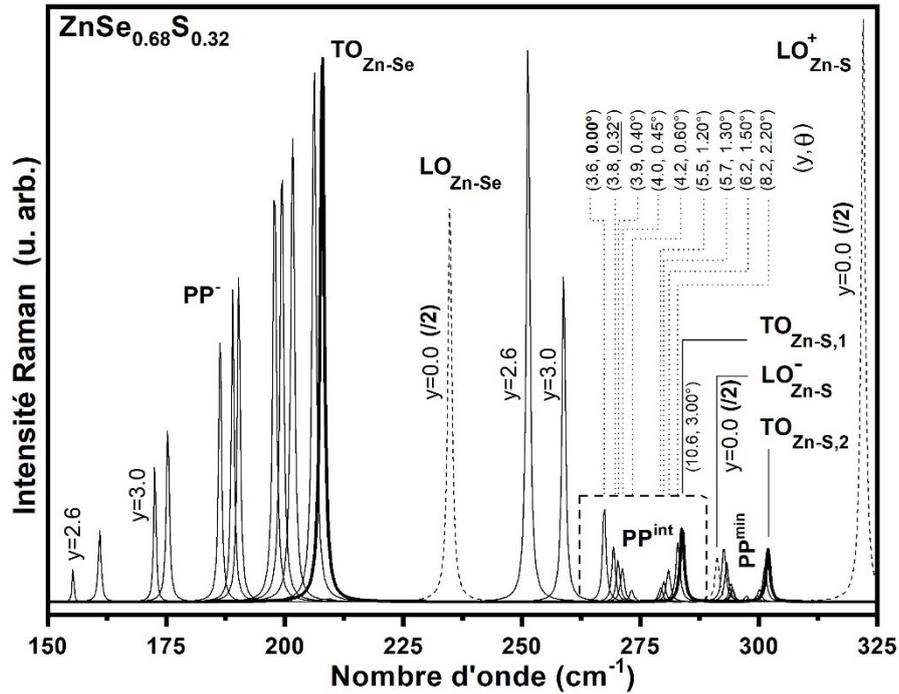


Figure 2-5 : Spectres Raman fonction de y relatifs aux cristaux mixte ZnSSe à 32% S calculés à partir de la forme générique de la section efficace Raman donnée dans l'Eq. (1.44). Les valeurs de θ correspondantes pour les spectres Raman montrés en **Figure 2-5** sont indiquées entre parenthèses dans les domaines de y correspondants. Les modes TO purement mécaniques natifs dont sont originaires les trois modes phonon-polaritons PP^{int} , PP^{min} . et PP^- sont montrés en gras.

$\sim 315 \text{ cm}^{-1}$ pour le cristal mixte $ZnS_{0.22}Se_{0.78}$, et aussi la bande notée bande DA-A autour de 165 cm^{-1} pour les deux cristaux mixtes, reflétant un continuum acoustique à deux phonons. L'émergence de modes optiques théoriquement interdits est une caractéristique courante des cristaux mixtes, en raison de la rupture partielle de la règle de conservation du vecteur d'onde par le désordre d'alliage. Quant au mode LO_{Zn-S}^- qui manque pour compléter le triplet de modes LO associé au triplet de modes TO mécaniques, il reste masqué par le doublet TO purement mécanique de la liaison Zn-S, comme indiqué dans la **Figure 2-5**.

Une modélisation satisfaisante des spectres Raman TO mécanique à 3 modes est obtenue à la fois dans les plages spectrales Zn-Se et Zn-S (cf. tracé fin en haut du panneau de la **Figure 2-6** relatif à la raie laser 514.5 nm) sur la base des paramètres d'entrée sélectionnée spécifiés ci-dessus en utilisant l'équation générale (1.44) du chapitre 1 dans sa forme applicable pour les modes TO dans le régime q_∞ (rétrodiffusion), en prenant la même valeur $\gamma_p(x)$ de 24 cm^{-1} pour les deux sous-modes Zn-S.

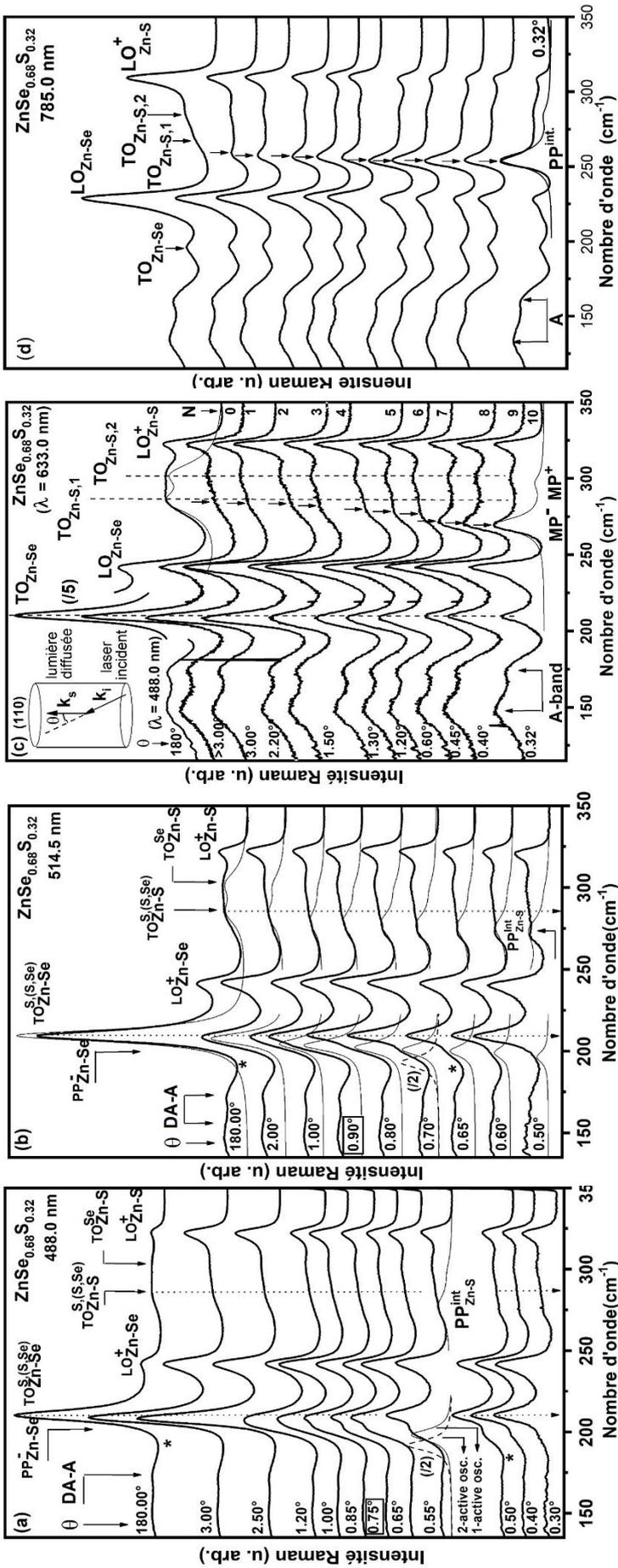


Figure 2-6: Spectres Raman du cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.67}\text{S}_{0.33}$ enregistrés par diffusion Raman en avant avec les raies laser (a) 488.0 nm, (b) 514.5 nm, (c) 632.8 nm et (d) 785.0 nm en configuration de polarisations incidente (\vec{e}_i) et diffusée (\vec{e}_s) croisée. L'angle de diffusion θ pertinent pour chaque spectre est estimé à partir de la modélisation de contour Zn-S (courbes fines) en utilisant des paramètres d'entrée prédéterminés en rétrodiffusion (montrés en haut des figures). A partir de là deux scénarios sont envisagés dans une description générique à quatre modes [$\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$, $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$, $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$, $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$] pour la modélisation du mode $\text{PP}_{\text{Zn-Se}}$ selon que les deux sous-mode Zn-Se (courbe hachurée) ou seulement l'un des deux (tracé fin) entrent dans le régime PP. Les signaux Zn-Se et Zn-S théoriques sont normalisés indépendamment aux données brutes en raison de l'interférence Fano de la mode Zn-Se et le continuum acoustique DA-A aux faibles angles de diffusion θ .

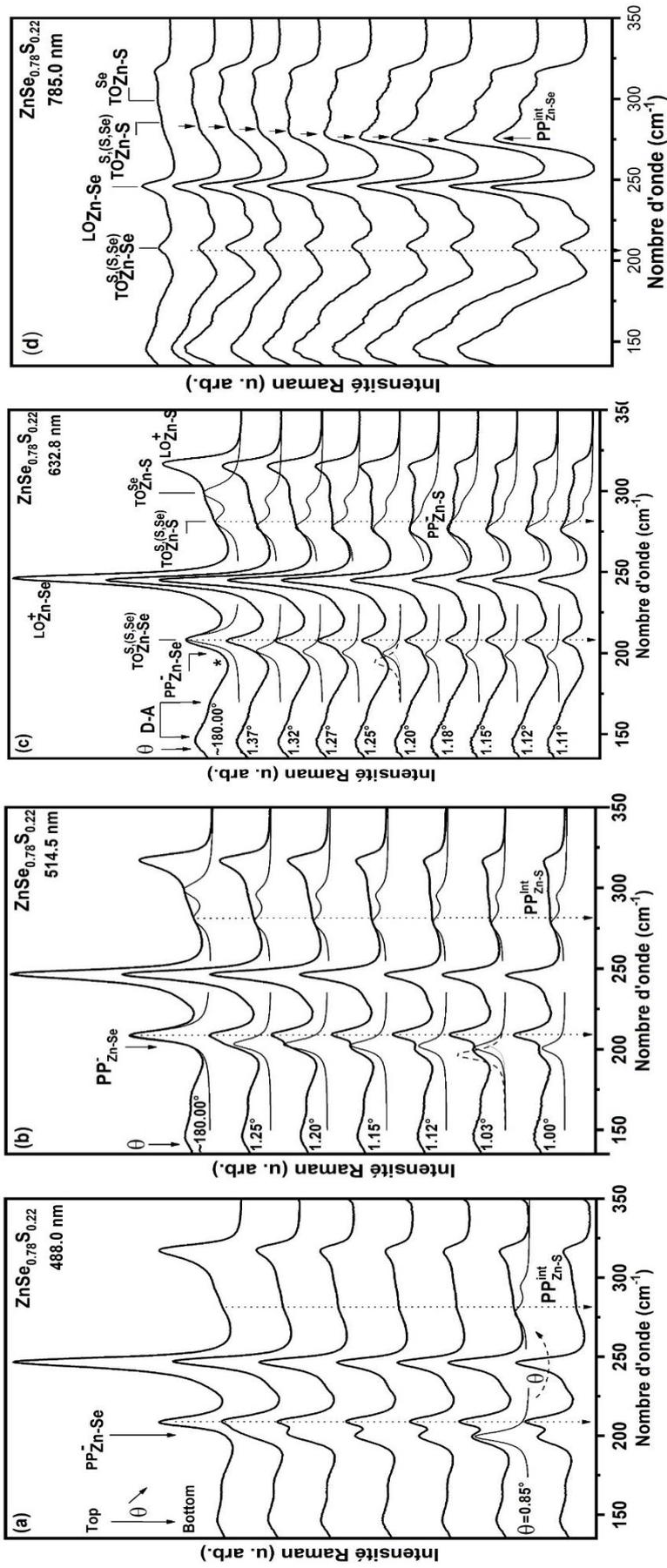


Figure 2-7: Spectres Raman du cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$ enregistrés par diffusion Raman en avant avec les raies laser (a) 488.0 nm, (b) 514.5 nm, (c) 632.8 nm et (d) 785.0 nm en configuration de polarisations incidente (\vec{e}_i) et diffusée (\vec{e}_s) croisée. L'angle de diffusion θ pertinent pour chaque spectre est estimé à partir de la modélisation de contour Zn-S (courbes fines) en utilisant des paramètres d'entrée prédéterminés en rétrodiffusion (montrés en haut des figures). À partir de là deux scénarios sont envisagés dans une description générique à quatre modes [$\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se}}$, $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$, $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$, $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$] pour la modélisation du mode $\text{PP}_{\text{Zn-Se}}^-$ selon que les deux sous-mode Zn-Se (courbe hachurée) ou seulement l'un des deux (tracé fin) entrent dans le régime PP. Les signaux Zn-Se et Zn-S théoriques sont normalisés indépendamment aux données brutes en raison de l'interférence Fano de type Fano entre la mode Zn-Se et le continuum acoustique DA-A aux faibles angles de diffusion θ .

Notre attention se porte maintenant sur les spectres Raman PP obtenus par diffusion en avant. Les intensités Raman sont arbitrairement normalisées à la bande A insensible à l'angle θ . Ils sont donc directement comparables. Dans chaque spectre le signal Raman en-avant, en référence aux modes $PP^{int.}$ et $PP^{min.}$ des **Figures 2-6** et **2-7** se trouve partiellement obscurci par le signal parasite de rétrodiffusion, insensible à l'angle θ , en référence aux modes TO purement mécaniques abrégés TO, produits après réflexion du faisceau laser sur la surface supérieure (côté détecteur) de l'échantillon. Comme $PP^{min.}$ se trouve 'coincé' au sein du doublet Zn-S des modes TO parasites (cf. **Figures 2-6** et **2-7**), il n'est jamais observable en pratique. Le mode $PP^{int.}$ est quant à lui effectivement accessible car il tombe en dehors du doublet en question (cf. **Figure 2-5**). Sa dépendance en (q, θ) est discutée en détail ci-après. L'angle θ pertinent pour chaque spectre Raman de diffusion Raman en-avant reportés en **Figures 2-6** et **2-7** est déterminé par ajustement combiné via l'**Eq. (1.44)** de la fréquence et de l'intensité Raman (aire intégrée) du pic Raman expérimental $PP^{int.}$. Les formes de raies Raman théoriques (lignes fines) les mieux ajustées ainsi obtenues en utilisant les paramètres d'entrée spécifiés ci-dessus, sont superposées aux spectres Raman expérimentaux correspondants dans les **Figures 2-6** et **2-7**, au moins pour la valeur de θ la plus faible accessible expérimentalement, à titre de comparaison. Globalement, l'accord théorie-expérience est satisfaisant, surtout si l'on se considère qu'un seul paramètre ajustable, en l'occurrence l'angle de diffusion θ , gouverne à la fois la fréquence Raman et l'intensité Raman du mode $PP^{int.}$. Le seul autre paramètre ajustable moins significatif est la largeur à mi-hauteur (damping) du phonon $\gamma_p(x)$. Les valeurs de θ pertinentes pour l'ensemble des spectres de diffusion Raman en avant enregistrés avec $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ et $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ sont indiquées sur les **Figures 2-6** et **2-7**, lorsqu'elles sont disponibles, à côté des spectres correspondants. Dès que θ excède $\sim 2.20^\circ$, le signal de diffusion Raman en avant des cristaux mixtes $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ et $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ est semblable à celui obtenu en rétrodiffusion ($\theta \sim 180^\circ$) et reste stable. En deçà de cet angle critique, les différents modes TO engagent le régime PP, ce qui est mis en évidence expérimentalement par une dérive vers le rouge. (cf. en **Figures 2-6** et **2-7**). À noter que l'angle θ minimal accessible expérimentalement reste fini ($\sim 0.32^\circ$), ce qui signifie que l'étude Raman en avant ne peut pas être poussée à sa limite en pratique. Vraisemblablement cela tient aux ouvertures angulaires non nulles du cône de focalisation du faisceau laser sur l'échantillon et du cône de détection de la lumière diffusée défini par l'ouverture de l'objectif du microscope à partir de l'échantillon. Une autre raison possible est une légère désorientation de \vec{k}_i à l'intérieur du cristal en raison des défauts inhérents à un cristal mixte. Néanmoins, le domaine de valeurs

de θ accessibles est suffisant pour atteindre le régime de renforcement de type LO ($\theta = 0.60^\circ \rightarrow 0.32^\circ$) au-delà du régime d'effondrement initial ($\theta = 3.00^\circ \rightarrow 1.20^\circ$) pour le cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$, comme en atteste le développement d'un mode $PP^{int.}$ fort et intense pour des incidences quasi-normales. Une tendance intéressante est que l'amortissement phonon $\gamma_p(x)$ diminue de façon spectaculaire avec l'angle θ . Une valeur maximale de $\sim 48 \text{ cm}^{-1}$ pour le cristal $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ est détectée à l'entrée du régime PP ($\theta = 2.20^\circ$), qui se voit approximativement réduite de moitié dans le régime d'effondrement et encore environ de moitié en pénétrant dans le régime de renforcement. Nous avons pris soin de vérifier que le même phénomène reste observable avec le cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$ (**Figure 2-7**), correspondant à une incorporation plus faible en soufre, ce qui signifie que la tendance est bien reproductible.

Par souci d'exhaustivité et pour une vision d'ensemble des résultats obtenus une comparaison entre les dispersions théoriques et expérimentales " ω vs. q " des multimodes phonon-polaritons (multi-PP) des cristaux mixtes $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ (a) et $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$ (b) se rapportant pour partie aux **Figures 2-6** et **2-7**, est reproduite pour chaque cristal mixte ZnSeSe en **Figure 2-17**.

En résumé, nous avons effectué une étude Raman en-avant des cristaux mixtes $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ et $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$ à trois modes [$\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$, $\text{TO}_{\text{Zn-S},1}$, $\text{TO}_{\text{Zn-Se},2}$] à la recherche du renforcement présumé du mode mixte (Zn-Se, Zn-S) $PP^{int.}$ de type LO au voisinage de Γ . L'excitation laser ainsi que les compositions d'alliage ont été choisies de manière à minimiser la dispersion de l'indice de réfraction, un prérequis pour une pénétration profonde dans la dispersion du mode $PP^{int.}$ en vue d'aller sonder le voisinage de Γ . Le régime de renforcement type LO est effectivement atteint avec chaque cristal mixte comme en témoignent l'accroissement spectaculaire du mode $PP^{int.}$ aux angles de diffusion faible. La discussion s'appuie sur une modélisation fine des spectres Raman multi-PP des cristaux mixtes $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ et $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$, obtenus par diffusion Raman en avant, en fonction de (q , θ), réalisée dans le cadre de la théorie de la réponse diélectrique linéaire.

II.2.3.2.b Liaison courte Be-Se dans $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$

Notre attention se porte maintenant sur le signal PP délivré par la liaison courte Be-Se du cristal mixte $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$.

En résolvant numériquement la dispersion caractéristique d'un mode dérivée des équations de Maxwell, à savoir $\varepsilon_r(\omega, x) = q^2 \times c^2 \times \omega^{-2}$, qui conduit à la divergence du

terme entre parenthèses dans l'expression générique de la section efficace Raman donnée par l'Eq. (1.44), on accède à la dispersion théorique ' ω vs. q ' des modes PP du cristal mixte $Zn_{1-x}Be_xSe$ à la composition x considérée.

Les courbes de dispersion des modes PP ainsi obtenues pour $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ sont reportés en traits fins dans les **Figures 2-8-a** et **2-8-b**, respectivement, en mettant l'accent sur le mode $PP^{int.}$ (et $PP^{minor.}$), qui attire plus particulièrement notre attention dans cette section. Là encore, pour plus de commodité, nous substituons à q le paramètre sans dimension $y = q \times c \times \omega_1^{-1}$, dans lequel ω_1 se réfère arbitrairement à la fréquence du mode TO purement mécanique du cristal pur ZnSe.

Les fréquences asymptotiques des modes TO correspondent à celles des modes purement mécaniques ($TO_{Zn-Se}, TO_{Be-Se}^{Be}, TO_{Be-Se}^{Zn}$) à $q \rightarrow \infty$ et à celles des modes longitudinaux optiques ($LO_{Zn-Se}, LO_{Be-Se}^-, LO_{Be-Se}^+$) à $q \rightarrow 0$, étant bien clair qu'à cette limite les modes optiques à caractères longitudinal et transverse sont dégénérés.

Une question intéressante est de savoir jusqu'à quelle profondeur il est possible de pénétrer dans la dispersion théorique du mode $PP^{int.}$ par diffusion Raman en-avant avec une excitation laser donnée. Cette profondeur de pénétration limite pour chaque raie laser est identifiée en superposant à la dispersion théorique des modes PP, la dispersion ' ω vs. q ' effectivement accessible expérimentalement pour la raie laser choisie, déduite de la loi de conservation du vecteur d'onde qui régit le processus de diffusion Raman (cf. tracés quasi-linéaires en pointillés en **Figures 2-8**), dans le cas limite d'une incidence normale ($\theta = 0^\circ$). Rappelons que tout accroissement de θ éloigne de Γ , quelle que soit la raie laser utilisée et/ou la composition du cristal mixte considéré. La valeur de q selon la raie laser utilisée est déterminée par les valeurs $n(\omega_i, x)$ et $n(\omega_s, x)$ représentant les indices de réfraction du cristal mixte de $Zn_{1-x}Be_xSe$ aux fréquences du faisceau laser incident (ω_i) et de la lumière diffusée (ω_s). Les lois de dispersion de l'indice de réfraction dans la gamme spectrale du visible où opère la diffusion Raman pour les deux cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$, mesurées sur site par ellipsométrie spectroscopiques, ajustées selon la loi de Cauchy, sont reportées dans le **Tableau 1-7**.

Les limites de pénétration le long de la dispersion en S du mode $PP^{int.}$ finalement obtenues pour $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ (cf. **Figure 2-8**) pour l'ensemble des raies lasers à notre disposition, à savoir non seulement pour les raies les mieux indiquées du proche-infrarouge (NIR, 785.0 nm), du rouge (R, 632.8 nm), comme discuté ci-dessus, mais aussi pour les raies les plus énergétiques et vraisemblablement les moins favorables du vert

(G, 514.5 nm) et du bleu (B, 488.0 nm), également considérés par soucis d'exhaustivité sont identifiés au moyen de symboles pleins. Les limites correspondantes pour le mode $PP^{min.}$ correspondent aux symboles évidés. Comme prévu, les raies laser les moins énergétiques pénètrent plus profondément dans la dispersion du mode $PP^{int.}$, jusqu'à couvrir 30% de la dispersion totale (en progressant vers Γ).

La question d'après est de savoir si une telle pénétration, somme toute modérée, suffit pour atteindre le régime de renforcement de type LO au-delà du régime d'effondrement de type TO, ou non ?

Pour une appréciation précise des choses, nous complétons l'aperçu théorique sur la dispersion phonon-polariton donné par **Figure 2-8** en lui ajoutant les formes de raies Raman de $SER(\omega, \theta = 0^\circ, x)$ correspondant aux limites identifiées ci-dessus (traits fins). Les calculs ont été effectués en utilisant une variante de l'**Eq. (1.44)** dans laquelle θ (pris égal à 0°) se substitue à (q, y) selon la correspondance univoque donnée par l'**Eq. (1.28)**. Les spectres Raman des modes TO natifs, à caractère purement mécanique i.e. TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} (en grisé) ainsi que les spectres des modes longitudinaux optiques associés LO_{Be-Se}^- et LO_{Be-Se}^+ (en pointillées) sont également montrés pour compléter la vue d'ensemble. Pour tous ces tracés, nous utilisons un amortissement phonon minimal $\gamma_p(x)$ de 1 cm^{-1} , pour plus de clarté.

Il ressort de ces simulations que les raies laser bleue et verte, i.e. les plus énergétiques, ne peuvent couvrir que le régime d'effondrement de type TO et à un stade relativement précoce pour $Zn_{0.67}Be_{0.53}Se$. En revanche l'excitation rouge couvre l'intégralité du régime d'effondrement jusqu'à l'extinction du mode $PP^{int.}$, pour les deux cristaux mixtes. Cependant, la raie rouge ne parvient pas à entrer franchement dans le régime de renforcement de type LO, et ce pour les deux cristaux mixtes considérés (comparer les intensités Raman théoriques des pics $PP^{int.}$ limites et des modes TO purement mécaniques TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} correspondants dans la **Figure 2-8**).

La seule excitation pleinement satisfaisante à cet égard est la raie du proche infrarouge (785.0 nm), qui émerge ainsi comme la raie laser la plus favorable en principe en vue d'étudier les règles de sélection Raman dans le régime de renforcement de type LO, pour les deux cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ considérés.

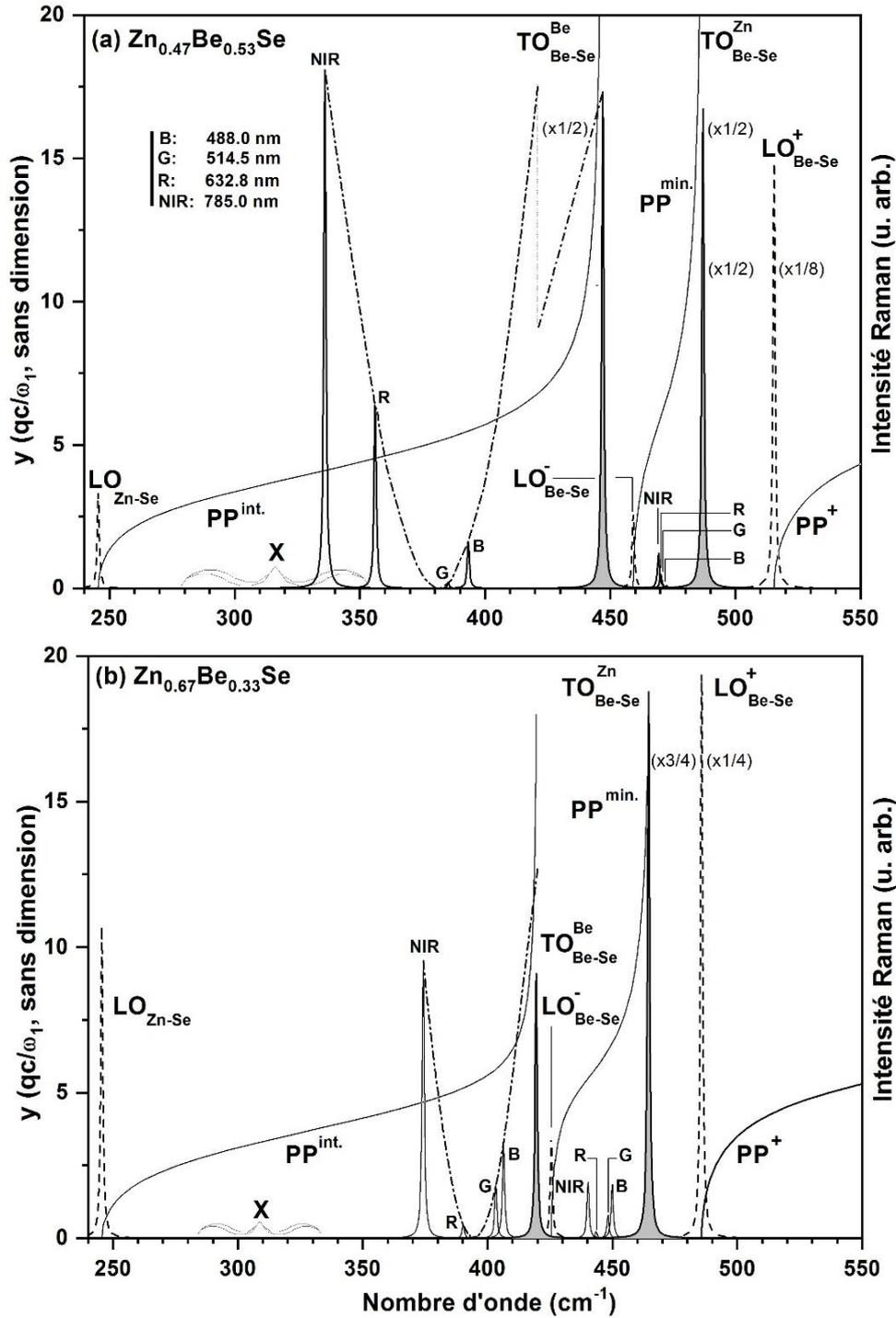


Figure 2-8 : Dispersions théoriques ω vs. y' de phonon-polaritons relatives aux cristaux mixtes (a) $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ et (b) $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$. Les spectres Raman accessibles expérimentalement par diffusion en avant parfaite ($\theta = 0^\circ$) en utilisant les raies laser bleue (B, 488.0 nm), verte (G, 514.5 nm), rouge (R, 632.8 nm) et proche-infrarouge (NIR, 785.0 nm), calculées via l'Eq. (1.44) en considérant un petit amortissement phonon (1 cm^{-1}), sont représentées (traits fins). Les spectres Raman des modes TO natifs à caractère purement mécanique (en grisé) et des modes LO (tracés hachurés) correspondants sont également représentés, pour référence. Les couples (ω, q) des modes PP^{int} (symboles pleins) et PP^+ (symboles évidés) accessibles expérimentalement dans chaque cas sont identifiés par coïncidence entre la dispersion PP théorique (tracés pleins) et la dispersion expérimentale ω vs. y' (lignes pointillées) dictée par la loi de conservation du vecteur d'ondes à l'Eq.(1.28).

Contrairement à nos attentes (en référence à la **Figure 2-8-a**), il n'a pas été possible en utilisant la raie laser à 785.0 nm d'observer le mode $PP^{int.}$ de $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ dans son régime de renforcement de type LO. Nous attribuons cela à la bande parasite X à $\sim 325\text{ cm}^{-1}$ qui s'étend jusqu'à 350 cm^{-1} , et de ce fait émerge en partie sur la plage spectrale qui correspond au début du régime de renforcement LO dans ce cristal mixte (voir la **Figure 2-8-a**). Notre vision actuelle des choses est que dès que le mode $PP^{int.}$ entre dans son régime de renforcement de type LO, il interfère destructivement avec la bande X et disparaît. Le cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ est plus attrayant que $Zn_{0.47}Be_{0.53}S$, de ce point de vue puisque sa bande X émerge à une fréquence inférieure ($\sim 300\text{ cm}^{-1}$, voir **Figure 2-8-b**) et, qu'en outre, le régime LO de son mode $PP^{int.}$ démarre à une fréquence plus élevée ($\sim 390\text{ cm}^{-1}$, voir la **Figure 2-8-b**). Cela élimine tout risque de décomposition du mode $PP^{int.}$ par interférence avec la bande X. De fait, le mode $PP^{int.}$ de $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ a pu être détecté avec succès dans son régime de renforcement avec la raie laser à 785.0 nm. Pour un angle de diffusion faible ($\theta \sim 0^\circ$), nous observons un mode $PP^{int.}$ bien résolu émergeant sous la forme d'un pic intense et de faible largeur à mi-hauteur à distance intermédiaire entre la bande X et les modes natifs purement mécaniques (TO_{Zn-Se} , TO_{Be-Se}^{Be} , TO_{Be-Se}^{Zn}).

Nous reportons en **Figure 2-9** les spectres Raman obtenus par diffusion Raman en avant au moyen des lasers rouge (632.8 nm) et proche-infrarouge (785.0 nm) pour différents angles de diffusion qui permettent de couvrir l'intégralité des régimes d'effondrement de type TO et de renforcement de type LO des cristaux mixtes $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ (a) et $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ (b, avec un focus sur la gamme spectrale Be-Se), respectivement. Les deux panneaux de la **Figure 2-9** pris ensemble offrent une vue 'panoramique' du comportement du mode phonon-polariton $PP^{int.}$ du cristal mixte ZnBeSe lorsque sa dispersion est parcourue de son régime TO asymptotique à caractère purement mécanique loin de Γ au plus proche voisinage de Γ , accessible expérimentalement en traversant le régime d'effondrement (a) pour entrer dans le régime de renforcement (b).

En particulier, il est remarquable que dans le régime de renforcement-LO relatif au cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ montré dans la **Figure 2-9-b**, le mode $PP^{int.}$ apparaisse à l'angle de diffusion θ le plus faible à une fréquence très sensiblement inférieure avec un écart considérable de $\sim 17\text{ cm}^{-1}$ par rapport à celle du mode $PP^{int.}$ théorique à $\theta = 0^\circ$ (marquée par une flèche verticale orientée le haut au bas de la **Figure 2-9-b**), et avec une largeur à mi-hauteur sensiblement plus faible approximativement réduite par un facteur trois par rapport à celle des

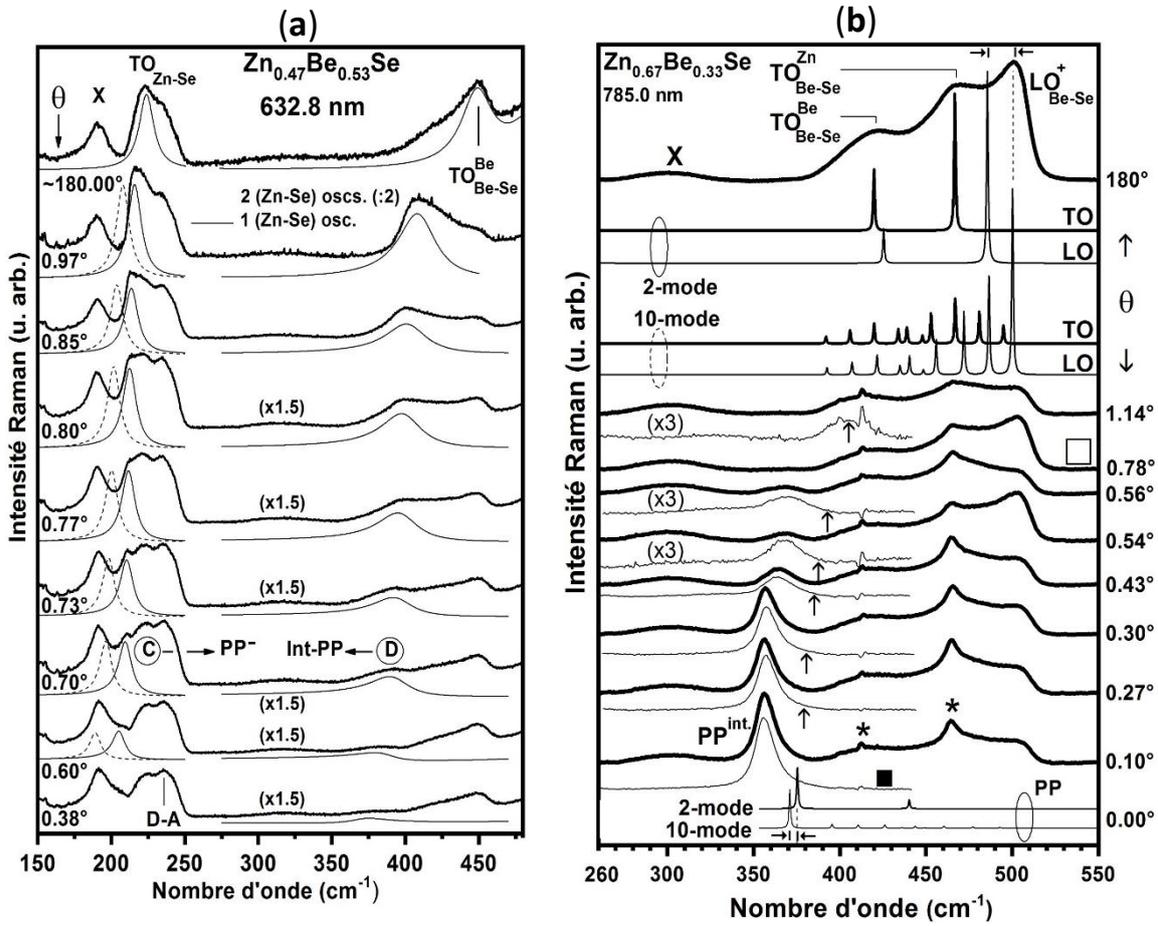


Figure 2-9: Spectres de diffusion Raman de type TO à caractère purement mécanique et à caractère phonon-polariton obtenus par rétrodiffusion (spectre en haut de chaque panneau) et par diffusion Raman en Avant avec les cristaux mixtes $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ pour différents angles de diffusion θ avec les raies laser à (a) 632.8 nm et (b) 785.0 nm. Dans chaque panneau l'angle de diffusion est estimé sur la base de la simulation du signal Raman PP^{int} . via la forme générique de la section efficace Raman donnée par l'équation (1.44). Dans le panneau (a) le signal Raman PP^- est simulé sur la base de l'angle de diffusion ainsi déterminé dans le cadre d'une description à un mode (tracé plein) ou à deux-mode (tracé pointillé) du mode TO_{Zn-Se} . Dans le panneau (b) il faut noter un décalage entre les fréquences expérimentales et théoriques des modes polaires LO et PP^{int} (cf. flèche verticale) si l'on adopte une description de base à deux modes TO à caractère purement mécanique pour la liaison Be-Se. Dans les deux cas le décalage est partiellement résorbé sur l'on confère une structure fine à chacun des deux modes en question (cf. double flèche horizontale – haut et bas). Les étoiles marquent des raies laser parasites.

modes TO purement mécaniques (TO_{Be-Se}^{Be} , TO_{Be-Se}^{Zn}) dont il procède (cf. courbe en gras au haut de la **Figure 2-9-b**).

En particulier, l'anomalie en fréquence est difficile à concevoir car, pour une excitation laser donnée, il n'existe aucun moyen expérimental pour réduire davantage la valeur de q , et donc la fréquence du mode PP^{int} . une fois que l'angle de diffusion minimal $\theta = 0^\circ$ a été atteint. Une autre caractéristique déconcertante est que les anomalies susmentionnées relatifs à la fréquence et à la largeur à mi-hauteur du mode PP^{int} . dans son régime de renforcement-LO sont absentes dans le régime d'effondrement, comme discuté ci-dessous. À noter que l'amincissement observé par le mode PP^{int} . dans son régime de renforcement-LO avec ZnBeSe

n'est pas fortuit car il est également observé avec le cristal mixte $ZnSe_{0.67}S_{0.33}$ avec la raie 785 nm du proche infrarouge (cf. **Figure 2-7-a**) mais sans décalage significatif cette fois entre les fréquences théoriques et expérimentales.

II.2.3.2.c Etude comparative de la transition effondrement \leftrightarrow renforcement du mode $PP^{int.}$ lié à la liaison courte dans $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$

Pour un aperçu direct de la façon dont les anomalies mentionnées ci-dessus, relatives à la fréquence et à la largeur à mi-hauteur du mode $PP^{int.}$ se développent dans le régime de renforcement LO au fur et à mesure que l'angle de diffusion θ , et donc q , diminuent, nous reportons dans la **Figure 2-10**, les lois de dépendance en fonction de la fréquence (ω , axe des abscisses) de la largeur à mi-hauteur (FWHM-full width at half maximum, triangles) et de l'intensité de Raman (I_R , intégrée sur l'aire du pic, cercles), pour chacun des modes $PP^{int.}$ détectés avec les cristaux mixtes $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ (a), $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ (b) et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ (c). Ces paramètres ont été mesurés à partir de modélisations soignées des modes $PP^{int.}$ apparentes dans les **Figure 2-9** et **2-6**, respectivement.

Dans chaque cas les pics $PP^{int.}$ ont été modélisés après soustraction du signal parasite de rétrodiffusion (en référence au spectre correspondant à l'extinction complète du mode $PP^{int.}$ marqué par un carré évidé dans la **Figure 2-9-b**) à partir des données Raman brutes (tracés épais). Dans la **Figure 2-10**, les paramètres FWHM et I_R ont été normalisés à l'unité en utilisant comme références les valeurs des modes TO purement mécaniques TO_{Be-Se}^{Be} pour $Zn_{1-x}Be_xSe$ à $x=0.33$ et 0.53 et TO_{Zn-S}^S pour $ZnS_{32}Se_{68}$ observés dans la géométrie classique de rétrodiffusion. Les données expérimentales sont entachées d'une barre d'erreur représentant l'incertitude associée lors de l'extraction de ces données à partir de chaque mode $PP^{int.}$. Les intensités Raman théoriques des modes $PP^{int.}$ ont été obtenues en calculant les raies Raman PP aux angles θ pertinents avec un amortissement phonon suffisamment petit pour produire des modes $PP^{int.}$ et PP^+ bien séparés, les autres paramètres d'entrée étant par ailleurs maintenus constants. Lorsque θ diminue, la tendance théorique apparente en **Figure 2-8** pour $Zn_{1-x}Be_xSe$ et en **Figure 2-5** pour $ZnSe_{1-x}S_x$ correspond à un effondrement dramatique du mode $PP^{int.}$ jusqu'à son extinction quasi-totale, relayé par un renforcement à l'approche de l'incidence quasi-normale ($\theta \sim 0^\circ$).

Dans le cas du cristal mixte $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ (cf. **Figure 2-10-c**), les fréquences expérimentales surestiment les valeurs théoriques dans le régime d'effondrement, la différence étant de 10 à 20% généralement. Cela est attribué à une incapacité intrinsèque de notre approche théorique à tenir compte des asymétries observées expérimentalement pour les modes Raman PP. En revanche dans le régime de renforcement, il y'a un accord quasi-parfait entre la théorie et l'expérience.

Dans le cas des cristaux mixtes $Zn_{0.67}Be_{33}Se$ (cf. **Figure 2-9-a**) et $Zn_{0.47}Be_{53}Se$ (cf. **Figure 2-9-b**) les lois théoriques I_R vs. ω' du mode $PP^{int.}$ calculées sur la base de la description nominale à deux modes TO natifs à caractère purement mécanique (TO_{Be-Se}^{Be} , TO_{Be-Se}^{Zn}) pour la liaison Be-Se sont ajoutées (tracés pleins) pour comparaison, jusqu'à la limite inférieure en ω ($\theta = 0^\circ$) accessible avec la raie laser utilisée (785.0 nm pour $Zn_{0.67}Be_{33}Se$ et 632.8 nm pour $Zn_{0.47}Be_{53}Se$). En principe, pour chaque donnée expérimentale reportée (I_R , ω), l'angle de diffusion θ peut être déduit soit de la fréquence Raman (ω) soit de l'intensité Raman (I_R), ou, idéalement, conjointement à partir des deux. Cela est réalisé en pratique via l'**Eq. (1.44)** après substitution de (q, y) par θ selon la correspondance indiquée par l'**Eq. (1.28)**, et en ajustant θ jusqu'à un accord optimal entre les signaux expérimentaux et théoriques $PP^{int.}$ pour le marqueur considéré (en référence à I_R ou/et ω).

Pour ce qui concerne $Zn_{67}Be_{33}Se$, ' ω' ' n'est manifestement pas un marqueur fiable, en cela que sur la **Figure 2-10-b**, la plupart des fréquences Raman mesurées se trouvent massivement décalées par rapport au domaine de fréquence accessible en théorie, le décalage allant jusqu'à $\sim 17 \text{ cm}^{-1}$. En conséquence les valeurs θ reportées sur la **Figure 2-9-b** ont été obtenues à partir de l'intensité Raman seule. Il est remarquable de constater que le décalage massif vers les basses fréquences s'accompagne d'une réduction significative du paramètre FWHM par rapport aux modes TO purement mécaniques, par un facteur trois aux angles de diffusion les plus faibles. En fait le seul pic $PP^{int.}$ conforme à la prédiction théorique I_R vs. ω' est le premier de la série pris au plus grand angle de diffusion en avant ($\theta \sim 1^\circ$). Fait intéressant, ses valeurs I_R vs. ω' indiquent que le mode $PP^{int.}$ en question tombe en limite du régime d'effondrement, proche de l'extinction (le minimum de la courbe théorique I_R vs. ω') et de l'entrée dans le régime de renforcement. Ce pic $PP^{int.}$ est également intéressant en cela que sa largeur à mi-hauteur (FWHM) est sensiblement identique à celle des modes natifs TO à caractère purement mécanique TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} , la différence n'excédant pas dix pour cent ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$). Dans l'ensemble, de telles données suggèrent que les anomalies de fréquence et de largeur à mi-hauteur observées avec tous les autres modes $PP^{int.}$ de la série, correspondant

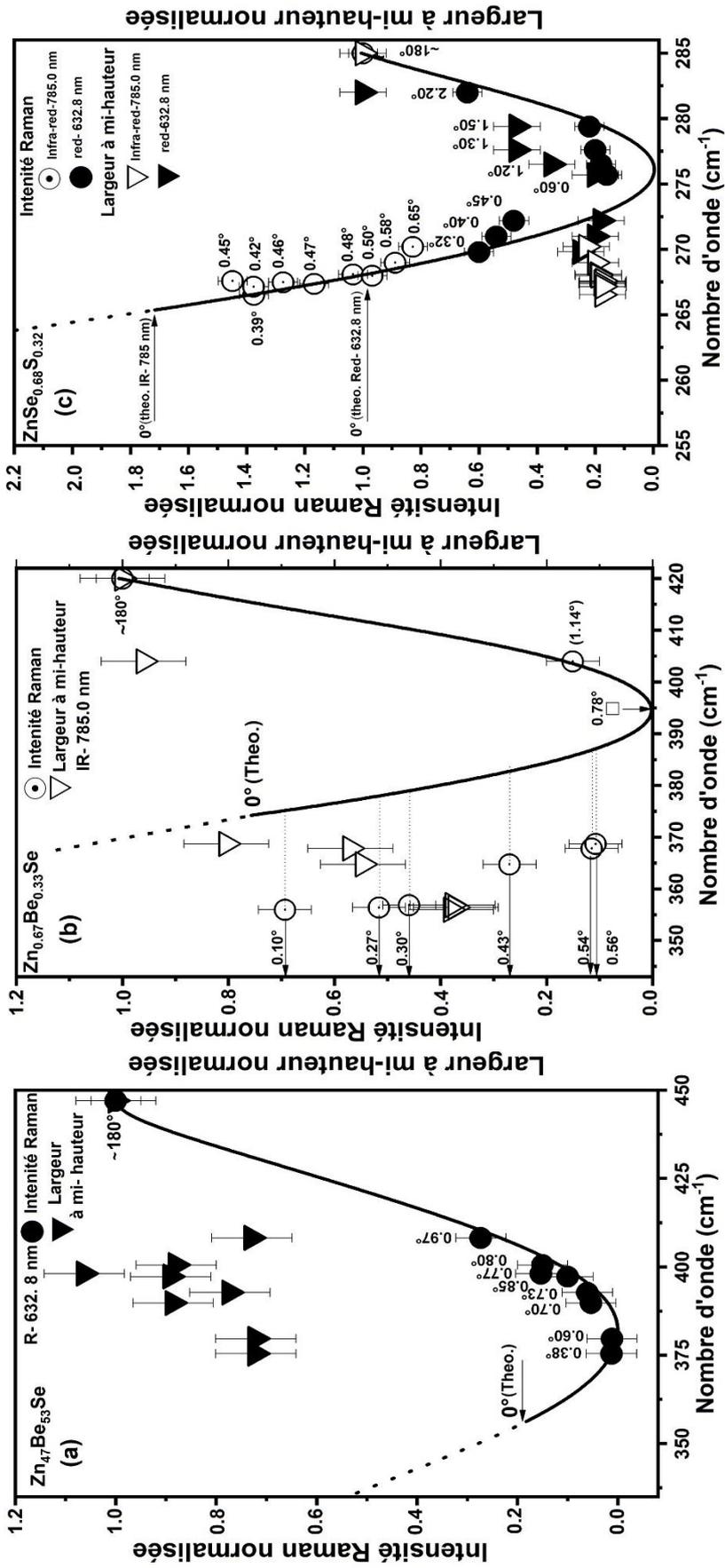


Figure 2-10 : Courbes de dépendance en fréquence (ω) de la largeur à mi-hauteur (FWHM, triangles) et de l'intensité Raman (IR, cercles) du mode PP^{ini} des cristaux mixtes $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ (a), $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ (b) et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ (c) avec les raies laser rouge (632.8 nm), proche-infrarouge (785.0 nm) et conjointement avec ces deux raies laser, respectivement. Dans chaque cas la courbe théorique ' I_R vs. ω ' obtenue sur la base d'une description à deux modes du signal TO-mécanique natif de la liaison courte (Be-Se, Zn-S) est ajoutée (tracé plein), pour comparaison. Les barres d'erreur sont relatives aux déviations observées selon que la fréquence et la largeur à mi-hauteur des pics expérimentaux sont extraits par ajustement via une fonction Lorentzienne ou Gaussienne

à des angles de diffusion plus petits, et tombent donc dans le régime de renforcement, sont absentes dans le régime d'effondrement. Cependant, un seul pic $PP^{int.}$ du cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, situé au plus proche voisinage de l'extinction, n'est pas suffisant pour formuler une loi de comportement applicable à l'ensemble du régime d'effondrement.

Pour un aperçu fiable dans le régime d'effondrement, nous nous tournons vers le cristal mixte $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$, avec la série de spectres prise dans le rouge (632.8 nm) montrée en **Figure 2-9**. Les spectres Raman théoriques relatifs au mode $PP^{int.}$ calculés par l'**Eq. (1.44)** sur la base des modes TO purement mécaniques TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} reproduisent assez bien les caractéristiques expérimentales du mode $PP^{int.}$ à n'importe quel angle de diffusion, pour ce qui concerne à la fois la fréquence Raman (ω) et l'intensité Raman (I_R). Dans l'ensemble, la largeur à mi-hauteur (FWHM) du mode $PP^{int.}$ reste sensiblement identique à celle des modes TO natifs à caractère purement mécanique, et cela à travers tout le régime d'effondrement. La largeur à mi-hauteur commence à chuter dès lors que le régime de renforcement est entamé. Cela est particulièrement clair avec le cristal mixte $ZnS_{32}Se_{68}$, dont le mode $PP^{int.}$ fait lien entre les régimes d'effondrement et de renforcement (cf. **Figure 2-10-c**).

En résumé, les données Raman disponibles pour le mode $PP^{int.}$ indiquent que l'anomalie de décalage en fréquence n'existe que pour le cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ étudié dans son régime de renforcement, tandis que l'anomalie de largeur à mi-hauteur est avérée pour les deux cristaux mixtes $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ au passage du régime d'effondrement vers le régime de renforcement.

Il est remarquable que les anomalies de fréquence et de largeur à mi-hauteur observées dans la symétrie transversale avec les modes $PP^{int.}$ de $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ et $ZnS_{32}Se_{68}$ (uniquement avec la largeur à mi-hauteur dans ce dernier cas) au passage dans le régime de renforcement fassent "écho" à celles de même nature observées en symétrie longitudinale avec le mode LO_{Be-Se}^+ du cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ en **Figure 2-9-b** (se référer aux flèches doubles indiquant un décalage en fréquence entre le mode prédit sur la base d'une description à deux sous-modes Be-Se et le pic expérimental). La même anomalie concernant le positionnement du mode LO_{Be-Se}^+ est simultanément apparente avec $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ et $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ dans la **Figure 2-17** (cf. les doubles flèches qui montrent le décalage entre le signal LO théorique en pontillés et le signal expérimental en gras). Cela ne peut pas être simplement fortuit, et pointe vers une cause commune.

À noter cette différence remarquable entre modes PP et LO que le décalage expérience-théorie est positif pour le mode LO_{Be-Se}^+ , et négatif pour le mode $PP^{int.}$. Ces anomalies en

fréquence et à largeur à mi-hauteur du signal LO_{Be-Se}^+ de $Zn_{1-x}Be_xSe$ ont été étudiées en détail il y a une décennie (**Pagès et al., 2004**). Elles ont été attribuées à l'existence d'une structure fine discrète (et non pas continue) sous-jacente chaque mode du doublet TO purement mécanique $TO_{Be-Se}^{Be} - TO_{Be-Se}^{Zn}$. La structure fine en question résulte de fluctuations locales de composition inhérentes à un cristal mixte, elles-mêmes conduisant à de légères variations des fréquences de vibration Be-Se d'un endroit à l'autre du cristal mixte. Un apport indépendant provient d'un calcul *ab initio* récent de la densité phonon projeté à Γ , qui est comparable au spectre Raman TO à caractère purement mécanique, relatifs aux atomes Be d'une grande supercellule désordonnée de type $Zn_{64}Be_{32}Se_{96}$ (32% Be). La signature spectrale en question est reportée en **Figure 2-13-b**. Elle démontre un caractère multimode s'étalant sur une plage spectrale considérable de l'ordre 100 cm^{-1} . En revanche le signal correspondant relatifs aux atomes Zn de la même supercellule [non montré, cf. **Figure 4** de **Rao et al. (2014)**] est quasi monomode et s'établit sur moins de 10 cm^{-1} . En raison de leur caractère purement mécanique, les sous-oscillateurs TO individuels de la structure fine du signal Be-Se ne se couplent guère et contribuent ainsi sur un pied d'égalité au signal global. C'est la raison pour laquelle les deux modes Raman principaux TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} détectés dans la géométrie classique de rétrodiffusion sont si larges ($\gamma_p \sim 37 \text{ cm}^{-1}$). La situation change en symétrie LO. Cela est dû au fait que les sous-oscillateurs de la structure fine se couplent par l'intermédiaire du champ électrique longitudinal macroscopique \vec{E}_L (non dispersif cf. **chapitre I**) qu'ils transportent.

De manière générale, l'effet du couplage via \vec{E}_L est de canaliser la force d'oscillateur Be-Se répartie entre les différents sous-oscillateurs de la structure fine vers un mode LO unique 'géant', qui se retrouve déplacé vers les hautes fréquences par rapport à la série des sous-modes LO pris individuellement (non couplés). Ce mode 'géant' est accompagné de modes LO résiduels, quasi-privés de force d'oscillateurs, et de ce fait repoussés sous-forme de modes mineurs au voisinage des modes TO natifs purement mécaniques dont ils procèdent. En outre, comme le mode LO "géant" se voit idéalement réduit à un oscillateur unique, il est plus étroit (en référence à sa largeur à mi-hauteur, FWHM) que chacun des modes TO mécaniques TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} , qui présentent tous deux une structure fine (comparez les largeurs à mi-hauteur des modes TO mécaniques et LO de type Be-Se en **Figures 2-9-b**).

En principe, la description ci-dessus pour le mode LO_{Be-Se}^+ en symétrie longitudinale se transpose telle quelle au mode $PP^{int.}$ en symétrie transverse, lui aussi équipé d'un champ électrique macroscopique, mais quant à lui aussi dépendant de q cependant dénoté $\vec{E}_T(q)$. Une différence remarquable est néanmoins que le couplage via $\vec{E}_T(q)$ tend à canaliser la force

d'oscillateur vers les basses fréquences, et non vers les hautes fréquences comme le couplage via \vec{E}_L . À titre d'exemple nous reportons en **Figure 2-11** une étude comparative théorique entre les couplages via \vec{E}_L et $\vec{E}_T(q)$ qui se produisent entre les deux sous-modes d'un doublet TO-mécanique de type percolation pour la liaison Zn-Se au sein du cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$. Considérer un couplage pour la liaison longue Zn-Se plutôt que la liaison courte Zn-S est intéressant, car le couplage entre les sous-modes PP peut se développer sans entrave vers les basses fréquences du fait de l'absence de vibrations mécaniques à cette limite. Par ailleurs cette description n'est pas dénuée de sens comme nous le verrons ci-après.

Nous avons envisagé plusieurs valeurs tests de l'écart en fréquence entre les deux sous-modes TO-purement mécaniques dans le régime- q_∞ , dont les deux sous-modes PP procèdent, étant bien clair qu'en réalité $\Delta_{\text{Zn-se}} \sim 0 \text{ cm}^{-1}$. Les formes de raies Raman calculées pour différentes valeurs de $\Delta_{\text{Zn-se}}$ à une valeur de θ (ou y) donnée dans le régime de fort couplage PP sont reportées en **Figure 2-11**-côté gauche, avec les formes de raies Raman LO correspondantes -côté droit, étant bien clair que celles-ci demeurent indépendantes de (θ, y) .

Il ressort que le couplage des sous-modes PP de type Zn-Se via $\vec{E}_T(q)$ produit un transfert massif de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se vers un mode PP unique géant. Au départ, i.e. dans le régime- q_∞ , la force d'oscillateur se trouvait équitablement répartie entre les deux sous-modes Zn-Se. Cela rappelle fortement le couplage entre modes LO voisins via leur champ macroscopique longitudinal commun \vec{E}_L , quant à lui indépendant de \vec{q} . Une différence essentielle cependant, non suspectée avant ce travail, est que la force d'oscillateur est transférée vers les basses fréquences dans le cas des modes PP (symétrie TO), alors qu'elle est transférée vers les hautes fréquences en symétrie LO.

À priori, les mêmes comportements LO et PP sont attendus pour les liaisons courtes Be-Se et Zn-S des cristaux mixtes ZnBeSe et ZnSeS , qui vibrent à haute fréquence. Pourtant si l'on s'en tient à ZnBeSe dans un premier temps et que l'on se reporte à la **Figure 2-10**, il est remarquable qu'à la fois la réduction de largeur à mi-hauteur et le décalage basse fréquence du mode expérimental par rapport à la position théorique ne sont observés pour le mode $PP^{int.}$ que dans son régime de renforcement et pas dans le régime d'effondrement.

En particulier, dans ce dernier régime, la largeur à mi-hauteur FWHM du mode $PP^{int.}$ reste identique à celle de ses modes d'origine à caractère purement mécanique $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ et $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$. Cela est révélateur de notre point de vue d'une absence de transfert de force d'oscillateurs dans ce régime. Pourtant, il existe bien une structure fine derrière les modes TO

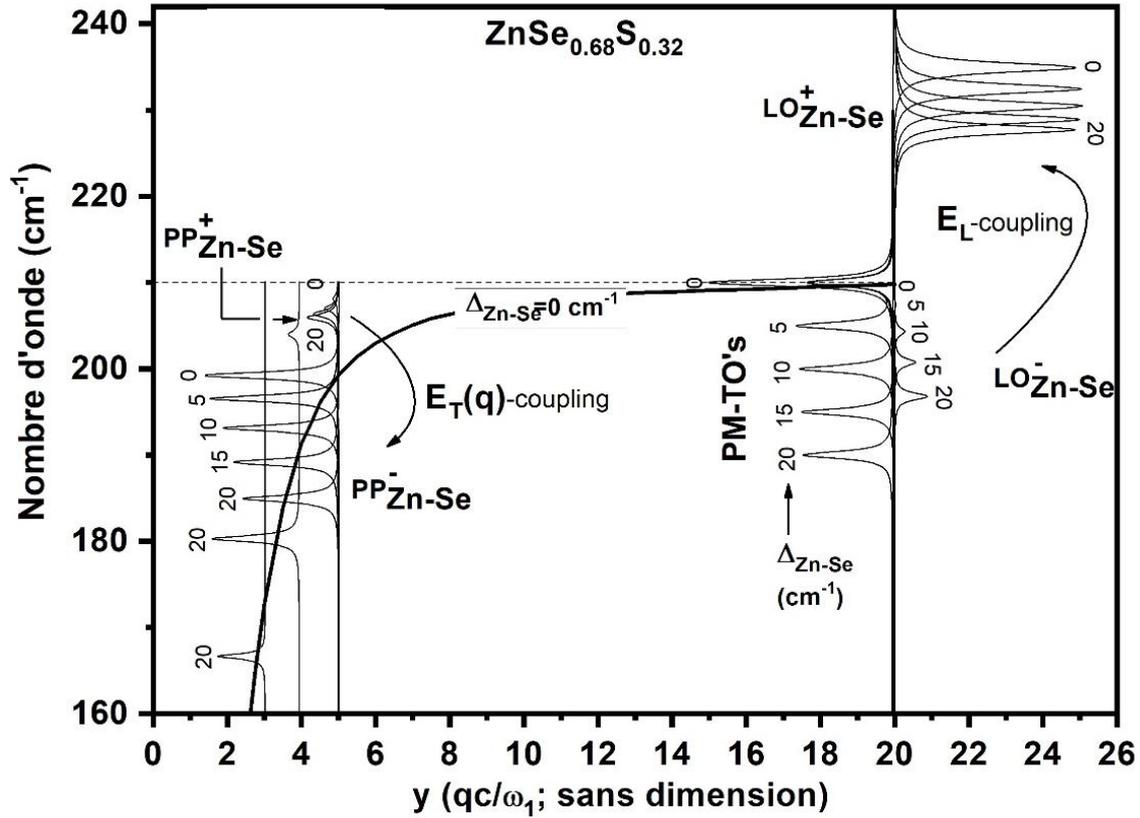


Figure 2-11: Spectres Raman théoriques de modes phonon-polaritons (panneau bas-gauche) dans leur dépendance à $(q, y=qc/\omega_1=3,4,5, 20)$ et de modes LO (panneau haut-droit) relatifs au cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ dans la gamme spectrale Zn-Se pour différents écartements du doublet de percolation TO-mécanique de type Zn-Se, variable de 20 cm^{-1} à 0 cm^{-1} (cas réel) par pas de 5 cm^{-1} . L'amortissement phonon est pris faible, i.e. 1 cm^{-1} , pour une meilleure résolution des modes. Les deux séries de courbes (phonon-polaritons et LO) indiquent des transferts de force d'oscillateur (Zn-Se, initialement partagée équitablement entre les deux sous-modes Zn-Se dans le régime TO-mécanique) opposés dans le cas des couplages via $\vec{E}_T(q)$ (mode phonon-polariton) et via \vec{E}_L (mode LO), i.e. vers les basses fréquences et vers les hautes fréquences, respectivement.

à caractère purement mécanique $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ et $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$, comme en témoigne les anomalies en fréquence et largeur à mi-hauteur observée pour le mode $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^+$. Nous sommes ainsi amenés à conclure que le couplage $\vec{E}_T(q)$ dépend de la valeur de \vec{q} . D'une certaine manière, cela est conforme à l'intuition puisque \vec{E}_T , le vecteur de couplage, dépend lui-même de \vec{q} (Contrairement à \vec{E}_L). Ainsi, le couplage serait fort/effectif dans le régime de renforcement et faible/inopérant dans le régime d'effondrement. Un couplage faible dans le régime d'effondrement n'est pas surprenant car dans ce régime $\vec{E}_T(q)$ est en 'phase de construction' et sa valeur s'écarte progressivement de zéro (en référence aux modes TO à caractère purement mécanique loin de Γ). Il reste à expliquer pourquoi le couplage via $\vec{E}_T(q)$ devient effectif précisément à l'entrée dans le régime de renforcement. Une tentative d'explication qualitative,

sera donnée dans le dernier chapitre de ce mémoire, à l'occasion de l'étude des phonon-polaritons du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$.

Nous devons admettre que nous n'avons aucun moyen d'inférer ni le nombre ni les fréquences des sous-oscillateurs constituant la structure fine présumée des deux modes TO à caractère purement mécanique (TO_{Be-Se}^{Be} , TO_{Be-Se}^{Zn}) de la liaison Be-Se du cristal mixte ZnBeSe. La distribution de la force d'oscillateur Be-Se entre les sous-modes constitutifs de la structure fine n'est pas non plus accessible. Pour un premier aperçu quantitatif, nous substituons artificiellement à la description bimodale apparente (TO_{Be-Se}^{Be} , TO_{Be-Se}^{Zn}) du signal TO à caractère purement mécanique de la liaison Be-Se du cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, une description multimode équivalente limitée arbitrairement à dix sous-oscillateurs (cf. **Figure 2-9-b**, tracé gras), dans laquelle la force d'oscillateur portée par chaque sous-mode du doublet se trouve distribuée parmi cinq sous-oscillateurs arbitrairement espacés de $\sim 14 \text{ cm}^{-1}$, avec 32% de la force d'oscillateur attribuée à l'oscillateur central, 22% à chacun de ses oscillateurs connexes et enfin 12% à chacun des deux oscillateurs périphériques restants. Un amortissement phonon minimal (1 cm^{-1}) est considéré, pour plus de clarté. Les deux-oscillateur TO-mécaniques principaux (tracés gras, haut) et les dix sous-oscillateurs TO-mécanique de la structure fine (tracés gras haut, haut) qui sous-tendent les modes Raman théoriques PP^{int} (tracés fins, bas) et LO (tracés fins, haut) de $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, calculés via l'**Eq. (1.44)** à la valeur de q correspondant à l'incidence normale ($\theta = 0^\circ$), pour la raie laser 785.0 nm dans l'approximation $q \gg \frac{\omega}{c}$ et strictement à $q = 0$ (cf. la dégénérescence TO–LO à Γ), respectivement, sont montrés dans la **Figure 2-9-b**.

Comme prévu, la description à dix sous-oscillateurs conduit à l'émergence de pics LO^+ et PP^{int} . respectivement décalés vers les hautes et basses fréquences par rapport aux modes correspondants dans la description de base à deux oscillateurs (cf. double-flèches en **Figure 2-9-b**). En bref, les anomalies observées au niveau de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des modes polaires (c'est-à-dire équipé d'un champ électrique macroscopique \vec{E}) LO_{Be-Se}^+ et du mode PP^{int} . de $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ trouvent une explication naturelle en supposant que les modes natifs TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} à caractère purement mécanique sont finement structurés en raison du désordre d'alliage. Le couplage via le champ électrique macroscopique entre les sous-modes individuels de la structure fine donne lieu à un transfert de force d'oscillateur intra-mode, en plus du transfert de force d'oscillateur inter-mode ($TO_{Be-Se}^{Be} \rightarrow TO_{Be-Se}^{Zn}$). Le couplage intra-mode accentue les décalages vers les basses (PP^{int} .)

et hautes (LO_{Be-Se}^+) fréquences par rapport aux modes natifs à caractère purement mécanique TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} dus au couplage inter-mode.

Techniquement, nous ne voyons pas moyen d'explorer l'effet d'un faible couplage \vec{E} entre les sous-oscillateurs individuels, en référence au mode $PP^{int.}$ dans son régime d'effondrement. Dans nos simulations, le couplage \vec{E} est soit présent (à travers la force coulombienne dans l'équation ionique du mouvement), si l'on s'intéresse aux modes LO^+ et $PP^{int.}$, soit absent si l'on s'intéresse aux modes TO à caractère purement mécanique (l'interaction coulombienne étant alors omise dans l'équation du mouvement), sans autre modulation possible de \vec{E} .

Dans ce qui suit, nous discutons dans quelle mesure les anomalies de fréquence et de largeur à mi-hauteur des modes LO^+ et $PP^{int.}$ (dans le régime de renforcement) liés à la liaison courte Be-Se de $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ ressemblent et /ou diffèrent de celles observées pour les mêmes modes relatifs à la liaison courte Zn-S de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. Les fractions de liaisons courtes (Be-Se ou Zn-S) sont presque identiques dans les deux cristaux mixtes, de sorte que les effets de composition sont éliminés de la discussion.

Il est intéressant de noter dans la **Figure 2-10** que le mode $PP^{int.}$ du cristal mixte $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ présente effectivement une réduction significative de sa largeur à mi-hauteur (FWHM) au passage dans son régime de renforcement, comme observé plutôt avec $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$. Cependant, il n'y a pas de décalage entre la fréquence expérimentale du mode $PP^{int.}$ et la prédiction théorique dans le cas de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, contrairement à $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$. La comparaison entre $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ peut être étendue à la symétrie longitudinale avec le mode LO^+ . Comme le montre la **Figure 2-12**, le pic Raman du mode LO^+ de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ est très sensiblement plus étroit que chacun des modes TO à caractères purement mécaniques TO_{Zn-S}^S et TO_{Zn-S}^{Se} dont il procède. Cela indique que le mode LO_{Zn-S}^+ est bien sujet à l'anomalie concernant la largeur à mi-hauteur, comme son pendant $PP^{int.}$ (dans le régime de renforcement). En ce qui concerne l'anomalie de fréquence, il est difficile de décider car il n'est pas encore clair quelle quantité de force d'oscillateur doit être considérée pour ZnS pur lorsque l'on traite du cristal mixte $ZnSe_{1-x}S_x$, comme il ressort de l'étude minutieuse de ce cristal mixte par réflectivité infrarouge réalisée par (Vinogradov et al., 2006). Il nous faut seulement constater que les fréquences théoriques des modes LO relatifs aux liaisons Zn-Se et Zn-S dans la description nominale à 3-modes [TO_{Zn-Se} , TO_{Zn-S}^S , TO_{Zn-S}^{Se}] TO à caractère purement mécanique (cf. tracés fins en **Figure 2-12** simples) en utilisant les forces d'oscillateurs nominales pour les composés ZnSe (2.92) et ZnS (3.00) correspondent aux

valeurs expérimentales – à condition que les modes LO de Zn-Se et Zn-S soient découplés. Lors du calcul du spectre Raman LO associé à une liaison donnée via l'Eq. (1.39), le découplage est réalisé techniquement en supprimant les oscillateurs relatifs à l'autre liaison (cf. tracés en traits pointillés et hachurés en **Figure 2-12**) dans l'expression de la fonction diélectrique du cristal mixte, toutes choses restant inchangées par ailleurs. Une justification possible pour le découplage entre les signaux LO issus des liaisons Zn-Se et Zn-S est un ancrage du signal Zn-Se par une interférence de type Fano avec un continuum acoustique à deux phonons, comme en témoigne l'antirésonance caractéristique à $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ (marqué par un astérisque en **Figure 2-12**).

En résumé, les modes LO^+ et $PP^{int.}$ de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ se comporte de la même manière vis-à-vis de l'anomalie en largeur à mi-hauteur (qu'ils montrent tous les deux) et de l'anomalie en fréquence (qui leur fait défaut à tous les deux). Au contraire dans le cas de $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, les deux anomalies sont apparentes pour les deux modes LO^+ et $PP^{int.}$. Une question intéressante dès lors est de savoir à quoi tient la manifestation conjointe des anomalies en largeur à mi-hauteur et en fréquence des modes LO^+ et $PP^{int.}$ dans le cas de ZnBeSe, alors que seule l'anomalie en largeur à mi-hauteur se manifeste pour ces deux modes dans le cas de ZnSeS.

Selon nous, cette différence de comportement entre ZnSeS et ZnBeSe tient à une différence entre les structures fines des modes TO mécaniques natifs, dans les deux cristaux mixtes. $Zn_{1-x}Be_xSe$ présente un contraste exceptionnellement important entre les longueurs de ses deux liaisons, soit environ le double de celui existant dans $ZnSe_{1-x}S_x$ ($\sim 9\%$ contre $\sim 4,5\%$). On peut donc s'attendre à des variations plus importantes dans les distorsions locales des liaisons Be-Se de $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ que celles qui se produisent pour Zn-S dans $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, avec impact concomitant sur la structure fine du doublet TO purement mécanique étendue pour la liaison Be-Se et au contraire relativement étroite pour la liaison Zn-S.

En fait, l'absence de l'anomalie en fréquence suggère une structure fine quasi continue pour $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. Dans ce cas, mon équipe d'accueil avait montré dans des travaux passés relatifs au mode LO_{Be-Se}^+ de $Zn_{1-x}Be_xSe$ (**Pagès et al., 2004**) que seule l'anomalie concernant la largeur à mi-hauteur se produit, et non pas celle en fréquence, en cohérence avec les observations expérimentales relatives à $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. Ainsi l'existence/absence de l'anomalie en fréquence pour les modes polaires LO^+ et $PP^{int.}$ de $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ tiendrait due au caractère discret/continu de la structure fine sous-jacentes aux modes TO natifs à caractère purement mécaniques induite par le désordre d'alliage. En revanche, la réduction de

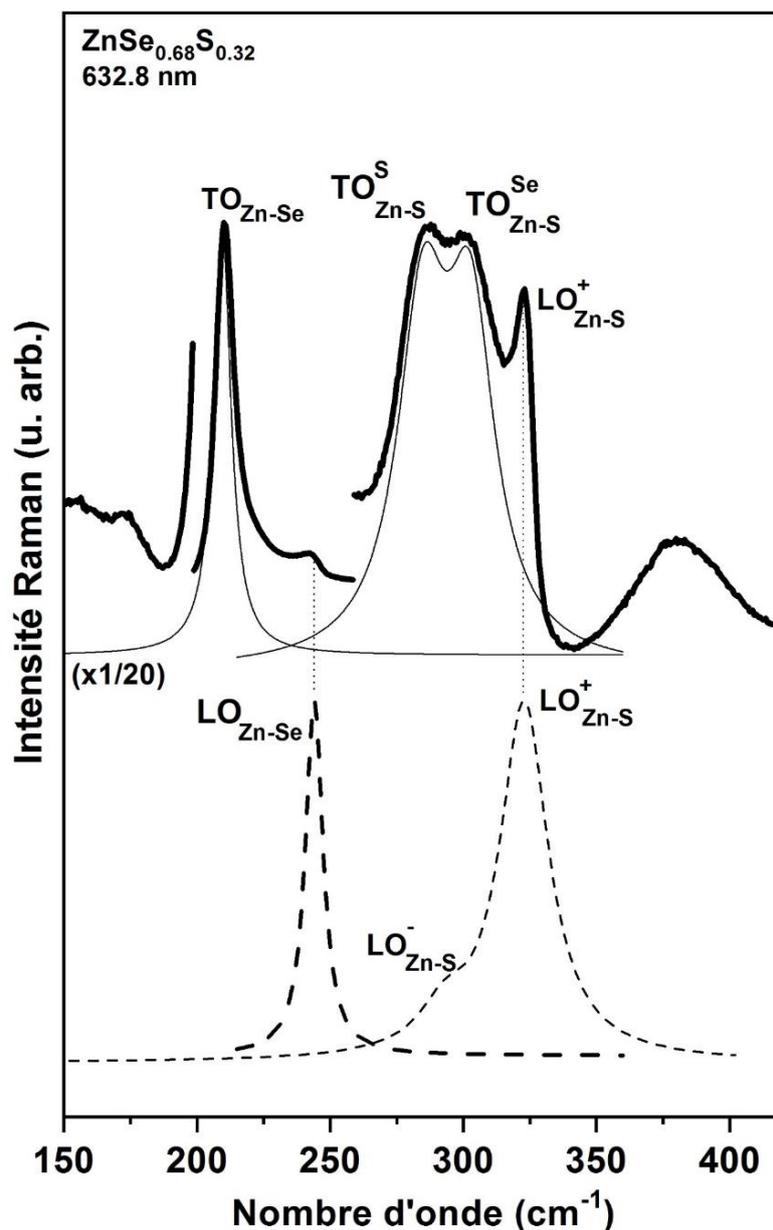


Figure 2-12 : Spectres Raman expérimentaux du cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ (tracés épais) obtenus en rétrodiffusion avec la raie laser rouge (632.8 nm). Les spectres Raman théoriques correspondants de type TO-mécanique (traits pleins) et LO (traits pointillés) calculés via la forme générique de la section efficace Raman donnée dans l'équation (1.44) en supposant un découplage entre les signaux Zn-Se et Zn-S sont également montrés. L'astérisque marque une antirésonance caractéristique de type Fano impliquant le signal Zn-Se, qui peut être à l'origine du découplage évoqué (voir texte).

largeur à mi-hauteur (FWHM) des modes polaires ($\vec{E} \neq \vec{0}$) par rapport aux modes mécaniques ($\vec{E} = \vec{0}$) se produit dans tous les cas, que la structure fine soit discrète ou continue. Pour vérifier cette hypothèse, **A. Postnikov** a réalisé un calcul *ab initio* de la densité d'états à un phonon projetée au centre de la zone de Brillouin dans des supercellules de grandes tailles (192 atomes)

$Zn_{64}Be_{32}Se_{96}$ et $Zn_{96}S_{32}Se_{64}$ à même fractions de liaisons courtes (Be-Se, Zn-S), correspondant à des simulations Be \leftrightarrow Zn et S \leftrightarrow Se aléatoires. Pour chaque cristal mixte, le calcul a été répété avec deux supercellules différentes. Les tendances observées sont reproductibles pour chaque cristal mixte si bien que la taille de supercellule retenue semble suffisante pour refléter la statistique aléatoire de la substitution atomique. Les calculs *ab initio* ont été réalisées avec le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms, <http://WWW.icmab.es/siesta/>). À noter que dans sa version actuelle le code SIESTA n'est pas en mesure de gérer les champs électriques macroscopiques des modes polaires (LO et PP), si bien que le calcul a porté exclusivement sur la densité d'états à un phonon projetée à Γ , assimilable au spectre Raman des modes TO à caractère mécanique en première approximation.

Les densités d'états *ab initio* en question relatives aux atomes Be et S des supercellules $Zn_{64}Be_{32}Se_{96}$ (a) et $Zn_{96}S_{32}Se_{64}$ (b) sont reportées dans la **Figure 2-13**. Il est remarquable que la densité d'états relative à S est nettement plus compacte et resserré que celle relative à Be. Les plages spectrales correspondantes couvrent $\sim 40\text{ cm}^{-1}$ et 80 cm^{-1} , respectivement, et sont dans un rapport 1:2. Ce résultat est conforme à notre attente, et valide donc l'explication proposée

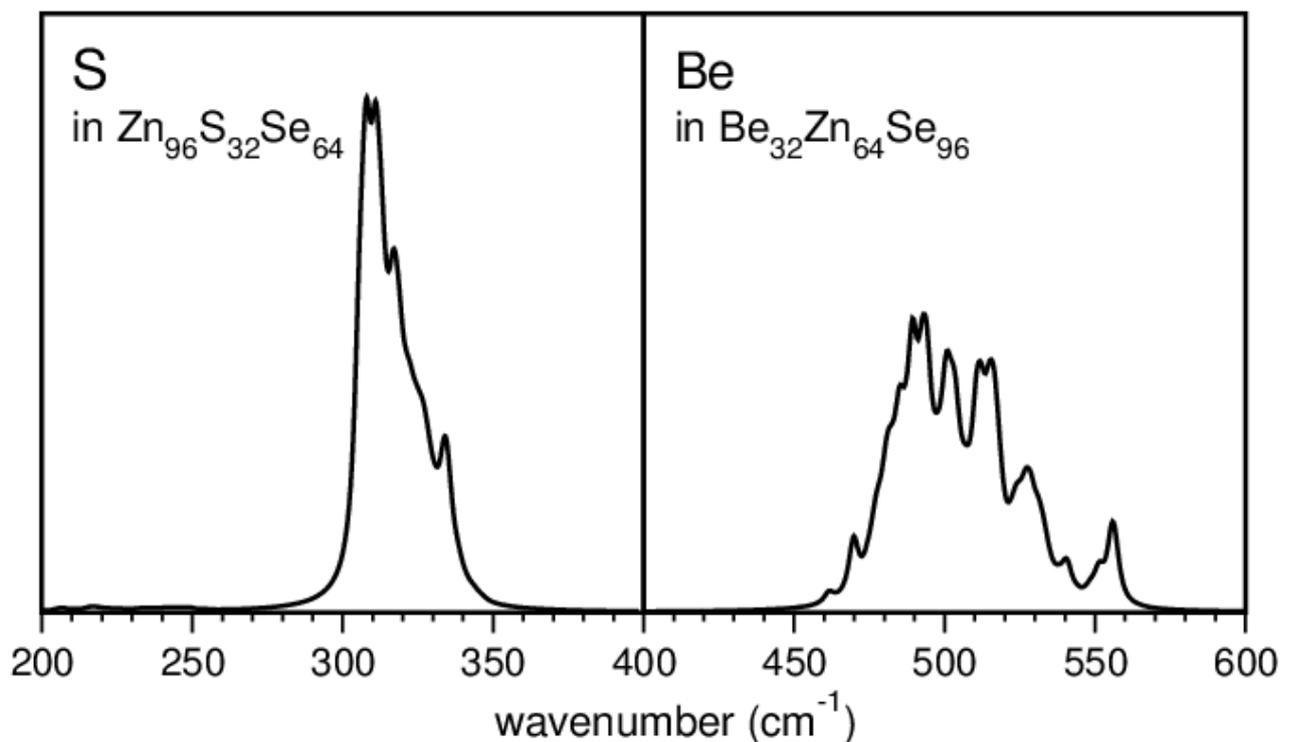


Figure 2-13 : Calculs *ab initio* de la densité d'états de phonons projetées au centre de la zone de Brillouin par atome de S (panneau gauche) et par atome de Be (panneau droit) relatives aux grandes (192 atomes) supercellules désordonnées à base de ZnSe de type $Zn_{96}S_{32}Se_{64}$ et $Be_{32}Zn_{64}Se_{96}$, correspondant au même arrangement atomique et au même taux de substitution à hauteur de 1/3, sur les sous-réseaux anionique et cationique, respectivement.

concernant la condition d'apparition de l'anomalie en fréquence pour les modes polaires, à savoir une structure fine discrète et étendue.

II.2.4 Phonon-polariton relatif à la liaison longue (Zn-Se) dans $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$

Dans ce qui suit l'attention se porte sur la liaison longue des cristaux mixtes ZnSSe et ZnBeSe. L'enjeu est de savoir dans quelle mesure les modes phonon-polaritons peuvent aider à mettre en évidence expérimentalement le comportement bimodal de percolation présumé pour la liaison longue, sachant que cela n'a pas été possible jusqu'à ce jour à partir des modes TO mécaniques. En effet, le modèle de percolation traite les deux liaisons chimiques d'un cristal mixte de structure zincblende de façon symétrique si bien que les comportements vibrationnels sont présumés identiques en nature pour les deux liaisons ; ils ne sont susceptibles de varier qu'en ampleur, en principe.

Le système $Zn_{1-x}Be_xSe$ présente un contraste exceptionnellement important entre les propriétés physiques de ses liaisons constitutives, de sorte que ses propriétés de vibration sont en quelque sorte exacerbées. La liaison Be-Se est beaucoup plus courte, d'à peu près $\sim 10\%$, et aussi plus covalente (et donc plus rigide), d'à peu près deux fois plus, que la liaison Zn-Se (**Christensen et al., 1987; Waag et al., 1997**). Le contraste élevé entre les longueurs/rigidités des liaisons donne lieu à un doublet de percolation $TO_{Be-Se}^{Be} - TO_{Be-Se}^{Zn}$ particulièrement bien résolu dans les spectres Raman TO-mécaniques du cristal mixte $Zn_{1-x}Be_xSe$, caractérisé par un écart en fréquence Δ_{Be-Se} 'géant' de l'ordre de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$. Nous nous attendons à ce que la valeur Δ soit également amplifiée pour l'espèce longue (Zn-Se) dans ce système par rapport à celle remontrée dans d'autres cristaux mixtes à base de ZnSe mais à contraste moindre, comme $ZnSe_{1-x}S_x$. Le problème principal lors de la recherche de la résolution d'une possible structure fine sous-jacente au mode TO de la liaison Zn-Se est que, en général dans les cristaux mixtes base de ZnSe le signal Raman TO nominal de type Zn-Se au voisinage de Γ ($q \sim 0$) se trouve obscurci par des modes acoustiques de bord de zone, théoriquement interdits mais activés par le désordre de substitution (**Schmeltzer et al., 1980**), et par la densité d'états à deux-phonons. Ces deux types de modes sont couverts par l'appellation DA-A. Les candidats probables dans le cas de $Zn_{1-x}Be_xSe$ sont la bande acoustique transversale à deux phonons (2TA) et l'acoustique transversale longitudinale (TA-LA) (**Pradhan et al., 2010**). La dispersion des phonons relative à $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ a récemment été mesurée par diffusion inélastique de neutrons

(Rao et al., 2014). Elle témoigne de conditions quasi-résonnantes entre ces bandes issues du bord de la zone de Brillouin et le mode TO de centre de zone, calculs phonons *ab initio* à l'appui réalisés par A.V. Postnikov.

Une option envisageable pour accéder à une possible structure fine derrière le mode TO mécanique relatif à la liaison longue Zn-Se des cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et ZnS_xSe_{1-x} à base de ZnSe consiste à effectuer des mesures Raman dans la géométrie de diffusion inhabituelle en-avant dès lors se reporte sur la branche PP de plus basse fréquence liée préférentiellement à la liaison longue Zn-Se ci-après dénote PP_{Zn-Se}^- .

Si le modèle de percolation s'applique de façon symétrique aux deux liaisons d'un cristal mixte, comme nous le pensons, il faut s'attendre à l'émergence de deux modes (Zn-Se) distincts et tous deux sensibles à l'angle de diffusion à l'entrée dans le régime PP, chacun d'eux transportant une partie de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se telle qu'elle peut être prédite par le modèle de percolation selon que la vibration de la liaison Zn-Se est sensible à son environnement local à l'échelle des premiers voisins (comme pour la liaison Be-Se dans $Zn_{1-x}Be_xSe$) ou des seconds voisins (comme pour la liaison Zn-S dans ZnS_xSe_{1-x}). Si contrairement à notre attente, le comportement de percolation s'avère être spécifique à la liaison courte/rigide, pour une raison donnée, alors un mode PP unique transportant la totalité de la force d'oscillateur disponible pour la liaison (Zn-Se) doit émerger du mode natif TO-mécanique relative à cette liaison.

Si l'on considère avec attention les spectres Raman obtenus par diffusion en-avant avec les cristaux mixtes $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ (**Figure 2-9-a**), $ZnS_{0.32}Se_{0.68}$ et $ZnS_{0.22}Se_{0.78}$ (**Figures 2.6 et 2-7**), on observe que l'entrée dans le régime PP pour la liaison courte coïncide avec l'apparition progressive d'un élargissement du mode relatif à la liaison longue (Zn-Se), du côté basse fréquence. Dans la suite c'est sur la nature de cet élargissement que se porte notre attention.

II.2.4.1 Liaison longue Zn-Se dans $Zn_{1-x}Be_xSe$

Considérons en premier lieu les spectres Raman de la **Figure 2-9-a** relatifs au cristal mixte $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$. Les deux modes sensibles à l'angle de diffusion θ (indiqué sur le côté gauche de la figure par valeurs décroissantes de haut en bas) sont notés D pour la liaison courte (Be-Se) et C pour la liaison longue (Zn-Se). Les spectres sont normalisés à la bande X insensible à l'angle θ (certains spectres sont amplifiés pour plus de clarté, comme indiqué) de sorte que les

intensités Raman soient directement comparables. Remarquablement, C et D émergent de leurs modes d'origine TO_{Zn-Se} et TO_{Be-Se}^{Be} , respectivement à partir du même angle θ . Lorsque θ diminue, ils glissent vers les basses fréquences et s'effondrent au même rythme jusqu'à extinction quasi totale des deux modes à la plus petite valeur θ accessible expérimentalement. Cependant, le glissement basse fréquence pour C (de son émergence à sa disparition) n'excède pas $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$, alors qu'il couvre jusqu'à $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de D, correspondant à environ 30% de la gamme spectrale $LO_{Zn-Se} - TO_{Be-Se}^{Be}$ couverte par la dispersion du mode $PP^{int.}$. L'analogie frappante entre C et D dans leurs dépendances à θ , pour ce qui concerne à la fois les aspects fréquence et intensité, ne peut pas être purement fortuite. Elle révèle que C pour la liaison Zn-Se est de même nature que D pour la liaison Be-Se, identifié à $PP^{int.}$ en première partie de ce chapitre, c'est-à-dire de type PP. Dans ce qui suit C sera donc identifié avec le mode PP_{ZnSe}^- attendu.

Une condition préalable à la modélisation du mode PP_{ZnSe}^- est l'estimation indépendante de l'angle de diffusion θ pour chaque spectre Raman en avant. Pour ce faire, nous nous appuyons sur le mode $PP^{int.}$. Comme nous l'avons déjà indiqué, le mode $PP^{int.}$ se « ramollit » (en référence au glissement basse fréquence) de façon spectaculaire lorsque θ diminue. En tant que tel, il constitue un marqueur sensible de l'angle de diffusion θ . Pour la modélisation du signal Raman relatif au mode $PP^{int.}$ dans sa dépendance à θ , nous adoptons une description de percolation TO-mécaniques à trois modes $[TO_{Zn-Se}, TO_{Be-Se}^{Be}, TO_{Be-Se}^{Zn}]$ pour $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ dans son régime de rétrodiffusion. Dans ce régime asymptotique des modes TO loin de Γ , toute la force d'oscillateur disponible pour la liaison longue Zn-Se qui est proportionnelle à la fraction de la liaison Zn-Se soit à $(1-x)$, est portée par un mode unique de type MREI. En revanche, la force d'oscillateur Be-Se est (quasi-) également partagée entre ses deux sous-modes (Be-Se) puisque la composition est voisine de 50% Be (cf. **chapitre I**).

Les signaux Raman théoriques $PP^{int.}$ les mieux ajustés (tracés fins) obtenus sur la base indiquée ci-dessus par l'**Eq. (1.28)** sont superposés aux courbes expérimentales dans la **Figure 2-9-a**, à titre de comparaison. L'angle de diffusion θ correspondant pour chaque spectre est indiqué. De manière générale l'accord est plutôt bon, surtout si on réalise qu'un seul paramètre ajustable, en l'occurrence θ , gouverne à la fois la fréquence et l'intensité Raman de $PP^{int.}$. À noter que la géométrie de diffusion Raman en avant parfaite correspondant à l'incidence normale ($\theta = 0^\circ$) n'est pas obtenue expérimentalement. Nous attribuons cela à une légère désorientation \vec{k}_i par des défauts inhérents à un cristal mixte. En recyclant les valeurs de θ obtenues à partir de l'ajustement du mode $PP^{int.}$ pour calculer le signal Raman du mode

PP_{Zn-Se}^- , tout en considérant un comportement unimodal de type MREI pour le mode TO-mécanique natif associé à la liaison longue Zn-Se, l'accord n'est pas si bon entre les fréquences expérimentales et théorique, loin de là. En fait, le glissement basse fréquence prédit par la théorie pour le mode PP_{ZnSe}^- (cf. dans la **Figure 2-9-a**, tracés en pointillés) par rapport au mode TO-mécanique TO_{Zn-Se} (observé en rétrodiffusion) de départ est approximativement deux fois plus important que celui observé expérimentalement, quel que soit la valeur de l'angle de diffusion θ . Un écart de cette importance tombe au-delà de l'erreur admise pour la détermination de la fréquence théorique du mode PP_{Zn-Se}^- à savoir $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$ au plus, si l'on considère une erreur de $\pm 0,02^\circ$ dans la détermination de θ suite à notre modélisation du signal Raman du mode PP^{int} . L'écart en question peut être expliqué à condition que PP_{Zn-Se}^- ne porte que la moitié approximativement de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se, et non pas la totalité. Cela nous encourage à adopter une description à quatre modes TO-mécanique $[TO_{Zn-Se}^{Be}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Be-Se}^{Be}, TO_{Be-Se}^{Zn}]$ pour $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$, correspondant à un schéma de percolation totalement symétrique pour les liaisons courte (Be-Se) et longue (Zn-Se) avec partage équitable de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se entre les deux sous-modes Zn-Se comme pour Be-Se (cf. ci-dessus). Dans ce cas, les deux sous-modes Zn-Se en question doivent être quasi-dégénérés dans le régime de rétrodiffusion des modes TO mécaniques, afin de reproduire le comportement de type MREI observé expérimentalement. Tous les autres paramètres d'entrée restent inchangés par rapport à l'approche de départ à trois oscillateurs.

Sans surprise, la simulation du signal PP_{Zn-Se}^- par le biais de l'approche à quatre modes est similaire en tout point à l'approche précédente à trois modes avec 1 mode MREI pour la Zn-Se, quel que soit θ . Strictement aucune déviation n'est observée, ni dans la gamme spectrale relative à la liaison Be-Se ni dans celle relative à la liaison Zn-Se. Cela s'explique par le fait que les deux modes TO de type Zn-Se qui sont dégénérés dans le régime TO-mécanique se couplent via leur champ électrique transversal commun $\vec{E}_T(q)$ dépendant de q à leur entrée dans le régime de PP. Le couplage $\vec{E}_T(q)$ aboutit à un mode PP de type Zn-Se "géant" qui attire toute la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se, ce qui reproduit de fait la situation MREI du schéma à trois oscillateurs pour Zn-Se. Une étude exhaustive du couplage $\vec{E}_T(q)$ entre modes PPs voisins en fonction de leur proximité a déjà été discutée en début de chapitre, en référence à la **Figure 2-11**. Pour rendre compte de la réalité expérimentale, nous sommes amenés à considérer que le couplage $\vec{E}_T(q)$ entre les deux sous-modes Zn-Se se trouve entravé, pour une raison donnée.

Techniquement, le découplage $\vec{E}_T(q)$ peut être simulé simplement en supprimant un sous-oscillateur Zn-Se de la fonction diélectrique d'origine $\varepsilon_r(\omega, x)$ relative à quatre oscillateurs lors de la mise en œuvre de l'Eq. (1.44). N'importe lequel de ces deux sous-oscillateurs Zn-Se disponibles peut être choisi puisque les deux sont équivalents pour ce qui concerne aussi bien leurs fréquences TO mécaniques d'origines ($\Delta_{\text{Zn-Se}} \sim 0 \text{ cm}^{-1}$) que leurs forces d'oscillateur (en principe égale à la composition 50% par analogie avec Be-Se). Le signal Zn-Se est ainsi artificiellement réduit à un oscillateur unique ne transportant plus que la moitié (approximativement) de la force d'oscillateur Zn-Se disponible. La question dès lors est alors de savoir comment le sous-oscillateur Zn-Se 'actif' (par opposition à celui 'inactif' qui a été retiré et dont il se trouve maintenant découplé) va engager le régime PP.

Les spectres Raman PP calculés aux angles θ prédéterminés à partir du mode PP^{int} comme indiqué ci-avant en utilisant la section efficace Raman tronquée à trois oscillateurs sont superposés aux spectres expérimentaux en **Figure 2-9-a** (tracés fins) pour une comparaison. Une comparaison du même ordre au niveau de la dispersion ' ω vs. y ' des PPs de $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ est réalisée en **Figure 2-14** où sont superposées la dispersion expérimentale (symboles) et les dispersions théoriques obtenues sur la base du comportement nominal de percolation à quatre oscillateurs ($2 \times \text{Zn-Se}$ actifs, tracés épais) et du comportement de percolation tronqué à trois oscillateurs ($1 \times \text{Zn-Se}$, tracés fins). Ces derniers tracés théoriques ont été obtenus en résolvant numériquement les équations $\varepsilon_r(\omega, q) = \frac{q^2 \times c^2}{\omega^2}$ correspondantes pour les modes TO en substituant à q le paramètre sans dimension $y = \frac{q \times c}{\omega_1}$, dans lequel ω_1 représente arbitrairement la fréquence du mode TO-mécanique de ZnSe pur. Comme prévu, on obtient un excellent accord expérience-théorie pour le mode $PP_{\text{Zn-Se}}^-$, dans les deux **Figures 2-9-a** et **2-14** dans le cas de la description TO-mécanique tronquée à trois oscillateurs.

En résumé, un seul mode PP est issu de la liaison longue Zn-Se et il est 'fractionnaire' en cela qu'il ne transporte que la moitié de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se. Le caractère 'fractionnaire' suffit à lui seul pour révéler que le mode TO mécanique natif de type Zn-Se possède une structure fine. En outre, il ne peut pas être fortuit que la fraction de la force d'oscillateur portée par l'oscillateur Zn-Se actif représente sensiblement la moitié de la force d'oscillateur disponible pour Zn-Se. Ceci renvoie au doublet de percolation de la liaison courte Be-Se, au sein duquel la force d'oscillateur disponible pour la liaison Be-Se se partage de façon sensiblement égale entre les deux sous-modes Be-Se. Tout cela concourt à révéler un comportement bimodal de type percolation pour la liaison longue Zn-Se, similaire en tout à celui observé pour la liaison courte Be-Se.

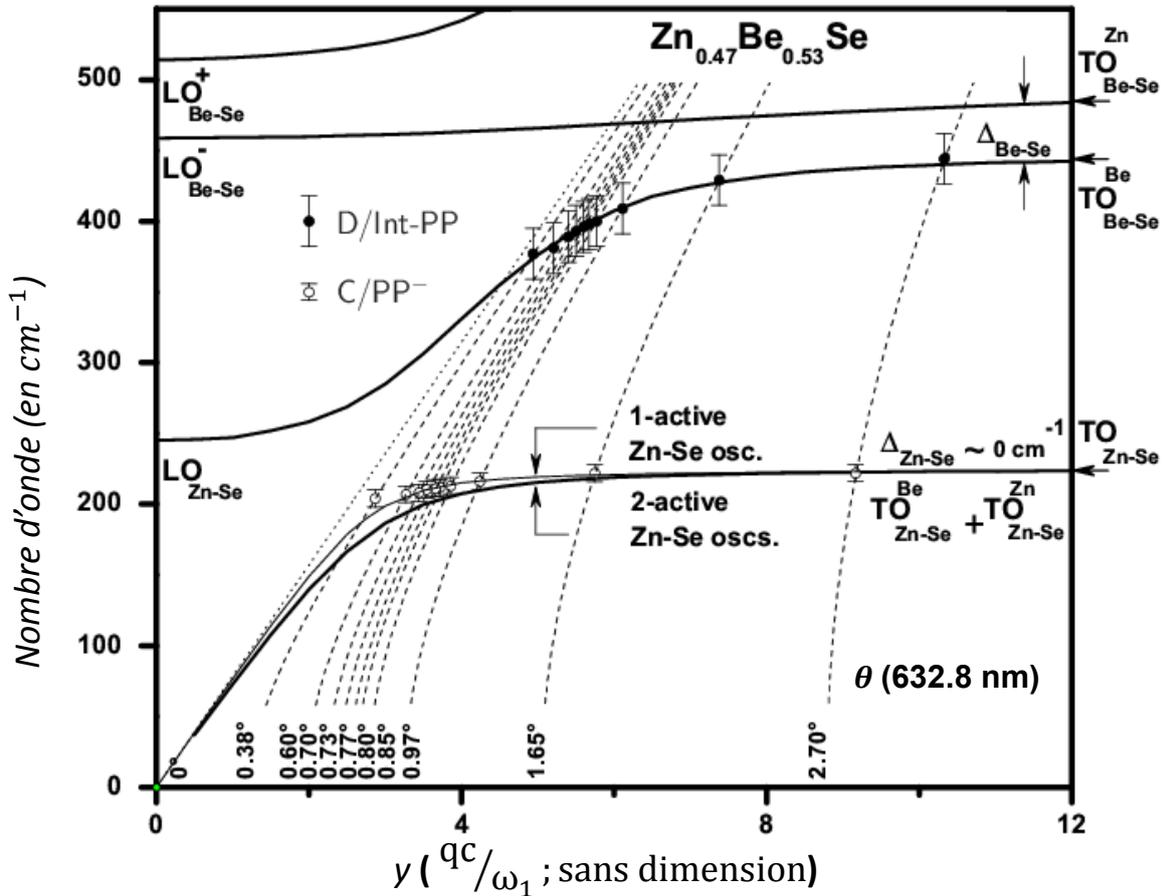


Figure 2-14: Dispersion phonon-polariton théorique ω vs. y' relative au cristal mixte $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ à quatre modes $[TO_{Zn-Se}^{Be}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Be-Se}^{Be}, TO_{Be-Se}^{Zn}]$ – tracés épais, obtenue par résolution numérique de l'équation caractéristique $\epsilon_r(\omega, x) = \frac{q^2 \times c^2}{\omega^2}$. Deux scénarios sont envisagés selon que l'on prend en compte les deux sous-modes Zn-Se (tracé épais) dans la description TO-mécanique de base ou un seul d'entre eux (tracé fin, les deux étant équivalents). Les dispersions ω vs. y' mises en jeu par diffusion Raman en avant (quasi linéaires, obliques) aux angles de diffusion θ correspondants aux modes phonon-polaritons détectés expérimentalement (symboles, en référence à la Figure 2-9-a) sont indiquées. Les barres d'erreur indiquent les largeurs à mi-hauteur des pics Raman.

Enfin on peut s'interroger sur la raison qui fait que le sous-mode 'inactif' de la liaison Zn–Se demeure invisible dans les spectres de diffusion Raman en avant. La raison peut être que ce sous-mode reste ancré à une fréquence fixe par l'une des bandes DA-A nombreuses dans la gamme spectrale de la liaison Zn–Se. La bande DA quasi-résonante avec le mode TO_{Zn-Se} , positionnée à légèrement plus haute fréquence, est un candidat possible pour la réalisation de cet ancrage, ou encore la bande X, située à une fréquence plus basse que le mode TO_{Zn-Se} .

II.2.4.2 Liaison longue Zn-Se dans $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$

On peut bien se poser la question de savoir si le traitement développé ci-avant pour la liaison longue Zn-Se du cristal mixte $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ est transposable tel quel, ou non, pour la liaison longue Zn-Se du cristal mixte $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ qui montre, elle aussi, un mode PP unique dans nos spectres de diffusion Raman en-avant et cela avec les deux cristaux mixtes $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ (cf. **Figure 2-6**) et $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$ (cf. **Figure 2-7**).

La **Figure 2-15** montre divers spectres Raman pris en-avant avec le cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ en utilisant les raies 632.8 nm (tracé fin), 514.5 nm (épaisseur intermédiaire) et 488.0 nm (tracé épais) à des angles de diffusion comparables ($\theta \sim 1^\circ$). Les intensités Raman sont normalisées au signal TO-mécanique relatif à la liaison courte Zn-S (quasi-stable). En fait, les angles de diffusion θ ont été soigneusement choisis de façon à ce que chacune des trois raies laser sonde le même mode PP de la liaison Zn-Se, c'est-à-dire correspondant à la même valeur (q, y) du régime PP (cf. ovale **Figure 2-16-a**), c'est-à-dire celui pour lequel l'asymétrie du signal Raman relatif à Zn-Se est la mieux résolue dans la série de spectres Raman en avant reportés en **Figure 2-6**. Par conséquent, les trois signaux Raman relatifs à la liaison Zn-Se sont directement comparables (ce qui n'est pas le cas des signaux Raman relatifs à la liaison Zn-S; cf. détail ci-dessous).

Il est remarquable que la symétrie du mode Zn-Se se trouve de mieux en mieux résolu lorsque l'on utilise des raies lasers de plus en plus énergétiques et, cela, bien que la résolution spectrale soit plus faible aux plus courtes longueurs d'onde, du fait de la moindre dispersion du monochromateur analysant la lumière diffusée. Alors que l'on peine un peu à deviner l'asymétrie du mode $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$ avec la raie 632.8 nm, elle est prononcée avec la raie 514.5 nm et prend la forme d'un véritable épaulement distinct du mode TO-mécanique $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$ avec la raie 488.0 nm. Il faut souligner que la position de l'asymétrie/épaulement, quant à elle, reste inchangée (cf. flèches). Ces différences tiennent à l'augmentation de l'efficacité Raman lors de l'utilisation de raies laser plus énergétiques. Avec cela, le signal Raman de type Zn-Se est de mieux en mieux représenté par rapport au continuum acoustique à deux phonons (DA-A) qui émerge à proximité. Le facteur d'amélioration atteint est d'à peu près un ordre de grandeur lorsque la raie laser change de 632.8 nm à 488.0 nm. En pratique cela permet de libérer, au moins partiellement, le signal Raman issu de la Zn-Se de l'interférence de type Fano avec le continuum DA-A et assure l'accès à la structure fine du signal Zn-Se. Le décalage considérable de l'antirésonance Fano caractéristique entre le signal Raman Zn-Se et la bande DA-A (marquée par un astérisque en **Figure 2-15**), voisin de -12 cm^{-1} lors du changement de raie laser de

488.0 nm à 632.8 nm, est significatif à cet égard (cf. flèche courbe), le signe que le signal Zn-Se se désengage progressivement de l'interférence de type Fano.

Dans ce qui suit nous examinons plus en détail, sur une base quantitative, la dépendance en fonction de l'angle de diffusion θ de la structure fine du mode PP relatif à Zn-Se révélée par les raies laser les plus énergétiques, pour identifier sa nature.

En fait, la gamme spectrale de la liaison Zn-Se est le siège d'un comportement vibrationnel tout à fait remarquable dans les spectres de diffusion Raman en avant. Le mode TO de Zn-Se, originellement réduit à un mode unique dans le régime- q_∞ , se dédouble en deux sous-modes distinct ayant des intensités comparables en pénétrant dans le régime PP. Il faut noter que le sous-mode Zn-Se supérieur reste insensible à toute variation de l'angle de diffusion θ , pour ce qui concerne aussi bien sa fréquence que son intensité. Au contraire le sous-mode Zn-Se inférieur est quant à lui très sensible à toute variation de θ . Plus précisément, lorsque θ diminue, il se décale vers les basses fréquences, et en même temps son intensité décroît progressivement. Dans le cas du cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$, l'extinction complète advient pour une valeur finie de l'angle de diffusion, notée θ_c ci-après, relativement peu éloignée de la valeur minimale de θ accessible expérimentalement ($\theta = 0^\circ$, incidence normale), à la fois avec la raie laser 514.5 nm ($\theta_c \sim 0.50^\circ$) et avec la raie laser 488.0 nm ($\theta_c \sim 0.30^\circ$). Juste avant la disparition du sous-mode Zn-Se inférieur, l'écart en fréquence entre les deux sous-modes Zn-Se atteint sa valeur maximale, de l'ordre de $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$.

En particulier, la quasi-égalité des intensités Raman des deux sous-modes Zn-Se à l'émergence du doublet rappelle fortement la quasi-égalité Raman des deux sous-modes Zn-S observée pour le doublet de percolation Zn-S dans le régime- q_∞ . Cela semble indiquer que la liaison Zn-Se est également sensible à son environnement 1D seconds voisins, tout comme la liaison Zn-S. Ainsi la sensibilité seconds voisins serait une caractéristique du cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ et non pas seulement de la liaison Zn-S dans ce cristal mixte. Finalement, nous sommes là encore conduits à envisager un comportement vibrationnel à quatre modes $[\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{S},2}, \text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se},2}, \text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{S},2}, \text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se},2}]$ parfaitement symétrique pour les deux liaisons des cristaux mixtes $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ avec pour oscillateurs- 1D associés $[\text{ZnS}(\text{Zn-Se})\text{ZnS} + \text{ZnS}(\text{Zn-Se})\text{ZnSe}, \text{ZnSe}(\text{Zn-Se})\text{ZnSe}, \text{ZnS}(\text{Zn-S})\text{ZnS} + \text{ZnS}(\text{Zn-S})\text{ZnSe}, \text{ZnSe}(\text{Zn-S})\text{ZnSe}]$ par croissant des fréquences et pour fractions correspondantes $[(1-x) \cdot [x^2 + 2x \cdot (1-x)], (1-x)^3, x \cdot [x^2 + 2x \cdot (1-x)], x \cdot (1-x)^2]$ sur la base d'une substitution $\text{Se} \leftrightarrow \text{S}$ aléatoire. Il faut simplement retenir que $\Delta_{\text{zn-se}} = 0 \text{ cm}^{-1}$, de façon à retrouver le comportement MREI de la liaison Zn-Se dans le régime- q_∞ .

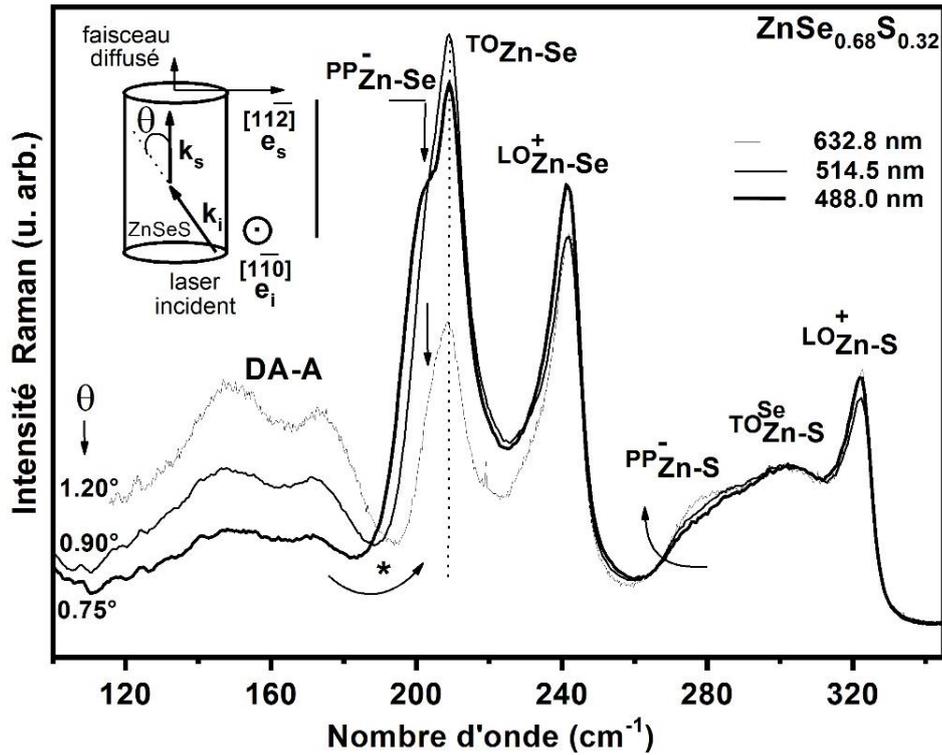


Figure 2-15 : Spectres Raman obtenus par diffusion Raman en avant en polarisations croisées (comme indiqué schématiquement) avec le cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.67}\text{S}_{0.33}$ normalisés au signal TO-mécanique relatif à la liaison Zn-S (insensible à l'angle de diffusion θ), mesurés avec les raies laser rouge (632.8 nm, tracé fin), verte (514.5 nm, tracé intermédiaire) et bleue (488.0 nm, tracé épais). Les angles de diffusion mis en jeu θ avec ces différentes raies laser correspondent à des modes PP de type Zn-Se caractérisés sensiblement par les mêmes valeurs (q, γ) (en référence à l'ovale de la **Figure 2-16**), et donc directement comparables. Les déplacements induits par le changement des raies lasers concernant, d'une part, l'antirésonance caractéristique (marquée par un astérisque) de type Fano entre la bande DA-A et, d'autre part, le mode PP de type Zn-S sont indiqués par des flèches courbes orientées vers la droite et vers la gauche, respectivement.

Nous avons calculé les formes de raies Raman à phonon-polaritons multiples du cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ en fonction de l'angle de diffusion θ dans l'espoir qu'elles reproduiraient naturellement le dédoublement expérimental du mode Zn-Se, ainsi que la disparition progressive du sous-mode Zn-Se basse fréquence lorsque diminue. Les calculs ont été menés avec un seul paramètre ajustable, à savoir θ . La plupart des paramètres d'entrée sont identiques à ceux utilisés pour réaliser l'ajustement des spectres Raman expérimentaux de $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ pris en géométrie de rétrodiffusion. Pour ce qui concerne les deux sous-modes TO mécaniques natifs de Zn-Se, ils sont modélisés avec la même fréquence de vibration ($\Delta_{\text{Zn-Se}} = 0 \text{ cm}^{-1}$) et le même paramètre d'amortissement, à savoir 210 cm^{-1} et 9 cm^{-1} , respectivement, ceux-là mêmes qui sont représentatifs du mode Zn-Se unique dans le régime- q_{∞} . Aussi, chacun des deux sous modes se voit attribué la moitié de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se,

comme pour le doublet Zn-S. Le dernier paramètre d'entrée est l'angle de diffusion θ déjà identifié indépendamment à partir de la fréquence du mode PP^{int} (cf. **Figures 2-6** et **2-7**).

Il y a plusieurs différences entre les signaux Raman de PP expérimentaux et théoriques dans la gamme spectrale relative à la liaison Zn-Se. En premier lieu, le signal de Zn-Se apparaît bien plus intense que celui de Zn-S dans les courbes théoriques, à peu près cinq fois plus, alors que les deux signaux sont comparables dans les spectres expérimentaux. Compte tenu de cela, les signaux théoriques relatifs aux liaisons Zn-Se et Zn-S sont normalisés aux formes expérimentales correspondantes de façon indépendante dans les **Figures 2-6** et **2-7**. Par ailleurs, à un angle de diffusion θ donné, le glissement en fréquence prédit par la théorie pour le mode PP relatif à la liaison Zn-Se par rapport au mode TO_{Zn-Se} mécanique (régime- q_∞) dont il procède est à peu près deux fois plus grand que celui observé expérimentalement dans le spectre Raman correspondant.

Une référence utile pour discuter l'anomalie de décalage mentionnée ci-dessus est la courbe de dispersion théorique des modes PP de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ calculée sur la base d'un comportement à quatre modes TO mécanique caractérisé par $\Delta_{Zn-Se} \sim 0 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_{Zn-S} \sim 12 \text{ cm}^{-1}$ dans le régime- q_∞ . La relation de dispersion peut être obtenue en identifiant les pôles du terme de résonance $\Delta(\omega, q, x) = \varepsilon_r(\omega, x) - \frac{q^2 \times c^2}{\omega^2}$ dans l'expression de la section efficace Raman donnée par l'**Eq. (1.44)** dans laquelle on substitue à q le paramètre sans dimension $y = \frac{qc}{\omega_1}$, où ω_1 représente arbitrairement la fréquence du mode TO du cristal ZnSe pur. Les fréquences des modes $[TO_{Zn-Se}^S, LO_{Zn-Se}^-, TO_{Zn-Se}^{Se}, LO_{Zn-Se}^+, TO_{Zn-S}^S, LO_{Zn-S}^-, TO_{Zn-S}^S]$, rangées par ordre croissant, identifient autant d'asymptotes de type phonon pour les branches PP du cristal mixte dans le régime- q_∞ (fréquences TO-mécanique) et à l'approche de Γ (fréquences LO), étant bien clair qu'un mode TO devient assimilable à un mode LO strictement à Γ ($q=0$). Dans le cas présent les trois premiers modes sont dégénérés dans le régime- q_∞ ($\Delta_{Zn-Se} \sim 0 \text{ cm}^{-1}$), ce qui implique en outre que la force d'oscillateur associée au mode LO_{Zn-Se}^- , situé entre les modes TO_{Zn-Se}^S et TO_{Zn-Se}^{Se} , est négligeable, transférée en totalité au mode LO_{Zn-Se}^+ . Des asymptotes supplémentaires de type photon sont définies par les constantes diélectriques relatives statique $\varepsilon_{stat.}$ ($\omega \ll \omega_{TO}$) et haute fréquence $\varepsilon_{inf.}$ ($\omega \gg \omega_{TO}$), comme dans le cas du cristal pur (cf. **Chapitre I**). Le régime de fort couplage PP est atteint lorsque les asymptotes photon quasi-verticales croisent les asymptotes TO-mécaniques horizontales. Cela donne lieu à des phénomènes d'anti-croisements caractéristiques correspondant à une répulsion des cinq branches PP au total. La tendance générale correspond

à un ‘effondrement’ progressif des quatre modes TO purement mécaniques sur les quatre modes LO polaires en progressant du régime- q_{∞} vers le proche voisinage de Γ .

Plus précisément, la branche PP la plus basse, associée à Zn-Se, est de type photon au voisinage de Γ et de type phonon dans le régime- q_{∞} , étant alors assimilable au mode TO-mécanique de plus basse fréquence. Au contraire la branche PP la plus haute est de type phonon au voisinage de Γ étant alors identifiable au mode LO de plus haute fréquence, et de type photon à $\omega \gg \omega_{TO}$. Les trois branches PP intermédiaires, de type TO dans le régime- q_{∞} , progressent régulièrement vers les asymptotes LO situées immédiatement dessous avec une forme ‘‘en S’’ lorsque (q, y) décroît. Comme le mode TO_{Zn-Se}^{Se} est quasi dégénéré avec le mode $TO_{Zn-Se}^{S(Se, S)}$ dans le régime- q_{∞} , la convergence $TO_{Zn-Se}^{Se} \rightarrow LO_{Zn-Se}^{-}$ correspond à un tracé horizontal, reflétant, en fait, une absence de dispersion. En substance, la dispersion des branches PP du cristal mixte peut se résumer schématiquement de la façon suivante : branche supérieure [type Photon ($\epsilon_{inf.}$) $\rightarrow LO_{Zn-Se}^{+}$]; branche intermédiaire supérieure [$TO_{Zn-S}^{Se} \rightarrow LO_{Zn-S}^{-}$]; branche intermédiaire supérieure [$TO_{Zn-S}^{S(Se, S)} \rightarrow LO_{Zn-Se}^{+}$]; branche intermédiaire inférieure [$TO_{Zn-Se}^{Se} \rightarrow LO_{Zn-Se}^{-}$, non dispersive] et branche inférieure [$TO_{Zn-Se}^{S(Se, S)} \rightarrow$ type Photon ($\epsilon_{stat.}$)]. Cet arrangement crée au total cinq bandes interdites pour la propagation des modes PP de volume, correspondant à $TO_{Zn-Se}^{Se} - LO_{Zn-Se}^{-}$ (nul, en pratique); $TO_{Zn-Se}^{Se} - LO_{Zn-Se}^{+}$ (large); $TO_{Zn-S}^{S(Se, S)} - LO_{Zn-S}^{-}$ (très étroit) et $TO_{Zn-S}^{Se} - LO_{Zn-S}^{+}$ (large). Seuls les modes PP de surface sont susceptibles de se propager à l’intérieur de ces bandes de fréquence interdites pour les modes de volume. Dans la **Figure 2-16-a**, les fréquences ajustées à partir des spectres de diffusion Raman en avant de l’alliage $ZnSe_{0.67}S_{0.33}$ enregistrés avec les raies laser 488.0 nm et 514.5 nm (cf. tracés obliques hachurés) forment deux séries de données entrelacées, directement obtenues à partir de l’Eq. (1.44). En particulier l’anomalie de ‘décalage en fréquence’ relative à la branche PP basse fréquence principalement liée à Zn-Se est clairement visible.

Nous avons produit le même type d’étude pour le cristal mixte $ZnS_{0.78}Se_{0.22}$, avec le mode PP basse fréquence est particulièrement bien résolu dans les spectres de diffusion Raman en avant, montrées en **Figure 2-7**. Les tendances sont similaires à celles observées avec le cristal mixte $ZnS_{0.32}Se_{0.68}$, avec toutes les raies laser utilisées 488.0 nm (a), 514.5 nm (b), 632.8 nm (c) et 785.0 nm (d). Une différence concerne le mode PP^{int} . Alors que celui-ci est visible quel que soit la raie laser utilisée dans le cas de $ZnS_{0.32}Se_{0.68}$, il n’est clairement accessible dans son régime de renforcement pour le cristal mixte $ZnS_{0.22}Se_{0.78}$ qu’avec les deux raies les moins énergétiques, i.e. la rouge (632.8 nm) et la proche infrarouge (785.0 nm).

Nécessairement cela impacte négativement l'estimation de l'angle de diffusion θ via le le mode PP^{int} . en préalable à l'étude du mode PP_{Zn-Se}^- (comme réalisée auparavant avec le cristal mixte $ZnS_{0.32}Se_{0.68}$) avec les raies les plus énergétiques, correspondant justement à celles avec lesquelles le mode PP_{Zn-Se}^- se manifeste le plus. Pour la description du signal TO-mécanique de référence dans le régime- q_∞ relatif à la liaison Zn-Se, on se conforme à l'approche précédente, en adoptant une description à deux modes ($TO_{Zn-Se}^{S,(Se,S)}$, TO_{Zn-Se}^{Se}) en tout point semblables à ceux caractéristique de la liaison Zn-S, mais dégénérés ($\Delta_{Zn-Se}=0 \text{ cm}^{-1}$).

Dans la **Figure 2-16-b**, nous montrons la dispersion théorique des modes PP du cristal mixte $ZnS_{0.22}Se_{0.78}$ avec une attention particulière à la branche basse fréquence principalement liée à la liaison Zn-Se où l'on prend soin de distinguer les relations de dispersion propres relatives aux modes natifs TO-mécaniques $TO_{Zn-Se}^{S,2}$ (tracés pointillés), $TO_{Zn-Se}^{Se,2}$ (tracés pontillés doubles) et au doublet ($TO_{Zn-Se}^{S,2}$, $TO_{Zn-Se}^{Se,2}$) dans son ensemble (tracés pleins). Les données expérimentales Raman (symboles accompagnés de barres d'erreurs représentant la demi-largeur à mi-hauteur des pics Raman) sont superposées aux tracés théoriques pour comparaison. Les dispersions ' ω vs. q ' accessibles expérimentalement dans nos expériences de diffusion Raman avec les excitations 632.8 nm (traits pointillés), 514.5 nm (traits hachurés) et 488.0 nm (traits pleins) sont également montrées (courbes théoriques) pour indiquer comment les données Raman sont produites techniquement sur la **Figure 2-17**.

Il y a un accord théorie-expérience satisfaisant dans la gamme spectrale couverte par la dispersion du mode PP basse fréquence relatif à la liaison Zn-Se si l'on considère qu'il n'y a qu'un seul oscillateur Zn-Se et non pas deux. Le décalage en fréquence par rapport aux modes TO natifs dégénérés de Zn-Se est sous-estimé si c'est le mode mineur $TO_{Zn-Se}^{S,2}$ qui est actif, et surestimé si les deux modes Zn-Se sont actifs, où l'on désigne par « actif » un mode TO qui engage effectivement le régime phonon-polariton. En l'occurrence parmi les deux sous-modes TO qui constituent le doublet de percolation de la liaison Zn-Se, c'est l'oscillateur dominant $TO_{Zn-Se}^{Se,2}$ qui apparaît actif.

Il ressort de cette étude qu'il n'y a qu'un oscillateur Zn-Se qui se désengage de l'interférence Fano avec la bande DA-A pour entrer dans le régime PP, et c'est l'oscillateur dominant du doublet de percolation. Quant à l'oscillateur mineur, il reste piégé par l'interférence Fano. Incidemment, pour les spectres de la série 488.0 nm, nous avons vérifié qu'en procédant de façon inverse, c'est-à-dire en prenant $TO_{Zn-Se}^{Se,2}$ comme oscillateur actif et en estimant l'angle de diffusion θ à partir de la fréquence calculée du mode PP_{Zn-Se}^- observée,

alors la fréquence calculée du mode PP_{ZnS}^- est cohérente avec l'expérience (comparer les courbes théorique-mince et expérimental-épaisse à $\theta = 0.85^\circ$ dans la **Figure 2-7**, $\lambda=488.0$ nm).

Une caractéristique déconcertante est que la dispersion du mode PP relatif à la liaison Zn-Se (PP_{ZnSe}^-) est entièrement couverte jusqu'à l'extinction du mode avec le cristal mixte $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, et cela avec toutes les raies laser utilisées (cf. **Figure 2-6**), tandis que cela n'est possible pour le cristal mixte $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ qu'avec les raies laser rouge (632.8 nm) et proche infrarouge (785.0 nm). Les raies laser verte (514.5 nm) et bleue (488.0 nm) ne parviennent pas à atteindre l'extinction, loin de là (cf. **Figure 2-7**).

Dans l'ensemble, la quasi-invariance du mode PP relatif à la liaison Zn-S (PP_{ZnS}^-), ajoutée à l'impossibilité d'atteindre l'extinction du mode PP relatif à la liaison ZnSe (PP_{ZnSe}^-), dans le cas de $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$, suggèrent que les raies laser à 514.5 nm et 488.0 nm pénètrent moins profondément dans la dispersion des branches PP avec $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ qu'avec $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. Cela est contre-intuitif si l'on considère, en première approximation, que les dispersions des modes PP sont sensiblement les mêmes dans les deux cristaux mixtes, puisque l'indice de réfraction est moins dispersif pour $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ que pour $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ (cf. **Tableau 1-6**) et, en tant que tel, supposé donner accès à des valeurs (q, y) plus faibles. Nous en déduisons que l'effet de l'indice de réfraction doit être compensé en quelque sorte par une distorsion significative de la dispersion des branches PP en passant de $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ à $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$.

Pour un aperçu direct, nous superposons dans la **Figure 2-16-b** les dispersions théoriques des modes PP de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ (tracés fins) et de $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ (tracés épais). Les fréquences des modes TO-mécaniques natifs dans le régime- q_∞ des cristaux mixtes $ZnSe_{0.68}S_{0.22}$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ sont indiquées par de petites flèches placées à l'intérieur et à l'extérieur du panneau principal, respectivement. On observe que la dispersion du mode PP_{Zn-S}^- de $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ est décalée vers des valeurs (q, y) inférieures par rapport à celle de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, alors que, au contraire, la dispersion PP_{Zn-Se}^- est avancée, c'est-à-dire, se développe à partir de valeurs (q, y) plus élevées. En conséquence, à un angle de diffusion θ donné et pour une raie laser donnée, il est possible avec le cristal mixte $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ de pénétrer dans le régime PP de la liaison Zn-Se (PP_{Zn-Se}^-) sans pour autant pénétrer dans celui de la liaison Zn-S ($PP_{Zn-S}^{int.}$). En revanche l'accès au mode PP de Zn-Se est susceptible de coïncider avec une dispersion significative du mode PP relatif à Zn-S dans le cas de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. La configuration de diffusion particulière correspondant à $\theta= 1^\circ$ avec la raie laser 488.0 nm est illustrative à cet égard. Les dispersion $'\omega$ vs. q' accessibles dans cette configuration expérimentale avec les deux

cristaux mixtes $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ et $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$ sont indiquées en **Figure 2-16-b** (tracés oblique gras). Dans les deux cas, le mode PP_{ZnSe}^- est observé. En revanche, alors que la dispersion du $PP_{\text{ZnS}}^{int.}$ est significative dans le cas de $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$, elle reste négligeable pour $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$. Cela peut être mieux apprécié si l'on prend soin de comparer les fréquences du mode PP relatif à la liaison Zn-S ($PP_{\text{ZnS}}^{int.}$) accessible dans chaque cas aux fréquences du mode natif TO-mécanique correspondant (indiquées par de petites flèches sur le côté droit du panneau principal).

La situation est aggravée dans le cas du cristal $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$ puisque l'angle de diffusion θ minimal accessible expérimentalement reste relativement important ($\sim 1.0^\circ$ à comparer avec $\sim 0.4^\circ$ dans le cas de $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$). Cela pourrait expliquer pourquoi il s'avère impossible de couvrir expérimentalement la dispersion du mode PP_{ZnSe}^- de $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$ jusqu'à l'extinction totale du mode, au moins en utilisant les raies laser verte 514.5 nm et bleue 488.0 nm qui pénètrent moins profondément la dispersion du mode PP. En revanche, l'extinction totale du mode $PP_{\text{Zn-Se}}^-$ est obtenue avec le cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$, bien que la situation soit en principe moins favorable en raison de la plus grande dispersion de l'indice de réfraction et du décalage de la dispersion du mode $PP_{\text{Zn-Se}}^-$ vers les plus faibles valeurs de (q, y) - cf. discussion ci-avant.

En résumé, les spectres de diffusion Raman en avant des cristaux mixtes $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ sont déterminés par des effets croisés relativement complexes liés à trois paramètres principaux, à savoir (i) le changement de dispersion des modes PP induit par la composition du cristal mixte (accélééré pour les modes PP de type Zn-Se et retardé pour les PP de type Zn-S pour une augmentation de la teneur "en S"), (ii) la dispersion de l'indice de réfraction autour des raies laser utilisées (croissante avec la teneur "en S") et (iii) l'angle d'incidence minimal accessible expérimentalement (étant bien clair que plus l'angle de diffusion θ est faible, plus la pénétration est profonde dans le régime PP). De telles considérations sont susceptibles de s'appliquer à n'importe quel type de cristal mixte, en principe.

II.2.5 Etude des règles de sélection Raman des modes phonon-polaritons

Dans ce qui suit nous nous attachons à étudier la symétrie des modes $PP^{int.}$ et $PP_{\text{Zn-Se}}^-$ de nos cristaux mixtes $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ à base de ZnSe, et pour le premier à la fois dans le régime d'effondrement de type-TO et dans le régime de renforcement de type LO. La question est de savoir si chaque mode TO retient sa symétrie native de type TO-mécanique à son entrée dans

le régime PP, ou non, et aussi en ce qui concerne plus spécifiquement le mode PP^{int} . si la symétrie est préservée au passage du régime d'effondrement vers le régime de renforcement, ou non. À notre connaissance c'est la première fois que ce type d'étude est menée sur un cristal mixte.

II.2.5.1 Etude de référence avec $Zn_{1-x}Be_xSe$ des règles de sélection Raman des modes TO purement mécaniques natifs des phonon-polaritons

Pour poser les bases de l'étude des règles de sélections Raman suivies par les modes PP's, nous nous attachons dans un premier temps à réaliser l'étude des règles de sélection Raman suivies par les modes TO-mécanique dont procèdent les modes PP. Pour cela notre attention se porte sur le cristal mixte $Zn_{1-x}Be_xSe$ et l'étude est menée à la fois dans les gammes spectrales de la liaison courte (Be-Se) et de la liaison longue (Zn-Se).

Nous reportons en **Figure 2-17** les spectres Raman obtenus avec la raie laser rouge (632.8) en rétrodiffusion sur les faces (110) des trois cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ correspondant à $x=0.12, 0.33$ et 0.53 , donnant accès aux modes TO-mécaniques correspondant dans les deux spectrales Zn-Se et Be-Se (spectres en gras). L'étude des règles de sélection Raman relative au mode TO_{Zn-se} est menée sur le cristal mixte à plus forte incorporation de Zn ($x=0.12$) correspondant au signal Raman le plus intense et le mieux résolu. L'étude des règles de sélection Raman relative au doublet mécanique de Be-Se est menée à partir du cristal mixte à plus forte incorporation en Be ($x=0.53$) pour les mêmes raisons. Les signaux Zn-Se et Be-Se sur les quels seront menées les règles de sélection Raman sont soulignés en gris foncé dans la **Figure 2-17**.

Pour les deux cristaux mixtes à plus forte incorporation de Be ($x=0.33, 0.53$) le doublet Be-Se TO-mécanique peut être modélisé par deux Lorentziennes de mêmes largeurs à mi-hauteur et dont les intensités s'inscrivent dans les rapports $\sim 1:1$ ($x=0.53$) et $\sim 1:2$ ($x=0.33$) comme prévu pour le schéma de percolation dans le cas d'une substitution aléatoire (cf. tracés épais en **Figure 2-17**). Les modes LO théoriques correspondant sont également représentés (tracés pontillés) pour comparaison avec l'expérience. Pour chaque cristal mixte, le mode LO_{Be-se}^+ expérience. Pour chaque cristal mixte le mode LO_{Be-se}^+ expérimental est situé à plus haute fréquence que son homologue théorique (cf. doubles flèches horizontales en **Figure 2-17**). Il en va de même pour le mode PP^{int} mais avec un décalage expérience-théorie opposé (cf. doubles flèches horizontales en **Figure 2-17**). C'est le signe d'une structure fine

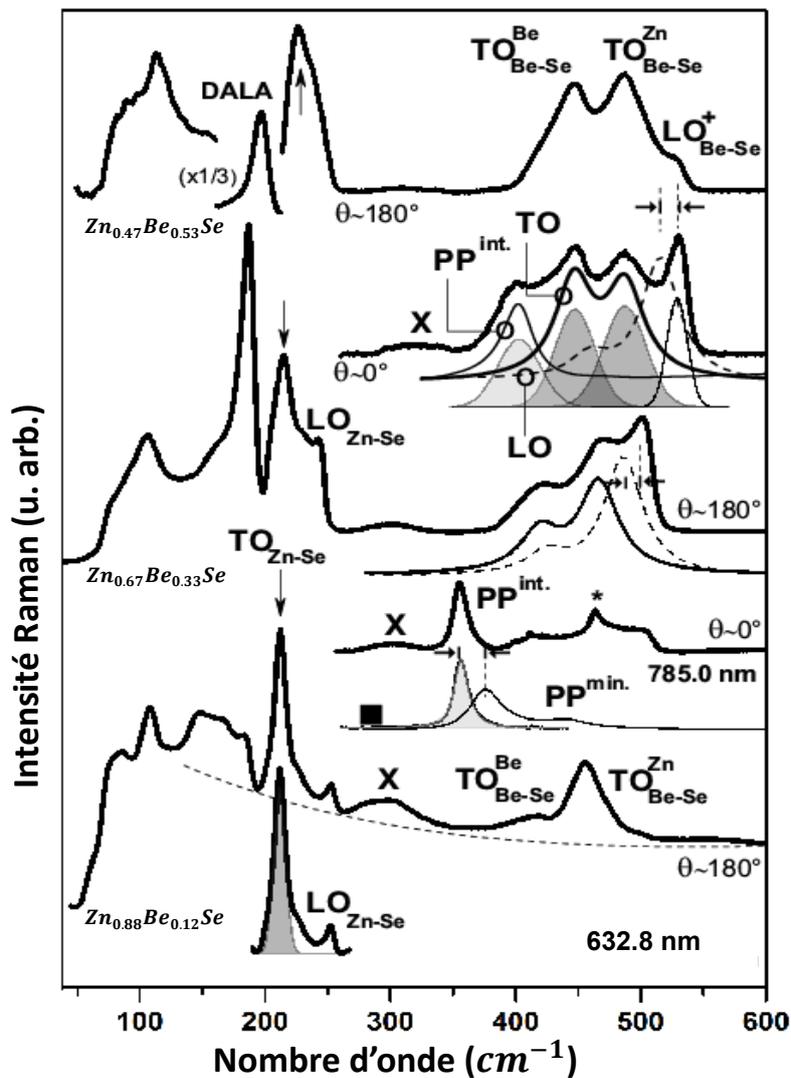


Figure 2-17 : Spectres Raman non polarisés LO-interdits des cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ enregistrés dans la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion ($\theta \sim 180^\circ$) et signaux Raman correspondants dans la gamme spectrale Be-Se obtenus par diffusion Raman en avant ($\theta \sim 0^\circ$) avec les raies laser indiquées. Les modes TO utilisés pour les règles de sélection Raman dans le régime phonon-polariton (gris léger) et dans le régime purement mécanique (gris foncé), modélisés par des fonctions Lorentziennes/Gaussiennes sont soulignés. Des flèches indiquent les fréquences théoriques des modes $PP^{int.}$ à $\theta = 0^\circ$ (cf. **Figure 2-7**) pour les raies laser utilisées. L'étoile marque une raie laser parasite.

sous-jacente à chaque sous-mode Be-Se TO-mécanique, comme discuté plus avant. Il sera intéressant d'expliquer dans quelle mesure l'effet du désordre d'alliage attesté par cette structure fine peut modifier dans le cas des cristaux mixtes les règles de sélection Raman nominales, telles qu'elles peuvent être attendues théoriquement par le mode TO-mécanique d'un cristal pur de structure zincblende en rétrodiffusion sur la face (110).

Techniquement, les règles de sélection Raman en rétrodiffusion sont réalisées avec la raie rouge à 632.8 nm en intercalant une lame demi-onde entre l'objectif de focalisation/détection ($\times 20$) choisie à longue focale (2.4 cm) et la surface (110) de

l'échantillon, en analysant verticalement, i.e. parallèlement à la fente d'entrée du monochromateur, et en polarisant le faisceau laser incident verticalement ou horizontalement, selon que l'on veuille réaliser les règles de sélection en configuration de polarisation incidente et diffusée parallèles ou croisées, respectivement.

Nous reportons dans les **Figures 2-18** et **2-19** les spectres Raman de rétrodiffusion, obtenus en polarisations croisée (\perp , a) et parallèle (\parallel , b) avec les cristaux mixtes $\text{Zn}_{0.88}\text{Be}_{0.12}\text{Se}$ et $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$, respectivement.

Les lois de dépendances des intensités Raman des modes $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$ de $\text{Zn}_{0.88}\text{Be}_{0.12}\text{Se}$ et du doublet ($\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$, $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$) de $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ en fonction de l'angle α entre la direction de la polarisation incidente et l'axe $[\bar{1}11]$ du cristal, pris comme origine arbitraire des angles, sont regroupées sous forme compacte dans les **Figures 2-20-a** et **2-20-b**, respectivement, pour les deux configurations de polarisation incidente et diffusée croisées (symbole évidés) et parallèles (symboles pleins). Dans une configuration de polarisation donnée (\perp ou \parallel), l'intensité Raman

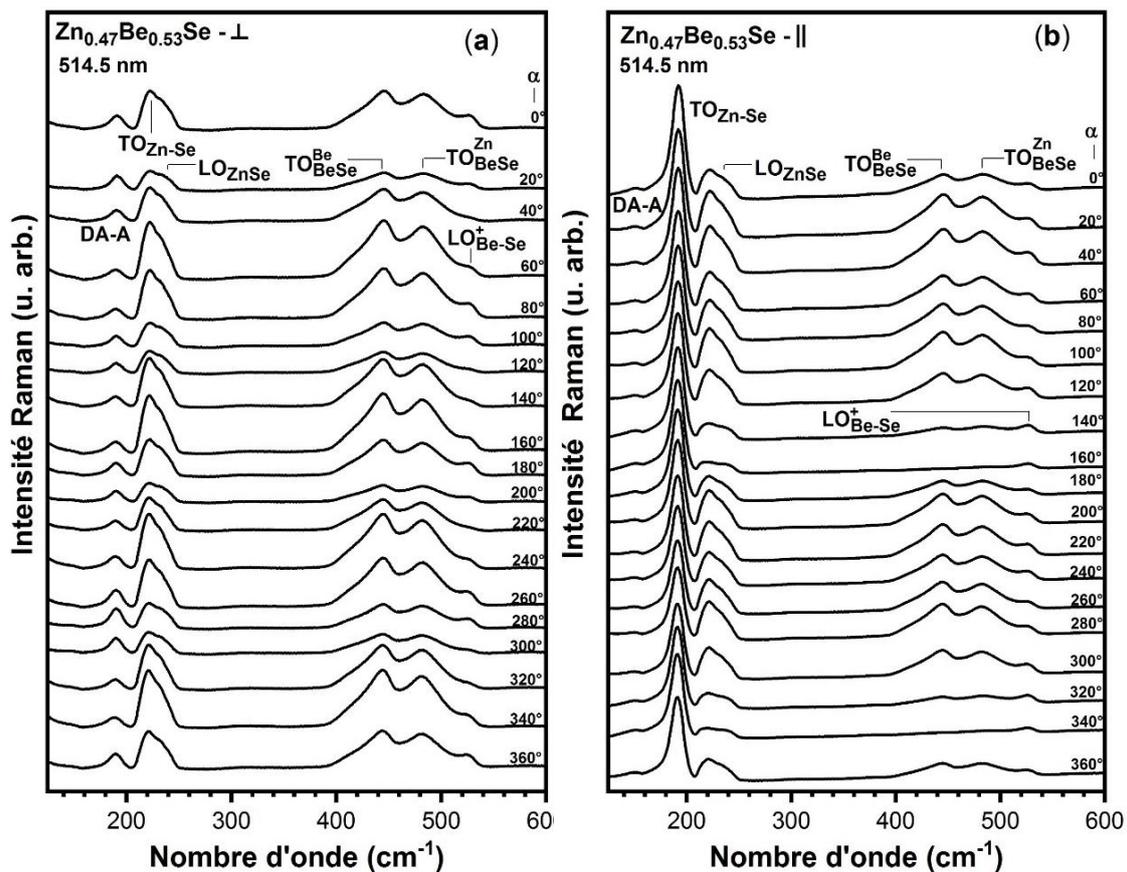


Figure 2-18: Règles de sélection Raman réalisées avec le cristal mixte $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ en rétrodiffusion sur une face cristalline LO-interdit orientée $(0\bar{1}1)$ en configuration de polarisations incidente et diffusée croisées (a) et parallèles (b) en faisant parcourir une révolution complète de la polarisation du laser à la surface du cristal, repérée de façon arbitraire par l'angle α avec la direction cristalline $[\bar{1}11]$ de la face.

du mode TO_{Zn-Se} est mesurée par une fonction Lorentzienne ou Gaussienne (cf. **Figure 2-17**, courbe en gris foncé), après soustraction de la ligne de base (cf. **Figure 2-17**, tracé pointillé). En revanche, la modélisation du contour Be-Se a pu être réalisée directement à partir des spectres bruts en raison de la ligne de base naturellement bien définie dans cette gamme spectrale (cf. **Figure 2-17**).

Les données expérimentales rassemblées dans la **Figure 2-18** et **2-19** sont conformes aux prévisions théoriques à la fois dans les configurations de polarisations incidente et diffusée croisées (\perp) (théo. : tracés en croix grecques, exp. : symboles évidés) et parallèles (\parallel) (Théo. : tracés en ailes de papillon, exp. : symboles pleins). En fait, l'accord est presque parfait dans le cas de Be-Se, aussi bien avec TO_{Be-Se}^{Be} (cercles) qu'avec TO_{Be-Se}^{Zn} (triangles). Les motifs en ailes de papillon et croix grecque sont également respectés avec TO_{Zn-Se} , mais l'accord entre la théorie vs. expérience n'est pas si bon.

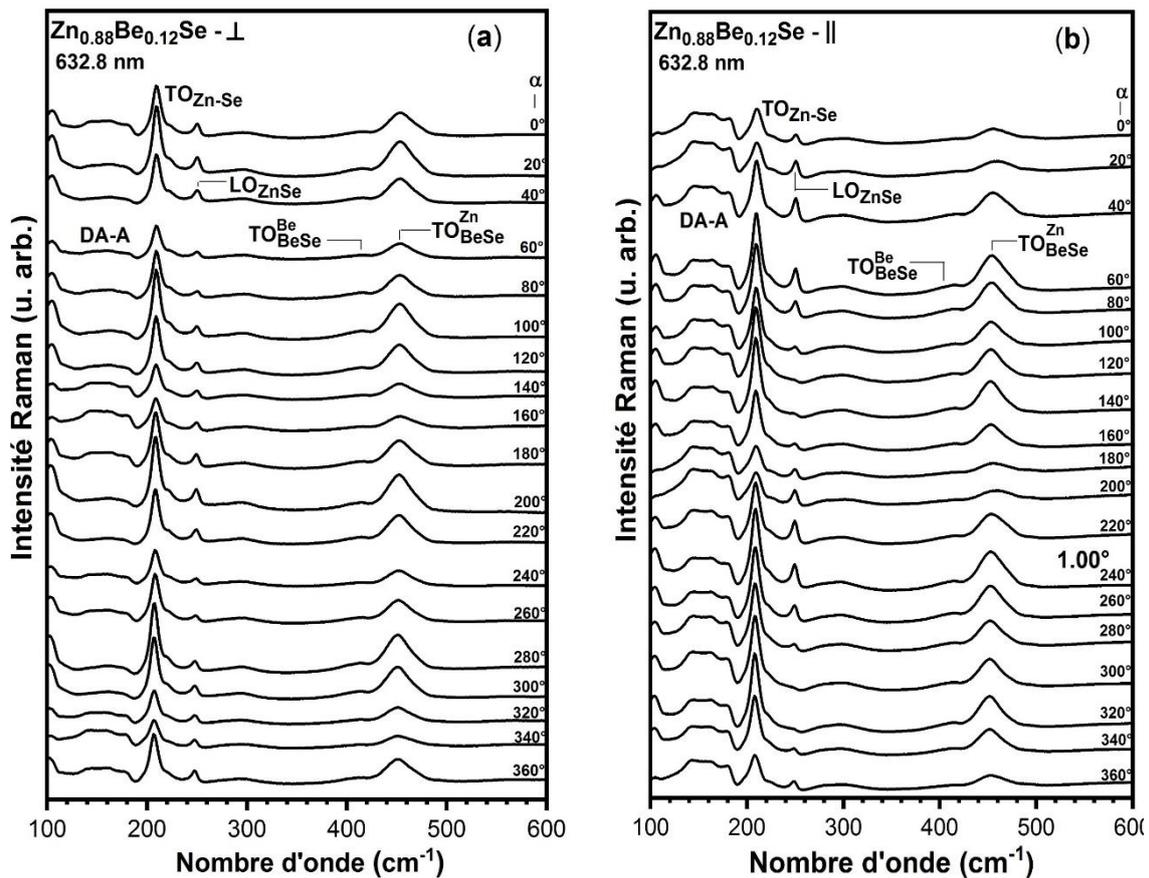


Figure 2-19: Règles de sélection Raman réalisées avec le cristal mixte $Zn_{0.88}Be_{0.12}Se$ en rétrodiffusion sur une face cristalline LO-interdit orientée $(0\bar{1}1)$ en configuration de polarisations incidente et diffusée croisées (a) et parallèles (b) en faisant parcourir une révolution complète de la polarisation du laser à la surface du cristal, repérée de façon arbitraire par l'angle α avec la direction cristalline $[\bar{1}11]$ de la face.

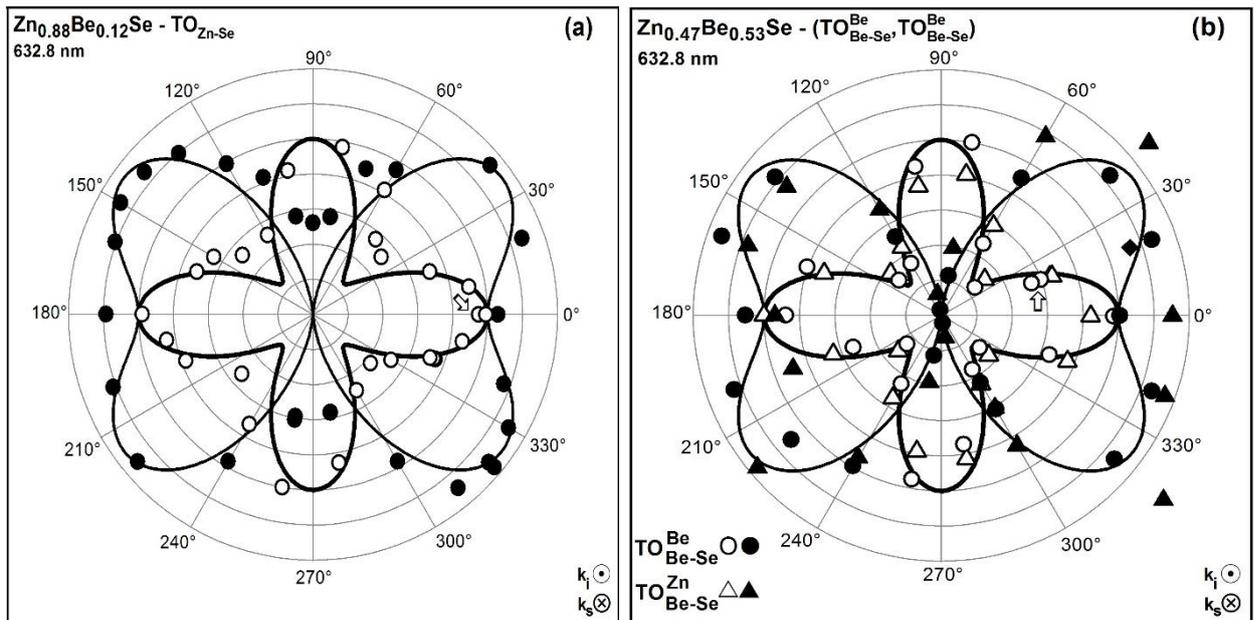


Figure 2-20: Règles de sélection Raman (symboles) en fonction de l'angle α (cf. représentation schématique dans la **Figure 2-21**) relatives (a) au mode $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$ du cristal mixte $\text{Zn}_{0.88}\text{Be}_{0.12}\text{Se}$ (en référence à la **Figure 2-19**) et (b) aux $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ (cercle) et $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ (triangles) du cristal mixte $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ (en référence à la **Figure 2-18**) en polarisations croisées (\perp , motif théorique en croix-grecque, symboles évidés) et parallèles (\parallel , motif en ailes de papillon, symboles pleins).

Ceci est dû à un problème déjà mentionné de contamination du mode $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$ par les modes acoustiques voisins qui prévient une détermination fiable de l'intensité Raman aux angles α critiques. Comme clairement apparent dans la **Figure 2-17**, la distorsion du signal Raman $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$ est amplifiée aux plus fortes incorporations de Be ($x=0.33, 0.53$).

Les règles de sélection Raman ainsi obtenues pour les modes purement mécaniques ($\vec{E} = \vec{0}$) $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$, $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ et $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ réalisés dans la géométrie de rétrodiffusion constituent des références naturelles pour la discussion à venir des règles de sélection Raman réalisées en-avant avec les modes $\text{PP}^{\text{int.}}$ et $\text{PP}_{\text{Zn-Se}}^-$ ($\vec{E} \neq \vec{0}$), à la fois dans les régimes d'effondrement et de renforcement pour ce qui concerne le premier mode.

II.2.5.2 Règles de sélection des modes (PP^- , $\text{PP}^{\text{int.}}$) phonon-polaritons

Techniquement, les règles de sélection Raman en-avant sont réalisées en focalisant le faisceau laser à incidence quasi-normale sur la face inférieure du cristal au moyen de lentilles à longue distance focale de façon à minimiser l'ouverture angulaire du cône de focalisation (pour une meilleure définition de \vec{k}_i) et en collectant la lumière diffusée au niveau de la face

supérieure du cristal dans la même direction, également à grande distance (pour une meilleure définition de \vec{k}_s). Deux demi-ondes sont placées de part et d'autre de l'échantillon, avec leurs axes neutres pris parallèles ou déviés de 45° , correspondant aux configurations de polarisations croisées (\perp) et parallèles (\parallel), respectivement. Pour chaque configuration (\perp or \parallel) les deux demi-ondes sont tournées de façon quasi rigide sur 180° avec un déplacement constant de 10° afin de compléter une rotation complète de \vec{e}_i et \vec{e}_s (sur 360°) à la surface de l'échantillon. L'angle entre \vec{e}_i et l'axe $[\bar{1}11]$ des faces inférieure et supérieure du cristal, pris comme référence arbitraire, est appelé l'angle d'azimut ci-après et noté α . A chaque valeur α , la lumière dispersée a été analysée parallèlement à la fente d'entrée du spectromètre, c'est-à-dire à sensibilité fixe du spectromètre - maximale en fait, de sorte que les intensités Raman dépendantes de α soient directement comparables (**Peng et al., 2012**).

Les spectres Raman ont été enregistrés avec des faisceaux laser de faible énergie i.e. à 632.8 nm (rouge) et 785.0 nm (proche infrarouge) délivrés par un laser HeNe et une diode laser, respectivement. A Noter que la diode opère à la limite de détection de notre spectromètre Raman, pour le visible. Aucun effet de chauffage appréciable n'a été détecté malgré la puissance mise en jeu, voisine de ~ 30 mW et de ~ 3 mW en diffusion en avant et en rétrodiffusion, respectivement, en raison de la taille importante du spot laser la surface de l'échantillon (~ 10 μm de diamètre) correspondant *in fine* à une faible densité de puissance au point d'impact (~ 4 mW/ μm^2 et ~ 1 mW/ μm^2 respectivement en diffusion en avant et en rétrodiffusion).

Dans les cristaux mixtes $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, l'interférence de type Fano entre le mode TO relatif à la liaison Zn-Se et le continuum acoustique à deux phonons situés à légèrement plus basse fréquence est toujours préjudiciable à l'observation du mode $PP_{\text{Zn-se}}^-$. Il ne nous a été donné de le voir clairement qu'une seule fois malgré nos efforts répétés, i.e. avec $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ (cf. **Figure 2-9-a**). Clairement, au vu des spectres Raman reportés en **Figure 2-7**, le cristal mixte $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ est un meilleur candidat de ce point de vue. Finalement, nous retenons, pour l'étude des règles de sélection Raman relatives au mode phonon-polariton $PP_{\text{Zn-se}}^-$, le mode observé avec le cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$ en utilisant la raie laser la plus énergétique (488.0 nm) correspondant à un angle de diffusion $\theta \sim 0.85^\circ$ (cf. **Figure 2-7-a**). Le mode $PP_{\text{Zn-se}}^-$ ainsi révélé est intense et bien écarté du mode TO-mécanique dont il procède. $\text{Zn}_{1-x}\text{S}_x\text{Se}$ s'avère aussi intéressant pour l'étude des règles de sélection Raman relatives au mode PP dû à la liaison courte, i.e. $PP_{\text{Zn-S}}^{\text{int.}}$. En effet, le cristal mixte $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ excité avec notre raie laser la moins énergétique, i.e. au voisinage de l'infrarouge (785.0 nm) à l'angle de diffusion θ minimal ($\theta \sim 0^\circ$) offre à l'observation un mode $PP_{\text{Zn-S}}^{\text{int.}}$ particulièrement bien défini et intense qui domine

toutes les autres structures Raman. Nous avons déjà discuté qu'il en est ainsi car les conditions expérimentales indiquées permettent de pénétrer profondément dans le régime d'effondrement du mode $PP_{Zn-S}^{int.}$. Pour compléter l'étude, il aurait fallu pouvoir disposer du mode $PP_{Zn-S}^{int.}$ dans son régime d'effondrement. Cependant comme le montrent les courbes théoriques reportées en **Figure 2-5**, le régime d'effondrement du mode $PP_{Zn-S}^{int.}$ est très resserré au tout proche voisinage du doublet TO-mécanique associé à la liaison Zn-S dont il procède, quel que soit le cristal mixte considéré, i.e. $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ ou $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. Le doublet TO mécanique, bien que théoriquement interdit à l'observation par diffusion Raman en-avant, demeure activé et masque complètement le signal $PP_{Zn-S}^{int.}$ dans son régime d'effondrement, ce qui en interdit l'étude.

En revanche le cristal mixte $Zn_{1-x}Be_xSe$ est un candidat de choix pour l'observation du mode PP relatif à la liaison courte (Be-Se, dans ce cas), i.e. $PP_{Be-Se}^{int.}$, du fait du large domaine spectral qui sépare les fréquences de vibration naturelle des liaisons constitutives Zn-Se ($\sim 200\text{ cm}^{-1}$) et Be-Se ($\sim 400\text{ cm}^{-1}$). Grâce à cela, le régime d'effondrement du mode $PP_{Be-Se}^{int.}$ peut se déployer sur une plage de fréquences conséquentes. Les spectres Raman en-avant obtenus avec le cristal mixte $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ en utilisant la raie rouge (632.8 nm) et montrés en **Figure 2-9**, sont révélateurs de ce point de vue. De cette série nous sélectionnons le spectre Raman obtenu à l'angle de diffusion $\theta \sim 0.8^\circ$, singularisé dans la **Figure 2-10**. Le mode $PP_{Be-Se}^{int.}$ correspondant, souligné en gris clair dans la **Figure 2-17** se montre fort et clair, en étant bien séparé du doublet TO-mécanique de la liaison Be-Se qui lui a donné naissance. C'est un candidat de choix pour la réalisation des règles de sélection Raman dans le régime d'effondrement du mode $PP^{int.}$, relatif à la liaison courte. À ce stade, nous disposons du jeu complet de modes nécessaire à la réalisation des règles de sélection Raman sur les modes PP relatif aux liaisons courte et longue de nos cristaux mixtes à base de Zn-Se, à la fois dans les régimes d'effondrement et de renforcement pour ce qui concerne la liaison courte.

Cependant nous trouvons intéressant de pouvoir disposer pour le mode $PP^{int.}$ pris dans les régimes d'effondrement et de renforcement de cristaux mixtes issus de la même série (ZnS_xSe_{1-x} ou $Zn_{1-x}Be_xSe$). Nous avons vu que cela n'est pas possible dans le cas de $ZnS_{1-x}Se_x$, le régime d'effondrement demeurant inaccessible. Ainsi, il nous faut tâcher d'identifier un candidat possible pour $PP^{int.}$ pris dans son régime de renforcement avec $ZnBeSe$. $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ lui-même qui nous donne accès à $PP^{int.}$ dans son régime d'effondrement n'est pas envisageable du fait d'une interférence destructive du mode $PP^{int.}$ avec la bande à deux phonons X dès son entrée dans le régime de renforcement, comme déjà discuté. Fort heureusement le cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ excité avec la raie laser rouge (785.0 nm) à l'angle

de diffusion θ minimal accessible ($\theta \sim 0^\circ$, cf. **Figures 2-9** et **2-17**) produit un mode PP_{Be-Se}^{int} fin et intense dans le régime de renforcement (souligné en gris claire dans la **Figure 2-17**). C'est un candidat idéal pour la réalisation des règles de sélection dans ce régime PP.

En pratique, les intensités Raman intégrées relatives aux modes PP sélectionnés $PP^{int.}$ et PP_{Zn-Se}^- sélectionnés des cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ ont été estimées via une modélisation soignée de la forme de raie Raman à l'aide de fonctions Lorentziennes ou Gaussiennes. Des exemples de simulations sont montrées en **Figure 2-17** (courbe souligné en gris clair), en fonction de l'angle azimutal α , en polarisations croisées (\perp , symboles évidés) et en parallèles (\parallel , symboles pleins) en un même point de l'échantillon. Les motifs obtenus en forme de croix grecque (\perp) et d'ailes de papillon (\parallel) sont montrés en **Figure 2-21-a** ($Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$), et **Figure 2-21-b** ($ZnSe_{0.67}Se_{0.33}$) pour le régime de renforcement du mode phonon-polariton ($PP^{int.}$), les motifs correspondants pour le mode $PP^{int.}$ dans son régime d'effondrement ($Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$) et pour le mode PP_{Zn-Se}^- ($ZnSe_{0.78}S_{0.22}$) sont montrés dans les **Figures 2-21-c** et **2-21-d**, respectivement.

Dans chaque figure, les données ont été normalisées par rapport à l'intensité maximale des modes $PP^{int.}$ et PP_{Zn-Se}^- de la série en polarisations croisées, arbitrairement prise pour référence. Une redondance quasi-parfaite est obtenue sur une révolution α complète (sur 360° , se référer aux flèches) indiquant que la puissance du laser est stable.

Les données expérimentales obtenues en polarisation en croisées (\perp) et parallèles (\parallel) reproduisent assez fidèlement les contours théoriques correspondants en croix grecque et ailes de papillons, respectivement, calculés en exprimant les tenseurs Raman de nos cristaux mixtes de structure zincblende dans la base adéquate ($\frac{1}{\sqrt{2}}[110]$, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{1}10]$, $[001]$) pour une incidence quasi-normale sur une face cristalline (110). Nous en déduisons que les deux modes PP_{Zn-Se}^- et $PP^{int.}$, ce dernier étant considéré aussi bien dans son régime d'effondrement que dans son régime de renforcement, obéissent aux règles de sélection Raman nominales pour un mode TO, en référence aux **Figures 2-20**, telles qu'elles peuvent être observées dans la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion Raman avec les modes TO-mécaniques natifs (en référence à la **Figure 2-19**).

À titre d'exemple, nous reportons dans la **Figure 2-22** deux séries de spectres Raman enregistrés au même point du cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ (différent de celui considéré pour construire la **Figure 2-21-a**) en configuration de polarisations incidente et diffusée parallèles (\parallel) à la fois dans la géométrie standard de rétrodiffusion ($\theta \sim 180^\circ$, tracés fins) et dans la géométrie de diffusion Raman en-avant ($\theta \sim 0^\circ$, tracés épais) en utilisant les raies lasers à

632.8 nm et 785.0 nm, respectivement, pour des angles α qui correspondent approximativement à une demi-période du motif en ailes de papillon.

Les bandes acoustiques activées par le désordre d'alliage désignées sous les terminologies DALA (desorder activated longitudinal acoustic) et DATA (desorder activated transverse acoustic) dans la **Figure 2-22**, demeurent quasi-insensibles à toute variation de l'angle α , dans les deux géométries de diffusion. De manière un peu surprenante, il n'en va pas de même pour les modes LO_{Zn-Se} et LO_{Be-Se}^+ théoriquement interdits, activés à la fois par le désordre d'alliage et par les réflexions multiples du faisceau laser entre les faces inférieures et

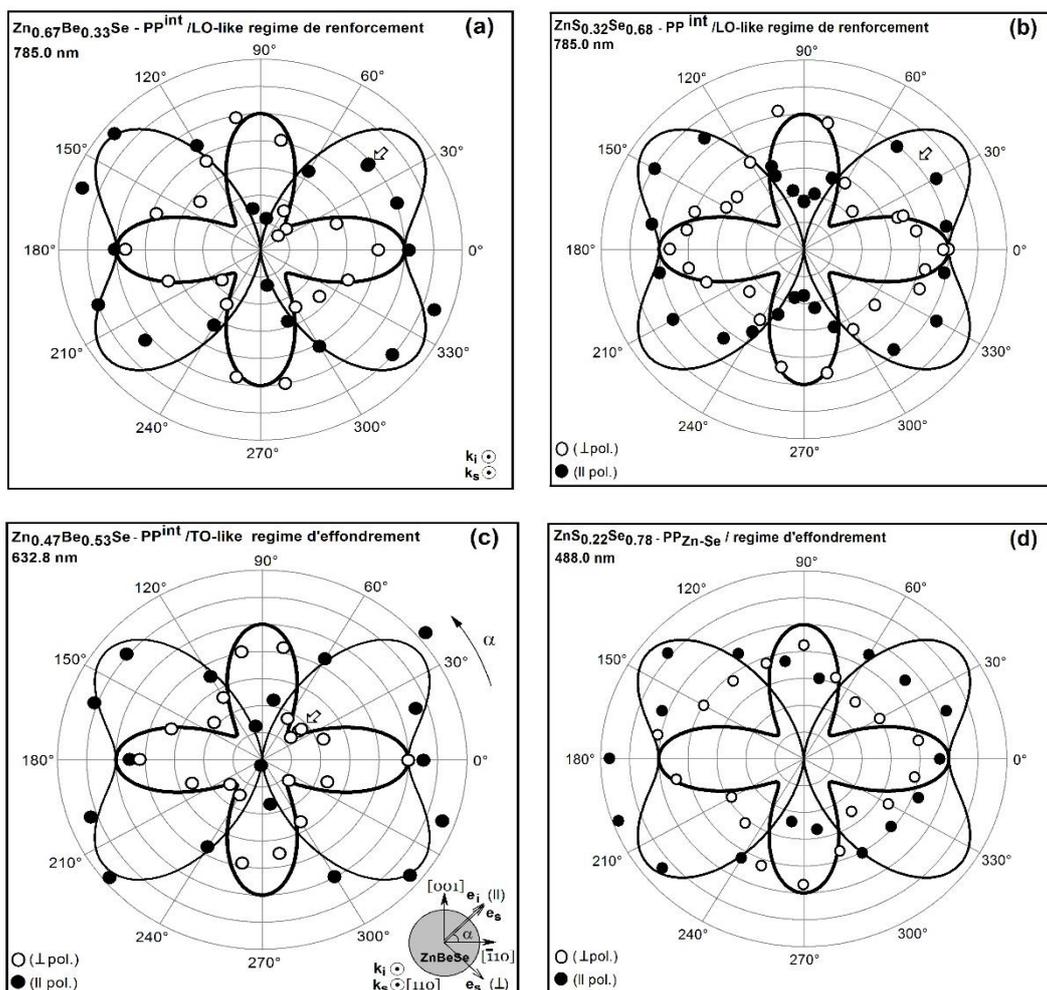


Figure 2-21: Règles de sélection Raman (symboles) enregistrées en fonction de l'angle α (cf. représentation schématique dans le panneau inférieur gauche) en polarisations croisées (\perp , motif théorique en croix-grecque, symboles évidés) et parallèles (\parallel , motif en ailes de papillon, symboles pleins) avec le mode PP^{int} dans son régime de renforcement des cristaux mixtes $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ (a) – en référence aux **Figures 2-22** et **2.10**, et $ZnS_{0.32}Se_{0.68}$ (b) – cf. **Figure 2-5**, avec le mode PP^{int} dans son régime d'effondrement du cristal mixte $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ (c) – cf. **Figure 2.10**, et avec le mode PP^- du cristal mixte $ZnS_{0.22}Se_{0.78}$ (d) – cf. **Figure 2-6**.

supérieure du cristal, en incidence (quasi) normale du laser. En fait, des règles de sélection Raman apparaissent claires pour les modes LO dans les deux géométries, avec une alternance entre extinction complète ($\alpha \sim 90^\circ$, $\alpha \sim 180^\circ$, $\alpha \sim 270^\circ$) et forte émergence ($\alpha \sim 130^\circ$, $\alpha \sim 230^\circ$). Le mode PP^{int} , permis quant à lui, obéit lui aussi à des règles de sélection Raman bien claires. Cependant celles-ci sont très différentes de celles que suivent les deux modes LO. En fait, le mode PP^{int} montre les mêmes règles de sélection que celles des modes purement mécaniques qui lui ont donné naissance, à savoir TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} , caractérisées par deux extinctions ($\alpha \sim 90^\circ$, $\alpha \sim 270^\circ$) et non pas trois, comme pour les modes LO.

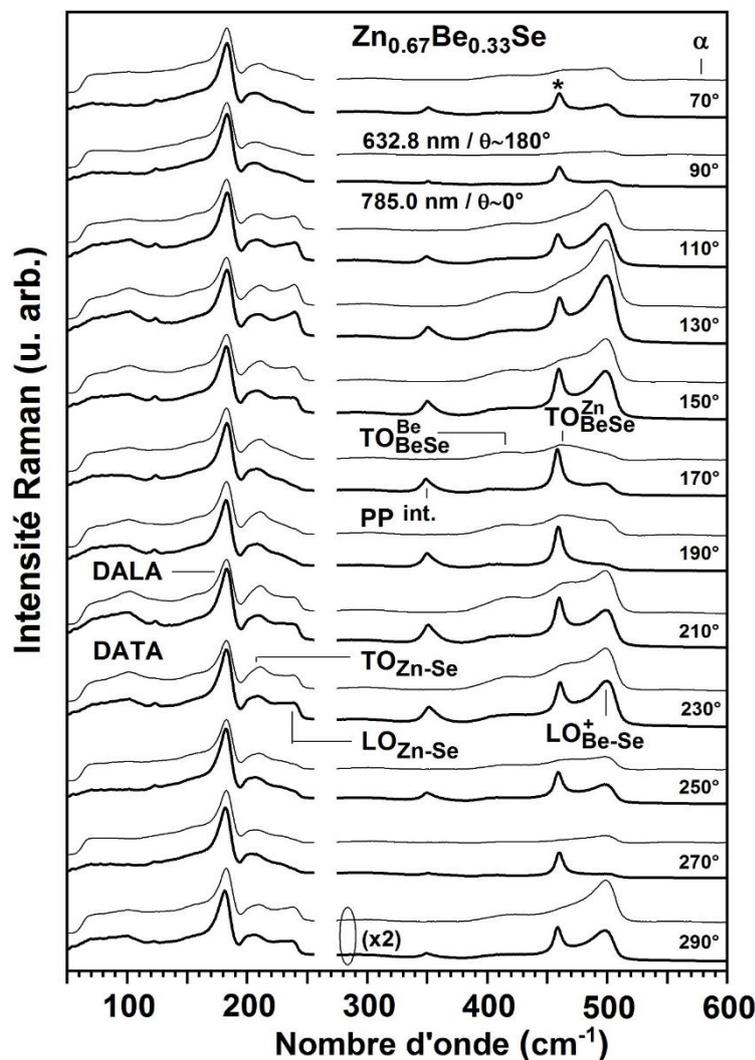


Figure 2-22: Sélection de spectres Raman dépendants de α (cf. description schématique en **Figure 2-21**) relatifs au cristal mixte $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ enregistrés en polarisations incidente et diffusée parallèles en rétrodiffusion ($\theta \sim 180^\circ$, traits fins – donnant accès aux modes TO-mécanique) et par diffusion en-avant ($\theta \sim 0^\circ$, traits épais – donnant accès au mode PP^{int} dans son régime de renforcement) au même point de l'échantillon, en utilisant les raies laser rouge (632.8 nm) et proche-infrarouge (785.0 nm), respectivement. L'astérisque indique une raie parasite produite par les composantes optiques du dispositif.

Rétrospectivement la similitude entre les règles de sélection suivies par les modes PP_{Zn-Se}^- et PP^{int} , d'une part, et les modes TO purement mécaniques TO_{Zn-Se} (TO_{Zn-S}^S , TO_{Zn-S}^{Se}), (TO_{Be-Se}^{Be} , TO_{Be-Se}^{Zn}) dont ils procèdent, d'autre part, ne doit pas nous surprendre outre mesure. En effet, le déplacement relatif u des espèces cationique et anionique caractéristique d'un mode optique, tout comme le champ électrique \vec{E} qui est susceptible de l'accompagner, qui, pris ensemble, gouvernent le mécanisme de diffusion Raman pour les modes TO mécaniques (\vec{u}), les modes phonon-polaritons [\vec{u} , $\vec{E}(\vec{q})$] et les modes LO [\vec{u} , \vec{E}], correspondent tous deux à deux tenseurs de rang 1 (vecteurs). Les tenseurs Raman qui matérialisent la modulation de la susceptibilité électronique par \vec{u} et/ou \vec{E} possèdent donc la même forme pour tous ces modes, avec impact concomitant sur les règles de sélection Raman, qui doivent être les mêmes. Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi expérimentalement.

II.3 Conclusion

Ce chapitre couvre une étude expérimentale exhaustive réalisée par diffusion Raman en avant (en mode ‘transmission’) sur l’ensemble des modes PP relatifs à la fois aux liaisons longue (Zn-Se) et courte (Be-Se, Zn-S), et à la fois dans les régimes d’effondrement loin de Γ et de renforcement près de Γ de part et d’autre de l’extinction-photon dans le cas de la liaison courte. L’étude est menée avec deux cristaux mixtes de structure zincblende à base de ZnSe, à savoir $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ($x=0.12, 0.33, 0.53$) et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0.22, 0.32$). Ces cristaux mixtes montrent tous les deux un comportement de percolation, modèle à trois modes dans leurs spectres de diffusion Raman classiques obtenus en rétrodiffusion pour ce qui concerne les modes TO-mécaniques dont procèdent les modes PP, avec un mode unique pour la liaison longue (Zn-Se) et un doublet de percolation bien résolu pour la liaison courte (Be-Se, Zn-S). Cependant une différence notable entre les doublets de percolation des deux liaisons courtes est que celui relatif à Be-Se fait la distinction entre environnements (1D) locaux à l’échelle des premiers-voisins tandis que celui relatif à Zn-S pousse la distinction à l’échelle des seconds-voisins. L’étude comparée des PPs dans les deux cristaux mixtes $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ à base de ZnSe n’est donc pas simplement redondante d’un cristal mixte à l’autre ; des différences notables entre les caractéristiques mêmes des schémas de percolation de ces deux systèmes permettent d’éprouver la généralité des tendances observées.

L’enjeu est triple dans ce travail :

- (i) Pour ce qui est de la liaison courte, il s’agit de réaliser une étude comparative entre les deux cristaux mixtes portant, d’une part, sur l’établissement du régime PP à partir des modes natifs à caractère purement mécanique, et, d’autre part, au sein même du régime PP, sur la transition entre le régime d’effondrement qui procède directement des modes natifs TO-mécaniques loin de Γ et le régime de renforcement de type LO au voisinage de Γ par-delà l’extinction de type photon.
- (ii) Pour ce qui concerne la liaison longue, commune aux deux systèmes (Zn-Se), il s’agit d’explorer dans quelle mesure le passage au régime PP peut aider à révéler la structure fine de percolation présumée pour le mode TO associée à cette liaison. La structure fine en question est anticipée du simple fait que les deux liaisons d’un cristal mixte se voient traitées sur le même pied (symétriquement) dans le schéma de percolation. Pourtant la structure fine de percolation présumée pour la liaison longue n’a jamais pu être mise en évidence dans le régime TO-mécanique classique accessible en rétrodiffusion, et, ce,

avec aucun des cristaux mixtes étudiés par l'équipe jusqu'à présent. Cela est attribué à la faiblesse présumée de l'écart en fréquence entre les deux sous-modes du doublet de percolation de la liaison longue, étant bien clair que c'est la liaison courte associée au substituant le plus léger qui accommode majoritairement le contraste entre les propriétés physiques des liaisons chimiques (courte/rigide et longue/molle) à l'échelle locale.

- (iii) Enfin, la question se pose de savoir si les modes PP des liaisons longue et courte possèdent la même symétrie que les modes TO mécaniques dont ils procèdent, et dans le cas particulier des modes PP relatifs à la liaison courte, si la symétrie change au passage du régime d'effondrement de type TO-mécanique au régime de renforcement de type LO, par-delà l'extinction de type photon, ou non ?

Les résultats obtenus en regard de chacune des questions soulevées sont les suivants :

- (i) L'accès aux modes PP dans leur régime d'effondrement de type TO-mécanique loin de Γ n'est pas évident en soi. Il requiert non seulement un montage optique soigné qui permette d'atteindre des angles de diffusion inférieurs à 3° typiquement, mais aussi un échantillon de grande qualité structurale convenablement orienté et à faces parallèles assorti d'un polissage de qualité optique. La difficulté est accrue lorsque l'on vise à atteindre le régime de renforcement de type LO des modes PP au voisinage de Γ par-delà l'extinction de type photon. Il faut s'attacher alors à combiner avec attention les compositions des cristaux mixtes et les raies d'excitation laser dans le visible, de manière à minimiser la dispersion de l'indice de réfraction du cristal autour de la raie laser. C'est la condition sine qua non pour pénétrer profondément dans la dispersion des PP et les atteindre loin dans leur dispersion, au voisinage de Γ .

Les deux régimes PP d'effondrement et de renforcement relatifs à la liaison courte ont pu être atteints avec succès avec le cristal mixte $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, mais séparément, i.e. pour deux compositions différentes. En ce qui concerne le cristal mixte $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$, le régime d'effondrement est demeuré inaccessible du fait qu'il se trouve ramassé de façon compacte sur un domaine de fréquence extrêmement étroit au voisinage du doublet TO-mécanique dont il procède, qui finalement masque le signal phonon-polariton recherché. En revanche le régime de renforcement de type LO est quant à lui accessible fort et clair avec $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$.

L'examen de l'établissement du couplage PP dans le régime d'effondrement révèle que les deux modes PP élémentaires qui procèdent du doublet de percolation à

caractère TO mécanique se couplent via leur champ électrique transverse naissant, tout comme cela a été établi pour les modes LO qui sont eux aussi polaires. Cependant le couplage via le champ électrique dispersif (dépendant de \vec{q}) des PP produit un transfert de force d'oscillateur inter-mode vers les basses fréquences pour former le mode dominant $PP^{int.}$ et non pas vers les hautes fréquences comme c'est le cas pour les modes LO lorsqu'ils se couplent via leur champ électrique macroscopique longitudinal non dispersif (constant), pour former le mode LO^+ . L'intensité Raman du mode $PP^{int.}$ décroît progressivement avec l'angle de diffusion θ jusqu'à extinction complète dans le régime de type photon. Ce faisant la largeur à mi-hauteur du/des mode(s) PP relatifs à la liaison courte demeure sensiblement constante, comparable à celle des modes TO purement mécaniques dont ils procèdent loin de Γ .

Assez remarquablement au passage dans son régime de renforcement de type LO par-delà l'extinction de type photon, le mode $PP^{int.}$ relatif aux liaisons courtes des deux cristaux mixtes étudiés s'affine considérablement, la largeur à mi-hauteur se trouvant divisée par un facteur cinq au moins. Dans le cas particulier de la liaison courte Be-Se du cristal mixte $Zn_{1-x}Be_xSe$, cet effet d'amincissement du mode $PP^{int.}$ s'accompagne d'un décalage en fréquence considérable, de l'ordre de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$, par rapport à la fréquence théorique estimée sur la seule base de l'intensité Raman (aire intégrée) du mode $PP^{int.}$. Ces effets d'amincissement et de décalage basse fréquence du mode $PP^{int.}$ (symétrie TO) à son entrée dans le régime de renforcement sont à mettre en parallèle d'effets similaires observés pour le mode LO^+ de la liaison courte (symétrie LO) par rapport aux prédictions LO théoriques réalisées à partir du doublet de percolation TO-mécanique natif, à ceci près que le décalage en fréquence s'opère vers les hautes fréquences en symétrie LO, et non pas vers les basses fréquences comme pour le mode $PP^{int.}$ en symétrie TO, comme indiqué ci-avant. Dans le cas du cristal mixte $ZnSe_{1-x}S_x$, il n'y a pas de décalage en fréquence par rapport à la prédiction théorique, ni basse fréquence pour le mode $PP^{int.}$, ni haute fréquence pour le mode LO^+ .

Les effets combinés d'amincissement et de décalage en fréquence du mode $PP^{int.}$ par rapport aux prévisions théoriques à son entrée dans le régime de renforcement, qui vont de pair avec ceux observés en symétrie LO avec le mode LO^+ , révèlent une structure fine sous-jacente à chacun des deux sous-mode qui constituent la structure fine bimodale de percolation du signal Raman associé à la liaison courte. Dans le régime PP de renforcement un couplage intra-mode se superpose au couplage

inter-mode caractéristique du régime d'effondrement. Les couplages inter-modes (régime d'effondrement) et intra-mode (régime de renforcement) canalisent finalement la force d'oscillateur disponible pour la liaison courte vers un unique sous-mode géant de la structure fine des sous-modes TO mécaniques, qui se trouve fortement aminci (c'est un mode élémentaire) et fortement décalé en fréquence par rapport à la prévision théorique basée sur la considération d'un doublet de percolation TO-mécanique natif sans structure fine.

Comme les anomalies en fréquence et largeur à mi-hauteur ne sont détectées que dans le régime de renforcement du mode PP^{int} et pas dans son régime d'effondrement, il faut en venir à cette conclusion que le champ électrique transverse associé au mode PP n'atteint son complet développement qu'au-delà de l'extinction de type photon (le champ électrique transverse est macroscopique à cette limite par définition d'un photon, et pas avant). En-deçà de l'extinction de type photon, le champ électrique transverse du PP reste en phase de développement, et est de fait inopérant pour ce qui concerne le couplage entre les sous-modes qui constituent la structure fine d'un sous-mode du doublet de percolation.

L'ensemble de l'étude ainsi réalisée renseigne sur le développement progressif du champ électrique transverse associé à un mode PP à travers ses deux régimes caractéristiques d'effondrement et de renforcement situés de part et d'autre de l'extinction de type photon.

- (ii) La dégénérescence apparente du doublet TO-mécanique ($\Delta_{Zn-Se} \sim 0 \text{ cm}^{-1}$) relatif à la liaison longue Zn-Se des deux cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ dans le régime- q_∞ loin de Γ accessible par diffusion Raman dans la géométrie classique de rétrodiffusion (opérant schématiquement en 'réflexion') est levée à l'entrée dans le régime PP près de Γ par diffusion Raman en avant. Au premier abord cela n'est pas immédiat puisqu'avec les trois cristaux mixtes utilisés [$1 \times ZnBeSe$, $2 \times ZnSeS$], un seul mode PP est détecté pour la liaison longue Zn-Se, noté PP_{Zn-Se}^- , et non pas deux comme pour les liaisons courtes Be-Se et Zn-Se. Cela semble accréditer l'hypothèse d'un comportement MREI pour le mode TO mécanique natif et non pas de percolation. Cependant, la modélisation soignée de la forme de raie Raman associée au mode PP_{Zn-Se}^- dans le cadre de l'approche diélectrique linéaire, qui repose à la fois sur une estimation indépendante de l'angle de diffusion θ via le mode PP^{int} relatif à la liaison

courte dans une géométrie de diffusion donnée, et sur une mesure de la dispersion de l'indice de réfraction du cristal mixte autour de la raie d'excitation laser par ellipsométrie spectroscopique, révèle que le mode PP_{Zn-Se}^- en question est « fractionnaire ». Cela signifie qu'il ne porte qu'une partie de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se à la composition du cristal mixte considéré, et non pas la totalité. Remarquablement, dans chacun des trois cristaux mixtes considérés cette fraction « active » de la force d'oscillateur correspond sensiblement à la quantité attendue pour l'un des deux sous-modes associables à la liaison longue Zn-Se si l'on admet que les doublets de percolation relatifs aux deux liaisons d'un cristal mixte sont de même nature. L'identité de nature correspond à une sensibilité des vibrations des liaisons à leur environnement local à l'échelle des premiers-voisins dans le cas de $Zn_{1-x}Be_xSe$ et des seconds-voisins dans le cas de $ZnSe_{1-x}S_x$. Cela ne peut être totalement fortuit et suggère fortement que la liaison longue Zn-Se est caractérisée par un doublet de percolation TO-mécanique identique en nature, sinon en grandeur (en référence aux valeurs des écarts en fréquence séparant les deux sous-modes d'un doublet de percolation, grand pour la liaison courte et faible pour la liaison longue), à celui de la liaison courte.

Quant à la fraction manquante de la force d'oscillateur relatif à Zn-Se, notre hypothèse est qu'elle reste 'piégée' par une interférence de type Fano impliquant l'un des modes acoustiques de bord de zone quasi résonant avec le signal Raman TO-mécanique de la liaison Zn-Se. Rétrospectivement, ce piégeage aura joué un rôle déterminant et positif pour révéler la structure fine de percolation présumée pour le signal Raman TO-mécanique relatif à la liaison longue Zn-Se. Sans lui, la force d'oscillateur relative à la liaison longue Zn-Se, fût-elle partagée originellement sur deux sous-modes distincts de percolation, aurait engagé en totalité le régime phonon-polariton, en donnant lieu à un mode PP unique pour la liaison Zn-Se ayant attiré la totalité de la force d'oscillateur disponible du fait du couplage entre les sous-modes PP relatifs à Zn-Se via leur champ électrique transverse macroscopique naissant. Le mode PP 'géant' qui aurait résulté du couplage aurait eu exactement les mêmes caractéristiques que celui qui aurait été produit par un mode TO-mécanique unique pour la liaison Zn-Se de type MREI, i.e. sans structure fine de percolation, donc.

De façon générale cette étude du comportement PP relatif à la liaison longue Zn-Se des deux cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ par diffusion Raman en avant aura permis de mettre en évidence sur une base expérimentale que le schéma de

percolation de type 1-liaison→2-mode pour les modes TO-mécaniques d'un cristal mixte apparents dans les spectres de diffusion Raman classiques obtenus en rétrodiffusion est générique, et s'applique aux deux liaisons constitutives, et non pas seulement à la liaison courte/rigide qui implique l'élément de substitution le plus léger/petit, comme on le croyait jusqu'à maintenant.

- (iii) Les règles de sélection Raman ont été réalisées par diffusion en-avant en polarisations croisées et parallèles sur les modes PP relatifs à la fois aux liaisons longue et courte des deux cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$. Pour ce qui concerne la liaison courte l'étude de symétrie a porté à la fois sur le régime d'effondrement qui procède directement des modes natifs TO-mécaniques loin de Γ et sur le régime de renforcement qui tend asymptotiquement vers la dégénérescence LO en Γ , situés au-delà de l'extinction dans le régime photon. Un aperçu optimal dans un régime donné a été obtenu sur la base d'une modélisation des spectres Raman de PP dans leur dépendance à (x, q, θ) en ajustant séparément les compositions des cristaux mixtes, en même temps que raie d'excitation laser et de l'angle de diffusion. Il ressort de notre étude que les modes PP obéissent aux mêmes règles de sélection que les modes TO mécaniques dont ils procèdent loin de Γ (indépendamment réalisées dans la géométrie classique de rétrodiffusion) quelle que soit la liaison chimique à laquelle ils sont relatifs, et le régime PP.

Chapitre III

Ré-examen du comportement vibrationnel du cristal mixte

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ de structure zincblende ($x \leq 0.3$) : Une étude

par diffusion Raman

III.1 Introduction

Les vibrations atomiques ou phonons des cristaux mixtes semiconducteurs $A_{1-x}B_xC$ communs de structure zincblende (symétrie cubique), idéalement modélisées sous la forme d'ondes planes $e^{j(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})}$, où t désigne le temps et \vec{r} le vecteur position d'un atome dans le cristal, ont été abondamment étudiées dans la littérature depuis l'émergence de ces systèmes dans les années soixante, à la fois de façon théorique et de façon expérimentale. De ce dernier point de vue, ce sont surtout les techniques de spectroscopie optique comme la diffusion inélastique de la lumière visible (diffusion Raman) utilisée au LCP-A2MC et l'absorption dans l'infrarouge lointain (IR) qui ont été mises en avant car elles sont aisément mises en œuvre à l'échelle du laboratoire. Les longueurs d'onde associées à la lumière dans l'infrarouge lointain et le visible sont très élevées, i.e. de l'ordre de 50000 – 500 nm, en comparaison avec la longueur d'onde d'une vibration de réseau en bord de zone de Brillouin, voisine de $2a \sim 1$ nm où a désigne le paramètre de réseau, si bien que les spectroscopies optiques en question opèrent au voisinage du centre Γ ($q = 0$) de la zone de Brillouin. A cette limite seuls les modes optiques, caractérisés par un déplacement antiphase des deux sous-réseaux cationique et anionique possèdent un caractère propagatoire. On distingue les modes transversaux optiques (TO, deux fois dégénérés) et longitudinaux optiques (LO) selon que la vibration s'effectue perpendiculairement au vecteur d'onde \vec{q} ou le long de celui-ci, respectivement. La diffusion inélastique de neutrons lents (INS : inelastic neutron scattering), ou de rayons X (IXS : inelastic X-ray scattering) très énergétiques permettent de sonder des longueurs d'ondes comprises dans la gamme 1 – 100 nm et donc d'étudier la dynamique de réseau sur la quasi intégralité de la zone de Brillouin, mais au détriment de la résolution spectrale. Celle-ci chute d'un ordre de grandeur en comparaison avec les spectroscopies optiques (pour lesquelles la résolution spectrale est meilleure que 1 cm^{-1}). En outre l'accès au tout proche voisinage de Γ où siègent en particulier les modes phonon-polaritons demeure interdit par INS-IXS. Enfin la mise en œuvre des techniques de diffusion inélastique de neutrons et de rayons x requiert un réacteur nucléaire et un synchrotron, respectivement, c'est-à-dire l'accès grands instruments nationaux.

La technique que nous utilisons au sein du groupe est la diffusion Raman. Dans la géométrie classique de diffusion Raman dite de rétrodiffusion (correspondant schématiquement à une expérience de diffusion Raman réalisée en mode 'réflexion' dans laquelle ont été enregistrés la très grande majorité des spectres Raman de cristaux mixtes

$A_{1-x}Be_xC$ disponibles dans la littérature, les deux modes de vibration TO-mécanique et LO sont accessibles en principe. Nous avons déjà dit que notre attention se porte sur les premiers du fait qu'ils ne se couplent pas et préservent ainsi la richesse du comportement vibrationnel d'un cristal mixte.

Les modèles traditionnellement utilisés pour décrire les modes TO (et LO) des cristaux mixtes sont les modèles MREI. (Chang et Mitra, 1968) et 'à agrégat' (Verleur et Barker, 1966) présent dans le chapitre I, sont basés sur une description du cristal en termes de continuum à propriétés physiques moyennées selon l'approximation du cristal mixte virtuel (ACV). Dans le modèle MREI, la vibration d'une liaison chimique au sein d'un cristal mixte reste aveugle à son environnement local, pourtant variable d'un site à l'autre du cristal à une composition donnée. Elle n'est sensible qu'à la contraction ou à la dilatation globale du réseau qui accompagne une variation de composition. Dans ces conditions, il ne faut rien attendre des spectroscopies vibrationnelles en termes d'accès à la nature de la substitution atomique $A \leftrightarrow B$, à savoir si celle-ci est idéalement aléatoire ou si pour une raison donnée les substituants d'un type donné ont plutôt tendance à se regrouper dans le cristal mixte ("clustering") ou au contraire à se disperser au sein de l'autre espèce ("anticlustering").

Le modèle à 'agrégats' fait, quant à lui, la distinction entre les vibrations des liaisons chimiques d'un type donné (A-C ou B-C) selon leur environnement premiers voisins à 3D, parmi quatre possibles dans la structure zincblende. Cependant notre équipe a souligné que le modèle à agrégat souffre d'un biais dans sa formulation (oscillateurs élémentaires décrits à 3D dans le cristal réel vs. équations du mouvement scalaires écrites à 1D selon l'approximation de la chaîne linéaire) qui le rend impropre à produire une estimation fiable de la nature de la substitution atomique.

Le modèle de percolation mis au point par l'équipe au cours de la dernière décennie remédié aux handicaps/biais des modèles MREI et à 'agrégats'. En effet, il formalise un comportement multi-vibration par liaison ce qui lui permet de sonder en principe la nature de la substitution atomique, contrairement au modèle MREI. En outre, il est formalisé sur la base d'une approche cohérente "tout scalaire" (1D) contrairement au modèle à 'agrégats'.

Le cristal mixte dont le comportement vibrationnel nous occupe dans ce chapitre, à savoir $Zn_{1-x}Cd_xSe$, a longtemps été tenu comme représentatif du modèle MREI dans sa variante la plus compacte correspondant à l'existence d'un mode de vibration optique (TO, LO) unique à caractère mixte [$1 \times (Zn - Se, Cd - Se)$]. Cependant, tout dernièrement, un comportement à trois modes [$1 \times (Cd - Se), 2 \times (Zn - Se)$] de type percolation a été

avancé par **Kozyrev (2008)** par analogie avec le comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_{1-x}SeTe_x$ ré-examiné par notre équipe dans un passé récent (**Pagès et al., 2008**). L'une de nos préoccupations dans ce chapitre est de ré-examiner au plus près le comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ en produisant des données expérimentales (Raman) nouvelles (cf. détails ci-après), avec calculs phonons *ab initio* à l'appui dans les limites diluées, en vue de savoir si le comportement vibrationnel d'un cristal mixte de structure zincblende peut effectivement être aussi simple que le prévoit la description MREI compacte à 1-mode ou si finalement ce sous-type MREI compact proposé pour $Zn_{1-x}Cd_xSe$ n'est qu'une vue de l'esprit qui constitue un raccourci commode pour la discussion du comportement vibrationnel de ce cristal mixte. Si, au terme de notre ré-examen Raman exhaustif du cristal mixte $ZnCdSe$, celui-ci s'avère finalement présenter un comportement de percolation, comme le suggère qualitativement Kozyrev, nous nous trouverons alors en mesure de discuter la nature de la substitution atomique $Zn \leftrightarrow Cd$, à savoir si celle-ci est idéalement aléatoire, ou non. A notre connaissance la question ne s'est jamais posée dans la littérature en ce qui concerne le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$.

A noter que le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ présente une transition de phase naturelle de type zincblende ($ZnSe$) \rightarrow wurtzite ($CdSe$) au-delà de l'incorporation critique en Cd $x_c=0.30$. Comme indiqué plus loin, la qualité des spectres de vibration est fortement dégradée dans la structure wurtzite, si bien que notre contribution porte exclusivement sur la phase zincblende ($x \ll 0.30$).

En introduction à notre contribution à l'étude du comportement Raman/infrarouge du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ dans ce mémoire, et puisque ce comportement demeure controversé dans la littérature, il nous semble utile de montrer ce que l'on peut attendre comme comportement pour ce cristal mixte dans le cadre du schéma de percolation (1-liaisons \rightarrow 2-mode) en faisant abstraction des données expérimentales parues dans la littérature. En particulier cela devrait permettre de tester la valeur prédictive du schéma de percolation avec un cristal mixte qui est censé représenter un comportement ultimement simple (2-liaisons \rightarrow 1-mode) dans la classification classique du comportement vibrationnel des cristaux mixtes sous-tendue par les modèles MREI et à agrégats. C'est l'occasion d'identifier le rôle de chacun des ingrédients de notre modèle dans l'élaboration du schéma de percolation appliqué au cas particulier d'un cristal mixte à comportement vibrationnel controversé. Le rôle important des calculs de vibration réalisés au voisinage de Γ par voie *ab initio* par **A. Postnikov** à partir de motifs d'impuretés prototypes dans les limites diluées

($x \sim 0,1$), selon un protocole établi, pour tester/valider les paramètres d'entrée du schéma de percolation de façon indépendante sera également illustré.

Pour nous démarquer des nombreux travaux expérimentaux déjà publiés dans la littérature sur la dynamique de réseau du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$, que nous prendrons soin de résumer avant d'entamer notre étude, et contribuer en propre au domaine, nous nous sommes attachés à réaliser nos mesures Raman dans la symétrie TO pure à partir de cristaux massifs de structure zincblende pré-orientés (110). Cette symétrie nous semble la plus indiquée pour l'étude de la nature du comportement vibrationnel d'un cristal mixte, comme discuté ci-dessus. Cette symétrie n'a jamais été étudiée en tant que telle par le passé. En outre, notre étude Raman en symétrie TO a été réalisée non seulement dans la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion (opérant schématiquement en 'réflexion') qui donne accès aux modes TO à caractère purement mécanique, mais aussi dans la géométrie inhabituelle de diffusion en avant (opérant schématiquement en 'transmission') qui permet de sonder le régime phonon-polariton dans lequel les vibrations TO acquièrent un caractère mixte électrique/mécanique (comme les modes LO). De manière générale les modes phonon-polaritons des cristaux mixtes demeurent inexplorés par diffusion Raman dans la littérature à part les contributions récentes relatives à $ZnSe_{1-x}S_x$ et à $Zn_{1-x}Be_xSe$ dues à mon équipe d'accueil. C'est en particulier vrai pour le cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$ qui nous occupe dans ce chapitre.

III.2 Echantillons

L'analyse Raman des modes TO de $Zn_{1-x}Cd_xSe$ a été réalisée à partir d'une série de monocristaux massifs élaborés sous forme de lingots cylindriques de grande taille ($\sim 0.5 \text{ cm}^3$, pour un diamètre voisin de 8 mm) par l'équipe de **F. Firszt** (Institute of Physics, Université de Toruń, Pologne) en utilisant la méthode dite 'Bridgman sous pression'. L'étude Raman s'appuie sur une étude de symétrie (règles de sélection Raman) menée dans les deux régimes mécanique (phonon) et mécanique/électrique (phonon-polariton). En particulier, l'accès aux modes phonon-polaritons par diffusion Raman en avant requiert des échantillons à faces (110) parallèles présentant un état de surface de qualité optique. Celles-ci ont été obtenues par nos soins par clivage, en collaboration avec **A. Maillard** (laboratoire LOMPS, Université de Lorraine). L'étude Raman est soutenue par une modélisation des spectres Raman (LO, TO-mécanique et TO-phonon-polariton) menée dans le cadre général de la théorie de la fonction diélectrique linéaire. Un ingrédient essentiel pour la modélisation des spectres Raman

de phonon-polaritons est la mesure de la dispersion de l'indice de réfraction du cristal mixte considéré dans la gamme spectrale du visible où opère la diffusion Raman. Cette mesure a été réalisée par ellipsométrie spectroscopique par **A. EnNaciri** (LCP-A2MC). Enfin, des calculs *ab initio* réalisés dans les limites diluées du cristal mixte à partir des motifs d'impuretés prototypes relatifs au modèle 'percolation' par **A. Postnikov** (LCP-A2MC) à l'aide du code SIESTA permettent de fixer le cadre général pour la compréhension du comportement mécanique de base des modes TO du cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$. Dans notre série d'échantillons, La transition zincblende→wurtzite de $Zn_{1-x}Cd_xSe$ à $x \gg 0.30$ connue dans la littérature, est établie au moyen de mesures de diffraction de rayons X réalisés sur poudres en collaboration avec **A. Polian** (Laboratoire ICPMC, Université Pierre et Marie Curie, Paris) sur la ligne Psyché (Resp. local : **J.-P. Itié**) du synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, France) en utilisant la radiation x de longueur d'onde faible à 0.3738 Å (qui permet d'obtenir des cônes de diffraction bien resserrés et donc nombreux et informatifs). Comme nous l'avons déjà dit, l'étude présentée dans ce chapitre porte principalement (quasi exclusivement, en fait) sur les échantillons de structure zincblende ($x= 0.1, 0.3$), connus dans la littérature pour être de meilleure qualité structurale que leurs pendants de structure wurtzite, avec impact concomitant sur la qualité des spectres de vibration. De fait, nous s avons vérifié que le signal Raman se dégrade rapidement dès que l'incorporation de Cadmium excède 50 at. %, à tel point que celui-ci devient inexploitable.

III.3 Schéma de percolation prévisionnel pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ (structure zincblende) : modes TO-mécanique

L'ambition derrière les modèles phénoménologiques tel que le modèle de percolation développé au sein de l'équipe est de prédire le comportement Raman/infrarouge d'un cristal mixte en fonction de paramètres d'entrée qui relèvent des limites diluées. Notre schéma de percolation opère sur les bases suivantes :

- Pour décrire le comportement vibrationnel d'un cristal mixte, on se focalise sur les modes TO tels qu'ils sont détectés par diffusion Raman dans la géométrie classique de rétrodiffusion. La raison est que du fait de leur caractère purement mécanique, ces modes ne se couplent que difficilement, ce qui préserve toute la richesse tu comportement vibrationnel d'un système complexe tel qu'un cristal mixte. Au contraire, les modes polaires comme les modes LO et PPs des symétries longitudinale et transverse, respectivement, se couplent via leur champ électrique

macroscopique commun lorsqu'ils ont des fréquences proches. Généralement cela aboutit à la formation d'un oscillateur géant qui attire la quasi-totalité de la force d'oscillateur. Il s'ensuit une vision simplifiée du comportement vibrationnel d'un cristal mixte.

- Le doublet de percolation est surtout apparent pour la liaison formée à partir de l'élément de substitution le plus léger (petit), et n'est généralement pas visible pour la liaison relative au substituant le plus lourd associé à un plus grand rayon de covalence. En effet il est bien connu par les mesures d'EXAFS que lorsque la composition d'un cristal mixte de structure zincblende varie, le sous-réseau cubique à faces centrées qui accueille l'invariant (Se dans le cas de $Zn_xCd_{1-x}Se$) se dilate ou se contracte de façon homothétique, c'est-à-dire en gardant sa régularité. C'est le sous-réseau du substituant (Zn, Cd) qui accommode localement la contrainte locale résultant du contraste entre les propriétés physiques (longueur et rigidité) des liaisons chimiques. Du fait, l'élément de substitution à plus faible rayon de covalence dispose de plus de liberté que l'autre pour se déplacer au sein de sa cage premiers voisins (formée de quatre atomes de Se). Il s'ensuit de plus fortes différences de positionnement d'un site à l'autre du cristal pour le substituant léger au sein de sa cage premiers voisins de Se que pour le substituant lourds. Par conséquent, la résolution du doublet de percolation apparent dans les spectres Raman et infrarouge est généralement meilleure pour la liaison formée à partir du premier substituant tandis que le doublet en question reste quasi indécélable pour l'autre liaison. Ajoutons à cela que la liaison qui implique l'élément de substitution à plus faible rayon de covalence est généralement la plus courte et aussi celle correspondant à la masse réduite la plus faible, et enfin la plus rigide (puisque'elle met en jeu des électrons proches du cœur de l'atome, et donc fortement liés). Il s'ensuit que la liaison formée à partir du plus petit substituant est généralement celle qui vibre à plus haute fréquence (se rappeler que la fréquence Raman/infrarouge du mode TO mécanique parent varie comme la racine carrée de la constante de force mécanique effective divisée par la masse réduite de la liaison chimique – cf. **Chapitre I**). En résumé le schéma de percolation pour un cristal mixte de structure zincblende comprend généralement trois modes TO mécaniques, un mode unique de type MREI pour la liaison longue qui vibre à basse fréquence, et un doublet de percolation bien résolu pour la liaison courte formée à partir du substituant à plus faible rayon de covalence qui vibre à haute fréquence.

- Au sein du doublet de percolation attendu pour la liaison courte, on peut anticiper que les liaisons qui vibrent en présence des liaisons longues se trouveront comprimées par rapport aux mêmes liaisons qui vibreront au sein de leur propre environnement. De ce fait la vibration TO mécanique associée à la première série de liaisons courtes est attendue à plus haute fréquence

que celle associée à la seconde série (selon cette règle intuitive qui veut que la constante de raideur du ressort qui matérialise la raideur mécanique de la liaison chimique chute lorsque celui-ci est étirée – avec impact concomitant sur la fréquence de vibration Raman/infrarouge, et vice versa). Ainsi le classement par ordre croissant des fréquences du trio de modes TO mécaniques associé à un cristal mixte donné correspondra au mode unique de type MREI dû à la liaison longue, à la branche basse du doublet de percolation associé à la liaison courte correspondant à la vibration de cette liaison dans son propre environnement et à la branche haute du doublet représentative de la vibration des liaisons courtes dans l'environnement de la liaison longue.

- La différence entre les longueurs des liaisons chimiques des matériaux parents conditionne la contrainte locale qui a son tour impacte les fréquences de vibration. Une contrainte de compression aura effet de renforcer la liaison chimique et donc conduire à un accroissement de la fréquence de vibration, et vice versa avec une contrainte de tension. Le décalage Raman produit par la contrainte locale sera noté δ , dans ce qui suit. Le paramètre qui fixe la correspondance entre contrainte locale et shift Raman est le paramètre de Grüneisen relatif au mode considéré.

- La position d'un mode d'impureté par rapport au mode TO parent dont il procède est non seulement fixée par la contrainte locale via le paramètre de Grüneisen relatif au mode TO du matériau parent, comme indiqué ci-avant, mais également par la forme de la dispersion du mode TO parent, du fait qu'un mode d'impureté est fortement localisé et de ce fait possède des caractéristiques vibratoires proches de celles d'un mode issu du bord de la ZB. Ce point a pu être mis en évidence sur une base expérimentale via une étude comparative menée dans le cadre de la thèse **Hajj Hussein (2014)** de la forme des doublets de percolation relatifs aux liaisons courtes (Ga-P, Si-Si, Zn-S) des cristaux mixtes $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ respectivement, caractérisés par la même différence de paramètres de réseau entre les matériaux parents, mais par des dispersions contrastées des modes TO parents relatifs aux liaisons courtes (absente pour GaP, négative pour Si et positive pour ZnS). Il a été montré dans le cadre de cette étude que l'effet de la dispersion de phonons vient s'ajouter à l'effet de la contrainte locale pour fixer la position des modes d'impuretés par rapport au mode TO parent de centre de zone dont ils procèdent.

- En ce qui concerne l'aspect intensité Raman, il a généralement été observé qu'il fallait retenir une sensibilité des liaisons chimiques à leur environnement premiers voisins (définis à une dimension selon l'approximation de la chaîne linéaire) pour la plupart des cristaux mixtes. Nous n'avons recensé que deux exceptions, i.e., $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ et $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, où il a fallu considérer une

sensibilité des liaisons courte Zn-S et intermédiaire Ge-Si à leurs environnements seconds-voisins.

Sur la base des éléments qui précèdent nous sommes en mesure de proposer un schéma de percolation pour les modes TO mécaniques relatifs au cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$. Les paramètres de réseau de ZnSe et CdSe déterminés par diffraction de rayons X dans leur phase zincblende (en forçant la structure cubique par épitaxie sur un substrat de structure zincblende dans le cas de CdSe) correspondent à $a_{ZnSe} = 5.670 \text{ \AA}$ et $a_{CdSe} = 6.05 \text{ \AA}$. La liaison chimique Zn-Se implique le substituant le plus petit (léger), à savoir Zn (de masse atomique 65.38 contre 112.41 pour Cd). C'est donc la liaison Zn-Se qui est susceptible de montrer un doublet de percolation (1-liaison→2-mode) bien résolu dans les spectres Raman du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$, tandis qu'un comportement de type MREI (1-liaison→1-mode) est attendu pour la liaison chimique Cd-Se. Par ailleurs la masse réduite de la liaison chimique Zn-Se est plus faible que celle de la liaison Cd-Se (la différence correspond à ~25%). Il faut ajouter à cela que la liaison Zn-Se est légèrement plus covalente que la liaison Cd-Se. Les covalences correspondantes dans l'échelle de **Philips (1980, 1982)** sont voisines de 0.23 et 0.18, respectivement. **Vérié (1998)** a établi une correspondance remarquable entre covalence et propriétés mécaniques d'une liaison chimique, et plus précisément avec le module de cisaillement de la liaison chimique qui représente la capacité de la liaison chimique à résister à un effort de cisaillement. La correspondance établie par **Vérié (1998)** aboutit à un regroupement des composés semiconducteurs (IV, III-V, II-VI, I-VII) par classe indiquant, conformément à l'intuition, que l'abaissement du degré de covalence (au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la colonne IV du tableau périodique) rend la liaison chimique plus fragile à un effort de cisaillement. Cela correspond in fine à un abaissement des propriétés mécaniques, avec impact concomitant sur la constante de force effective mesurée via les spectroscopies optiques vibrationnelles. Les effets d'augmentation de la masse réduite de la liaison chimique et de réduction du degré de covalence en passant de Zn-Se à Cd-Se s'ajoutent pour faire en sorte que la liaison chimique courte Zn-Se vibre à plus haute fréquence que la liaison longue Cd-Se, comme d'habitude. Précisément, si l'on s'en tient au matériau parent, les calculs de la dispersion des vibrations de réseau dans ZnSe et CdSe pris dans la phase zincblende produisent des modes TO mécaniques au voisinage du centre de la ZB à 216 cm^{-1} [modèle de la charge de liaison – bond charge model, **Rajput et Browne (1996)**] et à 200 cm^{-1} [Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe, **Deligoz et al. (2006)**], respectivement. Par ailleurs des calculs *ab initio* récemment menés sur CdSe dans sa phase zincblende prédisent un mode TO-mécanique à $\omega_T \sim 174 \text{ cm}^{-1}$, et un mode

LO à $\omega_L \sim 205 \text{ cm}^{-1}$ au voisinage de Γ . Les valeurs correspondantes pour le composé pur ZnSe sont $\omega_T \sim 205 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_L \sim 253 \text{ cm}^{-1}$ (Yu and Cardona, 2010). Dans chaque étude l'écart de fréquences entre les modes TO parents reste faible, i.e. de l'ordre de grandeur de la largeur à mi-hauteur des pics Raman rencontrés pour la plupart des cristaux mixtes, ce qui rend légitime *a priori* l'idée d'un comportement à 1-mode pour le cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ si l'on s'en tient à la classification MREI.

Dans ce qui suit l'attention se tourne vers les cristaux mixtes. Sur la base des considérations ci-avant, on s'attend à ce que le comportement de percolation dans les spectres Raman/infrarouge ne soit clairement résolu que pour la liaison Zn-Se. Cela aboutirait à un comportement TO-mécanique à 3-mode pour le cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, avec un seul mode de type MREI pour la liaison longue Cd-Se à basse fréquence, noté $\text{TO}_{\text{Cd-Se}}$, et un doublet de percolation bien résolu pour la liaison courte Zn-Se à haute fréquence. Les branches basse et haute du doublet de percolation associé à Zn-Se sont relatives aux liaisons Zn-Se qui vibrent dans leur propre environnement et dans l'environnement riche en Cd. Elles seront notées $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}$ et $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}$, respectivement, où l'indice se rapporte à la vibration considérée, et l'exposant à son environnement local.

Selon la description MREI, l'intensité Raman du mode $\text{TO}_{\text{Cd-Se}}$ varie comme la fraction de liaison Cd-Se dans le cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, i.e. comme $(1-x)$. En général la sensibilité des liaisons chimiques à leur environnement local n'excède guère les premiers voisins auquel cas les fractions d'oscillateurs associés aux modes $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}$ et $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}$ du doublet de percolation relatif à la liaison Zn-Se seraient x^2 et $x \cdot (1 - x)$, respectivement, dans le cas d'une substitution $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Cd}$ aléatoire, avec impact concomitant sur les intensités Raman. Cette estimation est immédiate si l'on réalise que les oscillateurs à une dimension (1D) associés aux modes $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}$ et $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}$ prennent les formes simples $\text{Se}(\text{Zn} - \text{Se})\text{Zn}$ et $\text{Se}(\text{Zn} - \text{Se})\text{Cd}$, respectivement, dans l'approximation de la chaîne linéaire.

Par ailleurs, la liaison longue Cd-Se (courte Zn-Se) est comprimée (étirée) lorsqu'elle se trouve plongée dans un environnement de type ZnSe (CdSe), si bien que le mode d'impureté ZnSe :Cd de Cd dans ZnSe (CdSe :Zn de Zn dans CdSe) est attendu à plus haute (basse) fréquence que le mode TO de référence du composé parent CdSe (ZnSe). En fait les contraintes hydrostatiques locales subies par les deux modes d'impuretés dans les deux limites diluées (relatifs à des impuretés isolées) sont opposées. Par ailleurs les modes TO mécaniques relatifs aux composés parents ZnSe (Rajput et Browne, 1996) et CdSe (Deligoz et al., 2006) pris dans leur structure zincblende sont quasiment non dispersifs à travers la zone de Brillouin, si bien

que l'effet de contrainte locale n'est pas modifié par la dispersion de phonons et reste seul en jeu pour définir l'orientation des branches du trio TO-mécanique dans le diagramme 'fréquence vs. composition' du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$.

D'après **Camacho et al. (2003)**, les dérives en fréquences sous pression hydrostatique des modes LO de ZnSe (massif, déposé sous forme de couche mince sur substrat de GaAs (**Cui et al., 1991**) et de CdSe sous forme de micro-agrégats (**Alivisatos et al., 1988**), tous deux pris dans la structure zincblende, sont comparables, correspondant à $3.30 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ et $4.30 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, respectivement. On peut s'attendre à ce qu'il en soit de même pour les dérives en fréquence des modes TO mécaniques correspondant sous pression, qui montrent généralement des dérives en fréquences similaires à celles des modes LO associés [les tendances détectées par **Greene et al., (1995)**] sont explicites de ce point de vue). On peut donc raisonnablement prédire, en toute première approximation, que les écarts entre les fréquences des modes TO parents et des modes d'impuretés correspondants sont comparables pour les deux liaisons Zn-Se et Cd-Se.

La question qui se pose dès lors est quel peut être l'écart en question. Pour y répondre de façon certaine il faudrait pouvoir disposer de la longueur de liaison associée à l'impureté isolée telle qu'elle peut être mesurée par EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) sur synchrotron et la combiner avec le paramètre de Grüneisen associé au mode TO parent, en utilisant l'éq. (1) donnée e.g. par **Pagès et al. (2008)**. Cependant à notre connaissance il n'y a pas de mesures EXAFS disponibles pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ dans la littérature. Une autre possibilité est de procéder par analogie. Une référence utile de ce point de vue est le cristal mixte $ZnSe_{1-x}Te_x$, déjà utilisé comme base de comparaison pour décrire le comportement vibrationnel de $Zn_xCd_{1-x}Se$ par Kozyrev comme brièvement indiqué en introduction de ce chapitre. De fait, l'analogie est manifeste entre $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Te_x$ si l'on considère les éléments suivants.

Comme $Zn_xCd_{1-x}Se$, le cristal mixte $ZnSe_{1-x}Te_x$ était présumé montrer un comportement à 1 mode dans la classification MREI, avant qu'un ré-examen attentif des données expérimentales parues dans la littérature par mon équipe d'accueil ne l'amène à proposer un comportement de percolation à trois mode du type $[TO_{Zn-Te}, TO_{Zn-Se}^{Se}, TO_{Zn-Se}^{Te}]$ classé par ordre croissant des fréquences avec un doublet de percolation bien résolu pour la liaison courte Zn-Se accompagné d'un mode unique de type MREI pour la liaison longue Zn-Te formée à partir du substituant à plus grand rayon de covalence (appartenant à la même rangée du tableau périodique que Cd et donc de rayon de covalence et de masse comparables) - cf. **Pagès et al. (2008)**. De fait, la différence de fréquence entre les modes TO parents du cristal mixte $ZnSe_{1-x}Te_x$, i.e. $176 - 206 \text{ cm}^{-1}$, est sensiblement identique à celle

observée pour $Zn_xCd_{1-x}Se$, i.e. $174 - 206 \text{ cm}^{-1}$. En outre, la différence de longueur des liaisons dans les matériaux parents de $ZnSe_{1-x}Te_x$, i.e. $\sim 4.6\%$ à l'avantage de Zn-Te, est comparable à celle observée pour $Zn_xCd_{1-x}Se$, i.e. $\sim 6.2\%$, si bien que la contrainte locale est sensiblement la même dans les deux cristaux mixtes. Enfin, le mode TO mécanique de ZnTe pur est lui aussi non dispersif à travers la ZB, comme les modes TO parents de ZnSe et CdSe, si bien que l'effet de contrainte locale n'est pas contrarié ni accentué par l'effet de la dispersion de phonons. Au vu de ces éléments on peut avancer, d'une part, que les dérives en fréquence entre les modes TO parents et les modes d'impuretés correspondants sont similaires dans les deux cristaux mixtes, et, d'autre part, qu'il en va de même pour l'amplitude de l'écart en fréquence entre les deux branches TO-mécaniques du doublet de percolation relatif à la liaison courte Zn-Se dans les deux systèmes.

Pour fixer les idées, dans le cristal mixte $ZnSe_{1-x}Te_x$ les écarts de fréquence $TO_{ZnSe} - ZnTe:Se$ et $TO_{ZnTe} - ZnSe:Te$ correspondent à $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 13 \text{ cm}^{-1}$, respectivement, tandis que l'écart en fréquence entre les deux sous-modes relatifs au doublet de percolation relatif à la liaison Zn-Se est estimé à $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$. Selon toute vraisemblance, les écarts en fréquence $TO_{ZnSe} - CdSe:Zn$ et $TO_{CdSe} - CdSe:Zn$ et entre les deux sous-modes Zn-Se du doublet de percolation doivent être du même ordre pour $Zn_xCd_{1-x}Se$, i.e. voisin de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$.

Le comportement TO-mécanique que l'on est en droit d'anticiper pour le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende sur la base des considérations qui précèdent est montré en Figure 3-1. Trois caractéristiques suffisent à fixer le comportement d'ensemble. Premièrement les trois branches TO mécaniques demeurent quasi parallèles sur toute la gamme de composition. Deuxièmement, l'orientation d'ensemble est fixée par le seul effet de la contrainte locale correspondant à un accroissement de fréquence sous incorporation de Zn. Troisièmement, la sensibilité du doublet de percolation associé à la liaison courte Zn-Se est définie à l'échelle premiers voisins (1D), avec impact concomitant sur les intensités Raman variables comme spécifié entre crochets sur la base d'une substitution $Zn \rightarrow Cd$ aléatoire.

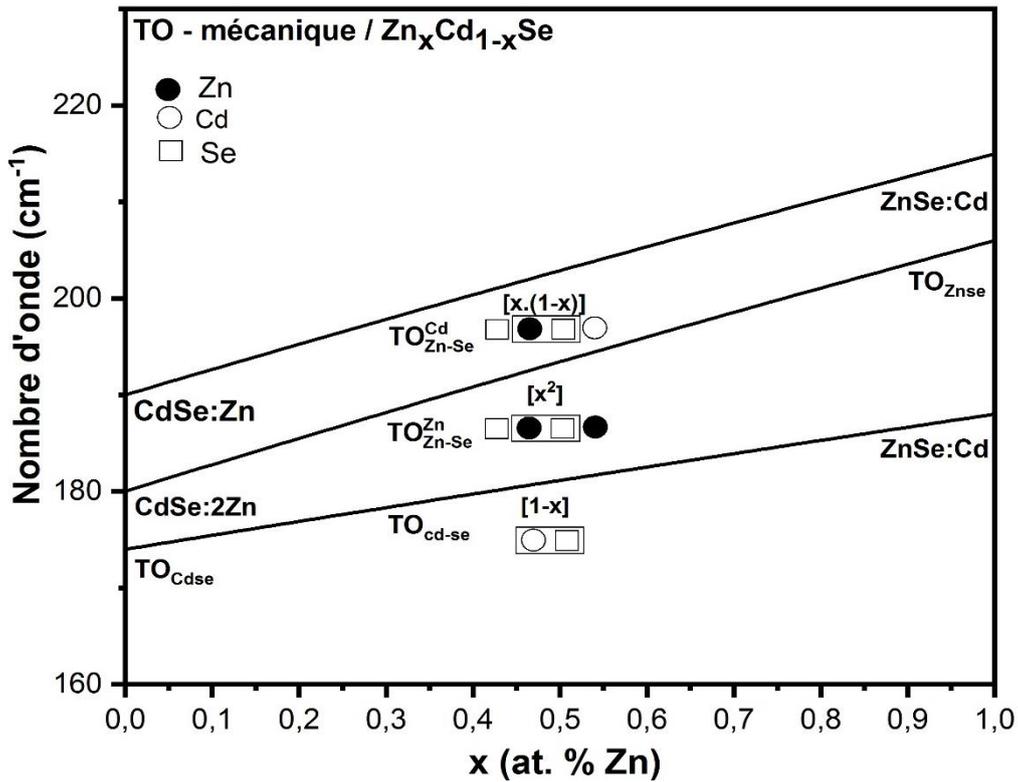


Figure 3-1 : Schéma de percolation prévisionnel pour la description des modes TO à caractère purement mécanique du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zincblende, élaboré sur la base du seul effet de la contrainte locale. Les oscillateurs 1D associés à chaque mode de vibration sont représentés schématiquement. Les fractions d'oscillateurs correspondantes dans le cas d'une substitution $Zn \leftrightarrow Cd$ sont indiquées entre crochets.

III.4 Comportement Raman/infrarouge du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ - historique et état de l'art

Nous nous proposons dans cette section de reprendre chronologiquement la discussion de la nature du comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ depuis les travaux pionniers menés par **Brafman (1972)** jusqu'à nos jours, où il apparaît que la question n'est pas complètement réglée ni sur le plan qualitatif ni a fortiori sur le plan quantitatif de la description formelle par l'introduction d'un modèle *ad hoc* qui rend compte de tous les effets observés expérimentalement. L'énonciation chronologique a le défaut de ne pas faire l'économie des redondances d'appréciations d'un auteur à l'autre, et donc d'être un peu fastidieuse à la lecture, mais en contrepartie elle a le mérite de faire apparaître le développement du domaine et les ajustements progressifs dans la perception des choses sur la base des données expérimentales cumulées et des modèles successifs utilisés pour les décrire.

Brafman (1972) a réalisé la première étude du comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ au moyen des spectroscopies optiques en appliquant la diffusion Raman avec la raie laser rouge (632.8 nm) à des cristaux massifs pour partie monocristallins et pour partie polycristallins couvrant toute la gamme de composition et donc les deux phases cristallines zincblende (cubique, $1-x < 0.3$) et wurtzite (hexagonale, $1-x > 0.3$). Pour son étude Brafman a mis en œuvre une géométrie de diffusion à 90° , correspondant à la perpendicularité des vecteurs d'onde du laser incident et de la lumière diffusée. En termes d'observables (nature des modes de vibrations détectés), cette géométrie de diffusion s'apparente à la géométrie de diffusion standard dite de rétrodiffusion. Pour étudier le comportement vibrationnel de $Zn_xCd_{1-x}Se$, Brafman indique d'emblée que son attention se portera sur les modes LO (cf. Fig. 2 dans la publication citée), les modes TO (mécaniques) se trouvant plus compliqués à comprendre. Sur cette base, Brafman conclut à un comportement à 1-mode pour le cristal mixte, correspondant à un seul mode LO identifiable (pour une symétrie donnée dans la phase wurtzite) à une composition donnée, avec une intensité Raman quasiment stable sur toute la gamme de composition.

Incidentement, Brafman a pris soin de réaliser les règles de sélection Raman à composition intermédiaire sur le cristal mixte $Zn_{0.475}Cd_{0.525}Se$ de structure wurtzite. A cette occasion il a pu observer que le mode (TO mécanique) de symétrie E_2 (haute fréquence) est dégénéré avec le mode E_1 , eux deux vibrant à fréquence légèrement plus élevée que le mode A_1 . Cela ne nous est pas très utile dans ce chapitre centré sur la phase zincblende de $Zn_xCd_{1-x}Se$, mais aura son intérêt comme base de comparaison pour discuter du comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$, lui aussi de structure wurtzite, dans le prochain chapitre de ce mémoire.

Valakh et al. (1981) ont poussé plus avant l'étude Raman du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ en utilisant des échantillons élaborés sous forme de lingots monocristallins massifs de grande taille (jusqu'à $\sim 3 \text{ cm}^3$) dans la gamme de composition $1-x < 0.4$ et donc présumés de structure zincblende. Les auteurs ont utilisé une vaste panoplie de raies laser d'excitation (441.6, 476.5, 488.0, 514.5 et 632.8 nm) et joué sur la température (dans la gamme 176 – 291 K) pour révéler des effets de résonance spectaculaires relatifs au mode LO qu'ils ont pu détecter jusqu'au 7^{ème} ordre, une première pour des cristaux mixtes. Le comportement présumé à 1-mode du mode LO de $Zn_xCd_{1-x}Se$ par Brafman n'est pas remis en cause par **Valakh et al. (1981)**, et bien plutôt conforté par l'étude de résonance.

Valakh et al. (1982), après avoir étudié en détail le comportement du mode LO de $Zn_xCd_{1-x}Se$ ci-avant, font ensuite porter leur attention sur la symétrie TO. L'étude est toujours

menée par diffusion Raman sur une série étendue de cristaux mixtes monocristallins élaborés de la même façon que dans l'étude qui précède mais de structure variable selon la plage de composition considérée, i.e. zincblende pour $1-x < 0.4$, wurtzite pour $1-x > 0.6$, et mixte zincblende-wurtzite pour $0.4 < 1-x < 0.6$. Une seule raie laser est utilisée, non résonante, i.e. la raie rouge à 632.8 nm. Dès leur première étude Raman **Valakh et al. (1980)**, ils avaient avancé l'idée que le mode TO était intrinsèquement compliqué du fait qu'il se trouvait 'corrompu' par une interférence parasite de type Fano avec un continuum à deux-phonons correspondant vraisemblablement à une combinaison de modes transverses acoustiques des bords X et L de la zone de Brillouin. L'ambition de **Valakh et al. (1982)** n'était pas tant d'étudier la nature du signal TO, considéré d'emblée comme étant à un mode par analogie avec le mode LO, que de réaliser l'étude soignée de l'interférence en question. Selon **Valakh et al. (1982)**, la bande acoustique reste à fréquence à peu près stable, quelle que soit la composition x du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$, tandis que les fréquences de vibration du cristal mixte, et donc en particulier du mode TO qui identifie la limite basse fréquence du signal Raman, quant à elles, diminuent. Il s'ensuit que l'interférence Fano entre le continuum acoustique de bord de la ZB et le(s) mode(s) TO discret(s) du centre de la ZB doit se renforcer lorsque l'incorporation de Cd augmente. Il en est bien ainsi dans les spectres Raman présentés par **Valakh et al. (1982)** qui montrent à la fois les modes TO et LO, sur toute la gamme de composition, quelle que soit la structure cristalline considéré (zincblende, wurtzite ou mixte). Plus précisément si l'on se rapporte à la *Figure 1* présentée par **Valakh et al. (1982)**, il ressort que l'interférence Fano n'est pas encore active au sein du composé pur ZnSe. Le mode TO de ZnSe et la composante haute fréquence du continuum acoustique de bord de zone émergent certes à des fréquences voisines (autour de 200 cm^{-1}), et sous forme de pics bien identifiables, mais sans se chevaucher bien qu'il s'en faille de peu (l'écart en fréquence est de l'ordre de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$). Dès que l'on passe au cristal mixte, les deux modes se rapprochent et interfèrent selon le mécanisme Fano proposé par **Valakh et al. (1982)**. Le couplage apparaît dès les faibles incorporations de Cd ($\sim 10\%$) et devient prononcé pour des incorporations modérées en Cd ($\sim 25\%$). Il donne lieu en particulier à un renforcement important de la bande acoustique impliquée dans le couplage. Il est remarquable également que le mode TO acquiert une structure fine sous la forme d'un épaulement marqué. **Valakh et al. (1982)** parviennent à rendre compte de tous ces comportements expérimentaux de façon théorique sur la base d'un couplage de type Fano mettant en jeu un mode TO discret unique et un continuum acoustique à deux modes, si bien que le comportement TO à 1-mode du cristal mixte ne se trouve pas remis en cause.

Valakh et al. (1982) prolongent dans un dernier temps leur étude Raman en faisant varier la température (dans la plage 90 – 460 K). L'idée sous-jacente est de se servir de la température comme d'un moyen pour ajuster finement l'intensité du couplage de type Fano entre le mode TO discret de centre de zone et le continuum acoustique à deux-phonon de bord de zone, la tendance générale devant être que le couplage diminue avec la température en même tant que l'importance relative du continuum acoustique par rapport au mode TO discret de centre de zone, et inversement lorsque la température augmente. Cependant si l'on considère avec attention les spectres Raman obtenus en fonction de la température avec le cristal mixte de composition intermédiaire ($Zn_{0.58}Cd_{0.42}Se$ – cf. panneau central de la *Figure 3* de **Valakh et al., 1982**) donné pour être de structure zincblende (dominante), il ressort effectivement que les modes acoustiques s'affaiblissent lorsque la température diminue et également que l'antirésonance caractéristique de l'interférence de type Fano disparaît. Cependant l'épaule du mode TO n'est pas affecté. En fait, l'épaule apparaît mieux résolu au contraire, quasiment de même intensité que le mode TO lui-même. Cela nous fait dire que l'épaule en question n'est peut-être pas complètement dû à l'interférence de type Fano comme suggéré par Valakh *et al.*, mais intrinsèque. Il s'ensuivrait que le comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ ne serait peut-être pas simplement à 1-mode dans la symétrie TO, contrairement aux apparences en symétrie LO. Cette interrogation ouvre le champ à notre étude Raman dans ce mémoire.

Valakh et al. (1982) détectent en passant un mode mineur à l'intérieur de la bande optique TO – LO, i.e. qu'ils identifient autour de 220 cm^{-1} et discutent de façon qualitative en termes de mode d'impuretés, sans plus d'explications. Finalement au terme de l'étude Raman soignée du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ menée par Valakh *et al.* en symétrie TO, il apparaît que le comportement vibrationnel de ce cristal mixte est plus compliqué que ce que laisse attendre le comportement à 1-mode apparent en symétrie LO. A côté du mode TO présumé unique attendu par Valakh *et al.*, qu'ils ont démontré être fortement affecté par une interférence de type Fano avec le continuum acoustique à deux phonons de bord de zone qui pointe sur son côté basse fréquence, sont identifiés deux modes supplémentaires, i.e. un épaule conséquent du mode TO peut-être pour partie intrinsèque et pas seulement lié à l'interférence de type Fano en question, plus un mode mineur au sein de la bande optique TO-LO attribué de façon qualitative à un mode d'impuretés.

Alonso et al. (1989) ont été en mesure de produire une étude Raman du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ 'forcé' dans la structure zincblende sur toute la gamme de composition à partir de couches minces épitaxiées sur la face (100) d'un substrat de GaAs. Les spectres Raman ont été

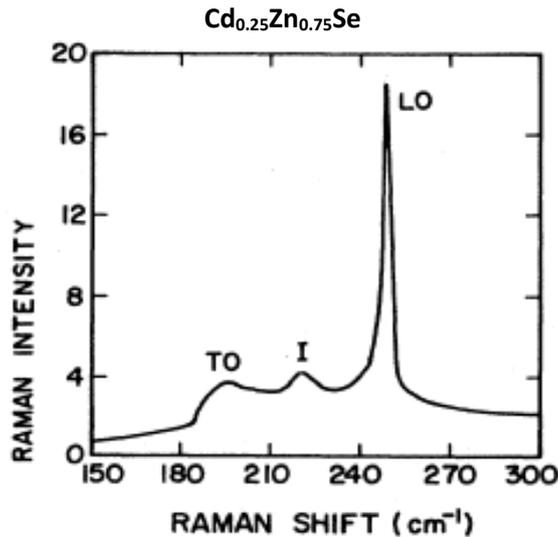


Figure 3-2: Spectre Raman extrait de *Alonso et al. (1989)* enregistré dans la géométrie de rétrodiffusion $z(xx)\bar{z}$ avec la raie laser 496.5 nm à partir d'une couche mince Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se déposée sur substrat de GaAs orienté (001) par épitaxie par jet moléculaire.

réalisés dans la géométrie classique de rétrodiffusion le long de l'axe de croissance des couches, correspondant aux modes LO permis et aux modes TO interdits. A titre d'exemple nous reproduisons en **Figure 3-2** le spectre Raman obtenu à la température de 5K par **Alonso et al. (1989)** avec le cristal mixte Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se en utilisant la raie laser 496.5 nm.

A côté du mode LO dominant apparemment unique et qui conforte l'idée d'un comportement vibrationnel à 1-mode ou mode-mixte ou 2-liaison→1-mode couvert par le modèle MREI, émergent côté basse fréquence deux modes mineurs : le mode TO théoriquement interdit associé au mode LO dominant, plus le mode intermédiaire I à $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ mentionné par **Valakh et al. (1982)**. Avec leurs couches épitaxiées, *Alonso et al.* se sont trouvés en mesure de suivre l'évolution en fréquence et en intensité des trois modes TO, I et LO sur l'intégralité du domaine de composition du cristal mixte Zn_xCd_{1-x}Se pris dans la structure zincblende.

Il ressort de l'étude menée par **Alonso et al. (1989)** que chacun des modes TO et LO du cristal mixte finit par se 'connecter' aux modes TO et LO correspondants des matériaux parents ZnSe et CdSe dans les limites diluées ($x \sim 0,1$). Tout cela serait en tout point conforme au comportement présumé à 1-mode pour le cristal mixte Zn_xCd_{1-x}Se s'il n'y avait pas le mode I. Celui-ci reste visible sur toute la gamme de composition – sans l'être avec les matériaux parents toutefois ce qui indique qu'il s'agit bien d'un mode d'alliage - tout en demeurant mineur à toute composition x . Cela a naturellement amené **Alonso et al. (1989)** à identifier le mode I en tant que mode d'impuretés, comme l'avaient fait auparavant **Valakh et al. (1982)**, avec à la

clé l'identification des modes d'impuretés CdSe :Zn ($x \sim 0$) et ZnSe :Cd ($x \sim 1$) à l'intérieur de chacune des bandes optiques TO-LO des matériaux parents, comme indiqué schématiquement dans la **Figure 3-3**. Il ressort déjà de cette description qualitative que le cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ ne montre pas, à proprement parler, le comportement à 1-mode nominal ($1 \times \text{TO}$, $1 \times \text{LO}$) qu'il est censé représenter dans la classification admise du comportement vibrationnel des cristaux mixtes de structure zincblende, mais plutôt une variante plus compliquée qui ajoute au mode (TO,LO) d'alliage attendu un mode mineur intra-bande d'impuretés (I).

La **Figure 3-3** récapitule le jeu complet des divers modes vibrationnels définis dans les limites diluées (modes parents et d'impuretés à $x \sim 0,1$) censés gouverner le comportement vibrationnel du cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ sur toute la gamme de composition dans la représentation d'Alonso et al. Il vaut la peine de s'attarder à cette représentation car elle a servi de base de travail pour toutes les études vibrationnelles à venir sur ce cristal mixte.

D'ores et déjà on peut remarquer que le comportement Raman/infrarouge proposé par **Alonso et al. (1989)** sur la base de leur étude Raman de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ – en référence à la **Figure 3-3** – est foncièrement différent de celui que laisse prévoir notre schéma de percolation – en référence à la **Figure 3-1**.

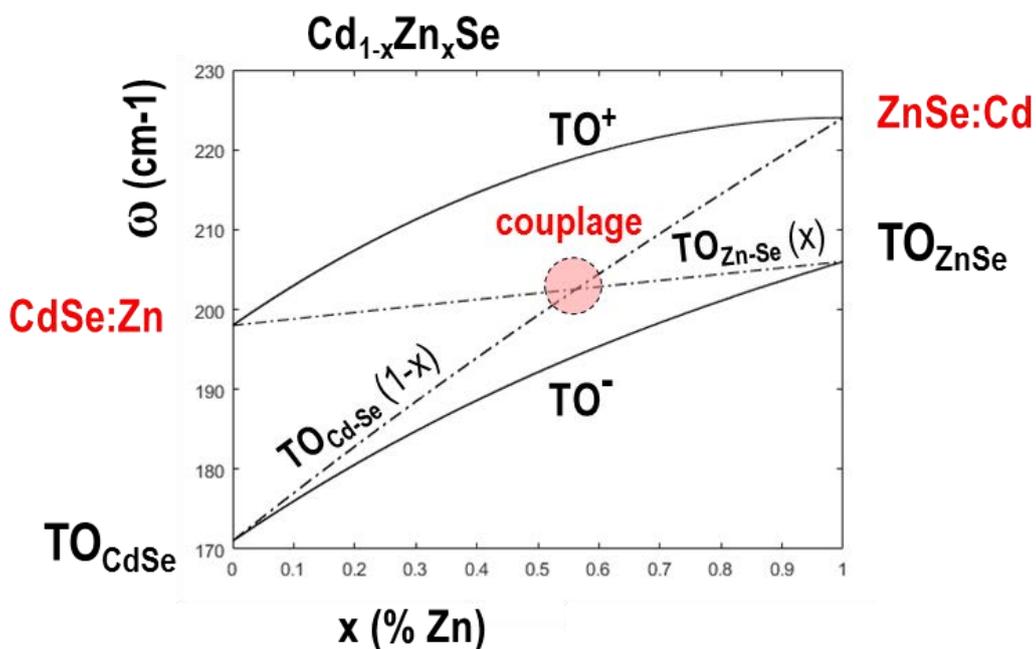


Figure 3-3 : Evolution des fréquences des modes TO à caractère purement mécanique du cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ de structure zincblende en fonction de la composition x calculée dans le cadre du modèle MREI à deux-modes [$1 \times (\text{Cd} - \text{Se})$, $1 \times (\text{Zn} - \text{Se})$]. Le placement des modes d'impuretés à plus haute fréquence que les modes parents impose un croisement des branches individuelles correspondant à un couplage effectif des modes. Les fractions des oscillateurs découplés (figurés en pointillés) sont indiquées entre parenthèses.

La comparaison ne vaut que si l'on omet cette différence essentielle que le schéma de percolation est à 3 branches TO tandis que le schéma d'Alonso et al. (1989) ne possède que deux branches conformément à ce que laisse prévoir le modèle MREI, et que l'on se focalise sur les deux branches TO individuelles reliant chacun des deux modes parents aux modes d'impuretés correspondants. Dans le schéma de percolation les deux branches TO individuelles parent-impureté demeurent parallèles sur toute la gamme de composition tandis qu'elles se croisent (cf. tracés en pointillés) à composition intermédiaire dans la représentation d'Alonso et al. Autrement dit, les modes TO peuvent être considérés comme étant découplés dans le schéma de percolation, en première approximation, tandis qu'il n'est pas envisageable de faire l'économie d'un couplage mécanique effectif entre lesdits oscillateurs dans la représentation d'Alonso et al. L'effet du couplage est la répulsion des oscillateurs, résultant en un anti-croisement des modes couplés TO^- et TO^+ , indiqués par ordre croissant des fréquences. Alonso et al. (1989) ont montré que le modèle MREI permet de formaliser les lois de dépendance des fréquences Raman des trois modes TO, I et LO sur toute la gamme de composition x , telle qu'elle est observée expérimentalement – en référence à la **Figure 3-3** – sur la base des observables identifiés en **Figure 3-4** dans les limites diluées.

Techniquement les lois de variation exactes des fréquences des deux modes TO-mécaniques couplés en fonction de la composition sont déduites dans le cadre du modèle MREI à 2-mode en résolvant l'équation séculaire relative au système d'oscillateurs couplés :

$$(3-1) \quad \begin{bmatrix} k_1(x) - \omega^2 & k_{12}(x) \\ k_{21}(x) & k_2(x) - \omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = \tilde{0}$$

obtenu à partir du jeu générique d'équations mécaniques du mouvement par atome donné (cf. **Chap. I**). Les fréquences en question sont solutions de l'équation

$$(3-2) \quad \omega^4 - \omega^2 \cdot [k_1(x) + k_2(x)] + k_1(x)k_2(x) - k_{12}(x)k_{21}(x) = 0$$

et correspondent à

$$(3-3) \quad \omega_{\pm, PM-TO}^2 = \frac{1}{2} \{ k_1(x) + k_2(x) \pm \sqrt{\Delta(x)} \},$$

avec

$$(3-4) \quad \Delta(x) = [k_1(x) - k_2(x)]^2 + 4k_{12}(x)k_{21}(x).$$

Les tracés correspondants sont reportés en **Figure 3-4** (cf. branches TO^- et TO^+).

En principe le modèle MREI adopté par **Alonso et al. (1989)** doit être en mesure de reproduire non seulement les lois de variations des fréquences Raman des trois modes TO, I et LO en fonction de la composition x du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$, mais aussi les lois de comportement des intensités Raman de ces trois modes en fonction de x . Ce second aspect concernant les intensités Raman des trois pics n'a pas été vérifié par **Alonso et al. (1989)**. Dans ce qui suit nous nous attachons à produire une vision d'ensemble concernant à la fois les variations des intensités et fréquences des trois modes Raman en fonction de x en calculant les spectres Raman TO et LO produits pour le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ dans le cadre de la description MREI adoptée par **Alonso et al. (1989)**. Un aperçu théorique des spectres Raman TO-mécanique et LO est obtenu en calculant les parties imaginaires de la fonction diélectrique relative du système d'oscillateurs couplés $[Im\{\varepsilon_r(\omega, x)\}]$, et de l'opposé de son inverse $[Im\{-\varepsilon_r^{-1}(\omega, x)\}]$, respectivement. Dans chaque cas, il s'agit de saisir la singularité correspondante, i.e. $\varepsilon_r(\omega, x) \rightarrow \infty$ à $\omega = \omega_T$ et $\varepsilon_r(\omega, x) = 0$ à $\omega = \omega_L$, après avoir pris soin d'incorporer une force d'amortissement dans les équations mécaniques du mouvement (gouvernée par un paramètre d'amortissement γ) de façon à amortir la divergence et permettre l'extraction d'une partie imaginaire au terme de l'étude.

De manière générale la fonction diélectrique relative $\varepsilon_r(\omega, x)$ du cristal mixte est définie par

$$(3-5) \quad \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega, x) E = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + \sum_i x_i \cdot \varepsilon_0 \cdot \chi_{\infty i} \cdot E + N \sum_i x_i \cdot Z e_i^* \cdot u_i,$$

où N représente le nombre de liaisons chimiques par unité de volume dans le cristal (pris identique dans les deux composés parents et donc également dans tout cristal mixte), x_i désigne la fraction de l'oscillateur u_i (Cd-Se ou Zn-Se), $\chi_{\infty i}$ est la susceptibilité électronique à haute fréquence ($\omega \gg \omega_T$) du composé pur i (CdSe ou ZnSe), et $Z e_i^*$ est la charge effective de la liaison chimique pour le composé parent i . Le jeu d'équations dynamiques utile pour exprimer $\varepsilon_r(\omega, x)$ prenant en compte les forces de rappel mécaniques de type ressort, les forces coulombiennes associées à la polarité des liaisons chimiques, et des forces de frottements, correspondant à :

$$(3-6) \quad \begin{bmatrix} K_1(x) - \omega^2 - j\gamma_1\omega & K_{12}(x) & -Ze_1^*/\mu_1 \\ K_{21}(x) & K_2(x) - \omega^2 - j\gamma_2\omega & -Ze_2^*/\mu_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ E \end{bmatrix} = \tilde{0},$$

où μ_i désigne la masse réduite de la liaison i , et E est le champ macroscopique associé à la vibration de réseau. En tenant compte de

$$(3-7) \quad \sum_i x_i \cdot \varepsilon_{\infty i} = 1 + \sum_i x_i \cdot \chi_{\infty i} = \varepsilon_{\infty}(x),$$

il vient finalement

$$(3-8) \quad \varepsilon_r(\omega, x) = \varepsilon_{\infty}(x) + \frac{x_1}{D} \cdot \left\{ \frac{NZe_1^{*2}}{\mu_1 \varepsilon_0} \cdot B(x) - \frac{NZe_1^* Ze_2^*}{\varepsilon_0 \mu_2} \cdot K_{12}(x) \right\} \\ + \frac{x_2}{D} \cdot \left\{ \frac{NZe_2^{*2}}{\mu_2 \varepsilon_0} \cdot A(x) - \frac{NZe_2^* Ze_3^*}{\varepsilon_0 \mu_1} \cdot K_{21}(x) \right\},$$

avec

$$(3-9) \quad \begin{aligned} D &= A(x)B(x) - k_{13}(x)k(x), \\ A(x) &= k_1(x) - \omega^2 - j\gamma_1\omega, \\ B(x) &= k_2(x) - \omega^2 - j\gamma_2\omega, \\ C(x) &= k_3(x) - \omega^2 - j\gamma_3\omega, \\ \frac{NZe_i^{*2}}{\varepsilon_0} &= \varepsilon_{\infty, i} \mu_i \cdot (\omega_{L,i}^2 - \omega_{T,i}^2), \\ \frac{NZe_i^* Ze_j^*}{\varepsilon_0} &= [\varepsilon_{\infty, i} \mu_i \varepsilon_{\infty, j} \mu_j \cdot (\omega_{L,i}^2 - \omega_{T,i}^2) \cdot (\omega_{L,j}^2 - \omega_{T,j}^2)]^{1/2}, \end{aligned}$$

où les indices i et j désignent les composés parents (ZnSe et CdSe). Les spectres Raman ainsi obtenus en symétrie TO (mécanique, a) et en symétrie LO (b) sont reportés en **Figure 3-4**.

Les simulations reportées en **Figure 3-4** reproduisent dans ses grandes lignes le comportement expérimental attendu, correspondant à une bande parent TO – LO d'intensité quasi stable sur toute la gamme de composition et qui se connecte aux modes parents dans les limites diluées, accompagnée d'un mode intra-bande I mineur supplémentaire parcourant toute la gamme de composition. Il est intéressant de noter que dans nos simulations le mode intermédiaire (I) intra-bande est détectable à la fois dans les symétries TO et LO, avec une inversion LO-TO, la composante LO apparaissant à plus basse fréquence que la composante TO à toute composition x . On retiendra que le couplage des oscillateurs via leur champ électrique macroscopique commun E en symétrie LO (cf. la forme générale des équations du

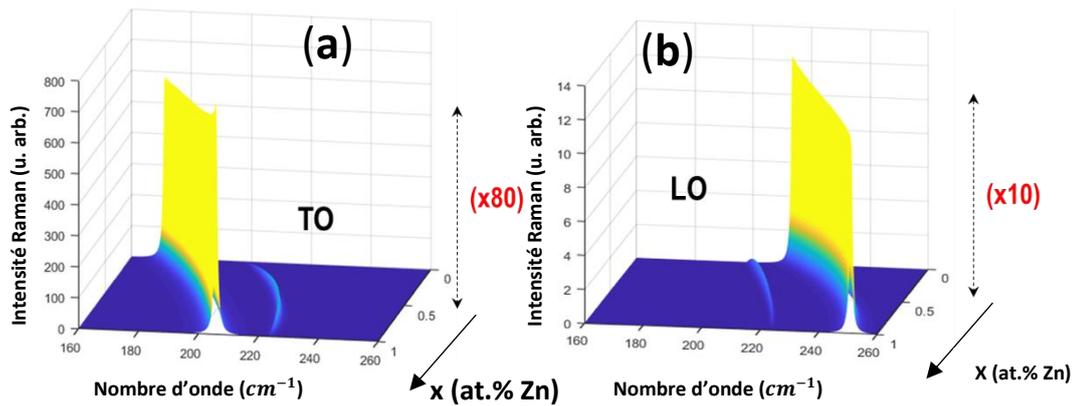


Figure 3-4: Spectres Raman TO à caractère purement mécanique (a) et LO (b) calculés via $Im\{\varepsilon_r(\omega, x)\}$ et $Im\{-\varepsilon_r^{-1}(\omega, x)\}$, respectivement, à partir de la description MREI à deux modes couplés décrite en Figure 3-3.

mouvement où est prise en compte la force coulombienne) aboutit à la formation d'un mode LO^+ géant qui attire la quasi-totalité de la force d'oscillateur disponible pour les deux oscillateurs du cristal mixte à la composition considérée, accompagné d'un mode LO^- résiduel intra-bande repoussé vers les basses fréquences. Au contraire, le couplage mécanique des oscillateurs en symétrie TO via les termes croisés k_{12} et k_{21} (cf. le système d'équations du mouvement simplifiées desquelles la force coulombienne est omise du fait que les modes TO considérés sont purement mécaniques) conduit à un transfert de force d'oscillateur inverse pour donner lieu à un mode TO géant à basse fréquence accompagné d'un mode TO résiduel à plus haute fréquence. Au final, le doublet (TO, LO) intra-bande résiduel correspondant au mode intermédiaire I est remarquable à plusieurs points de vue :

- La composante LO résiduelle est sensiblement plus intense que la composante TO résiduelle, dans le rapport 10:1. On en déduit que le mode I observé expérimentalement par **Alonso et al. (1989)** d'une part et par **Valakh et al. (1982)** d'autre part n'est vraisemblablement pas de type TO comme on l'a d'abord cru, mais bel et bien plutôt de type LO.
- Le doublet (TO, LO) résiduel intra-bande est inversé en cela que la composante LO apparaît à plus basse fréquence que la composante TO, ce qui est contraire à l'intuition. Il faut y voir un effet pervers du jeu des couplages électrique/mécanique dans les symétries LO/TO.

Au terme de notre ré-examen des spectres Raman de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ enregistrés en symétrie LO par **Alonso et al. (1989)**, l'image qui s'impose pour le comportement vibrationnel de ce cristal mixte est celle d'un comportement MREI de type 2-mode modifié, dit encore 'intermédiaire'

(entre les comportements à 2-mode et à 1-mode), comportant (i) un mode (TO,LO) dominant caractérisé par une intensité Raman stable et un écartement TO-LO stable sur toute la gamme de composition, comme prévu pour un comportement à 1-mode nominal dont $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ est censé être représentatif, accompagné (ii) d'un mode résiduel intra-bande caractérisé par un doublet LO-TO inversé, qui fait que l'on ne peut pas totalement exclure un comportement à 2-mode. D'après les résultats de nos simulations, l'amplitude de l'inversion LO-TO du mode résiduel intra-bande serait maximale à composition intermédiaire ($x=0.5$), de l'ordre de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, et quasi nulle dans les limites diluées ($x \sim 0,1$), correspondant à une dégénérescence TO/LO. Pour plus de clarté nous montrons dans la **Figure 3-5** les lois de dépendance des fréquences Raman TO (traits pleins) et LO (traits pointillés) relatives au cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ calculées via le modèle MREI sur toute la gamme de composition (a) et les formes

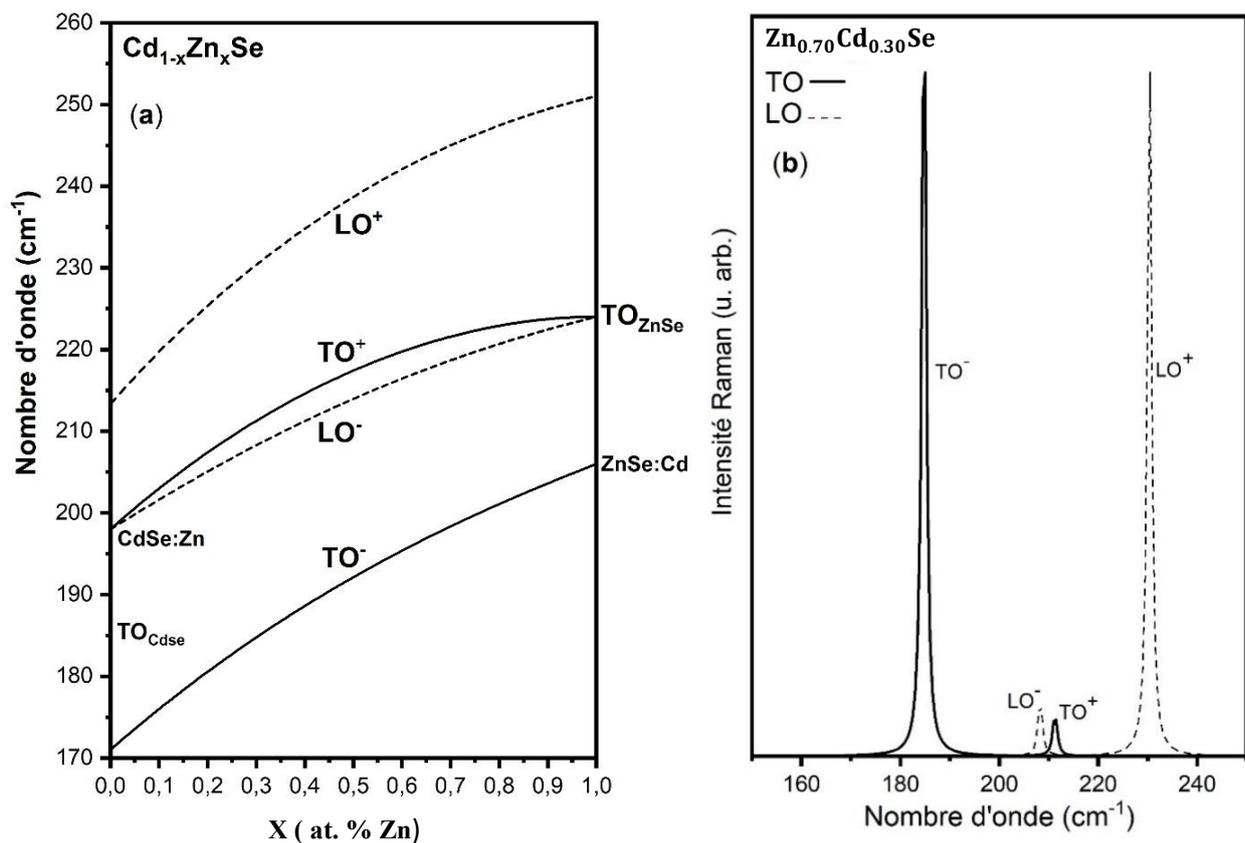


Figure 3-5 : Lois de variations des fréquences Raman (a) des modes TO-mécanique (traces pleins) et LO (traces pointillés) en fonction de la composition x du cristal mixte $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ déduites du modèle MREI à partir des paramètres d'entrée montrés dans la **Figure 3-3**. Les spectres $\text{Im}\{-\epsilon_r^{-1}(\omega, x)\}$ et $\text{Im}\{-\epsilon_r^{-1}(\omega, x)\}$ à la composition critique $x=0.30$ de la transition structurale zncblende \leftrightarrow wurtzite, qui correspondent en première approximation aux spectres Raman des modes TO-mécanique (tracés pleins) et LO (tracés pointillés), respectivement, sont montrés dans le panneau (b).

de raies Raman TO (traits pleins) et LO (traits pontillés) correspondantes à la composition critique de 30 at.% Cd correspondant à la transition de phase structurale zincblende↔wurtzite (b). Elle constitue une référence naturelle pour la suite.

Meredith et al. (1996) ont poursuivi l'étude Raman du cristal mixte $Cd_xZn_{1-x}Se$ de structure zincblende ($x>0.65$) à partir de couches épaisses ($>1.5 \mu m$) totalement relaxées, orientées (100), déposées par épitaxie par jet moléculaire sur substrat GaAs, en utilisant la raie laser verte (514.5 nm) et la géométrie classique de rétrodiffusion sur la face de croissance, correspondant aux modes LO et TO permis et interdits, respectivement. Les auteurs cités confirment le comportement MREI apparent du mode LO dominant à 1-mode, sans être en mesure de détecter le mode mineur I. Peut-être cela est-il attribuable à la relativement faible qualité structurale des couches étudiées, indiquée explicitement par les auteurs eux-mêmes, qui prennent soin de préciser que la qualité structurale de leurs couches relaxées se dégrade rapidement avec l'accroissement de Cd dans le cristal mixte. Cette appréciation, reformulée ultérieurement par d'autres auteurs en plusieurs occasions, et notamment par **Li et al. (1998)** en liaison avec des couches épaisses totalement relaxées, également déposées sur substrat GaAs mais en utilisant une autre technique, i.e. Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE), est la raison pour laquelle notre parti-pris dans ce chapitre a été de focaliser notre attention sur les cristaux mixtes $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zincblende correspondant à une incorporation faible à modérée en Cd ($x\geq 0.7$).

Avendaño-López et al. (1996) se sont intéressés à des films polycristallins de $Cd_{1-x}Zn_xSe$ déposés sur substrat de verre qu'ils ont étudié par diffusion Raman à température ambiante en utilisant les raies du laser Ar⁺ et du laser He-Ne. Leurs mesures couvrent trois types de structures cristallines indépendamment déterminées par diffraction de rayons x, i.e. zincblende ($x\geq 0.7$), wurtzite ($x\leq 0.5$) et mixte wurtzite-zincblende ($0.5\leq x\leq 0.7$). Bien que la qualité des spectres Raman présentés soit relativement pauvre, les auteurs parviennent à identifier les trois modes TO, I et LO (sans pouvoir être en mesure cependant de résoudre le 'splitting' LO-TO présumé du mode I – cf. ci-avant), et à modéliser les lois de variations des fréquences de chacun de ces modes en fonction de la composition via le modèle MREI dans le cadre général d'un comportement Raman du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de type 'intermédiaire', i.e. dans le même esprit qu'**Alonso et al. (1989)** avant eux. Un enrichissement par rapport aux mesures de référence réalisées par **Alonso et al. (1989)** est que le mode TO du parent CdSe, et pas seulement le mode LO, est accessible expérimentalement. La modélisation MREI des variations des fréquences Raman des modes TO, I et LO en fonction de la composition x par **Avendaño-López et al. (1996)** s'en trouve ainsi mieux assurée de ce point de vue. Cependant

la modélisation MREI est réalisée sans prendre en compte les modifications de la structure cristalline zincblende ↔ wurtzite associée aux changements de composition, eu égard au fait que l'environnement local d'un atome est de même nature dans les deux structures, avec quatre premiers voisins et douze seconds voisins, et que les propriétés vibrationnelles sont essentiellement gouvernées par des interactions atomiques à courte portée. Au terme du traitement il ressort que la constante de force Zn-Cd qui régit le couplage mécanique des oscillateurs dans la description MREI se trouve paradoxalement plus élevée que les constantes Zn-Se et Cd-Se entre premiers-voisins. Ce biais, également présent avec la même importance dans la description MREI formulée plus tôt par **Alonso et al. (1989)**, discrédite au moins en partie sur une base purement théorique la modélisation MREI de type 'intermédiaire' pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$.

Vodop'yanov prolonge son étude Raman préliminaire (**Vodop'yanov et al., 1999-a**) du mode LO dominant réalisée en géométrie classique de rétrodiffusion (LO-permis, TO-interdit) à partir de couches minces de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ de structure zincblende orientées (100) déposées par épitaxie par jets moléculaires sur substrat GaAs (limitées à $x \geq 0.55$ du fait que la structure hexagonale des cristaux mixtes à plus forte incorporation de Cd n'est pas compatible avec la structure zincblende du substrat), au terme de laquelle, il conclut sans surprise à un comportement à 1-mode pour le mode LO dominant, par une étude pionnière du cristal mixte $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, au moyen de l'absorption infrarouge (correspondant en fait à une mesure de réflectivité infrarouge sous incidence normale) réalisée sur la même série de couches minces **Vodop'yanov et al. (1999-b)**. Contrairement à la diffusion Raman qui permet de détecter les modes de vibration individuels TO et LO séparément selon la géométrie de diffusion dans le cas d'un monocristal (ou simultanément si l'on examine un polycristal), l'absorption renseigne sur les bandes optiques TO-LO, sachant que ces bandes de fréquences sont interdites pour la propagation des photons en volume dans le cristal (seuls les modes de surface peuvent s'y propager). Ainsi, les bandes optiques correspondent idéalement à une réflexion totale dans un spectre de réflectivité infrarouge, et en réalité à un maximum de réflectivité. Le système étudié étant relativement compliqué, i.e. une couche déposée sur un substrat (supposé infini), l'extraction des bandes optiques révélées par réflectivité infrarouge sous incidence normale n'est pas directe ; elle passe par une procédure de modélisation de laquelle il ressort finalement que le cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ correspond à deux oscillateurs TO, un oscillateur dominant à basse fréquence accompagné d'un oscillateur mineur à haute fréquence, situés à $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$ pour un taux d'incorporation en Cd voisin de $\sim 20 \text{ at.}\%$. Les auteurs discutent naturellement ces deux modes en termes de modes de réseau et mode d'impuretés,

respectivement, i.e. dans le même esprit que **Alonso et al. (1989)**, donc. Au terme de leur étude les auteurs insistent sur la nécessité d'une exploration du cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$ plus poussée par absorption infrarouge en utilisant notamment des cristaux mixtes massifs, c'est-à-dire libres de tout substrat, pour s'assurer que le mode mineur est effectivement intrinsèque au cristal mixte (bien que cela semble déjà établi par les mesures Raman disponibles dans la littérature). Une telle étude serait également utile du fait que le signal sur la pente basse fréquence de la singularité infrarouge associée au mode TO dominant demeure systématiquement masqué par des oscillations rapides et importantes dues à effets d'interférence entre couche et substrat, et cela à toutes les compositions x .

Vinogradov et al. (2004) renoue avec une étude Raman du cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$ à partir d'échantillons massifs polycristallins couvrant toute la gamme de composition, matériaux parents inclus. Les auteurs cités utilisent pour cela une radiation laser faiblement énergétique à $1.06 \mu m$ délivrée par un laser YAG : Nd, et de ce fait faiblement efficace du point de vue de la diffusion Raman, mais avec cet avantage que les échantillons sont tous transparents à la radiation excitatrice et délivrent donc des signaux Raman non résonants et présumés intrinsèques. En outre, comme les échantillons sont polycristallins, tous les modes de vibration possibles sont activés, ce qui offre une vue d'ensemble du comportement vibrationnel du cristal mixte. En substance, **Vinogradov et al. (2004)** redécouvrent toutes les tendances déjà mises en évidence par **Valakh et al. (1982)**, ce qui établit leur caractère intrinsèque, à savoir le mode TO dominant corrompu sur son côté basse fréquence par une interférence de type Fano impliquant un continuum acoustique à deux-phonon de bord de zone, qui donne lieu à une antirésonance caractéristique dans le spectre Raman, ainsi que le comportement apparent à 1-mode du mode LO intense et clair, et enfin le mode mineur intra-bande I à fréquence intermédiaire sans pouvoir résoudre expérimentalement le splitting LO-TO inversé cependant. Les trois modes TO, I et LO sont détectés à toutes les compositions d'alliage. Vinogradov et al. prennent soin de modéliser les lois de dépendances en fréquence des trois modes sur la base des mêmes observables qu'Alonso *et al.*, c'est-à-dire en considérant que le mode I se connecte aux deux modes d'impuretés dans les limites diluées, mais en utilisant le modèle de **Jahne (1976)** plutôt que le modèle MREI. Dans leur approche **Vinogradov et al. (2004)** traitent tous leurs cristaux mixtes $Cd_{1-x}Zn_xSe$ comme des systèmes de structure zincblende, en présumant que les effets d'anisotropie sont faibles, comme l'avaient déjà fait auparavant **Avendaño-López et al. (1996)**.

Le modèle de **Jahne (1976)** est lui aussi basé sur l'isodéplacement des atomes d'un type donné (qui reflète le fait que la diffusion Raman opère au voisinage du centre de la ZB, où la longueur d'onde peut être considérée comme infinie, avec en arrière-plan la notion que tous

les atomes d'une espèce donnée vibrent en phase, i.e. occupent un sous-réseau rigide). Cependant, il diffère du modèle MREI en cela que les deux oscillateurs élémentaires ne sont pas construits de façon à représenter les vibrations de chaque sous-réseau de substitution rigide (de type Zn ou Cd) contre le sous réseau rigide de l'invariant (Se) comme dans le modèle MREI, mais comme un mode de réseau du cristal mixte correspondant à la vibration des sous-réseaux de substitution pris ensemble contre le sous-réseau de l'invariant plus un mode d'impureté correspondant à la vibration d'un sous-réseau de substitution (disons de type Cd) contre l'autre sous-réseau de substitution (de type Zn dans ce cas).

Au terme de leur traitement **Vinogradov et al. (2004)** aboutissent à un diagramme 'fréquence Raman vs. composition x' pour les trois modes TO, I et LO (cf. Figure 2 du travail cité) en tout point conforme à celui produit sur la base des mêmes observables par Alonso *et al.* via le modèle MREI. En particulier, dans le modèle de Jahne le mode I apparaît sous la forme d'un doublet LO-TO inversé, comme dans le modèle MREI, et avec un écart en fréquence identique dans sa dépendance à x. En outre d'après le modèle de Jahne, le rapport de la force d'oscillateur portée par le mode TO mineur (associé au mode I) à celle du mode TO dominant à composition intermédiaire est de l'ordre de 10%, avec impact concomitant sur les intensités Raman. Le rapport correspondant en symétrie LO est de moitié, i.e. voisin de 5%. On retiendra donc que le mode I est effectivement très largement minoritaire par rapport au mode (TO, LO) principal, aussi bien dans le modèle MREI que dans le modèle de Jahne. Une légère différence cependant est que dans le modèle de Jahne, le mode TO minoritaire ressort proportionnellement plus que son pendant LO, alors que la tendance est inverse dans la description MREI. A noter que dans leur description sommaire de leur mise en œuvre du modèle de **Jahne (1976)**, **Vinogradov et al. (2004)** ne mentionnent que des constantes de force entre premiers voisins (de type Cd-Se et Zn-Se), alors que dans la formulation originale du modèle de Jahne il est explicitement fait mention d'une interaction second voisins entre les deux espèces de substitution (de type Cd-Zn en l'occurrence). Ainsi il n'est pas possible de se rendre compte si la modélisation via le modèle de Jahne constitue véritablement une avancée théorique par rapport à la description MREI. On rappelle que celui-ci se trouve pénalisée par une sur-représentation de la constante de force entre seconds voisins par rapport aux constantes de forces entre premiers voisins (cf. ci-avant), qui semble irréaliste.

Vodopyanov et al. (2004) reprennent l'étude par réflectivité infrarouge du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$, mais cette fois en utilisant des lingots monocristallins massifs et non plus des couches épitaxiées. Il y a deux avantages. Premièrement les effets d'interférence couche-substrat qui masquaient le signal sur la pente basse fréquence de l'oscillateur TO

dominant disparaissent, si bien que la forme complète de la singularité infrarouge liée à l'oscillateur dominant devient accessible. Deuxièmement il devient possible de mesurer directement la fonction diélectrique (relative) complexe $\epsilon_r(\omega)$ du cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ au moyen d'analyses de dispersion successives des spectres de réflectivité infrarouge bruts via un traitement numérique de type Kramers-Kronig, i.e. sans passer par un modèle. Au terme de leurs traitement numérique donnant finalement accès à $\epsilon_r(\omega)$, Vodop'yanov se trouvent en mesure de simuler la forme générale des spectres Raman relatifs aux modes TO mécaniques et aux modes LO pour chaque cristal mixte étudié, i.e. en calculant $\text{Im}\{\epsilon_r(\omega)\}$ et $\text{Im}\{\epsilon_r^{-1}(\omega)\}$, respectivement (cf. chapitre I). Les spectres correspondants pour le cristal mixte $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Se}$ sont reportés en *Figure 3* du travail cité (cf. panneau central).

Les spectres Raman TO-mécaniques et LO ainsi obtenus sont révélateurs à plus d'un titre. En premier lieu ils démontrent sur une base expérimentale que le mode mineur I situé à l'intérieur de la bande optique du mode TO-LO principal correspond bien lui aussi à un mode optique mais inversé de type LO-TO comme prédit par les modèles à isodéplacement de type MREI et Jahne. Cependant l'amplitude de l'inversion est très faible. En fait, la quasi dégénérescence LO-TO du mode I est avérée avec les deux approches pour l'incorporation de Cd à hauteur de 10 at.%. Cependant il est remarquable que la quasi dégénérescence LO-TO du mode expérimental I perdure à toutes les compositions pour lesquelles les deux composantes du mode I sont effectivement détectables (cf. *Figure 4* de **Vodopyanov et al., 2004**), correspondant sensiblement à l'intégralité du domaine de composition associé à la structure zincblende. Pourtant, si l'on se rapporte aux prédictions des modèles à isodéplacement sus-cités le décalage en fréquence LO-TO inversé devrait croître progressivement avec l'incorporation de Cd dans la première moitié du domaine de composition jusqu'à atteindre la valeur de 4.5 cm^{-1} si l'on s'en tient au modèle MREI autour la composition critique ($\sim 30 \text{ at.}\% \text{ Cd}$) correspondant à la transition structurale zincblende \leftrightarrow wurtzite (cf. *Figure 3-5-b*). Cette anomalie apparente expérience-théorie n'a pas attiré l'attention.

Par-dessus-tout l'apport considérable des mesures d'absorption infrarouge réalisées par **Vodopyanov al. (2004)** a été de révéler que l'oscillateur TO principal n'est pas unimodal comme on l'avait présumé jusque-là mais bel et bien bimodal. Le caractère bimodal en question n'est pas anecdotique mais constitue véritablement un trait saillant puisque les deux sous-modes de l'oscillateur TO principal y contribuent avec sensiblement le même poids dans les spectres Raman TO simulés dès les faibles incorporations de Cd (la composition choisie à 10 at.% Cd est illustrative de ce point de vue). En outre, l'oscillateur additionnel est un bien un mode optique nominal de centre de la ZB, puisque les trois modes TO identifiés dans les spectres

$Im\{\varepsilon_r(\omega)\}$ possèdent troisendants LO dans les spectres $Im\{\varepsilon_r^{-1}(\omega)\}$. Rétrospectivement cela permet d'expliquer pourquoi la structure fine à deux composantes du mode TO principal apparente dans les spectres Raman pris par **Valakh et al. (1982)** ne disparaît pas lorsque la température diminue alors que diminue avec elle l'intensité du couplage de type Fano qui est censé lui avoir donné naissance. La raison en est que la structuration bimodale du mode TO principal observé dans les cristaux mixtes est intrinsèque du cristal mixte et non pas fortuitement due à une interférence de type Fano impliquant un continuum de bord de zone à deux phonons proches en fréquence.

Au terme de leur étude soignée par absorption infrarouge des cristaux mixtes $Cd_{1-x}Zn_xSe$ massifs qui aura permis de reconstruire la fonction diélectrique complexe de chaque cristal mixte indépendamment de tout modèle via un traitement de type Kramers-Kronig, **Vodopyanov et al. (2004)** se trouvent en mesure de révéler que le comportement vibrationnel du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ n'est pas à deux modes comme on l'a longtemps cru, ni a fortiori à un mode comme l'idée en avait été avancée originellement, mais en fait à trois modes, les trois modes restants visibles sur toute la gamme de composition. Dès lors les modèles à deux modes des type MREI ainsi que celui développé par **Jahne (1976)** se trouvent sous-dimensionnés, et donc inappropriés pour discuter de la nature du comportement vibrationnel de $Cd_{1-x}Zn_xSe$. **Vodopyanov et al. (2004)** discutent les trois modes TO (mécaniques) qu'ils observent de la façon suivante. Le mode TO de plus basse fréquence observé dans la limite diluée en Cd, qui participe à la définition du mode TO principal dans la terminologie ancienne à 2 modes, peut être tracé jusqu'au mode parent de CdSe. Il se voit donc naturellement assigné à cette limite diluée en Cd en termes de mode d'impureté du Cd dans ZnSe (ZnSe :Cd). Cela constitue un changement majeur par rapport aux descriptions classiques à 2-mode dans lesquelles le mode ZnSe:Cd était identifié à l'intérieur de la bande optique TO-LO de ZnSe et non pas en-dessous du mode TO de ZnSe, comme c'est le cas à présent. Une conséquence immédiate est que la branche Cd-Se se trouve définie en propre sur toute la gamme de composition sans croisement avec une autre branche TO lorsque la composition varie. Cela s'oppose à la vision admise jusque-là mais est compatible avec nos prévisions dans le cadre du schéma de percolation (cf. **Figure 3-1**). La discussion des deux autres modes TO se poursuit dans la limite diluée en Cd, pour plus de clarté. La composante haute fréquence du mode TO principal, correspondant au mode TO central, est-elle aussi aisée à identifier puisqu'elle se connecte au mode TO parent de ZnSe lorsque la fraction de Cd diminue. On anticipe que le mode en question se transforme finalement en mode d'impureté du Zn dans CdSe (CdSe:Zn) dans la limite diluée en Zn. A ce stade les quatre modes traditionnellement considérés pour décrire le comportement à deux

modes des cristaux mixtes, à savoir les deux modes TO parents et les deux modes correspondants d'impuretés, sont donc d'ores et déjà tous utilisés, si bien que l'assignement du troisième mode TO situé à haute fréquence et relatif au mode I pose problème. **Vodopyanov et al. (2004)** discutent la composante TO du mode I, i.e. la branche TO supérieure, comme étant due au mode local du substituant léger, en l'occurrence Zn, qui doit vibrer à plus haute fréquence que le substituant lourd, i.e. Cd, et donc apparaître à l'intérieur de la bande optique TO-LO de CdSe sur toute la gamme de composition. Un tel mode devrait se confondre avec le mode CdSe:Zn dans la limite diluée en Zn, et se transformer en mode parent dans la limite diluée en Cd. Cependant les premiers et second modes ont déjà été identifiés à plus basse et fréquence comme matérialisant les extrémités de la branche TO centrale dans les limites diluées en Zn et Cd, respectivement. Aussi, la nature du mode I demeure indéterminée au terme de l'étude de **Vodopyanov et al. (2004)**.

Les fréquences des trois modes TO-mécanique (symboles évidés) et des trois modes LO (symbole pleins) détectées par **Vodopyanov et al. (2004)** sont reportées en *Figure 3-6* pour une vision d'ensemble du comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$, et pour référence.

Kozyrev est le dernier contributeur à l'étude de la nature du comportement vibrationnel du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$, qu'il aura abordé à travers trois travaux successifs menés par réflectivité infrarouge. Sa première contribution concerne une étude comparative portant sur des cristaux mixtes exclusivement de structure zincblende et de mêmes compositions (à 8 et 21 at.% Cd) élaborés soit sous forme de lingots massifs soit sous forme de couches minces épitaxiées sur substrat GaAs (**Kozyrev, 2008**).

L'étude suivante porte exclusivement sur les cristaux massifs mais sur une gamme de composition élargie à l'intégralité du domaine, avec des cristallisations différentes dans les structures zincblende (8, 21 et 30 at.%Cd) et wurtzite (45, 65 et 80 at.% Cd) selon le taux d'incorporation de Cd (**Kozyrev, 2009**). L'intérêt des échantillons élaborés sous forme de cristaux mixtes massifs est l'accès à la fonction diélectrique via le traitement Kramers-Kronig des spectres de réflectivité infrarouge sans passer par un modèle, comme indiqué dans l'étude précédente. La *Figure 1* du travail cité de **Kozyrev (2009)** offre une vue d'ensemble de $Im\{\epsilon_r(\omega)\}$ pour l'ensemble des cristaux mixtes étudiés, qui reproduit en première approximation les spectres Raman des modes TO mécaniques correspondants. Comme prévu, les intensités 'Raman' du mode basse fréquence et du mode central attribués par **Vodopyanov et al. (2004)** aux liaisons Cd-Se et Zn-Se, respectivement, varient en sens contraire. L'assignement du premier mode se voit indépendamment assuré sur la base

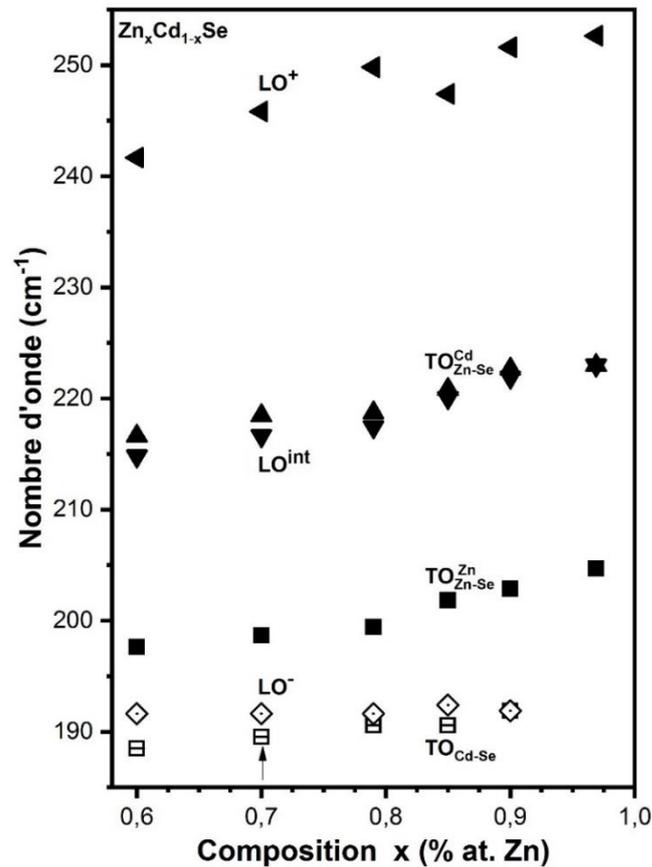


Figure 3-6 : Vue d'ensemble des fréquences de vibration de cristaux mixtes $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende ($x \leq 0.4$) extraites de *Vodopyanov et al. (2004)* obtenues par analyse Kramers-Kronig des spectres bruts de réflectivité infrarouge mesurés à l'aide de lingots massifs. Les symboles dans l'encadrés sont ceux utilisés par les auteurs cités. Notre assignement de modes réalisé a posteriori dans le cadre du schéma de percolation est indiqué en regard de chaque tracé, pour information.

d'un calcul effectué par la méthode des fonctions de Green qui prévoit l'émergence du mode d'impureté du Cd dans ZnSe (ZnSe :Cd) à $\sim 182 \text{ cm}^{-1}$. Cette prévision tombe dans la plage de fréquence qui sépare la bande acoustique de la bande optique dans la densité d'états des phonons du cristal pur ZnSe. Cela explique pourquoi le mode d'impureté a pu être observé expérimentalement. Le mode supérieur I, quant à lui, reste minoritaire avec une intensité 'Raman' à peu près stable à travers tout le domaine de composition. Il disparaît dans les limites diluées. Un examen attentif des courbes montre cependant que la symétrie n'est pas parfaite. En effet le mode I apparaît plus distinctement pour les compositions riches en Cd (65 et 80 at.% Cd) que pour les compositions symétriques riches en Zn (30 et 21 at.% Cd). Un autre trait intéressant est qu'à composition intermédiaire (~ 50 at.% Cd) les deux modes TO-mécanique supérieurs possèdent des intensités comparables, le mode central devenant dominant à plus large incorporation de Zn et minoritaire à plus forte incorporation de Cd. Il faudra se rappeler de ces caractéristiques pour la suite. Au terme de cette seconde étude par *Kozyrev (2009)*, on peut retenir que les modes inférieurs et sont désormais identifiés, tandis que le mode I reste toujours indéterminé, même qualitativement. Nous reproduisons en **Figure 3-7**, la *Figure 2-a*

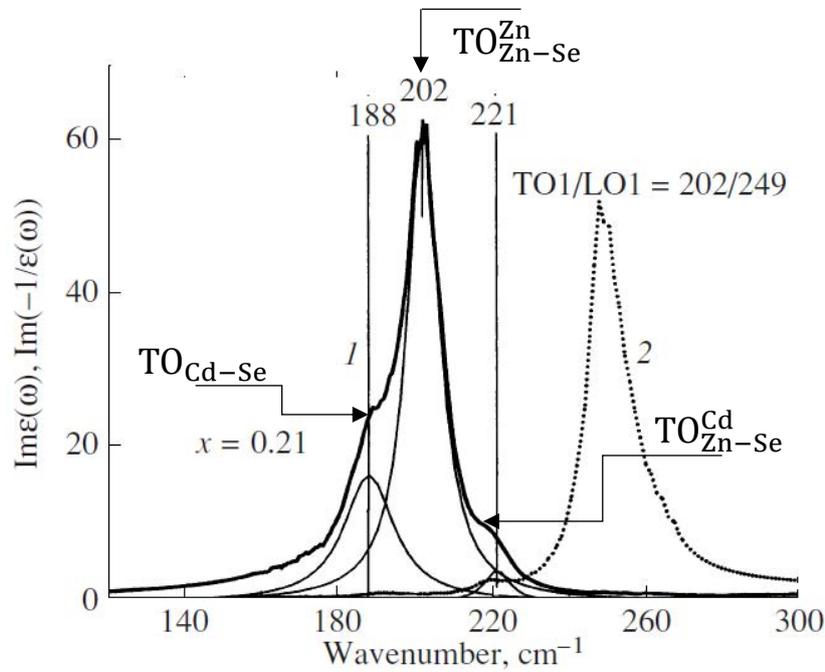


Figure 3-7: Spectres $Im\{\epsilon_r(\omega, x)\}$ et $Im\{-\epsilon_r^{-1}(\omega, x)\}$ à trois-modes – assimilables en première approximation aux spectres Raman TO à caractère purement mécanique et LO respectivement – extraits de la **Kozyrev (2009)**, obtenus par l'auteur à partir d'une analyse Kramers-Kronig menée sur le spectre de réflectivité infrarouge brut d'un lingot massif de $Zn_{0.79}Cd_{0.21}Se$ de structure zincblende. L'assignement des modes dans le cadre du schéma de percolation est ajouté, pour information.

du travail cité qui montre les spectres $Im\{\epsilon_r(\omega)\}$ et $Im\{-\epsilon_r^{-1}(\omega)\}$ relatifs au cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$ de structure zincblende de composition 21 at.% Cd, correspondant aux signaux Raman TO-mécanique et LO, respectivement. Ces spectres constituent une référence naturelle pour notre étude Raman à venir qui sera menée sur des cristaux mixtes de structure zincblende de compositions voisins (10 et 30 at.% Cd).

Dans sa troisième contribution, **Kozyrev (2014)** revisite ses propres données infrarouges obtenues avec des cristaux mixtes de $Zn_xCd_{1-x}Se$, élaborés sous forme d'échantillons massifs et de films épitaxiés sur substrat de GaAs, sans en acquérir de nouvelles, et en propose une compréhension d'ensemble dans le cadre de notre schéma de percolation par analogie avec notre ré-examen dans le cadre du schéma de percolation des spectres Raman et infrarouge du cristal mixte $ZnSe_{1-x}TeX$ disponibles dans la littérature. Rappelons que ce système avait lui aussi été tenu pour représentatif du sous-type de comportement dit à 1-mode dans la classification MREI, comme $Zn_xCd_{1-x}Se$, qui retient notre attention dans le chapitre. Nous avons détaillé en section C les éléments qui permettent d'apprécier que l'analogie effectuée par Kozyrev entre les comportements vibrationnels des cristaux mixtes $Zn_xCd_{1-x}Se$, et $ZnSe_{1-x}TeX$ semble effectivement justifiée. Dans le cadre du schéma de percolation, les modes TO inférieur, central et supérieur se voient ainsi assignés en terme de modes relatifs à la vibration Cd-Se, à

la vibration des liaisons Zn-Se dans leur propre environnement, et à la vibration des liaisons Zn-Se dans l'environnement du Cd, correspondant au triplet de percolation rangé par ordre croissant des fréquences $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ en utilisant la notation de percolation usuelle, où indice et exposant désignent l'entité vibratoire et l'environnement hôte, respectivement. L'assignement des trois pics caractéristiques du spectres $Im\{\varepsilon_r(\omega, x)\}$ dans le du schéma de percolation est montré en **Figure 3-7**, pour plus de clarté. Les trois modes TO mécaniques sont associés à autant de modes LO accessibles via $Im\{-\varepsilon_r^{-1}(\omega, x)\}$, ce qui confirme que chacun des trois modes correspond à un véritable mode de réseau du cristal mixte. Du fait du couplage qui s'opère entre les modes LO via leur champ électrique macroscopique, qui canalise la force d'oscillateur vers les hautes fréquences, la composante LO de l'oscillateur basse fréquence se trouve quasiment dépourvue de toute force d'oscillateur. En conséquence, le mode LO en question se voit repoussé au voisinage du mode TO basse fréquence dont il procède, avec une intensité faible. Ces deux caractéristiques concourent à ce que dans les spectres Raman expérimentaux le mode LO basse fréquence demeure totalement écranté par le mode TO correspondant, et soit donc indétectable expérimentalement par diffusion Raman.

A noter que la composante LO du mode I est quasi dégénérée avec la composante TO, ce qui s'inscrit en faux par rapport à la prévision des modèles à 2-modes MREI et de Jahne annonçant une inversion LO-TO distincte bien que faible pour le mode I. Cela révèle que le montant de force d'oscillateur associé au mode I est plus faible que ce que laissent prévoir les deux modèles en question. Plus précisément Kozyrev observe que la force d'oscillateur attribuée à l'oscillateur haute fréquence TO_{Zn-Se}^{Cd} est proportionnelle à $x \cdot (1 - x)$ sur toute la gamme de composition, conformément à ce que laisse prévoir le schéma de percolation – en référence à la **Figure 3-1**. Il observe également que pour les cristaux mixtes qui s'inscrivent dans la structure zincblende (at.% Cd ≤ 30), la force d'oscillateur associée au mode TO_{Zn-Se}^{Cd} est considérablement plus importante dans le cas des couches épitaxiées que dans celui des cristaux massifs, à peu près trois à quatre fois plus. **Kozyrev (2009)** ne propose aucune explication à cela. Apparemment la différence disparaît dans la phase wurtzite, où les données relatives aux cristaux mixtes coïncident alors avec la courbe de tendance théorique extrapolée à partir des films épitaxiés de structure zincblende.

En résumé, au terme de ce bref historique, que nous avons voulu le plus exhaustif possible pour ce qui touche à la nature du comportement Raman/infrarouge du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$, il semble, en suivant Kozyrev et l'analogie qualitative qu'il dresse avec le cristal mixte $ZnSe_{1-x}TeX$, qu'il faille retenir pour $Cd_{1-x}Zn_xSe$ l'option d'un comportement à trois modes

de type percolation. Celui-ci correspondrait à un schéma à trois branches TO-mécanique quasi parallèles dans le diagramme ‘fréquence-Raman vs. composition x ’, de type $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ par ordre croissant des fréquences, en adoptant la terminologie usuelle pour l’indice (entité vibratoire) et l’exposant (environnement local). Cependant cet assignement reste essentiellement qualitatif.

III.5 Etude Raman du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende ($x \leq 0.3$)

Dans ce qui suit nous nous employons à tester si l’interprétation du comportement Raman/infrarouge du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ en termes de percolation fait effectivement sens, sur une base quantitative. En premier lieu nous nous attacherons à vérifier que le mode basse fréquence révélé conjointement par **Vodopyanov et al. (2004)** et par **Kozyrev (2009)** à travers leurs études par réflectivité infrarouge de $Zn_xCd_{1-x}Se$ est bien de même nature que le mode TO principal détecté auparavant par diffusion Raman. Cela passera par une étude de symétrie via la réalisation des règles de sélection Raman et du comportement PP de $Zn_xCd_{1-x}Se$ au moyen de la diffusion Raman en avant, les deux aspects restants inexplorés dans la littérature avec $Zn_xCd_{1-x}Se$. En second lieu nous tâcherons de vérifier l’assignement individuel de chacune des trois branches TO-mécanique sur la base de calculs *ab initio* de modes de vibration d’impuretés (réalisés par **A. Postnikov**) dans les limites diluées en utilisant des motifs prototypes. Enfin nous nous demanderons si le schéma de percolation permet de proposer une explication simple pour la différence notable de force d’oscillateur associée à l’oscillateur supérieur (I) selon que le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ considéré dans la structure zincblende est élaboré sous la forme d’un cristal massif ou d’une couche épitaxiée.

Les échantillons de $Zn_xCd_{1-x}Se$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 0.95$) dont nous disposons pour notre étude se présentent sous la forme de cylindres monocristallins massifs de grande taille (~0.5 cm de haut pour 0.8 cm de diamètre) dont ont pu être extraites des poudres finement broyées en vue de la réalisation de spectres de diffraction de rayons x, et donc de mêmes compositions. En préalable aux mesures Raman, nous reportons dans la **Figure 3-8** les figures de diffraction de rayons x obtenues en collaboration avec **A. Polian** à pression ambiante avec quelques échantillons ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) représentatifs de notre gamme de composition sur la ligne psyché du Synchrotron SOLEIL (Resp. **J.-P. Itié**). Les assignements de pics individuels, réalisés de façon satisfaisante sur la base des structures cristallines de type

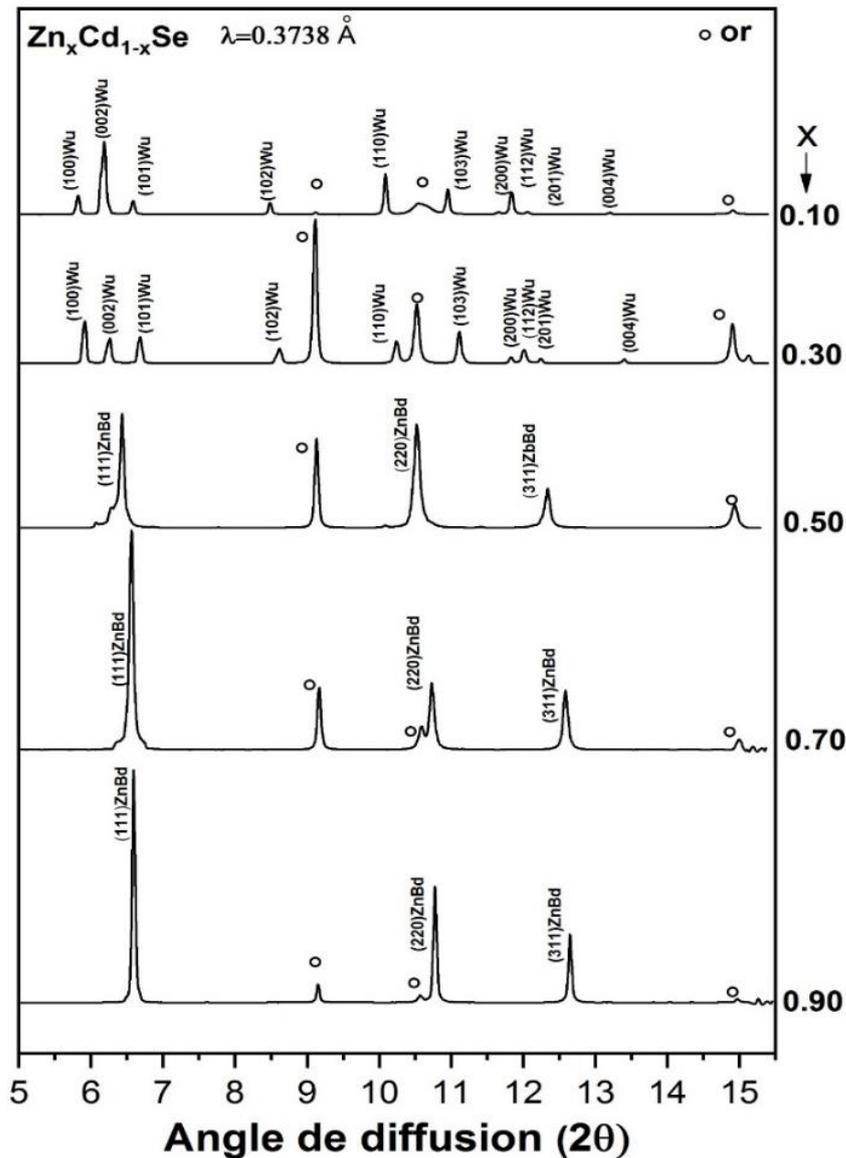


Figure 3-8 : Diffractogrammes des rayons x obtenus avec notre série de cristaux mixtes $Cd_{1-x}Zn_xSe$ préparés sous forme de poudres sur la ligne Psyché du synchrotron SOLEIL à l'aide de la radiation 0.3738 \AA . Les pics de diffraction sont assignés en spécifiant en indice la structure cristalline zincblende (ZnBb) ou wurtzite (Wu) qu'ils révèlent.

zincblende ($x=0.1, 0.3, 0.5$) et wurtzite ($0.7, 0.9$), sont explicitement indiqués pour chaque diagramme de diffraction. Cependant la composition intermédiaire ($x=0.5$) pose problème en cela que le spectre de diffraction x réalisée sur la poudre indique une structure zincblende alors qu'une étude en microscopie optique réalisée en collaboration avec **A. Maillard** sous polariseur et analyseur croisés avec le monocristal dont est tirée la poudre indique une anisotropie structurale, et donc une composante cristalline non négligeable de structure wurtzite. Autrement dit, les deux phases cristallines de type zincblende (cubique) et wurtzite (hexagonale) coexistent au sein du cristal de composition intermédiaire ($x=0.5$). L'ambiguïté est levée pour les

échantillons à plus forte incorporation de Zn ($x=0.1, 0.3$) pour lesquels l'analyse par microscopie optique en polarisations croisées est compatible avec la mesure de diffraction des rayons x pour révéler une structure zincblende dans les deux cas. Dans ce qui suit, notre attention est donc focalisée sur ces deux échantillons, étant connu dans la littérature (cf. section D) que les cristaux mixtes de $Zn_xCd_{1-x}Se$ à caractère zincblende sont de (bien) meilleure qualité structurale que leurs pendants à caractère wurtzite, avec impact concomitant sur la qualité des spectres de vibration (Raman et/ou infrarouge).

III.5.1 Calcul *ab initio* dans les limites diluées ($x \sim 0, 1$)

Dans la version standard du modèle de percolation élaborée pour les cristaux mixtes de structure zincblende, tels $Zn_xCd_{1-x}Se$ dans le domaine de composition étudié dans ce chapitre, nous avons déjà indiqué que c'est la liaison courte qui vibre à haute fréquence, i.e. Zn-Se dans le cas présent, qui est la plus susceptible de montrer un doublet de percolation bien résolu dans les spectres Raman et infrarouge du cristal mixte. Au contraire, la liaison longue Cd-Se qui vibre à basse fréquence reste 'aveugle' à son environnement local. Le comportement d'ensemble est donc du type 1-liaison \rightarrow 1-mode de type MREI pour la liaison longue qui vibre à basse fréquence, et de type percolation 1-liaison \rightarrow 2-mode pour la liaison courte qui vibre à haute fréquence. Les trois modes TO-mécaniques subissent un effet de compression suite à la diminution (linéaire) de la constante de réseau qui accompagne l'incorporation de Zn, avec impact concomitant sur les fréquences Raman des modes TO-mécanique qui augmentent toutes. En résumé, selon ce qui précède, les liaisons longue (Cd-Se) et courte (Zn-Se) constitueraient des sondes à caractère macroscopique et microscopique du désordre d'alliage, respectivement. Comme la liaison Cd-Se est naturellement plus longue que la liaison Zn-Se, il s'ensuit que la liaison Zn-Se est comprimée en présence du Cd. De ce fait la vibration de la liaison Zn-Se dans l'environnement étranger du Cd est attendue à plus haute fréquence que la vibration de la liaison Zn-Se dans son propre environnement, i.e. loin du Cd. Cela fixe l'ordre des sous-modes Zn-Se au sein du doublet de percolation pour aboutir à une description du comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende à trois modes du type $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ par ordre croissant des fréquences, en adoptant la terminologie usuelle pour l'indice (entité vibratoire) et l'exposant (environnement local) des modes TO-mécanique. Cela est en tout point conforme à ce que prévoit **Kozyrev (2014)** (cf. historique ci-dessus).

Dans ce qui suit, notre ambition est d'éprouver l'assignement qualitatif des trois branches TO mécaniques révélées par les mesures d'absorption infrarouge de **Vodopyanov et al. (2004)** et de **Kozyrev (2009)**, au moyen de calculs *ab initio* effectués sur des motifs d'impuretés prototypes censés être représentatifs de chaque branche TO-mécanique dans les limites diluées. Nos calculs *ab initio* porte sur la densité d'état projetée en Γ ($q=0$) des modes de vibration (phonon) relatifs à un substituant donné, qui, en première approximation, est assimilable au spectre Raman à caractère TO-mécanique de la liaison chimique impliquant le substituant en question. Les calculs sont menés dans la structure zincblende, naturelle pour ZnSe et forcée pour CdSe, du fait que notre attention se porte exclusivement sur le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ pris dans la structure zincblende.

Un panorama des résultats *ab initio* concernant les fréquences et vecteurs propres associés aux comportements asymptotiques des trois modes TO-mécanique $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ du schéma de percolation relatif au cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ dans ses limites diluées ($x \sim 0,1$) est montré dans le corps de la **Figure 3-9**, flanqué sur ses côtés de densités d'états projetées à $q=0$ relatives aux motifs d'impuretés utilisés. Les fréquences expérimentales sont indiquées (cf. flèches extérieures), pour comparaison. En fait le schéma de comportement TO-mécanique que l'on peut déduire pour le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ à partir des calculs *ab initio* réalisés dans les limites diluées est en tout point conforme, pour ce qui concerne son allure générale, au schéma de percolation anticipé pour ce cristal mixte en **Figure 3-1** sur la base de seules considérations liées à la contrainte locale et à la masse relative des substituants.

Dans la limite diluée en Cd ($x \sim 1$), une supercellule (cubique) de grande taille (64-atome, type $2 \times 2 \times 2$) de type ZnSe contenant un seul atome de Cd, i.e. de type $Cd_1Zn_{31}Se_{32}$, suffit en principe à produire les fréquences limites des trois branches TO-mécaniques $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ du schéma de percolation pressenti pour $Zn_xCd_{1-x}Se$. Trois degrés de liberté sont associables à chaque atome, correspondant à un total de 192 modes de vibration pour la supercellule.

En particulier, le mode central correspondant à la vibration des atomes de Zn situés loin de Cd, c'est-à-dire dans leur propre environnement de type Zn, est identifiable avec le mode TO-mécanique du composé parent ZnSe, qui constitue une référence naturelle à cette limite. La fréquence *ab initio* correspondante, trouvée à $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$, est significativement plus élevée que la fréquence expérimentale, avec une déviation de l'ordre de $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$. Cela tient à un biais établi de la LDA (Linear Density Approximation) utilisée pour nos calculs *ab initio*,

réalisés à l'aide du code SIESTA. Il faudra s'en rappeler pour la suite et opérer une translation basse fréquence systématique pour réaliser la comparaison avec l'expérience.

La vibration associée à l'impureté Cd dans ZnSe (ZnSe : Cd), est identifiée à $\sim 210 \text{ cm}^{-1}$ par calcul *ab initio*. Elle désigne le mode asymptotique de la branche TO_{Cd-Se} à $x \sim 1$, correspondant à la branche basse du schéma de percolation. Le mode de vibration de Cd est identifié clair et net car il 'tombe' environ $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$ en-dessous du mode parent du composé ZnSe pur, i.e. dans la plage de fréquence 'vierge' qui sépare les bandes optique (supérieure) et acoustique (inférieure) dans la densité d'états des phonons de ZnSe pur – en référence à la **Figure 1-4-a** de ce mémoire). Selon la terminologie consacrée, c'est un mode de 'gap'.

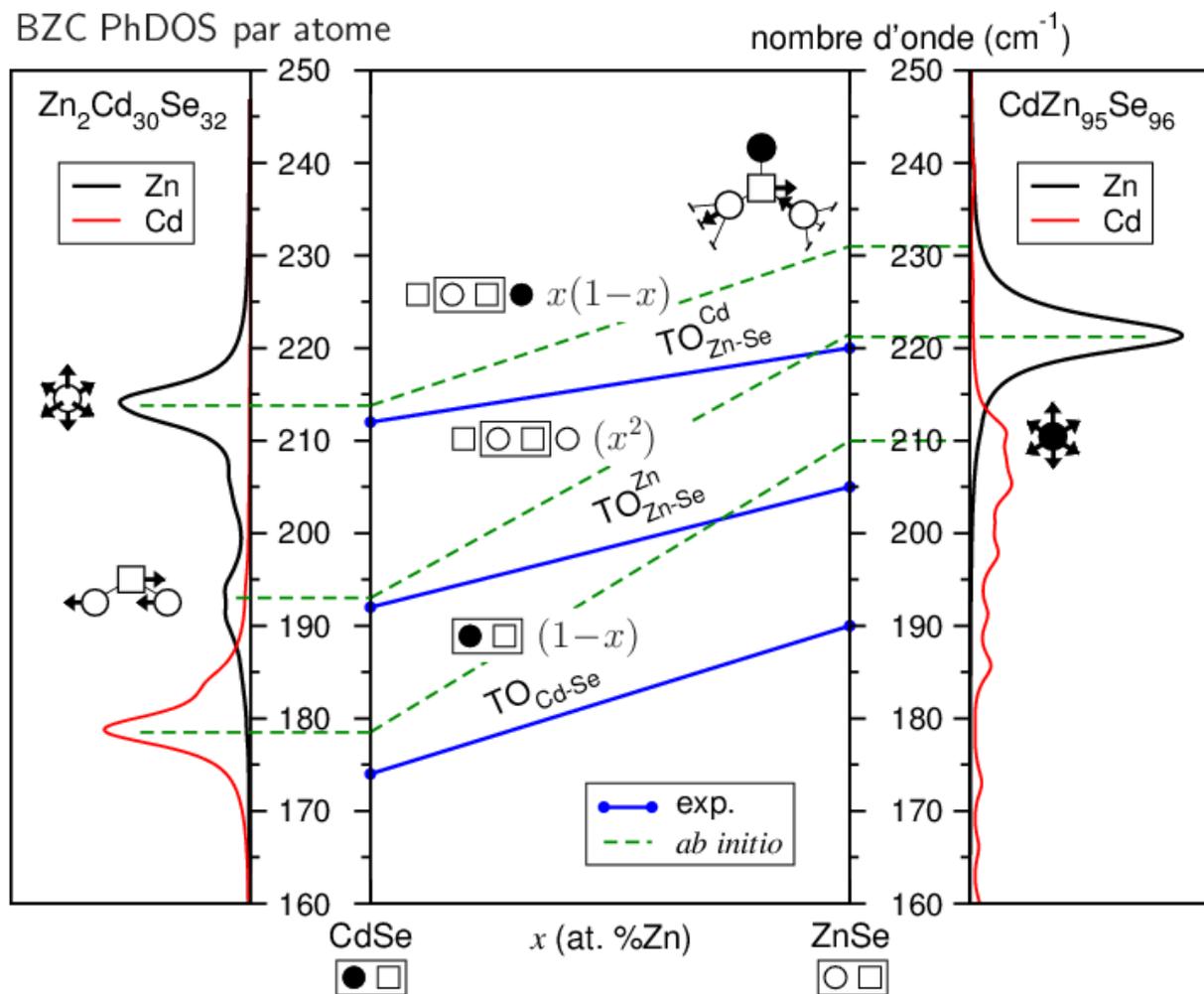


Figure 3-9 : Fréquences limites des modes de vibrations de type TO à caractère purement mécanique du schéma de percolation à trois-mode [$1 \times (\text{Cd} - \text{Se})$, $2 \times (\text{Zn} - \text{Se})$] relatif au cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ de structure zincblende obtenues par calcul phonons *ab initio* à partir de motifs d'impuretés prototypes représentés schématiquement. Les densités d'état de phonon projetées en Γ correspondantes sont flanquées de part et d'autre du corps de la figure. Les branches TO mécaniques linéairement extrapolées à partir des fréquences des modes d'impuretés déterminées par voie *ab initio* (tracés pointillés) et expérimentalement (tracés pleins) sont représentées dans le corps de la figure, pour comparaison.

Le mode de vibration limite associé à la branche haute correspond à la vibration de liaisons Zn-Se localisée au proche voisinage de l'impureté Cd, avec une symétrie (quasi) sphérique autour de l'impureté (ponctuelle) en question. Une série de trois modes possédant ces caractéristiques est identifiée à $\sim 231 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire environ $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus du mode parent du composé ZnSe pur. Cependant la localisation semble faible. Cela peut être dû au fait que le mode en question est résonant avec la queue de densité d'états des modes optiques du composé ZnSe qui s'étale à travers toute sa bande optique TO-LO – (cf. **Figure 1-4-a** de ce mémoire), mais sans certitude à ce stade. Pour s'assurer du caractère local des modes détectés à $\sim 231 \text{ cm}^{-1}$, une condition *sine qua non* pour être en mesure d'assigner les modes en question en termes de mode d'impureté lié à l'une des branches TO-mécanique du schéma de percolation, les calculs *ab initio* ont été répliqués en utilisant une supercellule allongée de type ZnSe ($2 \times 2 \times 6$), contenant, elle aussi, un seul atome de Cd, i.e. de la composition $\text{Cd}_1\text{Zn}_{95}\text{Se}_{96}$, de manière à pouvoir distinguer au sein de la même supercellule les liaisons Zn-Se placées dans et hors de la sphère d'influence du Cd, étant clair que celle-ci ne peut guère excéder les seconds-voisins. Si les modes identifiés à $\sim 231 \text{ cm}^{-1}$ demeurent localisés autour de l'impureté de Cd, ils pourront être identifiés comme représentatifs du mode d'impureté matérialisant la limite asymptotique de la branche supérieure $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}$ du schéma de percolation. Si, au contraire, la vibration des liaisons Zn-Se détectée à $\sim 231 \text{ cm}^{-1}$ ne se trouve pas circonscrite au voisinage de l'atome de Cd mais s'étend à l'intégralité de la supercellule, il faudra reconnaître qu'il s'agit d'un mode de réseau résiduel participant à la densité d'états du composé ZnSe. Conformément à nos attentes, les modes de vibration de la liaison Zn-Se à $\sim 231 \text{ cm}^{-1}$ demeurent localisés autour de Cd dans la supercellule à 192 atomes. Une vue schématique du mode de vibration Zn-Se localisé autour de Cd est donnée dans le panneau central de la **Figure 3-9**.

En résumé, les modes asymptotiques associés aux trois branches TO-mécanique $[\text{TO}_{\text{Cd-Se}}, \text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}, \text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}]$ du schéma de percolation pressenti par Kozyrev pour $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ dans la limite diluée $x \sim 1$ sont identifiés à $[\sim 205 \text{ cm}^{-1}, \sim 220 \text{ cm}^{-1}, \sim 231 \text{ cm}^{-1}]$, respectivement, qu'il faut comparer aux fréquences expérimentales tirées des mesures d'absorption infrarouge de **Vodopyanov et al. (2004)** et de **Kozyrev (2009)**, correspondant à $[\sim 190 \text{ cm}^{-1}, \sim 205 \text{ cm}^{-1}, \sim 220 \text{ cm}^{-1}]$, respectivement. L'accord est très satisfaisant si l'on tient compte de la dérive haute fréquence systématique de l'ordre de $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ occasionnée par la LDA. Cela valide sur une base quantitative l'assignement des trois modes de vibration réalisé de façon qualitative par Kozyrev sur la base des mesures infrarouge, du moins dans la limite diluée en Cd ($x \sim 1$).

Il faut maintenant tester de la même façon l'assignement de percolation des trois branches TO-mécanique $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ de $Zn_xCd_{1-x}Se$ dans la limite diluée en Zn ($x \sim 0$). Cependant à cette limite un seul motif d'impureté, i.e. de type Zn dans ce cas, ne suffit pas ; il faut en considérer deux. Le motif le plus simple, correspondant à un atome de Zn immergé dans une matrice de CdSe de structure zincblende, i.e. de type $Zn_1Cd_{31}Se_{32}$ ne sera en mesure que de produire, d'une part, le mode du composé parent CdSe si l'on s'intéresse aux liaisons Cd-Se, étant admis que celles-ci vibrent à la même fréquence qu'elles soient proches ou éloignées de l'impureté de Zn (le doublet de percolation n'est vraisemblablement pas résolu pour la liaison longue/molle qui vibre à basse fréquence, comme nous l'avons déjà dit), et, d'autre part, le mode de vibration de l'impureté de Zn elle-même. Les deux vibrations en question, identifiées par voie *ab initio* à $\sim 178 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 212 \text{ cm}^{-1}$, sont alors censées représenter les comportements asymptotiques des branches de percolation TO_{Cd-Se} et TO_{Zn-Se}^{Cd} à $x \sim 0$, respectivement.

Pour accéder au mode d'impureté qui doit représenter le comportement asymptotique à $x \sim 0$ de la branche de percolation intermédiaire, i.e. TO_{Zn-Se}^{Zn} , il suffit de considérer un motif d'impuretés à deux atomes de Zn situés en position second-voisins (supercellule $Zn_2Cd_{30}Se_{32}$), de façon à former une chaîne courte de deux liaisons Zn-Se connectées via l'invariant Se commun. L'attention se porte alors sélectivement sur le mode et de s'intéresser sélectivement au mode de vibration des liaisons Zn-Se le long de la chaîne en question, qui matérialise la forme ultime de la vibration Zn-Se dans son propre environnement dans la limite diluée en Zn. Le mode en question, parfaitement localisé sur le duo d'impuretés de Zn, est détecté sans ambiguïté à $\sim 196 \text{ cm}^{-1}$ par voie *ab initio*. Sans surprise, les cinq autres modes de vibrations associés au duo d'impuretés de Zn (qui en compte 6 au total – cf. les trois degrés de liberté par impureté), correspondant à autant de variantes de vibration des liaisons Zn-Se perpendiculairement à la chaîne, c'est-à-dire en environnement Cd, sont tous détectés à $\sim 211.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, i.e. à la même fréquence que le mode de vibration de l'impureté de Zn isolée de la première supercellule ($Zn_1Cd_{31}Se_{32}$). Cela ne doit pas être surprenant puisque la vibration hors-chaîne des liaisons Zn-Se a lieu en environnement Cd si l'on s'en tient à une discussion des modes de vibration à une dimension selon l'approximation de la chaîne linéaire selon laquelle opère le modèle de percolation, et de ce fait est représentative de la branche TO_{Zn-Se}^{Cd} dans le schéma de percolation.

A noter que les modes d'impuretés liés au doublet de percolation de la liaison Zn-Se à $x \sim 0$ sont résonants avec le continuum résiduel de densité d'états des phonons optiques du cristal

hôte CdSe (cf. **Figure 1-8** de ce mémoire) qui couvre l'intégralité de la bande optique TO-LO. Cela est préjudiciable à une observation expérimentale par diffusion Raman, où la densité d'états participe au signal Raman des cristaux mixtes, mais pas par absorption infrarouge, sensible à la bande interdite TO-LO du centre de la zone de Brillouin, comme il est manifeste dans les spectres enregistrés par **Vodopyanov et al. (2004)** et par **Kozyrev (2009)**. Du point de vue théorique, le continuum de densité d'états n'est pas pénalisant pour la détection des modes d'impuretés à $x \sim 0$ puisque celui-ci est relatif aux atomes du milieu hôte (Cd) alors que ceux-ci sont relatifs aux atomes d'impuretés (Zn). Aucune confusion n'est donc possible lors de l'examen des vecteurs propres liés à chaque espèce atomique produits par le calcul *ab initio* (à $x \sim 1$ la situation n'avait pas été aussi confortable du fait que l'un des modes d'impuretés recherché était relatif à des atomes du milieu hôte).

Au terme de l'étude *ab initio* à $x \sim 0$, les modes asymptotiques relatifs aux trois branches TO-mécaniques [TO_{Cd-Se} , TO_{Zn-Se}^{Zn} , TO_{Zn-Se}^{Cd}] du schéma de percolation ont été identifiés à [$\sim 178 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 196 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 212 \text{ cm}^{-1}$], respectivement, à comparer avec les valeurs expérimentales [$\sim 174 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 192 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 212 \text{ cm}^{-1}$] tirées des mesures d'absorption infrarouge réalisées par **Vodopyanov et al. (2004)** et par **Kozyrev (2009)**. L'accord expérience – théorie est excellent, surtout si l'on réalise que les calculs *ab initio* ont été réalisés dans la structure zincblende alors que, dans le domaine de composition considéré, les données expérimentales ont été obtenues à partir de cristaux mixtes de structure wurtzite. A posteriori ce résultat valide l'approximation réalisée de nombreuses fois par le passé dans la littérature qui a consisté à négliger les effets d'anisotropie liée à la structure wurtzite lors de la discussion des spectres de vibration, et de traiter les données vibrationnelles issues des deux structures cristallines sur le même pied. Incidemment il est remarquable que dans ce cas la LDA ne produit pas de décalage haute fréquence particulier par rapport aux fréquences expérimentales.

III.5.2 Etude Raman dans la géométrie classique de rétrodiffusion : Modes TO-mécanique

L'étude Raman prospective du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende est réalisée avec une attention particulière pour la symétrie TO en mettant en œuvre la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion sur les monocristaux de composition $x=0.70$ et 0.90 orientés (110) par clivage avec l'assistance de A. Maillard (LMOPS, Metz). Rappelons que cette géométrie est de type (TO-permis, LO-interdit) et sonde les modes TO dans leur régime

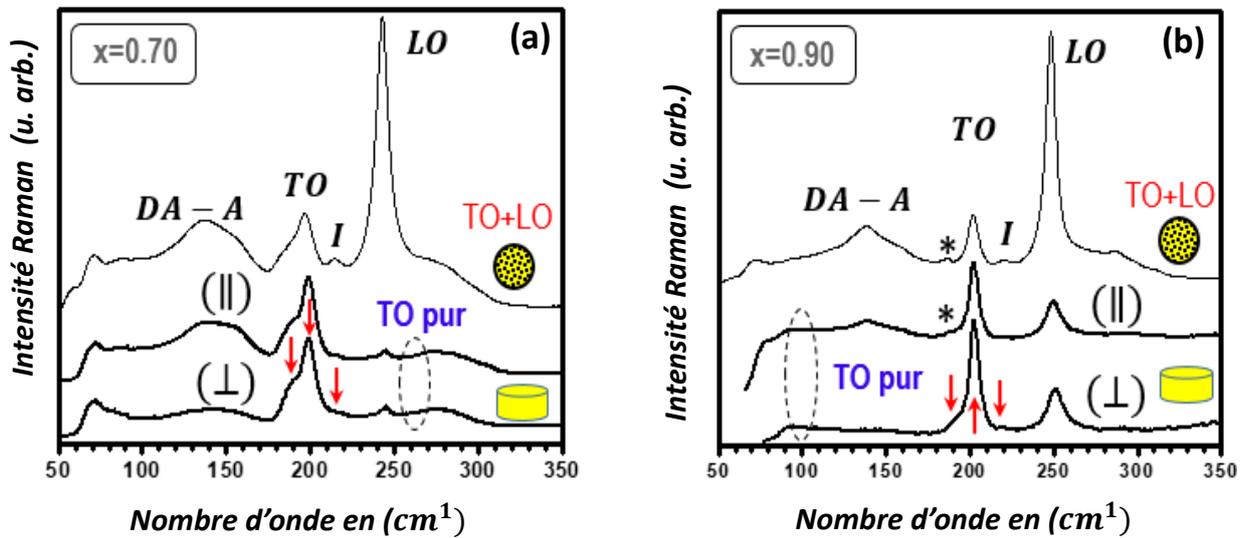


Figure 3-10 : Spectres Raman réalisés en utilisant la raie laser rouge (632.8 nm) en rétrodiffusion sur poudres (spectres hauts) et sur des faces cristallines orientées (110) obtenues par clivage en configuration de polarisations incidente et diffusée parallèles (spectres centraux) et croisées (spectres bas) avec les cristaux mixtes $\text{Cd}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Se}$ (a) et $\text{Cd}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{Se}$ (b) de structure zincblende.

purement mécanique. Cependant, à partir de notre double jeu d'échantillons (poudres et monocristaux), nous sommes en mesure de confronter les spectres Raman de type TO-mécanique obtenus à partir des monocristaux clivés (110) avec les spectres LO correspondants tirés des poudres, pour obtenir le comportement vibrationnel complet. Dans le cas des monocristaux, nous nous sommes attachés à explorer la qualité des spectres Raman TO-mécanique des cristaux mixtes à la fois dans les configurations de polarisations incidente et diffusée parallèles (||) et croisées (\perp). Les spectres Raman ainsi obtenus avec les cristaux mixtes $\text{Cd}_{0.30}\text{Zn}_{0.70}\text{Se}$ (a) et $\text{Cd}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{Se}$ (b) sous forme de poudres (majoritairement de type LO, tracé fin) et de monocristaux (de type TO, tracés épais) sont montrés en **Figure 3-10**.

Le comportement TO-mécanique à 3-mode est visible avec les deux échantillons (cf. flèches spectres bas). Il est important de noter cependant que le mode TO basse fréquence du cristal mixte à plus faible incorporation de cadmium n'est observable expérimentalement que si l'on prend soin de réaliser le spectre en configuration de polarisations croisées (\perp). Cela permet d'éliminer le signal parasite issu des bandes acoustiques, noté DA-A (pour 'disorder-activated acoustical' band), théoriquement interdit mais activé par le désordre d'alliage, qui interfère de façon destructive avec le mode TO permis. Les modes acoustiques se trouvent fortement activés en configuration de polarisations parallèles (||), et masquent totalement le mode TO basse fréquence. Dans le spectre Raman non polarisé obtenu avec la poudre et qui intègre sur les deux symétries TO et LO, les bandes DA-A sont là encore visibles

et induisent une distorsion spectaculaire du mode TO basse fréquence (comparer les spectres haut et bas du panneau droit de la **Figure 3-9**), en particulier à faible incorporation de Cd.

Si l'on s'en tient donc à la comparaison des spectres TO-mécaniques de $Zn_xCd_{1-x}Se$ obtenus en configuration de polarisations croisées (\perp) avec les deux cristaux mixtes de composition $x=0.1$ et 0.3 , il ressort que l'intensité du mode TO basse fréquence décroît avec l'incorporation de cadmium, à l'inverse du mode TO dominant/central. On en déduit que les modes TO basse fréquence et central sont dus aux liaisons Cd-Se et Zn-Se, respectivement. Un apport important de nos mesures Raman réalisées dans la symétrie TO est la mise en évidence expérimentale directe par diffusion Raman du mode relatif aux liaisons Cd-Se diluées (échantillon avec 10 at.% Cd) en-dessous du mode TO du composé parent ZnSe, et non au-dessus comme le prévoient les descriptions à 2-mode de type MREI (schématisée en **Figure 3-3**), originellement développée par Alonso *et al.*, et aussi selon le modèle de Yahne. Ce mode avait déjà été identifié comme étant dû aux liaisons Cd-Se par Vodop'yanov et Kozyrev sur la base de leurs mesures de réflectivité infrarouge, mais à notre connaissance l'observation de ce mode n'avait jamais encore pu être réalisée par diffusion Raman. Ces mesures infrarouges ajoutées à nos apports par diffusion Raman et par calculs *ab initio* dans ce mémoire sécurisent l'assignement proposé pour le mode TO-mécanique basse fréquence en termes de mode Cd-Se sur une double base expérimentale-théorique.

L'assignement du mode TO-mécanique haute fréquence est plus problématique en cela qu'il reste d'intensité faible avec nos deux cristaux mixtes. Ainsi son assignement ne peut être discuté sur la base de l'importance relative de sa contribution au signal Raman du cristal mixte, rapportée à celle des pics déjà assignés, considérablement plus intenses. Il faut s'en remettre intégralement à sa fréquence de vibration. De ce point de vue les calculs *ab initio* réalisés dans la section précédente à partir de motifs d'impuretés prototypes sont décisifs. En soutenant le schéma de percolation anticipé qualitativement en **Figure 3-1** pour $Zn_xCd_{1-x}Se$, ils permettent d'attribuer le mode TO mineur haute fréquence apparent dans les spectres Raman des deux cristaux mixtes à la vibration de liaisons Zn-Se en présence de Cd.

Le problème de l'intensité Raman extraordinairement faible de ce mode dans les spectres expérimentaux de nos deux cristaux mixtes reste posé. Intuitivement, sur la base de l'assignement proposé, l'intensité Raman du mode TO haute fréquence devrait progressivement se renforcer par rapport à celle du mode TO central – lui aussi dû à la vibration de liaisons Zn-Se mais dans leur propre environnement c'est-à-dire loin du Cd – lorsque la fraction de Cd augmente dans le cristal mixte. Pourtant il n'en est rien dans les spectres expérimentaux. Une balance d'intensité Raman est effectivement observée entre les modes TO basse fréquence et

central lorsque la fraction de Cd augmente, dans le sens d'un accroissement relatif du premier mode, mais pas entre le mode central et le mode haute fréquence, tous deux relatifs aux liaisons Zn-Se, les deux modes restant dans le rapport largement-dominant/négligeable avec nos deux cristaux mixtes, malgré la différence significative de composition entre les deux.

Pour mieux apprécier le caractère anormal de cette situation, il est utile de fixer les idées en produisant une simulation théorique de base des spectres Raman TO-mécanique et LO que l'on est en droit d'attendre pour le cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ de structure zincblende à travers toute la gamme de composition, en calculant simplement $\text{Im}\{\varepsilon_r(\omega, x)\}$ et $\text{Im}\{-\varepsilon_r^{-1}(\omega, x)\}$, respectivement. Nous rappelons que dans ces expressions $\varepsilon_r(\omega, x)$ désigne la forme classique de la fonction diélectrique relative du cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ sommée sur trois fonctions lorentziennes représentant les trois oscillateurs $[\text{TO}_{\text{Cd-Se}}, \text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Zn}}, \text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Cd}}]$ à caractère mécanique du schéma de percolation de ce cristal mixte tel qu'il est établi en **Figure 3-9**, à laquelle doit s'ajouter la contribution électronique $\varepsilon_\infty(x)$ matérialisée par la constante diélectrique relative haute fréquence ($\omega \gg \omega_{\text{phonons}}$) prise à variation linéaire en fonction de la composition x du cristal mixte. La force d'oscillateur associée à un mode TO-mécanique de percolation donné, qui détermine le numérateur de la fonction Lorentzienne associée à l'oscillateur ionique correspondant dans le terme $\varepsilon_r(\omega, x)$ relatif au cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ considéré, est une fonction linéaire de la fraction de l'oscillateur en question dans le cristal mixte, avec impact concomitant sur l'intensité Raman du mode TO-mécanique.

Dans le schéma de percolation adopté plus haut pour $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$, les liaisons Cd-Se sont indiscernables à une composition donnée et de ce fait contribuent toutes au même pic Raman. La fraction d'oscillateur correspondant est simplement la fraction de liaisons Cd-Se dans le cristal mixte, soit $(1 - x)$. En revanche les liaisons Zn-Se ne vibrent pas à la même fréquence en fonction de leur environnement local, i.e. selon que celui-ci est plutôt riche en Cd ou plutôt riche en Zn. Le problème dès lors est de déterminer la portée de l'environnement local pour la liaison considérée dans le cristal mixte considéré. Si l'on s'en tient aux cristaux mixtes dont le comportement Raman/infrarouge a été ré-examiné dans le cadre du schéma de percolation jusqu'ici, la sensibilité de la vibration de la liaison courte/rigide à son environnement local n'excède guère les premiers voisins dans la très grande majorité des cas. Rappelons en outre que dans le schéma de percolation les environnements en question sont décrits à une dimension (1D) selon l'approximation de la chaîne linéaire. La justification à cela est que les spectroscopies optiques vibrationnelles, telles que la diffusion Raman et l'absorption infrarouge, opèrent au centre de la zone de Brillouin où l'on peut se permettre d'écrire les

équations du mouvement atomique de façon scalaire et non plus nécessairement vectorielle (cf. **Chap. I**). Ainsi les oscillateurs 1D associés aux deux sous-branches TO-mécanique du doublet de percolation $[TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ relatif à la liaison Zn-Se seraient $[Se(Zn-Se)Zn, Se(Zn-Se)Cd]$, respectivement. Les fractions d'oscillateurs associées aux premier et second modes sont égales aux probabilités de trouver un atome de Zn à côté d'un autre atome de Zn et à côté d'un atome de Cd, respectivement, sur le sous-réseau de substitution (Zn,Cd) pris linéaire. Les probabilités en question s'écrivent $[x^2, x \cdot (1 - x)]$, respectivement, dans le cas idéal d'une substitution aléatoire, où la probabilité d'occupation d'un site donné est indépendante de l'occupation du site voisin. Les fractions des trois oscillateurs ioniques sont explicites dans la **Figure 3-9**.

A noter que dans ce cas idéal les fractions des deux sous-oscillateurs du doublet de percolation Zn-Se sont égales à fractions égale de Zn et Cd dans le cristal mixte ($x \sim 0.5$), avec impact concomitant sur les intensités Raman des deux modes, celles-ci se trouvent alors comparables. Précisément il semble que cela soit le cas si l'on se rapporte au spectres $Im\{\varepsilon_r(\omega, x \sim 0.5)\}$ calculés par Kozyrev après extraction directe de $\varepsilon_r(\omega, x \sim 0.5)$ suite à la mesure d'absorption infrarouge qu'il a réalisé sur le cristal mixte massif correspondant. Cela légitime a posteriori sur une base expérimentale une description des environnements locaux réduite à l'échelle des premiers voisins pour les liaisons Zn-Se.

Dans la **Figure 3-11** nous produisons une vision synthétique de la loi de variation des fréquences des modes $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ TO-mécanique (tracés épais) du schéma de percolation du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zincblende et des modes LO correspondants (tracés fins) en fonction de la composition x du cristal mixte, pour une sensibilité des vibration des liaisons Zn-Se à leur environnement premier-voisin. Les formes de raies Raman des modes TO-mécanique et LO correspondantes, calculées en première approximation via $Im\{\varepsilon_r(\omega, x)\}$ et $Im\{-\varepsilon_r^{-1}(\omega, x)\}$, sont montrées en **Figures 3-12a** et **3-12-b**, respectivement.

Selon ces prévisions théoriques, les intensités Raman des sous-modes TO-mécanique basse et haute fréquence du doublet de percolation relatif à la liaison Zn-Se dans nos deux cristaux mixtes $Zn_xCd_{1-x}Se$, devraient varier dans les rapports $\sim 1:3$ pour $x = 0.70$ et $\sim 1:9$ pour $x = 0.90$.

Les rapports expérimentaux sont bien en deçà de ces prévisions théoriques, dans le sens d'une large sous-représentation du mode haute fréquence, aux deux compositions. En outre il faut mettre l'anomalie ci-dessus concernant l'intensité Raman du mode TO mécanique haute

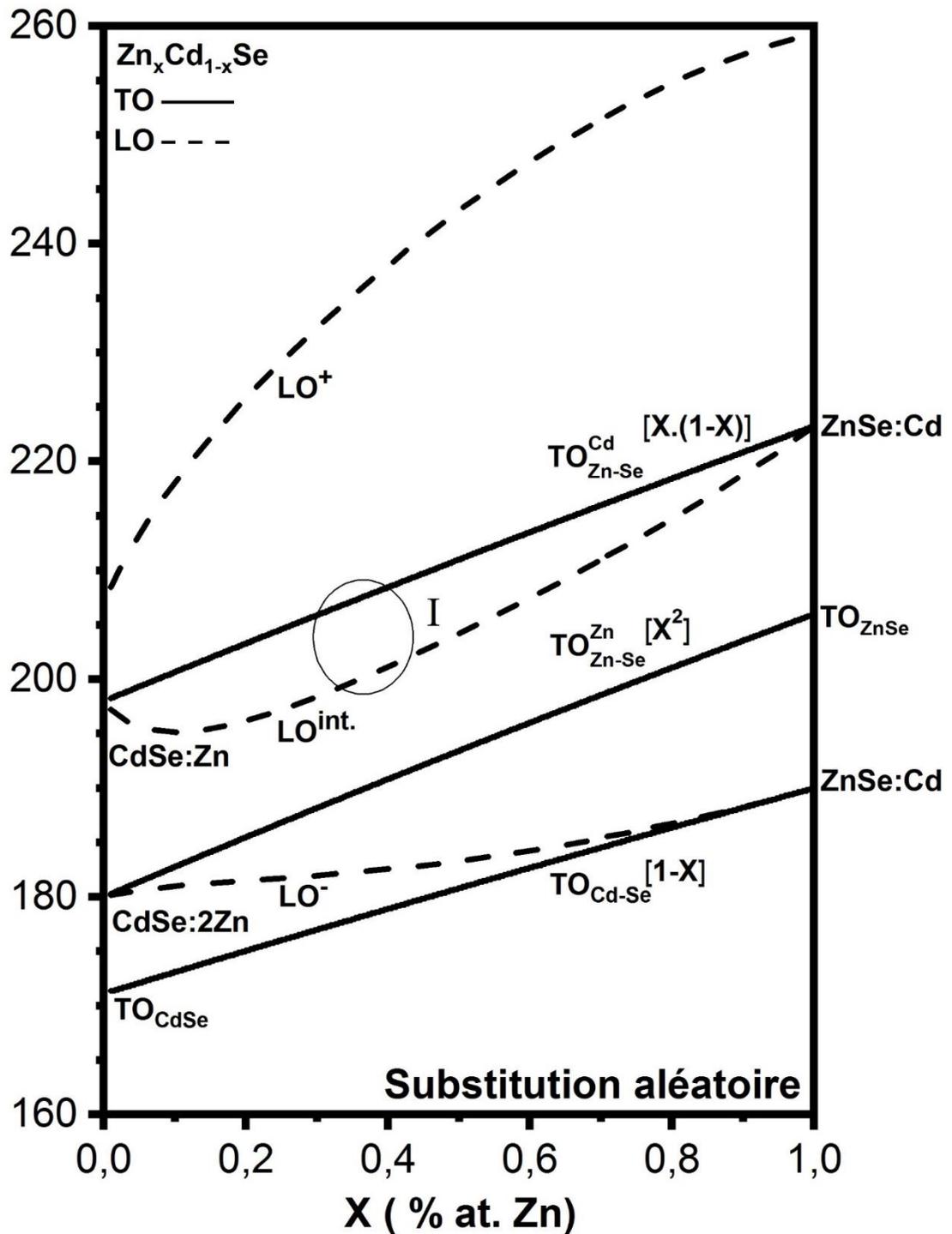


Figure 3-11 : Evolution des fréquences des modes TO à caractère purement mécanique (traits pleins) et des modes LO (traits pointillés) du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende en fonction de la composition x calculée dans le cadre de la description de percolation à trois-modes $[1 \times (Cd - Se), 2 \times (Zn - Se)]$ déduite de la **Figure 3-7** dans le cas idéal d'une substitution $Cd \leftrightarrow Zn$ aléatoire ($\kappa = 0$).

fréquence, anormalement faible, en regard de l'écart en fréquence du doublet LO-TO inversé pour ce mode qui apparaît également beaucoup plus faible dans les spectres expérimentaux que ce que laissent prévoir nos prévisions théoriques. Ainsi l'écart de fréquence est quasi nul entre

les composantes TO et LO du mode I dans les spectres Raman expérimentaux des deux cristaux mixtes étudiés (comparer les positions du mode I dans les spectres supérieur-LO et inférieur-TO dans chaque panneau de la **Figure 3-10**). En revanche d'après la **Figure 3-11**, l'inversion LO-TO pour ce mode est censée atteindre les valeurs conséquentes de $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$ à $x=0.10$ et $x=0.30$ respectivement. Ces valeurs sont significativement plus élevées que la résolution spectrale (inférieure à 1 cm^{-1}) dans nos spectres Raman et devraient donc pouvoir être détectées expérimentalement, ce qui n'est pas le cas dans les faits. Ces deux anomalies concernant l'une l'intensité Raman de la composante TO-mécanique du mode I et l'autre l'amplitude de l'inversion LO-TO qui lui est associée, faibles dans les données expérimentales par rapport aux prévisions théoriques, seront discutées ultérieurement, en fin de chapitre.

A ce stade nous avons validé sur une base expérimentale, calculs *ab initio* à l'appui, la description du comportement Raman/infrarouge du cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ de structure zincblende dans le cadre d'un schéma de percolation à trois branches TO-mécanique quasi parallèles sur l'intégralité du domaine de composition.

Dans la section à suivre, notre ambition est d'éprouver plus avant la pertinence du schéma de percolation proposé pour $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ en explorant son comportement PP. De ce que nous savons celui-ci n'a encore jamais été étudié par le passé, ni expérimentalement ni théoriquement. Rappelons à ce propos que les calculs *ab initio* ne sont pas applicables pour l'étude des modes PP puisqu'ils reposent sur une description microscopique du cristal mixte, si

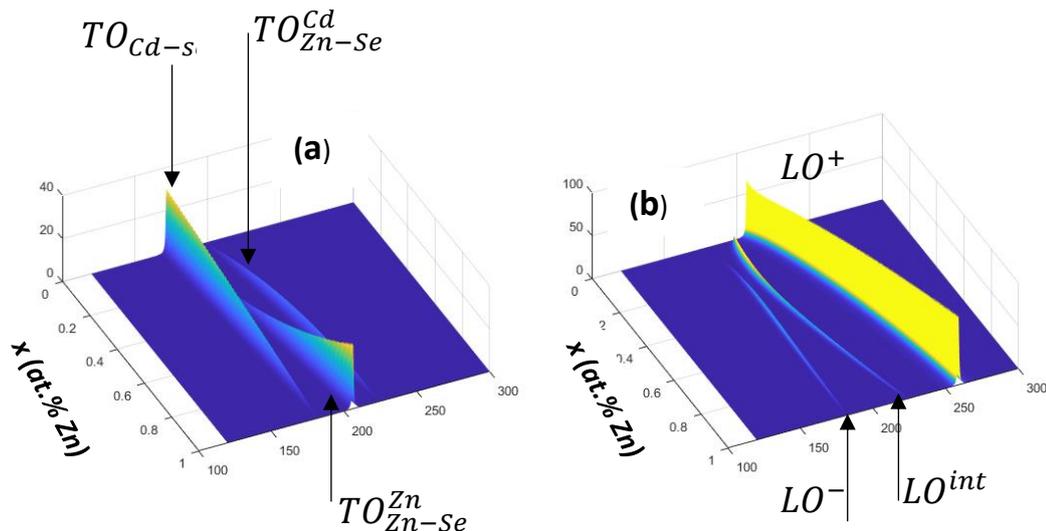


Figure 3-12 : Spectres Raman TO à caractère purement mécanique (a) et LO (b) du cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ de structure zincblende calculés en fonction de la composition x via la forme générique de la section efficace Raman donnée dans l'Eq. (1.44) du Chap. I sur la base de la description de percolation à trois-mode indiquée en **Figure 3-9** dans le cas idéal d'une substitution $\text{Cd}\leftrightarrow\text{Zn}$ aléatoire ($\kappa = 0$).

bien qu'ils ne sont pas en mesure de prendre en compte de façon naturelle le champ électrique transverse à caractère macroscopique qui accompagne la propagation d'un PP (et pas davantage le champ électrique longitudinal de même nature associé à un mode LO, pour la même raison).

En préalable à l'étude à venir des modes PPs dans $Zn_xCd_{1-x}Se$ nous avons réalisé l'étude des règles de sélection portant sur les modes TO-mécanique dont procèdent les modes PP avec les deux cristaux mixtes à notre disposition, i.e. $Zn_{0.70}Cd_{0.30}Se$ et $Zn_{0.90}Cd_{0.10}Se$, en utilisant la raie laser verte (514.5 nm). A titre d'exemple nous reportons en **Figure 3-13** les séries de spectres Raman obtenus en configuration de polarisations croisées (\perp , *a*) et parallèles (\parallel , *b*) avec le cristal mixte $Zn_{0.90}Cd_{0.10}Se$ pour différents angles α entre la polarisation incidente et l'axe cristallin $[\bar{1}10]$ couvrant une révolution complète de la polarisation incidente (360°) à la surface (110) du cristal.

Pour l'évaluation du respect/non-respect des règles de sélection nominales, l'attention se porte sur l'évolution de l'intensité Raman du mode TO-mécanique dominant modélisé par une fonction Lorentzienne en fonction de l'angle α entre la polarisation incidente et l'axe

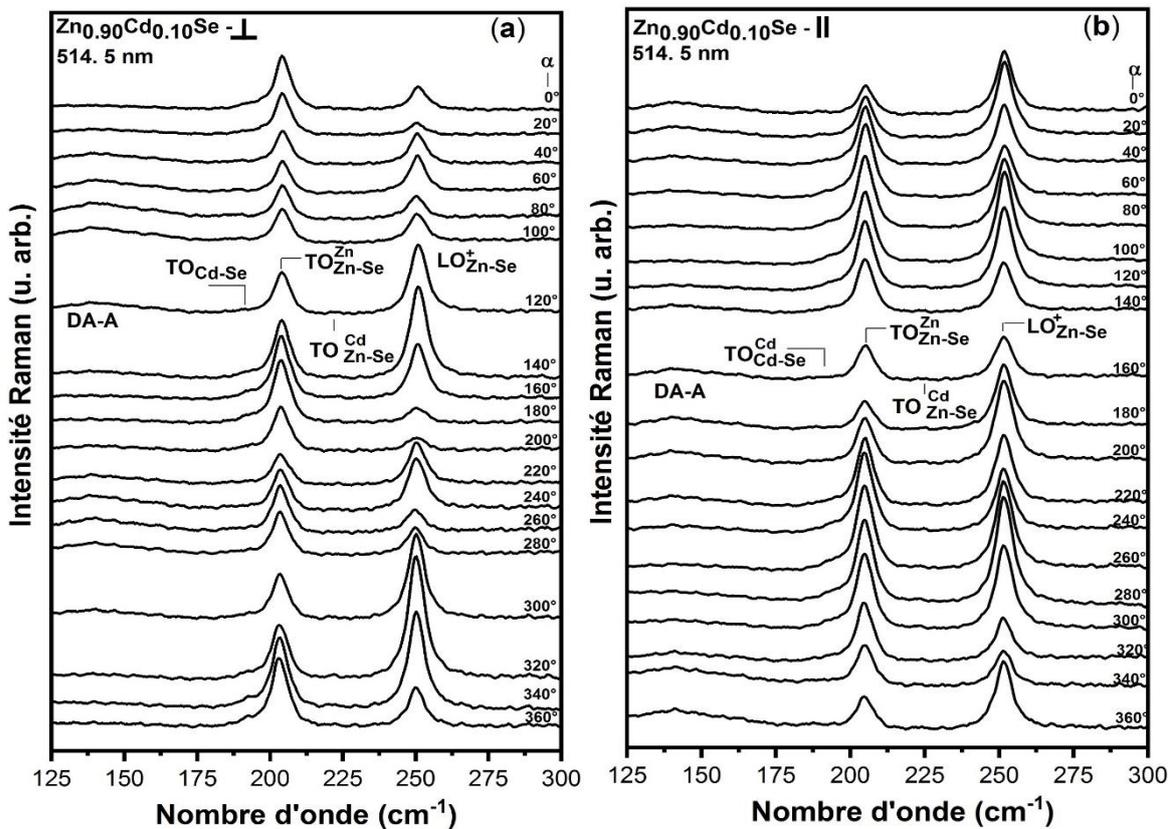


Figure 3-13 : Spectres Raman obtenus en rétrodiffusion avec la raie laser verte (514.5 nm) sur une face du cristal mixte $Cd_{0.10}Zn_{0.90}Se$ orientée (110) par clivage en polarisations croisées (*a*) et parallèles (*b*) pour une révolution complète de la polarisation incidente à la surface du cristal, repérée arbitrairement par l'angle α avec l'axe $[\bar{1}10]$ de la face cristalline.

cristallin $[\bar{1}10]$, à la fois en configuration de polarisations incidente et diffusée croisées (\perp , motif en croix grecque, symboles évidés) et parallèles (\parallel , motif en ailes de papillons, symboles pleins). Les règles de sélection TO ainsi obtenues avec $\text{Zn}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Se}$ (a) et $\text{Zn}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{Se}$ (b) en polarisations croisées (symboles évidés) et parallèles (symboles pleins), en faisant tourner la polarisation incidente sur 360° à la surface de l'échantillon, sont reportées en **Figures 3-14-a** et **3-14-b**, respectivement. Dans la **Figure 3-14**, l'horizontale et la verticale représentent les axes cristallins $[\bar{1}10]$ et $[001]$, respectivement.

La stabilité du laser est vérifiée en s'assurant que l'intensité Raman du signal TO obtenue au terme d'une révolution complète est sensiblement identique à celle du signal initial (cf. flèches). Nous nous sommes assurés que toute la structure fine qui accompagne le mode TO dominant suit le même comportement que celui-ci. Il est donc permis de penser que tous les sous-modes constituant la structure fine en question sont de même nature, et correspondent tous à des modes TO nominaux originaires du centre de la zone de Brillouin.

La comparaison entre théorie (courbe) et expérience (symboles) n'est véritablement satisfaisante que pour le cristal mixte $\text{Zn}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{Se}$. Pour le cristal mixte $\text{Zn}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Se}$, les motifs attendus en croix grecque (polarisations \perp) et ailes de papillons (polarisations \parallel) sont fortement distordus. Ces distorsions sont attribuables à l'interaction de type Fano entre d'une part le mode TO principal, résultant des contributions ajoutées des deux modes TO mécaniques

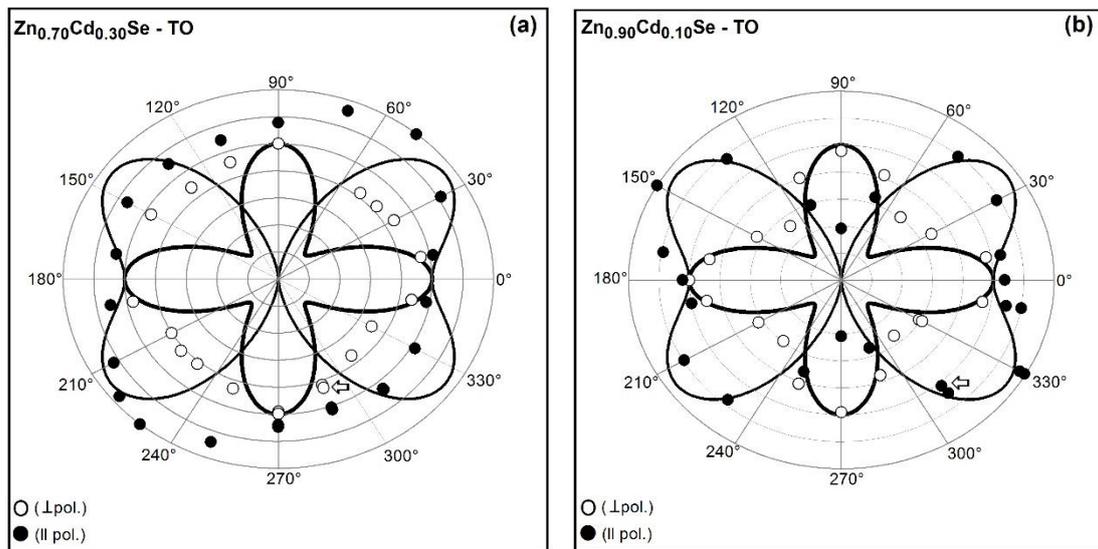


Figure 3-14: Règles de sélection Raman relatives au mode TO dominant à caractère purement mécanique de chacun des cristaux mixtes $\text{Zn}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Se}$ (a) et $\text{Zn}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{Se}$ (b) de structures zincblende obtenues en rétrodiffusion sur des faces orientées (110) par clivage en configuration de polarisations incidente et diffusée croisées (symboles évidés – exp. et traits épais – théo.) et parallèles (symboles pleins – exp. et traits fins – théo.).

basse fréquence dans notre description de percolation à trois mode $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ et d'autre part le continuum acoustique à deux phonons qui émerge sur son côté basse fréquence.

L'interférence de type Fano en question avait été décrite dès les études pionnières par diffusion Raman réalisées par **Valakh et al. (1982)** sur des cristaux mixtes $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende (cf. ci-avant). On anticipe que le continuum acoustique qui compromet déjà le bon respect des règles de sélection en symétrie TO dans le cas du cristal mixte $Cd_{0.30}Zn_{0.70}Se$ sera *a fortiori* préjudiciable à l'observation des modes PP puisque ceux-ci procèdent des modes TO-mécaniques par dérive négative en fréquence, ce qui ne manquerait pas de conduire à un renforcement de l'interaction parasite de type Fano. Il ressort de notre étude des règles de sélection en symétrie TO dans la géométrie classique de rétrodiffusion, que le cristal mixte $Zn_{0.90}Cd_{0.10}Se$ est le seul candidat envisageable en vue d'une exploration du comportement PP du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende par diffusion Raman en avant.

III.5.3 Etude Raman par diffusion en-avant : Modes phonon-polaritons

L'étude envisagée des modes PP relatifs au cristal mixte de structure zincblende $Cd_{0.10}Zn_{0.90}Se$ est intéressante sur le plan fondamental en cela qu'elle permettrait d'analyser le couplage PP qui prendrait effet entre deux oscillateurs de nature différente. En effet les deux oscillateurs TO-mécanique les plus proches et les plus intenses de $Zn_xCd_{1-x}Se$ (au sens de la force d'oscillateur qu'ils transportent), i.e. TO_{Cd-Se} et TO_{Zn-Se}^{Zn} , et qui sont donc susceptibles de se coupler plus fortement à travers leur champ électrique macroscopique commun naissant à l'entrée dans le régime PP, sont relatifs aux deux liaisons chimiques du cristal, et non pas à la même liaison chimique comme cela a été le cas dans nos études passées consacrées à $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ (cf. **Chapitre I**). En effet les bandes spectrales des deux liaisons chimiques sont bien espacées dans ces deux derniers cristaux mixtes, si bien que la plus grande proximité entre oscillateurs apparaissait naturellement entre les deux sous-oscillateurs constituant le doublet de percolation relatif à la liaison courte/rigide associée au substituant le plus léger/petit, qui vibre à haute fréquence. Dans le cas de ces cristaux mixtes la liaison longue/molle associée au substituant le plus lourd se trouvait hors de portée pour la réalisation d'un couplage efficace avec l'autre liaison, si bien qu'elle engageait son régime PP de façon quasi-autonome. Il n'en est pas de même avec $Zn_xCd_{1-x}Se$ où la liaison longue/molle Cd-Se est

censée se coupler avec la branche basse du doublet de percolation relatif à la liaison courte/rigide en première intention dès l'entrée dans le régime PP.

L'étude du régime PP du cristal mixte $Zn_{0.90}Cd_{0.10}Se$ est également utile pour tester la nature véritable de l'épaulement détecté sur la pente basse fréquence du mode TO-mécanique dominant révélé en polarisations croisées – en référence au spectre du bas de la **Figure 3-10-b**, que l'on a attribué à la vibration des liaisons Cd-Se, fortement minoritaires dans ce cristal mixte. Si le mode en question est effectivement un mode TO de réseau nominal originaire du centre de la ZB, comme nous le croyons, et non pas un mode parasite issu d'une interférence possible avec le continuum acoustique, il sera impliqué activement dans le couplage PP avec le mode dominant situé à plus haute fréquence, étant, lui, relatif aux liaisons Zn-Se fortement majoritaires dans le cristal mixte. Dans le cas contraire le couplage n'aura pas lieu à l'entrée dans le régime PP.

En préalable à l'étude expérimentale proprement dite par diffusion Raman en-avant, on peut bien se demander à quoi l'on peut s'attendre du point de vue théorique. La donnée :

- des fréquences des 3 modes TO-mécaniques découplés (cf. **Figure 3-9**, en référence aux fréquences de modes limites extrapolées à partir des données expérimentales) ;
- des fractions d'oscillateurs correspondantes (identifiées en **Figure 3-9** sur la base d'une sensibilité des vibrations des liaisons Zn-Se à leur environnement premiers-voisins) ;
- des fréquences des modes LO des composés CdSe ($\sim 205 \text{ cm}^{-1}$, cf. **Cusco et al., 2017**) et ZnSe purs, obtenues:
- à partir des mesures infrarouge de **Vodopyanov et al. (2004)** (cf. **Figure 4**) ;
- des constantes diélectriques relative haute fréquence ($\omega \gg \omega_T$) de ces composés (cf. **Pajot, 2010**).

Permet de calculer la dispersion des modes PP du cristal mixte considéré. Il suffit pour cela de résoudre (numériquement) l'équation caractéristique $\varepsilon_r(\omega, x) = \frac{q^2 c^2}{\omega^2}$ (cf. **Chapitre I**), où $\varepsilon_r(\omega, x)$ est exprimée sur la base des trois oscillateurs ioniques indépendants du schéma de percolation. La dispersion des modes PP ainsi obtenue pour $Cd_{0.10}Zn_{0.90}Se$ est montrée en **Figure 3-15**. L'épaisseur du tracé est représentative de l'intensité Raman de chaque branche PP.

Entre les branches PP^- et PP^+ typiques du comportement PP d'un composé pur (cf. **Chapitre I**), apparaissent deux branches intermédiaires dites 'd'alliage'. Nous rappelons que ces branches intermédiaires de type 'alliage' diffèrent sensiblement en nature des branches périphériques de type 'parents' en cela qu'elles ne possèdent pas d'asymptote photon. Chacune

d'elles a une forme caractéristique “en S” gouvernée par deux asymptotes phonons horizontales, de type TO-mécanique à grande valeur de q et de type LO à l'approche du centre Γ de la ZB ($q \sim 0$). Par ailleurs, la loi de variation de l'intensité Raman des modes PP en fonction de q est remarquable. Elle suit ce comportement conforme à l'intuition que la diffusion Raman n'est véritablement efficace que pour des excitations élémentaires impliquant un déplacement atomique effectif, c'est-à-dire à caractère phonon marqué, soit dans les deux régimes asymptotiques situés loin de Γ et proche de Γ . La région sensible de la dispersion PP correspond à l'existence d'un goulet d'étranglement entre la branche centrale et la branche basse qui procèdent des modes TO_{Zn-Se}^{Zn} et TO_{Cd-Se} , respectivement. A cette limite intervient un transfert de force d'oscillateur massif entre le mode central $PP^{int.}$ et le mode périphérique PP^- , à l'avantage de ce dernier mode, qui précipite en quelque sorte l'extinction du premier mode à son entrée dans le régime photon. Evidemment, ce transfert de force d'oscillateur, réalisé par le biais du champ électrique macroscopique transverse commun aux deux oscillateurs, ne peut avoir lieu que si le mode TO supplémentaire identifié basse fréquence en rétrodiffusion est effectivement identique en nature au mode central, i.e. correspond à un mode nominal TO de centre de la ZB. En cela le transfert de force d'oscillateur discuté ci-avant constitue un critère de validation expérimentale du comportement à 3-mode de type percolation pour $Zn_xCd_{1-x}Se$, comme indiqué en introduction de cette étude. Dans ce qui suit nous nous attachons à confirmer/infirmer l'existence de ce transfert de force d'oscillateur attendu dans la région dite du goulet d'étranglement de la dispersion par voie expérimentale.

Dans le régime intermédiaire de type photon apparaissant au croisement des tangentes quasi verticales des branches PP^- et PP^+ , où l'inflexion en en S est fortement prononcée, la diffusion Raman devient quasi inefficace.

La première question qui se pose est de savoir si le domaine (q, ω) d'intérêt est effectivement accessible, ou non, avec les raies laser dont nous disposons. Un premier aperçu est obtenu en superposant à la relation de dispersion des modes PPs de la **Figure 3-15** les relations de dispersion expérimentales déduites de la loi de conservation du vecteur d'onde pour nos quatre excitations laser utilisables (proche-infrarouge/IR – 785.0 nm, rouge/R – 632.8 nm, vert/V – 514.5 nm et bleu/B – 488.0 nm) dans la configuration limite de l'incidence normale ($\theta=0^\circ$) correspondant à la pénétration la plus profonde dans le régime PP. Les tracés en question, obtenus à partir de la relation de dispersion de l'indice de réfraction du cristal mixte considéré (cf. **Chap. I**) au voisinage des raies laser utilisées (comme indiqué pour le composé

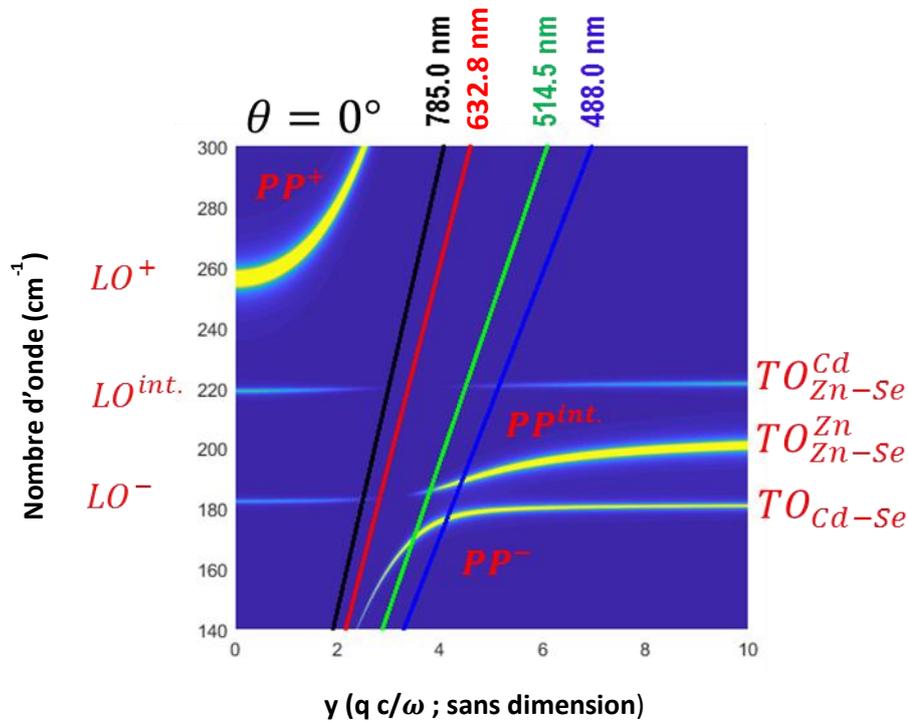


Figure 3-15 : Dispersion phonon-polariton calculée via la forme générique de la section efficace Raman reportée en Eq. (1-44) du Chap. I sur la base de la description de percolation à trois-mode [$1 \times (\text{Cd} - \text{Se})$, $2 \times (\text{Zn} - \text{Se})$] du cristal mixte $\text{Cd}_{0.10}\text{Zn}_{0.90}\text{Se}$ de structure zincblende montrée en **Figure 3-10**. L'épaisseur des branches phonon-polariton renseigne directement sur l'intensité Raman. Les relations de dispersion accessibles dans le cas idéal d'une diffusion Raman en avant parfaite ($\theta = 0^\circ$, tracés quasi rectilignes obliques) avec les raies laser proche-infrarouge (785.0 nm), rouge (632.8 nm), verte (514.5 nm) et bleue (488.0 nm) sont indiquées.

pur ZnSe dans le **Chapitre I**) correspondent aux segments quasi linéaires obliques dans la **Figure 3-15**.

La raie bleue est trop peu pénétrante dans le régime PP et de toute façon totalement absorbée du fait de son caractère quasi résonant avec le gap optique du cristal mixte $\text{Zn}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{Se}$. Les raies verte, rouge et proche-infrarouge conviennent en principe car elles pénètrent suffisamment profondément à l'intérieur de la dispersion des PP pour sonder le 'goulet d'étranglement' entre les deux branches basses. En fait toutes ces raies lasers permettent d'atteindre voire de dépasser la zone d'extinction du mode TO central/dominant. En particulier la raie verte est un bon candidat pour notre étude car elle satisfait au critère de pénétration et correspond en même temps à la meilleure efficacité Raman (si l'on se rapporte à la loi en ω^4). Une étude fine de la profondeur de sondage du régime PP en fonction de l'angle de diffusion θ (défini à l'intérieur du cristal) avec la raie verte, reportée en **Figure 3-16**, montre qu'à partir de l'incidence normale ($\theta=0^\circ$) un accroissement de 2° à peine de l'angle de diffusion θ suffit pour parcourir la quasi intégralité de la zone sensible, i.e. à comportement variable, du PP central, en passant de sa zone d'extinction ($\theta=0^\circ$) au comportement asymptotique TO-mécanique ($\theta > 2^\circ$), correspond à une intensité Raman maximale.

Pour mieux visualiser le transfert de force d'oscillateur du phonon-polariton central PP^{int} vers le mode basse fréquence PP^- à l'approche de la zone d'extinction du premier mode, les formes de raies Raman du cristal mixte $Zn_{0.90}Cd_{0.10}Se$ à trois modes PP, ont été calculées en fonction du paramètre γ (le substitut à q sans dimension – cf. Chap. I) à partir de la forme générique de la section efficace Raman donnée au Chap. I généralisée à trois oscillateurs et en utilisant la forme *ad hoc* du paramètre de résonance $\Delta(\omega, x)$. Les courbes obtenues sont reportées en **Figure 3-17**.

Le transfert de force d'oscillateur du mode PP central/dominant vers le mode phonon-polariton PP périphérique/mineur basse fréquence (matérialisé par une flèche courbe rouge dans la **Figure 3-17**) via leur champ électrique transverse macroscopique commun lorsque γ décroît est clairement apparent. En particulier il est remarquable qu'à l'approche du goulet d'étranglement entre les deux branches basses des modes PPs, l'effondrement du mode PP central/dominant donne lieu à un renforcement spectaculaire du mode basse fréquence avant que celui-ci ne s'effondre à son tour en pénétrant dans son propre régime photon asymptotique. Le renforcement du mode PP basse fréquence au passage du goulet d'étranglement constitue la signature d'un couplage effectif entre le mode central/dominant et son satellite basse fréquence lorsque ceux-ci pénètrent dans le régime PP, et, ce faisant, acquièrent un caractère électrique.

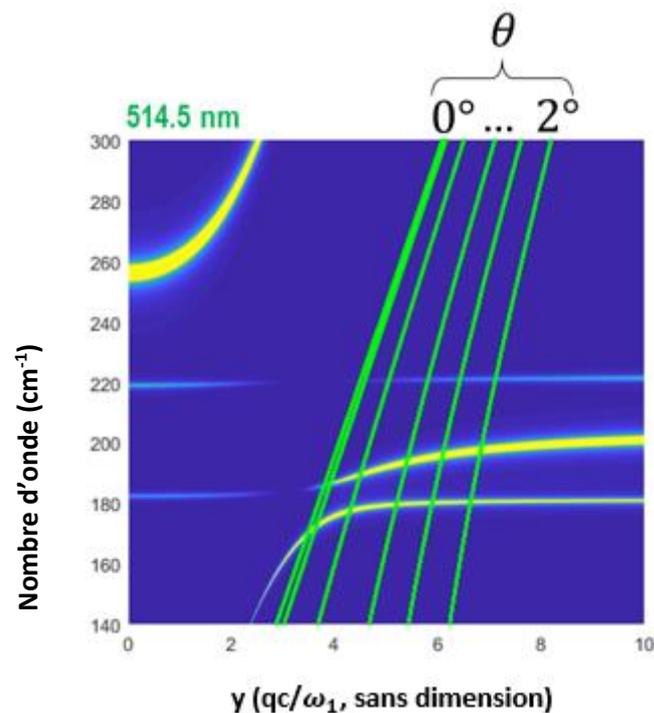


Figure 3-16 : Dispersion phonon-polariton du cristal mixte $Cd_{0.10}Zn_{90}Se$ de structure zincblende (identique à celle reportée en **Figure 3-15**) à laquelle sont superposées diverses relations de dispersion accessibles par diffusion Raman en avant avec la raie laser verte (514.5 nm) à différents angles de diffusion θ compris entre 0° et 2° (tracés quasi rectilignes obliques).

Si le renforcement du mode basse fréquence à l'approche du goulet d'étranglement pouvait être détecté expérimentalement, cela constituerait une véritable preuve expérimentale que le mode basse fréquence et le mode central sont bien de même nature, comme nous le croyons, et, par extension, que le comportement Raman du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ est bien à 3 modes de type percolation.

Les spectres de diffusion Raman en avant enregistrés à angle de diffusion décroissant (de haut en bas) avec le cristal mixte $Zn_{0.90}Cd_{0.10}Se$ à travers ses deux faces parallèles orientées (110) obtenues par double clivage (par **A. Maillard**, LMOPS, Metz) en utilisant la raie verte du laser Ar^+ et en configuration de polarisations incidente et diffusée croisées (pour minimiser l'influence de l'interférence Fano avec le continuum acoustique) sont reportés en **Figure 3-18**. Le spectre au haut de la figure (en trait épais), enregistré dans la géométrie classique de rétrodiffusion donnant accès aux modes TO-mécaniques dont procède les modes PP, est ajouté à la série des spectres Raman obtenus par diffusion en avant, pour référence.

Avant toute chose, il convient de s'assurer de la qualité du signal Raman obtenu par diffusion en avant. Pour cela nous nous sommes attachés à étudier les règles de sélection Raman sur le mode basse fréquence activé aux faibles angles de diffusion, à la fois en polarisations

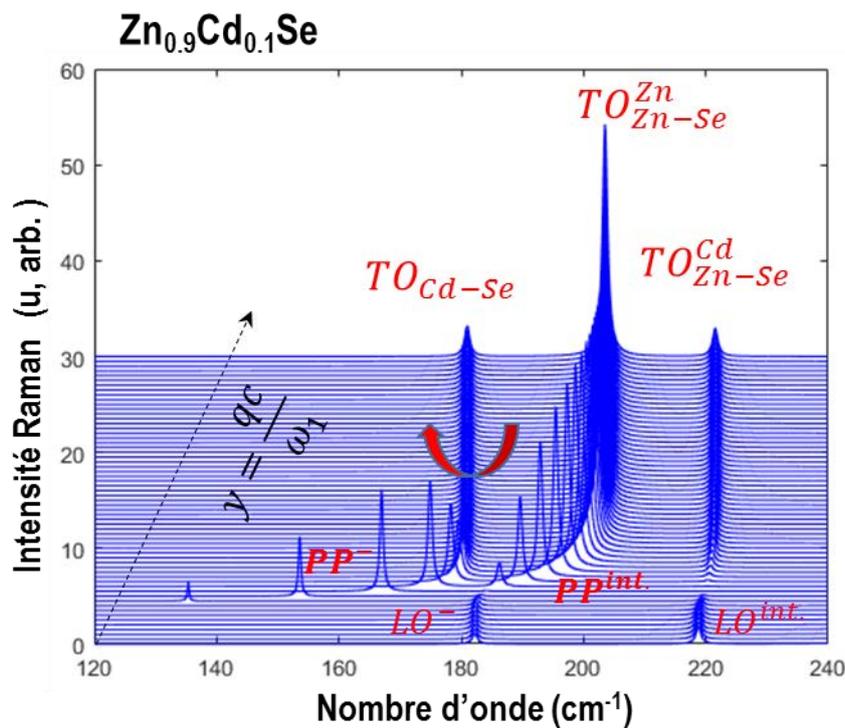


Figure 3-17 : Spectres Raman de phonon-polaritons relatifs au cristal mixte $Zn_{90}Cd_{10}Se$ de structure zincblende calculés dans le cadre du comportement de percolation à trois-mode décrit en **Figure 3-10** en utilisant la forme générique de la section efficace Raman donnée dans l'Eq. (1.44) en progressant du régime asymptotique TO-mécanique loin de Γ (γ grand) au régime asymptotique LO en Γ ($\gamma=0$) avec un pas constant en γ .

incidente et diffusée croisées (\perp , tracé épais en croix grecque, symboles évidés) et parallèles (\parallel , tracé fin en ailes de papillon, symboles pleins). Les spectres expérimentaux correspondants, acquis à travers une révolution complète (360°) de la polarisation incidente (faisceau laser) à la surface (110) du cristal, arbitrairement mesurée par l'angle α avec l'axe $[\bar{1}10]$ de la face cristalline, sont montrés dans les **Figures 3-19-a** (a) et **3-19-b** (b), respectivement. A noter que dans les spectres polarisés/analysés, à la fois les modes PP^- et $PP^{int.}$ sont discernables, avec les intensités comparables. Les modes basse fréquence dont l'intensité a été étudiée recouvrent les deux modes PP, modélisés conjointement par une fonction gaussienne unique.

L'accord entre théorie et expérience, montré en **Figure 3-20**, est globalement excellent, du même ordre que celui observé avec les modes TO à caractère mécanique pur détectés en rétrodiffusion avec le même cristal mixte (cf. **Figure 3-14**, panneau droit). Cela est révélateur de la nature TO des modes de vibration activés à incidence quasi nulle par diffusion en avant, comme l'on peut s'y attendre pour des modes phonon-polaritons.

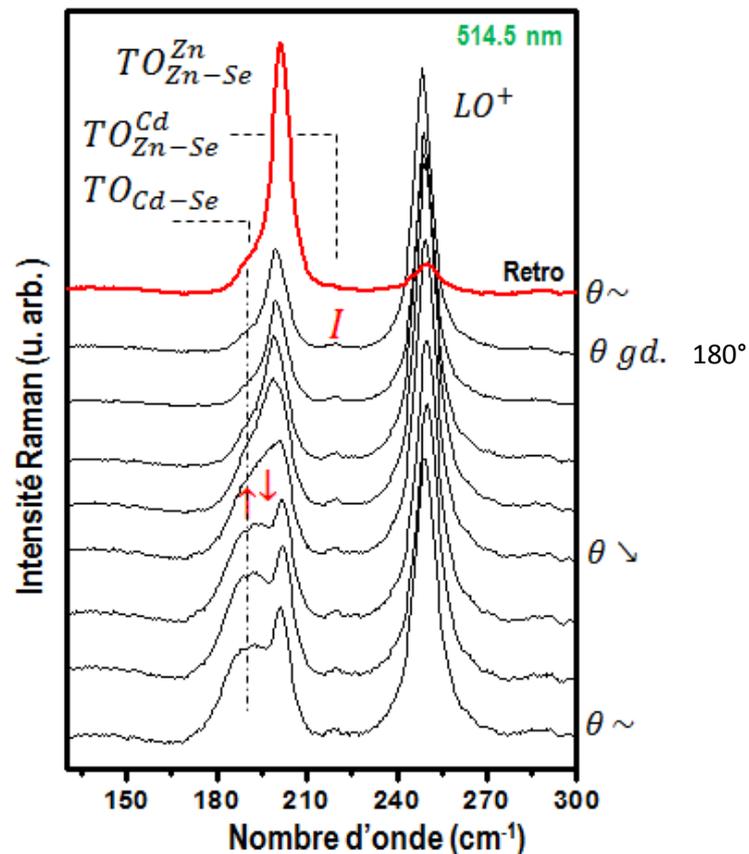


Figure 3-18 : Spectres Raman de phonon-polaritons obtenus avec le cristal mixte $Zn_{0.90}Cd_{0.10}Se$ de structure zincblende par diffusion Raman en avant à travers deux faces (110) parallèles obtenues par clivage en diminuant progressivement l'angle de diffusion θ (de haut en bas).

Dans la **Figure 3-18**, il apparaît qu’au fur et à mesure que l’angle de diffusion diminue, le mode basse fréquence, originellement mineur dans son régime asymptotique à caractère TO-mécanique pur (spectre de rétrodiffusion), gagne progressivement en intensité jusqu’à atteindre finalement une intensité maximale à l’approche de l’angle de diffusion minimum (cf. spectre au bas de la **Figure 3-18**). Il est remarquable que le renforcement du mode PP basse fréquence à l’approche de l’incidence normale s’effectue sans variation notable de fréquence. Ces éléments pris ensemble sont conformes à ce que l’on est en droit d’attendre au vu des prévisions théoriques dans la **Figure 3-17**. Cela permet de valider l’identité de nature des modes central et basse fréquence et par voie de conséquence le comportement vibrationnel à 3-mode de type percolation du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ sur une base expérimentale.

A noter qu’au voisinage de l’incidence nulle un pic intense/étroit persiste à la fréquence du signal originel de rétrodiffusion. Il s’agit d’un signal de rétrodiffusion parasite activé par des réflexions multiples du faisceau laser entre les faces parallèles de l’échantillon

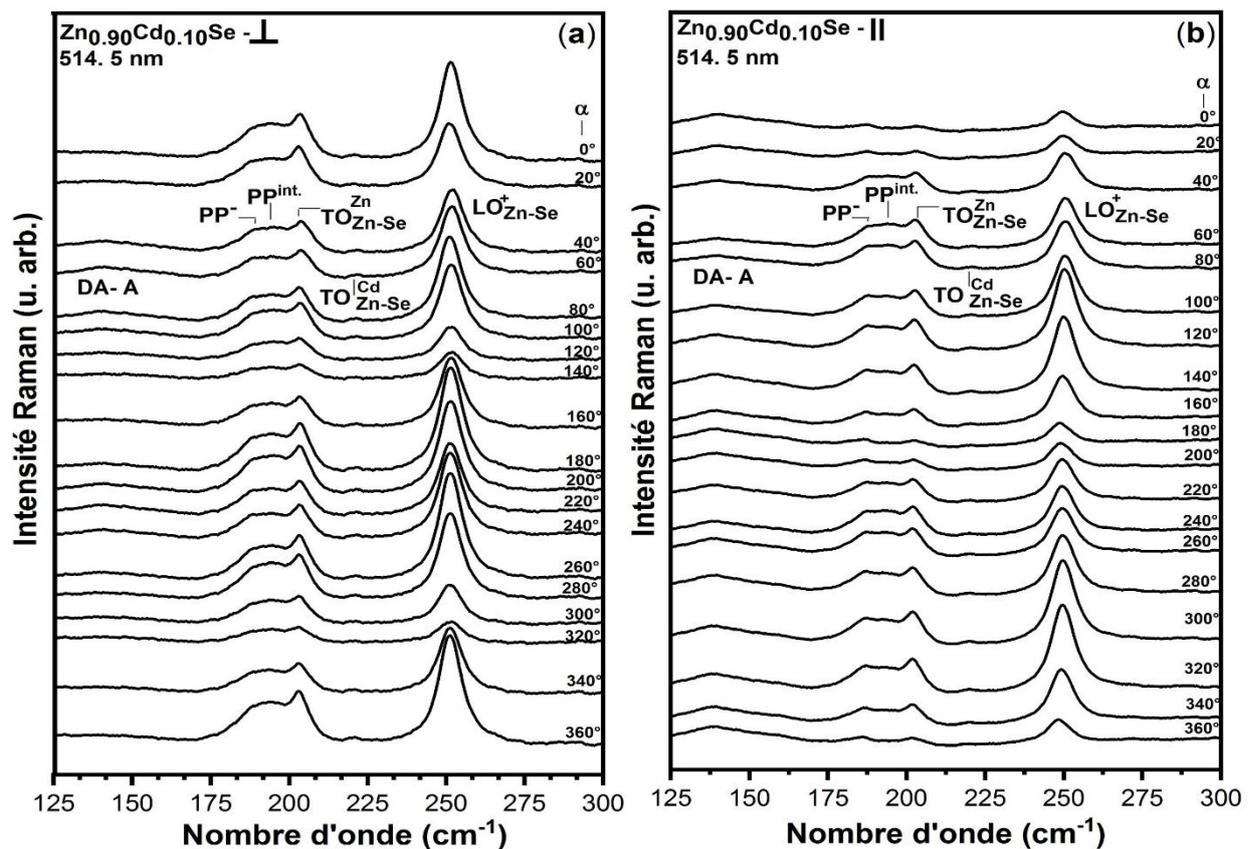


Figure 3-19 : Spectres Raman de phonon-polariton du cristal mixte $Cd_{0.10}Zn_{0.90}Se$ de structure zincblende obtenus par diffusion Raman en avant quasi parfaite ($\theta \sim 0^\circ$) à travers des faces parallèles orientées (110) par clivage en configuration de polarisations incidente et diffusée croisées (a) et parallèles (b) pour une révolution complète de la polarisation incidente à la surface du cristal, repérée arbitrairement par l’angle α avec l’axe $[\bar{1}10]$ de la face cristalline.

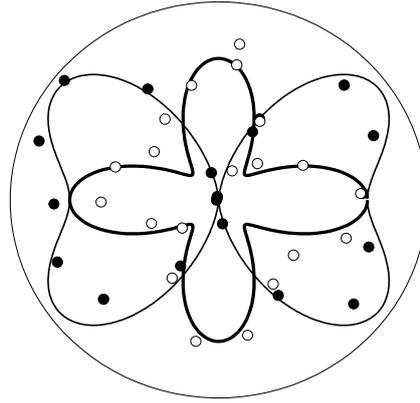


Figure-3-20 : Règles de sélection Raman relatives au mode phonon-polariton dominant du cristal mixte $Cd_{0.10}Zn_{0.90}Se$ de structure zincblende issues des spectres Raman obtenus en **Figure 3-18** en polarisations croisées (symboles évidés – exp. et traits épais – théo.) et parallèles (symboles pleins – exp. et traits fins – théo.).

transparent en condition d'incidence quasi normale ($\theta \sim 0^\circ$), qui se superpose au signal nominal de diffusion Raman en avant. Le mode LO théoriquement interdit se trouve renforcé pour les mêmes raisons.

III.5.4 Nature de la substitution atomique $Zn \leftrightarrow Cd$ dans le cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zincblende ($x \leq 0.3$)

Pour conclure notre contribution à l'étude par diffusion Raman du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zincblende, nous revenons dans le régime TO-mécanique, que nous avons dit être le seul à pouvoir nous renseigner de manière fiable sur la nature du comportement vibrationnel d'un cristal mixte (du fait de l'absence de couplage entre oscillateurs dans ce régime, par opposition aux régimes LO et PP où les oscillateurs proches à caractère au polaire se couplent via leurs champs électriques macroscopiques longitudinal et transverse, respectivement), pour discuter l'anomalie apparente de comportement de l'oscillateur haute fréquence, i.e. TO_{Zn-Se}^{Cd} . Comme nous l'avons déjà souligné, ce mode est anormal à double titre par rapport aux prévisions théoriques de la **Figure 3-12** réalisées dans le cadre du schéma de percolation à trois modes $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zincblende en attribuant le doublet de percolation de la liaison Zn-Se une sensibilité de sa vibration à son environnement premiers-voisins. En premier lieu, le mode TO_{Cd-Se} détecté dans les spectres Raman enregistrés dans la géométrie conventionnelle de rétrodiffusion – en référence à la **Figure 3-10** – apparaît bien trop faible par rapport à ce que le modèle laisse

prévoir. En outre, cette anomalie concernant l'intensité Raman du mode TO_{Cd-Se} s'accompagne d'une seconde anomalie relative à l'amplitude de l'inversion LO-TO caractéristique de cet oscillateur. En théorie, sans être importante, celle-ci devrait être significative, de l'ordre de 10 cm^{-1} pour une incorporation de Cd à hauteur de 30 at.%. Or elle se trouve être quasi négligeable en pratique, les deux composantes TO et LO étant quasi dégénérées dans les spectres Raman expérimentaux (cf. comparer les spectres haut et bas dans chaque panneau de la **Figure 3-10**).

La fréquence Raman du mode TO-mécanique étant fixée, un seul paramètre à savoir la forme d'oscillateur suffit à gouverner à la fois l'intensité Raman du mode TO en question et aussi l'amplitude de la bande optique (TO-LO) que celui-ci concourt à former avec le mode LO qui lui est associé. Ainsi les deux anomalies sus-indiquées sont révélatrices d'une force d'oscillateur largement sous-estimée pour ce mode dans les cristaux réels par rapport aux prévisions théoriques. Il faut rappeler que celles-ci sont réalisées sur la base d'une substitution $Zn \leftrightarrow Cd$ aléatoire, et que la force d'oscillateur attribuée à un mode de vibration donné est proportionnelle à la fraction de l'oscillateur 1D sous-jacent. Dans le cas du mode TO_{Zn-Se}^{Cd} qui nous occupe ici, oscillateur 1D en question est $Se(Zn - Se)Cd$, et est représenté à hauteur de $x \cdot (1 - x)$ dans le cas idéal d'une substitution $Zn \leftrightarrow Cd$ aléatoire. Au vu des données expérimentales, il faut en venir à cette conclusion que la fraction de l'oscillateur 1D associé au mode TO-mécanique i.e., est plus faible qu'elle ne devrait dans le cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zinblende sur la base idéale d'une substitution aléatoire.

Les fractions élémentaires $f_i(x)$ des trois oscillateurs élémentaires 1D [$Cd - Se, Se(Zn - Se)Zn, Se(Zn - Se)Cd$] associés aux trois modes TO-mécaniques [$TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}$] du schéma de percolation du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zinblende, construit sur la base d'une insensibilité de la vibration de la liaison longue/molle Cd-Se à son environnement local et d'une sensibilité de la vibration de la liaison courte/rigide Zn-Se à son environnement local à l'échelle réduite de ses premiers voisins, peuvent être exprimées de façon générale en fonction des probabilités d'occupations des sites du réseau de substitution décrit à 1D selon l'approximation de la chaîne linéaire (sur la base de laquelle opère le schéma de percolation opère à 1D) selon:

$$\begin{aligned}
 f_{Cd-Se}(x) &= P_{Cd}(x) , \\
 f_{Se(Zn-Se)Zn}(x) &= P_{Zn}(x) \cdot P_{ZnZn}(x) , \\
 f_{Se(Zn-Se)Cd}(x) &= P_{Zn}(x) \cdot P_{ZnCd}(x) ,
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

où $P_{Cd}(x)$ est la probabilité qu'un site donné du cristal soit occupé par un atome Cd à la composition x du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$. Naturellement à la composition x du cristal mixte $P_{Cd}(x) = 1 - x$ et $P_{Zn}(x) = x$. Quant à $P_{ZnZn}(x)$ et $P_{ZnCd}(x)$, ils définissent la probabilité que le site immédiatement voisin d'un site occupé par un atome de Zn soit occupé par un atome de Zn et par un atome de Cd, respectivement.

En s'inspirant de l'approche développée par **Verleur et Barker (1966)** pour élaborer leur modèle à clusters, qui avait vocation à décrire les comportements Raman/infrarouge des cristaux mixtes de structure zinblende et wurtzite à substitution atomique non aléatoire (cf. chap. I) basés sur des oscillateurs élémentaires 3D, nous introduisons pour les oscillateurs 1D du modèle de percolation un paramètre d'ordre κ selon :

$$(3-11) \quad \begin{cases} f_{se(Zn-Se)Zn}(x, k) = P_{Zn}(x) \cdot P_{ZnZn}(x, \kappa), \\ f_{se(Zn-Se)Cd}(x, k) = P_{Zn}(x) \cdot P_{ZnCd}(x, \kappa), \end{cases}$$

avec

$$(3-12) \quad \begin{cases} P_{ZnZn}(x, \kappa) = x + \kappa \cdot (1 - x), \\ P_{ZnCd}(x, k) = 1 - P_{ZnZn}(x, k), \end{cases}$$

où κ est un paramètre d'ordre continument variable de façon continue entre -1 et $+1$ en principe (voir détail plus loin) qui renseigne sur la nature de la substitution atomique dans le cristal mixte. $\kappa = 0$ correspond à la substitution aléatoire ; la probabilité qu'un site soit occupé par Zn ou Cd étant alors indépendante de l'occupation du site voisin. $\kappa > 0$ (resp. $\kappa < 0$) matérialise une tendance à la ségrégation (resp. dispersion) locale en indiquant que la probabilité pour qu'un site voisin d'un site déjà occupé par Zn soit lui aussi occupé par Zn est plus (resp. moins) élevée que dans le cas d'une substitution aléatoire. L'écart à la substitution aléatoire augmente avec la fraction de Cd, si bien que la tendance à la ségrégation (resp. dispersion) locale de l'espèce minoritaire est d'autant plus élevée que le substituant en question est plus dilué. $\kappa = 1$ (resp. $\kappa = -1$) est un cas limite de la ségrégation (resp. dispersion) locale correspondant à la séparation (resp. dispersion) de phase complète, auquel cas $P_{ZnZn} = 1$ (resp. 0 pour $x=0.5$) si bien que dans le même temps $P_{ZnCd} = 0$ (resp. 1, pour $x=0.5$). A noter que la situation de séparation de phase complète ($\kappa = +1$) est susceptible de se développer pour n'importe quelle composition x . *A contrario*, la situation limite de dispersion complète ($\kappa = -1$), où chaque substituant d'une espèce donnée se trouve entouré de premiers voisins de l'autre espèce, ne peut advenir qu'à $x=0.5$. Cela est parfaitement concevable si l'on réalise qu'il

existe nécessairement un substituant minoritaire pour $x \neq 0.5$, et qu'une fois que celui-ci est entièrement dispersé au sein des substituants majoritaires, les substituants majoritaires en excès, c'est-à-dire situés loin de l'espèce minoritaire, se trouvent nécessairement localisés dans leur propre environnement. Techniquement la valeur limite accessible pour κ négatif à une composition x donnée, notée κ_{min} , correspond à l'annulation de la fraction d'environnements premiers-voisins de même type formés à partir du substituant minoritaire Zn (si $x < 0.5$) ou Cd (si $x > 0.5$), soit :

$$(3-13) \quad \kappa_{min} = \max \left\{ -\frac{x}{1-x}, -\frac{1-x}{x} \right\}.$$

De même que pour $P_{ZnZn}(x, \kappa)$ on peut définir

$$(3-14) \quad P_{CdCd}(x, \kappa) = (1 - x) + \kappa' \cdot x.$$

il vient naturellement $\kappa = \kappa'$ en écrivant que la probabilité de former un environnement premiers-voisins Zn – Cd sur le sous-réseau (1D) de substitution est la même que l'on commence par le site de Zn ou par le site de Cd, i.e. $P_{ZnCd}(x, \kappa) = P_{CdZn}(x, \kappa)$.

De là, en reprenant le système initial, nous nous trouvons en mesure d'exprimer les fractions des oscillateurs élémentaires 1D associés aux trois modes TO-mécanique du schéma de percolation du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de façon explicite en fonction de la composition x et du paramètre d'ordre κ , i.e. selon :

$$(3-15) \quad \begin{aligned} f_{Cd-Se}(x) &= (1 - x) ; \\ f_{Se(Zn-Se)Zn}(x) &= x \cdot (1 - x) \cdot (1 - \kappa) ; \\ f_{Se(Zn-Se)Cd}(x) &= x^2 + \kappa \cdot x \cdot (1 - x) . \end{aligned}$$

Sans surprise, $f_{Cd-Se}(x)$ ne dépend pas de κ puisque chaque atome de Cd reste entouré par 2 invariants Se dans la représentation du cristal mixte à 1D, quelle que soit la nature de la substitution atomique sur le sous-réseau de substitution (Zn, Cd) qui alterne avec le sous-réseau Se à 1D (intercalé avec le sous-réseau cubique face centré de l'invariant Se dans le cristal réel). Intuitivement en cas de ségrégation locale sur le sous-réseau de substitution on s'attend à ce que les environnements premiers-voisins de type homo (ZnZn et CdCd) sur le sous-réseau de substitution soient favorisés au détriment des environnements de type hétéro (ZnCd), et vice

versa en cas de dispersion locale. Les fractions élémentaires sus-exprimées rendent effectivement compte de ces tendances pour $\kappa > 0$ et $\kappa < 0$, respectivement.

Les valeurs de κ relatives à chacun de nos deux cristaux mixtes de structure zincblende, i.e. $\text{Zn}_{0.90}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$ et $\text{Zn}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Se}$, peuvent être extraites directement à partir des intensités Raman relatives des deux sous-modes TO-mécanique du doublet de percolation relatif à la liaison Zn-Se – en référence aux spectres expérimentaux reportés au bas de la **Figure 3-10**. L'ajustement des spectres Raman de type TO-mécanique en question est réalisé via la forme générique de la section efficace Raman dépendant des coefficients de Faust-Henry des deux liaisons chimiques donnée au **Chapitre I**, en utilisant la valeur *ad hoc* pour le terme de résonance Δ [correspondant à $\varepsilon_r(\omega, x, \kappa) \rightarrow \infty$ pour les modes TO-mécanique]. De cette façon on obtient après ajustement la même valeur de κ pour nos deux cristaux mixtes, à savoir 0.85 au centième près. Incidemment une fois la valeur de κ ainsi déterminée via le rapport entre les intensités Raman des deux sous-modes TO-mécanique relatifs à Zn-Se, il est possible d'extraire le coefficient de Faust-Henry relatif à CdSe via le rapport d'intensité entre le mode unique lié à la liaison Cd-Se et le mode Zn-Se dominant (par exemple) avec l'un quelconque des deux cristaux (par exemple celui correspondant à la plus forte incorporation de Cd, pour une meilleure définition du mode Raman correspondant). La valeur ainsi trouvée pour le coefficient de Faust-Henry du composé CdSe de structure zincblende (virtuel) est identique celle du composé ZnSe de structure zincblende (réel), correspondant à -0.7.

Les spectres Raman TO-mécanique (traits pleins) obtenus pour les cristaux mixtes $\text{Zn}_{0.90}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$ et $\text{Zn}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Se}$ avec $\kappa = 0.85$, correspondant au meilleur ajustement des spectres expérimentaux bruts de la **Figure 3-9**, sont comparés dans la **Figure 3-21** aux spectres théoriques prédits aux mêmes compositions sur la base d'une substitution $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Cd}$ idéalement aléatoire ($\kappa = 0.00$). La comparaison entre les deux séries de spectres théoriques permet d'apprécier directement l'effet du paramètre κ sur les formes de raie Raman des modes TO-mécanique du cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$. Les spectres Raman LO correspondants (traits pontillés) sont également montrés, pour être complet.

La comparaison entre le cas idéal aléatoire ($\kappa = 0.00$) et le cas réel ($\kappa = 0.85$) est étendue aux lois de variations des fréquences des modes TO-mécanique et des modes LO correspondants sur toute la gamme de composition dans la **Figure 3-22**, en calculant les sections efficaces Raman à $\kappa = 0.85$ via les formes *ad hoc* du terme de résonance Δ [correspondant à $\varepsilon_r(\omega, x, \kappa) \rightarrow \infty$ pour les modes TO-mécanique et $\varepsilon_r(\omega, x, \kappa) \rightarrow 0$ pour les modes LO], et en notant les positions des pics Raman à chaque composition. En particulier, il

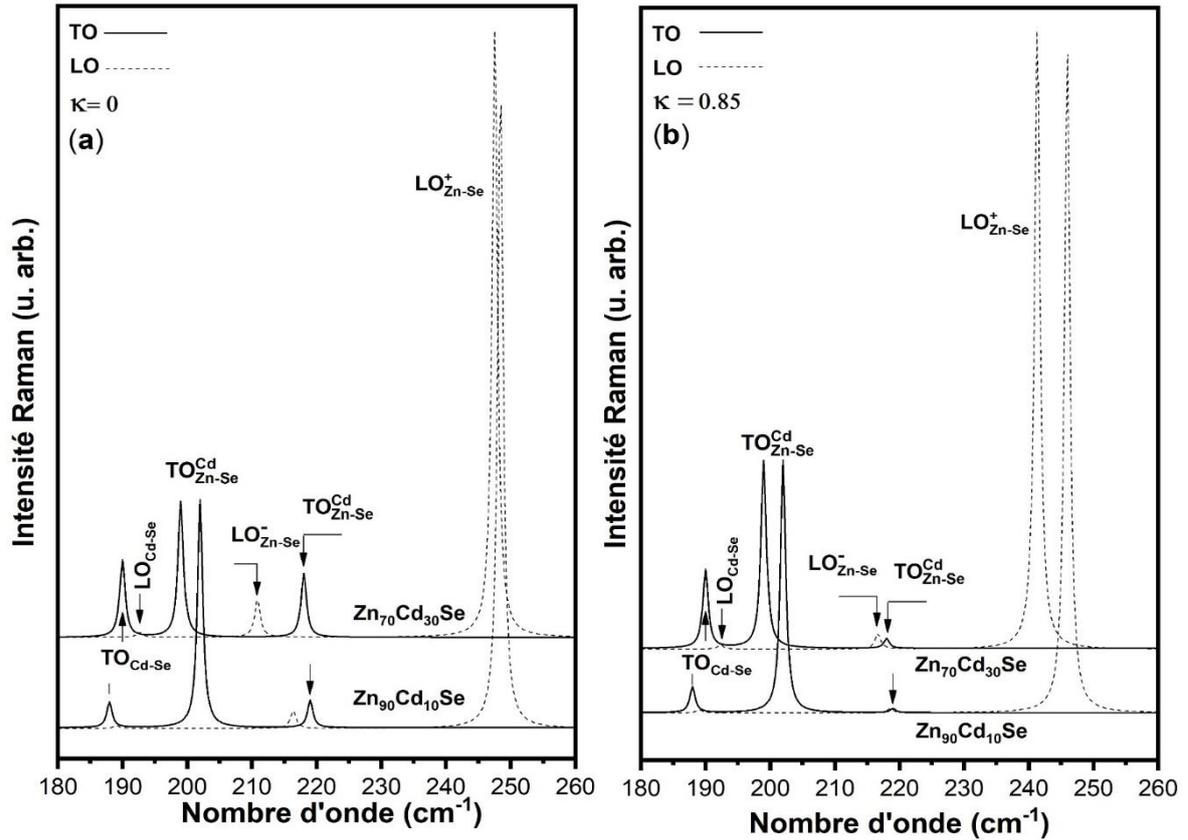


Figure 3-21 : Spectres Raman TO à caractère purement mécanique (traits pleins) et LO (traits pointillés) relatifs aux cristaux mixtes $Cd_{0,30}Zn_{0,70}Se$ et $Cd_{0,10}Zn_{0,90}Se$ de structures zincblende calculés sur la base de la description de percolation à trois modes décrites en **Figure 3-11** dans le cas idéal d'une substitution $Cd \leftrightarrow Zn$ aléatoire ($\kappa = 0$, a) et dans le cas d'une forte tendance à la séparation de phase ($\kappa = 0.85$, b).

apparaît que l'inversion LO-TO caractéristique de l'oscillateur haute fréquence dans la description de percolation à trois-mode $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ du cristal mixte $Cd_{1-x}Zn_xSe$ de structure zincblende, claire et distincte à $\kappa = 0.00$, est drastiquement réduite à $\kappa = 0.80$, jusqu'à disparition complète, en conformité avec les observations expérimentales.

Finalement, Il ressort de nos simulations que les deux anomalies relatives à l'oscillateur haute fréquence dans la description de percolation à trois modes $[TO_{Cd-Se}, TO_{Zn-Se}^{Zn}, TO_{Zn-Se}^{Cd}]$ du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende, concernant d'une part le caractère fortement minoritaire de ce mode et d'autre part la quasi dégénérescence de ses composantes LO et TO (inversées), peuvent être simultanément expliquées sur la base d'un fort écart à la substitution $Zn \leftrightarrow Cd$ aléatoire dans les deux cristaux mixtes étudiés en allant dans le sens d'une tendance à la ségrégation locale.

Pour mieux apprécier l'impact de la dérivation à la substitution aléatoire sur la microstructure des deux cristaux mixtes $Zn_{0,90}Cd_{0,1}Se$ et $Zn_{0,70}Cd_{0,30}Se$ étudiés dans ce mémoire, nous 'passons' au cristal réel et comparons dans la **Figure 3-23** les fractions des cinq

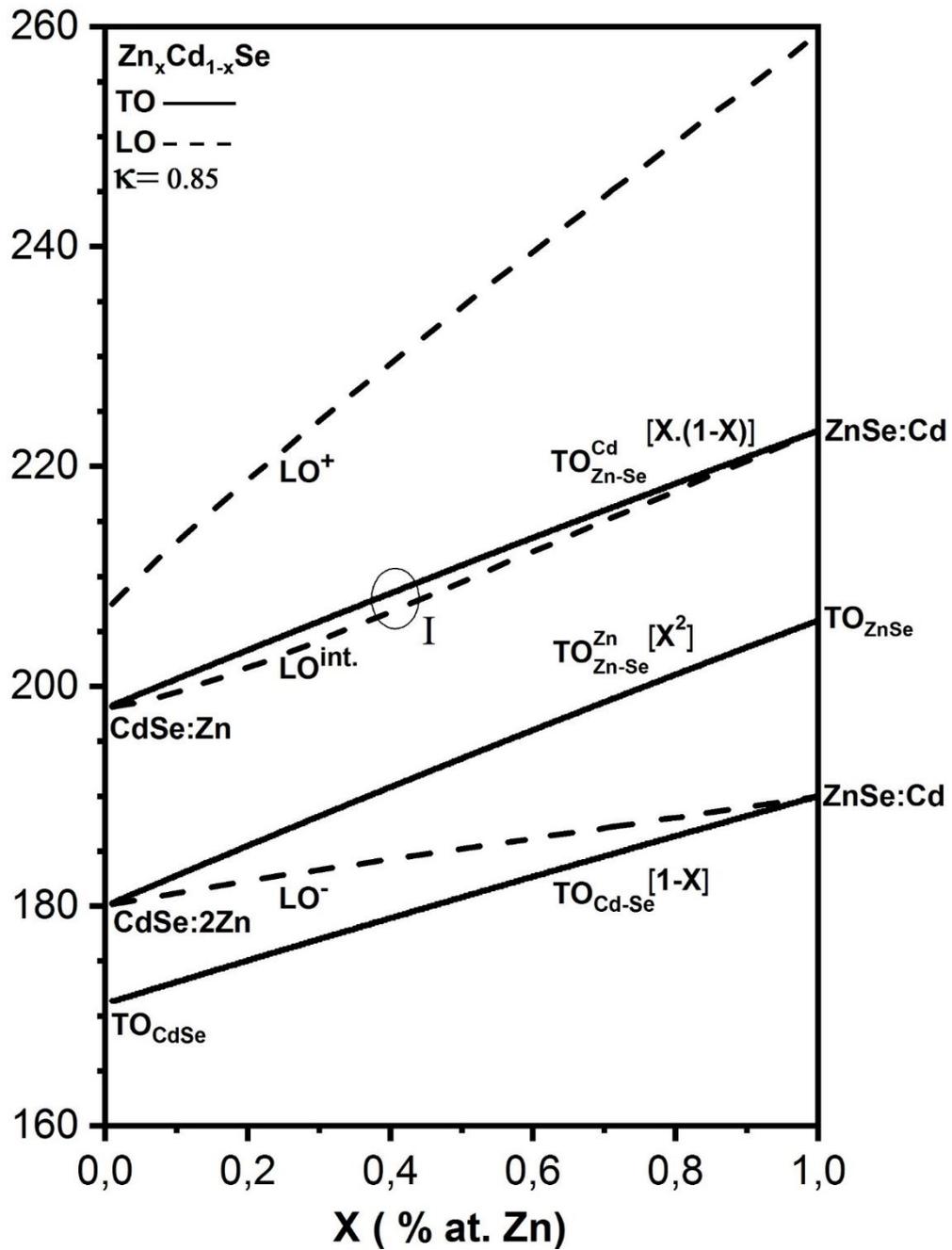


Figure 3-22 : Evolution des fréquences des modes TO à caractère purement mécanique (traits pleins) et des modes LO (traits pointillés) correspondants du cristal mixte $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ de structure zincblende en fonction de la composition x calculée selon la description de percolation à trois-modes [$1 \times (\text{Cd} - \text{Se})$, $2 \times (\text{Zn} - \text{Se})$] déduite de la **Figure 3-9** dans le cas d'une forte tendance à la séparation de phase ($\kappa = 0.85$).

clusters tétraédriques premiers voisins (Zn,Cd) centrés sur l'invariant (Se) possibles dans la structure zincblende – tels qu'ils ont été définis dans le modèle de **Verleur et Barker (1966)** – aux deux compositions d'intérêt ($\text{Zn}_{0.90}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$ – **a** et $\text{Zn}_{0.70}\text{Cd}_{0.30}\text{Se}$ – **b**) pour la valeur de

$\kappa = 0.85$ déduite des spectres Raman TO-mécanique expérimentaux et pour la valeur de $\kappa = 0$ correspondant au cas idéal de la substitution aléatoire.

Les fractions des clusters centrés sur le Se avec quatre premiers voisins Zn, trois premiers voisins Zn et un premier voisin Cd, etc... jusqu'à quatre premiers voisins Cd, dénotées $f_i(x, \kappa)$ avec i variant successivement de 1 à 5 de façon correspondante, utiles à l'élaboration de la **Figure 3-24**, ont été déduites selon la méthode de Verleur et Barker (cf. **Chapitre I**), i.e. via la loi Binômiale de Bernouilli selon, e.g.,

$$\begin{aligned}
 f_1(x, \kappa) &= C_4^0 \cdot P_{Zn} \cdot P_{ZnZn} \cdot P_{ZnZnZn} \cdot P_{ZnZnZnZn}, \\
 f_2(x, \kappa) &= C_4^1 \cdot P_{Cd} \cdot P_{CdZn} \cdot P_{CdZnZn} \cdot P_{CdZnZnZn}, \\
 f_3(x, \kappa) &= C_4^2 \cdot P_{Cd} \cdot P_{CdZn} \cdot P_{CdZnCd} \cdot P_{CdZnCdZn}, \\
 f_4(x, \kappa) &= C_4^3 \cdot P_{Cd} \cdot P_{CdZn} \cdot P_{CdZnCd} \cdot P_{CdZnCdCd}, \\
 f_5(x, \kappa) &= C_4^4 \cdot P_{Cd} \cdot P_{CdCd} \cdot P_{CdCdCd} \cdot P_{CdCdCdCd}.
 \end{aligned}
 \tag{3.16}$$

En s'appuyant sur la règle de 'mixité' selon laquelle, $\forall x, P_{CdZnX} = P_X$. Il vient finalement :

$$\begin{aligned}
 f_1(x, \kappa) &= (1 - x) \cdot [P_{ZnZn} - (1 - x) \cdot (1 - P_{ZnZn}^2)], \\
 f_2(x, \kappa) &= 4 \cdot (1 - x)^2 \cdot P_{ZnZn} \cdot (1 - P_{ZnZn}), \\
 f_3(x, \kappa) &= 6 \cdot (1 - x)^2 \cdot (1 - P_{ZnZn})^2, \\
 f_4(x, \kappa) &= 4 \cdot x^2 \cdot P_{CdCd} \cdot (1 - P_{CdCd}), \\
 f_5(x, \kappa) &= x \cdot [P_{CdCd} - x \cdot (1 - P_{CdCd}^2)],
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

où P_{ZnZn} et P_{CdCd} ont été définis ci-avant dans leur dépendance à (x, κ) .

La forte tendance à la ségrégation locale que l'on est amené à considérer pour le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende sur la base de l'analyse des spectres Raman des systèmes particuliers $Zn_{0.90}Cd_{0.1}Se$ et $Zn_{0.70}Cd_{0.30}Se$ dans le cadre de notre description de percolation à trois modes TO-mécanique de leurs comportement vibrationnel (Raman, infrarouge) est annonciatrice, de notre point de vue, de la transition de phase structurale naturelle de type zincblende \leftrightarrow wurtzite identifiée dans la littérature et dans notre propre série d'échantillons (en référence aux mesures de diffraction de rayons X réalisées en collaboration avec A. Polian) pour une incorporation de Cd au-delà de 30 at.%. En d'autres termes, la ségrégation locale des espèces mise en évidence dans le cadre du schéma de percolation pour

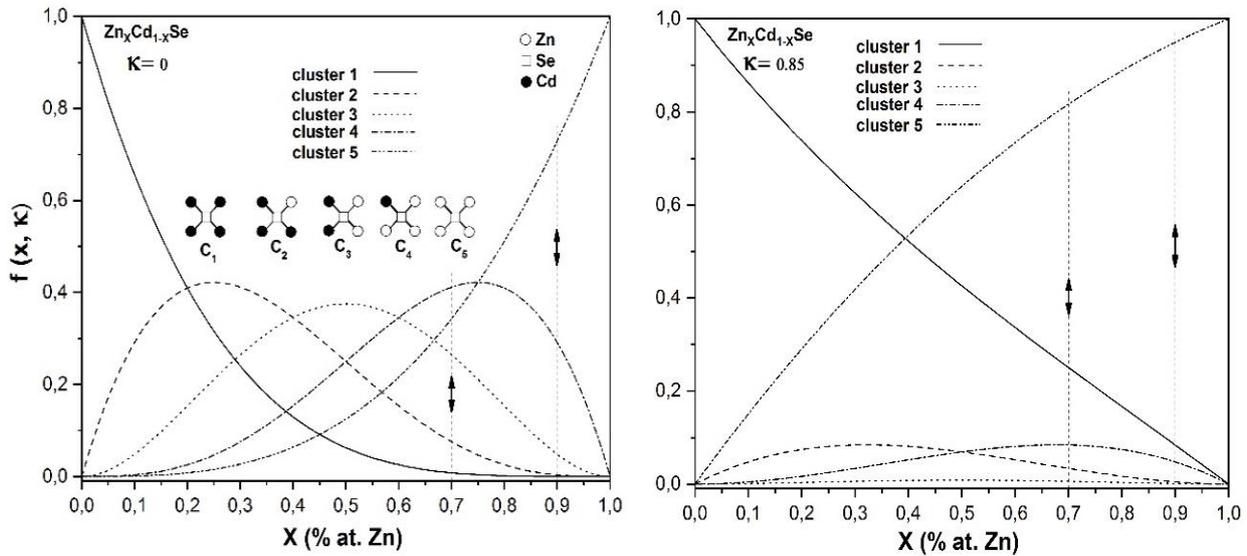


Figure 3-23 : Fractions des cinq environnements premiers voisins centrés sur l'invariant (Se) des cristaux mixtes $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende (cf. **Figure 1-13**) exprimées en fonction de la composition x dans le cas idéal d'une substitution aléatoire ($\kappa = 0$, a) et dans cas d'une forte tendance à la séparation de phase ($\kappa = 0.85$, b).

des incorporations faibles à modérées en Cd serait symptomatique d'une inaptitude des liaisons Zn-Se et Cd-Se à coexister au sein de la même structure cristalline, peut-être du fait que ces liaisons chimiques ne cristallisent pas naturellement dans la même structure cristalline, à savoir dans les structures zincblende et wurtzite, respectivement. Rétrospectivement parmi les cristaux mixtes de structure zincblende d'ores et déjà étudiés au sein de mon équipe d'accueil dans le cadre du schéma de percolation, aucun n'a montré de déviation véritablement significative par rapport à la situation idéale d'une substitution aléatoire, à mettre en rapport peut-être avec le fait que les composés parents s'inscrivaient au sein de la même structure cristalline pour tous les systèmes en question.

Nous sommes en mesure dès lors d'apporter une explication possible à l'observation réalisée par Kozyrev suite à son étude comparative des spectres d'absorption infrarouge obtenus à partir de cristaux mixtes de structure zincblende élaborés soit sous forme de lingots massifs soit sous forme de couches minces, de laquelle il ressort que la force d'oscillateur associée au mode TO-mécanique haute fréquence est sensiblement plus élevée pour les couches minces que pour les cristaux massifs de même composition. Sur la base de ce qui précède, nous déduisons que la différence mise en évidence par Kozyrev est révélatrice d'une tendance à la ségrégation locale des espèces Zn et Cd plus importante dans le cas des cristaux massifs que dans le cas des couches minces. Il semble que la croissance sur substrat par épitaxie, c'est-à-dire en conditions thermodynamique, hors équilibre, contrarie la tendance naturelle des substituants Zn et Cd à se

ségréger localement sur leur sous-réseau commun cubique face centrée, telle qu'elle peut apparaître dans les cristaux élaborés en condition d'équilibre thermodynamique, et face à la mixité à l'échelle locale.

A noter que le développement qui précède constitue la première formalisation du modèle de percolation dans une version équipée d'un paramètre d'ordre (κ) pour l'étude de la nature de la substitution atomique – à savoir si celle-ci est idéalement aléatoire ou due à des effets de ségrégation/dispersion locale des substituants – à partir des spectres Raman (intensité des modes TO-mécanique et/ou largeur spectrale des bandes TO-LO des oscillateurs) d'un cristal mixte de structure zincblende. Une première tentative avait été réalisée autour de la comparaison des spectres Raman relatifs à des cristaux mixtes de $Zn_{1-x}Be_xSe$ élaborés sous forme de cristaux massifs et de couches minces (**Pagès et al., 2010**), mais sans être en mesure à l'époque d'introduire le paramètre κ sur une base quantitative (chose faite dans ce mémoire), si bien que la discussion était alors restée purement qualitative.

III.6 Conclusion

Le comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$, tenu pour être représentatif du type MREI ultime 2-liaison→1-mode sur la base des études Raman disponibles dans la littérature, réalisées pour la plupart dans la symétrie LO à partir de couches épitaxiées de structure zincblende orientées (100), a été ré-examiné dans ce travail dans le cadre d'une étude Raman menée dans la symétrie alternative TO, à la fois dans les régimes phonon (vibrations à caractère purement mécanique) et phonon-polaritons (vibrations à caractère mixte mécanique/électrique) à partir de cristaux mixtes massifs de structure zincblende ($x \leq 0.30$) orientés (110), correspondant à une géométrie (TO-permis, LO-interdit). Les mesures dans le régime phonon ont été réalisées en utilisant la géométrie classique de rétrodiffusion (opérant schématiquement en mode 'réflexion'), tandis que l'accès au régime PP a été obtenu en mettant en œuvre la géométrie de diffusion inhabituelle dite de diffusion en-avant (opérant schématiquement en mode 'transmission'). Le but initial de l'étude est de savoir si le comportement Raman d'un système complexe tel qu'un cristal mixte peut effectivement être aussi simple que le prévoit la variante 2-liaison→1-mode ultimement compacte du modèle MREI.

Un pré-examen attentif des spectres Raman obtenus dans la littérature en symétrie LO suffit à démontrer – mais cela avait déjà été mentionné dans la littérature – que le comportement LO du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ ne correspond pas idéalement au comportement 2-liaison→1-mode prévu par le sous-type MREI. Rappelons que ce comportement correspond à l'existence d'un mode LO unique pour le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ d'intensité quasi constante et de fréquence continûment variable entre les fréquences LO des composés parents ZnSe et CdSe (pris dans la même structure zincblende) lorsque la composition x varie. Cette situation est typiquement rencontrée, en principe, lorsque le mode d'impureté d'une liaison donnée vibre exactement à la même fréquence que le mode parent relatif à l'autre liaison, les deux liaisons se trouvant alors équivalentes de ce point de vue.

En pratique le mode LO détecté dans les spectres Raman du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ possède effectivement les caractéristiques attendues, mais il se trouve systématiquement accompagné d'un mode mineur situé à plus basse fréquence, tombant approximativement au milieu de la bande optique (TO-interdit, LO-permis). Ce comportement à 2 modes de type 1-mode-dominant/1-mode-mineur s'écarte du comportement à 2 modes nominal prévu par le modèle MREI, caractéristique des cristaux mixtes formés à partir de liaisons chimiques vibrant

à des fréquences très éloignées. Il peut être reproduit de façon satisfaisante par le modèle MREI sous réserve de considérer que les vibrations des liaisons chimiques constituantes du cristal mixte soient proches en fréquence, et plus précisément que les modes d'impuretés des deux liaisons chimiques apparaissent à plus haute fréquence que les modes parents des milieux hôtes. C'est, de fait, la description la plus consensuelle retenue pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ dans la littérature au commencement de cette thèse.

Techniquement le positionnement des modes d'impuretés au-delà des modes parents entraîne que les branches relatives aux oscillateurs mécaniques individuels associés aux liaisons Zn-Se et Cd-Se 'se croisent' dans un diagramme ' ω vs. x '. Cette situation, rare, matérialise un couplage effectif entre des deux oscillateurs individuels, qui se traduit *in fine* par une répulsion des branches. Nous avons vérifié à travers les calculs des parties imaginaires de la fonction diélectrique relative aux systèmes des deux oscillateurs couplés, et de son inverse, qui renseignent respectivement sur les spectres Raman relatifs aux modes TO mécanique et aux modes LO, que la répulsion des oscillateurs couplés s'accompagne d'un transfert de force d'oscillateur vers les basses fréquences dans le premier cas (TO-mécanique) et vers les hautes fréquences dans le second cas (LO). Les spectres Raman dans les symétries TO-mécanique et LO devraient donc être du type (mode dominant, mode mineur) et du type (mode mineur, mode dominant) dans l'ordre croissant des fréquences, respectivement, avec cette particularité que le mode mineur intra-bande devrait être inversé LO-TO, et non pas régulier TO-LO comme le mode dominant. Finalement, au terme du ré-examen critique des spectres Raman obtenus dans la littérature en symétrie LO à partir de couches épitaxiées de structure zincblende, on aura retenu un comportement atypique à deux oscillateurs couplés de type dominant/mineur pour $Zn_xCd_{1-x}Se$, déjà différent du comportement originellement présumé à 1-mode. Le comportement 2-mode en question peut être modélisé dans le cadre du modèle MREI sous réserve de positionner les deux modes d'impuretés au-dessus des deux modes TO parents.

Ces caractéristiques générales indiquées ci-dessus pour les modes TO-mécanique et LO sont effectivement bien apparentes dans nos spectres Raman obtenus dans la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion à partir d'échantillons $Zn_xCd_{1-x}Se$ massifs de structure zincblende ($x \leq 0.30$) élaborés sous forme de poudres (LO) et de monocristaux (TO-mécanique). **Vodopyanov et al. (2004)** ainsi que **Kozyrev (2014)** les observent également à partir de spectres de réflectivité infrarouge réalisés sur des monocristaux. Cependant dans les deux cas (diffusion Raman et absorption infrarouge) il est remarquable que les spectres TO-mécanique s'enrichissent d'un mode supplémentaire situé à légèrement plus basse fréquence que le mode TO dominant. Dans nos spectres Raman le mode supplémentaire devient plus intense au fur et

à mesure que croît l'incorporation de Cd, au contraire du mode TO dominant qui, lui, s'affaïsse. Cela suggère que le mode supplémentaire est relatif à la liaison Cd-Se, tandis que les deux modes restants relèveraient de la liaison Zn-Se. Cette représentation est indépendamment validée par le calcul du mode d'impureté du Cd dans ZnSe (structure zincblende) mené *ab initio* par **A. Postnikov** (cf. **sous-section III.5.1**) et plus tôt par les fonctions de Green par **Kozyrev (2009)**. Le mode d'impureté en question sort à plus basse fréquence que le mode parent de ZnSe, et non pas à plus haute fréquence comme était admis jusques là dans la littérature.

En résumé il ressort que le comportement vibrationnel du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ n'est décidément pas aussi simple qu'on avait pu le croire originellement. On savait déjà avant de réaliser nos mesures qu'il n'était pas réellement à 1-mode, mais plutôt à deux modes bien qu'atypique, combinant un mode dominant et un mode mineur résultant d'un couplage mécanique effectif entre les oscillateurs Zn-Se et Cd-Se. Au terme de notre pré-étude Raman réalisée dans la géométrie classique de rétrodiffusion à partir des modes TO-mécanique, il apparaît que le comportement est bel et bien plus compliqué, de type 3-mode, comprenant un mode Cd-Se unique à basse fréquence accompagné de deux modes Zn-Se situés à plus haute fréquence. La composante basse fréquence du doublet en question est relative aux liaisons Zn-Se vibrant dans leur propre environnement (Zn) tandis que la composante haute fréquence est due aux mêmes liaisons Zn-Se vibrant en présence de l'autre substituant (Cd). Sur le plan technique un attrait particulier de cette configuration à 3 modes par rapport à la configuration à deux modes couplés précédente est que les trois oscillateurs individuels ne se croisent pas dans le diagramme ' ω vs. x ' et peuvent donc être considérés comme découplés. Cela permet un calcul complet de la section efficace Raman, et non pas simplement approché comme dans le cas des deux oscillateurs couplés.

Pour s'assurer que l'oscillateur supplémentaire détecté dans le régime phonon en rétrodiffusion dans la symétrie TO n'est pas un parasite mais bel et bien un véritable oscillateur TO-mécanique de centre de zone du cristal mixte, l'étude Raman de $Zn_xCd_{1-x}Se$ est prolongée dans le régime PP, où les modes TO acquièrent un caractère mixte mécanique/électrique. Le changement de régime est opéré en basculant dans la géométrie de diffusion Raman dite en-avant. Dans la gamme de composition étudiée ($x \leq 0.30$), le calcul de la section efficace Raman du mode PP du cristal mixte prédit un transfert de force d'oscillateur massif du mode TO central dominant de type Zn-Se vers le mode mineur Cd-Se situé plus bas à l'entrée du régime de fort couplage PP. Le transfert de force d'oscillateur en question est effectivement observé expérimentalement lorsque l'on pénètre plus avant dans le régime PP en réduisant l'angle de diffusion (intra échantillon, entre le vecteur d'onde du faisceau laser et celui du

faisceau diffusé). Cela valide sur une base expérimentale originale le comportement TO d'ensemble à 3-mode du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$. Au terme de l'étude en fonction de l'angle de diffusion, il est pris soin de mener une étude de la symétrie du mode PP présumé en réalisant le suivi des règles de sélection Raman sous polarisations incidente et diffusée croisées et parallèles. Comme prévu du fait de leur nature TO commune, le mode PP TO présumé, à caractère mixte mécanique/électrique, obéit aux mêmes règles de sélections Raman que le mode phonon TO à caractère purement mécanique dont il procède.

Le comportement à 3 modes du cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ mis en évidence au cours de ce travail trouve une explication naturelle dans le cadre du modèle phénoménologique dit de percolation développé par mon équipe d'accueil en alternative aux modèles admis MREI et à 'agrégats'. A noter que les trois modèles peuvent être considérés comme étant de la même génération – bien qu'ils ne soient pas contemporains – puisqu'ils fonctionnent (i) sur la base des mêmes observables, (ii) et aussi sur la même base d'équations atomiques scalaires du mouvement (approximation de la chaîne linéaire, $q=0$), et enfin (iii) en cela qu'ils opèrent tous dans le cadre général de la théorie de la fonction diélectrique linéaire. Rétrospectivement le modèle MREI mis au point par Chang et Mitra, correspondant à deux modes de vibration au plus pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende, se trouve sous-dimensionné pour rendre compte de la richesse naturelle du comportement Raman/infrarouge observé pour ce système, qui s'avère finalement être à trois-mode. Quant au modèle à 'agrégats' proposé par **Verleur et Barker (1966)**, selon **Pagès et al. (2009)** il souffre d'une ambivalence 3D (oscillateurs élémentaires) – 1D (équations du mouvement) qui conduit à une estimation biaisée/erronée de la nature de la substitution atomique dans un cristal mixte.

La version du modèle de percolation élaborée pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende comprend trois modes TO-mécanique qui forment trois branches quasi parallèles de pente positive dans un diagramme 'fréquence Raman (ω) vs. composition (x)'. La branche basse est relative à la liaison Cd-Se formée à partir du substituant à plus grand rayon de covalence, peu sollicité pour accommoder la contrainte locale résultant du contraste entre les propriétés physiques des liaisons Zn-Se et Cd-Se, et qui de ce fait n'est sensible qu'à la variation macroscopique du paramètre de réseau pas à son environnement local. En revanche la liaison courte formée à partir du substituant à plus faible rayon de covalence, qui vibre à haute fréquence, intervient au premier chef pour accommoder la contrainte locale, avec en conséquence une dépendance à composition donnée de la fréquence de vibration à l'environnement local premiers-voisins, i.e. à l'échelle microscopique, selon que celui-ci est plutôt de type Zn ou Cd. La branche relative à l'environnement Cd est positionnée à plus haute

fréquence que celle relative à l'environnement Zn du fait que les liaisons courtes de type Zn-Se subissent une contrainte de compression en présence de la liaison longue Cd-Se. Les fractions d'oscillateurs 1D correspondant à chaque branche fixent en rapport les quantités de force d'oscillateur affectées à chacun des deux sous-modes du doublet de percolation Zn-Se, qui elles-mêmes gouvernent à leur tour les intensités Raman des modes TO-mécaniques ainsi que l'amplitude des bandes optiques TO-LO, directes ou inversées, associées à ces modes. Le schéma de percolation pour $Zn_xCd_{1-x}Se$ de structure zincblende se trouve ainsi complètement déterminé.

Les fréquences limites de chaque branche ont été indépendamment validées par des calculs *ab initio* menés par **A. Postnikov** portant sur les densités d'états de phonons projetées à Γ – assimilables en première approximation à des spectres Raman TO-mécanique – relatives à des motifs d'impuretés prototypes du schéma de percolation. Pour vérifier la quantité de force d'oscillateur affectée à chaque mode, et en particulier la sensibilité de la vibration de la liaison Zn-Se à son environnement premiers voisins (par opposition aux deuxièmes voisins ou même à plus grande échelle) il serait utile de pouvoir réaliser aussi un calcul *ab initio* du spectre Raman TO-mécanique à une composition donnée tenue pour représentative, e.g. 50 at.% Cd, à partir d'une supercellule de structure zincblende (pour laquelle a été conçue notre version du modèle de percolation relatif à $Zn_xCd_{1-x}Se$) de très grande taille (de façon à pouvoir prendre en compte toute la statistique du désordre chimique/positionnel) produite par substitution aléatoire Zn \leftrightarrow Cd. Pour ce système virtuel (inexistant en réalité du fait de la transition zincblende \leftrightarrow wurtzite pour des fractions de Cd au-delà de 30 at.%, mais modélisable en vue de calculs *ab initio*), notre modèle de percolation opérationnel à 1D prédit des intensités Raman comparables pour les deux sous-modes TO-mécaniques formant le doublet de percolation relatif à la liaison Zn-Se. Un test positif/négatif par voie *ab initio* à 3D suffirait à confirmer/infirmier la sensibilité de la liaison Zn-Se à son environnement premiers voisins.

Deux anomalies relatives à l'oscillateur Zn-Se en présence de Cd (mode haute fréquence du doublet de percolation relatif à Zn-Se) concernant, l'une, la très faible intensité Raman de sa composante mode TO mécanique, et, l'autre, la faiblesse de la bande spectrale LO-TO inversée qui lui est associée, indépendamment mises en évidence par absorption infrarouge par **Vodopyanov et al. (2004)** d'une part et par **Kozyrev (2014)** d'autre part, et également par diffusion Raman par nos soins dans cette étude, sont révélatrices d'une balance de force d'oscillateur au sein du doublet de Zn-Se favorable à la composante basse fréquence (vibration Zn-Se dans son propre environnement) au détriment de la composante haute fréquence (vibration Zn-Se en présence de Cd). Nous tenons cette balance défavorable à la

composante haute fréquence du doublet de percolation de type Zn-Se pour révélatrice d'une instabilité structurale associée à une tendance à la ségrégation des espèces de substitution Zn et Cd dans le cristal mixte de structure zincblende, annonçant la transition de phase zincblende \leftrightarrow wurtzite à ~ 30 at.% Cd.

Une version du modèle de percolation équipée d'un paramètre d'ordre ad hoc κ pour un cristal mixte de structure zincblende avec sensibilité de la liaison courte à son environnement premiers-voisins est élaborée afin d'estimer sur une base quantitative la déviation par rapport au cas idéal de la substitution Zn \leftrightarrow Cd aléatoire ($\kappa = 0$) dans nos cristaux mixtes Zn_xCd_{1-x}Se de structure zincblende. La valeur de κ déduite de l'intensité relative des deux sous-modes du doublet de percolation relatif à la liaison Zn-Se dans les spectres Raman TO-mécanique est voisine de 0.85 sur une échelle variante entre 0 et 1, correspondant à la substitution aléatoire et à la séparation de phase, respectivement. Cette version du modèle de percolation 'équipée-en- κ ' pour Zn_xCd_{1-x}Se généralise aux cristaux mixtes de structure zincblende la version récemment mise au point par l'équipe avec la même fin pour les cristaux mixtes de structure diamant (avec Ge_{1-x}Si_x comme système leader) – cf. **Pagès et al. (2013)**, **Torres et al. (2017)**. Une étude comparative 'modèle de percolation vs. calculs *ab initio*' à κ variable, de la même nature que celles menées au travers des deux travaux précités portant sur le cristal mixte Ge_{1-x}Si_x, serait certainement intéressante pour éprouver (à 3D) sur une base (3D) indépendante les prédictions du modèle de percolation (qui opère à 1D) concernant la dépendance en κ des spectres Raman TO-mécanique du cristal mixte Zn_xCd_{1-x}Se de structure zincblende à composition donnée.

Notre contribution dans ce chapitre illustre de quelle manière le modèle de percolation peut être utilisé en pratique pour répondre à cette question cruciale dès que l'on s'occupe de cristaux mixtes de connaître la nature de la substitution atomique, à savoir si celle-ci est aléatoire ou due, pour une raison donnée, à des effets de dispersion locale ou au contraire de ségrégation locale des substituants. Le modèle MREI est aveugle à l'environnement local des liaisons (par construction) si bien qu'il n'est tout simplement pas en mesure d'être utilisé à cette fin. Le modèle à 'agrégats' permet quant à lui d'aborder cette question, en principe, mais l'ambivalence 3D-1D dont il souffre fait qu'il n'est pas fiable en pratique (du moins, de notre point de vue) et produit *in fine* une information trompeuse de la substitution atomique comme discuté par l'équipe dans le cas de GaAsP (**Pagès et al., 2008**). Ainsi, le modèle phénoménologique de percolation reste seul en lice à l'heure actuelle pour formaliser l'aptitude intrinsèque des spectroscopies (optiques) vibrationnelles à sonder la nature de la substitution atomique dans un cristal mixte sur une base quantitative. Par ailleurs nous n'avons pas connaissance d'une technique autre que les spectroscopies optiques vibrationnelles qui soit

susceptible de produire le même niveau d'information en rapport avec la question posée. En ce sens le modèle de percolation permet de formaliser, une véritable spécificité des spectroscopies optiques vibrationnelles, et ouvre un champ d'étude prometteur.

Chapitre IV

Etude Raman du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ de structure wurtzite

IV.1 Introduction

Le remplacement des électrons par la lumière comme support d'information -conduisant au développement de la photonique à côté de l'électronique - est très prometteur pour le traitement de signal à grande vitesse dans les dispositifs optoélectroniques de nouvelle génération. Pour ce faire, il faut s'appuyer sur des excitations élémentaires susceptibles de se coupler fortement à la lumière, et donc accompagnées d'un champ électrique intrinsèque de type photon, donc (i) à caractère dipolaires (ii) de type transverse et (iii) définies à grande longueur d'onde ($q \sim 0$, en référence à la dispersion quasi-verticale " ω vs. q " de la lumière). Les plasmon-polaritons dus aux oscillations collectives du gaz d'électrons dans les métaux, où les fréquences plasmon sont grandes à modérées, sont bien adaptées au traitement des données dans les domaines spectraux du visible à l'infrarouge moyen (**Gramotnev et Bozhevolnyi, 2010**). Pour les applications dans la gamme spectrale de l'infrarouge lointain, il faut se tourner vers les phonon-polaritons (PP) qui résultent du couplage de photons avec des phonons transverses optiques dans des cristaux diélectriques polaires tels que les cristaux semi-conducteurs II-VI et III-V de structures zincblende (cubique) et wurtzite (hexagonale).

Pour les applications les PP de surface (caractérisés par $\epsilon_r < 0$) sont préférés à ceux se propageant en volume (pour lesquels $\epsilon_r > 0$) car seule une partie de l'énergie transportée par l'onde est véhiculée dans le matériau, ce qui limite les effets dissipatifs. Des études représentatives récentes de PP de surface concernent des effets plasmoniques dans l'infrarouge moyen au sein d'une feuille de graphène (**Brar et al., 2013**), une imagerie PP dans des films ultraminces de nitrure de bore hexagonal (h-BN, III-V) (**Shi et al., 2015**) et des hybrides plasmons/phonon-polariton à l'interface graphène / h-BN (**Brar et al., 2014**). De ce fait, le couplage PP en volume a souffert d'un manque d'intérêt une fois que ses caractéristiques fondamentales dans les composés purs ont été élucidées, ce qui remonte aux années 1970 (**Hon et Faust, 1973**). La caractérisation de base a été réalisée en appliquant l'absorption infrarouge et/ou la diffusion Raman à divers composés semi-conducteurs binaires de type zincblende-(cubique) et wurtzite (hexagonal) II-VI et III-V (correspondant aux principaux systèmes polaires pour l'électronique synthétisés avec une grande qualité/pureté à l'époque) et aussi à certains cristaux anisotropes pour l'optique comme LiNBO₃ (trigonal). L'étude a été prolongé plus récemment aux composés semi-conducteurs de nouvelle génération à base de N, en référence à une étude Raman récente de GaN (III-V, type wurtzite) par **Irmer et al. (2013)**.

L'intérêt pour les PPs de volume pourrait être renouvelé en rapport avec les cristaux mixtes. A priori, le désordre d'alliage devrait aggraver les effets dissipatifs et ainsi disqualifier définitivement le couplage PP en volume dans les cristaux mixtes pour de futurs développements en photonique. Cependant, les cristaux mixtes combinent plusieurs avantages pratiques qui pourraient compenser, au moins en partie, l'aggravation des effets dissipatifs. Nous avons à l'esprit la composition cristalline ajustable et aussi la dispersion naturellement grande des PPs de volume contrastant avec la quasi-absence de dispersion pour les modes des PPs de surface. Ces deux caractéristiques offrent une certaine flexibilité pour le réglage fin du couplage PP en vue d'applications photoniques ciblées. Cependant, une condition préalable aux applications est la bonne compréhension de la physique qui gouverne les modes PPs de volume au sein du cristal mixte. Cette question n'a retenu qu'une attention modérée jusqu'à présent, et reste donc posée.

En fait, les données théoriques et expérimentales concernant le couplage PP en volume dans les cristaux mixtes sont plutôt rares dans la littérature. Sur la base des équations de Maxwell, **Bao et Liang (2006)** ont calculé la dispersion ' ω vs. q ' de divers cristaux mixtes $A_{1-x}B_xC$ (II-VI et III-V) de structure zincblende. Côté expérimental, nous n'avons connaissance que des études infrarouges par réflectance totale atténuée (ATR) réalisées à l'aide de deux cristaux mixtes III-V de structures wurtzite (hexagonale) à base de AlN, à savoir $Al_{1-x}Ga_xN$ et $Al_{1-x}In_xN$, par **Ng et al. (2007)** et **Ooi et al. (2011)**, respectivement. Les deux cristaux mixtes sont caractérisés par un chevauchement important des bandes 'optiques (TO-LO)' de leurs composés parents. Cela correspond au comportement MREI limite dit à un mode dans lequel les phonons A-C et B-C forment un mode mixte unique qui attire toute la force d'oscillateur disponible. Les contributions pionnières ci-dessus ont été récemment complétées par nos propres études Raman de deux cristaux mixtes II-VI à base de ZnSe de structure zincblende (cubique), à savoir $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$, caractérisés par des bandes optiques bien séparées (cf. **Chapitre II** dans ce mémoire).

Sans surprise, le comportement à 1 mode des cristaux mixtes $Al_{1-x}Ga_xN$ et $Al_{1-x}In_xN$ de type wurtzite dans leur régime phonons aboutit à un comportement à 1-mode dans le régime PP. A noter que le mode PP unique apparent dans les spectres infrarouges obtenus par **Ng et al. (2007)** et **Ooi et al. (2011)** est tellement amorti que l'on ne peut pas distinguer entre vibrations le long (A_1 symétrie) de l'axe \vec{c} de la structure wurtzite et perpendiculaires (symétrie E_1) à celui-ci. Dans les cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et ZnS_xSe_{1-x} de structure zincblende de type $A_{1-x}B_xC$ à bandes optiques bien séparées, le mélange des liaisons produit des modes PP à caractère mixte (A-C, B-C) à fréquences intermédiaires entre les fréquences liaisons de

vibration caractéristiques des liaisons A-C et B-C (cf. **Chapitre II**). En ce qui concerne ces derniers systèmes, il faut retenir que jusqu'à présent, malgré nos efforts (en jouant à la fois sur les excitations laser et sur la composition de l'alliage), nous n'avons pu descendre le long de la dispersion caractéristique en forme de S des modes PP intermédiaires vers Γ au-delà de $\sim 40\%$ de la dispersion totale à partir du régime asymptotique TO mécanique loin de Γ . Ceci a néanmoins été suffisant pour accéder au régime de renforcement de type LO du mode $PP^{int.}$ qui suit l'extinction caractéristique du régime photon. En particulier, nous avons pu vérifier (cf. **Chapitre II**) via des règles de sélections soignées que le mode $PP^{int.}$ conserve sa symétrie phonon (TO) d'origine tout au long de sa dispersion en S, à la fois dans le régime d'effondrement-TO et dans celui de renforcement-LO, identique à tous égards à celle de son mode TO purement mécanique natif. Cela signifie que le désordre d'alliage (terme générique qui couvre à la fois le désordre chimique dû à la substitution atomique et aussi la distorsion du réseau résultant du contraste entre les propriétés physiques des liaisons ne constitue pas véritablement un problème en vue d'applications possibles basées sur les modes PP de volume (en référence à l'objection formulée en début d'introduction).

Dans ce travail nous effectuons une étude Raman pionnière du couplage PP en volume au sein d'un cristal mixte de structure wurtzite en utilisant $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ comme système représentatif. Comme ce cristal mixte est caractérisé par des bandes optiques de ses liaisons constituantes bien séparées, il est susceptible de présenter un mode $PP^{int.}$ distinct dans ses spectres Raman. Notre ambition principale est d'identifier les modes PP dans les symétries A_1 et E_1 correspondant à des vibrations le long de l'axe de grande symétrie \vec{c} de la structure wurtzite et perpendiculairement à celui-ci respectivement. Comme l'anisotropie structurale est naturellement génératrice de biréfringence, il est possible en principe de "jouer" avec l'indice de réfraction ordinaire (n_o) ou avec l'indice de réfraction extraordinaire (n_e) pour accéder aux modes PPs dans une symétrie donnée (A_1 ou E_1). Au total, le comportement PP est donc potentiellement quadruple dans le cas de ZnMgSe de structure wurtzite (deux indices de réfraction à mettre en regard de deux symétries de vibration).

Une condition préalable à l'étude des modes PPs est de parvenir à décrire les modes TO natifs à caractère purement mécanique de ZnMgSe dans la structure wurtzite. C'est l'occasion d'élaborer une version du schéma de percolation pour un cristal mixte anisotrope -en l'occurrence de structure wurtzite (symétrie hexagonale) - à côté des versions déjà établies pour les cristaux mixtes isotrope de structure zincblende et diamant (symétrie cubique). Cela est intéressant en soi. Fondamentalement, nous nous attendons à ce que le schéma de percolation

triplement dégénéré dans le cas de la structure zincblende/diamant soit dupliqué dans chacune des symétries phonons A_1 et E_1 . Indépendamment de son anisotropie structurale, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ est encore intéressant vis-à-vis du schéma de percolation en cela qu'il présente un contraste inhabituel entre les propriétés physiques de ses liaisons chimiques. En effet, la liaison formée à partir du petit substituant, à savoir Mg-Se, est l'espèce longue et non la courte. Ainsi la contrainte locale qui conditionne pour une large part la forme générale du doublet de percolation d'une liaison donnée, est inversée par rapport au cas général. C'est la première fois que mon équipe d'accueil se trouve confrontée à une telle situation. Rappelons qu'en raison de la petite taille de l'atome de substitution Mg, la liaison Mg-Se est celle qui, majoritairement, accommode à l'échelle locale le contraste entre les propriétés physiques (longueur, rigidité) des liaisons constitutives du cristal mixte. C'est donc cette liaison qui est la plus susceptible de présenter un comportement bimodal de percolation dans les spectres Raman. En raison de l'inversion de la contrainte locale, nous anticipons une distorsion dramatique du doublet de percolation de Mg-Se par rapport au format habituellement rencontré dans la littérature, possiblement même différente selon la symétrie de vibration (A_1 ou E_1).

L'étude expérimentale des modes PP par diffusion Raman en-avant est soutenue par la modélisation de la section efficace Raman correspondante dans le cadre de l'approche diélectrique linéaire. En outre, des calculs phonons *ab initio* relatifs à des motifs d'impureté prototypes de type percolation sont effectués dans les symétries A_1 et E_1 pour déterminer les fréquences limites ($x \sim 0$ et 1) des différentes branches TO purement mécaniques correspondants dont procèdent les mode PPs. Par ailleurs, des mesures d'ellipsométrie sont réalisées en réflexion (conventionnel) et en transmission (inhabituel) afin de déterminer les dispersions des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire à travers le domaine du visible, en préalable à la modélisation des formes de raies Raman PP multi-oscillateurs A_1 et E_1 dans leur dépendance à la fois à l'angle de diffusion et à l'excitation laser utilisée. Des mesures complémentaires de photoluminescence sont effectuées à température ambiante (dans les mêmes conditions que les mesures Raman) afin d'explorer la présence éventuelle de niveaux électroniques parasites créés par des défauts structuraux susceptibles d'être excités de manière résonnante par les raies laser utilisées (bleu, vert, rouge, proche-infrarouge). Dans la géométrie de rétrodiffusion standard, qui accède sélectivement aux modes LO et TO-purement mécanique, l'utilisation d'une excitation (quasi) résonnante ne fait que renforcer fortement les signaux Raman dus aux modes LO polaires et à leurs harmoniques (2LO, 3LO) /combinaisons (TA-LA, LA-LO). Aucune distorsion significative du signal Raman n'est attendue, ni en termes de fréquence, ni en termes de forme de raie. Il n'en va vraisemblablement pas de même pour les modes PP Raman détectés

par diffusion Raman en avant. En effet, des niveaux électroniques parasites dans la bande optique interdite seraient susceptibles de modifier la fonction diélectrique du cristal au voisinage des énergies correspondantes, avec impact concomitant sur la dispersion de l'indice de réfraction du cristal. Comme ce dernier gouverne étroitement la diffusion Raman par les modes PP, nous anticipons de fortes variations possibles dans les formes de raies Raman d'un mode PP donné selon que l'excitation laser utilisée pour le révéler est résonnante, ou non, de résonance avec un niveau électronique induit par un défaut structurel.

Le chapitre IV est organisé comme suit.

Dans la **Section IV.2** nous décrivons les méthodes expérimentales (croissance et orientation de l'échantillon, configurations Raman en-arrière et en-avant, dispositifs de photoluminescence et d'ellipsométrie spectroscopique) et théoriques (calculs *ab initio*). Dans la **Section IV.3**, nous élaborons une version à trois modes [$1 \times (\text{Zn-Se})$, $2 \times (\text{Mg-Se})$] du schéma de percolation pour la description de base des modes TO purement mécaniques se propageant en volume au sein du cristal mixte ZnMgSe de structure wurtzite, en préalable à l'étude du régime PP. Les fréquences de vibration dans les limites dilués ($x \sim 0$ et 1) susceptibles de gouverner les modes de symétries A_1 et E_1 sont obtenues en utilisant des motifs d'impuretés orientés le long de l'axe \vec{c} de la structure wurtzite et perpendiculairement à celui-ci (lorsque les motifs en question correspondent à des complexes d'impuretés). Diverses variantes du schéma de percolation sont envisagées pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ selon que l'anomalie de contrainte locale résultant du contraste inhabituel entre les propriétés physiques des liaisons constitutives (Zn-Se et Mg-Se -cf. ci-avant) conduit finalement à l'établissement d'un couplage entre les deux oscillateurs (TO-PM) du doublet de percolation Mg-Se, ou non. Dans la **section IV.4**, l'attention se porte sur les modes PPs. Les spectres Raman en-avant des modes PP du cristal mixte $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ obtenus dans les symétries A_1 et E_1 , en jouant soit avec l'indice de réfraction ordinaire soit avec l'indice de réfraction extraordinaire, sont discutés en fonction de l'angle de diffusion, de l'excitation laser ainsi que de la polarisation du faisceau laser. La discussion repose sur une modélisation soignée des formes de raies Raman des PP réalisée dans le cadre de l'approche de la réponse diélectrique linéaire, en s'appuyant sur des mesures de la dispersion des indices de réfraction (ordinaire, extraordinaire) du cristal réalisé à la fois en réflexion (configuration classique) et en transmission (configuration inhabituelle). Enfin des mesures de photoluminescence réalisés à la température ambiante pour retrouver les conditions d'acquisitions des spectres Raman permettent d'apprécier la présence éventuelle de niveaux électroniques parasites profonds introduits dans la bande interdite de notre cristal par de

possibles défauts structurels, qui seraient susceptibles de distordre les formes de raies Raman phonon-polaritons. Les conclusions sont résumées dans la **Section IV.5**.

IV.2 Echantillon, expériences, calculs *ab initio*

IV.2.1 Échantillon

L'échantillon de ZnMgSe qu'il nous a été donné d'étudier dans ce mémoire a été élaboré en conditions d'équilibre thermodynamique par fusion de ses constituants élémentaires sous la forme d'un monocristal de grande taille (cylindre, diamètre de ~ 8 mm, hauteur de 5 mm) en utilisant la méthode Bridgman sous pression par de l'équipe de **F. Firszt** (Institute of Physics, Université de Toruń, Pologne). La structure wurtzite du monocristal en question a été vérifiée par nos soins via des mesures de diffraction des rayons X réalisées sur la ligne PSICHÉ (Pression Structure Imagerie par Contraste à Haute Énergie) du synchrotron SOLEIL en collaboration avec Alain Polian (Institut de Minéralogie de la Physique des Matériaux et de la Cosmochimie, Université PM Curie, Paris) et Jean-Paul Itié (synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette) en utilisant la radiation de longueur d'onde 0.3738 \AA (qui offre un compromis optimal en termes de richesse du diagramme de diffraction et de sensibilité

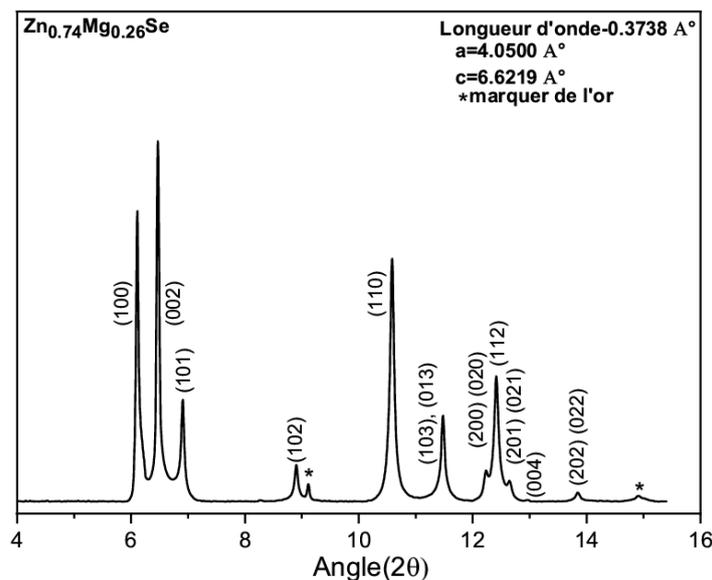


Figure 4-1 : Diffractogramme de rayons X du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ préparé sous forme de poudre obtenue à pression ambiante avec la radiation 0.3738 \AA sur la ligne PSYCHE du synchrotron SOLEIL. Les astérisques indiquent des pics de diffraction parasites sont relatifs au marqueur de pression (or) disposé au voisinage de l'échantillon en vue de mesures sous pressions.

du détecteur) sur une poudre finement broyée à partir d'un fragment du monocristal. Le diagramme de diffraction obtenu est montré dans la **Figure 4-1**. Les plans de la structure wurtzite correspondants à chaque pic de diffraction sont identifiés.

Les constantes de réseau a et c extraites du diffractogramme de rayons X sont 4.0500 Å et 6.6219 Å, respectivement. Elles sont bien dans le rapport nominal de $\sqrt{(8/3)}$ attendu pour la structure wurtzite. La fraction de Mg correspondante est 0.265 ± 0.005 pour notre échantillon $Zn_{1-x}Mg_xSe$. Cette estimation est déduite de la **Figure 4-2** établie par **Firszt et al. (1996)** sur la base de la correspondance qu'il établit entre les valeurs des constantes de réseau a et c des cristaux mixtes $Zn_{1-x}Mg_xSe$ élaborés dans son équipe, obtenues par diffraction des rayons X et des estimations de composition réalisées par analyse de microsonde électronique, par analyse chimique et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Remarquablement, les variations $a(x)$ et $c(x)$ reportées dans cette figure correspondent à des lois linéaires (de type Vegard).

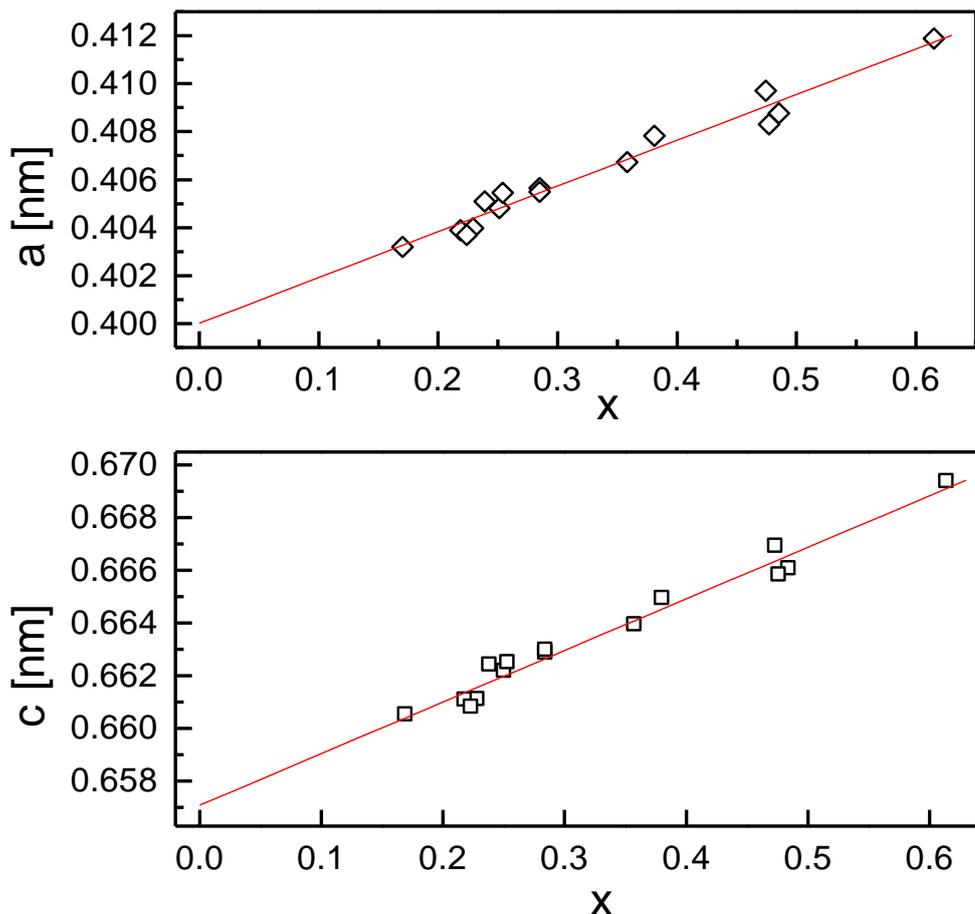


Figure 4-2 : Evolution des paramètres a et c du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ de structure wurtzite en fonction de la composition x établies par **Firszt et al. (1996)** en confrontant mesures de diffraction de rayon X et diverses mesures directes des fractions atomiques (cf. détails dans le texte).

Avant d'effectuer les mesures Raman, l'échantillon a été orienté par **Alain Maillard** (Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, Université de Lorraine, Metz) de façon à présenter au moins une paire de faces cristallines parallèles (à $\pm 1^\circ$ près) contenant l'axe \vec{c} du cristal (à $\pm 5^\circ$ près). Un microscope polarisant a été utilisé pour identifier une paire de plans parallèles, contenant l'axe \vec{c} , qui conduisent à l'observation de franges hyperboliques et une paire de plans perpendiculaires aux premiers caractérisés par des franges circulaires. L'étape suivante consiste à découper l'échantillon sous la forme d'un parallélépipède formé à partir des faces ainsi identifiées, polies mécaniquement jusqu'à obtenir la qualité optique. Parmi les trois paires de faces cristallines formant le parallélépipède, la plus pertinente (contenant l'axe \vec{c}) a été finalement identifiée à partir de sa figure d'interférence caractéristique créée en conoscopie, correspondant idéalement à des franges hyperboliques. Les autres paires de faces cristallines, perpendiculaires à l'axe \vec{c} , donnent des franges circulaires en conoscopie.

IV.2.2 Diffusion Raman

Selon la géométrie de diffusion Raman utilisée, la valeur du nombre d'onde q peut être ajustée de manière à sonder aussi bien les modes PP dans leur régime de fort couplage que leurs modes TO-PM natifs dans le régime q_∞ . La valeur de q accessible expérimentalement est fixée par la règle de conservation du vecteur d'onde $\vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{q}$ qui régit la diffusion Raman, où \vec{k}_i et \vec{k}_s se rapportent au rayon laser incident (visible) et à la lumière diffusée, respectivement, tous deux définis à l'intérieur du cristal, y formant un angle θ correspondant à l'angle de diffusion. Cela aboutit finalement à la correspondance explicite ' q vs. θ ' déjà donnée :

$$(4.1) \quad q = c^{-1} \cdot \{n^2(\omega_i, x)\omega_i^2 + n^2(\omega_s, x)\omega_s^2 - 2n(\omega_i, x)n(\omega_s, x)\omega_i\omega_s \cos\theta\}^{\frac{1}{2}},$$

dans laquelle ω_i et ω_s sont les fréquences des lumières incidente et diffusée, respectivement, et $n(\omega_i, x)$ et $n(\omega_s, x)$ les indices de réfraction du cristal $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ correspondants. Dans la géométrie de diffusion traditionnelle vers l'arrière \vec{k}_i et \vec{k}_s sont (quasi-) antiparallèles ($\theta \sim 180^\circ$), si bien que q est maximum, et tombe, en fait, dans le régime q_∞ . L'accès au régime PP nécessite de très petits angles θ correspondant à q minimum. Pour cela, une géométrie de diffusion en avant, non standard, dans laquelle \vec{k}_i et \vec{k}_s sont (quasi-) parallèles ($\theta \sim 0^\circ$) est requise. Généralement, un petit angle θ de l'ordre de $3-4^\circ$ suffit pour tomber dans le régime q_∞ asymptotique (cf. **chapitre I**), ce qui signifie qu'un accès au régime PP nécessite des angles θ encore plus faibles. Pour une raie d'excitation laser donnée, la valeur minimale de q est obtenue

pour $\theta=0^\circ$, correspondant à $q_{min} = |n(\omega_i, x) \times \omega_i - n(\omega_s, x) \times \omega_s|$. Dans les matériaux avec de grands gap optiques, tels que ZnSe (2,7 eV), MgSe (3,6 eV) et les cristaux mixtes qui en découlent (**Jobst et al., 1996**) transparents aux radiations visibles et donc bien adaptés à des mesures Raman en-avant, en principe, l'indice de réfraction est une fonction décroissante de la fréquence dans la gamme spectrale du visible, de sorte que q_{min} reste fini. En effet, la différence de fréquence $|\omega_i - \omega_s|$ se trouve augmentée par la différence des indices de réfraction $|n(\omega_i, x) - n(\omega_s, x)|$, et ce quel que soit le processus de diffusion Raman considéré, i.e., de type Stokes ou anti-Stokes. La valeur q_{min} , la plus faible pour un cristal mixte donné, est obtenue en minimisant la dispersion locale de l'indice de réfraction autour de l'excitation laser utilisée. En pratique cela est réalisé en sélectionnant le processus Stokes $\omega_s = \omega_i - \omega$, où ω est la fréquence du mode de vibration considéré plutôt que le processus anti-Stokes ($\omega_s = \omega_i + \omega$), et en utilisant l'excitation laser la moins énergétique à notre disposition, à savoir la radiation à 785.0 nm émise par une diode laser infrarouge ou la radiation à 632.8 nm d'un laser HeNe dans le cas présent, au lieu des radiations à 514.5 nm et 488.0 nm délivrées par un laser Ar⁺. Dans tous les cas, la densité de puissance au point d'impact du laser est faible ($\sim 4 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ en diffusion en avant et $\sim 1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ en rétrodiffusion), correspondant à l'absence d'effet d'échauffement à la surface de l'échantillon.

À incidence (quasi-) normale sur la face cristalline d'un cristal de type wurtzite qui contient l'axe \vec{c} , seuls les modes TO sont observables, tandis que les modes LO sont interdits. Les modes TO peuvent être étudiés soit dans leur régime TO-PM soit dans leur régime phonon-polariton PP, selon que l'expérience Raman est réalisée dans la géométrie de rétrodiffusion standard ou par diffusion en-avant, respectivement. Dans chaque géométrie, il est possible d'accéder sélectivement aux symétries A_1 et E_1 selon l'angle α utilisé entre la polarisation du faisceau laser incident et l'axe \vec{c} du cristal pris comme référence arbitraire ($\alpha = 0^\circ$ correspond à $\vec{e}_i \parallel \vec{c}$ alors que $\alpha = 90^\circ$ signifie $\vec{e}_i \perp \vec{c}$) et selon que les polarisations du faisceau laser incident et de la lumière diffusée sont parallèles (\parallel) ou croisées (\perp). La dépendance en fonction de α des intensités Raman des modes TO de symétries A_1 et E_1 est rappelée dans la **Figure 4-3**.

Dans cette figure, les tracés ont été réalisés en calculant pour une géométrie de diffusion donnée $\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_s)\vec{k}_s$ (dans la notation de Porto) les termes $\left| \vec{e}_i \vec{R}_j \vec{e}_s \right|^2$ qui régissent l'efficacité du processus de diffusion Raman par une vibration de réseau correspondant à un déplacement d'atome le long de la direction \vec{j} d'une base cristallographique liée à la surface de l'échantillon étudié. Dans les géométries de diffusion en-arrière et en-avant utilisés dans ce

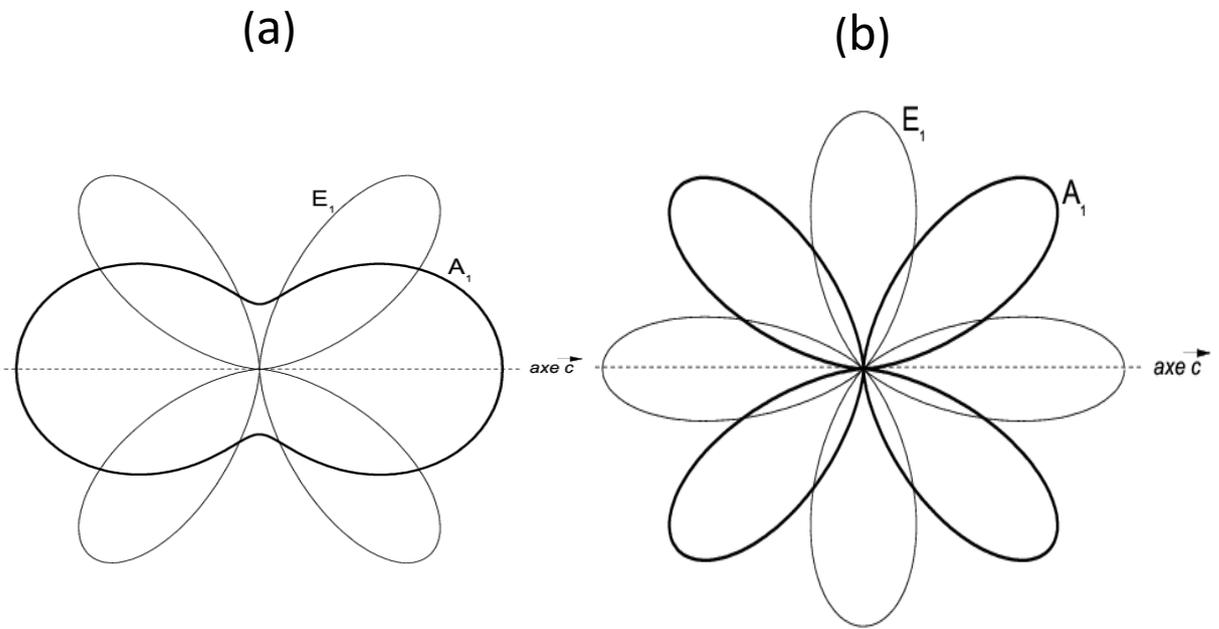


Figure 4-3 : Règles de section Raman relatives aux modes A_1 -TO (traits épais) et E_1 -TO (traits fins) pour des mesures réalisées en rétrodiffusions sur une face cristalline de structure wurtzite contenant l'axe \vec{c} (marqué sur la figure). En (a) la configuration parallèle et en (b) la configuration perpendiculaire. La combinaison des paramètres tenseurs Raman retenus pour les tracés relatifs à la configuration A_1 -TO (II) correspond à $b = \frac{1}{2}a$, et pour la configuration E_1 -TO, le seul et unique paramètre variable noté c est égal à 1.

travail, les vecteurs d'onde du faisceau laser incident (\vec{k}_i) et de la lumière diffusée (\vec{k}_s) sont tous deux (quasi-) perpendiculaires à la surface de l'échantillon contenant l'axe \vec{c} du cristal. Cela signifie que le vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s$ de la vibration de réseau révélée est perpendiculaire à la fois à l'axe \vec{c} du cristal et à la surface de l'échantillon. Dans ce cas, un tenseur Raman \vec{R}_j donné sera relatif soit à un mode TO, soit à un mode LO selon que l'axe \vec{j} est parallèle ou perpendiculaire à la surface de l'échantillon. On peut encore faire la distinction entre les modes TO de symétries A_1 et E_1 selon que l'axe \vec{j} pris à la surface de l'échantillon est parallèle ou perpendiculaire à l'axe \vec{c} du cristal, respectivement. Pour le calcul des termes d'efficacité Raman impliquant \vec{R}_j nous utilisons les tenseurs Raman de type A_1 et E_1 relatifs à la structure wurtzite tels qu'ils sont habituellement exprimés dans la base $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. Cette base est bien adaptée à notre étude puisque l'axe \vec{z} coïncide avec l'axe \vec{c} . Notez que le tenseur Raman de type A_1 est formé à partir de deux paramètres distincts (habituellement notés a et b) alors que les deux tenseurs Raman de type E_1 sont composés du même paramètre unique (noté c ci-après). La double paramétrisation dans le cas A_1 introduit une certaine ambiguïté quant à la forme générale de la dépendance α de l'efficacité Raman due au mode TO de symétrie A_1 en polarisations croisées du faisceau laser incident et de la lumière diffusée, qui prend la forme générique $(b - a)^2 \cos^4 \alpha + 2a(b - a) \cos^2 \alpha + a^2$. En fonction des valeurs de a et b utilisées, on peut obtenir des dépendances en α , largement différentes correspondant soit à des ellipsoïdes

orientés le long de l'axe \vec{c} , ou perpendiculairement à celui-ci avec rétrécissement au centre, donnant lieu à un motif à quatre pétales orientés selon l'axe \vec{c} et sa perpendiculaire, ou non (cf. **Figure 1-25** du chap. I). Dans la **Figure 4-3-a**, la combinaison (a, b) retenue par le tracé correspondant à $b = \frac{a}{2}$. En polarisation croisée ($\vec{e}_i \perp \vec{e}_s$), les motifs relatifs aux modes E_1 et A_1 montrés en **Figure 4-3-b** sont à quatre pétales selon l'axe \vec{c} (dépendance en $\cos^4 \alpha$) et incliné de 45° par rapport à celui-ci (dépendance en $\sin^4 \alpha$), indépendamment des paramètres (a, b) .

Incidentement en rétrodiffusion et diffusion en-avant sur une face contenant l'axe \vec{c} les modes LO sont théoriquement interdits. Cependant, ils apparaissent clair et fort dans les spectres Raman en-avant ($\theta \sim 0^\circ$), du fait de réflexions multiples du faisceau laser entre les faces supérieure et inférieure parallèles du monocristal transparent aux radiations visibles. L'information est utile puisque les fréquences LO conditionnent pour une large part la dispersion des modes PPs.

IV.2.3 Ellipsométrie spectroscopique et de photoluminescence

Des mesures optiques supplémentaires dans la gamme spectrale du visible, où opère la diffusion Raman, sont nécessaires pour compléter l'analyse des modes Raman PP. En effet, un préalable à la modélisation des spectres Raman des modes PP est la mesure de la dispersion de l'indice de réfraction autour des raies laser visibles utilisées. La dispersion de l'indice de réfraction effectif (\bar{n}) du cristal $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ moyenné sur les indices de réfraction ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e) a été obtenue par **A. EnNaciri** (plateforme d'ellipsométrie du LCP-A2MC) au moyen de mesures d'ellipsométrie spectroscopique effectuées en réflexion avec une incidence proche de l'angle de Brewster sur une face cristalline de grande dimension ($\sim 1 \text{ cm}^2$) non orientée. Aucun signe d'anisotropie n'a été détecté. Ceci ne peut être expliqué que si, fortuitement, l'axe \vec{c} se trouve perpendiculaire à la face cristalline étudiée, ce qui est extrêmement improbable, ou si la biréfringence de notre cristal reste en dessous de la limite de détection de l'ellipsomètre utilisée. Pour lever l'incertitude, d'autres mesures ont été réalisées par ellipsométrie spectrométrique par **L. Broch** et **Y. Battie** (plateforme d'ellipsométrie du LCP-A2MC) en mettant en œuvre un mode d'acquisition inhabituel opérant en transmission, susceptible de renseigner sur l'ensemble des propriétés optiques d'un cristal anisotrope, i.e. non seulement sur la biréfringence linéaire mais aussi sur le dichroïsme linéaire, tous deux d'un intérêt central en prévision de l'étude Raman en-avant. Pour ces mesures ellipsométriques

réalisées en transmission, le faisceau de lumière incident a été focalisé à incidence (quasi-) normale sur la face de petite dimension ($\sim 1 \text{ mm}^2$) contenant l'axe \vec{c} du fragment de cristal orienté (par **A. Maillard**, LMOPS) utilisé pour nos mesures Raman. Les données ellipsométriques de « transmission » ont été enregistrées dans toute la gamme spectrale du visible, où opère la diffusion de Raman, en faisant tourner régulièrement l'échantillon autour de la direction du faisceau lumineux incident (\vec{k}_i) avec un pas angulaire constant de 10° , et en enregistrant pour chaque position d'échantillon l'ensemble des paramètres constituant la matrice de Müller (\tilde{M}_{ij} , 4x4) qui contient toutes les propriétés optiques d'un cristal anisotrope. La matrice de Müller expérimentale ainsi obtenue est symétrique, ce qui atteste que la révolution de l'échantillon a bien été réalisée en maintenant $k_i \perp \vec{c}$ sur 360° comme idéalement requis. Les deux séries de mesures ellipsométriques réalisées en mode réflexion (classique) et en mode transmission (inhabituel) sont cruciales pour la discussion de nos spectres Raman des modes PPs. Les mesures en réflexion sont utiles pour mesurer la dispersion de l'indice de réfraction effectif (\bar{n}) dans la gamme spectrale du visible, où opère la diffusion Raman. Avec des mesures en transmission, l'ambition première était de mettre en évidence expérimentalement l'anisotropie optique présumée du cristal étudié susceptible de donner lieu à une biréfringence et à un dichroïsme linéaire dans la gamme spectrale du visible. À noter que pour chaque série de mesures, la résolution de l'indice de réfraction est de $5 \cdot 10^{-3}$. Cela signifie qu'une variation plus faible de l'indice de réfraction (ou du coefficient d'absorption), due par exemple à des niveaux électroniques parasites introduits dans la bande optique interdite par des défauts cristallins ou des impuretés, ne peut être détectée expérimentalement par ellipsométrie spectroscopique. Pourtant de tels défauts seraient susceptibles d'avoir de gros effets sur les spectres Raman en-avant si la raie laser utilisée se trouvait être (quasi-) résonnante avec les niveaux électroniques parasites en question.

Précisément, la spectroscopie de photoluminescence est potentiellement sensible à tout niveau électronique parasite introduit dans la bande interdite d'un cristal semiconducteur. Des spectres de photoluminescence ont été enregistrés par **S. Dalmasso** (LCP-A2MC) avec le monocristal orienté de $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ utilisé pour nos mesures Raman. Les mesures de photoluminescence ont été réalisées à température ambiante pour rencontrer les mêmes conditions expérimentales qu'avec les mesures Raman. L'échantillon a été excité bien au-delà de sa bande interdite en utilisant la raie laser ultraviolet à 325 nm d'un laser He-Cd.

IV.2.4 Calculs *ab initio*

Les modes Raman TO à caractère purement mécaniques (PM-TO) du cristal mixte ZnMgSe ont été discutés sur la base de calculs *ab initio* de la densité d'états de phonon projetée au centre de la zone de Brillouin (BZC-TO-DOS) réalisés par **A. Postnikov** (LCP-A2MC). Rappelons que dans la version utilisée du code SIESTA le couplage avec le champ électrique macroscopique n'est pas pris en compte si bien qu'en première approximation la (BZC-TO-DOS) est relative aux modes TO purement mécaniques tels qu'ils peuvent être observés dans une expérience de diffusion Raman conventionnelle faite en rétrodiffusion. En revanche les calculs *ab initio* ne sont pas directement utiles à l'études des modes polaires, que ce soit en symétrie longitudinale (modes LO) ou transversale (modes PP).

Les calculs en question ont été appliqués à des motifs d'impureté prototypes de type percolation dans les limites diluées en Mg et Zn (pour avoir une lecture claire des valeurs propres correspondants) en utilisant de grandes supercellules ZnMgSe (64 atomes) de structure wurtzite. Les motifs d'impuretés prototypes en question correspondent à une impureté isolée et à deux impuretés voisines formant une chaîne courte de deux liaisons minoritaires connectées. La chaîne est orientée le long de l'axe \vec{c} ou perpendiculairement à celui-ci selon que l'on s'intéresse aux symétries de vibration A_1 et E_1 , respectivement. En raison de la taille relativement grande des supercellules, chaque motif d'impureté est bien séparé du motif correspondant dans la supercellule suivante et peut donc véritablement être considéré comme 'isolé' au sein d'une matrice infinie.

Techniquement, les calculs *ab initio* ont été menés selon l'approche des phonons gelés (**Soler et al., 2002**). La configuration de calcul est similaire à celle précédemment utilisée pour le système (Be, Zn)Se (**Postnikov et al., 2005**) ainsi bien pour ce qui concerne la construction des pseudo potentiels normés que le choix des fonctions de base. Plus précisément les pseudo-potentiels de **Troullier et Martins (1991)** ont été construits par atome sur la base des orbitales suivantes (le rayon de coupure est indiqué en unité de Bohr entre parenthèses) : {Zn} $4s^2(2.28)4p^0(2.28)3d^{10}(1.09)4f^0(1.50)$; {Se} $4s^2(1.90)4p^4(2.00)3d^{10}(1.20)4f^0(1.50)$; {Mg} $3s^2(1.70)3p^4(1.70)3d^0(1.70)4f^0(1.70)$. Les fonctions de base utilisées sont de la qualité "double zêta avec orbitales de polarisation". Le paramètre "de cut-off" utilisé dans le code SIESTA pour contrôler le confinement des fonctions de base, est fixé à 0.01 Ry correspondant à une extension de la fonction de base à 3.36 Å pour Zn, à 3.12 Å pour Se, et à 2.90 Å pour Mg. Le terme d'échange-corrélation a été traité dans l'approximation de la densité

locale (LDA). L'échantillonnage en k (pour l'intégration sur la ZB) a été ajusté de façon à produire une précision suffisante dans le calcul des forces. Pour chaque supercellule, le calcul des phonons gelés a été précédé par une relaxation totale (des paramètres de réseau et des distances interatomiques).

IV.3 Modes TO purement mécaniques

IV.3.1 Discussion qualitative : $Zn_{1-x}Be_xSe$ vs. $Zn_{1-x}Mg_xSe$

A priori on pourrait s'attendre à ce que le schéma de percolation relatif au cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ soit de même nature mais transposé à la structure wurtzite que celui établi pour le cristal mixte $Zn_{1-x}Be_xSe$ de structure zincblende. En effet, ces deux cristaux mixtes sont tous deux à base de ZnSe et mettent en jeu des substituants cations de type IIA (Be, Mg). Dans les deux cas, seule la liaison IIA-Se, qui implique le substituant à plus faible rayon de covalence est susceptible de présenter un doublet de percolation bien résolu dans les spectres Raman comme déjà vu. Par ailleurs, les modes TO-PM des composés BeSe (de structure zincblende, cf. *Figure 1-5* de ce mémoire) et MgSe (de structure wurtzite, cf. *Figure 1-8* de ce mémoire) présentent une dispersion négligeable entre le centre et le bord de la zone de Brillouin, comme les modes TO-PM du composé ZnSe de structures de zincblende et wurtzite [cf. *Figure 1* de **Wang et al. (2014)**]. Nous pouvons en déduire que dans les deux cristaux mixtes la forme du doublet de percolation relatif à la liaison IIA-Se est principalement gouverné par la contrainte locale résultant du contraste entre les propriétés physiques des liaisons.

Cependant, la version du schéma de percolation relative à $Zn_{1-x}Be_xSe$ ne peut pas être transposée telle quelle à $Zn_{1-x}Mg_xSe$, même en omettant le changement de structure cristalline de zincblende à wurtzite. Cela tient à ce que le contraste entre les propriétés physiques des liaisons est différent par nature entre les deux systèmes. Ainsi la liaison Be-Se formée à partir d'un cation IIA (Be) caractérisé par un faible rayon covalence conduit à une longueur de liaison bien plus faible que celle de la liaison Zn-Se formée à partir d'un cation IIB (Zn) à grand rayon de covalence. Ainsi la différence entre les longueurs des liaisons Zn-Se et Be-Se atteint environ 9% (en référence à Zn-Se). En outre, **Vérié (1988)** a montré que la liaison à base de Be est fortement covalente, avec un degré de covalence similaire à celui de la plupart des composés III-V. En revanche, les chalcogénures de Zn sont bien connus pour présenter une forte ionicité, comme la plupart des composés II-VI. Si nous nous référons à l'échelle de Harrison (α_c^3 -)

utilisée par **Vérié (1998)**, le contraste de covalence entre les liaisons Be-Se et Zn-Se atteint environ 40% (en référence à Zn-Se), avec impact concomitant sur la rigidité de la liaison, celle-ci étant importante pour Be-Se et relativement faible pour Zn-Se. En résumé, le cristal mixte $Zn_{1-x}Be_xSe$ montre un contraste particulièrement prononcé entre les propriétés physiques de ses liaisons chimiques, si bien que le comportement de percolation est en quelque sorte exacerbé dans ce système. Bien que cela soit contre-intuitif, dans le cas de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ la liaison IIA-Se est la liaison longue (de $\sim 4\%$ en référence à Zn-Se). En outre le degré de covalence de la liaison Mg-Se est plus faible que celui de la liaison Zn-Se et non pas plus élevé comme c'était le cas avec la liaison Be-Se. La réduction de covalence atteint 23% lorsque Zn est remplacé par Mg (en se référant à Zn-Se et en utilisant l'échelle d'iconicité de Harrison α_c^3 (cf. **Vérié, 1998**). En bref, la liaison IIA-Se est longue/molle dans $Zn_{1-x}Mg_xSe$ et non courte/rigide comme dans $Zn_{1-x}Be_xSe$. La contrainte locale due au contraste de longueur de liaison est donc opposée dans les deux systèmes. Par conséquent, nous anticipons une distorsion dramatique du schéma de percolation en passant de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ à $Zn_{1-x}Be_xSe$. Bien que la liaison Mg-Se soit plus molle que la liaison Zn-Se elle vibre à une fréquence légèrement plus élevée en raison de sa masse réduite plus faible (à peu près de moitié). Par conséquent, le doublet de percolation partiellement associé à la liaison Mg-Se formée à partir du substituant à plus faible rayon de covalence (Mg-Se) doit apparaître à haute fréquence, comme c'est le cas pour la liaison Be-Se dans $Zn_{1-x}Be_xSe$. Cependant les formes attendues pour les deux doublets de percolation IIA-Se sont différents. Une liaison d'impureté Zn-Se (Mg-Se) courte (longue) immergée dans le milieu hôte MgSe (ZnSe) correspondant à une grande (petite) longueur de liaison subit localement une contrainte de tension (compression). Cela donne lieu à un mode d'impureté MgSe:Zn (ZnSe: Mg) situé à plus basse (haute) fréquence que le mode parent. Ainsi, dans $Zn_{1-x}Mg_xSe$, les branches TO-PM relatives aux liaisons Zn-Se et IIA-Se devraient avoir une pente négative dans le diagramme " ω vs. x ", et non pas une pente positive comme c'est le cas pour $Zn_{1-x}Be_xSe$.

Considérons maintenant la structure fine du doublet de percolation IIA-Se. La relaxation par le réseau de la contrainte locale due aux atomes d'impureté IIA immergés dans ZnSe est plus efficace autour d'une impureté IIA isolée qu'autour de deux impuretés IIA appariées, en raison de la réduction de symétrie du motif d'impureté dans ce dernier cas. De ce fait on peut s'attendre à ce que les liaisons IIA-Se connectées du duo-IIA soient plus longues que les liaisons IIA-Se isolées. Il s'ensuit que le mode TO-PM dû aux liaisons d'impureté IIA-Se vibrant dans leur propre environnement, c'est-à-dire connectées doit être localisée à plus basse fréquence que celui relatif aux mêmes liaisons IIA-Se mais isolés, et donc vibrant dans l'environnement étranger de type ZnSe. L'ordre des sous-branches IIA-Se de type percolation

est donc vraisemblablement le même pour $Zn_{1-x}Mg_xSe$ et $Zn_{1-x}Be_xSe$ dans la limite diluée IIA ($x \sim 0$). Cependant la situation change du côté parent IIA-Se ($x \sim 1$). Considérons par exemple le cas limite d'une impureté de Zn isolée dans MgSe. Dans ce cas les liaisons d'impureté Zn-Se, courtes, créent localement une contrainte de tension, de sorte que les liaisons Mg-Se situées à proximité de Zn doivent vibrer à plus basse fréquence que les liaisons Mg-Se éloignés de Zn vibrant dans leur propre environnement. Avec ceci, l'ordre des deux sous-branches TO-PM de percolation de type IIA-Se se trouve inversé à $x \sim 1$ par rapport à $x \sim 0$, alors qu'il reste le même dans le cas de $Zn_{1-x}Be_xSe$ (cf. **Chapitre I**).

Une complication supplémentaire survient en raison de l'abaissement de la symétrie cristalline lors du passage de la structure zincblende ($ZnBeSe$) à la structure wurtzite ($ZnMgSe$). Dans la structure wurtzite, la triple dégénérescence d'un mode TO est levée et il faut distinguer entre les déplacements atomiques le long de l'axe \vec{c} et perpendiculaires à celui-ci correspondant aux symétries de vibration A_1 et E_1 , respectivement. Comme la longueur de la liaison est plus grande le long de l'axe \vec{c} que perpendiculairement à celui-ci, les modes E_1 sont attendus à plus haute fréquence que les modes A_1 .

En résumé, des considérations simples liées à la contrainte locale laissent prévoir un schéma de percolation à 3 modes PM-TO [$1 \times (Zn-Se)$, $2 \times (Mg-Se)$] dans l'ordre croissant des fréquences pour $Zn_{1-x}Mg_xSe$ de structure wurtzite. Le schéma doit être dupliqué dans les symétries A_1 et E_1 , avec un positionnement global à plus haute fréquence pour la symétrie E_1 . La pente des branches PM-TO est négative dans le diagramme ' ω vs. x ', et non pas positive comme pour $Zn_{1-x}Be_xSe$. De plus, les deux sous-branches TO-PM formant le doublet de percolation relatif à la liaison IIA-Se (Mg-Se) de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ devraient se croiser à composition intermédiaire, et non pas rester quasi-parallèles à travers l'intégralité du domaine de composition comme c'est le cas pour $Zn_{1-x}Be_xSe$. Le croisement est susceptible de créer un couplage effectif entre les deux sous-oscillateurs TO-PM du doublet de percolation de type IIA-Se, situation qui n'a jamais été rencontrée jusqu'à présent.

IV.3.2 Calculs *ab initio* dans les limites diluées ($x \sim 0, 1$).

Les fréquences limites ($x \sim 0, 1$) associées aux trois modes TO-PM de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ de structure wurtzite, obtenus dans les deux symétries A_1 et E_1 , aux deux extrémités du domaine de composition par calcul *ab initio* des densités d'états de phonons projetée à $q = 0$

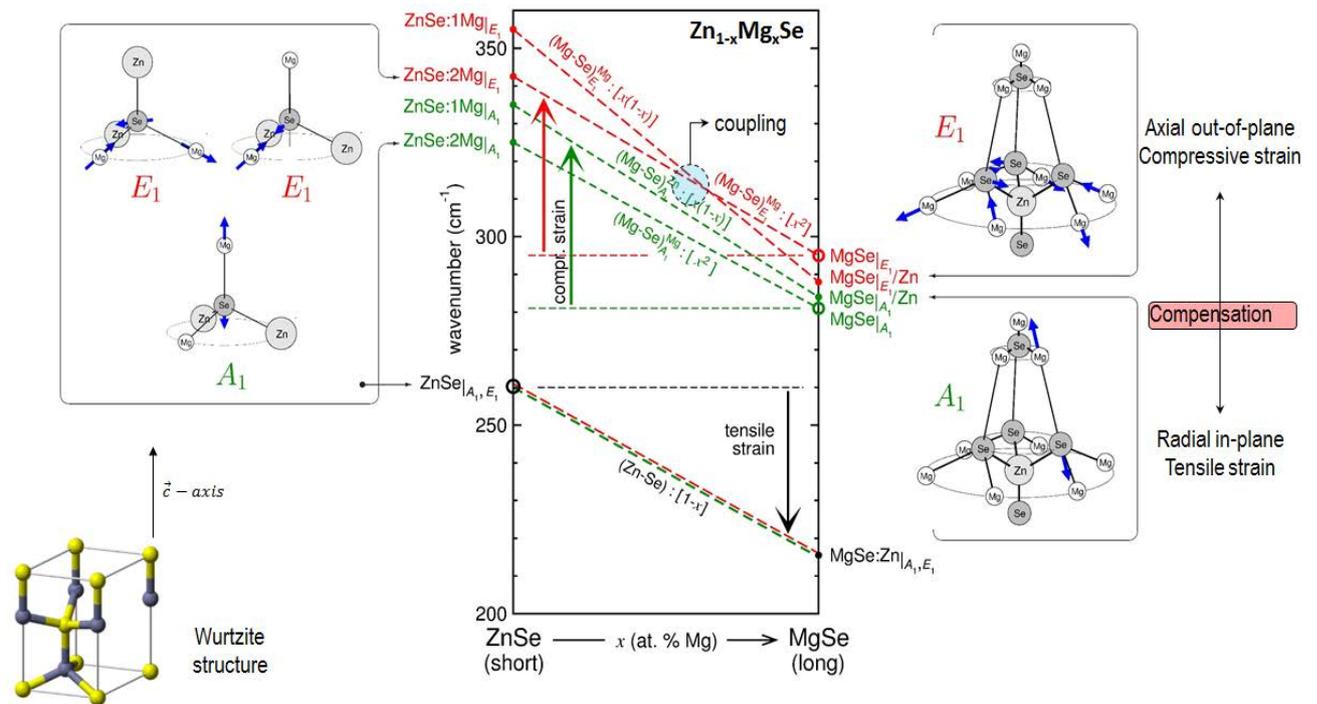


Figure 4-4 : Schéma de percolation relatif aux modes A_1 -TO (petits pointillés) et E_1 -TO (grands pointillés) du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ de structure wurtzite extrapolé à partir des modes de vibration spécifiques (schématisés) de type 'stretching' relatif à des motifs d'impuretés prototypes différemment orientés par rapport à l'axe singulier \vec{c} (insert bas-gauche). Les effets de contrainte locales qui gouvernent le placement des modes d'impuretés par rapport aux 'parents' (symboles évidés) sont indiqués par des flèches.

(BZC-Ph-PhDOS) relatives à une série de motifs d'impuretés (Zn, Mg) prototypes sont reportées dans la **Figure 4-4**.

À $x \sim 1$, la supercellule la plus pertinente susceptible de fournir un accès simultané aux trois fréquences [$1 \times (Zn-Se)$, $2 \times (Mg-Se)$] de type- TO-PM pour chacune des symétries A_1 et E_1 est une supercellule de 64 atomes de type MgSe de structure wurtzite contenant un seul atome de Zn. La vibration des liaisons Mg-Se situé loin de Zn renseigne sur les modes parents (cf. **Figure 4-4**, symboles évidés) $TO_{Mg-Se}^{E_1}$ ($\sim 295 \text{ cm}^{-1}$) et $TO_{Mg-Se}^{A_1}$ ($\sim 295 \text{ cm}^{-1}$) selon que la vibration Mg-Se est orientée le long de l'axe \vec{c} ou perpendiculairement à celui-ci.

Un examen minutieux du BZC-PhDOS par atome de Mg révèle une vibration de Mg-Se localisée de type E_1 près de Zn à plus basse fréquence que le mode parent $TO_{Mg-Se}^{E_1}$. L'abaissement de fréquence en présence de Zn ne doit pas surprendre puisque la substitution de Mg par Zn est responsable de l'établissement d'une tension locale. Plus précisément, le mode local de Mg-Se en présence de Zn en question fait référence à la vibration des trois atomes de Se qui forment la base perpendiculaire à \vec{c} du tétraèdre relatif à de Se au centre duquel se trouve l'atome de Zn, contre les duo-Mg auxquels ils sont appariés dans ce plan. Au total, la dynamique

d'ensemble correspond à un déplacement circulaire dans le plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} autour de Zn les trois atomes de Se liés à Zn (premiers voisins) vibrant en opposition de phase contre les atomes Mg (seconds voisins) par paires (cf. **Figure 4-4**, schéma côté droit). Cette vibration collective des liaisons Mg-Se dans le plan perpendiculaire à \vec{c} autour de Zn dans le cristal réel à 3D peut être discutée à 1D en termes de mode local de 'stretching' de la liaison Mg-Se en présence de l'impureté Zn dans MgSe ($x \sim 1$). Elle est naturellement identifiée en tant que mode d'impureté $\text{MgSe}/E_1^{/\text{Zn}}$ correspondant à l'aboutissement du mode $\text{TO}_{\text{Mg-Se}}^{\text{Zn}}$ à $x \sim 1$.

On pourrait s'attendre à ce que de la même manière, le mode d'impureté équivalent en symétrie A_1 noté $\text{MgSe}/A_1^{/\text{Zn}}$ soit lui aussi situé à plus basse fréquence que le mode parent $\text{TO}_{\text{Mg-Se}}^{A_1}$. Il n'en est rien en fait. En effet, dans la structure wurtzite anisotrope, la contrainte de tension par Zn dans le plan perpendiculaire à \vec{c} s'avère être compensée par une contrainte de compression hors plan, c'est-à-dire le long de l'axe \vec{c} . De fait, le tétraèdre Mg centré sur Se situé à la verticale immédiate de Zn est plus compact que les trois tétraèdres de même nature mais à base mixte (Mg, Zn), comme montré, schématiquement dans la **Figure 4-4** (cf. côté droit). Les effets combinés de la contrainte de tension subie par les liaisons Mg-Se au voisinage de Zn dans le plan perpendiculaire à \vec{c} et de la contrainte de compression subie par les liaisons Mg-Se hors plan à la verticale immédiate de Zn créent finalement un effet de compression apparent pour les liaisons Mg-Se voisines de Zn disposés le long de l'axe \vec{c} . Il s'ensuit que le mode d'impureté $\text{MgSe}/A_1^{/\text{Zn}}$ vibre à une fréquence plus élevée que le mode parent $\text{TO}_{\text{Mg-Se}}^{A_1}$ de référence, de façon quelque peu contre-intuitive.

Nous nous tournons maintenant vers la limite $x \sim 0$, et plus particulièrement vers les modes d'impureté Mg-isolé de symétries A_1 et E_1 notés $\text{ZnSe}:1\text{Mg}/A_1$ et $\text{ZnSe}:1\text{Mg}/E_1$, selon que l'on considère la vibration de l'impureté Mg le long de l'axe \vec{c} ou perpendiculairement à celui-ci, respectivement. Ces deux modes d'impureté représentent pour les symétries A_1 et E_1 l'aboutissement dans la limite Mg-dilué des branches de type $\text{TO}_{\text{Mg-Se}}^{\text{Zn}}$ relatives à la vibration des liaisons Mg-Se en présence de Zn. Le mode A_1 apparaît à une fréquence plus faible que le mode E_1 puisque la longueur de liaison est plus longue le long de l'axe \vec{c} que perpendiculairement à celui-ci. Par ailleurs $\text{ZnSe}:1\text{Mg}/A_1$ et $\text{ZnSe}:1\text{Mg}/E_1$ vibrent à fréquence plus élevée que les modes parents correspondants $\text{TO}_{\text{MgSe}/A_1}$ et $\text{TO}_{\text{MgSe}/E_1}$ ($x \sim 1$). Ceci tient au fait que les liaisons longues Mg-Se sont comprimées dans le milieu hôte de type ZnSe à faible longueur de liaison, avec impact concomitant sur la fréquence de vibration, qui se trouve accrue.

L'attention se porte maintenant sur les fréquences limites dans les symétries A_1 et E_1 dans la limite Mg-dilué de l'autre branche du doublet de percolation Mg-Se, associée à la liaison à la vibration Mg-Se dans son propre environnement (de type Mg, donc). Le motif d'impureté pertinent dans ce cas correspond à deux impuretés Mg premiers-voisins dans ZnSe formant une chaîne courte Mg-Se-Mg, l'une des deux liaisons Mg-Se étant alignée avec l'axe \vec{c} . La vibration de la liaison Mg-Se le long de l'axe \vec{c} (hors plan) fournit le mode d'impureté de type A_1 tandis que la vibration de la liaison Mg-Se perpendiculaire à l'axe \vec{c} (dans le plan) donne le mode d'impureté E_1 , comme indiqué schématiquement dans la **Figure 4-4**. À noter que le mode d'impureté E_1 peut être obtenu indépendamment en choisissant le duo-Mg de manière à former une chaîne courte Mg-Se-Mg contenue toute dans le plan perpendiculaire à \vec{c} ; et en examinant le mode de vibration le long de la chaîne (cf. **Figure 4-4**, motif supérieur/gauche). Les deux modes E_1 ont redondants en termes de fréquence comme idéalement prévu, la différence de fréquence étant inférieure à 2 cm^{-1} .

En résumé, dans la limite diluée en Mg ($x \sim 0$), les modes d'impuretés A_1 et E_1 dus aux vibrations Mg-Se dans leur propre environnement sont situés à plus basse fréquence que les modes correspondants dus aux vibrations Mg-Se en présence de Zn. Les écarts de fréquence semblent être à peu près les mêmes dans les deux symétries, d'environ 10 cm^{-1} .

Les calculs *ab initio* peuvent être mis en œuvre de la même manière pour la liaison Zn-Se. Cependant des supercellules de type ZnSe ($x \sim 0$) utilisées ci-avant n'a permis de détecter une variation significative de fréquence selon que les liaisons Zn-Se vibrent le long (A_1) ou perpendiculairement à (E_1) l'axe \vec{c} ou selon qu'elles vibrent loin (c'est-à-dire dans leur propre environnement) ou en présence (c'est-à-dire dans l'environnement étranger) des impuretés de Mg. Cela signifie que le signal Raman relatif à la liaison Zn-Se n'est sensible ni à la symétrie (A_1 vs. E_1) ni à l'environnement local, et reste donc totalement dégénéré, du type MREI 1-liaison \rightarrow 1-mode à toute composition x .

Au terme des calculs *ab initio*, il ressort que le comportement des modes TO-PM de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ est de type trois-mode [$1 \times (\text{Zn-Se})$, $2 \times (\text{Mg-Se})$] dans l'ordre croissant des fréquences avec un mode de type MREI pour la liaison formée à partir du substituant lourd (Zn) qui vibrent à basse fréquence et un doublet de percolation relativement bien résolu pour la liaison formée à partir du substituant léger (Mg) qui vibrent à haute fréquence. En raison de l'anisotropie de la structure cristalline wurtzite (hexagonale) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$, le comportement TO-PM à trois modes est dupliqué dans les symétries A_1 et E_1 , mais seulement pour le doublet Mg-Se et pas pour le mode unique associé à Zn-Se.

Les caractéristiques de base ci-avant sont globalement conformes à l'intuition. Il existe des tendances déconcertantes lorsque l'on entre dans les détails. Notamment, dans le diagramme " ω vs. x " de $Zn_{1-x}Mg_xSe$, les branches TO-PM ont une pente négative, et non pas positive comme pour tous les cristaux mixtes réexaminés jusqu'à présent. Ceci tient à une spécificité de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ selon laquelle la liaison formée avec le substituant léger/petit correspond à l'espèce longue et non à l'espèce courte, comme déjà dit.

Ainsi, on s'attend à ce qu'à $x \sim 1$ l'inversion de la contrainte locale amène une inversion des branches TO-PM du doublet de percolation relatif à la liaison formée à partir du substituant à plus faible rayon de covalence, soit Mg-Se, par rapport à la configuration habituelle. Ainsi la branche Mg-Se relative à l'environnement de type Mg-Se devrait être positionnée en-dessous de la branche Zn-Se relative à l'environnement de type Zn-Se et non au-dessus comme c'est le cas d'habitude. Dans les faits, l'inversion attendue à $x \sim 1$ n'est mise en évidence que pour la symétrie E_1 et pas pour la symétrie A_1 . En effet, il s'avère dans la structure wurtzite la contrainte de tension créée dans le plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} autour de l'impureté de Zn isolée, responsable de l'inversion du doublet de percolation Mg-Se à $x \sim 1$ en symétrie E_1 , est compensée par une contrainte de compression hors plan, c'est-à-dire le long de l'axe \vec{c} , qui annule l'inversion attendue du doublet de percolation à $x \sim 1$ en symétrie A_1 .

À $x \sim 0$, les motifs d'impureté Mg prototype qui se réfèrent aux deux branches du doublet de percolation Mg-Se sont une impureté isolée (défaut ponctuel dimension zéro) et un duo d'impuretés premiers voisins formant une chaîne courte de deux liaisons Mg-Se (défaut linéaire dimension 1). La relaxation de la contrainte locale est plus efficace autour du défaut ponctuel qu'autour du motif linéaire, si bien que les liaisons Mg-Se connectées du motif linéaire sont plus longues que celles formées à partir de l'impureté isolée. De ce fait, les premières liaisons Mg-Se vibrent à plus haute fréquence que les secondes. Le raisonnement vaut dans les deux symétries A_1 et E_1 si bien que l'ordre des deux sous branches du doublet de percolation relatif à la liaison IIA-Se est le même pour $Zn_{1-x}Mg_xSe$ et $Zn_{1-x}Be_xSe$ à $x \sim 0$, en dépit de l'inversion de la contrainte locale entre les deux systèmes.

En résumé, le positionnement relatif des deux sous-branches qui forment le doublet de percolation relatif à la liaison Mg-Se de $Zn_{1-x}Mg_xSe$ est conforme à la situation habituelle en symétrie A_1 . Cela reste vrai également pour partie en symétrie E_1 , i.e. dans la limite diluée en Mg ($x \sim 0$). En revanche, dans la limite riche en Mg ($x \sim 1$) il y a une inversion des branches du fait de l'inversion de la contrainte locale. En symétrie E_1 , l'inversion des branches à $x \sim 1$ conjuguée à l'absence d'inversion à $x \sim 0$ amène un croisement des branches à composition

intermédiaire, susceptible de conduire à un couplage effectif des deux branches TO-mécanique. Une vue d'ensemble du comportement A_1 et E_1 de type percolation à trois modes [$1 \times (\text{Zn-Se})$, $2 \times (\text{Mg-Se})$] de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ dans son régime TO purement mécanique de référence extrapolé à partir des modes d'impuretés calculés *ab initio* dans les limites diluées ($x \sim 1$) est donnée dans la **Figure 4-4** (panneau principal). Les fractions d'oscillateurs individuels correspondants (spécifiées entre crochets) sont estimées sur la base d'une substitution $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Mg}$ aléatoire et d'une sensibilité des vibrations IIA-Se de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ à leur environnement local limité aux premiers voisins.

IV.3.3 Loi $\omega_{TO}(x)$ dans le cristal mixte $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$: Comportement TO-mécanique de base.

Notre but dans ce qui suit est de formaliser les lois de variations des fréquences des modes TO-PM qui participent au schéma de percolation du cristal mixte $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ de type wurtzite en fonction de x . Les paramètres d'entrée sont les fréquences de vibrations des modes parent et d'impuretés déterminées par calcul *ab initio* dans la section précédente. Par souci de simplicité, la formalisation est réalisée pour un cristal mixte isotrope tel qu'un cristal de type zincblende. Néanmoins, elle s'étend naturellement à un cristal mixte anisotrope de structure wurtzite tel que $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$. Il suffit pour cela de dupliquer les équations du mouvement de façon à distinguer entre vibrations le long de l'axe \vec{c} de structure hexagonale (de type A_1) ou perpendiculairement à celui-ci (type E_1).

D'après le schéma de percolation, trois oscillateurs s'avèrent nécessaires pour décrire les spectres Raman d'un cristal mixte de structure zincblende donné. Comme la diffusion Raman opère près du centre Γ ($q \sim 0$) de la zone de Brillouin, la description des oscillateurs se trouve facilitée à deux égards que nous rappelons brièvement ci-après. Tout d'abord, à $q \sim 0$, les champs électriques susceptibles d'accompagner les vibrations optiques de réseau (actives par diffusion Raman) d'un cristal polaire tel qu'un cristal mixte de structure zincblende (ou wurtzite) sont moyennés à l'échelle de plusieurs cellules unités ($q \sim 0$, $\lambda \rightarrow \infty$). De ce fait, ils prennent un caractère macroscopique si bien que leur propagation est régie par les équations de Maxwell. En second lieu, le terme de phase d'espace ($\vec{q} \cdot \vec{r}$) de l'onde plane qui décrit idéalement une vibration de réseau disparaît à $q \sim 0$ et avec lui toutes les informations sur la position réelle (\vec{r}) d'un atome dans le cristal. Cela signifie que les équations du mouvement par atome peuvent aussi bien être écrites à 1D, i.e. sous forme scalaire en adoptant une description

du réseau selon l'approximation de la chaîne linéaire. Chaque (type de) liaison chimique se voit alors associé à une constante de force effective à caractère radial.

En appliquant les équations de Maxwell à une onde plane, qui décrit idéalement la propagation d'une vibration de réseau en volume dans le cristal, il ressort que les modes optiques transverses (TO) et longitudinaux (LO) sont caractérisés par $\varepsilon_r(\omega, x) = q^2 c^2 \omega^{-2}$ et $\varepsilon_r(\omega, x) = 0$, respectivement, où ε_r désigne la fonction diélectrique relative du cristal mixte considéré à la composition x (cf. chap. I). Au vu de ces équations caractéristiques, un premier aperçu des formes de raies Raman TO (dépendante de q) et LO (non dispersives) relatives à un cristal mixte donné peut être obtenu simplement en calculant $Im\{-[\varepsilon_r(\omega, x) - q^2 c^2 \omega^{-2}]^{-1}\}$ et $Im\{-\varepsilon_r^{-1}(\omega, x)\}$, respectivement. A Noter qu'en s'éloignant de Γ , $\varepsilon_r(\omega, x)$ diverge rapidement en raison du facteur c^2 . Cela signifie que pour les valeurs de q finies couramment accessibles dans une expérience de diffusion Raman conventionnelle réalisée en géométrie de rétrodiffusion, la forme de raie Raman d'un mode TO, qui prendra alors un caractère purement mécanique, peut aussi bien être obtenue via $Im\{\varepsilon_r(\omega, x)\}$. Dans tous les cas (phonon-polariton, mode TO purement mécanique, mode LO), le problème crucial est d'exprimer $\varepsilon_r(\omega, x)$. Par définition :

$$(4-2) \quad \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega, x) E = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + \sum_j x_j \cdot \varepsilon_0 \cdot \chi_{\infty j} \cdot E + N \sum_i x_i \cdot Z e_i^* \cdot u_i,$$

où ε_0 est la permittivité du vide, E est le champ électrique macroscopique porté par le mode TO ou LO considéré et P est la polarisation définie comme le moment dipolaire par unité de volume du cristal, dû aux contributions ajoutées des électrons et des ions du cristal. La première contribution évolue linéairement entre les susceptibilités électroniques ($\chi_{\infty j}$) des deux composés parents ($j = 1,2$). La polarisation ionique varie également linéairement en fonction des fractions (x_i) des trois oscillateurs ioniques ($i = 1,2,3$) identifiés dans le schéma de percolation. Nous rappelons que l'oscillateur révélé au travers d'une expérience de diffusion Raman sur un cristal de structure zincblende est un mode optique de grande longueur d'onde ($q \sim 0$), correspondant à un déplacement antiphase des sous-réseaux cationique et anionique. Cet oscillateur est ultérieurement réductible au 'stretching' de la liaison chimique cation-anion apparentée. L'ionicité de la liaison chimique lui confère une charge dite effective, notée $Z e_i^*$. L'indice i désigne la liaison chimique considérée, tandis que l'étoile en exposant signifie que la charge en question est celle à considérer dans l'expression de la force coulombienne lorsque celle-ci est exprimée en fonction du champ électrique macroscopique plutôt qu'en fonction du

champ électrique local/réel (cf. **Chapitre I**). En première approximation, Ze_i^* est considérée constante, déductible de l'écart en fréquence entre les modes TO-mécaniques et LO du composé parent. Enfin N désigne le nombre de liaisons chimiques par unité de volume du cristal, considéré comme identique pour les deux composés parents d'un cristal mixte, en première approximation. L'Eq. (4.2) amène directement :

$$(4.3) \quad \varepsilon_r(\omega, x) = \varepsilon_\infty(x) + N \sum_i x_i \cdot \frac{Ze_i^*}{\varepsilon_0} \cdot \frac{u_i}{E},$$

où $\varepsilon_\infty(x) = \sum_j x_j \cdot \varepsilon_{\infty j} = 1 + \sum_j x_j \cdot \chi_{\infty j}$ est la constante diélectrique relative à haute fréquence ($\omega \gg \omega_{phonon}$) du cristal mixte, linéairement variable avec la composition x . Le problème dès lors est de déterminer les rapports $\frac{u_i}{E}$. Ceux-ci sont accessibles en résolvant la matrice dynamique relative aux trois oscillateurs du schéma de percolation, pour le cristal mixte considéré.

Nous savons déjà au terme des calculs *ab initio* réalisés dans la section précédente que dans la symétrie E_1 au moins il faut intégrer de façon explicite un couplage mécanique effectif entre les deux sous-oscillateurs du doublet de percolation Mg-Se (du fait du croisement des branches à composition intermédiaire). Par souci d'exhaustivité, nous considérons le cas général de trois oscillateurs couplés mécaniquement et non pas seulement deux, et décrivons sur cette base générale les expressions *ad hoc* des termes $\frac{u_i}{E}$ dans le cas particulier de notre cristal $Zn_{1-x}Mg_xSe$ en fonction de la symétrie de vibration (A_1 ou E_1) considérée. La forme la plus générale de la matrice dynamique à trois oscillateurs [$1 \times (A-C)$, $2 \times (B-C)$] pour un cristal mixte $AB_{1-x}C_x$ donné obéissant au schéma de percolation, prenant en compte les forces de rappel mécaniques (termes en k_i^*), les interactions coulombiennes (termes en E) et les forces de frottement (termes en γ) ainsi que le couplage mécanique entre oscillateurs (k_{ij}^*), l'étoile en exposant indiquant une grandeur effective, s'écrit :

$$(4.4) \quad \begin{bmatrix} K_1(x) - \omega^2 - j\gamma_1\omega & K_{12}(x) & K_{13}(x) & -Ze_1^*/\mu_1 \\ K_{21}(x) & K_2(x) - \omega^2 - j\gamma_2\omega & K_{23}(x) & -Ze_2^*/\mu_2 \\ K_{31}(x) & K_{32}(x) & K_3(x) - \omega^2 - j\gamma_3\omega & -Ze_3^*/\mu_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ E \end{bmatrix} = \vec{0},$$

où $u_1 = u_A - u_B$, $u_2 = u_A - u_{C1}$ et $u_3 = u_A - u_{C2}$ désignent les déplacements relatifs cation-anion entre l'invariant A et les trois ions du sous-réseau de substitution (B, C de type 1 et C de type 2). Les termes μ_i sont les masses réduites des liaisons chimiques mises en jeu

($i=1,2,3$). C_1 et C_2 distinguent entre les atomes C selon leur environnement local à l'échelle des premiers voisins i.e. de type C ou de type B respectivement, tel que cela a été formalisé dans le cadre du schéma de percolation. Les espèces, C_1 et C_2 forment des liaisons chimiques de même nature avec Se, de sorte que pour notre usage $Ze_2^* = Ze_3^*$ et $\mu_2 = \mu_3$.

L'expression de la fonction diélectrique relative qui découle de la matrice dynamique ci-dessus pour notre système de trois oscillateurs couplés mécaniquement s'écrit :

$$(4.5) \quad \varepsilon_r(\omega, \mathbf{x}) = \varepsilon_\infty(\mathbf{x}) + \frac{x_1}{D} \cdot \left\{ \frac{NZe_1^{*2}}{\mu_1 \varepsilon_0} \cdot [B(\mathbf{x})C(\mathbf{x}) - K_{23}(\mathbf{x})K_{32}(\mathbf{x})] + \frac{NZe_1^*Ze_2^*}{\varepsilon_0 \mu_2} \cdot [-C(\mathbf{x})K_{12}(\mathbf{x}) + K_{32}(\mathbf{x})K_{13}(\mathbf{x})] + \frac{NZe_1^*Ze_3^*}{\varepsilon_0 \mu_3} \cdot [-B(\mathbf{x})K_{13}(\mathbf{x}) + K_{12}(\mathbf{x})K_{23}(\mathbf{x})] \right\} + \frac{x_2}{D} \cdot \left\{ \frac{NZe_2^{*2}}{\mu_2 \varepsilon_0} \cdot [A(\mathbf{x})C(\mathbf{x}) - K_{13}(\mathbf{x})K_{31}(\mathbf{x})] + \frac{NZe_2^*Ze_3^*}{\varepsilon_0 \mu_3} \cdot [-A(\mathbf{x})K_{23}(\mathbf{x}) + K_{21}(\mathbf{x})K_{13}(\mathbf{x})] + \frac{NZe_2^*Ze_1^*}{\varepsilon_0 \mu_1} \cdot [-C(\mathbf{x})K_{21}(\mathbf{x}) + K_{23}(\mathbf{x})K_{31}(\mathbf{x})] \right\} + \frac{x_3}{D} \cdot \left\{ \frac{NZe_3^{*2}}{\mu_3 \varepsilon_0} \cdot [A(\mathbf{x})B(\mathbf{x}) - K_{12}(\mathbf{x})K_{21}(\mathbf{x})] + \frac{NZe_3^*Ze_1^*}{\varepsilon_0 \mu_1} \cdot [-B(\mathbf{x})K_{31}(\mathbf{x}) + K_{21}(\mathbf{x})K_{32}(\mathbf{x})] + \frac{NZe_3^*Ze_2^*}{\varepsilon_0 \mu_2} \cdot [-A(\mathbf{x})K_{32}(\mathbf{x}) + K_{12}(\mathbf{x})K_{31}(\mathbf{x})] \right\}.$$

Dans cette expression,

$$\begin{aligned} A(\mathbf{x}) &= K_1(\mathbf{x}) - \omega^2 - j\gamma_1\omega \\ B(\mathbf{x}) &= K_2(\mathbf{x}) - \omega^2 - j\gamma_2\omega \\ C(\mathbf{x}) &= K_3(\mathbf{x}) - \omega^2 - j\gamma_3\omega \\ D &= A(\mathbf{x})B(\mathbf{x})C(\mathbf{x}) - [A(\mathbf{x})K_{23}(\mathbf{x})K_{32}(\mathbf{x}) + B(\mathbf{x})K_{13}(\mathbf{x})K_{31}(\mathbf{x}) + C(\mathbf{x})K_{12}(\mathbf{x})K_{21}(\mathbf{x})] + \\ &\quad K_{12}(\mathbf{x})K_{23}(\mathbf{x})K_{31}(\mathbf{x}) + K_{13}(\mathbf{x})K_{21}(\mathbf{x})K_{32}(\mathbf{x}), \end{aligned}$$

avec

$$(4-6) \quad \frac{NZe_i^{*2}}{\varepsilon_0} = \varepsilon_{\infty, i} \mu_i \cdot (\omega_{L, i}^2 - \omega_{T, i}^2),$$

où $\omega_{L, i}$ and $\omega_{T, i}$ sont les fréquences Raman des modes LO et TO (purement mécanique) correspondant au composé parent i .

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à la forme spécifique prise par $\varepsilon_r(\omega, \mathbf{x})$ dans le cas particulier de notre cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ à trois oscillateurs [$1 \times (Zn - Se)$, $2 \times (Mg - Se)$], en fonction de la symétrie de vibration A_1 ou E_1 . Il s'agit d'identifier les termes K_{ij} à retenir dans les équations du mouvement relatives à chaque oscillateur dans chaque

symétrie. Deux options se présentent dans la gamme spectrale Mg-Se selon que les deux sous-branches du doublet de percolation se croisent (E_1) ou non (A_1) à composition intermédiaire, suggérant l'existence d'un couplage mécanique effectif entre les deux sous-oscillateurs Mg-Se ou l'absence de couplage, respectivement. Le contenu des deux modèles est résumé dans le **Tableau 4-1** pour plus de clarté. Dans ce tableau, l'accent est mis sur les forces mécaniques desquelles découlent la détermination des paramètres $K_i(x)$ et $K_{ij}(x)$ et les équations du mouvement sont relatives aux modes de références TO-PM.

Le cas simple des oscillateurs indépendants, susceptibles de s'appliquer en A_1 , émerge naturellement des équations du mouvement par atome si le bilan des forces de rappel à caractère mécanique est limité à l'échelle des premiers voisins. Trois paires d'équations du mouvement par atome, reportées dans la case (A) du **Tableau 4-1**, chacune étant associée à une constante de force $k_i^*(x)$ (l'exposant étoilé indique le caractère 'effectif' de ce paramètre- cf. **Chapitre I**), rendent compte des vibrations (TO-PM) des trois types de liaisons chimiques considérés [$1 \times (\text{Zn} - \text{Se})$, $2 \times (\text{Mg} - \text{Se})$]. Dans cette approche, les termes $K_{ij}(x)$ croisés de la matrice dynamique sont tous nuls, ce qui précisément matérialise l'absence de couplage entre oscillateurs. Les termes diagonaux $K_i(x)$ sont immédiatement déduites des constantes de forces effectives $k_i^*(x)$ comme indiqué dans la case (B) du **Tableau 4-1**. Il reste dès lors à établir la loi de variation $k_i^*(x)$. La forme la plus simple est de type linéaire, auquel cas, six paramètres sont nécessaires à la description des lois en question, qu'il faut mettre en regard des six observables identifiées à ($x \sim 0, 1$) par calculs *ab initio*, en référence aux fréquences des modes TO-PM associés aux composés parents et aux fréquences des modes d'impuretés de type percolation (impureté isolée et duo d'impuretés) dans les limites diluées (cf. **Figure 4-4** pour une vue d'ensemble). L'adéquation entre le nombre de paramètres et le nombre d'observables permet d'exprimer les variations $k_i^*(x)$ de façon univoque. Les expressions correspondantes sont montrées dans la case (C) du **Tableau 4-1**.

Pour rendre compte d'un couplage mécanique effectif entre les deux sous-modes du doublet de percolation Mg-Se en symétrie E_1 , le bilan des forces de rappel à caractère mécanique dans les équations du mouvement des atomes concernés (Se, Mg_1 , Mg_2) est étendu aux seconds voisins. La description pour les atomes caractérisant la vibration de la liaison Zn-Se, découplé de Mg-Se, reste quant à elle inchangée par rapport au modèle précédent. Les équations du mouvement par atome, dès lors au nombre de cinq, sont reportées dans la case (D) du **Tableau 4-1**. Une même équation du mouvement relative à l'invariant Se sert à la description du doublet de vibration Mg-Se. Celui-ci voit Mg_1 et Mg_2 en premiers voisins avec

des constantes de force effectives propres $k_2^*(x)$ et $k_3^*(x)$ à proportion de leur représentation dans le cristal, i.e. $x(1-x)$ et x^2 , sur la base d'une substitution Zn-Mg aléatoire, respectivement. Il n'y a pas de force de rappel entre invariants du fait de l'isodéplacement des atomes de même type à $q \sim 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$). L'environnement premiers-voisins de Mg_1 est de type Se, et une force de rappel existe entre Mg_1 et Mg_2 (représenté à hauteur de x^2 dans le cristal). Là encore, l'environnement second-voisin de type Mg_1 n'est pas compatibilisé du fait de l'isodéplacement des atomes d'un type donné à $q \sim 0$. Au total quatre constantes de force effectives sont nécessaires à la description des vibrations des trois liaisons chimiques i.e. trois constantes de forces effectives premiers-voisins [$k_1^*(x)$ pour Zn-Se, $k_2^*(x)$ pour Mg_1 -Se, $k_3^*(x)$ pour Mg_2 -Se] plus une constante de force effective seconds-voisins ($k_4^*(x)$ pour Mg_1 - Mg_2). Les termes $K_i(x)$ et $K_{ij}(x)$ de la matrice dynamique relatifs aux trois oscillateurs μ_i (représentant les liaisons chimiques) construits à partir des constantes de force $k_i^*(x)$ sont reportés dans la case (E) du **Tableau 4-1**. Finalement le problème se ramène à la détermination des quatre lois de variations $k_i^*(x)$ qu'il faut mettre en regard des six observables déterminées par voie *ab initio* dans les limites diluées.

Le problème est surdimensionné si l'on envisage ne serait-ce qu'une variation linéaire en x pour chaque constante de force effective. Aussi, il faut poser des restrictions. Le plus naturel est de considérer l'invariance en x de la constante de force seconds-voisins, soit $k_4^*(x) = k_i^* =$ constante pour tout x , en conservant une variation linéaire en x pour chacune des constantes de force effectives premiers-voisins. Pour réduire encore le nombre de paramètres, il faut envisager que la pente β des trois lois de variation linéaires est la même, un peu dans le même esprit que dans le modèle MREI (où le nombre d'oscillateurs pertinents se voit réduit à deux seulement). Les lois de variations $k_i^*(x)$ ainsi déduites de façon univoque à partir des observables dans les limites diluées sont indiquées.

Les lois de variations des fréquences des modes TO purement mécanique en fonction de la composition x du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ de structure wurtzite, déduites à partir des modèles à trois oscillateurs [$1 \times (Zn - Se)$, $2 \times (Mg - Se)$] indépendants (tracés fins), couplé (tracés pontillés) et en adoptant une description à un oscillateur pour Mg-Se (tracés fins) sont représentés pour chaque symétrie $A_1(a)$ et $E_1(b)$ en **Figure 4-5**.

Les spectres Raman à caractère PM-TO (traits épais) et LO (traits fins) correspondants pour le cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ étudié dans les symétries $A_1(a)$ et $E_1(b)$ calculés via $\text{Im}\{\epsilon_r(\omega, x)\}$ et $\text{Im}\left\{\frac{-1}{\epsilon_r(\omega, x)}\right\}$, respectivement, sont reportées en **Figure 4-6**.

	Modèles des oscillateurs indépendants	Modèles des oscillateurs (Mg-Se) couplés
Equations mécaniques par atome	$ \begin{aligned} m_{zn}\ddot{u}_{zn} &= -k_1^*(x) \cdot (u_{zn} - u_{se}) \\ m_{se}\ddot{u}_{se} &= -k_1^*(x) \cdot (u_{se} - u_{zn}) \\ m_{Mg_1}\ddot{u}_{Mg_1} &= -k_2^*(x) \cdot (u_{Mg_1} - u_{se}) \\ m_{se}\ddot{u}_{se} &= -k_2^*(x) \cdot (u_{se} - u_{Mg_1}) \\ m_{Mg_2}\ddot{u}_{Mg_2} &= -k_3^*(x) \cdot (u_{Mg_2} - u_{se}) \\ m_{se}\ddot{u}_{se} &= -k_3^*(x) \cdot (u_{se} - u_{Mg_2}) \end{aligned} $ <p style="text-align: center;">Case (A)</p>	$ \begin{aligned} m_{zn}\ddot{u}_{zn} &= -k_1^*(x) \cdot (u_{zn} - u_{se}) \\ m_{se}\ddot{u}_{se} &= -k_1^*(x) \cdot (u_{se} - u_{zn}) \\ m_{Mg_1}\ddot{u}_{Mg_1} &= -k_2^*(x) \cdot (u_{Mg_1} - u_{se}) \\ &\quad -x^2 k_4^*(x) \cdot (u_{Mg_1} - u_{Mg_2}) \\ m_{Mg_2}\ddot{u}_{Mg_2} &= -k_3^*(x) \cdot (u_{Mg_2} - u_{se}) \\ &\quad -x(1-x) \cdot k_4^*(x) \cdot (u_{Mg_2} - u_{Mg_1}) \\ m_{se}\ddot{u}_{se} &= -x(1-x) \cdot k_2^*(x) \cdot (u_{se} - u_{Mg_1}) \\ &\quad -x^2 k_3^*(x) \cdot (u_{se} - u_{Mg_2}) \end{aligned} $ <p style="text-align: center;">Case (D)</p>
Termes de la Matrice dynamique \tilde{M}	$ \begin{aligned} K_1(x) &= \frac{k_1^*(x)}{\mu_1} \\ K_2(x) &= \frac{k_2^*(x)}{\mu_2} \\ K_3(x) &= \frac{k_3^*(x)}{\mu_3} \\ \forall i, j \quad K_{ij}(x) &= 0 \end{aligned} $ <p style="text-align: center;">Case (B)</p>	$ \begin{aligned} K_1(x) &= \frac{k_1^*(x)}{\mu_1} \\ K_2(x) &= x(1-x) \cdot \frac{k_2^*(x)}{m_{se}} + \frac{k_2^*(x)}{m_{Mg}} + x^2 \frac{k_4^*(x)}{m_{Mg}} \\ K_3(x) &= x^2 \cdot \frac{k_3^*(x)}{m_{se}} + \frac{k_3^*(x)}{m_{Mg}} + x(1-x) \frac{k_4^*(x)}{m_{Mg}} \\ K_{23}(x) &= x^2 \cdot \frac{k_3^*(x)}{m_{se}} + x^2 \frac{k_4^*(x)}{m_{Mg}} \\ K_{32}(x) &= x(1-x) \cdot \frac{k_2^*(x)}{m_{se}} + x(1-x) \frac{k_4^*(x)}{m_{Mg}} \end{aligned} $ <p style="text-align: center;">Case (E)</p>
Lois de variation $k_i^*(x)$	$ \begin{aligned} k_1^*(x) &= \mu_1 \cdot [(\omega_{MgSe:zn}^2 - \omega_{T,znse}^2) \cdot x + \omega_{T,znse}^2] \\ k_2^*(x) &= \mu_2 \cdot [(\omega_{MgSe:zn}^2 - \omega_{znse:Mg}^2) \cdot x + \omega_{znse:Mg}^2] \\ k_3^*(x) &= \mu_2 \cdot [(\omega_{T,MgSe}^2 - \omega_{znse:2Mg}^2) \cdot x + \omega_{znse:2Mg}^2] \end{aligned} $ <p>avec</p> $ \begin{aligned} \mu_1 &= \frac{m_{zn} \cdot m_{se}}{m_{zn} + m_{se}} \\ \mu_2 &= \frac{m_{Mg} \cdot m_{se}}{m_{Mg} + m_{se}} \\ m_{Mg_1} &= m_{Mg_2} = m_{Mg} \end{aligned} $ <p style="text-align: center;">Case (C)</p>	$ \begin{aligned} k_1^*(x) &= \mu_1 \cdot [\omega_{T,znse}^2 - (\omega_{T,znse}^2 - \omega_{MgSe:zn}^2) \cdot x] \\ k_2^*(x) &= m_{Mg} \cdot \omega_{znse:Mg}^2 \cdot (1 - \beta \cdot x) \\ k_3^*(x) &= m_{Mg} \cdot \omega_{znse:2Mg}^2 - [m_{Mg} \cdot \omega_{znse:2Mg}^2 - \mu_2 \cdot (\omega_{T,znse}^2 - \omega_{T,MgSe}^2)] \cdot x \\ k_4^*(x) &= m_{Mg} \cdot [\omega_{MgSe:zn}^2 - (1 - \beta) \cdot \omega_{znse:Mg}^2] = k_4^* \quad \forall x \\ \beta &= 1 - \frac{\mu_2 \cdot \omega_{T,MgSe}^2}{m_{Mg} \cdot \omega_{znse:2Mg}^2} \end{aligned} $ <p style="text-align: center;">Case (F)</p>

Tableau 4-1 : Descriptions résumées des deux modèles, i.e. à oscillateurs indépendants et à oscillateurs couplés, utilisés pour décrire les lois de variations des fréquences de vibrations des modes A_1 -TO et E_1 -TO en fonction de la composition x du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ respectivement.

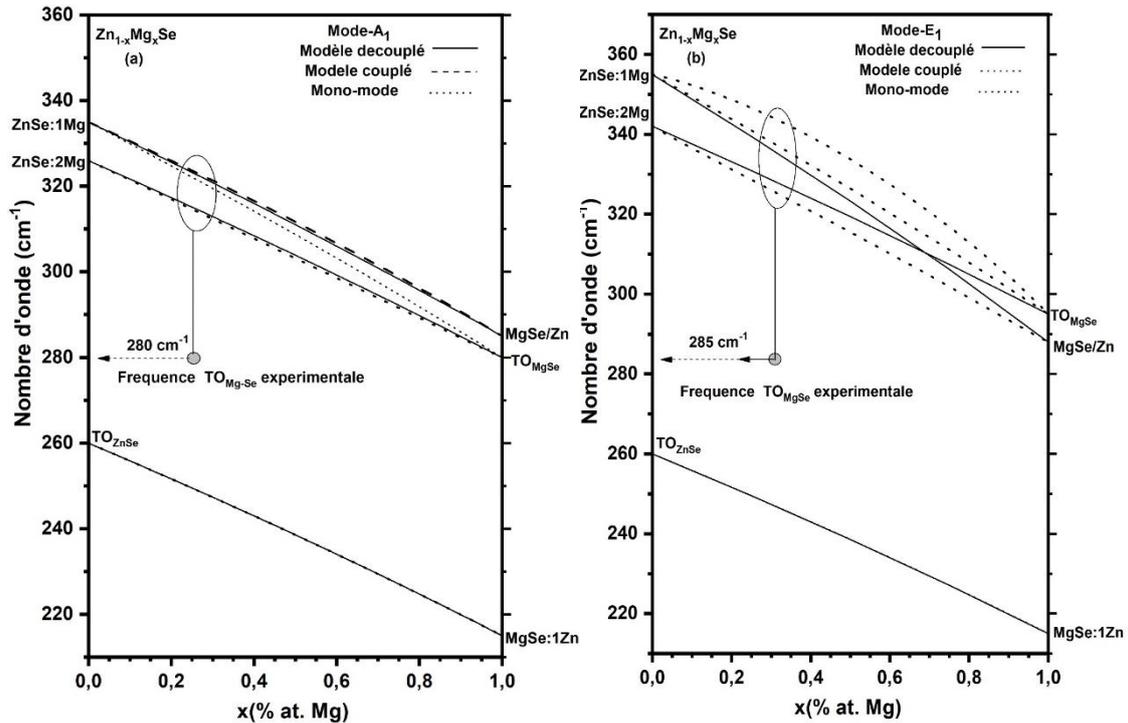


Figure 4-5 : Loi de variation des fréquences de vibration des modes A_1 -TO (a) et E_1 (TO) (b) du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ de structure wurtzite extrapolés via les modèles à deux oscillateurs couplés résumés dans le **Tableau 4-1**, à partir des fréquences limites identifiés par calcul *ab initio* dans la **Figure 4-4**. Le modèle à 1 oscillateur Mg-Se est également montré (trait en pointillés), pour comparaison. Les fréquences expérimentales (symboles) sont indiquées dans chaque panneau pour référence.

Sans surprise la prise en compte du couplage mécanique entre les deux sous-oscillateurs TO-mécanique du doublet de percolation Mg-Se dans la symétrie E_1 conduit à un anti-croisement des deux sous-branches dans le diagramme ' ω vs. x '. L'anti-croisement s'accompagne d'un (léger) transfert de force d'oscillateur vers les hautes fréquences. Finalement, à la composition considérée tout du moins, les formes de raies Raman relatives aux modes TO-mécanique sont sensiblement les mêmes dans les symétries A_1 et E_1 , que l'on utilise les modèles à oscillateurs (Mg-Se) découplés ou couplés.

Le signal en question se réduit à un mode Zn-Se dominant accompagné d'un doublet Mg-Se compact (l'écart en fréquence est de l'ordre de 10 cm^{-1} , à mettre en regard de la largeur de raie Raman naturelle des modes TO-mécanique relatifs à un cristal mixte, à peu près double) correspondant à un mode dominant à haute fréquence plus un mode résiduel à basse fréquence. En première approximation, au vu des simulations réalisées, on peut tout aussi bien considérer que le signal Raman TO-mécanique du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ de structure wurtzite est réductible à deux modes [$1 \times (Zn - Se)$, $1 \times (Mg - Se)$] de type MREI dans les deux symétries A_1 et E_1 , de quoi il ressort que la description de percolation pourrait constituer une sophistication inutile pour la description des spectres Raman TO-mécanique dans le cas du

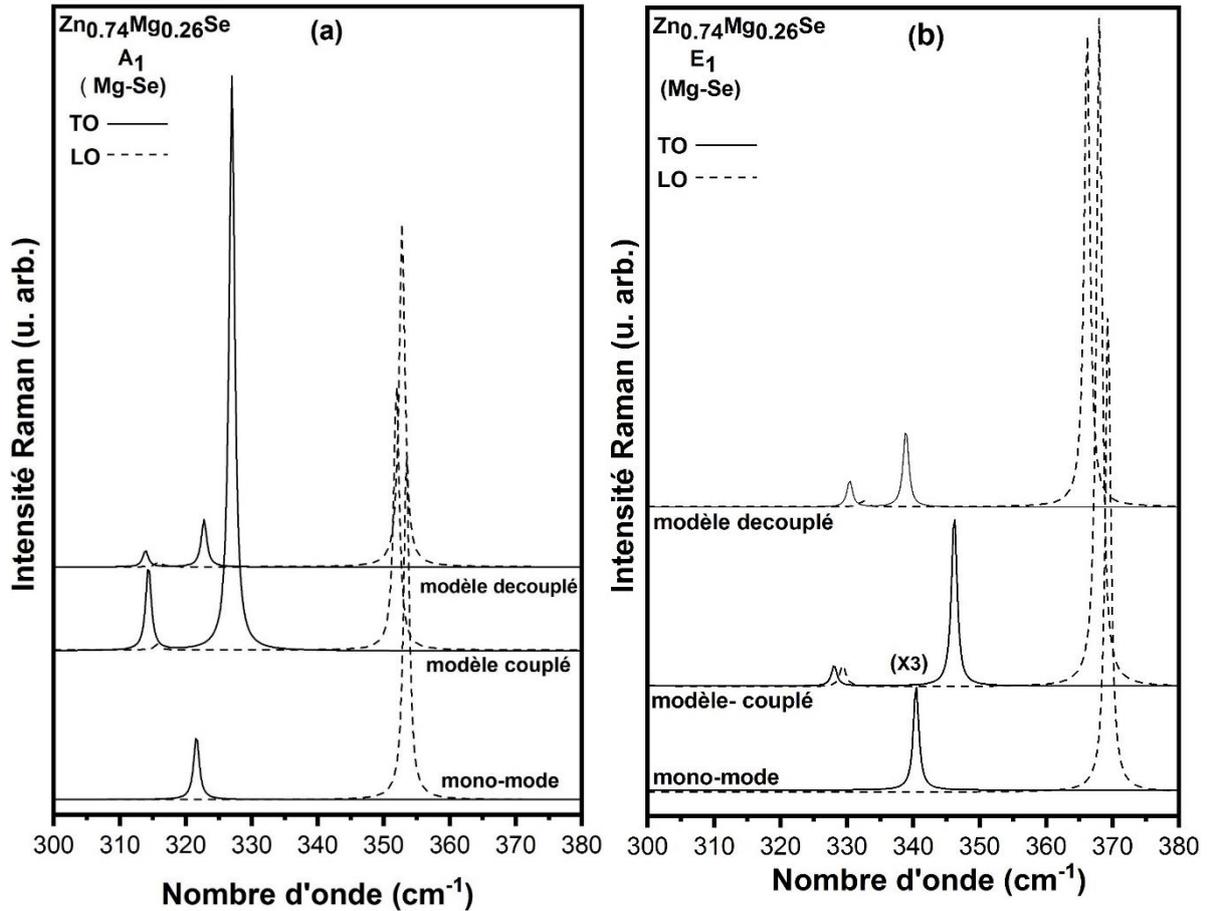


Figure-4-6 : Spectres $Im\{\epsilon_r(\omega, x)\}$ et $Im\left\{\frac{-1}{\epsilon_r(\omega, x)}\right\}$ relatifs aux modes TO-mécanique (traits pleins) et LO (pointillés) calculés dans la gamme spectrale Mg-Se dans les symétries A_1 (a) et E_1 (b), via le modèles à deux oscillateurs couplés (spectres médianes), deux oscillateurs découplés (spectres hauts) et dans le cas d'un oscillateur Mg-Se unique (spectres bas).

crystal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$. La réduction de trois -modes de type percolation à 2 modes de type MREI est encore plus pertinente dans le cas de la symétrie LO car le transfert de force d'oscillateur canalisé par le champ électrique macroscopique sein du doublet Mg-Se est quasi-total.

Des spectres Raman représentatifs des modes TO-mécanique du crystal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ de structure wurtzite dans les symétries A_1 , E_1 et E_2 (cf. **Tableau1-9**) enregistrés avec la raie laser 633.0 nm en rétrodiffusion sur les faces cristallines orientées de façon à contenir l'axe \vec{c} (A_1 et E_1) et perpendiculairement à celui-ci (E_2) en configuration de polarisations incidente (\vec{e}_i) et diffusée (\vec{e}_s) parallèles le long de l'axe \vec{c} (spectre de type A_1) et croisées (spectre de type E_1) avec dans chaque cas \vec{e}_i pris le long de l'axe \vec{c} pour la face contenant l'axe \vec{c} , et croisées pour la face perpendiculaire à l'axe \vec{c} (spectre de type E_2) sont reportés en **Figure 4-7**.

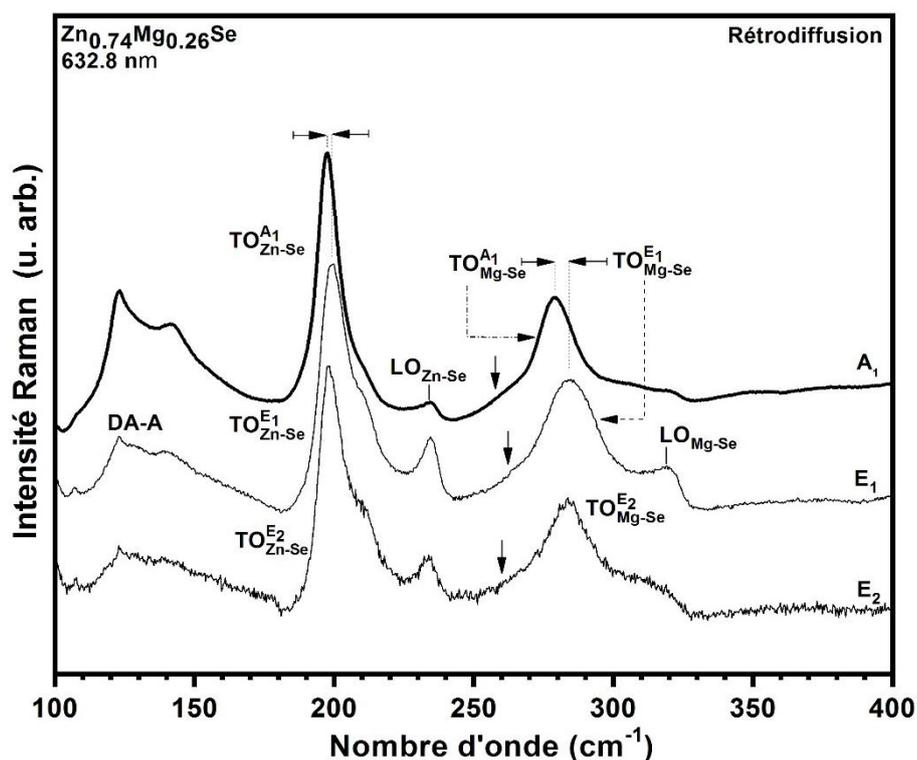


Figure 4-7 : Spectres Raman obtenus A_1 (haut), E_1 (centre) et E_2 (bas) avec le cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ de structure wurtzite à l'aide de la raie 632.8 nm sur une face contenant l'accès \vec{c} (haut et centre) et sur une face perpendiculaire à l'axe \vec{c} (bas) en configuration de polarisations parallèles (haut, bas) et croisées (centre).

Ces spectres offrent une vue d'ensemble du comportement vibrationnel TO-mécanique du cristal mixte considéré, toutes symétries considérées. Conformément à ce qui est attendu sur la base des simulations réalisées dans la section précédente, le comportement d'ensemble est de type MREI à 2-modes [$1 \times (Zn - Se)$, $1 \times (Mg - Se)$] avec un mode Zn-Se dominant à basse fréquence accompagné d'un mode Mg-Se moins intense, néanmoins clair et net, à haute fréquence. L'anisotropie vibrationnelle bien que distinctincte est remarquablement faible en cela que les modes A_1 , E_2 et E_1 – énoncés par ordre croissant des fréquences, sont quasi dégénérés à 5 cm^{-1} près, la différence en fréquence étant plus marquée dans la gamme spectrale Mg-Se que dans la gamme spectrale Zn-Se, à peu près double. Cette situation de quasi dégénérescence des modes de symétrie A_1 , E_2 et E_1 mise en évidence avec notre cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ de structure wurtzite n'est pas exceptionnelle. Elle rappelle beaucoup celle déjà observée par Brafman avec un autre cristal mixte de structure wurtzite i.e. $Zn_{0.475}Cd_{0.525}Se$ (Brafman 1972), à ceci près que dans $ZnMgSe$ les bandes spectrales des deux liaisons chimiques sont bien séparées alors qu'elles sont très proches dans le cas de $ZnCdSe$ donnant

même l'impression d'un comportement vibrationnel d'ensemble à un mode unique mixte (Zn-Se, Cd-Se) cf. **Chapitre II** de ce mémoire.

À noter que les modes de symétrie E_1 se distinguent par l'importance de leur largeur à mi-hauteur, accrue de $\sim 25\%$ par rapport à celle des modes correspondants dans les symétries A_1 et E_2 . Dans la symétrie E_2 , deux types de modes vibrationnels sont attendus pour chaque liaison, correspondant aux composantes E_2 haute et basse fréquence issue du point critique L du bord de la zone de Brillouin si l'on se rapporte à la structure zincblende. Dans nos spectres Raman enregistrés assez loin de la raie laser excitatrice (au-delà de 100 cm^{-1}), seule la composante E_2 haute fréquence est détectée, la composante E_2 basse fréquence nous est inaccessible.

Pour s'assurer du bon assignement des modes de vibration présumés de type A_1 , E_1 et E_2 , nous étudions le comportement du signal Raman en polarisation incidente et diffusée parallèles (\parallel) et croisées (\perp) en rétrodiffusion sur les faces contenant l'axe \vec{c} (**Figure 4-8**) et perpendiculaire à celui-ci (**Figure 4-9**), en utilisant la raie laser rouge à 632.8 nm .

Dans la **Figure 4-8**, α désigne l'angle entre la polarisation du faisceau laser incident (\vec{e}_i) et l'axe \vec{c} (pris comme référence arbitraire). Dans chacune des deux séries de spectres l'angle α a été modifié progressivement avec un "pas" angulaire constant $\Delta\alpha=10^\circ$ jusqu'à l'accomplissement d'une révolution complète (sur 360°) de polarisation incidente à la surface de l'échantillon, l'échantillon restant fixe. La rotation de la polarisation est réalisée par rotation d'une lame demi-onde placée entre la surface de l'échantillon et l'objectif du microscope utilisé à la fois pour focaliser le faisceau laser incident et pour collecter la lumière diffusée depuis la surface de l'échantillon (une vue schématique du dispositif est donnée dans le **chap. I**). Nous rappelons qu'en incidence/détection le long de l'axe \vec{c} , les modes LO sont théoriquement interdits, seuls les modes TO sont permis.

Notre attention se porte d'abord sur le panneau (a) de la **Figure 4-8** présentant les spectres Raman obtenus en polarisations croisées ($\vec{e}_i \perp \vec{e}_s$) car les lois de variations correspondantes des intensités Raman des modes A_1 et E_1 en fonction de α sont indépendantes des valeurs prises par les paramètres des tenseurs Raman (cf. **Chapitre I**). Comme indiqué dans la **Figure 4-3**, ces lois de variations forment des motifs quadrilobes en pétales dans les deux symétries A_1 et E_1 , inclinés de 45° l'un par rapport à l'autre celui de symétrie E_1 étant aligné avec l'axe \vec{c} . De fait, les spectres Raman de la série (a) révèlent une alternance régulière entre les modes A_1 (traits épais) et E_1 (traits fins), chaque spectre se trouvant répliqué à l'identique avec la périodicité α nominale de 90° . L'alternance $A_1 \leftrightarrow E_1$ est accomplie pour

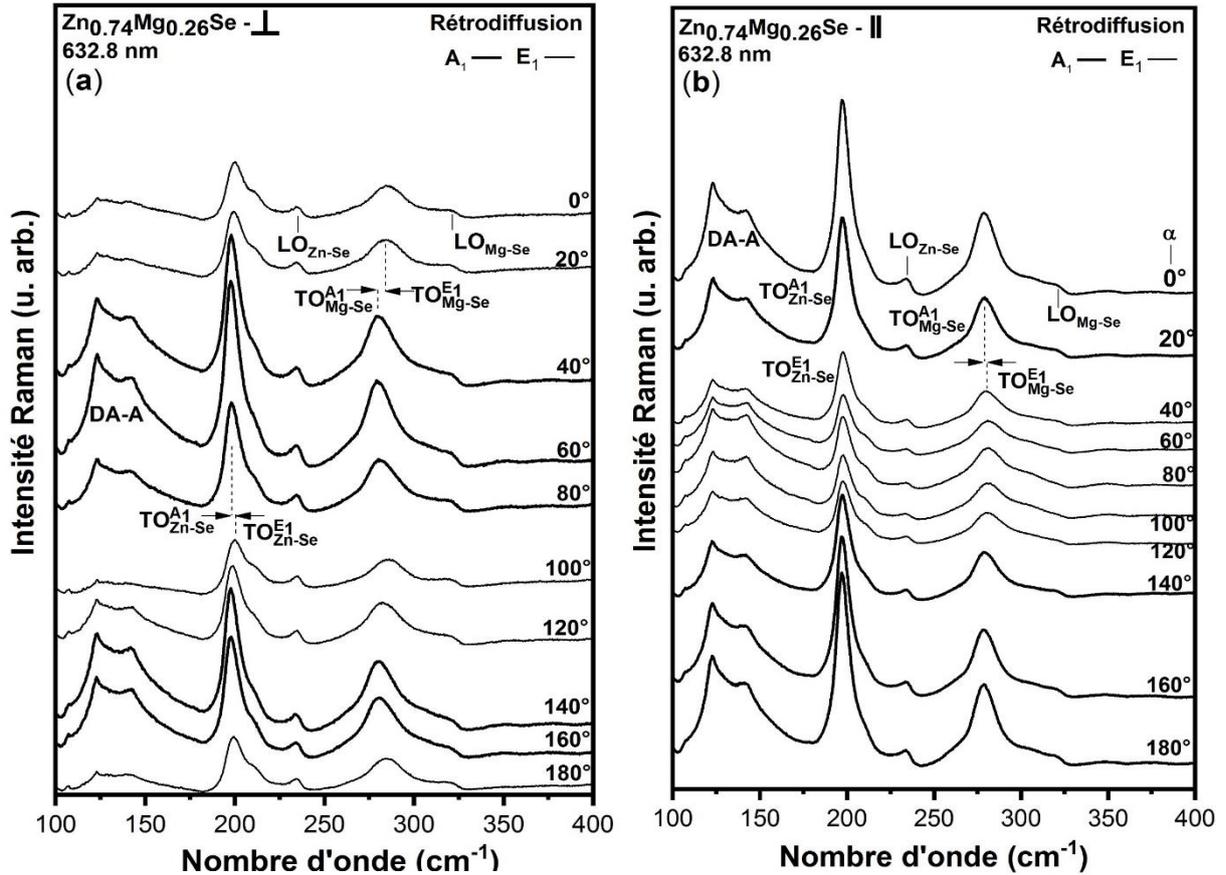


Figure 4-8 : Spectres Raman enregistrés en rétrodiffusion sur la face contenant l'accès \vec{c} du cristal wurtzite $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ avec la raie laser 632.8 nm en polarisations croisées (a) et parallèles (b) sur une demi révolution de la polarisation incidente à la surface du cristal repérée par rapport à l'axe \vec{c} , par pas de 20° (comme indiqué). Les spectres à caractères dominants A_1 (traits épais) et E_1 (traits fin) - en référence à la **Figure 4-3**, sont distingués.

chaque accroissement angulaire $\Delta\alpha$ de 45° , conformément aux prévisions théoriques (en référence à la **Figure 4-3**). L'alternance $A_1 \leftrightarrow E_1$ est plus directement appréciable dans la gamme spectrale Mg-Se, où les modes correspondants diffèrent davantage tant du point de vue de la fréquence que de celui de la largeur à mi-hauteur. Cependant un examen attentif révèle que l'alternance est également présente dans la gamme spectrale Zn-Se.

Nous discutons maintenant le panneau (b) de la **Figure 4-8** montrant les spectres Raman obtenus en polarisations parallèles ($\vec{e}_i \parallel \vec{e}_s$). Dans cette géométrie, seule la dépendance en α de l'intensité Raman des modes TO de type E_1 est établie correspondant à un motif quadrilobes à pétales totalement symétrique incliné de 45° par rapport à l'axe \vec{c} (cf. **Figure 4-3**). En ce qui concerne la dépendance en α des modes de symétries A_1 , nous n'avons pas d'idée préconçue. Dans cette symétrie la forme du motif est gouvernée par une combinaison des deux composantes (a et b) du tenseur Raman A_1 , dont les valeurs dépendent du cristal considéré. En

première approximation, quelle que soit la combinaison des deux paramètres en question, le motif A_1 est globalement bilobes symétrique et adopte la forme générale d'un ellipsoïde plus ou moins rétréci en son centre, orienté soit le long de l'axe \vec{c} ou perpendiculairement à celui-ci (cf. chap. I). Par conséquent une comparaison des intensités Raman dans les deux géométries particulières $\vec{e}_i \parallel \vec{c}$ et $\vec{e}_i \perp \vec{c}$ où le signal Raman est de type A_1 pur en principe doit permettre de décider. De fait, le signal Raman de type A_1 (tracés épais) n'est clairement identifié, intense et clair, que dans la géométrie $\vec{e}_i \parallel \vec{c}$ suggérant un motif à double pétale orienté selon l'axe \vec{c} avec une contraction prononcée en son milieu, i.e., perpendiculairement à \vec{c} . Ce comportement est bien reproduit dans nos simulations (cf. **Figure 4-3-a**) en utilisant la combinaison (a, b) satisfaisant à la condition $2a \cdot (b - a) = (b - a)^2$. En outre, conformément aux prédictions, le signal Raman de type E_1 (tracés fins) est discernable de façon transitoire, aux alentours de 45° (et positions décalées de 90°) et devient minimum au tour de 90° (et positions décalées de 90°), ce qui est conforme à l'expérience. Le comportement d'ensemble est donc globalement conforme à nos attentes sur la base des prédictions montrées dans la **Figure 4-3**.

En principe (cf. **Tableau 1-10**), le mode E_2 doit contribuer au signal Raman en rétrodiffusion sur la face du cristal contenant l'axe \vec{c} , à la fois en polarisations parallèles et perpendiculaires. Cependant, il n'est pas utile d'invoquer le mode E_2 pour rendre compte des tendances observées, si bien que de notre point de vue le mode E_2 n'apporte qu'une contribution marginale au signal Raman, faible à la fois vis à vis des modes A_1 et des modes E_1 . Pour visualiser distinctement le mode E_2 , il faut se placer dans une géométrie de diffusion qui exclut à la fois les modes A_1 et les modes E_1 , par exemple en rétrodiffusion sur une face cristalline perpendiculaire à l'axe \vec{c} en polarisations croisées (cf. **Tableau 1-10** du chapitre 1) - en référence à la série de spectres Raman reportés dans la **Figure 4-9-a**. Comme prévu, le mode E_2 est directement accessible dans ces conditions. Cependant, contrairement à nos attentes, l'intensité du signal n'est pas dépendante de l'angle (à nouveau dénoté α) entre la polarisation incidente et l'axe $[100]$ de la face, pris comme origine arbitraire des angles. Nous voyons dans cette rupture apparente de la règle de sélection relative au mode E_2 , de faible intensité Raman, un effet du désordre d'alliage (terme générique qui inclut à la fois le désordre chimique associé à la substitution atomique et la distorsion de réseau que celle-ci engendre). L'enregistrement de spectres Raman en rétrodiffusion sur la même face cristalline mais en polarisations parallèles - en référence au panneau (b) de la **Figure 4-9**, offre quant à lui un accès spécifique à la symétrie A_1 , avec émergences conjointes des modes TO et LO. Aucun des deux modes n'est sensible à la rotation de la polarisation incidente à la surface de l'échantillon, ce qui est conforme au

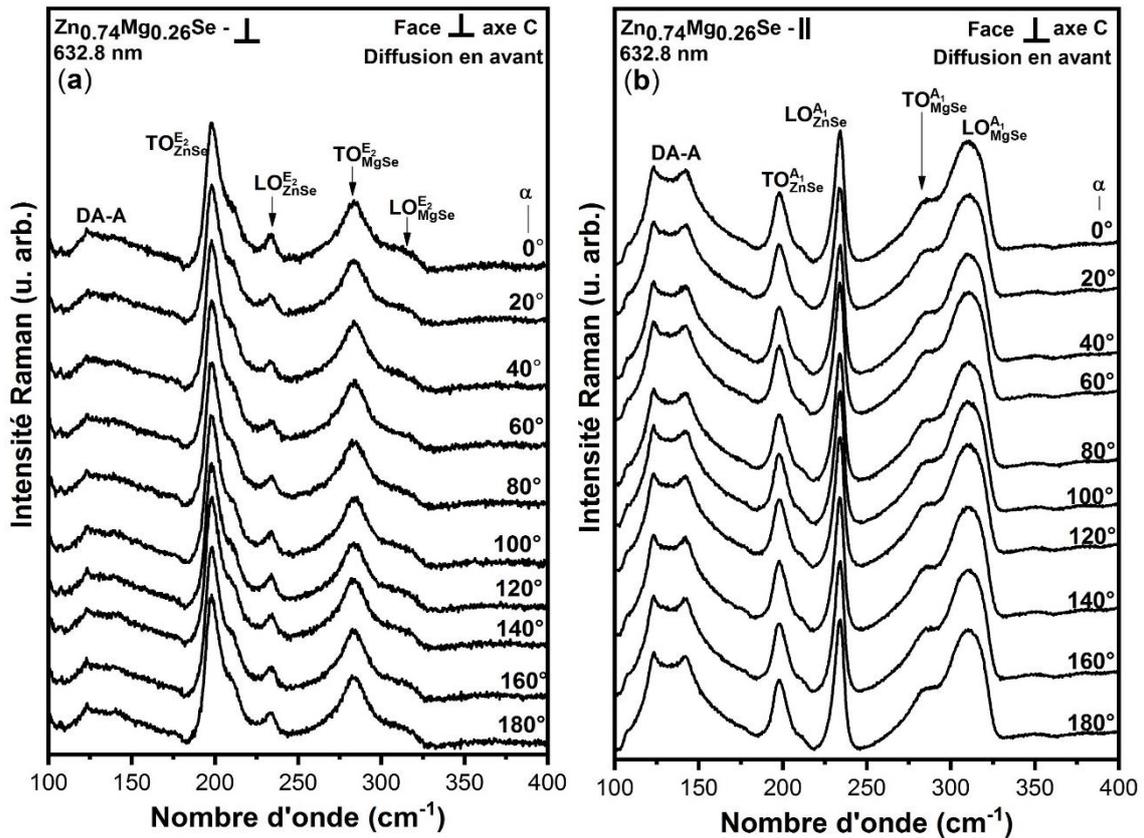


Figure 4-9 : Spectres Raman enregistrés en rétrodiffusion sur la face perpendiculaire à l'axe \vec{c} du cristal wurtzite $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ avec la raie laser 632.8 nm en polarisations croisées (a) et parallèles (b) sur une demi révolution de la polarisation incidente à la surface du cristal repérée par rapport à l'axe \vec{c} , par pas de 20° (comme indiqué).

comportement nominal prévu par les règles de sélection (en référence au **Tableau 1-10**).

En résumé, les modes A_1 et E_1 détectés en rétrodiffusion sur les faces cristallines contenant l'axe \vec{c} ou perpendiculairement à celui-ci obéissent de façon remarquable aux règles de sélection Raman calculées à partir des tenseurs Raman de la structure wurtzite. La seule déviation par rapport aux règles de sélection nominales est observée pour le mode E_2 , peu intense. Dans l'ensemble le bon respect des règles de sélection est révélateur de la très bonne qualité structurale de notre échantillon et fournit une base solide dans le régime phonons avant l'étude à venir dans le régime phonon-polariton. Au terme de notre étude Raman réalisée dans la géométrie conventionnelle de rétrodiffusion en incidence normale sur des faces contenant l'axe \vec{c} et perpendiculaire à celui-ci avec notre monocristal $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ de structure wurtzite, tous les modes TO à caractère purement mécanique de symétrie A_1 et E_1 dont sont susceptibles de procéder d'éventuels modes phonon-polaritons à détecter par diffusion Raman en avant dans la section suivante, sont identifiés.

IV.4 Modes phonon-polaritons

IV.4.1 Aperçu théorique - symétrie A_1

La dispersion des modes PP du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ est montrée en **Figure 4-10** en symétrie A_1 (à titre d'exemple) obtenue par résolution numérique de l'équation caractéristique des modes transverses optiques, à savoir $\varepsilon_r = q^2 c^2 \omega^{-2}$ (cf. **Chapitre I**) en adoptant une description à 2-modes [$1 \times (Zn-Se)$, $1 \times (Mg-Se)$] de type MREI dans laquelle la force d'oscillateur attribuée à chaque mode est proportionnelle à la fraction de liaisons correspondantes dans le cristal. La dispersion fait état trois branches PP, i.e. deux branches périphériques basse (PP^-) et haute (PP^+) fréquence de type 'parent' majoritairement associées aux liaisons Zn-Se et Mg-Se, respectivement, plus une branche intermédiaire d'alliage (PP^{int}) à caractère mixte (Zn-Se, Mg-Se) caractérisée par une dispersion "en S" à double asymptote phonon loin (de type TO-mécanique) et près (de type LO) de Γ . L'épaisseur des branches renseigne sur les intensités relatives des trois modes PP dans leurs dépendances à (q, y) , déduites du calcul de la section efficace Raman associée de type TO pour notre cristal mixte à deux modes (cf. **Chapitre I**). Les seuls paramètres d'entrée sont les deux fréquences des modes TO-mécaniques natifs de type Zn-Se et Mg-Se de symétrie A_1 déterminées expérimentalement par diffusion Raman dans la géométrie classique de rétrodiffusion (cf. **Section IV.3.3**). Une allure sensiblement identique (non montrée) est obtenue pour la dispersion des modes PPs dans la symétrie E_1 à partir des fréquences des modes TO-mécaniques natifs Zn-Se et Mg-Se correspondants.

Le jeu de paramètres nécessaire à la simulation de la dispersion PP en symétrie A_1 reportée dans **Figure 4-10** est le suivant :

- Un comportement de type MREI bimodal [$1 \times (Zn - Se)$, $1 \times (Mg - Se)$] est supposé pour le cristal $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$;
- Les fréquences Raman des modes TO purement mécaniques $TO_{Zn-Se}^{A_1}$ et $TO_{Mg-Se}^{A_1}$ sont celles estimées à partir des spectres Raman du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ enregistrés en rétrodiffusion ;
- La quantité de force d'oscillateur et le coefficient de Faust-Henry associés à chaque mode [$1 \times (Zn - Se)$, $1 \times (Mg - Se)$] sont proportionnels aux fractions des liaison correspondantes.
- Le coefficient de Faust-Henry du composé ZnSe dans la structure wurtzite a été pris identique à celui mesuré dans la structure zincblende, i.e. -0.70 ;

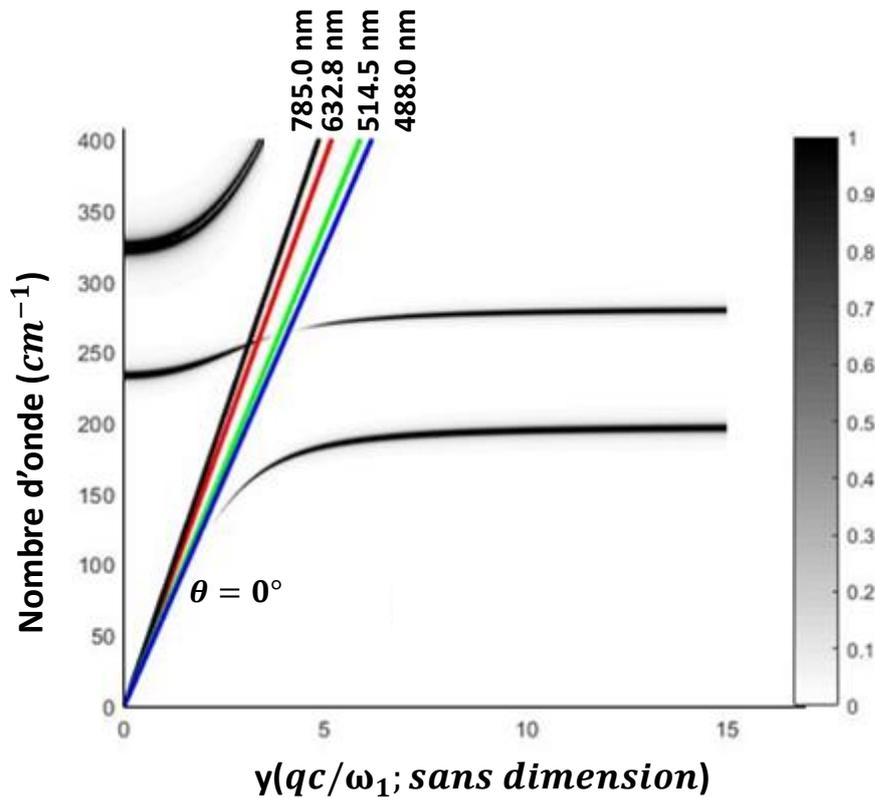


Figure 4-10 : Dispersion phonon-polariton en symétrie A_1 pour le cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ décrit à deux modes dans le régime TO-mécanique [$1 \times (Zn-Se)$, $1 \times (MgSe)$]. Les paramètres d'entrée sont les fréquences Raman observées en rétrodiffusion (en référence à la **figure 4-7**). Avec la dispersion limite accessible pour chaque longueur d'onde expérimentalement avec la raie à $\theta = 0^\circ$.

- Le coefficient Faust-Henry du composé MgSe de structure wurtzite a été ajusté de manière à reproduire au mieux le rapport observé expérimentalement entre les intensités Raman des modes TO-mécanique de type Zn-Se et Mg-Se observés en rétrodiffusion dans la symétrie A_1 , correspondant à -0.76;
- Les constantes diélectriques relatives à haute fréquence ($\omega \gg \omega_T$) ϵ_∞ des composés ZnSe et MgSe sont tirées de la **Kosielzki et al. (1996)** correspondant au meilleur ajustement des lois de variations des fréquences Raman TO-mécanique et LO de type Zn-Se et Mg-Se en fonction de la composition x du cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$, intégrées sur les structures zincblende ($x \leq 0.18$) et wurtzite ($x > 0.18$).

Finalement les seuls paramètres ajustables sont les fréquences Raman des modes LO des composés parents ZnSe et MgSe de structure wurtzite. Des valeurs théoriques existent dans la littérature (cf. **Chapitre I**). Cependant, bien que ces estimations théoriques soient utiles pour fixer des idées, elles ne sont pas susceptibles d'être utilisées en vue d'une comparaison directe avec l'expérience. Des estimations expérimentales sont également disponibles dans la littérature, en référence aux travaux cités ci-dessus (**Firszt et al., 1996**). Cependant, comme

indiqué, les valeurs en question sont extrapolées en traitant sur un pied d'égalité les données obtenues avec les cristaux mixtes de type zincblende et wurtzite, si bien qu'elles peuvent être sensiblement différentes des valeurs attendues pour les composés de structure wurtzite. Dans notre études les fréquences LO des composés ZnSe (254 cm^{-1}) et MgSe (371 cm^{-1}) de type wurtzite ont été ajustées de sorte que les largeurs des bandes optiques TO-LO relatives aux liaisons Zn-Se et Mg-Se observées dans nos spectres Raman enregistrés en géométrie de rétrodiffusion soient exactement reproduites. Nous avons pris soin de vérifier que les deux jeux de paramètres ajustables, concernant, d'une part, le coefficient de Faust-Henry du composé wurtzite MgSe et d'autre part les fréquences Raman des modes LO des composés ZnSe et MgSe de structure wurtzite n'ont aucune influence sur l'un et l'autre.

Assez remarquablement, l'extinction de type photon advient au voisinage de l'asymptote de type TO-mécanique caractéristique des grandes valeurs de q . En pratique cela veut dire qu'il ne sera vraisemblablement pas possible d'accéder expérimentalement au régime d'effondrement du mode PP^{int} (qui précède l'extinction en descendant la dispersion vers Γ). La même situation a été rencontrée avec le cristal mixte ZnSSe (cf. **Chapitre II**). La difficulté principale est que le signal PP détecté par diffusion Raman en avant lors de la progression du faisceau laser incident de la face inférieure du cristal vers sa face supérieure est parasité par le signal phonon (TO à caractère purement mécanique) de base produit fort et clair par rétrodiffusion Raman lorsque le faisceau laser est réfléchi par la face supérieure du cristal et renverse sa progression vers sa face arrière. De ce fait, le signal PP dans le régime d'effondrement reste masqué par le signal TO-mécanique. La condition *sine qua non* pour observer le signal PP^{int} est que celui-ci soit détecté loin de son mode TO-mécanique natif, c'est-à-dire dans son régime de renforcement dans le cas présent.

Pour s'assurer de la faisabilité expérimentale d'engager l'étude du régime PP de $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ par diffusion Raman en-avant, il est intéressant d'explorer par voie théorique, jusqu'à quelle profondeur l'on est susceptible de descendre le long de la dispersion du mode PP^{int} . Il s'agit d'estimer la valeur minimale accessible pour q , expérimentalement dictée par la loi de conservation du vecteur d'onde ($\vec{k}_i - \vec{k}_s = \vec{q}$) pour la géométrie de diffusion adoptée. Pour une raie laser donnée, la valeur de q minimale, notée $q_{min.}$, est obtenue en adoptant la géométrie de diffusion en avant parfaite, correspondant à \vec{k}_i et \vec{k}_s parallèles et orientés dans le même sens. Rappelons que $q_{min.} = c^{-1}|n(\omega_i)\omega_i - n(\omega_s)\omega_s|$ reste fini en pratique. Cela tient à une différence de grandeur quasi-irréductible entre les normes de \vec{k}_i et \vec{k}_s , due en partie à la différence des énergies incidente (ω_i) et diffusée (ω_s) et en partie à la dispersion inhérente de l'indice de

réfraction du cristal au voisinage de la raie laser utilisée. Tous les cristaux mixtes transparents dans le visible qu'il nous a été donné d'étudier par diffusion Raman en-avant présentent une dispersion négative de l'indice de réfraction dans le visible, ce qui signifie que n diminue quand la longueur d'onde augmente (ω diminue). Dans ces conditions, la différence entre les fréquences du faisceau laser incident et de la lumière diffusée $|\omega_i - \omega_s|$ se trouve augmentée par la différence entre les indices de réfraction correspondants $|n(\omega_i) - n(\omega_s)|$, que l'on mette en œuvre les processus de diffusion Stokes ($\omega_i > \omega_s$) ou anti-Stokes ($\omega_i < \omega_s$) comme déjà dit. Une autre tendance générale est que la dispersion de l'indice de réfraction diminue avec l'énergie si bien que l'on aura avantage à utiliser les raies laser les moins énergétiques et à étudier la diffusion Raman préférentiellement via le processus anti-Stokes, correspondant à une étude Raman côté basse énergie par rapport à la raie laser utilisée qui, en outre, se trouve être plus efficace que le processus Stokes.

La dispersion de l'indice de réfraction effectif (\bar{n}) de notre cristal $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ de structure wurtzite a été mesurée par ellipsométrie spectroscopique dans le domaine du visible en réflexion avec une incidence proche de l'incidence de Brewster en utilisant une face cristalline de grande dimension ($\sim 0.5 \text{ cm}^2$) non orientée. La dispersion expérimentale ' \bar{n} vs. ω ' ainsi obtenue est montrée dans la **Figure 4-11**. Elle suit une loi de Cauchy du type $\bar{n}(\lambda) = X + Y \times \lambda^{-2} \times 10^4 + Z \times \lambda^{-4} \times 10^9$, dont les paramètres (X, Y, Z) ont été donnés dans **Tableau 1-7**.

La mesure de la dispersion de l'indice de réfraction effectif (\bar{n}) du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ permet de formuler des prédictions grossières concernant les lois de dispersion ' ω vs. q ' accessibles expérimentalement par diffusion Raman en-avant avec les raies laser à notre disposition (IR /Proche-infrarouge – 785.0 nm, R / rouge – 632.8 nm, V /vert – 514.5 nm et B/bleu – 488.0 nm) dans le cas ultime d'une diffusion en avant parfaite ($\theta = 0^\circ$). Les dispersions ' ω vs. q ' ainsi obtenues à $\theta=0^\circ$ pour chaque raie laser, correspondent aux tracés quasi-linéaires obliques dans la **Figure 4-10**. Les modes PP observables à $\theta=0^\circ$ avec les raies laser en question correspondent aux points d'intersection entre les courbes de dispersion 'Raman' ainsi tracés et les courbes de dispersion des modes PP. Il ressort de la comparaison des deux séries de dispersions que les deux modes PPs périphériques (PP^- et PP^+) de type 'parent' devraient rester hors d'atteinte par diffusion Raman en-avant. Seul le mode $PP^{int.}$ est susceptible d'être détecté par diffusion Raman en-avant, dans des régimes différents selon la

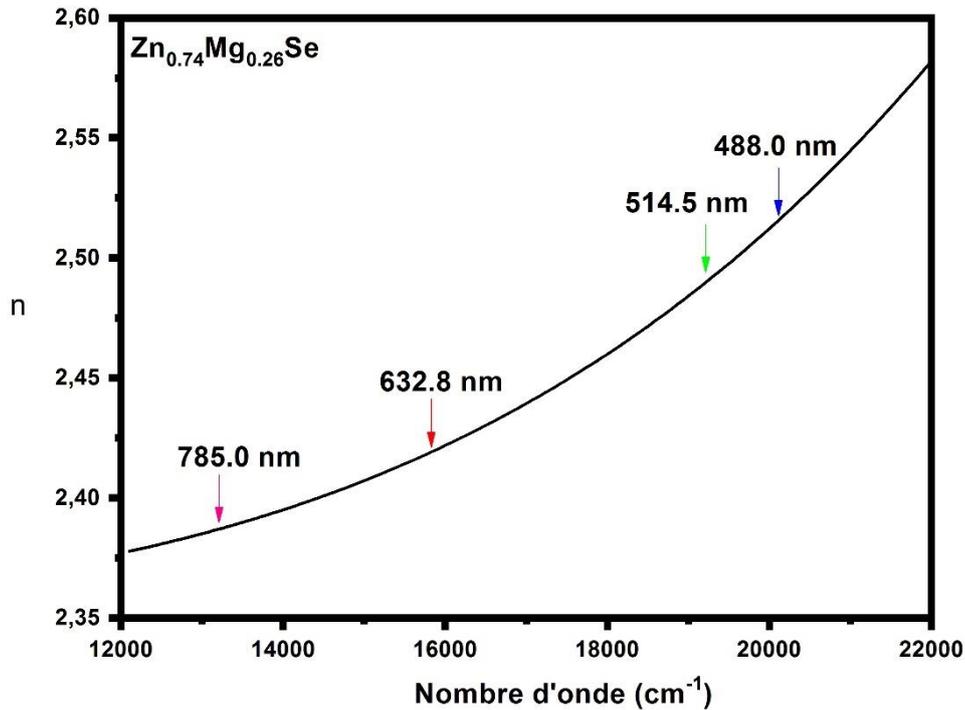


Figure 4-11 : Dispersion de l'indice de réfraction effectif dans le domaine du visible relatif au cristal $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ de structure wurtzite mesurée par l'ellipsometrie spectroscopique conventionnelle (mode réflexion) sur une surface cristalline de grande dimension non orientée. Les positions des raies laser utilisées pour l'acquisition des spectres Raman sont indiquées.

raie laser utilisée. En particulier les raies laser les plus énergétiques (verte et bleue) peinent à atteindre le régime de renforcement du mode $PP^{int.}$, le seul véritablement exploitable comme déjà indiqué. Il faut s'en remettre pour cela aux raies les moins énergétiques (rouge et proche-infrarouge) avec ce désagrément que la diffusion Raman est moins efficace. En outre, même avec ces raies laser, l'accès au régime de renforcement est limité à ses prémices. Ainsi, nous avons pu vérifier (non montré) que l'angle θ correspondant à l'extinction complète du mode $PP^{int.}$ avec la raie laser rouge correspond à 0.6° , ce qui signifie qu'il faut atteindre un angle de diffusion encore plus petit pour pénétrer dans le régime de renforcement du mode $PP^{int.}$. La raie laser rouge réalise le meilleur compromis pour la détection du mode $PP^{int.}$ en cela qu'elle parvient effectivement à atteindre le régime de renforcement du mode $PP^{int.}$, contrairement aux raies verte et bleue, et qu'elle est plus efficace que la raie proche -infrarouge en termes de diffusion Raman. Il ressort de tout cela que nos 'chances' de pouvoir détecter le mode $PP^{int.}$ du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ par diffusion Raman en-avant sont véritablement très minimes, et cela même dans le cas idéal d'une diffusion en-avant parfaite ($\theta=0^\circ$).

On peut bien se demander si les prévisions théoriques pourraient être plus favorables en jouant préférentiellement sur l'un ou l'autre des indices de réfractons ordinaire (n_o)

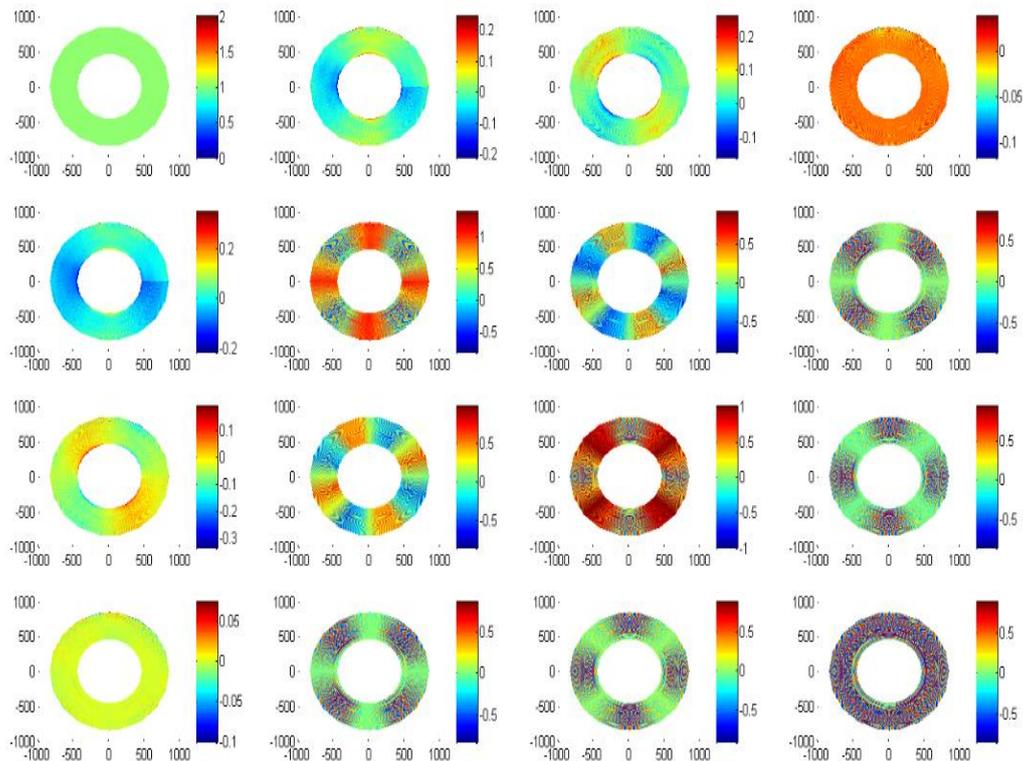


Figure 4-12 : Vue d'ensemble des paramètres de la matrice de Müller (\tilde{M}_{ij}) déterminés à une longueur d'onde donnée dans la gamme spectrale du visible par des mesures d'ellipsométrie spectroscopique réalisées en transmission en incidence/détection normales à travers les deux faces cristallines parallèles contenant l'axe \vec{c} du petit échantillon $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ orienté utilisé pour les mesures Raman. Pour chaque paramètre de la matrice de Müller l'intensité de la teinte (foncée vs. claire) renseigne sur l'intensité lumineuse du signal transmis par rapport à l'intensité du signal incident (faible vs. élevée), variable lorsque l'on fait tourner l'échantillon autour de la normale aux deux faces en question par pas régulier de 10° , la polarisation du faisceau incident restant fixe.

ou extraordinaire (n_e) du cristal mixte plutôt que sur l'indice de réfraction effectif (\bar{n}) qui moyenne les deux. Cependant, il ne faut pas fonder de trop gros espoir là-dessus puisqu'aucun signe d'anisotropie optique n'a pu être détecté à l'occasion des premières mesures ellipsométriques réalisées avec la face cristalline de grande dimension non orientée par **A. EnNaciri** (LCP-A2MC). Cependant par acquis de conscience **Y. Battie** et **L. Broch** (LCP-A2MC) ont entrepris une nouvelle série de mesures par ellipsométrie spectroscopique mais en procédant de façon originale en transmission à incidence normale sur la face de petite dimension ($\sim 1\text{mm}^2$), orientée par **A. Maillard** (LMOPS), qui contient l'axe \vec{c} du fragment cristallin, celle-la même utilisée pour nos mesures Raman. Les mesures d'ellipsométrie en 'transmission' donnent accès à l'ensemble des paramètres de la matrice de Müller (\tilde{M}_{ij} , 4×4) qui caractérise complètement les propriétés optiques d'un cristal anisotrope. Ceux-ci ont été déterminés pour différentes positions angulaires (β) d'échantillon obtenues par rotation

régulière dans le plan avec un pas angulaire constant $\Delta\beta \sim 10^\circ$. Comme montré dans la **Figure 4-12**, la matrice obtenue à l'issue de l'expérience est symétrique à une longueur d'onde donnée pour l'ensemble des inclinaisons β envisagées. Cela indique que la rotation de l'échantillon a pu être effectuée sur 360° tout en conservant $k_i \perp \vec{c}$ à chaque position de l'échantillon, comme idéalement requis. En particulier, la matrice de Müller n'est pas diagonale, ce qui établit le caractère anisotrope de notre échantillon. La symétrie biaxiale est clairement apparente pour chaque élément de matrice, signe de caractéristiques optiques différentes selon que la lumière incidente est polarisée le long de l'axe \vec{c} ou perpendiculairement à celui-ci, comme l'on peut s'y attendre pour un cristal de structure wurtzite. Les variations en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible de la biréfringence linéaire $(n_e - n_o) = \Delta n$ (de premier intérêt en vue des mesures Raman en avant) et du dichroïsme $(k_e - k_o) = \Delta k$, extraits des éléments de matrice $\tilde{M}_{43} [\Delta n \times e \text{ (nm)}]$, où e désigne l'épaisseur de l'échantillon estimée à 2.550 mm au pied à coulisse] et $\tilde{M}_{12} [\Delta k \times e \text{ (nm)}]$, considérés à $\beta=0$ (polarisation de la lumière incidente parallèle à l'axe \vec{c}), sont montrées dans la **Figure 4-13**.

L'indice de réfraction et le coefficient d'absorption (ordinaire ou extraordinaire) correspondant sont intimement liés à travers la correspondance de Kramers-Kronig entre les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique. Ainsi, tout signe de biréfringence linéaire est signe de dichroïsme linéaire, et vice versa. La différence $(n_e - n_o)$ mesurée à partir de \tilde{M}_{13} ne permet pas de conclure quant à l'existence d'une biréfringence effective car dans le mode de transmission adopté pour les mesures ellipsométriques le signal de biréfringence reste masqué dans toute la gamme spectrale du visible par des interférences parasites dues à de multiples réflexions du faisceau lumineux entre les faces arrière et avant (quasi parallèles) du cristal transparent.

Cependant, les effets d'interférences ne sont pas si gênants au niveau de \tilde{M}_{12} , de sorte qu'un dichroïsme linéaire $(k_e - k_o)$ significatif est clairement mis en évidence expérimentalement, celui-ci restant à peu près constant à travers toute la gamme spectrale du visible. Sur la base du dichroïsme linéaire mis en évidence expérimentalement, il nous est possible de déduire que notre cristal $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ présente également une biréfringence linéaire ainsi, elle aussi stable, sans être mesurée de pouvoir l'estimer cependant. Comme la valeur moyenne de la biréfringence mesurée $(n_e - n_o)$ s'écarte faiblement de zéro dans nos mesures de transmission la biréfringence linéaire, on peut anticiper qu'elle est vraisemblablement faible.

Une estimation approximative de la biréfringence linéaire pour notre cristal mixte $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ peut être obtenue à partir des valeurs existantes dans la littérature établie pour

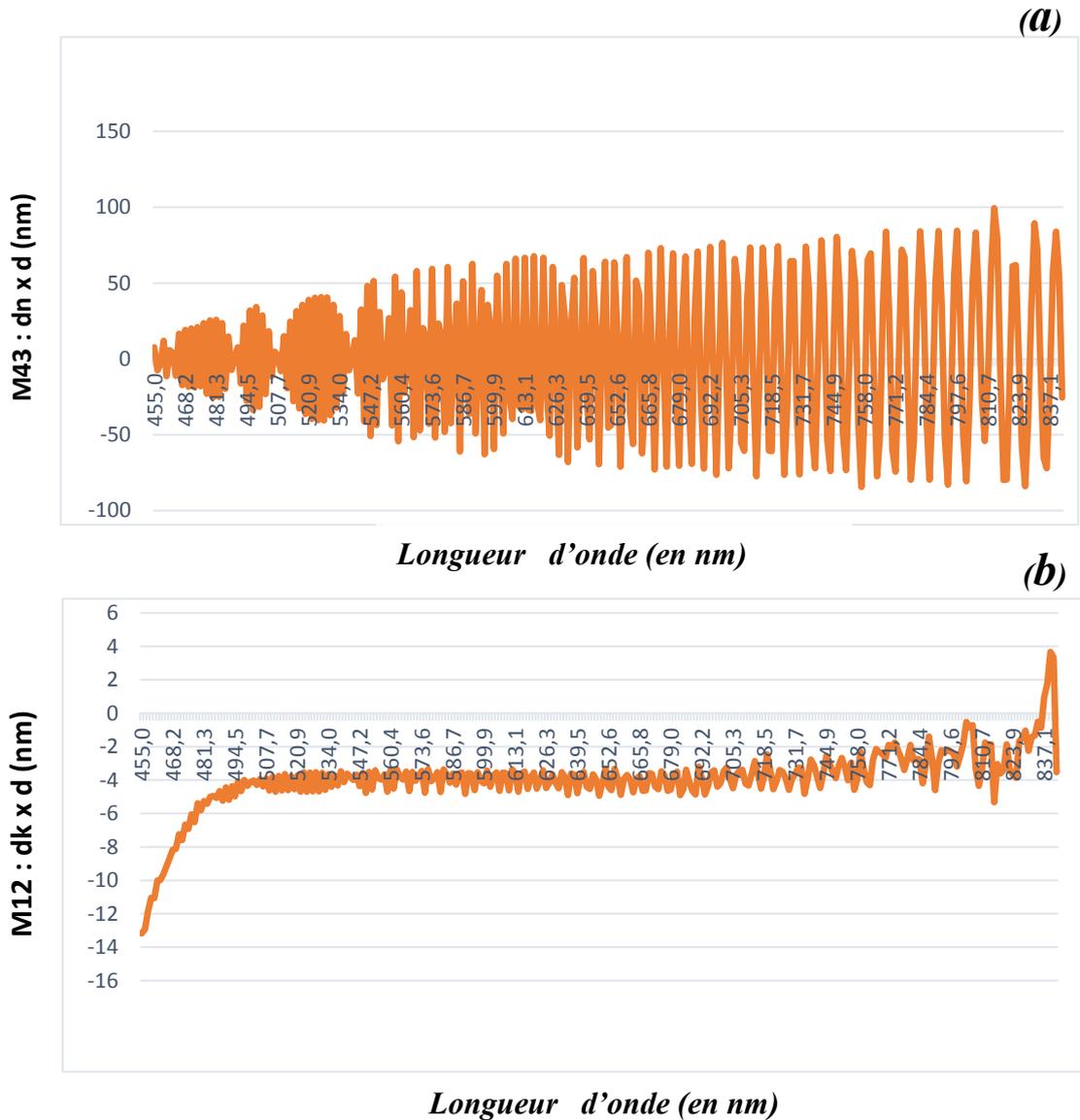


Figure 4-13 : Evolutions de la biréfringence linéaire (a) et du dichroïsme linéaire (b) extraits des paramètres \tilde{M}_{43} et \tilde{M}_{12} de la matrice de Müller, respectivement, à travers la gamme spectrale du visible pour une direction de polarisation incidente fixe, choisie parallèle à l'axe singulier \vec{c} du cristal orienté $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$.

d'autres cristaux mixtes $Zn_{1-x}Mg_xSe$ correspondant à une incorporation en Mg plus élevée et plus faible que celle de notre échantillon. **Puzikov et al. (2004)** ont effectué des mesures directes des indices de réfraction ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e) d'un cristal mixte $Zn_{0.52}Mg_{0.48}Se$ de structure wurtzite à travers le visible en utilisant un échantillon taillé en forme de prisme avec son axe \vec{c} orienté le long du bord court, et en mesurant les angles d'incidence critiques correspondant aux réflexions internes totales des ondes ordinaires et extraordinaires.

De cette manière **Puzikov et al. (2004)** ont pu démontrer que leur cristal mixte était de type uniaxe positif ($n_e > n_o$) caractérisé par une biréfringence linéaire ($n_e - n_o$) quasi-stable voisine de $\sim 0,0160$ à travers le domaine du visible, avec une fluctuation faible ne dépassant pas dix pour cent. Par ailleurs, **Zagoruiko et al. (2000)** ont estimé la biréfringence linéaire d'un lingot massif de composition $Zn_{0.95}Mg_{0.05}Se$ à partir d'un calcul de différence de phase entre les ondes ordinaires et extraordinaires (la longueur d'onde du rayonnement utilisé n'est pas spécifiée dans l'article) basé sur une mesure de la puissance transmise dans le cristal. La biréfringence linéaire ($n_e - n_o$) ainsi mise en évidence, également positive, est faible, de l'ordre de 0.004. Au vu de ces estimations, il faut s'attendre à une biréfringence linéaire faible pour notre cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ intermédiaire entre celles mesurés pour $Zn_{0.95}Mg_{0.05}Se$ et $Zn_{0.52}Mg_{0.48}Se$, c'est-à-dire voisine de 0.010.

La question qui se pose dès lors est de savoir si une telle biréfringence linéaire est susceptible d'avoir un impact sur la détection du mode $PP^{int.}$ de notre cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ par diffusion Raman, ou non. Le test est réalisé en incrémentant puis en décrémentant de 0.016 la dispersion de l'indice de réfraction effectif $\bar{n}(\omega)$ originellement mesurée avec l'échantillon non orienté de grande dimension par ellipsométrie conventionnelle. Dans chaque cas (incrément ou décrément) la biréfringence est prise constante à travers le visible. Nous avons vérifié que les dispersions $\bar{n}(\omega) \mp 0.016$ de l'indice de réfraction produisent les mêmes dispersions expérimentales ' ω vs. q' ' dérivées de la loi de conservation du vecteur d'onde qui gouvernent la diffusion Raman avec la raie laser 632.8 nm à $\theta=0^\circ$ (pour revenir aux conditions expérimentales, les plus favorables à la détection du mode $PP^{int.}$ – cf. ci-avant). Ainsi, selon les simulations effectuées, aucune amélioration ne peut être attendue concernant la détection du mode $PP^{int.}$ que l'on sélectionnée préférentiellement l'indice de réfraction ordinaire (n_o) ou extraordinaire (n_e) de notre cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ pour la réalisation de nos mesures de diffusion Raman en-avant. En raison de cela, nous avons toutes les raisons d'être pessimistes quant à la possibilité de détecter l'un quelconque des modes PP^- , $PP^{int.}$ ou PP^+ de notre cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ de structure wurtzite par la diffusion Raman en avant et, cela, quelle que soit la symétrie phonon envisagée (A_1 ou E_1), la raie laser utilisée (proche-infrarouge, rouge, bleue ou verte), l'angle de diffusion (à minimiser dans tous les cas pour espérer pouvoir pénétrer dans le régime de renforcement du mode $PP^{int.}$) et l'indice de refraction sélectionné (ordinaire ou extraordinaire).

IV.4.2 Étude expérimentale des modes phonon-polaritons diffusion Raman en avant

Contrairement à nos attentes, les spectres Raman en avant de notre cristal mixte $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ de structure wurtzite, s'avèrent extrêmement riches en modes PP bien au-delà de nos espérances. Pour mieux s'en rendre compte, nous reportons dans la **Figure 4-14** une série représentative de spectres Raman pris en-avant à incidence quasi-normale ($\theta \sim 0^\circ$) sur la face contenant l'axe \vec{c} de notre petit échantillon orienté en utilisant la raie laser rouge (632.8 nm, optimale pour notre usage comme discuté dans la section précédente) et en configurations de polarisation croisées ou parallèles de manière à varier la symétrie (A_1 ou E_1) et, pour une symétrie donnée, à jouer soit avec la dispersion de l'indice de réfraction ordinaire (n_o) soit avec celle de l'indice de réfraction extraordinaires (n_e).

Une caractéristique commune à tous les spectres est que le signal PP produit par le faisceau laser incident lorsqu'il progresse de la face inférieure du cristal vers sa face supérieure (diffusion Raman en-avant) se superpose au signal de phonon de base (TO-mécanique produit par le faisceau laser qui revient vers la face inférieure du cristal après réflexion sur la face supérieure rétrodiffusion Raman). En fait, le signal parasite de rétrodiffusion fournit une référence utile pour l'assignement (A_1 ou E_1) des modes PP. Un effet plus gênant de la réflexion multiple du faisceau laser entre les faces inférieure et supérieure et arrière de notre cristal transparent est l'excitation spectaculaire des modes LO (Zn-Se et Mg-Se), théoriquement interdits. Les deux modes TO-mécanique (autorisés) et LO (théoriquement interdits) émergent à des fréquences légèrement plus basses dans le spectre supérieur de symétrie A_1 que dans les deux spectres inférieurs de symétrie E_1 .

Le spectre A_1 est obtenu en polarisations parallèles le long de l'axe \vec{c} (spectre haut). Dans ce cas la propagation du faisceau laser au sein du cristal est gouvernée par l'indice de réfraction extraordinaire (n_e). Les modes A_1 produits par l'onde ordinaire sont également accessibles en principe, i.e. en se plaçant en polarisation croisée avec l'une des polarisations incidente ou diffusée dirigée le long de l'axe \vec{c} . Cependant dans ce cas le signal A_1 , minimum en théorie (cf. **Figure 4-3**), s'avère si faible en pratique qu'il n'est pas observable expérimentalement, masqué par le signal E_1 théoriquement interdit mais activé par le désordre d'alliage. Comme les spectres Raman enregistrés dans cette géométrie de diffusion/polarisations ne sont pas exploitables en pratique, ils sont tout simplement omis par la suite. L'accès spécifique aux modes E_1 peut être obtenu soit via l'onde extraordinaire (spectre

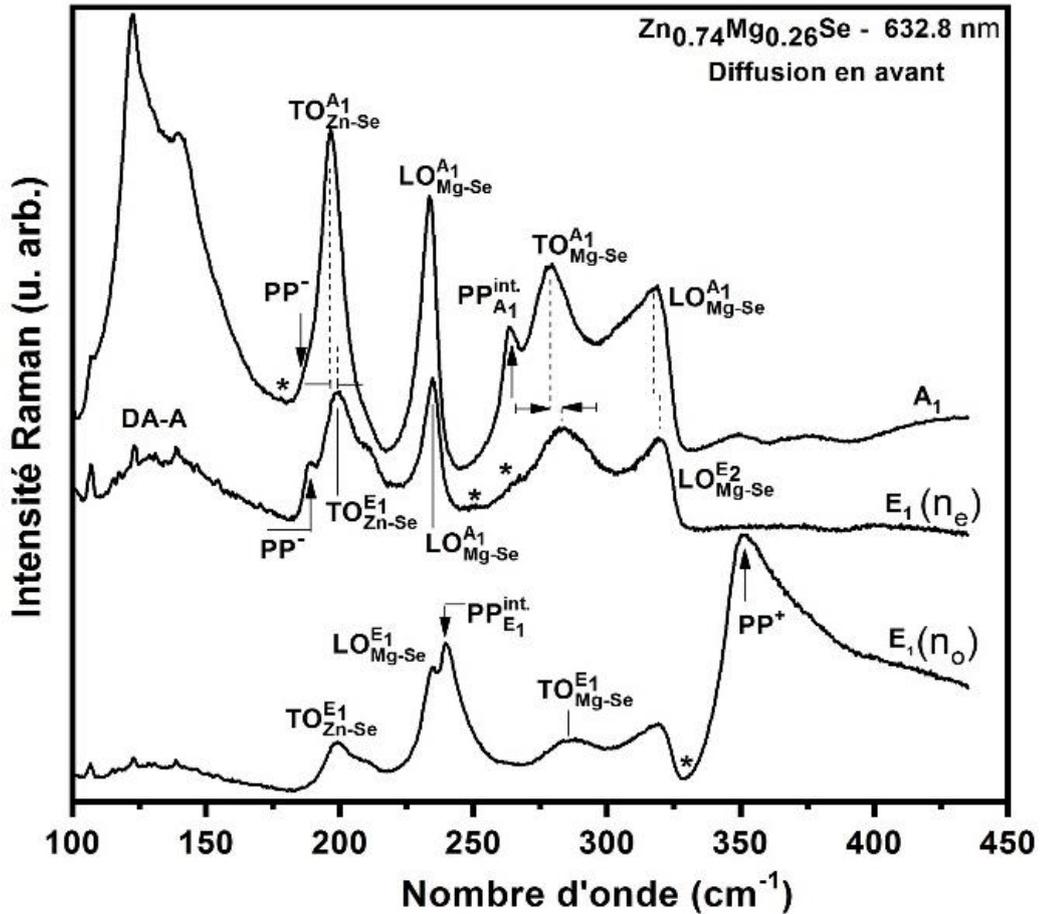


Figure 4-14 : Spectres de diffusion Raman en avant réalisés avec la raie laser rouge (632.8 nm) en incidence/détection normales à travers les deux faces cristallines parallèles contenant l'axe \vec{c} du petit échantillon $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ en configuration de polarisations incidente et diffusée parallèles à \vec{c} (haut), croisées avec polarisation incidente parallèle à \vec{c} et croisées avec polarisation incidente perpendiculaire à \vec{c} , donnant accès aux modes TO (à la fois à caractère mécanique et de type phonon-polariton) de symétrie A_1 pour une propagation du laser gouvernée par n_o (spectre haut), et de symétrie E_1 pour une propagation du laser gouvernée par n_o (spectre central) et par n_e (spectre bas). Cette figure est à mettre directement en rapport avec la **Figure 4-7** correspondant aux mêmes géométries de diffusion mais pour la configuration classique de rétrodiffusion.

central) soit via l'onde ordinaire (spectre bas) en polarisations croisées, selon que la polarisation incidente est alignée avec l'axe \vec{c} ou perpendiculairement à celui-ci.

En principe, si les modes PP de type A_1 et de type E_1 pouvaient être détectés avec les géométries de diffusion sus-indiquées, ils devraient être les mêmes, que l'on utilise l'onde ordinaire ou l'onde extraordinaire pour les révéler. En pratique, il n'en est rien. Non seulement, les modes PP sont effectivement observés dans chaque géométrie de diffusion, ce qui déjà va bien au-delà de nos attentes, mais en outre, ils sont tous différents, sans redondance, comme discuté plus loin.

Le mode PP de type A_1 notée $PP^{int.}$ (cf. **Figure 4-14**, spectre en haut) qui émerge sur la queue basse fréquence de son mode natif $TO_{Mg-Se}^{A_1}$ localisé à $\sim 263 \text{ cm}^{-1}$ est celui

idéalement attendu sur la base de nos simulations (en référence à la **Figure 4-10**). Conformément aux prévisions théoriques, le mode $PP_{A1}^{int.}$ à $\sim 263 \text{ cm}^{-1}$ émerge légèrement au-delà de l'extinction de type photon lorsque l'on descend la courbe de dispersion du mode $PP_{A1}^{int.}$ vers Γ , c'est-à-dire dans le régime de renforcement, satisfaisant ainsi à la condition *sine qua non* pour une observation expérimentale. La faible largeur à mi-hauteur du mode $PP_{A1}^{int.}$ contraste avec celle beaucoup plus grande son mode TO_{Mg-Se}^{A1} natif à caractère purement mécanique. D'après les études menées au **Chapitre II** cela seul suffit à attester que le mode $PP^{int.}$ en question est bien sondé dans son régime de renforcement, c'est-à-dire au-delà de l'extinction 'phonon' qui advient près de l'inflexion de sa dispersion caractéristique de type S en progressant vers Γ . Comme discuté au **Chapitre II**, la faible largeur à mi-hauteur du mode $PP^{int.}$ est révélatrice d'une structure fine pour le mode TO_{Mg-Se}^{A1} natif dans le régime TO purement mécanique. La structure fine en question est due à des fluctuations naturelles de la composition locale autour des liaisons chimiques d'un type donné, donnant naissance *in fine* à de légères variations la fréquence Raman du mode TO_{Mg-Se}^{A1} mécanique d'un endroit à l'autre du cristal. Dans le régime purement mécanique, les sous-modes TO de la structure fine ne se couplent pas et forment un ensemble compact, laissant l'impression d'un mode unique naturellement large. À l'entrée dans le régime d'effondrement les sous-modes TO de la structure fine commencent à se coupler via leurs champs électriques transverses naissants. L'effet du couplage est de canaliser la force d'oscillateur disponible vers un mode principal situé à basse fréquence. En même temps l'intensité Raman globale chute progressivement jusqu'à extinction totale des modes au voisinage de l'inflexion de la dispersion en S du mode $PP^{int.}$, délimitée par les deux asymptotes quasi-verticales de type 'photon' régies par les constantes diélectriques relatives statique (ϵ_s) et à l'infini ($\epsilon_\infty < \epsilon_s$) du cristal mixte, définies bien en -deçà ($\omega \ll \omega_{TO}$) et bien au - delà ($\omega \gg \omega_{TO}$) des résonance phonons, respectivement. L'extinction transitoire du mode $PP^{int.}$ est donc étroitement liée à l'acquisition d'un caractère photon prononcé par le mode $PP^{int.}$. Il est conforme à l'intuition qu'un tel mode ne diffuse pas la lumière et de ce fait soit inefficace en termes de diffusion Raman. Toujours est-il qu'à cette limite, le champ électrique transverse porté par le mode $PP^{int.}$ est identique en nature à celui porté par un photon, et possède donc véritablement un caractère macroscopique. Ainsi à partir de cette limite, le couplage \vec{E} entre les sous-modes TO similaires de la structure fine qui sous-tend le mode $PP^{int.}$ devrait être pleinement opérationnel pour ne plus former qu'un mode $PP_{A1}^{int.}$ géant qui aura attiré la totalité de la force d'oscillateur disponible et de largeur à mi-hauteur similaire

celle de chacun de sous-modes élémentaires de la structure fine, et donc considérablement plus faible que celle du mode TO-mécanique originel qui ‘enveloppe’ la structure fine.

Une illustration théorique de ces tendances est obtenue en discrétisant le mode purement mécanique natif TO_{Mg-Se}^{A1} en une structure fine comprenant, par exemple, cinq modes élémentaires régulièrement espacés (disons de 2.5 cm^{-1}) et en examinant la dépendance en q de la section efficace Raman multimodes des modes PP associés. Dans cette simulation la force d’oscillateur disponible pour la liaison Mg-Se est arbitrairement répartie entre les sous-modes de la structure fine en adoptant une distribution symétrique correspondant aux proportions individuelles de 10% - 20% - 40% - 20% - 10% dans l’ordre croissant des fréquences. La même dépendance est calculée en concentrant la totalité de la force d’oscillateur de type Mg-Se disponible sur un mode unique (tracés en pontillés), identifié avec le pic médian de la structure fine, à titre de référence. Les courbes théoriques correspondantes sont comparées dans la **Figure 4-15**. Il ressort de la comparaison entre les deux séries des courbes théoriques que la structure fine persiste dans le régime d’effondrement et laisse la place à un mode unique au-delà de l’extinction dans le régime de renforcement. Cela indique que le couplage entre les modes TO n’est que partiel dans le régime d’effondrement alors qu’il est total dans le régime de renforcement. Cela conforte l’idée que le champ électrique associé aux modes PP est à caractère local/microscopique dans le premier régime et à caractère macroscopique de type ‘photon’ dans le second.

Indépendamment des considérations ci-avant portant sur la largeur à mi-hauteur du mode PP_{Mg-Se}^{A1} détecté par diffusion Raman, il est possible de tester expérimentalement son origine, à savoir s’il provient du régime d’effondrement ou du régime de renforcement. En substance, si le mode en question est bien originaire du début du régime de renforcement, comme nous le croyons, tout accroissement de l’angle de diffusion doit conduire en premier lieu à la disparition du mode PP^{int} . du fait de l’extinction ‘photon’ proche. Si au contraire le mode PP^{int} . à $\sim 263 \text{ cm}^{-1}$ était sondé dans son régime d’effondrement, il devrait se renforcer avec l’angle de diffusion et ainsi apparaître plus clairement encore dans nos spectres Raman au fur et à mesure qu’il converge vers son mode TO_{Mg-Se}^{A1} natif.

Une série représentative de spectres Raman non analysés pris en avant en dirigeant la polarisation du faisceau laser incident \vec{e}_i le long de l’axe \vec{c} (a) et perpendiculairement à celui-ci (b) pour des valeurs décroissantes de l’angle de diffusion en utilisant l’excitation laser à 632.8 nm est représentée sur la **Figure 4-16**. On peut se faire une idée de la nature du signal Raman obtenu à $\vec{e}_i \parallel \vec{c}$ en considérant qu’il résulte en première approximation des

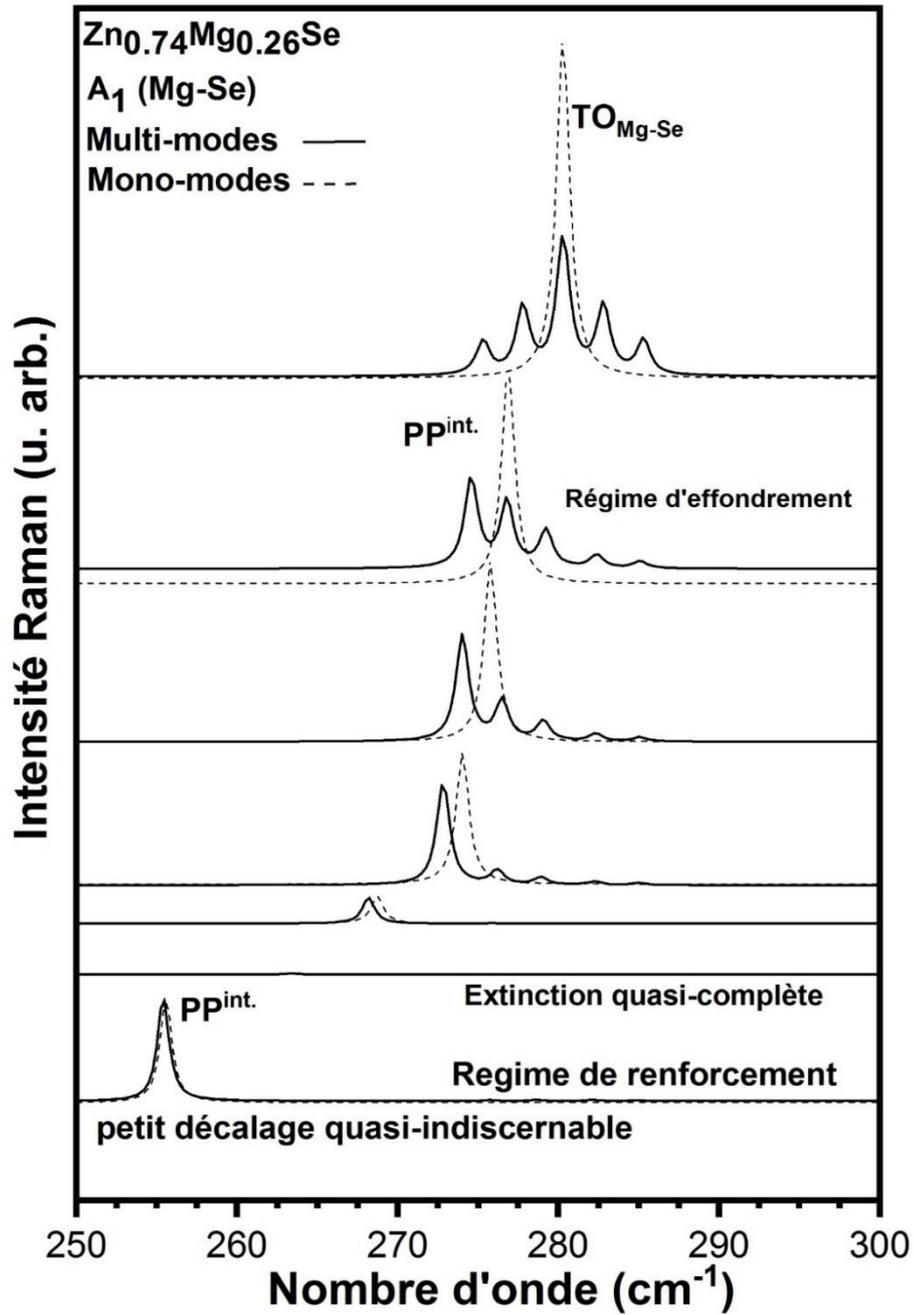


Figure 4-15 : Régimes d'effondrement comparés jusqu'à l'extinction de type photon du mode $pp^{int.}$ de référence de type $A_1 - TO$ du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ selon que l'on envisage une description à mode unique du mode TO -mécanique natif de départ (trait pointillé) ou une structure fine arbitrairement choisie à cinq sous-modes régulièrement espacés de 2.5 cm^{-1} (trait plein).

contributions ajoutées dans le cas extrême des polarisations incidente et diffusée prises croisées ($\vec{e}_i \parallel \vec{c}, \vec{e}_i \perp \vec{e}_s$) et parallèles ($\vec{e}_i \parallel \vec{c} \parallel \vec{e}_s$), étant bien clair que le signal réel est intégré sur toutes les configurations de polarisations diffusés possibles. Si nous nous référons aux vues schématiques des règles de sélection Raman correspondantes, données dans la **Figure 4-3**, les

première et seconde géométrie de diffusion devraient produire des signaux Raman de type $E_1(n_e)$ et A_1 , où le terme entre parenthèse spécifie l'indice de réfraction mis en jeu. Les composantes de type $E_1(n_e)$ et A_1 sont reconnues au travers de l'épaule sur le côté basse fréquence du mode TO_{Zn-se} et de l'émergence du mode PP^{int} à 263 cm^{-1} , respectivement (cf. **Figure 4-16**). Le signal Raman obtenu à $\vec{e}_i \perp \vec{c}$ (b) est, quant à lui, de type $E_1(n_o)$ pur (cf. **Figure 4-16-b**). En s'écartant de l'incidence (quasi-) normale (du haut vers le bas de la **Figure 4-16**), le mode $PP_{A_1}^{int}$ s'effondre, ainsi que l'épaule PP^- caractéristique de type $E_1(n_e)$ côté basse fréquence et également les deux structures caractéristiques de type $E_1(n_o)$ situées côté haute fréquences des modes LO_{Zn-se} et LO_{Mg-se} . Cette sensibilité à l'élargissement de l'angle de diffusion pour toutes les structures Raman invoquées, dans le sens d'une disparition progressive, atteste leur caractère PP.

Dans ce qui suit nous discutons brièvement les modes PP surprenants détectés dans la symétrie E_1 (cf. spectres central et bas - **Figure 4-14**) en référence au mode phonon-polariton PP^{int} nominal détecté en symétrie A_1 (cf. spectre haut de la **Figure 4-14**).

Notre attention se porte d'abord sur le spectre Raman $E_1(n_e)$ (cf. spectre central **Figure 4-14**). Dans le spectre Raman considéré, la symétrie E_1 est avérée par l'émergence des modes TO mécaniques (signal parasite de rétrodiffusion) de type Zn-Se et Mg-Se à plus haute fréquence que dans le spectre supérieur de type A_1 (cf. **Figure 4-7**). Remarquablement le mode $PP_{A_1}^{int}$ n'a pas d'équivalent dans le spectre $E_1(n_e)$; il se trouve remplacé par une bande sur-amortie qui s'étalent dans la bande spectrale $LO_{Zn-se} - TO_{Mg-se}$ où doit régner en principe le mode PP^{int} . Un autre trait saillant du spectre $E_1(n_e)$ est l'émergence d'un mode PP sur la queue basse fréquence du mode TO_{Zn-se} , donc naturellement augmenté en tant que mode PP^- . *À priori* ce mode n'a pas d'équivalent dans le spectre Raman de symétrie A_1 . Cependant, un examen attentif révèle un changement de pente (marqué par une étoile) sur le côté basse fréquence du mode $TO_{Zn-se}^{A_1}$, l'inflexion de pente en question étant absente en rétrodiffusion (cf. **Figure 4-7**-spectre haut). Le spectre $E_1(n_o)$ est encore plus surprenant. Cette fois, un mode PP^{int} distinct apparaît effectivement dans la bande $LO_{Zn-se} - TO_{Mg-se}$, en symétrie A_1 (cf. spectre haut). Cependant les deux variantes du mode PP^{int} sont radicalement différentes. Alors que le mode PP^{int} de type A_1 , relativement peu intense, apparaît au tout début du régime de renforcement du mode PP^{int} au voisinage de l'extinction 'photon' i.e. à proximité de son mode $TO_{Mg-se}^{A_1}$ natif, le mode PP^{int} de type E_1 émerge intense et clair à proximité du mode LO_{Zn-se} et donc caractéristique du mode PP^{int} dans son régime de renforcement profond, c'est-à-dire

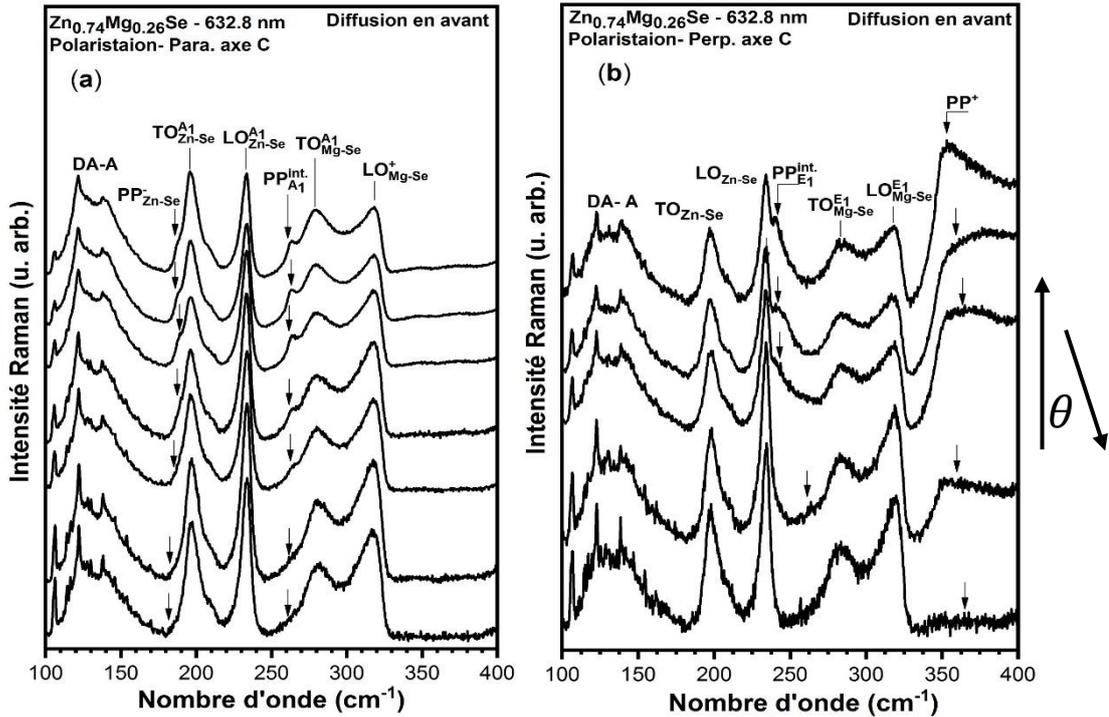


Figure 4-16 : Spectres Raman non analysés obtenus avec le cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ par diffusion en-avant avec la raie laser rouge (632.8 nm) à angles de diffusion θ croissants (du haut vers le bas) pour une polarisation du faisceau laser incident parallèle à l'axe \vec{c} (a) et perpendiculaire à l'axe \vec{c} (b). Les flèches permettent d'apprécier l'évolution du signal phonon-polariton en fonction de θ .

au tout proche voisinage de Γ . Pourtant, le comportement asymptotique LO n'est pas accessible expérimentalement, en principe, comme nous l'avons déjà dit. Un trait peut être encore plus remarquable/déroutant du spectre $E_1(n_o)$ est l'émergence d'une bande de diffusion très intense (qui domine le spectre en fait) à ~ 25 cm^{-1} au-delà du mode LO_{Mg-Se} de ce fait naturellement attribuée au mode PP^+ .

En résumé, les spectres Raman en-avant de notre cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ de structure wurtzite sont étonnements riches. La symétrie A_1 produit le mode nominal $PP^{int.}$ à caractère mixte (Zn-Se, Mg-Se) à 263 cm^{-1} à son entrée dans le régime de renforcement, tel que le prévoit la théorie (la différence en fréquence expérience-théorie est inférieure à 2 cm^{-1}). En déplaçant l'étude vers la symétrie E_1 , des informations complémentaires sont obtenues sur les modes PP^- (de type-ZnSe) PP^+ (de type-MgSe) et $PP^{int.}$ dans son régime de renforcement profond, en jouant soit avec l'indice de réfraction extraordinaire soit avec l'indice ordinaire respectivement. À travers les quatre modes PP détectés, toute la variété du comportement PP de notre cristal mixte nous est accessible, alors qu'aux mieux nous n'attendions d'accès qu'à

un seul des modes PP parmi les quatre désignés. Il est important dès lors de savoir à quoi tient notre accès expérimentalement élargi aux PPs, bien au-delà de ce que prévoit par la théorie.

Avant cela, il nous faut avancer dans la caractérisation de base des différents modes PP mis en évidence avec notre cristal $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$, et étudier leurs règles de sélection Raman par diffusion en-avant. Le paramètre crucial qui gouverne l'intensité du signal Raman à caractère TO (de type PP dans ce cas) enregistré à une incidence (quasi-) normale est l'angle (α) entre la polarisation du faisceau laser incident (\vec{e}_i) et l'axe \vec{c} de la face cristalline. Les spectres Raman en-avant obtenus à incidence (quasi-) normale avec la raie laser rouge (632.8 nm) sans analyse de la lumière diffusée (a), en polarisations incidente et diffusée parallèles (b) et croisées (c), en faisant varier régulièrement α par pas de $\Delta\alpha = 10^\circ$ sur des plages angulaires représentatives, sont reportés en **Figure-4-17**.

En l'absence d'analyse (a), les deux symétries E_1 et A_1 sont simultanément activées. Trois angles α suffisent à saisir l'ensemble de la dépendance en α du signal Raman en-avant. La référence naturelle est $\alpha \sim 90^\circ$. À cette limite le signal Raman est du type [$E_1(n_o)$ permis ; A_1 (quasi-) interdit], et donc caractérisé par les activations spécifiques des deux modes/bandes PP^+ et $PP^{int.}$ (cf. flèches –spectre bas) dans le régime PP profond au voisinage de Γ . La terminologie « (quasi-) interdit pour la symétrie A_1 » est utilisée pour illustrer le fait que A_1 est interdite en polarisations croisées et marginale en polarisations parallèles (cf. **Figure 4-3**). À $\alpha \sim 0^\circ$, les symétries A_1 et E_1 sont gouvernées par l'indice de réfraction extraordinaire (n_e) et contribuent sur un pied d'égalité au signal Raman, étant toutes les deux complètement activées, en polarisations parallèles et croisées, respectivement. De fait, le mode $PP_{A_1}^{int.}$ à 263 cm^{-1} ainsi que le mode PP^- de type E_1 sont simultanément visibles (cf. flèches – spectre haut). Le dernier angle pivot est $\alpha \sim 45^\circ$. A cet angle, les modes A_1 et E_1 sont activés dans leurs doubles variantes gouvernées par les indices de réfraction extraordinaire (n_e) et ordinaire (n_o) simultanément, i.e. en polarisations croisées et parallèles, respectivement. Le spectre Raman résultant est non différencié et fait apparaître tous les modes PP recensés (quatre au total, spectre central). En augmentant l'angle α au-delà de 45° jusqu'à 90° , le signal E_1 régi par l'indice de réfraction ordinaire (n_o) se renforce au détriment de celui qui est régi par l'indice extraordinaire (n_e), jusqu'à pleine activation du premier et extinction complète du second, et vice versa, lorsque α décroît de 45° à 0° . Les règles de sélection correspondantes réalisées en analysant la lumière diffusée en configurations de polarisations parallèles et croisées sont reportées en **Figure 4-17-b** et **4-17-c**, respectivement. Le spectre Raman obtenu sans analyse de la lumière

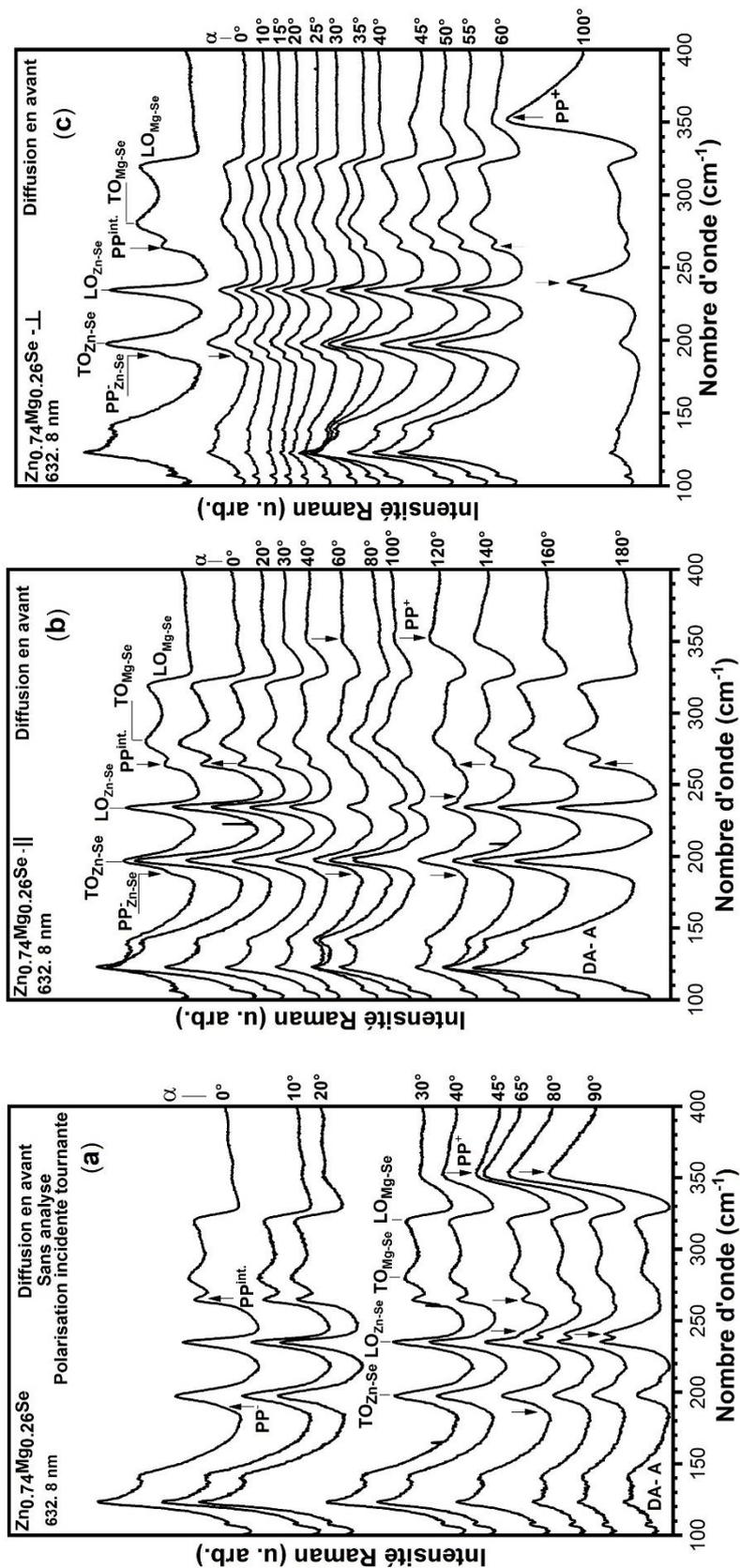


Figure 4-17 : Spectres Raman obtenus par diffusion en-avant avec la raie laser rouge (632.8 nm) à incidence (quasi) normale sur la face contenant l'axe \tilde{c} du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ en faisant tourner régulièrement la polarisation du faisceau laser incident à la surface de l'échantillon (repérée par l'angle α avec l'axe \tilde{c}) comme indiqué, sans analyser le faisceau diffusé (a), en polarisations parallèles (b) et en polarisations croisées (c).

diffusée et pour une orientation quelconque de la polarisation incidente par rapport à l'axe \vec{c} (noté SpSa) est montré en haut de chaque série, pour référence.

D'après la **Figure 4-3**, en polarisations croisées (**Figure 4-17-b**) on s'attend à passer successivement des signaux Raman de type $E_1(n_e)$ ($\alpha = 0^\circ$) à ceux du type A_1 ($\alpha = 45^\circ$) pour terminer avec ceux du type $E_1(n_o)$ ($\alpha = 90^\circ$) lorsque α croît de 0° à 90° . En polarisations parallèles (**Figure 4-17-b**) le signal PP est de type A_1 nominal à $\alpha \sim 0^\circ$. A $\alpha \sim 45^\circ$, il doit devenir majoritairement de type E_1 , avec émergence simultanée des deux sous-types $E_1(n_e)$ et $E_1(n_o)$. A $\sim 135^\circ$ on devrait idéalement retrouver le même signal à caractère majoritaire E_1 avec ses deux sous-modes $E_1(n_e)$ et $E_1(n_o)$, avec une faible composante A_1 nominale.

De manière générale les tendances observées expérimentalement en polarisation parallèles et croisées sont exactement conformes aux prévisions théoriques. Cela révèle notamment que le désordre d'alliage (désordre chimique et distorsion du réseau) associé à la substitution atomique ($Zn \rightarrow Mg$ dans ce cas) ne remet pas en cause fondamentalement l'observation des règles de sélection Raman (identiques dans un cristal mixte et ses composés parents). D'autre part, la qualité des règles de sélection Raman observées est un gage de la grande qualité structurale de notre échantillon. Au terme des règles de sélection Raman réalisées, nous sommes en mesure d'assigner de façon univoque les quatre modes PP détectés par diffusion Raman en avant à une symétrie donnée, i.e. de type A_1 $PP^{int.}$ à l'entrée de son régime de renforcement) ou E_1 , et dans ce dernier cas de faire la distinction entre composante E_1 gouvernée par l'indice de réfraction extraordinaire n_e (PP^-) et par l'indice ordinaire n_o ($PP^{int.}$ dans son régime de renforcement profond, PP^+). correspondants à l'émergence d'une part d'un mode PP^- et d'autre part des modes $PP^{int.}$ et PP^+ de type LO, respectivement. L'angle $\alpha \sim 90^\circ$ est caractérisé par le l'absence de modes PP.

IV.4.3 Symétrie E_1

Le spectre Raman $E_1(n_e)$ (cf. **Figure 4-14** – spectre central) diffère à deux regards du spectre Raman A_1 (cf. **Figure 4-14** – spectre haut) de référence, à savoir par l'apparition du mode PP^- de type Zn-Se légèrement en dessous du mode TO_{Zn-Se} et par la disparition du mode $PP^{int.}$ avec le caractère mixte (Zn-Se, Mg-Se) dans la bande $LO_{Zn-Se} - TO_{Mg-Se}$. Cependant, un examen attentif des spectres Raman nous invite à modérer ces affirmations. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, le spectre A_1 montre une réplique du mode PP^- de type E_1 , qui se manifeste par un changement de pente sur la queue basse fréquence du mode

TO_{Zn-Se} . Le mode $PP^{int.}$ est également présent dans le spectre E_1 , sous la forme d'une bande spectrale sur-amortie (marquée par une étoile dans la **Figure 4-14**), absent en rétrodiffusion (cf. **Figure 4-7**). En résumé, chacun des modes $PP^{int.}$ et PP^- spécifiquement observés dans les symétries A_1 et $E_1(n_e)$ possède une réplique résiduelle dans l'autre symétrie. Dans ce qui suit nous défendons l'idée que ces différences tiennent à l'existence d'une structure fine derrière les modes TO-mécaniques de type E_1 , qu'il n'est pas nécessaire de considérer pour les modes correspondants de type A_1 . De fait, nous avons déjà souligné que les modes TO-mécanique détectés en rétrodiffusion ont une largeur à mi-hauteur nettement plus élevée en symétrie E_1 qu'en symétrie A_1 , à peu près double (cf. **Figure 4-7**).

En premier lieu nous discutons le mode $PP_{E_1}^{int.}$ qui procède du mode TO purement mécanique $TO_{Mg-Se}^{E_1}$. La comparaison dans la **Figure 4-15** entre les descriptions (idéalement) unimode et multimode (existence d'une structure fine) du mode TO -mécanique haute fréquence (de type Mg-Se dans le cas présent) dont procède le mode $PP^{int.}$ montre une différence entre les deux descriptions au passage par l'extinction (régime photon) qui caractérise la transition entre les régimes d'effondrement (loin de Γ) et de renforcement (au voisinage de Γ) du mode $PP^{int.}$. En fait, la description multimode conduit à un décalage de l'extinction vers de plus basses valeurs (q, ω). Le décalage est faible dans la **Figure 4-15** car la description multimode est choisie compacte (sur la base des données expérimentales). Notre vision des choses c'est que le décalage de l'extinction vers les plus faibles valeurs de (q, ω) en passant de la symétrie A_1 (description unimodale) à la symétrie E_1 (description multimodale) empêche l'accès au régime de renforcement du mode $PP^{int.}$ dans cette dernière symétrie dans des conditions expérimentales qui en autorisent l'accès en symétrie A_1 . Ainsi en symétrie E_1 le mode $PP^{int.}$ serait sondé dans son régime d'effondrement au proche voisinage de l'extinction, et non pas dans son régime de renforcement comme en symétrie A_1 . C'est la raison pour laquelle le mode $PP^{int.}$ n'est pas nettement détecté en symétrie $E_1(n_e)$.

Notre attention se tourne maintenant vers le mode PP^- , détecté à la fois dans les symétries $E_1(n_e)$ (clair) et A_1 (inflexion de pente) sur la queue basse fréquence des modes $TO_{Zn-Se}^{E_1}$ et $TO_{Zn-Se}^{A_1}$, respectivement. Ce mode semble anormal à double titre. Premièrement, selon les simulations réalisées en **Figure 4-10**, il ne devrait pas être observé par diffusion Raman en-avant quelle que soit la raie laser utilisée. En principe, la branche PP^- n'est susceptible d'être sondée expérimentalement que dans son régime photon, c'est-à-dire à bien plus basse fréquence que chacun des modes TO mécaniques natifs sus-indiqués (environ $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ plus bas) - où la diffusion Raman est censée être quasi inefficace.

Deuxièmement, bien que le mode TO mécanique du mode PP^- soit localisé à plus haute fréquence en symétrie $E_1 (n_e)$ qu'en symétrie A_1 , le mode PP^- apparaît à plus basse fréquence en symétrie $E_1 (n_e)$ qu'en symétrie A_1 . Selon nous, ce comportement contre-intuitif trouve là encore son origine dans l'opposition entre les descriptions unimodale et multimodale des modes TO mécaniques natifs $TO_{Zn-Se}^{A_1}$ et $TO_{Zn-Se}^{E_1}$, soutenue par le contraste entre les largeurs à mi-hauteur des pics Raman correspondants, à savoir faible et élevée (à peu près double), respectivement. Au passage dans le régime PP, le simple décalage basse fréquence observé pour le mode TO unique en symétrie A_1 se trouve amplifié par le transfert de force d'oscillateur vers les basses fréquences entre les sous-modes de la structure fine de la symétrie $E_1 (n_e)$. Cela conduit in fine à une inversion des fréquences PP^- par rapport à celles des modes TO-mécaniques natives dans les symétries A_1 et $E_1(n_e)$. La tendance (non montrée) est similaire à celle simulée pour le mode PP^{int} dans la **Figure 4-15**.

La première anomalie, sur laquelle se reporte notre attention ci-dessous, est davantage déroutante. En fait, une anomalie similaire a été constatée avec d'autres cristaux mixtes à base de ZnSe, i.e. $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ dans le **Chapitre II** de ce mémoire et discutée sur la base d'un déficit apparent de force d'oscillateur pour le mode TO_{ZnSe} à son entrée dans le régime PP. Le motif invoqué pour justifier de ce déficit de force d'oscillateur serait une interférence de type Fano entre le mode discret TO_{ZnSe} du centre de la ZB et le continuum à deux phonons de bord de zone (cf. bande DA-A- **Figure 4-7** et **4-14**), qui s'étend jusqu'à proximité du mode TO_{Zn-Se} dans tous les cristaux mixtes à base de ZnSe. Une partie de la force d'oscillateur disponible pour le mode TO_{Zn-Se} reste piégé par l'interférence Fano, si bien que seule une composante fractionnaire du mode TO_{Zn-Se} se trouve en mesure d'engager le régime PP.

Afin de tester l'explication ci-dessus sur une base quantitative, nous avons étendu l'étude Raman en-avant du mode PP^- en utilisant les toutes raies laser à notre disposition, i.e. pas seulement la raie rouge (632.8 nm) mais également les raies plus énergétiques verte (514.5 nm), bleue (488.0) et moins énergétique proche-infrarouge (785.0 nm). Les spectres Raman en-avant correspondants enregistrés à incidence (quasi-) normale ($\theta \sim 0^\circ$) sont montrés dans la **Figure 4-18-a**. Nous soulignons que la lumière diffusée n'a pas été analysée et qu'aucune attention particulière n'a été accordée à l'orientation de la polarisation du faisceau laser incident par rapport à l'axe \vec{c} contenu dans la face cristalline. Dans ces contributions Raman des deux symétries A_1 et E_1 sont attendues. C'est la raison pour laquelle les pics Raman PP^- et PP^{int} sont visibles simultanément, dans le spectre Raman enregistré à petit angle de diffusion avec la raie laser rouge (632.8 nm), qui constitue de ce fait une référence naturelle

pour la discussion à suivre. Comme prévu, le mode $PP^{int.}$ n'est pas visible avec les raies verte et bleue, qui ne sont pas en mesure de sonder ce mode dans son régime de renforcement, i.e. au-delà de l'extinction de type photon. Au contraire, le mode $PP^{int.}$ apparaît à plus basse fréquence et plus intense lorsqu'il est sondé avec la raie laser proche-infrarouge qu'avec la raie laser rouge du fait que la première raie laser pénètre plus profondément dans son régime de renforcement.

Notre attention se porte maintenant sur le mode PP^- qui a motivé cette étude multi-raies laser. À l'inverse des tendances observées avec le mode $PP^{int.}$, le mode PP^- est plus distinctement visible avec les raies verte et bleue qu'avec la raie rouge, alors qu'il disparaît avec la raie infrarouge. Les raisons de cette disparition sont discutées ultérieurement. À ce stade nous nous concentrons sur les spectres obtenus avec les raies verte et bleue qui sondent le mode PP^- dans son régime TO-mécanique asymptotique, où le caractère phonon du mode PP^- est prononcé correspondant à une forte efficacité de la diffusion Raman par le mode PP^- .

Il ressort d'un examen attentif des spectres obtenus avec les raies verte et bleue qu'à son entrée dans le régime PP, le mode PP^- n'est pas unimodal tel qu'il est détecté avec la raie rouge plus profondément dans son régime PP, mais bel et bien bimodal (cf. double flèche dans la **Figure 4-18a**). À noter que les deux composantes du mode PP^- détectées avec les raies verte et bleue, écartés de 20 cm^{-1} , sont situées de part et d'autre du mode PP^- unique observé avec la raie rouge, la plus haute composante affleurant avec le mode TO_{Zn-Se} . L'observation directe du comportement multi-oscillateur du mode PP^- indique l'existence d'une structure fine sous-jacente au mode TO_{Zn-Se} -mécanique natif. Elle indique également que les sous-modes individuels de la structure fine n'engagent pas le régime PP de concert, sinon ils se coupleraient via leur champ électrique naissant pour former un mode PP unique (cf. **Chapitre II**). Il faut en venir à l'idée que l'interférence de type Fano avec le continuum à deux phonons n'affecte pas tous les sous-modes individuels de la structure fine du mode TO_{Zn-Se} de la même manière, si bien que les sous-modes en question engagent leur régime PP plus ou moins indépendamment les uns des autres, correspondant à l'observation d'un comportement phonon-polariton (PP^-) multi-mode.

On peut tâcher de déterminer la quantité de force d'oscillateur attribuée à une sous-composante donnée du mode PP^- . Une base utile à ce point de vue est le spectre Raman pris à incidence (quasi-) normale ($\theta \sim 0^\circ$) avec la raie laser rouge (632.8 nm), qui fait apparaître conjointement le mode $PP_{A1}^{int.}$ et l'une au moins des composantes du mode PP_{E1}^- .

Notre approche consiste à estimer dans un premier temps la valeur de l'angle de diffusion (θ) à partir de la fréquence du mode $PP_{A_1}^{int}$, puis dans un second temps à estimer, sur la base de l'angle de diffusion ainsi déterminé, la quantité de force d'oscillateur de type Zn-Se portée par la composante du mode $PP_{E_1}^-$ à partir de la fréquence Raman de ce mode ($\sim 189 \text{ cm}^{-1}$). L'ajustement est réalisé en utilisant la forme générique de la section efficace Raman donnée au **Chapitre I** dans sa dépendance à (θ, ω) à la composition (26 at% Mg) du cristal mixte considéré, en adoptant la description à deux modes [$1 \times (\text{Zn} - \text{Se}), 1 \times (\text{Mg} - \text{Se})$] *ad hoc* selon la symétrie (A_1 ou E_1) envisagée. Le mode $PP_{A_1}^{int}$ est détecté à 263.5 cm^{-1} avec la raie laser rouge (632.8 nm) correspondant à l'angle de diffusion $\theta=0.55^\circ$ et à une force d'oscillateur transportée par le mode $PP_{E_1}^-$ réduite à seulement $\sim 12\%$ de la valeur nominale (proportionnelle à la fraction de liaison Zn-Se dans le cristal mixte). La même procédure est étendue à trois modes [$2 \times (\text{Zn} - \text{Se}), 1 \times (\text{Mg} - \text{Se})$] pour estimer la force associée à la composante basse fréquence du mode PP^- clairement visible en particulier dans le spectre Raman enregistré avec la raie laser bleue (488.0 nm -cf. spectre en haut de la **Figure 4-18-a**). Pour cela, on admet en première approximation que l'angle de diffusion reste inchangé par rapport à la valeur estimée à partir du spectre Raman enregistré avec la raie laser rouge (bien que la valeur de l'indice de réfraction change avec l'énergie), soit $\theta \sim 0.55^\circ$. Dans ce cas la quantité de force d'oscillateur à attribuer au sous-oscillateur PP^- inférieur pour retrouver sa fréquence Raman observée expérimentalement avec la raie laser bleue (179 cm^{-1}) s'élève à 72% de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se.

Au terme de cette étude semi-quantitative, nous aboutissons à une description du cristal mixte $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ à trois oscillateurs indépendants dans le régime TO mécanique [$2 \times (\text{Zn} - \text{Se}), 1 \times (\text{Mg} - \text{Se})$] dans laquelle les deux sous-oscillateurs mécaniques de type Zn-Se sont dégénérés et se voient affecter l'un 72% et l'autre 12% de la force d'oscillateur nominale disponible pour la liaison Zn-Se et l'oscillateur unique Mg-Se porte la force d'oscillateur nominale disponible pour la liaison Mg-Se Les spectres Raman multi-PP simulés sur cette base en considérant abusivement en première approximation que l'angle de diffusion est le même pour toutes les raies laser utilisées (la géométrie extérieure au cristal est effectivement la même, mais la dispersion de l'indice de réfraction du cristal affecte légèrement la géométrie de diffusion à l'intérieur du cristal, avec impact concomitant sur l'angle de diffusion) sont reportés dans la **Figure 4-18-b**.

Dans cette figure, les modes natifs TO-mécaniques de type Zn-Se et Mg-Se sont représentés en pontillées pour référence. Dans l'ensemble les variations théoriques des

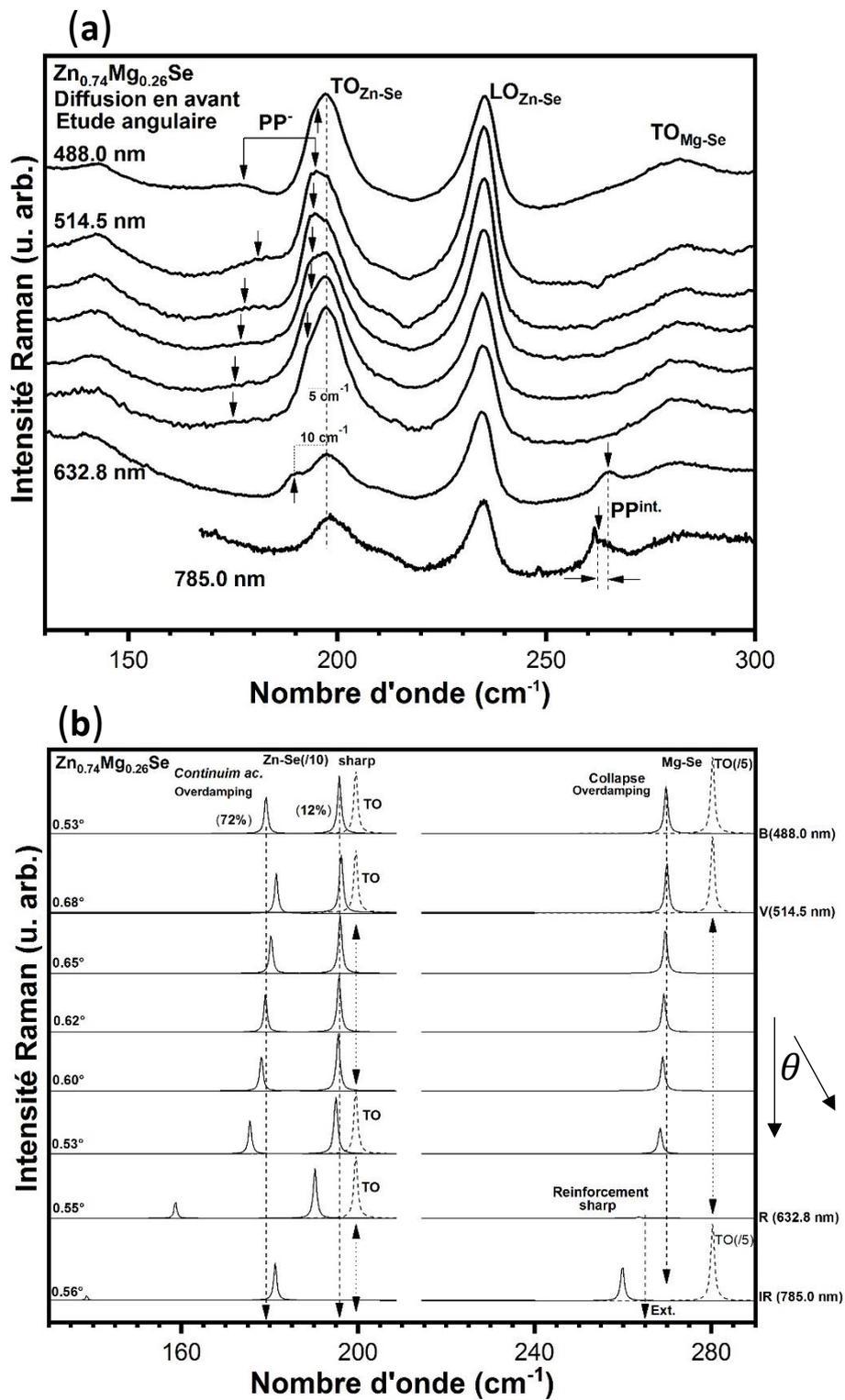


Figure 4-18: Spectres de diffusion Raman en-avant (a) obtenus en incidence (quasi) normale sur la face contenant l'axe \tilde{c} du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ dans la gamme spectrale de la liaison longue Zn-Se avec les raies laser bleue (488.0 nm), verte (514.5 nm), rouge (632.8 nm) et proche-infrarouge (785.0 nm), comme indiqué et spectres Raman théoriques correspondants de phonon-polaritons (b). Divers angles de diffusion (décroissants de haut en bas, comme indiqué) sont considérés pour la raie verte.

fréquences Raman des trois modes PP obtenus lorsque l'on change la raie laser d'excitation (proche-infrarouge, rouge, bleue, verte) à angle de diffusion fixe ($\theta=0.55^\circ$) correspondant à une diffusion en avant (quasi-) parfaite sont remarquablement en accord avec

les tendances expérimentalement, en dépit de la simplicité de notre approche. La qualité de l'accord expérience-théorie perdue dans le cadre de l'étude en fonction de l'angle de diffusion réalisée avec la raie verte si on considère une plage angulaire réduite ($0.55^\circ - 0.68^\circ$) comme indiqué en **Figure 4-18-b**.

Le mode PP^{int} n'est pas observable distinctement avec les raies verte et bleu, du fait qu'il est sondé dans son régime d'effondrement. Il n'apparaît alors que sous la forme d'une asymétrie basse fréquence très prononcée du mode TO_{Mg-Se} mécanique dont il procède. De fait, l'asymétrie en question disparaît avec les raies laser rouge et proche-infrarouge qui sondent le mode PP^{int} dans son régime de renforcement, celui-ci apparaissant alors très distinctement dans les spectres Raman. De même le mode PP^- basse fréquence n'est plus visible avec la raie laser rouge. Notre vision des choses est que le sous-mode PP^- en question interfère destructivement via un couplage de type Fano avec le continuum à deux phonons de bord de zone caractéristique des cristaux mixtes à base de ZnSe dès que sa fréquence Raman descend en-dessous de 180 cm^{-1} (marquée par un trait pontillé dans les deux panneaux de la **Figure 4-18**). Pour la même raison aucune des deux composantes du mode PP^- n'est plus visible avec la raie laser proche-infrarouge.

Incidentement, on peut remarquer que le partage de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se dans notre cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ considéré entre les deux sous-oscillateurs correspondants à hauteur de (72%, 12%), est assez proche (au moins pour le premier sous-oscillateurs) de celui attendu (74%, 26%) dans le cadre d'une description de percolation des vibrations Zn-Se avec une sensibilité premiers-voisins, sur la base d'une substitution $Zn \leftrightarrow Mg$ idéalement aléatoire.

Nous nous intéressons maintenant aux spectres Raman de type $E_1(n_o)$. Le spectre de diffusion Raman en avant réalisé en polarisations incidente et diffusée croisées ($\vec{e}_i \perp \vec{e}_s$) avec $\vec{e}_i \perp \vec{c}$, correspondant à une propagation du faisceau laser dans le cristal mixte gouvernée par l'indice de réfraction ordinaire (n_o) révèle deux modes phonon-polaritons tout à fait remarquables, à savoir le mode PP^{int} de type LO_{Zn-Se} et la bande PP^+ de type LO_{Mg-Se} (cf. **Figure 4-14**, spectre bas), originaires du tout proche voisinage de Γ ($q=0$). Cette constatation s'inscrit en faux avec nos prévisions théoriques réalisés sur la base des mesures ellipsométriques des indices de réfraction ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e) du cristal mixte $Zn_{0.76}Mg_{0.24}Se$ desquelles il ressort que le comportement PP doit être sensiblement identique dans les symétries $E_1(n_o)$ et A_1 (une fois que sont pris en compte les légers décalages en fréquence des modes TO-mécaniques natifs et des modes LO correspondants). La comparaison

des spectres A_1 -nominal et $E_1(n_o)$ démontre qu'il n'en est rien dans les faits (cf. spectres haut et bas – **Figure 4-14**).

Si l'on prend la dispersion PP du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ en symétrie A_1 reportée en **Figure 4-10** comme référence naturelle, il faut 'redresser' artificiellement la loi de dispersion (quasi-) linéaire/oblique nominale accessible avec la raie laser rouge (632.8 nm) à incidence normale ($\theta = 0^\circ$), dictée par la loi de conservation du vecteur d'onde dans une expérience de diffusion Raman et la rendre quasi-verticale, pour se trouver en mesure de détecter expérimentalement les modes PP de type LO associés à chacune des liaisons (Zn-Se et Mg-Se). Le 'redressement' vertical en question produit un abaissement de la valeur de q sondée à une fréquence donnée ω_s de la lumière diffusée pour la raie laser utilisée (ω_i), correspondant en fait à une pénétration plus profonde dans le régime PP. Dans la **Figure 4-19** le redressement artificiel de la dispersion ' ω vs. q ' accessible expérimentalement est ajusté de manière à croiser la relation de dispersion du mode PP^{int} à la fréquence expérimentale. Dans ce cas la loi de dispersion expérimentale ainsi 'rectifié' croise également la relation de dispersion du mode PP^+ , mais avec un écart de 20 cm^{-1} par rapport à la fréquence expérimentale. En outre, si l'on considère une loi de dispersion 'expérimentale' unique, avec chacune des relations de dispersion des modes PP^{int} et PP^+ son croisement doit être ponctuel, si bien que les modes en question devraient apparaître sous la forme de pics symétriques avec des largeurs à mi-hauteur comparables dans les spectres Raman. Ce n'est pas le cas : il faut donc pouvoir concilier l'apparition d'un pic Raman étroit pour le mode PP^{int} de type LO_{Zn-Mg} avec la manifestation d'une bande très large et fortement asymétrique du côté haute fréquence pour le mode PP^+ de type LO_{Mg-Se} . Clairement, l'approche naïve envisagée ci-avant correspondant à la mise en jeu d'une seule relation de dispersion Raman 'quasi-verticale', bien qu'utile pour fixer les idées, est largement sous-dimensionnée pour rendre compte de la réalité des formes de raies Raman.

En fait, l'attribution univoque entre un spectre Raman donné et un angle de diffusion donné ne fait sens que si l'angle solide qui matérialise le cône de focalisation du faisceau laser incident sur la face arrière de l'échantillon ainsi que l'angle solide 'de divergence' qui matérialise le cône de la lumière diffusée pris en compte par le spectromètre sont tous infiniment petits. Pour cela il faudrait que les optiques de focalisation du faisceau incident et de collection de la lumière diffusée soient disposées infiniment loin de l'échantillon. Ce n'est pas le cas en pratique. Il s'en suit que le signal Raman est en réalité intégré sur un cône de diffusion caractérisé par une ouverture angulaire $\Delta\theta$ finie autour d'un angle de diffusion moyen θ donné.

L'incertitude $\Delta\theta$ qui entâche l'angle de diffusion produit à son tour une incertitude sur l'inclinaison de la dispersion Raman artificiellement 'redressée'. Ainsi, la dispersion Raman 'redressée' n'est pas réductible idéalement à une courbe unique mais doit plutôt être décrite en termes d'un faisceau continu de courbes 'redressées' chacune d'entre elles étant relative à un angle de diffusion spécifique du domaine $\Delta\theta$ couvert par le dispositif expérimental. Le faisceau en question est caractérisé par une inclinaison moyenne par rapport à la verticale ($q=0$) plus une incertitude sur l'inclinaison, comme représenté schématiquement dans la **Figure 4-19**. Comme l'intersection entre la 'dispersion expérimentale rectifiée' et la 'dispersion du mode PP^{int} ' advient quasiment à angle droit (cf. **Figure 4-19**), c'est-à-dire dans un domaine de nombre d'onde (q) où le mode PP^{int} n'est (quasiment) pas dispersif, l'élargement de la dispersion expérimentale Raman 'rectifiée' d'une trace unique à un faisceau de traces n'a pas d'incidence sur la forme de raie Raman du mode PP^- , qui demeure étroite et symétrique. En revanche le mode PP^+ est fortement dispersif au voisinage de Γ si bien que l'intersection entre le faisceau continu matérialisant la dispersion expérimentale et la dispersion du mode PP^+ est quasiment 'tangentielle' à celle-ci et s'étale de ce fait sur une très vaste plage spectrale. Cela suffit à expliquer la largeur à mi-hauteur considérable de la bande PP^+ détectée expérimentalement, dix à 20 fois supérieure à celle du pic Raman PP^{int} . Dans ce cadre la forte asymétrie haute fréquence de la bande Raman PP^+ trouverait son origine dans la plus grande (faible) densité d'états des modes PP originaire du bas (haut) de la dispersion PP^+ .

Le signal théorique obtenu dans par intégration des signaux Raman individuels de type PP^{int} et PP^+ produit avec la raie laser rouge (632.8 nm) sur le domaine d'angle de diffusion 0.5500° - 1.7225° correspondant au faisceau de 'dispersion expérimentale' représenté dans la **Figure 4-19** avec un pas de 0.025° .

Après avoir artificiellement redressé la dispersion expérimentales de l'indice de réfraction (comme indiqué ci-après), est montré dans la **Figure 4-20** le spectre enveloppe ainsi obtenu par intégration (sur tous les modes individuels associés à un angle de diffusion spécifique -apparents au bas de la **Figure 4-20**) qui possède toutes les caractéristiques du spectre Raman expérimental (en référence au spectre bas de la **Figure 4-14**), aussi bien pour ce qui concerne le rapport d'intensité entre le mode PP^{int} et la bande PP^+ que la symétrie apparente du signal du mode PP^{int} contrastant avec la très forte asymétrie haute fréquence de la bande PP^+ . Un désaccord subsiste entre les valeurs théoriques et expérimentales des fréquences Raman des modes/bandes PP^{int}/PP^+ . Cependant Il reste remarquablement faible au vu de la simplicité de la description utilisée (Voir plus loin). Il reste dès lors à identifier un

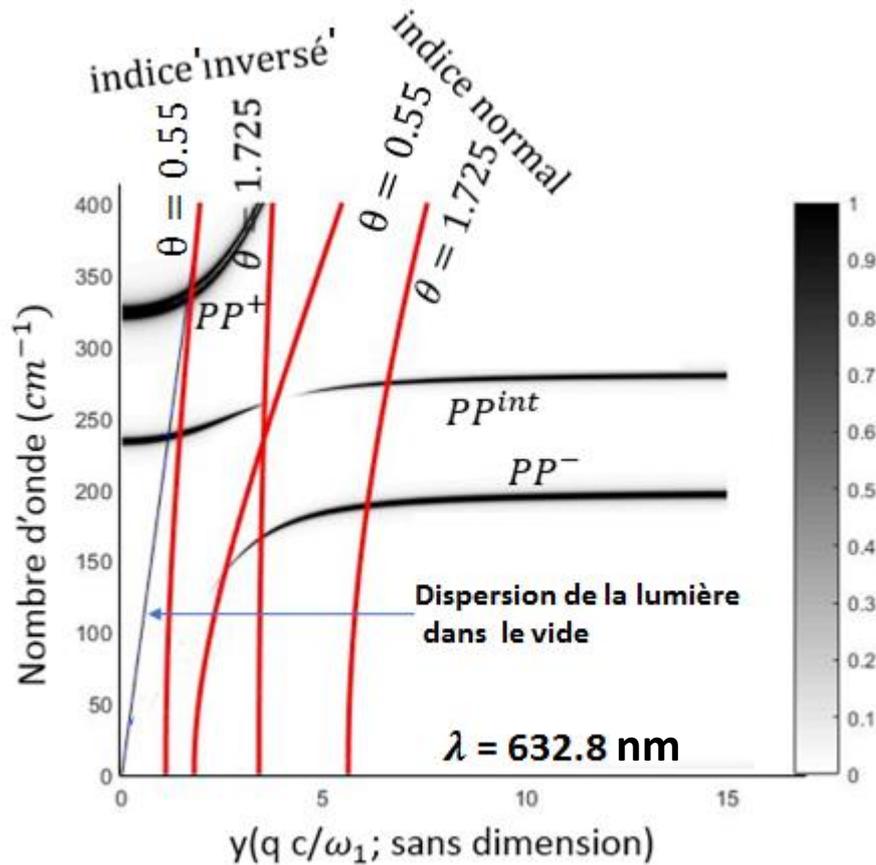


Figure 4-19 : Spectre de diffusion Raman théorique du signal phonon-polariton PP^{int} du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ intégré sur la plage $\Delta\theta$ d'angle de diffusion $0.5500^\circ - 1.7225^\circ$ par pas de 0.25° pour une excitation avec la raie laser rouge (632.8 nm) et en envisageant une dispersion de l'indice de réfraction double de celle mesurée expérimentalement pour l'indice effectif avec l'échantillon $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ non orienté, et de signe opposé. Le faisceau de lois de dispersion correspondantes tirées de la loi de conservation du vecteur d'onde expérimentalement accessibles par diffusion Raman est schématiquement représenté en **Figure 4-10**.

mécanisme qui permette d'expliquer le redressement artificiel de la 'dispersion expérimentale' dans le cas particulier de la géométrie de diffusion $\vec{e}_i \perp \vec{c}$ correspondant à une propagation du faisceau laser dans l'échantillon gouvernée par l'indice de réfraction ordinaire (n_o) du cristal. Le mécanisme que nous proposons ci-après repose sur une anomalie présumée de la dispersion de l'indice de réfraction ordinaire.

Rappelons que la correspondance entre les valeurs de q et de ω_s sondées expérimentalement à incidence normale ($\theta = 0^\circ$) avec une raie laser donnée (ω_i) s'écrit $q = c^{-1} \cdot |n(\omega_i) \cdot \omega_i - n(\omega_s) \cdot \omega_s|$, où c désigne la vitesse de la lumière dans le vide. La tendance générale dans les cristaux mixtes à base de ZnSe est que la dispersion de l'indice de réfraction augmente avec l'énergie si bien que la différence entre les énergies incidente et diffusée $|\omega_i - \omega_s|$ se trouve amplifiée par la dispersion de l'indice de réfraction quel que soit le processus de diffusion (Stokes ou anti-Stokes) mis en œuvre comme nous l'avons déjà expliqué. Cela pose une limite à la pénétration de la dispersion des modes PP vers Γ . Pour

repousser la limite en question et sonder le tout proche voisinage de Γ , il faudrait que la dispersion de l'indice de réfraction au voisinage de la raie laser utilisée permette de compenser exactement la différence d'énergie entre le laser sonde et la lumière diffusée par le mode PP considéré. Cela requiert une inversion de la dispersion de l'indice qui devrait être négative au voisinage de la raie laser utilisée (l'indice croissant lorsque la longueur diminue) et non positive comme indiquée par les mesures d'ellipsométrie. Si l'on suppose idéalement une dispersion linéaire de l'indice de réfraction localement autour de la raie laser utilisée, le redressement artificiel de la 'dispersion expérimentale- Raman' requis pour produire le signal Raman intégral montré dans la **Figure 4-20** correspond à une dispersion de l'indice de réfraction caractérisée par une pente deux fois plus grande que celle mesurée par ellipsométrie, et de signe opposé (inversion de dispersion). Incidemment, l'hypothèse de la linéarité de la dispersion rectifiée de l'incidence de réfraction au voisinage de la raie laser constitue une approximation grossière et peut suffire à expliquer le désaccord entre les valeurs expérimentales et théoriques des fréquences Raman des modes $PP^{int.}$ et PP^+ dans la **Figure 4-19**.

Pour expliquer l'inversion locale de la dispersion de l'indice de réfraction, au tour de la raie laser utilisé pour nos mesures Raman nous invoquons un effet de quasi résonance entre la raie laser en question et un niveau électronique discret dans la bande optique du cristal créé par un défaut structural. On s'attend à ce que cette singularité électronique produise un maximum local dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique du cristal (celle-ci étant nulle loin des résonances) associé à une distorsion sigmoïdale de la partie réelle de la fonction diélectrique, avec impact concomitant sur la loi de dispersion de l'indice de réfraction du cristal qui se trouvera elle-même distordue ; peut-être au point d'inverser localement la dispersion naturelle de l'indice de réfraction.

Pour tester cette hypothèse sur une base expérimentale nous avons élargi de domaine spectral d'acquisition du spectre Raman en avant enregistré avec la raie laser rouge (632.8 nm) à la recherche d'un éventuel effet de résonance. Le spectre Raman ainsi obtenu dans la géométrie de diffusion $\vec{e}_i \perp \vec{c}$ via le processus anti-Stokes à $\theta \sim 0^\circ$ étendu jusqu'à 1000 cm^{-1} en deçà de la raie laser (rouge) excitatrice est montré en haut de la **Figure 4-21**. Dans la première moitié du spectre, l'émergence combinée des modes $PP^{int.}$ de type LO_{Zn-Se} et PP^+ de type LO_{Mg-Se} avec la raie laser rouge témoigne de l'accès au régime PP profond atteint pour $\theta \sim 0^\circ$ au voisinage de Γ . Dans la seconde moitié du spectre, il est remarquable que le signal Raman en avant diverge jusqu'à atteindre un maximum à $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, précédant un effondrement soudain à $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$. Le comportement d'ensemble semble attester l'existence d'une résonance

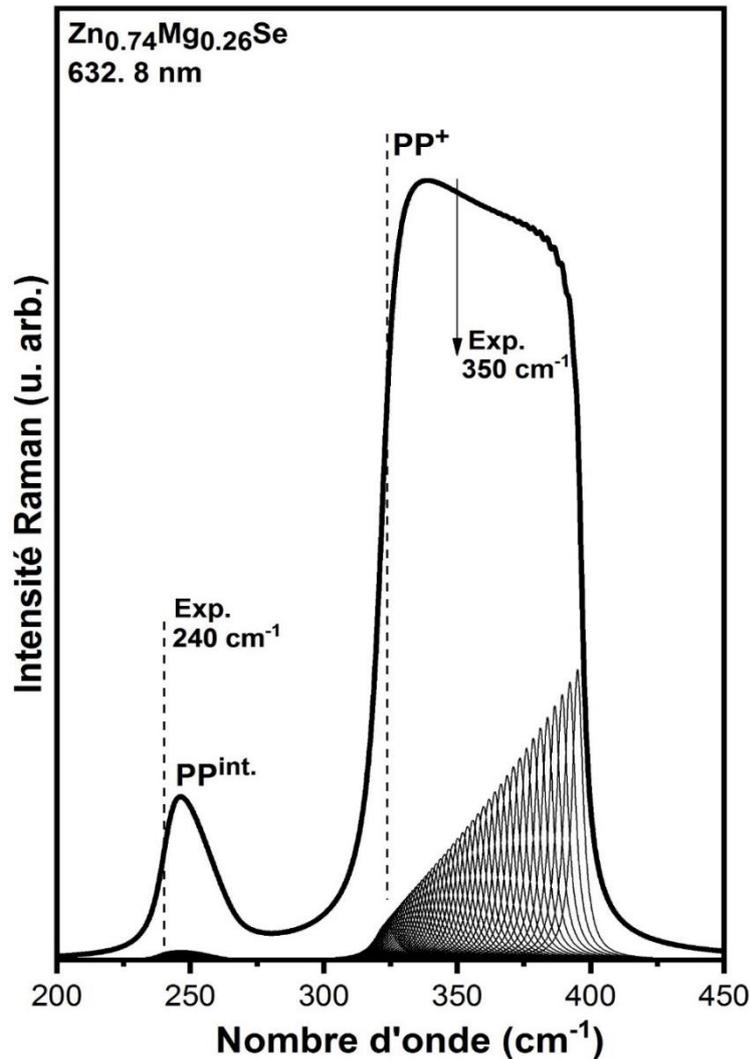


Figure 4-20 : Spectre de diffusion Raman théorique du signal phonon-polariton $PP^{int.}$ du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ intégré sur la plage $\Delta\theta$ d'angle de diffusion $0.5500^\circ - 1.7225$ par pas de 0.25° pour une excitation avec la raie laser rouge (632.8 nm) et en envisageant une dispersion de l'indice de réfraction double de celle mesurée expérimentalement pour l'indice effectif avec l'échantillon $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ non orienté, et de signe opposé. Le faisceau de lois de dispersion correspondantes tirées de la loi de conservation du vecteur d'onde expérimentalement accessibles par diffusion Raman est schématiquement représenté en **Figure 4-10**.

locale à $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$ en dessous de l'énergie de la raie laser rouge (632.8 nm correspond à 15798 cm^{-1}), soit profondément à l'intérieur de la bande interdite (ce qui correspond à $\sim 3.0 \text{ eV}$ et $\sim 24\,200 \text{ cm}^{-1}$) du cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$.

On peut bien se demander à ce stade quelle est la nature du signal Raman qui se trouve amplifié au deçà 840 cm^{-1} avant son extinction secondaire à la résonance, à savoir s'il s'agit d'un mode optique conventionnel (TO -mécanique ou LO-polaire) ou d'un phonon-polariton (TO-polaire). Un test décisif à cet égard consiste à augmenter l'angle de diffusion en s'écartant progressivement de l'incidence normale. Dans ce cas, les modes PPs disparaissent (en référence

aux modes $PP^{int.}$ et PP^+), et il en va de même au voisinage du signal au voisinage de 840 cm^{-1} , jusqu'à disparition simultanée aux grands angles de diffusion. Nous concluons que le signal divergeant à la résonance est de type PP, correspondant à l'harmonique double du mode PP^+ ($2PP^+$ au vu de sa fréquence). En principe, l'effet de résonance doit persister en l'absence des modes PP (à grand angle de diffusion) mais ne plus concerner dès lors que les modes optiques traditionnels (TO -mécanique et LO -polaire). Les données expérimentales sont conformes à notre attente, en cela que les harmoniques double ($2TO_{Zn-Se}$, $2LO_{Zn-Se}$, $2LO_{Mg-Se}$) et même triple ($3LO_{Zn-Se}$) sont clairement identifiées à grands angle de diffusion, avec des intensités Raman du même ordre que celles des modes fondamentaux correspondants (cf. spectre bas – cf. **Figure 4.21**). Cela permet d'établir le caractère résonant de l'excitation laser rouge.

Il reste à élucider (i) la nature des niveaux électroniques susceptibles de produire l'effet de résonance avec la raie laser rouge et aussi (ii) pourquoi l'inversion présumée de l'indice de réfraction associée à cette résonance ne serait activée que dans la géométrie de diffusion correspondant à $\vec{e}_i \perp \vec{c}$, et non pas dans celle correspondant à $\vec{e}_i \parallel \vec{c}$. Pour cela nous avons recours à des mesures de photoluminescence que nous réalisons à température ambiante, comme les mesures de diffusion Raman.

La mise en évidence par diffusion Raman d'une résonance électronique au voisinage de la raie laser rouge (632.8 nm , correspondant à $\sim 1.95\text{ eV}$) pour notre cristal mixte $Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se$ est déconcertante puisque les mesures ellipsométriques réalisées par **A. EnNaciri** dans la géométrie conventionnelle 'de réflexion' sur la face cristalline de grande dimension non orientée indiquent que le coefficient d'absorption (associé à la partie imaginaire de la fonction diélectrique) reste identiquement nul à travers tout le domaine du visible. La première acquisition d'une valeur non nulle du coefficient d'absorption advient pour l'énergie 3.21 eV correspondant sensiblement à la largeur de la bande optique de notre cristal (**Derkowska-Zielinska et al., 2017**).

Une explication possible tient à la nature du signal électronique détecté par ellipsométrie. Celui-ci renseigne sur la structure de bande électronique intrinsèque résultant de la périodicité du réseau. Il n'est pas sensible aux niveaux électroniques discrets créés par d'éventuels défauts de structures localisés extrinsèques au cristal. En revanche la technique de photoluminescence est bien adaptée à la détection de tels niveaux d'impuretés. Précisément des mesures de photoluminescence déjà réalisés dans la littérature en utilisant la raie à 325.0 nm d'un laser He-Cd sur divers échantillons de ZnMgSe élaborés par l'équipe de **F. First**, et donc similaires à celui dont nous disposons (communication privée avec **F. Firzt**), font état de deux

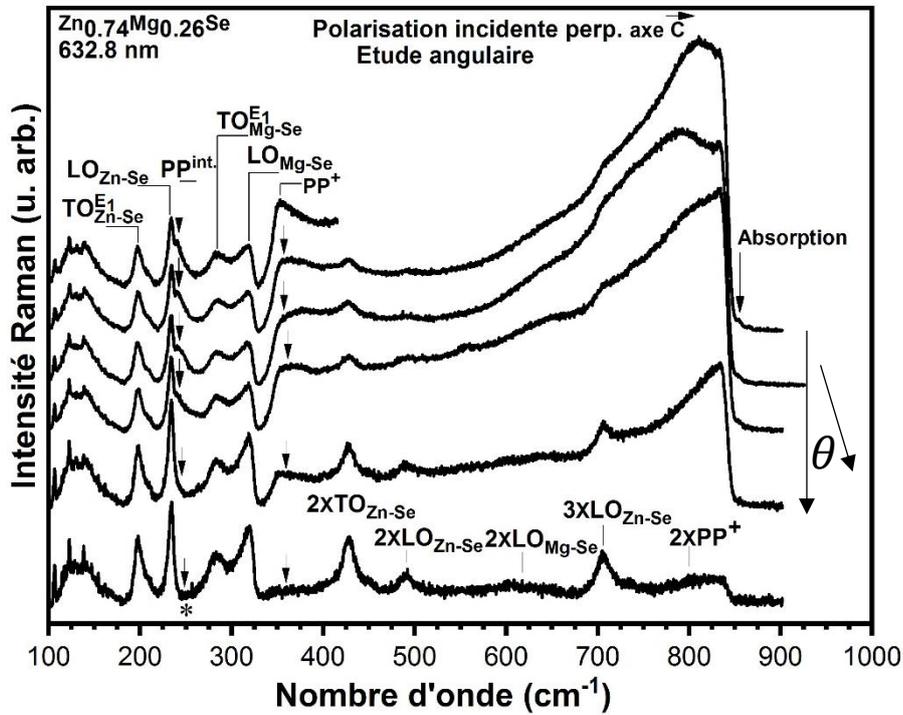


Figure 4-21 : Spectres de diffusion Raman en-avant étendus à 1000 cm^{-1} enregistrés sans analyse du faisceau diffusé avec la raie laser rouge (632.8 nm) à angle de diffusion croissant (du haut vers le bas, comme indiqué) en prenant la polarisation du faisceau laser perpendiculaire à l'axe \vec{c} du cristal mixte $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$.

bandes de défaut à basse température (40K). La première est localisée juste en-dessous de la raie d'exciton libre (qui témoigne d'une bonne qualité structurale et électronique des cristaux mixtes étudiés) ; elle est associée à des paires donneurs-accepteurs peu profondes. La seconde correspond à une large bande d'émission produite profondément à l'intérieur de la bande interdite. Elle a été attribuée à des lacunes de Zn et plus précisément à des complexes de vacances de Zn (Heuken et al., 1992 ; Plazaola et al., 2000).

Le spectre de photoluminescence réalisé par S. Dalmasso (LCP-A2MC) à température ambiante avec la raie laser à 325.0 nm (3.80 eV) d'un laser He-Cd avec notre cristal mixte $\text{Zn}_{0.76}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ est montré dans la **Figure 4-22**. Le signal est stable d'un point à l'autre de l'échantillon (deux spectres différents sont montrés). L'exciton libre est encore visible à température ambiante, il est identifié à 3.18 eV , i.e. à une énergie légèrement plus basse que le gap optique (identifiée à $\sim 3.21\text{ eV}$ par ellipsométrie). Comme l'on pouvait s'y attendre le spectre de photoluminescence fait état d'une bande d'émission étroite et intense liée à des défauts dans la gamme spectrale entre 1.7 et 2.1 eV où émerge également l'harmonique double de la raie laser excitatrice (650 nm , correspondant à $\sim 1.90\text{ eV}$, marquée par un astérisque). La bande d'émission en question est résonante avec la raie laser rouge (marqué 'R') utilisée pour l'acquisition des spectres Raman et constitue donc un bon candidat pour expliquer les effets de

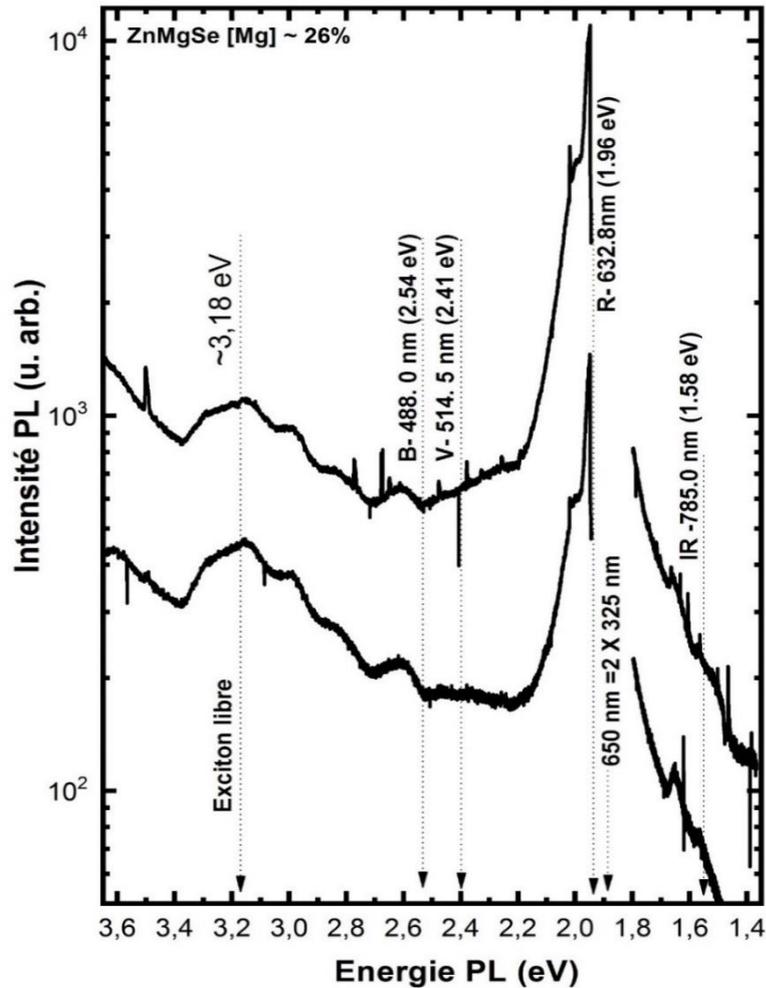


Figure 4-22 : Spectres de photoluminescence enregistrés à température ambiante avec la raie 325.0 nm du laser He-Cd en incidence (quasi) normale en deux endroits de la face contenant l'axe \vec{c} du cristal mixte $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ utilisé pour les mesures Raman. L'acquisition est interrompue dans la gamme spectrale correspondant à la double harmonique de la raie laser d'excitation. Le positionnement des raies laser utilisées pour l'enregistrement des spectres Raman, ainsi que la position de la bande interdite du cristal, sont indiqués.

résonance observés avec cette raie dans les spectres Raman en avant et d'absorption associée à la résonance observée par diffusion Raman, localisée à $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ en-dessous de la raie d'excitation rouge (632.8 nm), et correspondant à l'énergie $\sim 1.85 \text{ eV}$, tombe au cœur de la bande d'émission (cf. **Figure 4-21**).

Pour être complet, les énergies des autres raies laser utilisées pour l'acquisition des spectres Raman i.e. à 785.0 nm (IR), 514.5 nm (V), et 488.0 nm (B) sont également indiqués. Nous observons que les raies laser bleu (488.0 nm—B), verte (514.5 nm—V) et proche-infrarouge (785.0 nm —IR) sondent le cristal $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ dans des gammes spectrales où la densité d'états des niveaux d'impuretés (extrinsèques) est moindre qu'avec la raie laser rouge (632.8 nm). Sur cette base nous anticipons que les effets Raman résonnants des modes PP doivent être moins prononcés avec les premières raies laser qu'avec la dernière.

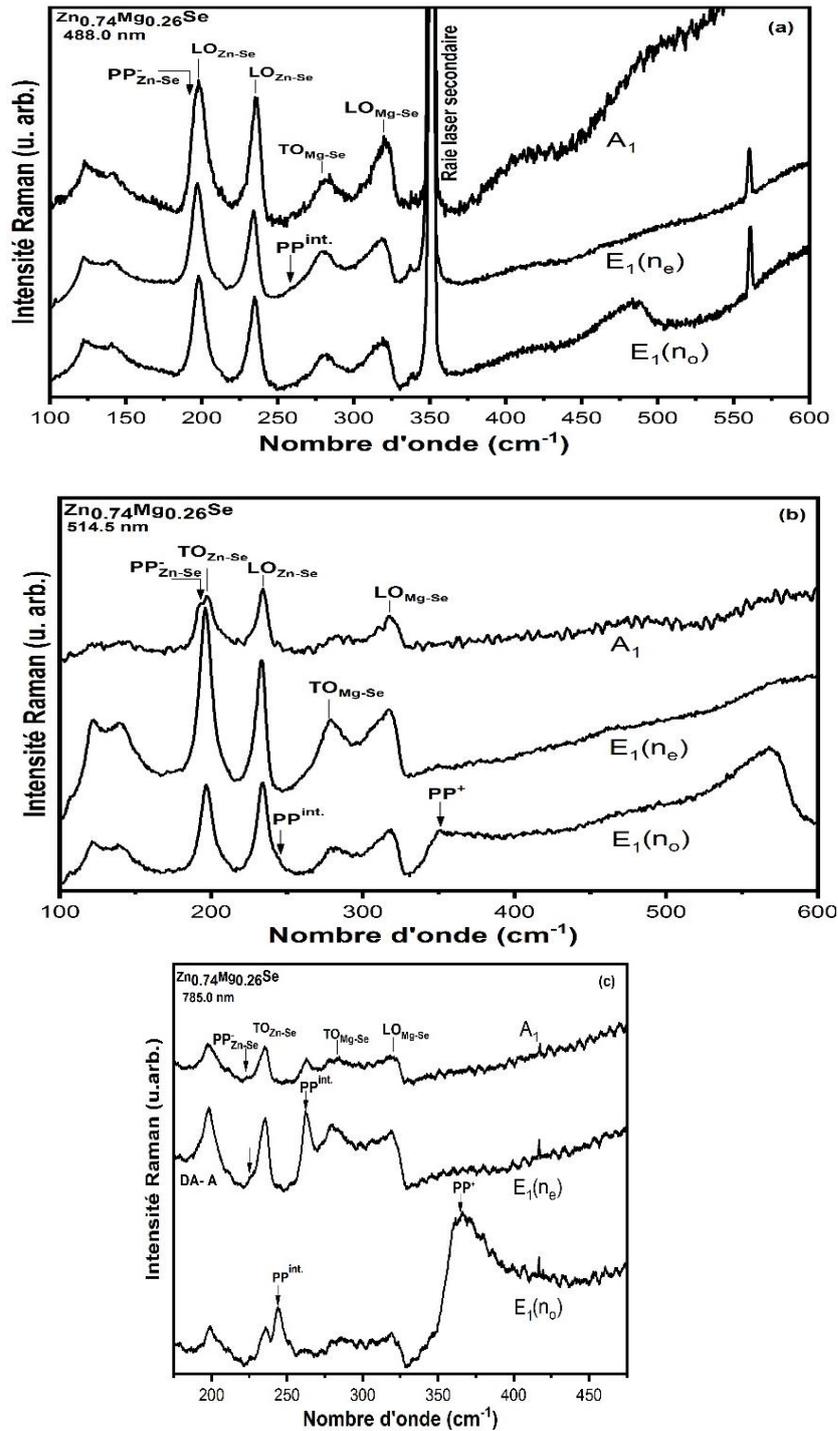


Figure 4-23 : Spectres de diffusion Raman en-avant étendus à 1000 cm⁻¹ obtenus avec les raies laser bleue (a, 488.0 nm), verte (b, 514.5 nm) et proche-infrarouge (c, 785.0 nm) en incidence/détection normales à travers les deux faces cristallines parallèles contenant l'axe \vec{c} du petit échantillon Zn_{0.74}Mg_{0.26}Se en configuration de polarisations incidente et diffusée parallèles à \vec{c} (haut), croisées avec polarisation incidente parallèle à \vec{c} et croisées avec polarisation incidente perpendiculaire à \vec{c} , donnant accès aux modes TO (à la fois à caractère mécanique et de type phonon-polariton) de symétrie A₁ pour une propagation du laser gouvernée par n₀ (spectre haut), et de symétrie E₁ pour une propagation du laser gouvernée par n_o (spectre central) et par n_e (spectre bas). Cette figure est à mettre directement en rapport avec les **Figures 4-14** et **4-7** correspondant aux mêmes géométries de diffusion mais pour la raie laser rouge (632.8 nm) et la configuration classique de rétrodiffusion, respectivement.

Pour nous en assurer, nous avons procédé à l'acquisition des spectres de diffusion Raman en-avant avec les raies bleue (a), verte (b) et proche infrarouge (c), montrée en **Figure 4-23**, en adoptant pour chaque les mêmes géométries de diffusion que celles reportée pour la raie laser rouge en **Figure 4-14**, i.e. $A_1[(\vec{e}_s \parallel) \vec{e}_i \parallel \vec{c}, \text{spectre haut}]$, $E_1(n_e)[(\vec{e}_s \perp) \vec{e}_i \parallel \vec{c}, \text{spectre central}]$ et $E_1(n_o)[(\vec{e}_s \perp) \vec{e}_i \perp \vec{c}, \text{spectre bas}]$; de façon à pouvoir établir un parallèle direct. L'accès au régime PP est avéré pour chacune des raies laser bleue (PP^- , cf. flèche), verte (PP^- , cf. flèche) et proche-infrarouge (PP^{int} , cf. cf. flèche) comme en témoignent les modes spécifiés entre parenthèse. En passant à la géométrie sensible $E_1(n_o)$ (spectre bas), il est remarquable que les modes PP de type LO_{Zn-Se} (PP^{int}) et LO_{Mg-Se} (PP^+) ne sont pas activés avec la raie laser bleu, et ne le sont que très faiblement avec la raie verte, comme prévu. Par contre ils apparaissent distinctement avec la raie proche infrarouge.

Ces comportements confirment la sensibilité de l'effet Raman résonnant à la fois à la raie laser utilisée (observation sélective des modes PP de type LO) et aussi à l'orientation de la polarisation du laser \vec{e}_i par rapport à l'axe \vec{c} du cristal. À noter que les modes PP de type LO observés avec la raie laser proche infrarouge apparaissent à légèrement plus hautes fréquences que les modes correspondants observés avec la raie laser rouge (cf. **Figure 4-14**). Cela considère que le 'redressement' artificiel de la 'dispersion expérimentale Raman' est moindre avec la première raie laser, correspondant à une résonance moins marquée avec les niveaux d'impuretés profonds. De fait, la densité d'états des niveaux d'impuretés résonants avec la raie laser infrarouge est plus faible que celle des niveaux d'impuretés résonant avec la raie rouge dans les spectres de photoluminescence (cf. **Figure 4-22**).

Il reste à expliquer pourquoi les effets de résonances Raman sont activés sélectivement dans la géométrie de diffusion $\vec{e}_i \perp \vec{c}$ et non pas dans la géométrie de diffusion $\vec{e}_i \parallel \vec{c}$ dans lesquelles la propagation du laser dans le cristal est gouvernée par les indices de réfraction ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e), respectivement. Si la bande d'émission à 1.7-2.1 eV précisément à l'origine de l'effet de résonance Raman avec la raie laser rouge devait être due à des lacunes de Zn isolées, il ne faudrait pas s'attendre selon nous à d'importantes différences entre les spectres Raman enregistrés dans les deux géométries, du fait de la symétrie de tels défauts structuraux ponctuels, ce qui est contraire à l'observation. Ainsi nous sommes tentés de proposer que les défauts structurels à l'origine de la bande d'émission à 1.7-2.1 eV sont anisotropes i.e. du type 'complexe' plutôt que 'ponctuel' et en outre dotés d'une orientation sélective dans le cristal, comme par exemple des doubles-lacunes de Zn orientés parallèlement ou perpendiculairement à l'axe \vec{c} . Cela reste à démontrer cependant.

IV.5 Conclusion

Nous explorons le couplage PP en volume au sein d'un cristal mixte anisotrope par diffusion Raman en-avant en utilisant le cristal mixte $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$ de structure wurtzite comme système représentatif.

La préparation de l'échantillon a été optimisée en termes de découpe, polissage et orientation de façon à pouvoir disposer de faces cristallines (quasi-) parallèles et contenant l'axe \vec{c} ou perpendiculaires à celui-ci. Les spectres de diffusion Raman en-avant ont été enregistrés en jouant à la fois sur la raie d'excitation laser sur l'angle de diffusion ainsi que sur les polarisations du faisceau laser, et de la lumière diffusée de façon à accéder à toutes les symétries de vibration possibles (A_1 , E_1 et E_2), en se ménageant, pour les symétries pertinentes à l'exploration des phonon-polaritons (A_1 et E_1), la possibilité de gouverner la propagation du laser incident dans le cristal via les indices de réfraction ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e). La simulation des spectres Raman de PP est réalisée dans le cadre de la théorie de la réponse diélectrique linéaire en s'appuyant sur une mesure de la dispersion de l'indice de réfraction moyen du cristal au voisinage des raies laser utilisées par ellipsométrie spectroscopique.

En préalable à l'étude des modes PP nous développons une version du schéma de percolation pour la description de base à trois modes [$1 \times (\text{Zn} - \text{Se})$, $2 \times (\text{Mg} - \text{Se})$] TO mécanique du cristal mixte ZnMgSe de structure wurtzite (symétrie hexagonale) dont procède les modes PP. La version en question est intéressante à double titre. En premier lieu elle constitue la première extension du schéma de percolation mis au point par l'équipe s'appliquant à un système anisotrope. Deuxièmement la liaison chimique formée à partir du substituant à plus faible rayon de covalence (Mg), qui est la plus susceptible de montrer un doublet de percolation bien résolu dans les spectres Raman, est la plus longue et non pas la plus courte comme dans tous les cristaux mixtes ci-examinés jusqu'ici dans le cadre du schéma de percolation. Il en résulte une inversion de la contrainte locale par rapport au cas habituel, avec impact considérable sur la forme du doublet de percolation. Celle-ci est établie sur la base de calculs phonons *ab initio* relatifs à des motifs d'impuretés prototypes, comprenant notamment un duo d'impureté orienté soit perpendiculairement à l'axe \vec{c} de la structure wurtzite soit le long de celui-ci. Au terme de l'étude la description de percolation à trois modes s'avère surdimensionnée pour rendre compte de la réalité du comportement Raman TO-mécanique du cristal mixte $\text{Zn}_{0.74}\text{Mg}_{0.26}\text{Se}$. En pratique une description à deux modes [$1 \times (\text{Zn} - \text{Se})$, $1 \times (\text{Mg} - \text{Se})$] de type MREI suffit dans chaque symétrie (A_1 ou E_1).

Bien que les modes TO-mécanique (natifs des modes PP) apparents dans les spectres Raman réalisés dans la géométrie classique de rétrodiffusion soient quasiment indiscernables dans les symétries A_1 et E_1 , et qu'en outre la biréfringence linéaire ($|n_e - n_o|$) de notre cristal soit apparemment très faible d'après les mesures d'ellipsométrie spectroscopique, les modes PP détectées par diffusion Raman en-avant sont extrêmement diversifiés, chaque changement de symétrie (A_1 ou E_1) ou d'indice de refraction (n_o ou n_e) donnant lieu à un mode PP spécifique, très différent des autres.

Au final, toutes les branches phonon-polaritons (PP^- , PP^{int} , PP^+) sont accessibles et dans tous les regimes possibles. En particulier les modes PP^{int} et PP^+ sont sondés dans leur régime asymptotique de type LO au tout proche voisinage de $\Gamma(q=0)$, alors qu'il n'est pas possible en principe de pénétrer si profondément la dispersion PP. Cette anomalie apparente est attribuée à un effet de résonance entre la raie laser utilisée et des niveaux d'impuretés profonds dans la bande interdite amenant une distorsion de la loi de dispersion nominale de l'indice de réfraction au voisinage de la raie laser en question, et à la suite un abaissement spectaculaire de la valeur de q sondée qui se voit quasiment réduite à zero. Les niveaux d'impuretés présumément mis en jeu dans le processus de résonance invoqué sont directement observés par photoluminescence. Comme l'effet de résonance en question n'est observé que lorsque la polarisation du faisceau laser incident est orienté perpendiculairement à l'axe \vec{c} , nous en venons à l'idée que les défauts structurels responsables des niveaux d'impuretés profonds impliqués dans le processus de résonance sont fortement anisotropes (peut-être des complexes double lacunaires en Zn sur la base de la littérature) et orientés. Rétrospectivement la variété surprenante des modes PPs observés, faisant contraste avec la quasi indiscernabilité des modes TO-mécaniques natifs, repose pour partie sur le processus de résonance sélectif indiqué ci-avant et pour partie sur une différence de nature des modes TO mécaniques natifs de type A_1 et E_1 , les seconds étant dotés d'une structure fine par opposition aux premiers.

Conclusion générale

Ce mémoire est consacré à l'étude Raman du comportement vibrationnel de différents cristaux mixtes semiconducteurs ternaires à base de ZnSe en faisant une large place aux modes phonon-polaritons, que mon équipe d'accueil est la première à étudier dans les cristaux mixtes par diffusion Raman. L'analyse des spectres Raman des cristaux mixtes se repose sur une modélisation de la section efficace Raman des modes TO à caractère purement mécanique, des modes LO et des modes phonon-polaritons dans le cadre de la théorie de la réponse diélectrique linéaire en s'appuyant sur des mesures de la dispersion de l'indice de réfraction réalisées sur site par ellipsométrie ou tirées de la littérature. Plus généralement, la discussion des comportements vibrationnels des cristaux mixtes est menée dans le cadre général du modèle de percolation développé au sein de mon équipe d'accueil depuis une dizaine d'années en alternative aux modèles standards dits MREI et à clusters développés dans les années soixante à l'émergence des cristaux mixtes semiconducteurs. Pour chaque système, les paramètres d'entrée du modèle de percolation sont identifiés sur la base de calculs *ab initio* relatifs à des modes d'impuretés produits par des motifs d'impuretés prototypes dans les limites diluées.

L'ambition était triple dans ce mémoire.

Le premier objectif a été abordé dans le **Chapitre II** de ce mémoire en s'appuyant sur les cristaux mixtes $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ qui s'inscrivent dans la structure zincblende de symétrie cubique, et dont le comportement de percolation à trois modes comprenant un mode unique pour la liaison longue Zn-Se et deux modes pour la liaison courte (Be-Se, Zn-S) avait été bien établi par l'équipe dès avant le début de ce travail de thèse. Cependant les caractéristiques propres des doublets de percolation des liaisons courtes sont sensiblement différentes dans les deux cristaux mixtes puisque la sensibilité des vibrations à l'environnement local se limite aux premiers-voisins dans le cas de $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et s'étend aux seconds voisins pour ce qui concerne $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$. Cela permet d'éprouver la généralité des tendances observées, d'autant plus que la comparaison des deux cristaux mixtes est réalisée pour des incorporations voisines de la liaison courte, à hauteur de 30%.

En substance, il s'est agi dans ce chapitre de pousser plus avant l'étude des phonon-polaritons des cristaux mixtes de structure zincblende par diffusion Raman en avant,

avec l'ambition d'explorer deux questions ouvertes, l'une à visée pratique et l'autre à visée fondamentale.

Pour ce qui concerne la problématique d'ordre pratique il s'est agi de savoir dans quelle mesure les phonon-polaritons pouvaient être utilisés pour révéler sur une base expérimentale la structure fine de percolation pour la vibration de la liaison longue Zn-Se que le modèle de percolation laisse attendre compte tenu de la symétrie de traitement qu'il propose pour les deux liaisons chimiques d'un cristal mixte de structure zincblende. Avant cela de multiples tentatives pour détecter la structure fine en question à partir des modes TO à caractère purement mécanique détectés dans d'une expérience de diffusion Raman classique réalisée en rétrodiffusion étaient demeurées infructueuses. Vraisemblablement la raison principale est que la différence de fréquence attendue pour les deux modes du doublet de percolation TO à caractère purement mécanique de la liaison longue est très faible, à peu près un ordre de grandeur plus faible que celle caractéristique du doublet de percolation relatif à la liaison courte sur la base de calculs *ab initio*. A cela s'ajoute le fait que les pics Raman des cristaux mixtes sont larges en général du fait du désordre d'alliage, ce qui nuit à la résolution spectrale de pics rapprochés. La combinaison de ces deux effets avait empêché jusque-là de distinguer la structure fine bimodale présumée pour le signal Raman de la liaison longue.

La détection du signal phonon-polariton associé à la liaison longue Zn-Se a été encore compliquée par le fait que le mode TO purement mécanique provenant du centre de la zone de Brillouin, actif en Raman, est quasi résonant avec l'harmonique double du mode TA de bord de zone (W) situé à légèrement plus basse fréquence – cf. **Valakh et al. (1982)** dans le cristal pur ZnSe, et la tendance reste vérifiée dans les cristaux mixtes à base de ZnSe, où la liaison Zn-Se se trouve fortement représentée (ce qui est le cas dans notre étude). Cela donne lieu à une interférence de type Fano entre le mode discret optique de centre de zone et le continuum de bord de zone acoustique, qui conduit à une forte distorsion du mode optique. L'interférence Fano se trouve renforcée dans le régime phonon-polariton car l'abaissement de fréquence qui accompagne l'entrée du mode TO dans son régime phonon-polariton le rapproche de la bande acoustique. Pour pallier cet inconvénient, au moins en partie, l'étude du mode phonon-polariton à caractère majoritairement Zn-Se a été réalisée à l'aide des raies lasers les plus énergétiques à notre disposition. La diffusion Raman au premier ordre (1TO) gagne considérablement en importance par rapport à celle opérant au second ordre (2TA), lorsque l'énergie de la raie laser augmente, si bien que le mode optique se trouve moins sensible à l'interférence Fano avec le continuum acoustique.

Il est remarquable qu'en utilisant pour la simulation du phonon-polariton de type Zn-Se l'angle de diffusion prédéterminée à partir du phonon-polariton procédant de la liaison courte, la force d'oscillateur à prendre en compte pour le phonon-polariton de type Zn-Se (si l'on veut reproduire sa fréquence expérimentale) est systématiquement moindre que la valeur théorique (proportionnelle à la fraction $1-x$ de liaison Zn-Se dans le cristal mixte). Le résultat est reproductible puisqu'il a été vérifié indépendamment dans les deux cristaux mixtes **Zn_{1-x}Be_xSe** et **ZnSe_{1-x}S_x**. Cette force d'oscillateur fractionnaire détectée expérimentalement pour la liaison longue Zn-Se à son entrée dans le régime phonon-polariton révèle que le signal Raman associée à la liaison longue ne consiste pas en un mode unique, comme pourrait le laisser croire le signal Raman PM-TO détecté dans la géométrie classique de rétrodiffusion, mais possède bel et bien une structure fine comme le prévoit le modèle de percolation. Dans ce cas, le signal phonon-polariton observé concernerait un sous-mode de la structure fine du mode TO-mécanique de Zn-Se, le reste de la structure fine restant 'piégé' par l'interférence de type Fano avec le continuum acoustique sans pouvoir entrer dans le régime phonon-polariton. Ce dernier volet de la discussion reste spéculatif cependant.

Rétrospectivement, l'interférence Fano aura joué un rôle décisif pour la détection expérimentale du caractère fractionnaire du mode TO de type Zn-Se dans le régime phonon-polariton. En 'retenant' une partie de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se à la fréquence du mode TO-mécanique, qui autrement se serait vue canalisée au sein d'un mode phonon-polariton unique géant par le couplage via le champ électrique transverse émergent commun aux sous-modes de la structure fine à leur entrée dans le régime phonon-polariton, elle aura permis de mettre en évidence l'existence d'une structure fine pour le signal Raman de la liaison longue.

Pour ce qui concerne la problématique d'ordre fondamental, il s'est agi d'examiner les règles de sélection Raman du phonon-polariton d'alliage ($PP^{int.}$) de part et d'autre de son extinction apparaissant dans le régime 'photon' au voisinage du point d'inflexion de sa dispersion caractéristique en S , c'est à dire à la fois dans le régime d'effondrement de type TO (q élevé) et dans le régime de renforcement de type LO (q faible) et cela avec les deux cristaux mixtes **Zn_{1-x}Be_xSe** et **ZnSe_{1-x}S_x**. Les règles de sélection Raman ont été réalisées par diffusion en avant en incidence/détection normale dans les deux configurations de polarisations croisées et parallèles du faisceau laser et de la lumière diffusée et dans les deux régimes d'effondrement de type-TO et de renforcement de type-LO du mode phonon-polariton d'alliage $PP^{int.}$ à caractère mixte (liaison longue, liaison courte), l'étude de symétrie étant également étendue au

phonon-polariton PP^- majoritairement de type Zn-Se. Le phonon-polariton haute fréquence PP^+ qui relève majoritairement de la liaison est quant à lui demeuré hors d'atteinte, comme prévu. Quel que soit le mode phonon-polariton (PP^- ou $PP^{int.}$), le régime (effondrement ou renforcement) et le cristal mixte considéré $Zn_{1-x}Be_xSe$ ou $ZnSe_{1-x}S_x$, il apparaît que les règles de sélection des modes phonon-polaritons sont en tout point identiques à celles des modes TO purement mécaniques dont ils procèdent (indépendamment réalisées dans la géométrie classique de rétrodiffusion).

Pour réaliser les règles de sélection Raman sur le mode phonon-polariton d'alliage $PP^{int.}$ dans son régime de renforcement de type LO dans les meilleures conditions possibles, il a été nécessaire au préalable de minimiser l'angle de diffusion de façon à pénétrer le plus profondément possible dans le régime phonon-polariton et disposer ainsi du signal Raman phonon-polariton à la fois le plus intense et le mieux séparé des modes TO purement mécaniques dont il procède loin de Γ . Cela a donné l'occasion de réaliser en marge des règles de sélection une étude soignée de l'intensité, de la fréquence et du paramètre d'amortissement du mode Raman $PP^{int.}$ en fonction de l'angle de diffusion Raman couvrant les deux régimes d'effondrement de type-TO et de renforcement de type-LO de part et d'autre du régime d'extinction de type-photon. Au terme de l'étude il apparaît qu'il s'opère une réduction abrupte et drastique du paramètre d'amortissement au passage de l'extinction, dans les deux cristaux mixtes étudiés ($Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$).

Notre interprétation est que le fort amortissement des modes TO-mécanique de la liaison courte, considérablement plus important que celui de la liaison longue en général, n'est pas seulement dû au désordre d'alliage (qui englobe le désordre chimique dû à la substitution atomique et qui la distorsion du réseau qui l'accompagne) mais reflète une distribution multi-mode sous-jacente. Au passage de l'extinction de type 'photon', le champ électrique transverse associé à chaque sous-mode phonon-polariton unique de la structure fine prend un caractère macroscopique de type photon qui donne lieu à un couplage entre les phonon-polaritons élémentaires. L'effet du couplage est de canaliser l'intégralité de la force d'oscillateur disponible vers un mode phonon-polariton unique de plus basse fréquence, qui devient donc géant. Ce mode élémentaire particulier géant possède un paramètre d'amortissement plus faible que le 'mode enveloppe' de la série des modes TO en question dont il procède. Cela suffit à expliquer la réduction spectaculaire d'amortissement du phonon-polariton apparente au passage de l'extinction de type 'photon'.

Cette interprétation, validée sur une base théorique, est indépendamment renforcée par la comparaison des tendances observées au passage de l'extinction du mode phonon-polariton PP^{int} dans les deux cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$. Dans le cas du premier cristal mixte, la fréquence Raman théorique prédite pour le mode phonon-polariton PP^{int} dans son régime de renforcement de type LO sur la base d'un comportement vibrationnel purement bimodal de la liaison courte (Be-Se) surestime largement la fréquence expérimentale. Le décalage est de l'ordre de 20 cm^{-1} . Au contraire, l'accord théorie-expérience est excellent dans le cas du second cristal mixte. Cela est cohérent avec le fait que les modes TO-mécanique natifs de la liaison courte apparaissent fortement et faiblement amortis dans les spectres Raman des cristaux mixtes $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$, respectivement, indiquant que les structures fines sous-jacentes à ces modes sont étendues sur une large plage spectrale et resserrée, respectivement, ce qui a été indépendamment vérifié par voie *ab initio*. Dans le premier cas, le couplage intra structure fine produit un décalage en fréquence significatif par rapport aux prévisions réalisées en négligeant la structure fine, et n'a pas d'effet dans le second.

En résumé, au terme du **Chapitre II** de ce mémoire, un comportement vibrationnel multi-mode a pu être établi via les modes PP pour la liaison longue d'un cristal mixte, comme le laissait prévoir le modèle de percolation, qui symétriquement pour la liaison longue et pour la liaison courte d'un cristal mixte. Par ailleurs l'analyse angulaire du paramètre d'amortissement associé au mode PP^{int} d'alliage qui procède majoritairement de la liaison courte indique que chaque composante du doublet de percolation associé à cette liaison est lui-même multi-structuré. Enfin la réalisation des règles de sélection Raman sur les modes PP des cristaux mixtes procédant des deux liaisons des cristaux mixtes montre que ceux-ci préservent leur symétrie TO naturelle à travers toute leur dispersion.

Le second objectif de ce mémoire traité dans le **Chapitre III**, a été de 'poursuivre' le ré-examen critique dans le cadre du modèle de percolation de la classification relativement compliquée, reposant sur les modèles MREI (modified-random-element-isodisplacement) et à clusters mis au point dans les années soixante, du comportement vibrationnel des cristaux mixtes semiconducteurs $AB_{1-x}C_x$ courants de structure zincblende tel qu'il peut être observé à l'échelle du laboratoire à l'aide des techniques usuelles de spectroscopies optiques comme la diffusion Raman et l'absorption infrarouge. Du fait de leur 'simplicité', les cristaux mixtes semiconducteurs de structure zincblende sont d'emblée apparus comme des référents naturels pour l'étude du comportement vibrationnel de systèmes désordonnés en général. Le désordre y est minimum : seulement deux substituants sont mis en jeu ($B \leftrightarrow C$), idéalement réduits à des

atomes (plutôt que des molécules) disposés sur un réseau régulier (de type cristallin, si bien qu'il n'y a pas de désordre de position, contrairement au cas d'une solution liquide) et isotrope (symétrie cubique). Le cristal mixte ainsi obtenu correspond en quelque sorte au plus simple des systèmes désordonnés/complexes que l'on puisse imaginer. Il constitue en cela un système de choix pour l'étude physique du désordre.

Malgré la 'simplicité' des systèmes considérés et l'abondance des données expérimentales et théoriques qui leur ont été consacrées dans la littérature depuis plus d'un demi-siècle, le comportement vibrationnel de ces systèmes demeure encore aujourd'hui l'objet de controverse. Ainsi la classification du comportement Raman/infrarouge des cristaux mixtes de structure zincblende basée sur les modèles MREI et à cluster, encore admise au tournant du millénaire, faisait état de pas moins de quatre types distincts (2-mode/MREI : $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, 2-mode modifié/MREI : $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$, 1-mode/MREI : $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, multi-mode/cluster : $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$) – les systèmes leaders pour chaque type ainsi que le modèle correspondant sont spécifiés entre parenthèses. Mon équipe d'accueil a ré-examiné en détail les spectres Raman et infrarouge disponibles dans la littérature pour chacun de ces systèmes représentatifs, sur une base purement théorique, calculs *ab initio* à l'appui dans les limites diluées ($x \sim 0,1$). Dans chaque cas, des déviations significatives ont été observées entre les spectres de vibration bruts et les modèles de comportement proposés pour leur discussion qu'ils soient de type MREI (2-mode, 2-mode modifié, 1-mode) ou à clusters (multi-mode qui ont pu être expliquées dans le cadre du modèle de percolation (3-mode). Le dernier en date des comportements MREI qui a été ré-examiné par l'équipe est le comportement présumé ultimement simple dit à 1 mode. Il nous a paru intéressant dans le cadre de ce travail de thèse de revenir sur ce comportement ultime mais cette fois aussi sur une base expérimentale et non plus seulement théorique, et en s'appuyant, à titre de nouveauté, sur la méthodologie mise en place par l'équipe pour l'étude Raman des modes phonon-polaritons des cristaux mixtes. L'attention s'est portée pour cela sur un cristal mixte à base de ZnSe nouveau pour l'équipe, à savoir $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, dont le comportement Raman/infrarouge fait continuellement débat dans la littérature depuis près d'un demi-siècle.

Ainsi, sur la base d'études Raman réalisées d'abord avec des cristaux massifs désorientés donnant accès à la fois aux modes TO et aux modes LO puis à partir de couche minces donnant spécifiquement accès à la symétrie LO, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ a d'abord été identifié comme étant de type 1-mode (**Brafman, 1972**) puis de type 2-mode modifié (**Alonso et al., 1989**), respectivement. Un pas décisif a été réalisé avec les mesures de réflectivité infrarouge sur couches minces (**Vodopyanov et al. 2004**). Bien que les effets d'interférences au sein de la

couche masquent une partie du signal de vibration, deux oscillateurs au moins s'avèrent nécessaires pour une simulation satisfaisante de la structure fine du spectre de réflexion, ce qui permet de rejeter définitivement le type à 1-mode. Les mesures de réflectivité infrarouge réalisées plus tardivement par les mêmes auteurs sur des cristaux massifs vont encore plus loin et permettent cette fois de mettre en évidence un véritable comportement à trois oscillateurs (**Vodopyanov, 2004**), qui sera finalement interprété (en 2014) de façon qualitative par **Kozyrev** (l'un des co-auteurs de la première étude infrarouge) comme étant à 3-mode [$1 \times (\text{Cd} - \text{Se}), 2 \times (\text{Zn} - \text{Se})$] de type 'percolation', par analogie avec le comportement de percolation du cristal mixte $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ mis en évidence par mon équipe d'accueil (**Pagès, 2008**) au terme d'un ré-examen critique des spectres Raman et infrarouge disponibles dans la littérature. Une question laissée en suspens par Kozyrev concerne la forte différence de force d'oscillateur attribuée au mode Zn-Se de plus haute fréquence selon que l'on considère des cristaux mixtes élaborés sous forme de cristaux massifs ou de films minces.

La partie de mon travail de thèse portant sur $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ s'est inscrit à la suite de ces travaux et a visé à établir le comportement de percolation de ce cristal mixtes sur une base quantitative et non plus seulement qualitative, en s'appuyant sur des données Raman originales obtenues sur site, complémentaires de celles parues dans la littérature, et sur des calculs *ab initio* réalisés dans les limites diluées selon le protocole de percolation en vigueur pour les cristaux mixtes de structure zincblende.

Le cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ présente une transition structurale de type zincblende (cubique) \rightarrow wurtzite (hexagonal) lorsque la fraction atomique de Cd atteint $\sim 30\%$. Les auteurs s'accordent dans la littérature à reconnaître que la qualité structurale baisse énormément au passage de la transition structurale, ce que nous avons pu vérifier par nous-même à l'aide des spectres de diffusion Raman obtenus sur des cristaux massifs élaborés sur toute la gamme de composition à notre intention par **F. Firszt** (Univ. Toruń, Pologne) et son équipe. Aussi, notre étude Raman du cristal mixte $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ s'est-elle vue restreinte aux seuls cristaux mixtes de structure zincblende ($x \leq 0.3$). Par ailleurs notre étude Raman se démarque des données publiées dans la littérature par trois aspects :

- (i) les mesures Raman réalisées dans la géométrie classique de rétrodiffusion (opérant schématiquement 'en réflexion') sont spécifiquement relatives aux modes TO à caractère purement mécanique, qui, par opposition aux modes polaires (LO et phonon-polaritons), se couplent difficilement et donc préservent toute la richesse du comportement vibrationnel d'un système complexe tel qu'un cristal mixte.

- (ii) Les mesures Raman réalisées dans la géométrie inhabituelle de diffusion Raman en avant (opérant schématiquement ‘en transmission’) ont donné accès aux modes PP du cristal mixte $Zn_1Cd_{1-x}Se$, qui demeuraient inexplorés jusqu’alors.
- (iii) Dans chaque cas l’étude Raman des modes TO, qu’ils soient à caractère purement mécanique ou de type PP, a été étayée par une étude soignée des règles de sélection Raman en configuration de polarisations incidente et diffusée croisées et parallèles, pour s’assurer que les comportements discutés étaient bien intrinsèques et non pas dû à un défaut de qualité structurale ou à des effets pervers de couplage des modes Raman permis avec des continua acoustiques parasites, comme cela est souvent le cas dans les cristaux mixtes à base de ZnSe.

Les résultats obtenus confirment sur la base d’une étude Raman quantitative le comportement de percolation à 3-mode [$1 \times (Cd - Se), 2 \times (Zn - Se)$] du cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$ originellement proposé par Kozyrev sur la base d’une discussion essentiellement qualitative de ses spectres de réflectivité infrarouge. En particulier le comportement phonon-polariton observé dans les spectres de diffusion Raman en avant est en tout point conforme à celui que l’on peut prédire dans le cadre du modèle de percolation en utilisant la dispersion de l’indice de réfraction mesurée sur site par ellipsométrie dans la littérature. En particulier les spectres Raman “en avant” permettent de suivre l’établissement du couplage via leur champ électrique transverse commun entre la branche basse du doublet de percolation TO relatif à la liaison Zn-Se et la branche Cd-Se TO à plus basse fréquence à leur entrée dans le régime PP. Jusqu’à présent un tel couplage n’avait pu être observé qu’entre modes TO issus de la même liaison chimique au sein d’un doublet de percolation.

Enfin l’étude menée sur le cristal mixte $Zn_xCd_{1-x}Se$ permet d’illustrer l’utilité pratique du modèle de percolation en liaison avec cette problématique cruciale dès que l’on se voit confronté à l’étude d’un cristal mixte de savoir si la substitution atomique est idéalement aléatoire où le résultat d’un effet d’agrégation ou au contraire de dispersion des espèces de substitution. Dans le cas particulier de $Zn_xCd_{1-x}Se$, la question s’impose au vu de la grande faiblesse de la force d’oscillateur détectée pour le mode Zn-Se de plus haute fréquence, bien en-deçà de ce que laisse prévoir le modèle de percolation dans le cas d’une substitution aléatoire. Dans le cadre du modèle de percolation, ce mode est relatif aux vibrations de Zn-Se dans l’environnement de type hétéro (Cd-Se). Le transfert de force d’oscillateur observé entre les deux sous modes Zn-Se est attribué à une forte tendance à la séparation de phase, à hauteur de 0.8-0.9 (le modèle de percolation s’est vu équipé d’un paramètre d’ordre *ad hoc* pour l’occasion) sur une échelle comprise entre 0 et 1, les extrêmes correspondant à la substitution

aléatoire et à la séparation de phase totale, respectivement. D'après les dernières observations réalisées par Kozyrev, il semblerait que la forte tendance à la séparation de phase mise en évidence pour $Zn_xCd_{1-x}Se$, se trouve pleinement exprimée dans le cas des cristaux mixtes massifs et avec moins d'ampleur dans le cas des couches minces, probablement du fait de l'effet modérateur du substrat. De manière générale la forte tendance à la démixtion fait sens dans le cas particulier de $Zn_xCd_{1-x}Se$ du fait que les matériaux parents cristallisent dans des structures différentes, à savoir zincblende (cubique) pour ZnSe et wurtzite (hexagonal) pour CdSe.

A noter que la présente contribution à l'étude pratique sur une base quantitative de la nature de la substitution atomique dans un cristal mixte de structure zincblende via le modèle de percolation à partir des spectres de diffusion Raman expérimentaux est la première du genre. Elle généralise à la structure zincblende une étude théorique pionnière récente réalisée avec le cristal mixte leader de la colonne IV du tableau périodique de structure diamant, i.e. $Ge_{1-x}Si_x$, au cours de laquelle les prédictions du modèle de percolation sur les intensités Raman en fonction de l'amplitude de la déviation à la substitution aléatoire avaient été comparées (avec succès) à des calculs *ab initio* réalisés par V. Torres (Université d'Aveiro, Portugal) à l'aide de grandes supercellules (jusqu'à 500 atomes) qui permettaient de prendre en compte toute la statistique du désordre d'alliage atomique, même à substitution modérée. Il serait certainement intéressant de pouvoir reproduire une étude comparative 'percolation vs. *ab initio*' du même type avec le cristal mixte $Zn_{1-x}Cd_xSe$ qui a retenu notre attention dans ce mémoire.

Le dernier objectif de ce mémoire, traité dans le **Chapitre IV**, a été d'aborder, pour la première fois au sein de l'équipe, les propriétés vibrationnelles d'un cristal mixte de symétrie cristalline non cubique, à savoir $Zn_{0.76}Mg_{0.24}Se$, qui s'inscrit dans la structure cristalline wurtzite de symétrie hexagonale. La structure wurtzite du cristal étudié a été validée par nos soins en collaboration avec **A. Polian** (Université Pierre et Marie Curie, Paris) par diffraction de rayons X sur le synchrotron SOLEIL sur poudre extraite du lingot massif fourni par l'équipe de **F. Firszt** (Université de Toruń, Pologne). A notre connaissance le cristal mixte $Zn_{1-x}Mg_xSe$ qui présente une transition de phase zincblende ($x < 0.19$) \rightarrow wurtzite ($x \geq 0.19$) n'a jamais fait l'objet d'une étude Raman dans sa phase wurtzite dans la littérature.

L'ambition de ce travail était double. En premier lieu il s'est agi d'étudier la forme que pouvait prendre le schéma de percolation pour un cristal mixte de structure cristalline immédiatement plus compliquée que la structure cubique déjà largement étudiée par l'équipe à travers ses variantes zincblende (avec les cristaux des familles III-V et II-VI) et diamant (avec SiGe le cristal mixte chef de file de la colonne IV du tableau périodique). La deuxième

préoccupation était de prolonger notre étude pionnière des modes PP dans les calculs des cristaux mixtes réalisés avec des systèmes de structure zincblende par diffusion Raman en avant en l'étendant cette fois à un cristal mixte anisotrope de structure wurtzite.

Même si l'on omet le changement de structure cristalline par rapport aux cristaux mixtes étudiés par le passé au sein de mon équipe d'accueil, le cristal mixte ZnMgSe est en outre atypique, et donc intéressant, en cela que l'atome de substitution le plus léger/petit (Mg) forme avec l'invariant (Se) la liaison la plus longue et non pas la plus courte, comme c'est habituellement le cas. Le comportement de percolation à deux modes par liaison était donc attendu cette fois non pas pour la liaison courte (Zn-Se) mais pour la liaison longue (Mg-Se), qui vibre cependant à haute fréquence du fait de la faiblesse de la masse réduite de la liaison chimique. En tout état de cause la contrainte locale, qui joue un rôle déterminant sur la forme que prend le doublet de percolation associé à une liaison donnée, se trouvait inversée par rapport à la situation courante. Il devenait intéressant dès lors d'étudier comment l'inversion de la contrainte locale pour la liaison susceptible de montrer un comportement vibrationnel de percolation se manifestait dans les faits sur la forme du doublet de percolation (orientation générale du doublet de percolation TO-mécanique de la liaison Mg-Se dans un diagramme fréquence- ω vs. composition- x , et positionnement relatif des deux branches du doublet en fonction de la composition x).

Par ailleurs en passant de la structure zincblende à la structure wurtzite il fallait s'attendre à ce que les modes transverses optiques à caractère purement mécanique, se trouvent dupliqués, avec une levée de dégénérescence selon que la vibration atomique transverse a lieu le long de l'axe cristallin singulier \vec{c} (mode A_1) ou perpendiculairement à celui-ci (mode E_1). L'anisotropie se manifeste également par l'existence de deux indices de réfraction pour le cristal mixte, un indice ordinaire et un indice extraordinaire à utiliser plus spécifiquement selon l'orientation de la polarisation du rayonnement par rapport à l'axe cristallin singulier. Rappelons que si l'indice de réfraction ne joue aucun rôle dans une expérience Raman réalisée dans la géométrie classique de rétrodiffusion en cela que les mêmes modes vibrationnels sont accessibles à la même fréquence quelle que soit la radiation laser utilisée, il devient déterminant dans une expérience de diffusion Raman réalisée en-avant à la recherche des modes phonons-PP, qui s'avèrent quant à eux très sensibles à la fois à la radiation laser utilisée et également à d'infimes variations de l'angle. En résumé, en passant d'un cristal mixte de structure zincblende à un cristal mixte de structure wurtzite il faut s'attendre à ce que le nombre de modes PP observables par diffusion Raman en-avant se trouve potentiellement multiplié par quatre (deux symétries de vibrations, et pour chacune d'entre elles deux indices de réfraction

disponibles). Cependant l'effet de l'anisotropie structurale sur les propriétés vibrationnelles (en référence aux modes TO-mécanique) et électroniques (en référence à l'indice de réfraction) est présumé être très faible pour ZnMgSe. Dans ces conditions nos prévisions en début d'étude étaient pessimistes, correspondant à une attente de comportements TO-mécanique et PP pour ZnMgSe sensiblement identiques en nature à ceux observés avec les cristaux mixtes de structure zincblende.

Les mesures Raman relatives aux modes TO-mécanique du cristal mixte $\text{Zn}_{0.76}\text{Mg}_{0.24}\text{Se}$ réalisées dans la géométrie standard de rétrodiffusion (opérant schématiquement 'en réflexion') ont permis de mettre en évidence sans ambiguïté la levée de dégénérescence A_1-E_1 aussi bien pour la liaison Zn-Se que pour la liaison Mg-Se. Cependant il apparaît que l'écart de fréquence est très faible dans chaque cas, i.e. de l'ordre de 1-2 et 4-5 cm^{-1} , respectivement, comme nous l'avons anticipé. En revanche l'existence d'un doublet de percolation n'est pas avérée expérimentalement pour la liaison longue Mg-Se bien qu'un épaulement soit clairement visible sur le côté basse fréquence des modes TO-mécanique relatifs à la liaison Mg-Se, et cela dans les deux symétries A_1 et E_1 . Si l'épaulement en question accompagné du mode sur lequel il s'appuie constituent bien à eux deux le doublet de percolation relatif à la liaison Mg-Se, alors l'écart de fréquence entre les deux modes du doublet est faible, de l'ordre de 5 cm^{-1} dans les deux symétries. Un aperçu théorique indépendant a été obtenu via des calculs *ab initio* réalisés sur site par **A. Postnikov** dans la limite diluée en Mg à partir du mode d'impureté prototype du modèle de percolation, à savoir un duo d'impuretés (Cd dans le cas présent) positionnées en premiers voisins sur le sous-réseau de substitution (Zn,Mg) – correspondant à deux liaisons impuretés (Mg-Se) connectées en chaîne via l'invariant (Se), disposées le long de l'axe singulier \vec{c} du cristal ou dans le plan qui lui est perpendiculaire selon la symétrie étudiée, i.e. A_1 ou E_1 , respectivement. Dans chaque symétrie le doublet de percolation, qui distingue entre les vibrations Mg-Se le long de la chaîne et perpendiculairement à celle-ci, est effectivement identifié avec un écart de fréquence voisin de 10 cm^{-1} , c'est-à-dire sensiblement du même ordre que celui (qui serait) observé expérimentalement. Plus largement, en étendant les calculs *ab initio* à l'ensemble des motifs d'impuretés prototypes requis pour achever la représentation du doublet de percolation relatif à la liaison Mg-Se, il apparaît que l'inversion de la contrainte locale propre au du cristal mixte ZnMgSe a un effet remarquable sur la forme que prend le doublet de percolation de la liaison Mg-Se. En fait, dans le diagramme fréquence ω vs. composition x les deux branches du doublet de percolation Mg-Se se croisent en symétrie E_1 . Curieusement au premier abord, le croisement des branches n'est pas observé en symétrie A_1 . Cela tient au fait que dans la structure anisotrope

wurtzite l'effet de contrainte particulier s'exerçant dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin singulier \vec{c} , responsable du croisement des branches en symétrie E_1 , se trouve compensé par une contrainte inverse le long de l'axe singulier.

Quant à l'étude réalisée par diffusion Raman en-avant à la recherche des modes PP, celle-ci s'avère bien plus riche que prévue. Les deux symétries A_1 et E_1 ont été couvertes et pour chacune d'elles les deux indices de réfraction ordinaire et extraordinaire ont été mis en jeu via des géométries de diffusion adaptées. Au total, cela aura offert permis de révéler une large variété de modes phonon-polaritons, qui contraste fortement avec l'indiscernabilité apparente des modes TO-mécanique dont procèdent les modes PP en question. Non seulement il a été possible de détecter le mode PP d'alliage PP^{int} qui se propage entre les bandes optiques relatives aux deux liaisons chimiques, et cela dans le régime vibrationnel LO auparavant inexploré, mais aussi les modes PP^- et PP^+ de type 'parent' qui vibrent à l'extérieur desdites bandes optiques, bien que les deux modes soient théoriquement hors d'atteinte. De possibles raisons à l'activation de ces modes PP dans les spectres Raman tiennent (i) aux natures différentes des signaux Raman TO-mécanique natifs de type A_1 (pur) et E_1 (possédant une structure fine) se manifestant fortement en régime PP, et (ii) à l'existence d'un fort dichroïsme vraisemblablement induit par un effet de résonance lié à l'existence de défauts cristallins orientés conduisant finalement à une exaltation artificielle de la biréfringence linéaire naturelle du cristal mixte considéré. La validité de cette hypothèse est éprouvée sur la base par de mesures de photoluminescence à température ambiante (de façon à retrouver les conditions de diffusion Raman) qui mettent en évidence l'existence de niveaux électroniques profonds dans le gap, susceptibles de produire les effets de résonance invoqués.

De notre point de vue, les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse élargissent encore l'utilisation du modèle de percolation développé par l'équipe pour la compréhension du comportement vibrationnel de base des cristaux mixtes, et permettent de pénétrer plus avant dans la description des PP caractéristiques de ces systèmes complexes, qui n'ont jusque-là que très peu attiré l'attention de la communauté internationale.

Bibliographie

- Adachi S., (2009). « Properties of Semiconductors Alloys Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors ». Willey Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications (John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2009).
- Alivisatos A. P., Harris T. D., Brus L. E., and Jayaraman A., (1988). « Resonance Raman scattering and optical absorption studies of CdSe microclusters at high pressure ». The Journal of Chemical Physics 89 (10): 5979-82.
DOI: [10.1063/1.455466](https://doi.org/10.1063/1.455466)
- Alonso R. G., Suh E. K., Ramdas A.-K., Samarth N., Luo H., and Furdyna J. K., (1989). « Raman spectroscopy of two novel semiconductors and related superlattices: Cubic Cd_{1-x}Mn_xSe and Cd_{1-x}Zn_xSe». Physical Review B 40 (6): 3720-28.
DOI: [10.1103/PhysRevB.40.3720](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3720)
- Ambacher O., (1998). « Growth and applications of Group III-Nitrides ». Journal of Physics D: Applied Physics 31 (20): 2653.
DOI: [10.1088/0022-3727/31/20/001](https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/20/001)
- Avendaño-López J., Castillo-Alvarado F. L., Escamilla-Esquivel A., Contreras-Puente G., Ortiz-López J., and Zelaya-Angel O., (1996). « Optical phonons in Zn_xCd_{1-x}Se thin films». Solid State Commun, 100, 33.
DOI: [10.1016/0038-1098\(96\)00356-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(96)00356-0)
- Bao J., and Liang X. X., (2006). « Bulk and surface phonon-polaritons in ternary mixed crystals». Journal of Physics: Condensed Matter 18 (35): 8229.
DOI: [10.1088/0953-8984/18/35/010](https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/35/010).
- Bao J., and Liang, X.X., (2008). « Bulk and surface phonon-polaritons in bilayer systems of polar in ternary mixed crystals». J. Appl. Phys. (104) : 033545 (2008).
DOI: [10.1063/1.2965190](https://doi.org/10.1063/1.2965190)
- Barker A. S., et Loudon R., (1972). « Response Functions in the Theory of Raman Scattering by Vibrational and Polariton Modes in Dielectric Crystals ». Reviews of Modern Physics 44 (1): 18-47.
DOI: [10.1103/RevModPhys.44.18](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.44.18)
- Born M., and Huang. K., (1954). Dynamical Theory of Crystal Lattices. Clarendon: Oxford University Press Clarendon, P.89.
- Brafman O., (1972). « Phonons and structure of Zn_xCd_{1-x}Se solid solution ». Solid State Communications 11 (3): 447-51.
DOI: [10.1016/0038-1098\(72\)90028-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90028-2)
- Brar V. W., Jang M. S., Sherrott M., Lopez J. J., and Atwater H. A., (2013). « Highly Confined Tunable Mid-Infrared Plasmonics in Graphene Nanoresonators ». Nano Letters 13 (6): 2541-47.
DOI: [10.1021/nl400601c](https://doi.org/10.1021/nl400601c)
- Brar V. W., Jang M. S., Sherrott M., Kim S., Lopez J. J., Kim L. B., Choi M., and Atwater H., (2014). « Hybrid Surface-Phonon-Plasmon Polariton Modes in Graphene/Monolayer h-BN Heterostructures ». Nano Letters 14 (7): 3876-80.
DOI: [10.1021/nl501096s](https://doi.org/10.1021/nl501096s)

- Burlakov V. M., Litvinchuk, A. P. and Pyrkov, V. N., (1985). « Infrared Reflection Spectra of $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ Solid Solutions ». Soviet Physics Solid State 27, 131.
- Camacho J., Loa I., Cantarero A., Syassen K., Hernández-Calderón I., and González L., (2003). « Pressure dependence of optical phonons in ZnCdSe alloys ». Phys. Stat. Sol (b) No.2, 432-436.
DOI: [10.1002/pssb.200301597](https://doi.org/10.1002/pssb.200301597)
- Cardona M., Etchegoin, P., Fuchs H.D., and Molinas-Mata, P., (1993). « Effect of isotopic disorder and mass on the electronic and vibronic properties of three-, two-, one-dimensional solids ». J. Phys.: Condens. Matter., Vol. 5, A61.
- Chang I. F. and Mitra S. S., (1968). « Application of a Modified Random-Element-Isodisplacement Model to Long-Wavelength Optic Phonons of Mixed Crystals ». Physical Review 172 (3): 924-33.
DOI: [10.1103/PhysRev.172.924](https://doi.org/10.1103/PhysRev.172.924)
- Chang I. F., et Mitra S. S., (1971). « Long wavelength optical phonons in mixed crystals ». Advances in Physics 20 (85): 359-404.
DOI: [10.1080/00018737100101271](https://doi.org/10.1080/00018737100101271)
- Che S.-B., Nomura I., Shinozaki W., Kikuchi A., Shimomura K. and Kishino K., (2000). « Wide bandgap over 3eV and high p-doping BeZnTe grown on InP substrates by molecular beam epitaxy ». Journal of Crystal Growth 214-215 (Supplement C):321-24.
DOI: [10.1016/S0022-0248\(00\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00101-9)
- Chen Y. S., Shockley W., and Pearson G. L., (1966). « Lattice Vibration Spectra $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ of Single Crystals ». Physical Review 151 (2): 648-56.
DOI: [10.1103/PhysRev.151.648](https://doi.org/10.1103/PhysRev.151.648)
- Christensen N. E., Satpathy S., and Pawlowska Z., (1987). « Bonding and Ionicity in Semiconductors ». Physical Review B 36 (2): 1032-50.
DOI: [10.1103/PhysRevB.36.1032](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.1032)
- Cohen L.M, and Chelikowski, R.J., (1988). Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors (Springer, Berlin, 1988).
DOI: [10.1007/978-3-642-97080-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-97080-1)
- Contreras-Solorio D.A., Madrigal-Melchor J, Jeleu Vlaev S., Enciso A., and Hernández-Cocolezzi H., (2008). « Study of the electronic fundamental transition of zincblende InN/InGaN quantum wells ». Microelectronics Journal 39, 435.
DOI: [10.1016/j.mejo.2007.07.023](https://doi.org/10.1016/j.mejo.2007.07.023)
- Cui L. J., Venkateswaran U. D., Weinstein B. A., and Jonker B. T., (1991). « Mismatch tuning by applied pressure in ZnSe epilayers: Possibility for mechanical buffering ». Physical Review B 44 (19): 10949-52.
DOI: [10.1103/PhysRevB.44.10949](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.10949)
- Cuscó R., Consonni V., Bellet-Amalric E., André R., and Artús L., (2017). « Phase discrimination in CdSe structures by means of Raman scattering ». Physica Status Solidi RRL, 1700006, 1-5.
DOI: [10.1002/pssr.201700006](https://doi.org/10.1002/pssr.201700006)
- Deligoz E., Colakoglu K., Ciftci Y. , (2006). « Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe». Physica B 373, 124-130
DOI: [10.1016/j.physb.2005.11.099](https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.11.099)

- Derkowska-Zielinska B., Strzalkowski K., Skowronski L., Zakrzewski J., Pawlak M., et Firszt F., (2017). « Correlation between optical and thermal properties in ZnMgSe solid solutions ». *Materials Chemistry and Physics* 186 (janvier): 541-45.
DOI: [10.1016/j.matchemphys.2016.11.034](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.034)
- Duman S., Bağcı S., Tütüncü H. M., and Srivastava G. P., (2006). « First-principles studies of ground-state and dynamical properties of MgS, MgSe, and MgTe in the rocksalt, zincblende, wurtzite, and nickel arsenide phases ». *Physical Review B* 73 (20): 205201.
DOI: [10.1103/PhysRevB.73.205201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.205201)
- Damen T. C., Porto S. P. S., and Tell B., (1966) « Raman Effect in Zinc Oxide », *Physical Review*, 142(2), 570–574.
DOI [10.1103/PhysRev.142.570](https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.570)
- Feng S.-Q., Li J.-Y., and Cheng X.-L., (2015). « The structural, Dielectric, Lattice Dynamical and Thermodynamic Properties of Zinc-Blende CdX (X=S, Se,Te) from First-Principles ». *Analysis.Chin.Phys.Lett.* Vol. 32, 036301.
DOI: [10.1088/0256-307X/32/3/036301](https://doi.org/10.1088/0256-307X/32/3/036301)
- Firszt F., S. Łgowski, Mczyńska H., Oczkowski H. L., Osińska W., Szatkowski J., Paszkowicz W., and Spolnik Z. M., (1996). « Luminescence of Zn_{1-x}Mg_xSe, Zn_{1-x}Mg_xSe:Al and Zn_{1-x}Mg_xSe:I mixed crystals grown by Bridgman method ». *Journal of Crystal Growth, Proceedings of the seventh international conference on II-VI compounds and devices*, 159 (1-4): 167-70.
DOI:[10.1016/0022-0248\(95\)00785-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00785-7)
- Ganguli T., Mazher J., Polian A., Deb S. K., Villain F., Pages O., Paszkowicz W., and Firszt F., (2010). « Lattice relaxation in the highly-contrasted Zn_{1-x}Be_xSe alloy: An extended x-ray absorption fine structure study ». *Journal of Applied Physics* 108(8): 083539.
DOI: [10.1063/1.3483944](https://doi.org/10.1063/1.3483944)
- Genzel L., Martin T. P., and Perry C. H., (1974). « Model for Long-Wavelength Optical-Phonon Modes of Mixed Crystals ». *Physic Status Solidi B.* Vol. 62, 83.
DOI: [10.1002/pssb.2220620108](https://doi.org/10.1002/pssb.2220620108)
- González-Díaz M., Rodríguez-Hernández P., and Muñoz A., (1997). « Elastic constants and electronic structure of beryllium chalcogenides BeS, BeSe, and BeTe from first-principles calculations ». *Physical Review B* 55 (21): 14043-46.
DOI: [10.1103/PhysRevB.55.14043](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14043)
- Gramotnev D. K., and Bozhevolnyi S. I., (2010). « Plasmonics beyond the diffraction Limit ». *Nature Photonics* 4 (2): 83-91.
DOI: [10.1038/nphoton.2009.282](https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.282)
- Greene R. G., Luo H., et Ruoff A. L., (1995). « High pressure X-ray and Raman study of ZnSe ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids, Proceedings of the 6th International Conference on High Pressure Semiconductor Physics*, 56 (3): 521-24.
DOI: [10.1016/0022-3697\(95\)80020-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)80020-4)
- Groenen J., Carles R., Landa G., Guerret-Piécourt C., Fontaine C., Fontaine C., and Gendry M., (1998). « Optical-phonon behavior in Ga_{1-x}In_xAs: The role of microscopic strains and ionic plasmon coupling ». *Phys. Rev. B.* 58, 10452.
DOI: [10.1103/PhysRevB.58.10452](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.10452)

- Hajj Hussein R., Pagès O., Firszt F., Paszkowicz, and Maillard A., (2013). « Near-forward Raman scattering by bulk and surface phonon-polaritons in the model percolation-type ZnBeSe alloy ». *Applied Physics Letters* 103 (7): 071912.
DOI: [10.1063/1.4818663](https://doi.org/10.1063/1.4818663)
- Hajj Hussein R., (2014). « Étude Raman des alliages (Ge,Si), (Zn,Be)Se and Zn(Se,S) via le modèle de percolation : agrégation vs. dispersion et phonon-polaritons ». Université de Lorraine (Thèse de doctorat).
<http://www.theses.fr/2014LORR0103>
- Hajj Hussein R., Pagès O., Firszt F., Marasek A., Paszkowicz W., Maillard A., et Broch L., (2014). « Near-forward Raman study of a phonon-polariton reinforcement regime in the Zn(Se,S) alloy ». *Journal of Applied Physics* 116 (8): 083511.
DOI: [10.1063/1.4893322](https://doi.org/10.1063/1.4893322)
- Hajj Hussein R., Pagès O., Doyen-Schuler S., Dicko H., Postnikov A. V., Firszt F., Marasek A., Paszkowicz W., Maillard A., Broch L., and Gorochov O., (2015). « Percolation-type multi-phonon pattern of Zn(Se,S): Backward/forward Raman scattering and ab initio calculations ». *Journal of Alloys and Compounds* 644 (Supplement C): 704-20.
DOI: [10.1016/j.jallcom.2015.04.078](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.078)
- Henry C. H., and J. J. Hopfield, (1965). Raman Scattering by Polaritons. *Physical Review Letters* 15 (25): 964-66.
DOI: [10.1103/PhysRevLett.15.964](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.15.964)
- Heuken M., Söllner J., Guimarães F. E. G., Marquardt K., and Heime K., (1992). « Formation of deep complexes in ZnSe during ohmic contact annealing ». *Applied Physics Letters* 60 (14): 1694-96.
DOI: [10.1063/1.107214](https://doi.org/10.1063/1.107214)
- Hon D. T., and Faust W. L., (1973). « Dielectric Parameterization of Raman Lineshapes for GaP with a Plasma of Charge Carriers ». *Applied Physics* 1 (5): 241-56.
DOI: [10.1007/BF00889771](https://doi.org/10.1007/BF00889771)
- Irmer G., Röder C., Himcinschi C., and Kortus J., (2013). «Phonon polaritons in uniaxial crystals: A Raman scattering study of polaritons in α -GaN ». *Physical Review B* 88 (10): 104303.
DOI: [10.1103/PhysRevB.88.104303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.104303)
- Jahne E., (1976). « Long-Wavelength Optical Phonons in Mixed Crystals. II. The Persistence of Common Gaps ». *Physica Status Solidi (B)* 75 (1): 221-32.
DOI: [10.1002/pssb.2220750123](https://doi.org/10.1002/pssb.2220750123)
- Jobst B., Hommel D., Lunz U., Gerhard T., and Landwehr G., (1996). « E_0 band-gap energy and lattice constant of ternary $Zn_{1-x}Mg_xSe$ as functions of composition ». *Applied Physics Letters* 69 (1): 97-99.
DOI: [10.1063/1.118132](https://doi.org/10.1063/1.118132)
- Jusserand B. and Slempek S., (1984). «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 Communications* 49 (1): 95-98.
DOI: [10.1016/0038-1098\(84\)90570-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90570-2)
- Kapitulnik A., Aharony, A., Deutscher, G., and Stauffer, D., (1983). « Self similarity and correlations in percolation ». *Journal of Physics A: Mathematical and General*. Vol.16 (8), L269-L274.
DOI: [10.1088/0305-4470/16/8/003](https://doi.org/10.1088/0305-4470/16/8/003)

- Kato T., Matsumoto T. and Ishida T., (1988). « Raman Spectral Behavior of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($0 < x < 1$) ». J. Appl. Phys. Vol. 27, 983-986.
DOI: [10.1143/JJAP.27.983](https://doi.org/10.1143/JJAP.27.983)
- Kim K., Lambrecht W. R. L., and Segall B., (1996). « Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN ». Phys. Rev. B 53(24), 16310.
DOI: [10.1103/PhysRevB.53.16310](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.16310)
- Kosielzki M., Szybowicz M., et Firszt F., Łęgowski S., Męczyńska H., Sekulska B., and Szatkowski J., and Paszkowicz W., (1996). « Raman Scattering in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ Mixed Crystals ». Acta Physica Polonica A, édition, sect. 90, 1040.
DOI: [10.12693/APhysPolA.90.1040](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.90.1040)
- Kozyrev S. P., (2008). « Lattice IR Spectroscopy of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ Epitaxial Layers Grown on a GaAs Substrate by Molecular-Beam Epitaxy ». Physics of the Solid State 50 (6): 1117-21.
DOI: [10.1134/S1063783408060206](https://doi.org/10.1134/S1063783408060206)
- Kozyrev S. P., (2009). « Rearrangement of the vibration spectrum of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ solid solutions with varying composition ». Physics of the Solid State 51 (5): 1004-9.
DOI: [10.1134/S1063783409050199](https://doi.org/10.1134/S1063783409050199)
- Kozyrev S. P., (2014). « Lattice Vibrations of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ Semiconductor Alloy in the Two-Mode and Percolation Models of Rearrangement of the Vibrational Spectrum with the Composition ». Semiconductors 48 (10): 1261-66.
DOI: [10.1134/S1063782614100157](https://doi.org/10.1134/S1063782614100157)
- Landolt-Börnstein, (1984). « Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology—Crystal and Solid State Physics ». (Springer edition, Berlin) Vol.18.
- Li W. S., Shen Z. X., Shen D. Z., and Fan X. W., (1998). « Micro-Raman and photoluminescence investigation of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ thin film under high pressure ». Journal of Applied Physics 84 (9): 5198-5201.
DOI: [10.1063/1.368771](https://doi.org/10.1063/1.368771)
- Martin R. M., (1970). « Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors ». Physical Review B 1 (10): 4005-11.
DOI: [10.1103/PhysRevB.1.4005](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.4005)
- Maruyama T., Ogawa T., Akimoto K., Kitajima Y., Itoh S., and Ishibashi A., (1996). « Distribution of chalcogen atoms in ZnSSe and ZnMgSSe: an EXAFS study ». Journal of Crystal Growth, Proceedings of the seventh international conference on II-VI compounds and devices, 159 (1): 41-44.
DOI: [10.1016/0022-0248\(95\)00642-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00642-7)
- Mascarenhas A., Cheong H. M., Seong M. J., and Alsina F., (2002). « in Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys ». New York: A. Mascarenhas Kluwer, p.391.
DOI: [10.1007/978-1-4615-0631-7](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0631-7)
- Mathieu H., (1998). Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. Masson, 4th Edition.
- Meredith W., Horsburgh G., Brownlie G. D., Prior K. A., Cavenett B.C., Rothwell W., and Dann A.J., (1996). « Microprobe Raman study of the variation of LO phonon frequency with the Cd concentration in the ternary compound $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ». Journal of Crystal Growth 159,103-107.
DOI: [10.1016/0022-0248\(95\)00772-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00772-5)

- Mikkelsen J. C., and Boyce J. B., (1982). « Atomic-Scale Structure of Random Solid Solutions: Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Study of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ ». *Physical Review Letters* 49 (19): 1412-15.
DOI: [10.1103/PhysRevLett.49.1412](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.1412)
- Moller K., Eddy M.M., Stucky G. D., Herron N., and Bein T., (1989). « Stabilization of Cadmium Selenide Molecular Clusters in Zeolite Y: EXAFS and x-Ray Diffraction Studies ». *Journal of the American Chemical Society*, 111 (7): 2564–2571.
DOI: [10.1021/ja00189a031](https://doi.org/10.1021/ja00189a031)
- Ng S. S., Hassan Z., and Abu Hassan H., (2007). « Surface phonon polariton mode of wurtzite structure $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films ». *Applied Physics Letters* 91 (8): 081909.
DOI: [10.1063/1.2773743](https://doi.org/10.1063/1.2773743)
- Ooi P. K., Lee S. C., Ng S. S., Hassan Z., and Abu Hassan H., (2011). « Theoretical studies of surface phonon polariton in wurtzite AlInN ternary alloy ». *Thin Solid Films* 519 (16): 5481-85.
DOI: [10.1016/j.tsf.2011.03.020](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.020)
- Pagès O., Ajjoun M., Bormann D., Chauvet C., Tournié E. and Faurie J. P., (2002). « Vibrational evidence for a percolative behavior in $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ ». *Phys. Rev. B.* 65, 035213.
DOI: [10.1103/PhysRevB.65.035213](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.035213)
- Pagès O., Ajjoun M., Tite T., Bormann D., Tournié E., and Rustagi K. C., (2004). « Long-wave phonons in ZnSe-BeSe mixed crystals: Raman scattering and percolation model ». *Physical Review B* 70 (15): 155319.
DOI: [10.1103/PhysRevB.70.155319](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.155319)
- Pagès O., Postnikov A. V., Kassem M., Chafi A., Nassour A., and Doyen S., (2008). « Unification of the phonon mode behavior in semiconductor alloys: Theory and *ab initio* calculations ». *Physical Review B* 77 (12): 125208.
DOI: [10.1103/PhysRevB.77.125208](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125208)
- Pagès O., Souhabi J., Postnikov A. V., and Chafi A., (2009). « Percolation versus cluster models for multimode vibration spectra of mixed crystals: GaAsP as a case study ». *Physical Review B* 80 (3): 035204.
DOI: [10.1103/PhysRevB.80.035204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.035204)
- Pagès O., Postnikov A.V., Chafi A., Bormann D., Simon P., Glas F., Firszt F., Paszkowicz W., and Tournié E., (2010). « Non-random Be-to-Zn substitution in ZnBeSe alloys: Raman scattering and *ab initio* calculations ». *Eur. Phys. J. B* 73 (4), 461-469.
DOI: [10.1140/epjb/e2010-00047-0](https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-00047-0)
- Pagès O., Souhabi J., Torres V. J. B., Postnikov A. V., and Rustagi K. C., (2012). « Re-examination of the SiGe Raman spectra: Percolation/one-dimensional-cluster scheme and *ab initio* calculations ». *Physical Review B* 86 (4), 045201.
DOI : [10.1103/PhysRevB.86.045201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.045201)
- Pagès O., Hajj Hussein R., and Torres V. J. B., (2013). « GeSi Raman spectra vs. local clustering/anticlustering: Percolation scheme and *ab initio* calculations ». *Journal of Applied Physics* 114 (3): 033513.
DOI: [10.1063/1.4813513](https://doi.org/10.1063/1.4813513)
- Pajot B., (2010), « in Optical Absorption of Impurities and Defects in Semiconducting Crystals » Springer Series in Solid State Sciences 158, Springer, Heidelberg.
<https://www.springer.com/la/book/9783540959557>

- Peng W., Jabeen F., Jusserand B., Harmand J. C., and Bernard M., (2012). « Conduction band structure in wurtzite GaAs nanowires: A resonant Raman scattering study ». *Applied Physics Letters* 100 (7): 073102.
DOI: [10.1063/1.3684837](https://doi.org/10.1063/1.3684837)
- Peiris F. C., Lee S., Bindley U., and Furdyna J. K., (1999). « Wavelength dependence of the indices of refraction of molecular beam epitaxy-grown ZnMgSe and ZnCdSe thin films measured by two complementary techniques ». *Journal of Applied Physics* 86 (2): 918-922.
DOI: [10.1063/1.370824](https://doi.org/10.1063/1.370824)
- Phillips J.C., (1980). « Bonds and Bands in Semiconductors ». Academic Press, San Diego, P. 42.
- Phillips J.C., (1982). « Handbook on Semiconductors », T.S. Moss, Vol.1, North-Holland, Amsterdam (1982), P. 263.
- Plazaola F., Saarinen K., Dobrzynski L., Reniewicz H., Firszt F., Szatkowski J., Meczynska H., Legowski S., and Chabik S., (2000). « Characterization of defects in (ZnMg)Se compounds by positron annihilation and photoluminescence ». *Journal of Applied Physics* 88 (3): 1325-32.
DOI: [10.1063/1.373821](https://doi.org/10.1063/1.373821)
- Porto S. P. S., Tell B., and Damen T. C., (1966). « Near-Forward Raman Scattering in Zinc Oxide ». *Phys. Rev. Lett.* 16 (11), 450-452.
DOI : [10.1103/PhysRevLett.16.450](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.16.450)
- Postnikov A. V., Pages O., Tite T., Ajjoun M., and Hugel J., (2005). « Isolated modes and percolation in the lattice dynamics of (Be, Zn)Se ». *Phase Transitions* 78 (1-3): 219-28.
DOI: [10.1080/01411590412331316573](https://doi.org/10.1080/01411590412331316573)
- Pradhan G. K., Narayana C., Pagès O., Breidi A., Souhabi J., Postnikov A. V., Deb S. K., Firszt F., Paszkowicz W., Shukla A., and El Haj Hassan F., (2010). « Pressure-induced phonon freezing in the Zn_{1-x}Be_xSe alloy: A study via the percolation model ». *Phys. Rev. B*. 81, 115207.
DOI: [10.1103/PhysRevB.81.115207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115207)
- Puzikov V.M., Zagoruika Yu. A., Fedorenko, O. A., and Kovalenko N. O., (2004). « Optical and electro-optique properties of ZnMgSe single crystals », 2004, *Crystallography Reports*, Volume 49, Issue 2, P. 215-216.
DOI: [10.1134/1.1690419](https://doi.org/10.1134/1.1690419)
- Rajput B. D., and Browne D. A., (1996). « Lattice dynamics of II-VI materials using the adiabatic bond-charge model ». *Phys. Rev. B* 53 (14): 9052-58.
DOI: [10.1103/PhysRevB.53.9052](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9052)
- Rao M. N., Lamago D., Ivanov A., d'Astuto M., Postnikov A. V., Hajj Hussein R., Basak T., Chaplot S. L., Firszt F., Paszkowicz W., Deb S. K., and Pagès O., (2014). « Lattice dynamics of the model percolation-type (Zn,Be)Se alloy: Inelastic neutron scattering, *ab initio* study, and shell-model calculations ». *Physical Review B* 89 (15): 155201.
DOI: [10.1103/PhysRevB.89.155201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.155201)
- Schmeltzer D., Beserman R., and Slamovits D., (1980). « Zone-edge phonons in mixed zinc-Sulfide zinc-selenide crystals ». *Physical Review B* 22 (8): 4038-44.
DOI: [10.1103/PhysRevB.22.4038](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.4038)

- Shi Z., Bechtel H. A., Berweger S., Sun Y., Zeng B., Jin C., Chang H., Martin M. C, Raschke M. B., and Wang F., (2015). « Amplitude- and Phase-Resolved Nanospectral Imaging of Phonon Polaritons in Hexagonal Boron Nitride ». *ACS Photonics* 2 (7): 790-96.
DOI: [10.1021/acsp Photonics.5b00007](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.5b00007)
- Shimbo H., Nomura I., Nagano T., Shinozaki W., Hattori H., Kikuchi A., and Kishino K., (1998). « Growth and characterization of novel MgSe/ZnCdSe superlattice quasi-quaternaries on InP substrates ». *Journal of Crystal Growth* 184-185 (Supplement C): 16-20.
DOI: [10.1016/S0022-0248\(98\)80285-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)80285-6)
- Silverman A., Zunger A., Kalish R., and Adler J., (1995). « Atomic-scale structure of disordered Ga_{1-x}In_xP alloys ». *Physical Review B* 51(16): 10795-10816.
DOI: [10.1103/PhysRevB.51.10795](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.10795)
- Soler J. M., Artacho E., Gale J. D., García A., Junquera J., Ordejón P., and Sánchez-Portal D., (2002). « The SIESTA Method for *Ab initio* Order- N Materials Simulation ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (11): 2745.
DOI: [10.1088/0953-8984/14/11/302](https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302)
- Srivastava G. P., Tütüncü H. M., and Günha N., (2004). « First-principles studies of structural, electronic, and dynamical properties of Be chalcogenides ». *Phys. Rev. B* 70 (8): 085206.
DOI: [10.1103/PhysRevB.70.085206](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.085206)
- Stauffer D. and Aharony, A., (1998). « Introduction to Percolation Theory ». London, Philadelphia: Taylor and Francis Ltd.
- Stoyanov N. S., Ward D.W., Feurer T., and Nelson K. A., (2002). «Terahertz polariton propagation in patterned materials» *Nature Mater.* 1, 95-98.
DOI: [10.1038/nmat725](https://doi.org/10.1038/nmat725)
- Sun Z. H., Oyanagi H., Uehara M., Yamashita K., Fukano A., and Maeda H., (2009). « In-Situ EXAFS study of nucleation process of CdSe nanocrystals ». *Journal of Physics: Conference Series* 190 (1): 012120.
DOI: [10.1088/1742-6596/190/1/012120](https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012120)
- Torres V. J. B., Hajj Hussein R., Pagès O., and Rayson M. J., (2017). « Clustering/anticlustering effects on the GeSi Raman spectra at moderate (Ge,Si) contents: Percolation scheme vs. *ab initio* calculations ». *Journal of Applied Physics* 121 (8): 085704.
DOI: [10.1063/1.4976861](https://doi.org/10.1063/1.4976861)
- Troullier N., and Martins J. L., (1991). « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations ». *Physical Review B* 43 (3): 1993-2006.
DOI: [10.1103/PhysRevB.43.1993](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993)
- Valakh M. Y., Lisitsa M. P., Sidorenko V. I., and Polissky G. N., (1980). « Antiresonance in the phonon spectrum of mixed crystals Zn_{1-x}Cd_xSe ». *Physics Letters A* 78 (1): 115-16.
DOI: [10.1016/0375-9601\(80\)90825-7](https://doi.org/10.1016/0375-9601(80)90825-7)
- Valakh M. Y., Litvinchuk A. P., Pekar G. S., and Polysskii G. N., (1981). « Multiple-Phonon Resonant Raman Scattering in Zn_{1-x}Cd_xSe Crystals ». *Physica Status Solidi (B)* 104 (2): 743-50.
DOI: [10.1002/pssb.2221040244](https://doi.org/10.1002/pssb.2221040244)

- Valakh M. Y., Lisitsa M. P., Pekar G. S., Polysskii G. N., Sidorenko V. I., and Yaremko A. M., (1982). « Anharmonic Coupling of Phonon Modes in Mixed $Zn_xCd_{1-x}Se$ Crystals ». *Physica Status Solidi (B)* 113 (2): 635-45.
DOI: [10.1002/pssb.2221130227](https://doi.org/10.1002/pssb.2221130227)
- Van Vechten J. A., and Bergstresser T. K., (1970). « Electronic Structures of Semiconductor Alloys ». *Phys. Rev. B* 1 (8): 3351-58.
DOI: [10.1103/PhysRevB.1.3351](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.3351)
- Vegard L., (1921) « Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumffüllung der Atome ». *Zeitschrift für Physik*, Volume 5, Issue 1, pp.17-26.
DOI: [10.1007/BF01349680](https://doi.org/10.1007/BF01349680)
- Vérié C., (1998). « Beryllium substitution-mediated covalency engineering of II-VII alloys for lattice elastic rigidity reinforcement ». *J. Cryst. Growth* 184/185, 1061-1066.
DOI: [10.1016/S0022-0248\(98\)80222-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)80222-4)
- Verleur H. W., and Barker A. S., (1966). « Infrared Lattice Vibrations in $GaAs_yP_{1-y}$ Alloys ». *Physical Review* 149 (2): 715-29.
DOI: [10.1103/PhysRev.149.715](https://doi.org/10.1103/PhysRev.149.715)
- Vinogradov E. A., Mavrin B. N., and Vodop'yanov L. K., (2004). « Raman Scattering and Optical Normal Vibrations of the $Zn_{1-x}Cd_xSe$ Crystal Lattice ». *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 99 (4): 749-55.
DOI: [10.1134/1.1826166](https://doi.org/10.1134/1.1826166)
- Vinogradov E. A., Mavrin B. N., Novikova N. N., and Yakovlev V. A., (2006). « Mode Dispersion in the Optical-Phonon Spectra of Mixed Crystals $ZnS_{1-x}Se_x$ ». *Physics of the Solid State* 48 (10): 1940-46.
DOI: [10.1134/S1063783406100210](https://doi.org/10.1134/S1063783406100210)
- Vodop'yanov L. K., Mel'nik N. N., and Sadof'ev Yu. G., (1999-a). « Raman scattering spectroscopy of $Zn_{1-x}Cd_xSe$ films grown on GaAs substrates by molecular-beam epitaxy ». *Semiconductors*, 33 (3): 286-288.
DOI: [10.1134/1.1187679](https://doi.org/10.1134/1.1187679)
- Vodop'yanov L. K., Kozyrev S. P., and Sadof'ev Yu. G., (1999-b). « Infrared lattice-reflection spectroscopy of $Zn_{1-x}Cd_xSe$ epitaxial layers grown on a GaAs substrate by molecular-beam epitaxy ». *Physics of the Solid State* 41 (6): 893-96.
DOI: [10.1134/1.1130898](https://doi.org/10.1134/1.1130898)
- Vodopyanov L. K., Vinogradov E. A., Vinogradov V. S., Kucherenko I. V., Mavrin B. N., Novikova N. N., and Shapkin P. V., (2004). « Optical phonons in $Zn_{1-x}Cd_xSe$ alloys ». *physica status solidi (c)* 1 (11): 3162-65.
DOI: [10.1002/pssc.200405395](https://doi.org/10.1002/pssc.200405395)
- Vurgaftman I., Meyer J. R., and Ram-Mohan L. R., (2001). « Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys ». *Journal of Applied Physics* 89 (11): 5815-75.
DOI: [10.1063/1.1368156](https://doi.org/10.1063/1.1368156)
- Waag, A., Fischer F., Schüll K., Baron T., Lugauer H.-J., Litz Th., Zehnder U., Ossau W., Gerhard T., Keim M., Reuscher G., and Landwehr G., (1997). « Laser diodes based on beryllium-chalcogenides ». *Applied Physics Letters* 70 (3): 280-82.
DOI: [10.1063/1.118422](https://doi.org/10.1063/1.118422)

- Waag A., Litz Th., Fischer F., Lugauer H.-J., Baron T., Schüll K., Zehnder U., Gerhard T., Lunz U., Keim M., Reuscher G., and Landwehr G., (1998). « Novel beryllium containing II-VI compounds: basic properties and potential applications ». *Journal of Crystal Growth* 184/185, 1.
DOI: [10.1016/S0022-0248\(98\)80283-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)80283-2)
- Wang D., Zhang X., Li B., Liu L., and Shen D. Z., (2014). « Dynamical properties and their strain-dependence of ZnSe(ZnSe:N): Zinc-blende and wurtzite ». *AIP Advances* 4 (6): 067138.
DOI: [10.1063/1.4885466](https://doi.org/10.1063/1.4885466)
- Wang S. Q., and Ye H. Q., (2003). « First-Principles Study on Elastic Properties and Phase Stability of III-V Compounds ». *Physica Status Solidi (B)* 240 (1): 45-54.
DOI : [10.1002/pssb.200301861](https://doi.org/10.1002/pssb.200301861)
- Yim W. M., Dismukes J. P., Stofko E. J., and Paff R. J., (1972). « Synthesis and some properties of BeTe, BeSe and BeS ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 33 (2): 501-5.
DOI: [10.1016/0022-3697\(72\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(72)90032-7)
- Yu P. Y. and Cardona M., (2010). « in Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties». Springer-Verlag, Heidleberg. P.292.
DOI: [10.1007/978-3-642-00710-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1)
- Zagoruiko Yu. A., Fedorenko O. A., Kovalenko N. O., Rom M. A., and Mateychenko P. V., (2000). « Physical Properties of ZnSe-MgSe, ZnSe-CdS Solid Solutions and Possibilities of Their Application in IR Engineering ». *Semiconductor, Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, V.3, (2):165-169.
<http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/121104>
- Zhang S. B., Froyen S. and Zunger A., (1995). « Surface dimerization induced CuPt_B versus CuPt_A ordering of GaInP alloys». *Appl. Phys.* 67, 3141.
DOI: [10.1063/1.114860](https://doi.org/10.1063/1.114860)