



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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

Thèse

Présentée à

Université de Lorraine

Par

Rami HAJJ HUSSEIN

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Lorraine

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

École Doctorale (SESAMES)

Synthèse, Expérience, Simulations, Applications de la Molécules aux Edifices
Supramoléculaires

Spécialité : Physique de la matière condensée

***«Étude Raman des alliages (Ge,Si), (Zn,Be)Se et Zn(Se,S)
via le modèle de percolation : agrégation vs. dispersion et
phonon-polaritons».***

Soutenance le 07 juillet 2014, devant la commission d'examen composée de :

Président du Jury - Alain POLIAN, CNRS, IMPMC-Paris VI, France.

Rapporteurs - François DEMANGEOT, (CEMES/CNRS), Université Toulouse III, France.
- **Bernard JUSSERAND**, CNRS, INSP- Paris VI, France.

Examineurs - Patrick SIMON, CNRS, CEMHTI-Orléans, France.
- **Vitor José Babau TORRES**, Université d'Aveiro, Portugal.

Directeur de thèse - Olivier PAGÈS, LCP-A2MC, Université de Lorraine, France.

Co-directeur de thèse - Andrei POSTNIKOV, LCP-A2MC, Université de Lorraine, France.

Remerciements

Une thèse de doctorat a été une très bonne expérience qui m'a permis de relever des problèmes difficiles et de collaborer avec des gens extraordinaires, ce qui est d'ailleurs pour moi le plus important.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Olivier Pagès pour avoir supervisé ma thèse de doctorat, pour m'avoir beaucoup appris, pour ses conseils et ses soutiens, pour toutes les discussions fructueuses. Je lui en suis reconnaissant de m'avoir permis de poursuivre mes recherches avec autant de liberté, tout en étant toujours présent pour m'aider.

Je remercie Andrei Postnikov, mon co-directeur de thèse, Alain Maillard et Céline Jobart pour le polissage des échantillons, Laurent Broch pour les mesure ellipsométrie, Pascal Franchetti pour l'assistance technique des mesures Raman, et Jean Paul Decruppe pour le prêt de Laser 633.0 nm.

Je remercie bien Fouad El Haj Hassan de l'université libanaise à Beyrouth pour ses conseils. Je tiens à remercier mes collègues: Alaa-Aldin, Mouas, Osman, Ali, Ahmad, Mohamad, Narjes, Lara, Julie, Sara, Juliana, Wafaa, Wahida, Dalal, Hamadou, pour les bons moments que nous avons passés ensemble.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour m'avoir fourni un soutien affectif pendant toute la durée de ma thèse : un grand merci à mes parents et mes frères, mes sœurs qui ont tous beaucoup contribué à m'aider pendant cette période un peu difficile, afin que je puisse me concentrer sur mon travail.

Finalement, je voudrais terminer, par une personne très importante pour moi, Ghada Aloui (Ghadoo). Je ne pourrais jamais assez te remercier pour la patience dont tu as fait preuve, notamment ces derniers mois, et pour le soutien que tu m'as apporté. Sans toi, je ne sais pas si je serais aujourd'hui en train d'écrire ces remerciements, signes d'une thèse soutenue... Tu n'as connu de moi que le stress, la fatigue, le manque de temps.

Un dernier merci au projet FEDER (Fonds Européen de Développement Régional) pour le financement de ma thèse de doctorat.

Merci à tous.

Rami Hajj Hussein

Résumé

Les tenants et aboutissants du modèle phénoménologique de percolation (multi-mode par liaison) développé sur site pour la compréhension de base des spectres de vibration Raman et infrarouges des alliages semi-conducteurs de structure zincblende (II-VI et III-V) et diamant (IV-IV) sont explorés plus avant dans des registres novateurs avec les systèmes $Ge_{1-x}Si_x$ (diamant), $Zn_{1-x}Be_xSe$ (zincblende) et $ZnSe_{1-x}S_x$ (zincblende).

La version du modèle de percolation élaborée pour l'alliage $GeSi$ de structure diamant (3 liaisons, 6 modes/phonons), plus élaborée que la version standard originellement développée pour les alliages zincblende (2 liaisons, 3 phonons), est utilisée comme version modèle pour formaliser à travers l'introduction d'un paramètre d'ordre κ *ad hoc*, une aptitude intrinsèque des spectres de vibration, révélée par le modèle de percolation, à 'mesurer' la nature du désordre d'alliage, en termes de substitution aléatoire, ségrégation locale ou dispersion locale.

L'alliage de percolation $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ est utilisé comme système modèle pour étudier, à l'aide d'un montage inhabituel de diffusion Raman en avant, la dispersion des phonons transverses optique au tout proche voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin. A cette limite, ces modes acquièrent un champ électrique semblable à celui d'une onde électromagnétique pure, i.e. un photon, et se voient désignés sous la terminologie de phonon-polaritons. Une spécificité inexplorée des phonon-polariton d'alliage, à savoir leur renforcement à l'approche de Γ , est étudiée plus avant avec les alliages $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, et effectivement observée avec le second alliage.

Une étude infrarouge a récemment révélé dans la littérature un comportement vibrationnel multi-mode déconcertant pour la liaison courte ($Zn-S$) de l'alliage $ZnSeS$. Nous montrons que ce comportement peut être expliqué dans le cadre d'une version généralisée du modèle de percolation, plus élaborée que la version standard, qui prend en compte l'effet de la dispersion phonon en plus de l'effet de la contrainte locale. Par ailleurs l'étude fine du comportement phonon-polariton de la liaison longue ($Zn-Se$) de l'alliage représentatif $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ par diffusion Raman en avant révèle un comportement bimodal insoupçonné, qui fait écho à celui de la liaison courte ($Zn-S$). Cela établit expérimentalement que le schéma de percolation (multi-phonon par liaison) est générique et s'applique à toutes les liaisons d'un alliage donné, en principe.

Enfin, nous explorons le comportement du doublet $Zn-S$ de l'alliage $ZnSeS$ à l'approche de la transition de phase zincblende→rocksalt (~ 14 GPa) par diffusion Raman en avant sous pression, i.e. dans le régime phonon-polariton. Le mode $Zn-S$ basse fréquence s'affaiblit et converge vers le mode haute fréquence sous pression, comme observé plus tôt en rétrodiffusion pour le doublet $Be-Se$ de l'alliage $ZnBeSe$. Il semble s'agir d'un comportement intrinsèque du doublet de percolation pour la transition de phase considérée, celui-ci reflèterait une sensibilité aux instabilités locales des liaisons hôtes ($Zn-Se$) à l'approche de leur transition de phase naturelle, caractéristiques composées par ($ZnSe$).

Ces comportements sont discutés sur la base d'une modélisation des spectres Raman enregistrés pour des processus de diffusion en arrière (géométrie usuelle) et en avant (en fonction de l'angle de diffusion) dans le cadre du formalisme de la réponse diélectrique linéaire. L'attribution des modes Raman est réalisée via des calculs *ab initio* (code SIESTA) menés sur site avec des motifs d'impureté prototypes. Les prédictions du modèle de percolation concernant la dépendance du spectre Raman de $GeSi$ vs. κ sont confrontées à un calcul *ab initio* direct des spectres Raman (code AIMPRO), mené en collaboration (avec V.J.B. Torres), à partir de supercellules couvrant une série représentative de valeurs de k . L'étude sous pression (diffraction de rayons X et Raman) est également réalisée en collaboration (avec A. Polian).

Abstract

The ins and outs of the phenomenological percolation model (multi-mode per bond) developed by the team for the basic understanding of the Raman and infrared spectra of semiconductor alloys with zincblende (II-VI & III-V) and diamond (IV-IV) structure are further explored in novel areas with the $Ge_{1-x}Si_x$ (diamond), $Zn_{1-x}Be_xSe$ (zincblende) and $ZnSe_{1-x}S_x$ (zincblende) alloys.

The version of the percolation worked out for the $GeSi$ diamond alloy (3 bonds, 6 modes/phonons), more refined than the current one for zincblende alloys (2 bonds, 3 phonons), is used as a model version to formalize, via the introduction of a relevant order parameter k , an intrinsic ability behind the vibration spectra, to ‘measure’ the nature of the alloy disorder, as to whether this reflects a random substitution, or a trend towards local clustering or local anticlustering.

The percolation-type $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ alloy is used as a model system to study, by using an unconventional Raman setup corresponding to forward scattering, the dispersion of the transverse optic phonons on approaching of Γ , the centre of the Brillouin zone. At this limit such modes become equipped with a macroscopic electric field similar in every point to that carried by a pure electromagnetic wave, namely a photon, being then identified as phonon-polaritons. A specificity of the alloy-related phonon-polaritons, namely their reinforcement approaching of Γ , unexplored so far, is further investigated experimentally with the $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ alloys, selected on purpose, and was indeed confirmed in the latter alloy.

A recent infrared study of $ZnSeS$ in the literature has revealed a disconcerting multi-phonon pattern for its shorter bond species ($Zn-S$). We show that such pattern can be explained within a generalized version of the percolation scheme, a more sophisticated one than the standard version, taking into account the effect of the phonon dispersion in addition to the effect of the local strain. Besides, a refined study of the phonon-polariton regime related to the long $Zn-Se$ bond reveals an unsuspected bimodal pattern, which echoes that earlier evidenced for the short ($Zn-S$) species. This establishes on an experimental basis that the percolation scheme (multi-phonon per bond) is generic and applies as well to any bond species in an alloy, in principle.

Last, we explore the behavior of the $Zn-S$ doublet of $ZnSeS$ at the approach of the zincblende→rocksalt (~ 14 GPa) transition, by near-forward Raman scattering under pressure, i.e. in the phonon-polariton regime. The low-frequency $Zn-S$ mode appears to weakens and converges onto the high-frequency $Zn-S$ mode under pressure, as earlier observed for the $Be-Se$ doublet of $ZnBeSe$ in backscattering. Such behavior seems to be intrinsic to the percolation-type doublet for the considered structural phase transition. This would reflect a sensitivity to the local instabilities of the host bonds ($Zn-Se$) at the approach of their natural structure phase transitions characteristic of the related pure compound ($ZnSe$).

The above mentioned behaviors are discussed on the basis of a detailed contour modeling of the Raman spectra taken in backscattering (usual geometry) and forward scattering (depending on the scattering angle then) within the scope of the linear dielectric response. The assignment of the Raman modes is achieved via *ab initio* phonon calculations done within the SIESTA code using prototype impurity motifs. The predictions of the percolation scheme concerning the k -dependence of the $GeSi$ Raman spectra are confronted with direct *ab initio* calculations of the $GeSi$ Raman spectra done in collaboration (with V.J.B. Torres) using the AIMPRO code on supercells covering a selection of representative k values. The pressure study (X-ray diffraction and Raman) is also realized in collaboration (with A. Polian).

Table des matières

Introduction	1 -
 Chapitre I Comportement vibrationnel des alliages semi-conducteurs à structure zincblende et diamant – Etat de l’art	8 -
I . Systèmes purs	9 -
I.0 Les éléments	9 -
I.1 Structure et dynamique de réseau : vue d’ensemble	10 -
I.1.a Structure cristalline : diamant vs. zincblende	10 -
I.1.b Liaison chimique : covalente vs. ionique	11 -
I.1.c Dispersion des phonons à travers toute la zone de Brillouin	13 -
I.2 Les modes optiques au voisinage du centre de la zone de Brillouin	16 -
I.2.a Structure zincblende : modes optiques à $q \sim 0$ – Concept de polariton (Polian, Simon et Pagès, 2009)	17 -
I.2.b Equations de Maxwell	17 -
I.2.c Aspect mécanique : Le problème du champ local	19 -
I.2.d Approche de Lorentz	19 -
I.2.e Charge effective – constante de force effective	22 -
I.2.f Aspects électrique et mécanique combinés : Modes phonon – polaritons	22 -
I.2.g Diffusion Raman : Interaction indirecte lumière/matière, (Barker et Loudon, 1972)	24 -
I.2.h Règles de sélection (Rétrodiffusion)	30 -
II. Alliages	32 -
II.1 Relaxation de réseau	32 -
II.1.a Paramètre de réseau	32 -
II.1.b Longueur de liaison	33 -
II.2 Phonons optiques au voisinage du centre de la zone de Brillouin	34 -
II.3 Mode TO vs. Mode LO :	35 -
III. Modèles de comportement phonon pour un alliage (structure zincblende)	37 -
III.1 Alliages aléatoires : le modèle de MREI (Chang et Mitra, 1968)	37 -
III.2 Alliages non aléatoires : le modèle à clusters (Verleur et Barker, 1966)	41 -
III.3 Modèle de percolation (Pagès et al. 2002-2012)	48 -
III.3.a Présentation du modèle	50 -

III.3.b	Nature de la singularité en fréquence TO au seuil de percolation-----	54 -
III.3.c	Notion de sous-alliage / description MREI-renormalisée ($x > x_c$) -----	58 -
III.3.d	Schéma de percolation -----	58 -
III.3.e	Paramètres d'entrée : Approche ab-initio -----	59 -
III.3.g	Universalité apparente du modèle de percolation-----	63 -
 Chapitre II Le modèle de percolation : agrégation vs. dispersion Etude de cas avec $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$		
Ge_xSi_{1-x}	-----	68 -
II.1	Schéma de percolation pour l'alliage GeSi :-----	71 -
II.2	Spectres Raman GeSi vs. Agrégation / Dispersion -----	75 -
II.3	Version généralisée dépendante de κ du modèle de percolation GeSi -----	79 -
II.3.a	Expression des fractions individuelles d'oscillateurs vs. κ -----	79 -
II.3.b	Spectres Raman $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ dépendants de κ : MREI vs. Percolation ----	82 -
III.3.c	Modes (Ge-Ge, Ge-Si, Si-Si) principaux et triplet (Ge-Si): Modèle de percolation vs. expérience -----	84 -
II.4	Doublet (Si-Si) : Modèle de percolation vs. calculs ab initio -----	87 -
II.4.a	Identification des modes sur la base de fréquences ab initio limites -----	91 -
II.4.b	Aspect intensité Raman-----	93 -
II.4.c	Aspect fréquence Raman -----	94 -
II.5	Conclusion-----	96 -
 Chapitre III Comportement Phonon-polariton des alliages $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$		
III.1	Première partie : Régime d'effondrement du phonon-polariton de l'alliage $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ -----	99 -
III.1.a	Etude expérimentale par diffusion Raman en avant -----	100 -
III.1.b	Dispersion des multi-modes phonon-polariton -----	105 -
III.2	Deuxième partie : Régime de renforcement du mode phonon-polariton d'alliage à l'approche de Γ - Etude de cas avec $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ -----	108 -
III.3	Conclusion-----	119 -
 Chapitre IV $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$: Un comportement de percolation atypique		
IV.1	Partie expérimentale et calculs ab initio-----	127 -
IV.2	Régime- q^∞ : (Zn-S) doublet vs. (Ga-P) and (Si-Si) références-----	129 -
IV.2.a	Caractéristiques de base des doublets Ga-P, Si-Si et Zn-S -----	129 -
IV.2.b	Le doublet Zn-S de ZnSeS : Un authentique doublet de percolation -----	133 -
IV.2.c	Attribution des modes Zn-S dans le cadre du modèle de percolation: Confrontation directe avec les calculs ab initio-----	139 -
IV.3	Etude du régime phonon-polariton de l'alliage $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ -----	143 -

IV.3.a	<i>Diffusion Raman en avant</i>	144 -
IV.3.b	<i>Dispersion des modes phonon-polariton</i>	146 -
IV.3.c	<i>Couplage phonon-polariton via $ET(q)$</i>	148 -
IV.4	<i>Conclusion</i>	151 -
 <i>Chapitre V Etude du doublet de percolation sous pression : Etude de cas avec</i>		
	<i>$Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$</i>	153 -
V.1	<i>Méthodes expérimentales et calculs ab initio</i>	157 -
V.2	<i>$Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$: Etude Raman sous pression en géométrie de rétrodiffusion</i>	159 -
V.3	<i>$ZnSe_{0.68}S_{0.32}$: Etude structurale et vibrationnelle sous pression</i>	164 -
V.4	<i>Conclusion</i>	172 -
 Conclusion du mémoire		175 -

Introduction

À l'émergence de la Science des Matériaux, dans les années 1930, Wolfgang Pauli recommande expressément aux physiciens de se tenir éloignés des matériaux ordinaires. Leur forte complexité structurale jointe à l'absence d'ordre et à l'hétérogénéité des constituants empêchent une formalisation simple des comportements macroscopiques du système à partir des propriétés physiques de ses constituants élémentaires à l'échelle microscopique, et ne laissent entrevoir au mieux qu'une connaissance empirique de ces comportements. Compte tenu de leur grande pureté structurale, les matériaux semi-conducteurs sont rapidement apparus comme la seule classe de matériaux qui permette de développer une compréhension analytique des propriétés physiques de la matière condensée. De fait, le chef de file des matériaux semi-conducteurs, *i.e.* le Silicium (Si), est synthétisé avec une très haute pureté dès l'entre deux guerres. La terminaison électronique en sp^3 du Si, et des autres éléments de la colonne IV du tableau périodique (C, Si, Ge ...), rend quatre électrons disponibles pour la liaison chimique, ce qui aboutit à un environnement tétraédrique s'inscrivant dans la structure diamant (cubique). La famille des semi-conducteurs s'élargit au tournant du XXe siècle avec la synthèse des composés biatomiques AB où la terminaison électronique moyenne par atome, en sp^3 , est conservée en combinant deux atomes pris symétriquement de part et d'autre de la colonne IV du tableau périodique (III-V, II-VI, I-VII). Le déficit en électron du cation A se voit ainsi exactement compensé par l'excès d'électrons côté anion B. L'empilement reste donc tétraédrique, un atome d'un type donné étant entouré par quatre atomes de l'autre type. La structure résultante, dite zincblende, est formée des deux sous-réseaux de type cubique à faces centrées (cfc) A et B, décalés d'un quart de diagonale principale. Comme pour les semi-conducteurs purs à structure diamant, le réseau est régulier et l'ordre est parfait pour les composés purs de structure zincblende, correspondant à une alternance A-B dans toutes les directions de l'espace, si bien que les modèles peuvent être développés à l'échelle ultime des constituants de la matière, *i.e.* les atomes eux-mêmes (cf. **Chapitre I**).

Au début des années 1950 la recherche pressante de matériaux à propriétés optoélectroniques spécifiques conduit la communauté scientifique à s'écarter de la panoplie largement explorée des composés semi-conducteurs de base, pour s'aventurer dans le domaine des semi-conducteurs mixtes ou alliages zincblende $AB_{1-x}C_x$, A désignant indifféremment l'espèce cationique ou anionique. Un premier niveau de description consiste à se représenter une propriété physique donnée d'un alliage en moyennant localement la propriété physique en fonction de la composition d'alliage, selon l'approximation du cristal virtuel (ACV). Dans cette approximation chaque site du réseau de substitution se voit occupé par le même atome virtuel $B_{1-x}C_x$ à propriétés physiques moyennées entre celles de B et C selon la composition si bien que chaque propriété physique de l'alliage varie de façon régulière entre celles des deux matériaux parents lorsque la composition d'alliage change : 'Le monde est linéaire'. Il faut bien reconnaître cependant que l'ACV revient en quelque sorte à nier le désordre d'alliage puisqu'elle substitue à l'alliage réel $AB_{1-x}C_x$ un pseudobinaire caractérisé par un réseau régulier et un ordre parfait. Néanmoins, confrontée à l'expérience pour les propriétés physiques d'intérêt primordial dans le domaine des semi-conducteurs que sont la bande interdite et le paramètre de réseau, l'ACV s'avère au bout du compte remarquablement

pertinente. Des écarts à la linéarité existent mais sont simplement considérés comme résultants d'un effet perturbateur de désordre au sens large, et traités de manière phénoménologique via l'introduction d'un paramètre de non-linéarité ajusté d'après les données expérimentales, sans idée préconçue. Probablement la raison pour laquelle l'ACV s'applique si bien est que les propriétés physiques en question sont à caractère *intégral*. En effet les fonctions d'onde électroniques des électrons du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction sont délocalisées, et ainsi réalisent une moyenne naturelle sur le désordre d'alliage. Aussi, le paramètre de réseau mesure la distance entre plans atomiques de haute densité, indépendamment des distorsions de liaisons requises pour accommoder le contraste local entre les propriétés physiques des liaisons constitutives d'un alliage.

Maintenant, qu'en est-il pour ce qui concerne les propriétés physiques à caractère *local*, telle que la dynamique de réseau qui nous occupe dans ce mémoire et qui dépend de la constante de force des liaisons chimiques. L'attention de la communauté scientifique s'est concentrée sur les alliages semiconducteurs $AB_{1-x}C_x$ à structure zincblende dès leur émergence dans les années soixantes, si bien qu'un large corpus de données existe pour ces systèmes dans la littérature, à la fois du point de vue expérimental et du point de vue théorique. Aussi, nous nous en tenons à ces systèmes bien documentés pour présenter dans ce qui suit les modèles existants de la dynamique de réseau des alliages.

Il faut préciser dans un premier temps, qu'à notre connaissance, toutes les données expérimentales disponibles pour les alliages zincblende dans la littérature ont été obtenues par des techniques de spectroscopie optique, telle que la diffusion Raman et l'absorption infrarouge, probablement parce qu'elles peuvent être mises en œuvre facilement à l'échelle du laboratoire. Du fait de la relation de dispersion quasi verticale de la lumière à l'échelle de la zone de Brillouin, ces techniques optiques opèrent sélectivement au voisinage de Γ , le centre de la zone de Brillouin ($q \sim 0$), plus précisément dans les tout premiers pourcents de la zone de Brillouin. A cette limite seuls les modes optiques de vibration, correspondant à une vibration l'un contre l'autre des deux sous-réseaux anionique et cationique, tenus pour quasi rigides pour chaque espèce atomique, possèdent un caractère propagatoire. Les modes transverses optiques (TO) retiennent tout particulièrement notre attention dans ce mémoire car, dans la gamme de vecteurs d'ondes sondés dans les expériences traditionnelles de diffusion Raman et absorption infrarouge, ils possèdent un caractère purement mécanique, et en tant que tels, ne sont pas susceptibles de se coupler entre eux. Ils constituent à ce titre des sondes privilégiées pour révéler toute la richesse du comportement vibrationnel d'un système complexe tel qu'un alliage. Au contraire les modes longitudinaux optiques (LO) transportent un champ électrique macroscopique par intermédiaire duquel ils se couplent facilement lorsqu'ils possèdent des fréquences propres de vibration raisonnablement proches (dans certains cas le couplage peut agir même entre des modes espacés de plusieurs dizaines de cm^{-1}). L'effet du couplage (cf. **Chapitre I**) est de 'gommer' en quelque sorte la richesse du spectre de vibration en symétrie LO, donnant l'illusion d'un comportement vibrationnel extrêmement simple. Sur le plan théorique, la restriction de l'étude au voisinage de Γ ($q \sim 0$) offre un certain confort, en cela qu'avec q disparaît le terme de phase d'espace ($\vec{q} \cdot \vec{r}$) dans l'écriture de l'onde plane représentative d'un phonon, et avec lui toute l'information sur la position exacte ($\vec{r}$) d'un atome dans le cristal réel à trois dimensions (3D). Cela suffit à justifier une discussion simple des spectres Raman et infrarouge d'un alliage en se le représentant phénoménologiquement à

une dimension (1D) selon l'approximation de la chaîne linéaire. Dans ce cas les modes de vibration doivent être décrits en termes d'étirement des liaisons chimiques, la torsion de liaison est interdite. Cela a conduit à l'émergence de modèles phénoménologiques, très utiles car très signifiants, pour décrire la dynamique de réseau TO des alliages zincblende. Traditionnellement, il existe deux modèles phénoménologiques pour la description phénoménologique des spectres de vibration Raman et infrarouge des alliages semiconducteurs de structure zincblende, tous deux contemporains de l'émergence de ces systèmes dans les années soixantes, à savoir le modèle modified-random-element-isodisplacement (MREI), (**Chang et Mitra, 1968**) et le modèle à clusters (**Verleur et Barker, 1966**).

Le modèle MREI propose un comportement Raman/infrarouge qui à chaque liaison associe un mode de vibration unique à une composition d'alliage donnée, i.e. du type 1-liaison→1-TO, ce qui donne deux modes (TO) au total par alliage aléatoire $AB_{1-x}C_x$. Dans ce modèle les liaisons d'un type donné (A-C ou B-C) sont équivalentes à une composition d'alliage donnée x . Tout se passe si comme les liaisons A-B et B-C étaient insensibles à leur environnement local, immergées dans un même continuum uniforme de type VCA. Il ressort, si l'on s'en tient au modèle MREI, que les spectres de vibration ne sont pas en mesure d'apporter d'information sur la nature du désordre d'alliage, à savoir si le processus de substitution est aléatoire ou conduit à une ségrégation/dispersion locale des espèces.

Le modèle à clusters a été développé pour ces alliages présumés non aléatoires qui montrent plus d'un mode de vibration par liaison dans leur spectres Raman ou infrarouges, comme $GaAs_{1-x}P_x$, pour cet alliage, deux modes distincts de vibration sont clairement identifiés dans la gamme spectrale de la liaison courte (*Ga-P*). Dans ce cas le modèle MREI s'avère inadapté, par construction. Le modèle à clusters fait la distinction entre les environnements premiers-voisins d'une liaison donnée, parmi quatre possibles dans un alliage zincblende, ce qui conduit de fait à un comportement générique du type 1-liaison→4-TO, correspondant à huit modes de vibration au total par alliage. En principe il devient possible avec ce modèle de sonder la nature du désordre d'alliage puisqu'il fait une distinction entre environnements locaux. Cependant, de notre point de vue, le modèle à clusters souffre d'un défaut majeur sur le plan conceptuel en cela qu'il identifie des oscillateurs élémentaires à 3D (cf. les environnements tétraédriques ci-dessus) alors qu'il opère à 1D (cf. l'aspect phénoménologique du modèle) sur la base d'équations scalaires du mouvement. Cela invite à s'interroger sur la fiabilité du modèle à clusters.

Les modèles MREI et à clusters décrivent l'état de l'art au moment où émergent au cours de la décade passée des alliages zincblende de nouvelle génération impliquant des atomes de la seconde rangée du tableau périodique en substitution, tels que *Be*, *B* et *N*. Ces éléments légers forment habituellement des liaisons courtes et rigides, qui contrastent fortement avec les liaisons impliquant les autres constituants, comparativement longues et molles (cf. détails **Chapitre I**). De tels contrastes produisent de fortes distorsions locales des liaisons chimiques, donnant lieu à des propriétés vibrationnelles exacerbées. Les chalcogénures de (*Zn,Be*) sont particulièrement intéressants de ce point de vue parce qu'ils constituent la seule exception à la démixture totale des constituants dès que l'on sort des limites diluées. Des monocristaux de haute qualité, non ségrégés, peuvent être élaborés sur une large plage du domaine de composition (jusqu'à ~50 at. % *Be* pour des lingots massifs et

sur toute la gamme de composition pour des couches épitaxiées), alors que l'incorporation de N dans $GaAs$ (Neugebauer, et al. 1995) ou de B dans GaN (Ougazzaden, et al. 2008) est limitée à quelques pourcents.

Au cours de la dernière décennie notre équipe a eu l'opportunité de réaliser une étude approfondie de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ par diffusion Raman qui a révélé un comportement déconcertant à trois modes [$1 \times (Zn-Se), 2 \times (Be-Se)$]. La compréhension du doublet $Be-Se$ tombe clairement en dehors du modèle MREI (1-liaison $\rightarrow$ 1-TO), tandis que le modèle à clusters (1-liaison $\rightarrow$ 4-TO) semble surdimensionné. C'est dans ce contexte qu'a été développé le modèle phénoménologique de percolation (Pagès et al. 2002-2012). Le point de départ est une distinction entre les deux environnements premiers voisins possibles à 1D, de types $Be-Se$ ou $Zn-Se$, ce qui conduit à un comportement à deux modes par liaison (1-liaison $\rightarrow$ 2-TO). Les oscillateurs élémentaires 1D correspondants s'écrivent $Be(Se-Be)Se$ et $Zn(Se-Be)Se$, respectivement, où les atomes entre parenthèses désignent la vibration considérée, et les espèces hors parenthèses l'environnement local. L'écart en fréquence Δ entre les deux modes dus à une même liaison d'un alliage zincblende donné $AB_{1-x}C_x$, plus précisément dénoté Δ_{A-C} ou Δ_{B-C} selon la liaison considérée, est le paramètre essentiel du modèle de percolation. En principe le comportement 1-liaison $\rightarrow$ 2-TO est générique et s'applique aux deux liaisons d'un alliage zincblende. Cependant, dans les faits, le doublet de percolation n'a pu être mis en évidence que pour la liaison courte, probablement du fait qu'elle est davantage sollicitée que la liaison longue pour accommoder les tensions locales résultant du contraste des propriétés physiques des liaisons dans un alliage qui contribuent largement à la définition de Δ (davantage de détails sont données au **Chapitre IV**). A ce jour donc, tous les alliages zincblende $AB_{1-x}C_x$ que nous avons ré-examiné montrent un comportement à trois modes du type [$1 \times (A-C), 2 \times (B-C)$], si l'on désigne par $B-C$ la liaison courte.

Nous avons vérifié que le modèle de percolation s'applique universellement à tous les alliages zincblende tenus pour représentatifs des modèles MREI et à clusters, éliminant de fait la nécessité d'avoir recours à ces modèles et aux sous classes de comportement traditionnellement associées (comportement deux-modes pur, comportement deux-modes modifié, comportement un-mode) (Taylor, 1988) , (Elliot, et al. 1974) , (Jusserand, et al. 1984). Récemment le modèle de percolation a même été étendu pour la compréhension du comportement Raman de l'alliage diamant leader $Ge_{1-x}Si_x$, en introduisant une description à sept modes pour cet alliage [$1 \times (Ge-Ge), 4 \times (Ge-Si), 2 \times (Si-Si)$] en alternative à la description traditionnelle à six modes [$1 \times (Ge-Ge), 1 \times (Ge-Si), 4 \times (Si-Si)$] (Pagès, et al. 2012). Retenons simplement que, dans la description de percolation, la liaison $Ge-Ge$ est insensible à l'environnement local, la liaison mixte $Ge-Si$ est sensible à son environnement 1D seconds voisins en distinguant entre environnements mixtes (mode central) et environnements tout- Ge (mode bas) et tout- Si (mode haut), et la liaison $Si-Si$ est sensible à son environnement 1D premiers voisins selon qu'il est tout- Ge (mode bas) ou ($Si-Ge$)-mixte (mode haut). Dans ce mémoire nous avons l'ambition d'étudier plus avant les tenants et aboutissants du modèle phénoménologique de percolation dans plusieurs registres novateurs, en se focalisant sur les systèmes $Ge_{1-x}Si_x$, $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ comme études de cas, soit en prolongement des travaux existants ($Ge_{1-x}Si_x$ et $Zn_{1-x}Be_xSe$), soit en s'investissant sur un système totalement nouveau ($ZnSe_{1-x}S_x$).

En dehors du fait que le modèle de percolation semble utile sur le plan fondamental pour résumer autour de quelques idées simples le comportement vibrationnel des alliages de structure zincblende et diamant en général, on peut se poser la question de savoir s'il apporte quelque chose de nouveau sur le plan pratique ? En principe oui, parce qu'il permet de distinguer entre les environnements locaux d'une liaison chimique, contrairement au modèle MREI, et cela dans le cadre cohérent d'une approche tout-1D, contrairement au modèle à clusters peu fiable compte tenu de son ambivalence 3D-1D. Cela ouvre un espace pour formaliser, via l'introduction d'un paramètre d'ordre pertinent dans le modèle de percolation, une aptitude intrinsèque des spectres de vibration à sonder la nature du désordre d'alliage, en termes de substitution aléatoire, ségrégation locale ou dispersion locale. Cela contribuerait à élargir le domaine d'application de la spectrométrie Raman dans un registre sensible qui n'est pas couvert par d'autres techniques de caractérisation, à notre connaissance. Pour ce faire, l'attention se porte sur la version du modèle de percolation élaborée pour l'alliage *GeSi* à structure diamant (3 liaisons, 6 modes/phonons), plus sophistiquée que la version standard originellement développée pour les alliages zincblende (2 liaisons, 3 phonons). L'idée de base est que si une version du modèle de percolation dépendant d'un paramètre d'ordre peut être développée pour *GeSi*, alors l'extension vers les alliages zincblende devrait être immédiate. Les prédictions du modèle de percolation en ce qui concerne la modification des spectres Raman de *GeSi* lorsque le paramètre d'ordre varie seront confrontées à des simulations *ab initio* directe des spectres Raman menées sur des supercellules élaborées en rapport en collaboration avec Vitor Torres de l'Université d'Aveiro (Portugal). Ce développement concernant l'introduction d'un paramètre d'ordre dans le modèle de percolation fera l'objet du **Chapitre II** de ce mémoire.

Dans un registre plus fondamental, une étude récente de l'alliage de percolation modèle $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ par diffusion inélastique de neutrons, menée par M. Rao *et al.* à laquelle notre équipe a été associée, (Rao *et al.* 2014), a permis de mesurer la dispersion du doublet TO de percolation *Be-Se* (entre autres) à travers toute l'étendue de la zone de Brillouin, du voisinage de Γ jusqu'au bord de zone. Cette mesure de la dispersion phonon d'un alliage par diffusion inélastique de neutrons a constitué une véritable première. Dans ce mémoire, nous souhaitons prolonger l'étude de la dispersion des modes TO de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ au plus près de Γ où les modes TO acquièrent un champ électrique semblable à celui d'une onde électromagnétique pure, i.e. un photon, et se voient désignés sous la terminologie de phonon-polaritons, en mettant en œuvre un montage Raman inhabituel correspondant à une diffusion en avant. Cela constituerait une nouvelle première, les modes phonon-polariton d'alliage demeurant quasi inexplorés à ce jour, et permettrait de produire une vision intégrée de la dispersion des modes TO d'un alliage, dans toute leur diversité, d'un bout à l'autre de la zone de Brillouin. Dans un second temps l'étude des modes phonon-polaritons d'alliage sera étendue aux alliages particuliers $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ en vue d'explorer sur une base expérimentale une spécificité attendue des modes phonon-polaritons d'alliage, à savoir leur renforcement à l'approche de Γ . Ce développement concernant les modes phonon-polaritons d'alliage fera l'objet du **Chapitre III** de ce mémoire.

L'alliage zincblende $ZnSe_{1-x}S_x$ s'avère par ailleurs intéressant en cela qu'une étude infrarouge récente par Vinogradov, *et al.* (2006,2009), a récemment révélé dans la littérature un comportement vibrationnel bimodal déconcertant pour la liaison courte (*Zn-S*) de l'alliage

$ZnSeS$, qui dévie largement des standards de percolation établis aussi bien pour les alliages zincblende que pour l'alliage diamant $GeSi$ de référence, ces deux dernières versions étant elles-mêmes très fortement différentes entre elles. Rétrospectivement il est remarquable que tous les alliages zincblende réexaminés par nos soins à ce jour correspondent, fortuitement, à une quasi absence de dispersion pour le mode TO relatif à la liaison courte, si l'on se réfère au cristal pur correspondant. Cela indique que la version actuelle du modèle de percolation pour les alliages zincblende est essentiellement gouvernée par le seul effet de la contrainte locale dûe au contraste entre les propriétés physiques des liaisons constituant les alliages. Au contraire, la liaison courte $Si-Si$ de $GeSi$ correspond à une dispersion phonon fortement négative, si l'on se réfère au cristal Si pur et donne lieu à une inversion spectaculaire du doublet ($Si-Si$) rapporté au standard zincblende (cf. **Chapitre I**). La liaison courte $Zn-S$ de l'alliage $ZnSe_{1-x}S_x$ est encore différente puisqu'elle correspond à une dispersion phonon positive très marquée, là encore en référence au cristal ZnS pur. Au vu de cela, le réexamen des spectres de vibration de $ZnSe_{1-x}S_x$ replacés dans le contexte des études déjà réalisées sur les alliages zincblende et sur l'alliage diamant $GeSi$ peut aider à élaborer une version généralisée du modèle de percolation qui tient compte de l'effet de la dispersion phonon en plus de l'effet de base de la contrainte locale. C'est l'ambition du **Chapitre IV** de ce mémoire.

Le **Chapitre V**, qui clôture ce mémoire, est consacré à une étude Raman sous pression de l'alliage représentatif $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ réalisée à Metz, s'appuyant en avant sur une étude structurale sous pression par diffraction de rayons X, sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL, les deux études (Raman et diffraction des rayons X sous pression) étant menées en collaboration avec Alain Polian, du Laboratoire de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie de l'Université Pierre et Marie Curie. Cette étude fait suite à une étude Raman menée récemment sous pression avec l'alliage $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ par **Pradhan et al. (2010)**, à laquelle notre équipe a également participé. L'ambition alors était de savoir ce qu'il advient du doublet de percolation $Be-Se$ lorsque la matrice de type $ZnSe$ engage sa transition de phase naturelle zincblende→rocksalt sous pression? Il a été observé qu'à l'approche de la transition de phase en question, le mode basse fréquence du doublet converge progressivement vers le mode haute fréquence tant en s'affaiblissement jusqu'à ce que les deux modes ne forment plus qu'un mode unique dégénéré dès avant la transition de phase. Ce comportement déroutant avait été interprété comme le reflet d'un 'gel' des vibrations $Be-Se$ dans leur propre environnement, i.e. de type $BeSe$, la force d'oscillateur étant transférée aux liaisons $Be-Se$ extérieures à ces amas riches en Be , vibrant dans un environnement $ZnSe$, calculs *ab initio* à l'appui. La raison avancée avait été que, du fait du contraste des pressions de transition de phase entre les matériaux parents $BeSe$ (~56 GPa) (**Luo, et al. 1995**) et $ZnSe$ (~13 GPa) (**Mujica, et al. 2003**), les liaisons $Be-Se$ immergées dans leur propre environnement 'rechignent', en quelque sorte, à 'entrer' dans la transition de phase amenée par la matrice de type $ZnSe$ et arrêtent de vibrer au profit des liaisons $Be-Se$ extérieures aux amas. Cette interprétation est testée plus avant sur une base expérimentale dans ce mémoire en se focalisant sur l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. Cet alliage est intéressant en cela qu'il est caractérisé par un quasi absence de contraste entre les transitions de phase des matériaux parents $ZnSe$ et ZnS aussi bien en ce qui concerne la nature de la transition de phase (zincblende →rocksalt) que la valeur de la pression de transition (~14 GPa) (**Mujica, et al. 2003**). Cela supprime la cause avancée pour la convergence sous pression du mode basse fréquence du doublet de la liaison

courte, présentement $Zn-S$, vers le mode haute fréquence. L'enjeu est de savoir si la disparition du doublet de percolation associé à la liaison courte sous pression est spécifique à l'alliage $ZnBeSe$, dû au contraste des pressions de transition des matériaux parents, ou reflète un comportement intrinsèque des alliages zincblende en général. L'ensemble de ces comportements sont discutés sur la base d'une modélisation des spectres Raman enregistrés pour des processus de diffusion en arrière (géométrie usuelle) et en avant (en fonction de l'angle de diffusion) dans le cadre du formalisme de la réponse diélectrique linéaire. L'attribution des modes Raman est réalisée via des calculs *ab initio* (code SIESTA) menés sur site à partir de motifs d'impuretés prototypes.

Chapitre I

Comportement vibrationnel des alliages semi-conducteurs à structure zincblende et diamant – Etat de l’art

Le présent travail de thèse concerne l'étude des propriétés vibrationnelles des trois alliages $Ge_{1-x}Si_x$ (IV-IV, structure diamant), $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ (II-VI, structure zincblende). Dans ce chapitre introductif, nous présentons brièvement les matériaux parents de ces systèmes ainsi que la technique de diffusion Raman couramment utilisée à l'échelle du laboratoire pour accéder en pratique à ces propriétés vibrationnelles. Aussi, nous rappelons l'état de l'art en ce qui concerne la compréhension de base des spectres Raman des alliages semi-conducteurs de structure zincblende et diamant.

Le chapitre est composé de trois parties. La première partie (**Section I**), brève, est consacrée à la présentation des propriétés physiques des matériaux parents (Si, Ge, ZnSe, BeSe et ZnS), celles qui sont de première importance pour la compréhension du comportement vibrationnel. Les notions de base relatives à la diffusion Raman sont introduites à la suite (**Section II**), à partir des matériaux parents. Dans la dernière partie, consacrée aux alliages (**Section III**), nous introduisons les modèles phénoménologiques traditionnels, dits MREI (**Section III.1**) et à clusters (**Section III.2**), servant à décrire les spectres Raman des alliages semi-conducteurs à structures zincblende et diamant depuis l'émergence de ces systèmes dans le milieu des années soixante, avant d'introduire le modèle spécifique de l'équipe, dit « de percolation », développé au cours de la dernière décade.

On peut d'ores et déjà insister à ce stade sur le fait que les trois modèles phénoménologiques sus-cités opèrent dans le même cadre général du formalisme de la réponse diélectrique linéaire, selon l'approximation de la chaîne linéaire (ACL), et sont mis en œuvre sur la base des mêmes observables physiques. Pour ce qui est de ce dernier aspect, l'idée générale est toujours de pouvoir prédire le comportement vibrationnel d'un alliage sur toute la gamme de composition à partir des seuls comportements vibrationnels des parents et de l'alliage dans les limites diluées. Ces paramètres d'entrée sont déterminés soit par directement par voie expérimentale, soit par le biais d'un calcul *ab initio*.

I. Systèmes purs

I.0 Les éléments

Avant de décrire les matériaux purs, il faut s'intéresser brièvement aux éléments qui les composent, en insistant notamment, d'une part, sur la masse atomique, qui conditionne la fréquence du mode transverse optique observé lors d'une expérience de diffusion Raman traditionnelle en rétrodiffusion (voir détail ci-après), mode de référence dans le cadre du modèle de « percolation », comme nous le verrons, et, d'autre part, sur le rayon de covalence, qui conditionne l'ampleur des distorsions des liaisons chimiques requises dans un alliage pour relaxer la contrainte locale issue de la différence des longueurs des liaisons en présence. Les valeurs de ces deux paramètres sont rappelées pour les éléments qui nous intéressent dans le **Tableau -1-1**.

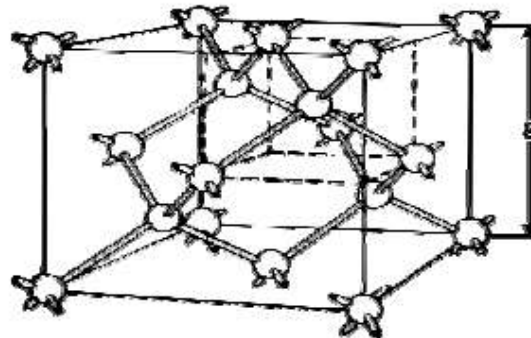
Tableau -1-1 : masse atomique et rayon de covalence extraits du tableau périodique de Mendeleïev.

élément	Zn	S	Se	Be	Si	Ge
Masse atomique	65.40	32.065	78.96	9.01	28.086	72.64
Rayon de covalence (Å°)	1.25	1.04	1.17	0.89	1.17	1.22

I.1 Structure et dynamique de réseau : vue d'ensemble

I.1.a Structure cristalline : diamant vs. zincblende

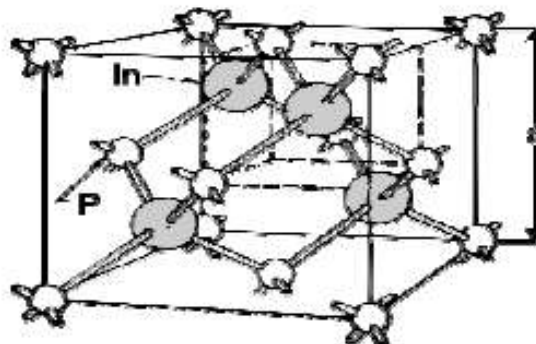
Parmi les semiconducteurs, le système « leader » est le silicium (Si). Il appartient à la colonne IV du tableau périodique, et ainsi possède une configuration électronique de type sp^3 . Quatre électrons sont donc disponibles par atome pour créer la liaison chimique, ce qui aboutit à un environnement tétraédrique correspondant à la structure cristalline de type diamant, représentée schématiquement ci-après. Celle-ci est constituée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées, décalés du quart de la diagonale principale du cube.



Diamant
(C, Ge, Si, etc.)

Figure-1-1 : Schéma représentatif de structure diamant, a représente le paramètre de maille.

La même configuration électronique moyenne en sp^3 peut être réalisée en combinant deux éléments pris symétriquement de chaque côté de la colonne IV. La structure cristalline du composé AB résultant, dite zincblende, est réalisée par l'interpénétration des deux sous-réseaux faces centrées A et B, décalés d'un quart de la diagonale principale, chaque atome d'un type donné (disons A) se trouvant entouré de quatre atomes de l'autre espèce (B, dans ce cas).



Zinc Blende
(GaAs, InP, etc.)

Figure-1-2 : Schéma représentatif de structure zincblende, a représente le paramètre de maille

I.1.b Liaison chimique : covalente vs. ionique

Dans la structure diamant, la symétrie intrinsèque conduit à la réalisation d'une liaison chimique à caractère purement covalent, que l'on peut idéalement représenter par une charge électronique accumulée à distance intermédiaire entre les atomes. L'accumulation centrale de charge conduit à l'existence de forces d'interactions coulombiennes interatomiques non centrales (notée β ci-après, par opposition à α représentant la constante de force centrale ou radiale) ce qui renforce la résistance de la liaison sous cisaillement. Le module de cisaillement réduit C_s^* constitue un marqueur préférentiel de cette stabilité puisqu'il est directement déterminé par la constante de force en torsion β des liaisons (Martin, 1970). De même, le paramètre macroscopique associé à la constante de force centrale α est B_S , le module de compression. En fait, C_s^* et B_S définissent l'inertie du matériau sous l'effet d'une contrainte de cisaillement (torsion) et d'une contrainte de compression, respectivement. Plus ces modules seront élevés, plus le matériau sera résistant.

Dans les composés AB de structure zincblende, le déficit en électron(s) du côté du cation A (élément de la colonne <IV), de charge positive (+Ze), se trouve exactement compensé par un excès en électron(s) du côté anion B (élément de la colonne >IV), qui se voit ainsi crédité de la charge opposée (-Ze). De ce fait, la liaison chimique acquiert un caractère partiellement ionique ou polaire (VanVechten et Bergstresser, 1970), correspondant à un repositionnement asymétrique de la charge de la liaison chimique vers l'anion donc, qui la rend plus sensible aux effets de cisaillement. Le caractère ionique est d'autant plus prononcé, et donc également la vulnérabilité aux efforts de cisaillement, que A (resp. B) se décale vers les numéros de colonne plus petits (élevés) du tableau périodique.

La **Figure-1-3** représente la polarité des liaisons α_p en fonction de la classe de la liaison (IV, III-V, II-VI, I-VII) pour divers matériaux de structure diamant/zincblende ionique (Taylor, 1988), p.35. Globalement, la polarité des liaisons augmente de façon quasi-monotone en s'éloignant de la colonne IV, jusqu'aux systèmes I-VII avec une vulnérabilité accrue des liaisons aux efforts de cisaillement.

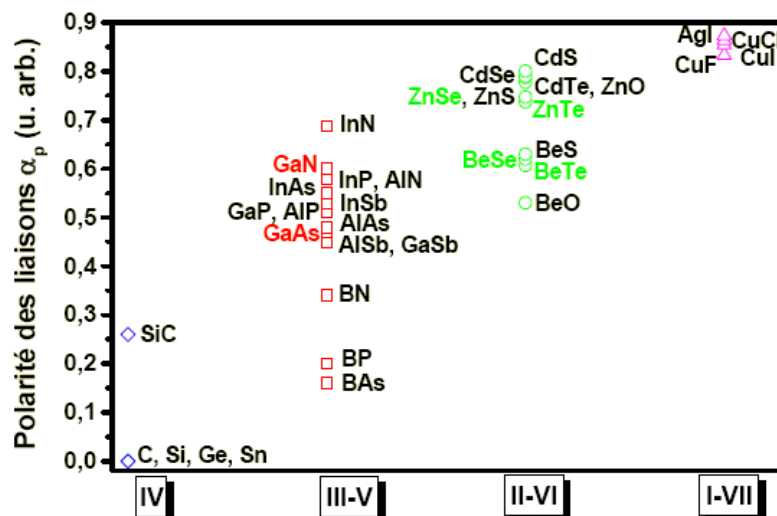


Figure-1-3 : Polarité de la liaison chimique pour quelques composés de structure diamant/zincblende en fonction de la classe de la liaison.

Au début des années 2000, l'attention s'est portée sur les chalcogènes de béryllium (symbole *Be*), dont les liaisons chimiques présentent des caractéristiques tout à fait uniques parmi les II-VI, (**Wagner, et al. 1999**) ont montré que remplacer un atome de zinc (symbole *Zn*) par un atome de *Be* pour un anion donné (*Se* ou *Te*) correspond à l'acquisition d'un caractère covalent. En considérant les extrêmes, les auteurs sus-cités ont noté que la distance relative de la charge électronique de la liaison chimique vers les sites de l'anion et du cation varie de 13:3 dans le cas de *ZnSe* au ratio presque symétrique de 5:3 dans le cas de *BeTe*. De fait, les valeurs théoriques des paramètres C_{ij} dans les chalcogènes de *Be* produisent des estimations pour le module de cisaillement réduit C_s^* de 0.478 et 0.510 pour *BeSe* et *BeTe*, respectivement, c'est-à-dire à peu près doubles de celles de *ZnSe* et *BeTe*, à savoir 0.277 et 0.319, respectivement. En fait, les valeurs de C_s^* obtenues pour les chalcogènes de *Be* sont sensiblement du même ordre que celles des composés III-V, tandis que celles de *ZnSe* et *ZnTe* sont conformes au standard II-VI, comme peut être déduit de la **Figure-1-4** tirée de la référence (**Vérié, 1998**).

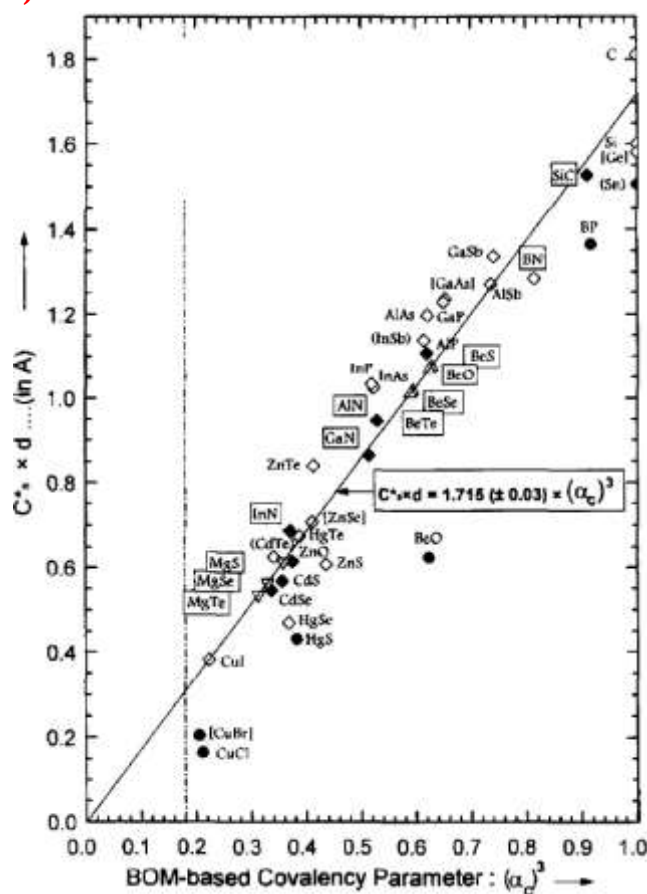


Figure-1-4 (extraite de **Vérié, 1998**) : Produit C_s^*d entre le module de cisaillement réduit (C_s^*) et la longueur de liaison (d) en fonction de la covalence (α_c^3) de la liaison chimique. En s'éloignant de la colonne IV du tableau périodique, C_s^*d diminue. En particulier *SiGe* et *GaAsP* semblent constituer des alliages idéaux puisque le contraste entre les valeurs, C_s^*d des parents est quasi nul (cf. ovales).

Pour compléter l'inventaire des propriétés physiques de première utilité à la compréhension des propriétés vibrationnelles des composés et de leurs alliages il faut encore mentionner la longueur de liaison, directement reliée à la constante de réseau, notée '*a*'. Par exemple, la fréquence du mode transverse optique de centre de zone, constituant une

référence naturelle dans nos études, dépend directement de la longueur de liaison. Une règle simple est que la constante de force de la liaison chimique diminue lorsqu'une liaison est étirée, et vice versa (la liaison chimique ne constitue pas, à proprement parler, un oscillateur harmonique).

L'ensemble des paramètres (a , C_S , B_S , α , β) pour les matériaux qui nous intéressent ainsi que les valeurs de l'ionicté (f_i) et de l'énergie du gap (E_g , à température ambiante) sont reportées dans le **Tableau-1-2**.

Tableau-1-2: Divers paramètres (a , C_S , B_S , α , β , f_i , E_g) relatifs aux matériaux parents des alliages étudiés dans ce mémoire.

matériau	a (Å)	C_S (Gpa)	B_S (Gpa)	α (N/m)	β (N/m)	β/α	f_i (ionicté)	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
Si	5.4271 ¹⁵	50.8 ²	98.0 ²	48.50 ^e	13.81 ^e	0.285	0	-
Ge	5.6580 ¹⁵	40.3 ²	75.1 ²	38.67 ^e	11.35 ^e	0.294	0	-
ZnSe	5.668 ^a	16.1 ^e	59.6 ^e	35.24 ^h	4.23 ^k	0.12	0.676 ^e	2.7 ⁱ

Références : ^aLandoltBornstein (1987) ; ^bYim et al. (1972) ; ^cVurgaftman et al. (2001) ; ^dShimbo et al. (1998) ; ^eMartin (1970) ; ^fWang and Ye (2003) ; ^gGonzález-Díaz et al. (1997) ; ^hKim et al. (1996) ; ⁱChe et al. (2000) ; ^jAmbacher (1998) ; ^kVan Vechten (1974) ; ^lMathieu (1998) ; ^mWaag et al. (1998) ; ⁿContreras-Solorio et al. (2008).

I.1.c Dispersion des phonons à travers toute la zone de Brillouin

Cette représentation est attestée dans les faits par le succès du modèle correspondant dit de la charge de la liaison chimique, plus connu sous son nom anglais de *Bond Charge Model*, utilisé pour décrire la dispersion des phonons dans les cristaux semiconducteurs purs. Ce modèle constitue toujours initialement développé par (Weber, 1977), pour les cristaux purs de Si et Ge, puis étendu.

Le déplacement atomique $\vec{u}$ associé à un atome dans un semi-conducteur peut être idéalement décrit comme une onde plane (phonon):

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

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. Un tel phonon est mieux représenté dans le réseau réciproque par sa relation de dispersion, qui établit de façon explicite le lien entre la pulsation (ω) et le vecteur d'onde ($\vec{q}$). En pratique, l'information sera fournie selon les directions de la première zone de Brillouin (ZB) de haute symétrie, couvrant les valeurs de q allant du centre de zone (cZB, $q=0$) jusqu'à 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 sont mesurées au moyen de la diffusion inélastique de neutrons (réacteur à neutrons) ou par diffusion inélastique de rayons-X (source synchrotron).

Les courbes de dispersion des phonons des composés semi-conducteurs abordés dans cette thèse sont montrées en **Figure (1-5 à 1-7)**. Il est aisé de distinguer deux grandes familles de phonons: les modes optiques, qui possèdent un caractère propagatoire à l'approche du centre de la zone de Brillouin, et les modes acoustiques dont la relation de dispersion converge vers $\omega = 0$ dans les mêmes conditions. Ces modes correspondent à des vibrations en opposition de phase et en phase des sous-réseaux anionique et cationique, respectivement. Dans les deux cas, les phonons sont qualifiés de transverses ou longitudinaux selon que la direction de vibration est respectivement perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation (fixée par le vecteur d'onde $\vec{q}$). Finalement, on classe les phonons en quatre types associés à quatre modes de vibration possibles: transverse acoustique (TA), longitudinal acoustique (LA), transverse optique (TO) et longitudinal optique (LO).

Si on se focalise sur les modes TO, qui nous intéressent tout particulièrement dans ce mémoire (voir plus loin), on peut observer que les composés examinés montrent des tendances variées, qui auront leur importance lorsque nous discuterons les comportements vibrationnels TO des alliages :

- La courbe de dispersion de ZnS (**Figure-1-5.a**) enregistrée par **(Rajput et Browne, 1996)** montre une dispersion positive de la branche TO : la différence de fréquence entre le centre de zone et le bord de zone atteint 40 cm^{-1} .
- La courbe de dispersion de ZnSe (**Figure-1-5.b**), également enregistrée aussi par **(Rajput et Browne, 1996)** montre, quant à elle, une absence de dispersion pour la branche TO. Bien que les courbes de dispersions calculées par **(Srivastava, et al. 2004)** par des méthodes premiers principes (dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité) pour le matériau BeSe pur (**Figure-1-6**), prédisent une dispersion négative pour le mode TO, des mesures récentes de diffusion de neutrons réalisées sur l'alliage $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ par **(Rao, et al. 2014)** reportées en annexe de ce mémoire, indiquent, dans les faits, une absence de dispersion pour le mode TO de Be-Se également, au moins dans l'alliage.
- Les courbes de la dispersion pour les cristaux Si et Ge reportées par **(Weber, 1977)** (**Figure-1-7**) indiquent, quant à elles, une dispersion négative, atteignant $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ respectivement

On peut noter l'excellent accord entre les fréquences expérimentales obtenues par diffusion inélastique de neutrons, tous modes confondus, et les courbes de dispersion théoriques élaborées par Weber pour Si et Ge à l'aide de son modèle de charge de liaison basé sur l'idée de matérialiser effectivement une charge électronique ponctuelle pour la liaison chimique à distance intermédiaire entre le cation et l'anion. Sans la prise en compte de cette charge électronique intermédiaire entre les ions, le modèle, réduit à la seule considération de forces inter-atomiques radiale et non-radiale entre premiers voisins, était d'ores et déjà en mesure de reproduire quasiment tout le schéma de dispersion des phonons sur l'intégralité de la zone de Brillouin, sauf l'absence de dispersion de la branche transverse acoustique loin du centre de la zone de Brillouin, caractéristique des structures diamant et zincblende. Cette absence de dispersion reflète en fait une grande stabilité du réseau sous l'effet d'un cisaillement (mode TA à courte longueur d'onde), gouvernée par la constante de force non-

radiale, comme nous avons vu. L'une des premières hypothèses était que des forces d'interaction interatomiques à longue portée devaient être requises pour stabiliser le réseau, jusqu'au septièmes voisins dans certains cas. Finalement, Weber a pu reproduire l'absence de dispersion du TA en bord de zone rien qu'en postulant l'existence de cette charge de liaison (bond charge : *BC*) électronique à distance intermédiaire entre les atomes (structure diamant), ce qui l'a amené à prendre en compte des interactions *BC*-ions et *BC*-*BC* en plus des interactions ions-ions déjà considérées. Par la suite, l'idée a été étendue avec succès à la structure zincblende par Weber et Rustagi.

Les courbes de dispersion théoriques élaborées pour *ZnS* et *ZnSe* par (Rajput et Browne, 1996), reportées en **Figure-1-5** sont explicites de ce point de vue. A noter que K.C. Rustagi est partie prenante dans ce travail de thèse, pour ce qui concerne l'étude de l'alliage *GeSi*.

Ces considérations sont utiles en cela qu'elles permettent de comprendre que la dynamique de réseau est essentiellement une affaire d'interactions à courte portée, i.e. entre premiers voisins. Il ne faudra pas perdre cela de vue lorsque l'on abordera la question du comportement phonon des alliages.

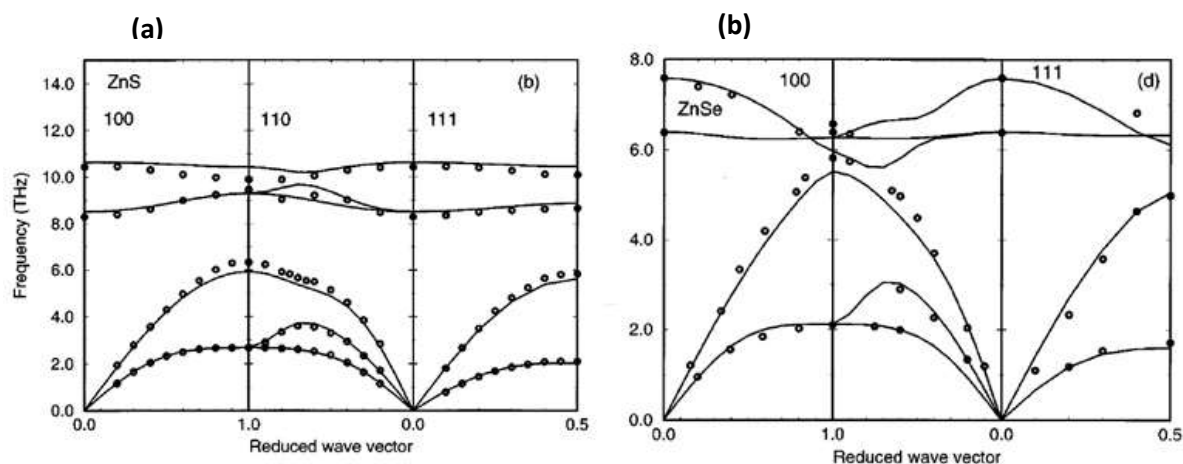


Figure-1-5 (extraite de Rajput et Browne, 1996): Courbes de dispersion des phonons dans *ZnS*(a), *ZnSe*(b). Les symboles représentent des valeurs expérimentales, les traits pleins des courbes théoriques obtenues dans le cadre du bond charge model (BCM).

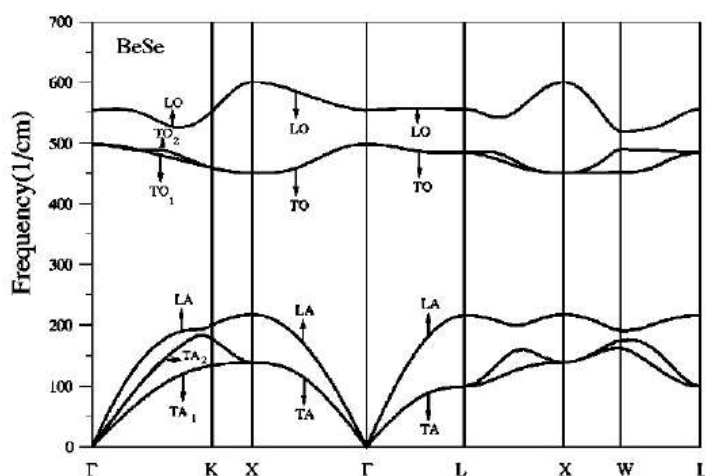


Figure-1-6 (extraite de Srivastava, et al. 2004) : Courbes de dispersion des phonons dans *BeSe*. Les traits pleins représentent les courbes théoriques ab initio obtenues dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité.

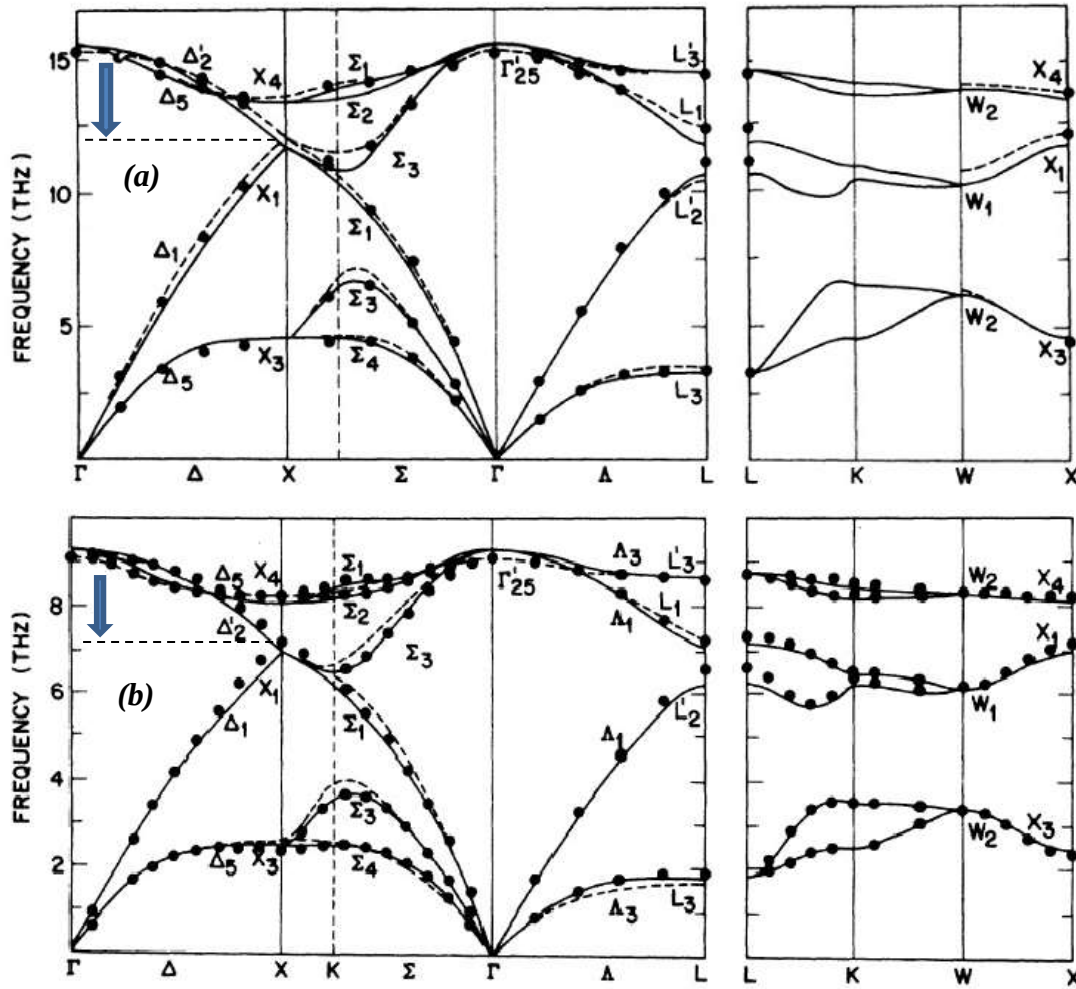


Figure-1-7 (extraite de Webber, 1977): Courbes de dispersion des phonons dans Si (a), Ge (b). Les symboles représentent des valeurs expérimentales, les traits pleins des courbes théoriques obtenues dans le cadre du bond charge model (BCM).

1.2 Les modes optiques au voisinage du centre de la zone de Brillouin

La relation de dispersion de la lumière étant quasiment verticale à l'échelle de la zone de Brillouin (du fait de la vitesse de propagation élevée), les méthodes de spectroscopies optiques couramment utilisées à l'échelle du laboratoire pour renseigner sur les propriétés vibrationnelles des corps purs ou alliages, telles que la diffusion inélastique Raman ou l'absorption infrarouge, opèrent, de fait, sélectivement au voisinage du centre de la zone de Brillouin (Γ , $q \sim 0$). A cette limite, seuls les modes optiques possèdent un caractère propagatoire (cf. schémas de dispersion en **Figure(-1-5 à -1-7)**. Rappelons que, de façon générale, ces modes correspondent à des vibrations en opposition de phase des deux sous-réseaux cubiques faces centrés imbriqués qui constituent les structures diamant et zincblende, soit perpendiculairement à la direction de propagation soit le long de cette direction, en référence aux modes TO et LO, respectivement.

Dans la structure diamant, comme la liaison chimique est covalente, les vibrations atomiques sont à caractère purement mécaniques, et donc dégénérées dans les symétries TO et LO, au moins au voisinage du centre de la zone de Brillouin, du fait de la symétrie cubique.

La situation est plus complexe dans la structure zincblende, compte tenu que du fait de la polarité de la liaison chimique, un champ électrique accompagne la vibration des ions. L'étude des modes optiques relatifs à la structure diamant se ramène donc à un cas particulier de l'étude des mêmes modes dans la structure zincblende, que nous résumons ci-après.

I.2.a Structure zincblende : modes optiques à $q \sim 0$ – Concept de polariton (Polian, Simon et Pagès, 2009)

Dans la structure zincblende, les modes optiques créent en principe une polarisation $\vec{P}$ avec une dépendance temporelle (ω) et spatiale (q) similaire à celle des déplacements atomiques sous-jacents. De telles ondes élastiques, à caractère mixte 'mécanique/électrique', sont appelées phonons-polaritons. 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 transverses optiques (TO) et longitudinal optique (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. Ce qui est intéressant d'étudier, c'est le comportement des modes optiques aussitôt que l'on quitte le centre de la zone de Brillouin.

I.2.b 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 une maille). 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 :

$$(1.2) \quad \begin{cases} \text{div}(\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = 0, \\ \text{div} \vec{B} = 0, \\ \text{rot} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{0}, \\ \text{rot} \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \frac{\partial(\epsilon_0 + \vec{P})}{\partial t} = \vec{0}, \end{cases}$$

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 :

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

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 :

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

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 cZB le mode TO se voit réduit à une vibration purement mécanique (de même nature donc que le mode optique triplement dégénérée d'un cristal monoatomique à structure diamant). 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 la dégénérescence TO-LO que nous avions 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 :

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

I.2.c Aspect mécanique : Le problème 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 oscillateurs sont caractérisées par leurs déplacements propres par rapport à leurs positions d'équilibre, notées (u_A, u_B) et y , respectivement. À $q \sim 0$, la région 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, i.e. à 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, dévient dès lors 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:

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

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

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 relatifs à la liaison chimique et à l'électron périphérique, respectivement. Il faut insister sur le fait que E_l et E ne sont pas équivalents, i.e. l'un possède un caractère microscopique local (E_l) et l'autre un caractère macroscopique moyenné (E), si bien que les équations de Maxwell et les équations mécaniques ne peuvent pas être directement combinées. Il est alors nécessaire d'exprimer E_l en fonction des paramètres macroscopiques du système (u, P, E).

I.2.d Approche de Lorentz

Pour calculer le champ local subi par un dipôle élémentaire donné, Lorentz a développé une méthode élégante. Dans cette méthode, 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-1-8** ci-dessous. Elle est basée sur l'idée que chaque dipôle est entouré par une région sphérique $S(O,R)$, i.e. la sphère de Lorentz (de rayon R arbitraire), telle que l'intérieur de la sphère de Lorentz soit perçu à partir de O comme une collection 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 milieu dipolaire continu et uniforme caractérisé par une polarisation macroscopique $\vec{P}$ (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 constituer le champ local :

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

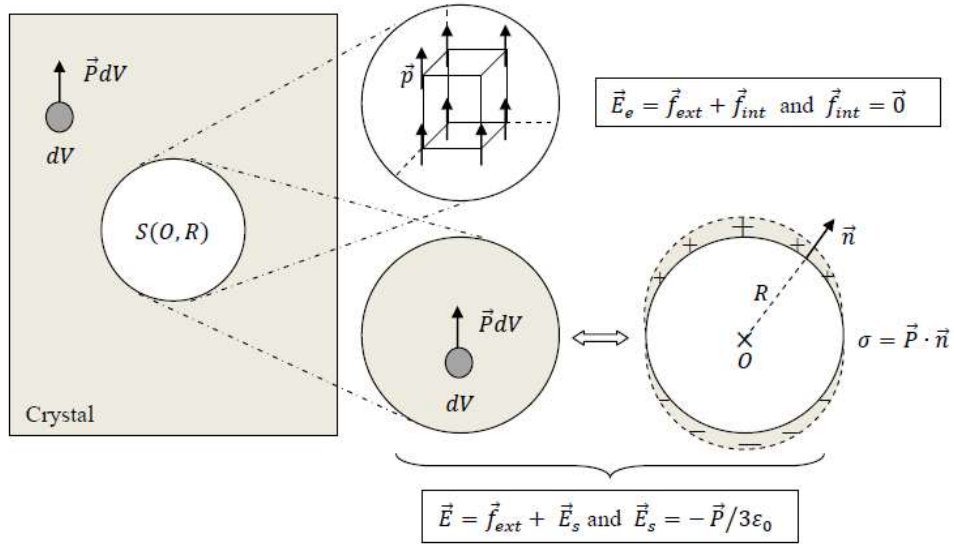
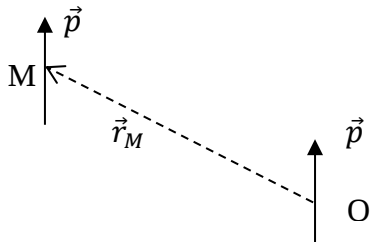


Figure-1-8: Représentation schématique de l'approche de Lorentz pour calculer le champ local E_l .

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,

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

les paramètres étant spécifiés sur le schéma ci-dessus. Pour simplifier, on peut considérer que chaque dipôle est parallèle à un axe cristallin, disons Oz. Par ailleurs, les projections de $\vec{r}_M$ selon les axes cristallins 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 :

$$(1.14) \quad I = \frac{p^2}{a_0^3} \times \sum_{n,m,l} \frac{n^2 + m^2 + l^2}{(n^2 + m^2 + l^2)^{0.5}}$$

Maintenant, pour chaque trio de paramètre (n, m, l) choisi, deux autres jeux de paramètres peuvent être obtenus par permutation circulaire [le réseau est cubique simple, le découpage de Lorentz correspond à une symétrie sphérique), qui, ajoutés au premier dans la sommation ci-dessus, apportent au total une contribution nulle à I . Il en va de même pour chaque trio (n, m, l) , si bien que $I = 0$. Il s'ensuit directement que $\vec{E}_{int} = \vec{0}$.

Le champ $\vec{E}_{ext}$ représente le champ électrique créé en O par un continuum dipolaire (et non plus un distribution dipolaire discrète) 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 créé en O par le continuum dipolaire infini pris à partir de O (c'est là qu'apparaît la notion de champ macroscopique en O), et $\vec{E}_S$ représente le champ macroscopique 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 $\vec{E}_S = -\vec{P}/3\epsilon_0$, et donc :

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

avec

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

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.

I.2.e Charge effective – constante de force effective

En utilisant les équations (1.12) et (1.13), 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 $\omega_T = \sqrt{k_0^*/\mu}$ et $\omega_e = \sqrt{k_0'^*/m}$ sont les fréquences de résonance obtenues en prenant $E = 0$ (correspondant donc au type transverse pour le phonon). À noter que dans l’équation (1.18), ω (lieu de l’étude, domaine de l’IR lointain) est négligé devant la pulsation propre des électrons périphériques ω_e (appartenant au domaine du visible).

I.2.f Aspects électrique et mécanique combinés : Modes phonon – polaritons

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 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 $\omega \rightarrow 0$ 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 :

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

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

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

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

Naturellement, S varie proportionnellement à la fraction de liaisons dans le cristal. En fait, la même expression de ε_r peut être obtenue en considérant que P s’écrit $N(Ze)^*u + ne^*y$, i.e.,

directement en fonctions des charges effectives (échelle macroscopique), ce qui permet d'éviter en quelque sorte le traitement du champ local E_l . Dans ce cas $(Ze)^*$ doit satisfaire :

$$(1.23) \quad \omega_L^2 - \omega_T^2 = \frac{N(Ze)^*{}^2}{\mu \epsilon_0 \epsilon_\infty} \quad (\epsilon_r = 0),$$

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

$$(1.24) \quad \epsilon_\infty = 1 + \chi_\infty \text{ avec } ne^*y = \epsilon_0 \chi_\infty E.$$

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 n'a pas de dispersion (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 (1.21)], mais la dispersion est confinée au proche voisinage du cZB, comme on présente (GaP) par exemple dans la **Figure-1-9** – reproduite à partir de la référence (Henry et Hopfield, 1966).

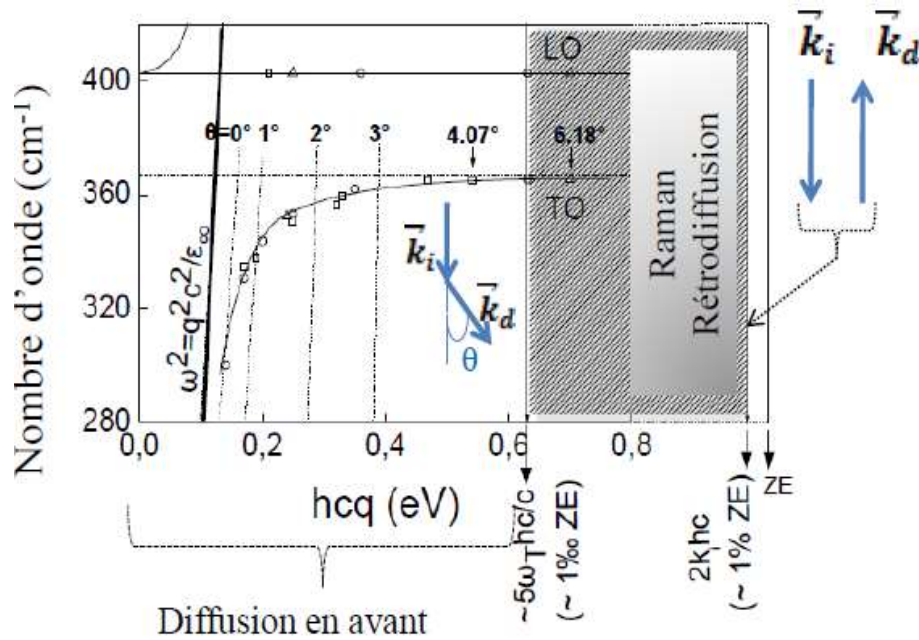


Figure-1-9 : Relation de dispersion du mode phonon-polariton dans GaP pur. La relation de dispersion de la lumière à haute fréquence ($\omega \gg \omega_{TO}$) indiquée en gras, constitue une référence utile. Les configurations Raman limites ($\vec{k}_i \parallel \vec{k}_d$, diffusion en avant ; et $\vec{k}_i \parallel -\vec{k}_d$, 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. La zone grisée se rapporte à la configuration standard de rétrodiffusion.

En fait, 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 zone de Brillouin) est atteint pour les grands vecteurs d'onde de l'ordre du $100\,000^{\text{ème}}$ de l'étendue de la ZB ($q_{\text{lim}} \sim 10^{-5} q_{\text{BZB}}$). 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.(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 $\omega^2 = \frac{q^2 c^2}{\varepsilon_\infty}$.

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 $\omega^2 = \frac{q^2 c^2}{\varepsilon_s}$ (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.

1.2.g Diffusion Raman : Interaction indirecte lumière/matière, (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 le même domaine énergétique. 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

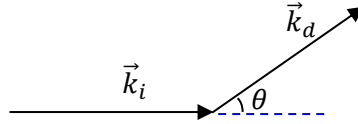
Le processus d'interaction lumière/matière est gouverné par des lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde similaires à celles régissant un processus de collision. Pour un processus Stokes, elles s'écrivent :

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

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

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'équation (1.27), on peut déterminer le module de q en fonction des module de k_i et k_d , et de l'angle θ entre les deux vecteurs $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ (cf. schéma ci-dessous)



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

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

Dans un milieu d'indice de réfraction n , k est défini: $k = \frac{\omega}{v} = \frac{n\omega}{c}$, où ω est la fréquence associée à $\vec{k}$. En basant sur ce concept, on peut exprimer k_i et k_d sous la forme suivante :

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

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 équations (1.29) et (1.28), il vient :

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

où ω_1 est une constante arbitraire, et y un substitut à q dans 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 à 180° , et ($\vec{k}_i, \vec{k}_d$) parallèles – configuration de diffusion en avant, auquel cas l'angle θ est réduit à 0° , comme montré en **Figure-1-9**.

Dans les faits la configuration de rétrodiffusion permet d'atteindre des valeurs de q (maximales), de l'ordre du centième de la zone de Brillouin ($2k_i \sim 1\% q_{BZB}$). 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.

Par ailleurs, 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 $\theta \sim 5^\circ$ typiquement (cf. **Figure-1-9**). Autrement dit, la dispersion des phonon-

polaritons n'est accessible qu'en utilisant une géométrie de diffusion quasi en avant [$\theta \leq 6^\circ$ dans le cas de *Gap* pur – cf. **Figure-1-9**].

- **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'équation (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). 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 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 Boltzman 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.

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'équation (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 :

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

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

$$(1.37) \quad P_{ext} = -\varepsilon_0 \left(1 - \frac{q^2 c^2}{\omega^2}\right) E - n(Ze)^* u - ne^* y ,$$

où $L(\omega) = \omega_T^2 \times (\omega_T^2 - j\gamma\omega - \omega^2)^{-1}$ est une forme lorentzienne amortie de la résonance correspondant à la fréquence-TO ω_T avec γ comme paramètre d'amortissement représentant la largeur de raie Raman. N et $(Ze)^*$ ne sont pas accessible 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'équation (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 :

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

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'équation (1.30), et ω_1 représentant une constante arbitraire. $C_{F-H} = (N\mu)^{-1/2} Z \omega_T^{-2} (\frac{du}{dE})$ 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'équation (1.39) sous-tend une dépendance en q , qui elle-même sous-tend une dépendance en θ . Ainsi, l'équation (1.39) donne accès aux spectres Raman des modes phonon-polariton d'un cristal polaire pur sur la base des observables intangibles ($\varepsilon_\infty, \omega_T, \omega_L, C_{F-H}$), et de l'angle 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'équation (1.39), il faut substituer au terme $\Delta(\omega, q)$ un terme $\Delta(\omega)$ non dispersif se réduisant à $\varepsilon_r(\omega)$.

1.2.h Phonon-polariton de surface :

Le polariton de surface est un mode phonon-polariton particulier qui résulte d'une anisotropie de la fonction diélectrique (l'anisotropie de perméabilité magnétique est également envisageable, mais non pertinente dans le cas de nos matériaux non magnétiques) à la traversée de deux milieux. De ce fait, sa propagation se trouve limitée à la proche interface en question. Plus précisément le polariton de surface possède deux caractéristiques. D'une part son vecteur d'onde est défini dans le plan (x, y) de l'interface, pris ci-après selon x de façon arbitraire, noté $\vec{q}_\parallel$, et, d'autre part, l'amplitude du champ $\vec{E}$ qu'il transporte, et donc également du champ $\vec{B}$ associé via les équations de Maxwell, décroît en fonction de la distance z à l'interface. La forme générale des champs est donc du type :

$$(1.40) \quad X = X_0 e^{-\alpha|z|} e^{j(\vec{q}_\parallel \cdot \vec{r} - \omega t)},$$

avec $\alpha > 0$, où $\vec{r}$ désigne le vecteur position, quelconque. Pour des matériaux diélectriques non magnétiques, comme ceux que nous étudions dans ce mémoire, les deux équations de Maxwell couplant $\vec{E}$ et $\vec{B}$ [cf. l'équation (1.2)] prennent la forme:

$$(1.41) \quad \begin{cases} -\frac{\partial E_y}{\partial z} - j\omega B_x = 0 & (a), \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} - j\omega B_y = 0 & (b), \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} - j\omega B_z = 0 & (c), \end{cases}$$

et

$$(1.42) \begin{cases} -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial B_y}{\partial z} + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r E_x = 0 & (a), \\ \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial B_x}{\partial z} - \frac{\partial B_z}{\partial x} \right) + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r E_y = 0 & (b), \\ \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial B_y}{\partial x} + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r E_z = 0 & (c), \end{cases}$$

et permettent de définir deux sous-jeux indépendants d'équations relatifs, l'un, à un mode transverse magnétique (TM), comprenant [(1.41b), (1.42a), (1.42c)], et l'autre à un mode transverse électrique (TE), comprenant [(1.41a), (1.41c), (1.42b)].

L'interface étudiée dans ce mémoire, du type semi-conducteur – air (assimilé au vide), ne donne lieu à aucune singularité magnétique, si bien qu'au terme d'un calcul similaire à celui mené ci-après, il apparaît que le polariton de surface de type TE est interdit.

L'étude se trouve donc réduite au cas du polariton de surface de type TM, schématisé dans la **Figure-1-10**.

Côtés vide ($\varepsilon_r=1, z > 0$) et matériau ($\varepsilon_r \neq 1, z < 0$), E_x prend les formes respectives,

$$(1.43) \begin{cases} E_x = A e^{-\alpha_0 z} e^{j(q_x - \omega t)} \text{ avec } \alpha_0 > 0, \\ E_x = A e^{+\alpha_1 z} e^{j(q_x - \omega t)} \text{ avec } \alpha_1 > 0, \end{cases}$$

conduisant, après substitution dans le jeu d'équations précité, à

$$(1.44) \begin{cases} \alpha_0 = \left(q_x^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right)^{1/2}, \\ \alpha_1 = \left(q_x^2 - \varepsilon_r \frac{\omega^2}{c^2} \right)^{1/2}. \end{cases}$$

Enfin, la continuité du vecteur déplacement ($\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$) à l'interface permet d'écrire

$$(1.45) \quad \varepsilon_r = -\frac{\alpha_1}{\alpha_0}.$$

conduisant à la relation de dispersion du polariton de surface :

$$(1.46) \quad \varepsilon_r = \frac{q_x^2 c^2}{-q_x^2 c^2 + \omega^2}.$$

Dans le régime des grands vecteurs d'ondes, accessible dans le cas d'une expérience traditionnelle de rétrodiffusion Raman, on retrouve la relation caractéristique $\varepsilon_r = -1$, correspondant à l'apparition d'un mode de surface à l'intérieur de la bande optique TO-LO, plus précisément au voisinage du mode LO. A noter que la bande TO-LO est interdite à la propagation des modes phonon-polariton dans le volume du cristal [$\varepsilon_r < 0$, cf. l'équation (1.21)].

On peut mener le calcul de la section efficace Raman associée au mode phonon-polariton de surface, en suivant le même type d'approche que pour le mode phonon-polariton se

propageant dans le volume du cristal, ou pour le mode LO (non dispersif). On aboutit alors à la forme donnée par (1.39), avec $\Delta_{(\omega,q)} = \varepsilon_r(\omega) - \frac{q_x^2 c^2}{-q_x^2 c^2 + \omega^2}$.

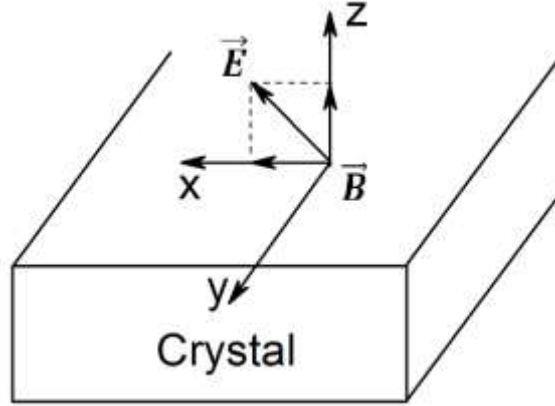


Figure-1-10: Schéma de propagation du mode polariton de surface de type TM, la direction de propagation étant arbitrairement choisie selon x.

1.2.h Règles de sélection (Rétrodiffusion)

La nature des modes de vibration impliqués dans le processus de diffusion Raman, pour une géométrie expérimentale donnée, est déterminée par les règles de sélection Raman. Ces règles dépendent des directions des faisceaux incidents et diffusés ($\vec{k}_i, \vec{k}_d$) et de leur polarisation respectives ($\vec{e}_i, \vec{e}_d$) par rapport aux axes principaux du cristal, rassemblés dans la notation de Porto $\vec{k}_i(\vec{e}_i, \vec{e}_d) \vec{k}_d$. Les règles de sélection Raman sont déterminées en associant à chaque représentation du tenseur de susceptibilité électronique $\vec{\chi}$ un tenseur Raman appelé $\vec{R}$ (Loudon, 1964). Un mode est dit Raman actif si la condition exprimée par la relation suivante est vérifiée :

$$(1.47) \quad \left| \vec{e}_i \cdot \vec{R}_\nu \vec{e}_d \right|^2 \neq 0,$$

où $\vec{R}$ représente le tenseur Raman qui se rapporte à la polarisation (direction de vibration des atomes) ν du mode phonon [définie par la règle de conservation de l'impulsion, (1.27)]. Il 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.

En ce qui concerne la structure zincblende, qui nous intéresse principalement, la théorie des groupes indique que le tenseur Raman de rang 2 que l'on peut représenter par une matrice 3×3, et n'a qu'une seule composante non nulle (Yu, et al. 2001), noté 'b'. Dans le système

d'axes cristallographiques x, y et z, ces tenseurs prennent la forme suivante pour la structure zincblende :

$$(1.48) \quad \vec{R}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b \\ 0 & b & 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{R}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \vec{R}_z = \begin{pmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Les tenseurs Raman pour les modes LO et TO sont les mêmes, car symétriquement $\frac{\partial \chi}{\partial u}$ et $\frac{\partial \chi}{\partial E}$ sont équivalentes. Seulement la valeur qui se diffère est 'b' (dépend de mécanisme de diffusion Raman mis en jeu, différents pour les modes LO et TO).

Dans la structure cubique, le cas que nous étudions, l'intensité de diffusion par les modes optiques s'écrit :

$$(1.49) \quad I_L \sim \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} e_{\gamma}^L e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2, \text{ Pour les modes LO ,}$$

$$(1.50) \quad I_T \sim \left| \sum_{\alpha\beta\gamma=xyz} (e_{\gamma}^{T_1} + e_{\gamma}^{T_2}) e_{i\alpha} e_{d\beta} R_{\alpha\beta}(\gamma) \right|^2, \text{ Pour les modes TO .}$$

$\alpha, \beta, \gamma = x, y$ ou z désignent respectivement les axes [100], [010] et [001] du cristal cubique. e_{γ}^L désignent les composantes du vecteur unitaire de polarisation $\vec{e}^L$ du mode LO exprimées dans la base (x, y, z). En rétrodiffusion, ce vecteur est parallèle $\vec{q}$ à et au vecteur d'onde $\vec{k}_i$ comme dans la **Figure-1-11** ci-dessous, où l'on traite le cas particulier d'une rétrodiffusion le long de l'axe [001] d'un cristal zinc blende.

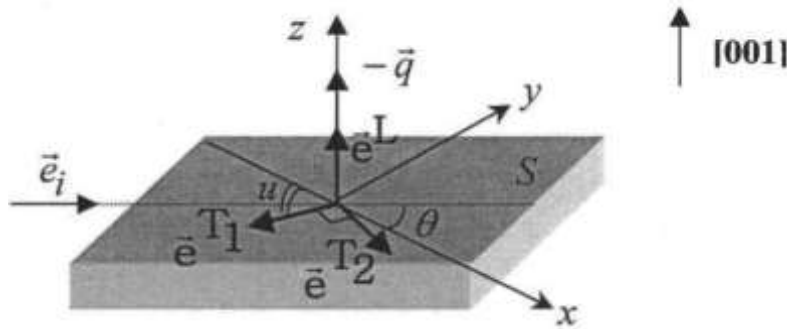


Figure-1-11 : Configuration des vecteurs $\vec{e}^{T_1}, \vec{e}^{T_2}, \vec{e}^L, \vec{e}_i$ en géométrie de rétrodiffusion le long de l'axe [001] du cristal zincblende.

$-\vec{e}_{\gamma}^{T_1}$ Et $\vec{e}_{\gamma}^{T_2}$ 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 (normal à $\vec{k}_i$) et la surface S de l'échantillon. Il forme avec l'axe $x = [100]$ un angle u qui prend toutes les valeurs entre 0 et 2π . Le vecteur $\vec{e}^{T_2}$ est perpendiculaire à $\vec{e}^{T_1}$ et le trièdre $(\vec{e}^{T_1}, \vec{e}^{T_2}, \vec{e}^L)$ forme une base orthonormée.

$-e_{i\alpha}$ sont les coordonnées du vecteur unitaire $\vec{e}_i$ qui fixe la polarisation de la lumière incidente. $\vec{e}_i$ est perpendiculaire à $\vec{q}$ en situation de rétrodiffusion et forme un angle θ avec l'axe [010].

$-e_{d\beta}$ sont les coordonnées du vecteur $\vec{e}_d$ qui fixe la polarisation de la lumière diffusée. Si $\vec{e}_d \parallel \vec{e}_i$, alors l'intensité mesurée est notée $I_{\parallel}$. Si $\vec{e}_d \perp \vec{e}_i$ alors elle est notée $I_{\perp}$.

$-R_{\alpha\beta}(y = x, y, z)$ sont les éléments de la ligne α et de la colonne β du tenseur Raman $\vec{R}_v$. Ces vecteurs sont schématiquement représentés dans la **Figure-1-11**. 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-1-3**.

Tableau1-3: Règles de sélection pour les faces (001), (110), et (111) d'un cristal zincblende, où $x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$, $x' = [\bar{1}\bar{1}0]$, $y' = [\bar{1}10]$, $z' = [111]$, $y'' = [11\bar{2}]$.

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

II. Alliages

A l'orée des années 1950 émergent les premiers semi-conducteurs mixtes à structure zincblende, de type $A_{1-x}B_xC$ (III-V, II-VI, I-VII), tels que $ZnSe_{1-x}S_x$ et $Zn_{1-x}Be_xSe$, ou à structure diamant, de type $A_{1-x}B_x$ (IV-IV), comme Ge_xSi_{1-x} .

Bien que le nombre d'atomes soit plus faible dans les alliages à structure diamant que dans les alliages à structure zincblende, i.e. deux (A,B) contre trois (A,B,C), le nombre de liaisons chimiques est plus élevé dans le diamant que dans la zincblende, i.e. trois (A-A, A-B et B-B) contre deux (A-C et B-C). La raison est que la substitution $A \leftrightarrow B$ peut avoir lieu sur n'importe quel site dans la structure diamant, tandis qu'elle est restreinte au sous-réseau *cfc* ionique (A,B), disons le sous-réseau cationique par exemple, le sous-réseau ionique C, le sous-réseau anionique alors, restant invariant.

II.1 Relaxation de réseau

II.1.a Paramètre de réseau

La diffraction de rayons X sur les alliages indique que le paramètre de réseau (a) varie de façon quasi-linéaire avec la composition d'alliage entre les valeurs des matériaux parents comme indiqué dans les **Figures-1-12.(a,b,c)**, pour les trois alliages $Zn_{1-x}Be_xSe$, $ZnSe_{1-x}S_x$ et Si_xGe_{1-x} étudiés dans ce mémoire, respectivement.

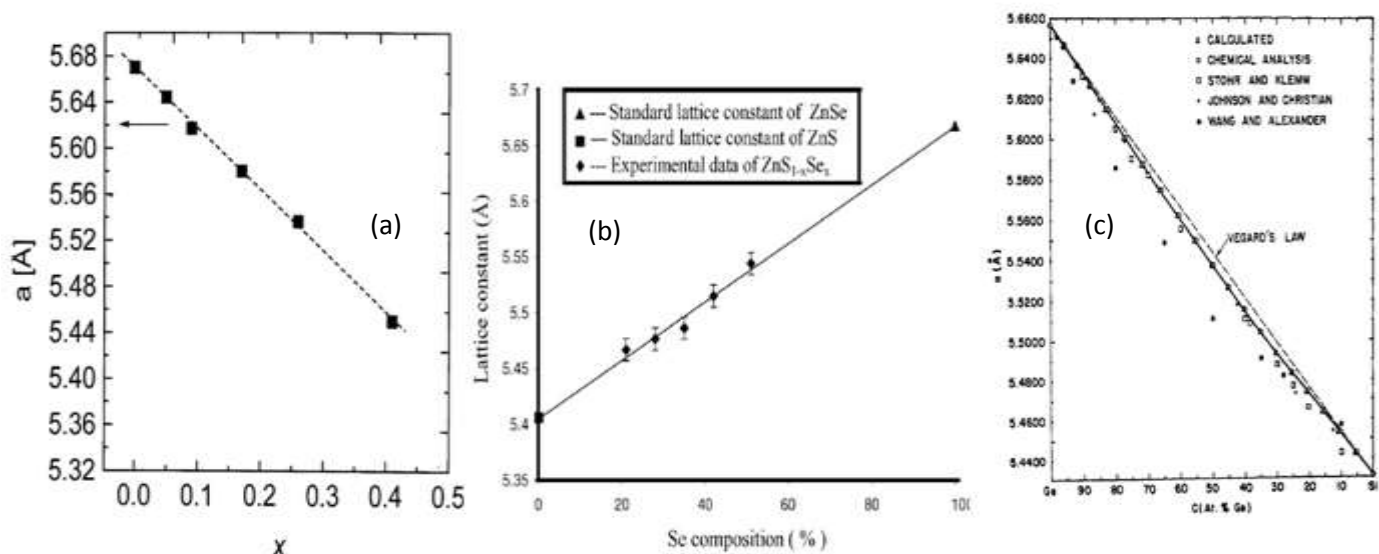


Figure-1-12 : Variation du paramètre de réseau a en fonction de la composition x , des trois alliages $Zn_{1-x}Be_xSe$ (a), $ZnS_{1-x}Se_x$ (b) et Ge_xSi_{1-x} (c), extraites des (Zarkrzewski, Figure 2000), (Shen, et al. 2003) et (Dismukes, et al. 1964), respectivement.

II.1.b Longueur de liaison

L'information plus fine sur la variation des longueurs de liaisons en fonction de la composition d'alliage, est accessible, notamment, par des mesures d'EXAFS (Extended X-ray Absorption fine Structure) à l'aide d'un synchrotron. Les mesures EXAFS réalisées sur les trois alliages qui nous intéressent dans ce mémoire, i.e. $Zn_{1-x}Be_xSe$, $ZnS_{1-x}Se_x$ et $Ge_{1-x}Si_x$, tirées des références (Ganguli, et al. 2009), (Maruyama, et al. 1996) et (Yonenaga, et al. 2005), respectivement, reportées dans les **Figures-1-13.(a,b,c)**, respectivement, indiquent que, dans chaque alliage, chacune des liaisons tend à garder sa longueur naturelle telle qu'elle est définie dans le cristal pur.

Cependant les longueurs de liaisons individuelles s'ajustent légèrement, et de façon régulière, lorsque la composition d'alliage varie, du fait de la nécessité de s'inscrire au sein du réseau, qui, en moyenne, se dilate ou se contracte (cf. la **Section II.1.a**). Par ailleurs, il est remarquable qu'il n'y a qu'une seule longueur par type de liaison à une composition donnée.

Ce comportement EXAFS du type '1-liaison→1-longueur' semble standard pour l'ensemble des alliages semi-conducteurs étudiés dans la littérature. On peut se représenter ce comportement en imaginant qu'à une composition donnée les liaisons chimiques d'un type donné sont toutes équivalentes, plongées dans le même continuum uniforme dont les propriétés physiques varient régulièrement en fonction de la composition de l'alliage selon l'approximation du cristal virtuel.

Dans cette approximation, chaque site de substitution est occupé par un atome virtuel à propriétés physiques moyennées entre celles des deux atomes de substitution selon la composition d'alliage (cf. schéma au bas de la **Figure-1-13**).

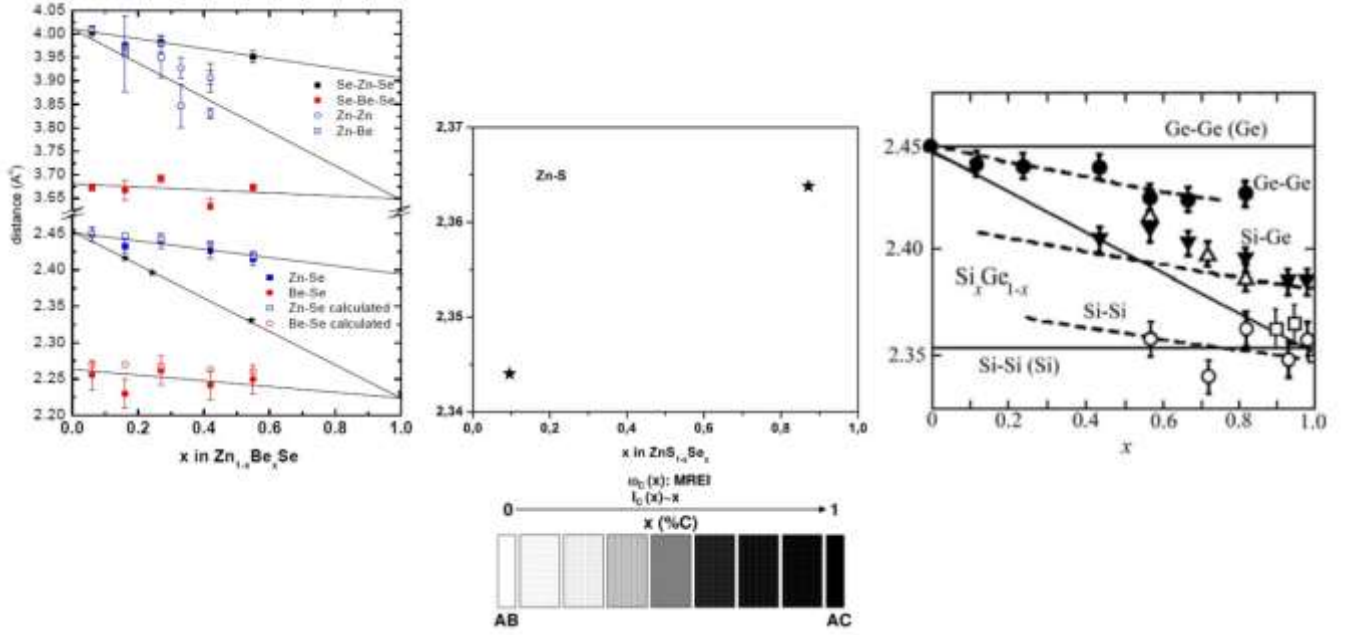


Figure-1-13 : Mesures de longueurs de liaisons par EXAFS dans l'alliage zincblende $Zn_{1-x}Be_xSe$ (panneau gauche, figure extraite de [Ganguli, et al. 2009](#)), dans l'alliage zincblende $ZnSe_{1-x}S_x$ (longueur de liaison Zn-S seulement, figure extraite de [Maruyama, et al. 1996](#)) et dans l'alliage diamant $Ge_{1-x}Si_x$ (panneau droit, figure extraite de [Yonenaga, et al. 2005](#)). En première approximation, chaque liaison conserve sa longueur naturelle dans un alliage. Avec une lecture plus fine, tout se passe comme si les liaisons d'un type donné se trouvent toutes plongées dans le même continuum uniforme à propriétés physiques lentement variables en fonction de la composition construit selon l'approximation du cristal virtuel, comme schématiquement représenté au bas de la figure par un dégradé de gris progressif entre les deux matériaux parents.

II.2 Phonons optiques au voisinage du centre de la zone de Brillouin

A la différence des cristaux purs de structure zincblende et diamant, représentés par un seul oscillateur (la liaison chimique), les alliages sont des systèmes multi-oscillateurs. L'équation (1.39), du fait de la multiplicité des liaisons chimiques dans un alliage. Cela étant, la forme générique de la section efficace Raman établie pour un cristal pur reste valable, en principe. Simplement, il faut adapter l'expression de la fonction diélectrique ϵ_r en sommant sur tous les oscillateurs ioniques du cristal, p au total, selon,

$$(1.51) \quad \epsilon_r(\omega, x) = \epsilon_\infty(x) + \sum_p \epsilon_{\infty,p} S_p(\omega, x) L_p(\omega, x),$$

où ϵ_∞ décrit une variation linéaire de la constante diélectrique haute fréquence en fonction de la composition d'alliage x . La sommation sur p s'étend également aux termes en C_{F-H} et C_{F-H}^2 dans l'équation (1.39), les paramètres constituant de l'équation se retrouvant alors indicés selon p . L'expression générale de la section efficace Raman étendue à p oscillateurs prend finalement la forme générale suivante:

$$(1.52) \quad I_{\omega_{SLO,TO}} \sim \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\Delta(\omega, q, x)} \left[1 + \sum_p C_{F-H}(x) L_p(\omega, x_p) \right]^2 + \sum_p C_{F-H}^2(x) \omega_{T,p}^2 Z_p^{-2} L_p(\omega, x_p)^{-1} \right\}$$

où, $\Delta(\omega, q, x) = \epsilon_r(\omega, x) - \frac{q^2 c^2}{\omega^2}$, pour les modes phonons-polaritons se propageant dans le cristal en volume.

$\Delta(\omega, q, x) = \varepsilon_r(\omega, x) - \frac{q^2 c^2}{\omega^2 - q^2 c^2}$, pour les modes phonon-polariton se propageant en surface du cristal.

$\Delta(\omega, q, x) = \varepsilon_r(\omega, x)$, pour les modes LO.

En pratique, pour mettre en œuvre le calcul de la section efficace Raman, il suffit de connaître les lois de variations des fréquences TO et des fractions d'oscillateurs en fonction de la composition d'alliage, ainsi que l'angle θ entre $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ (si l'on considère une configuration de diffusion Raman en avant).

II.3 Mode TO vs. Mode LO :

Généralement, dans le cadre de l'étude du comportement vibrationnel d'un alliage par le biais d'une expérience de diffusion Raman classique en rétrodiffusion, c'est-à-dire dans le régime- q_∞ , notre équipe se focalise sur les modes transverses optiques TO, en laissant de côté les modes longitudinaux optiques LO.

En effet, dans le régime- q_∞ , les modes TO correspondent à des vibrations purement mécaniques, comme nous l'avons vu, et, de ce fait, se couplent difficilement entre eux. Ils sont donc bien adaptés, en principe, pour renseigner sur toute la richesse du comportement vibrationnel d'un système aussi compliqué qu'un alliage. De fait, la constante de force de rappel effective à caractère purement mécanique, qui détermine la fréquence TO dans le régime- q_∞ (cf. la **Section I.2.e**) est, a priori, sensible à l'environnement local de la liaison considérée, qui varie d'une liaison à l'autre dans un alliage aléatoire. 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. Une règle simple et intuitive indique que la constante de force chute lorsqu'une liaison chimique est étirée, et se renforce en cas de compression. En pratique, une telle localisation de phonons n'est observée 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.

Contrairement aux modes TO du régime- q_∞ , les modes LO, lorsqu'ils sont suffisamment proches, ne sont pas indépendant. Ils se couplent via le champ électrique macroscopique qu'ils transportent. Ce couplage est responsable de nombreux comportements déroutants, qui finalement rendent la symétrie LO impropre à une description fiable des comportements multimode. Généralement, l'effet du couplage est de canaliser la force d'oscillateur disponible vers une oscillation LO^+ géante, vibrant à plus haute fréquence que la série originale, accompagnée de modes LO^- résiduels (dont le nombre est en rapport avec le nombre d'oscillateurs originaux), qui se trouvent repoussés au voisinage des modes TO correspondants. Ces modes résiduels donnent lieu à des pics Raman d'intensités souvent négligeables devant le pic associé à l'oscillateur géant, si bien qu'au total l'observateur peut avoir l'impression fautive d'un comportement vibrationnel excessivement simple : un mode unique observé pour une série discrète d'oscillateurs au départ. Nous croyons que cela est à

l'origine de bien des méprises dans la discussion du comportement phonons des alliages en général sur les vingt dernière années.

A titre d'exemple, nous montrons dans la **Figure-1-14** enregistrée par (Pagès, *et al.* 2004) les spectres Raman obtenus dans les symétries TO et LO dans la gamme spectrale de la liaison Be-Se de l'alliage zincblende $Zn_{0.58}Be_{0.42}Se$: là où deux modes TO sont nettement visibles, et d'intensités comparables, un seul mode LO est détecté en pratique, le LO^+ en fait, le LO^- donnant lieu à une vibration sur-amortie d'intensité comparativement négligeable.

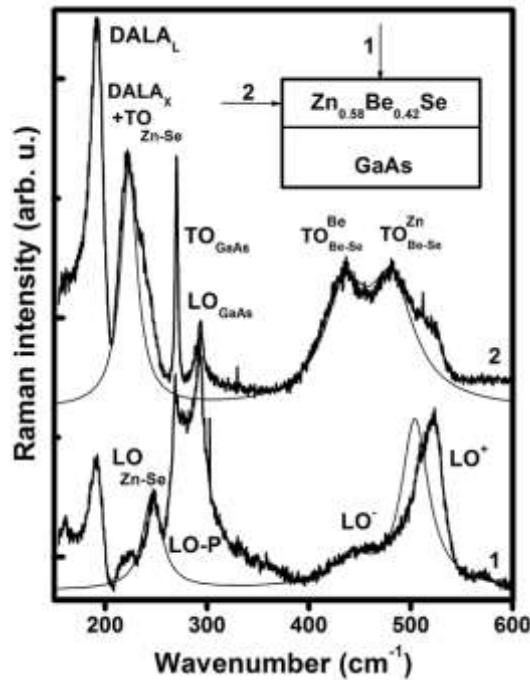


Figure-1-14: Spectres Raman de types TO (haut) et LO (bas) obtenus avec l'alliage $Zn_{0.58}Be_{0.42}Se/GaAs$ en rétrodiffusion sur la face de croissance (001) - label 1 et sur le bord (110) - label 2 de la couche, comme schématiquement indiqué. Les formes de raies Raman théoriques (traits fins) correspondantes obtenues à partir des formes ad hoc de l'équation 1.53 sont superposées aux courbes expérimentales, pour comparaison..

Insistons sur le fait qu'une fois que le comportement TO est correctement formalisé, pour ce qui concerne les dépendances de l'intensité Raman et de la fréquence Raman de chaque mode en fonction de la composition d'alliage, alors l'information correspondante pour les modes LO suit directement, analytiquement.

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

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

III. Modèles de comportement phonon pour un alliage (structure zincblende)

Deux modèles phénoménologiques sont traditionnellement disponibles pour décrire le comportement phonon d'un alliage à structure zincblende, tous deux élaborés dans les années soixante. Le cas d'un alliage à structure diamant sera examiné ultérieurement.

Le modèle MREI, développé par **Chang et Mitra (1968)**, propose un comportement phonon générique du type 1-liaison→1-TO pour les alliages aléatoires, ce qui correspond en quelque sorte à une transposition directe aux spectres Raman/IR (dynamique de réseau) du comportement 1-liaison→1-longueur détecté par EXAFS (relaxation de réseau, cf. **Figure-1-13**). 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 du régime q_{∞} – chute lorsque la liaison est étirée, et au contraire augmente lorsque la liaison est comprimée. Ce modèle sous-tend une insensibilité des vibrations chimique de chaque type à leur environnement local.

La 2^{ème} modèle, dit modèle 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 donnée selon leur environnement premiers-voisins, parmi quatre possibles dans un alliage à structure zincblende. Un problème conceptuel cependant est que le modèle à cluster, phénoménologique, opère à une dimension, tandis que les oscillateurs élémentaires sont identifiés dans le cristal réel à trois dimensions.

Ces deux modèles sont inadaptés pour décrire en particulier le comportement vibrationnel de la liaison Be-Se de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, manifestement de type 1-liaison→2-TO (cf. **Figure-1-14**). Tandis que le modèle MREI est sous-dimensionné, le modèle à cluster est sur-dimensionné. C'est pour cela qu'O. Pagès développe au sein de l'équipe depuis quelques années (2002) un nouveau modèle phénoménologique, dit de percolation, qui sous-tend un comportement générique de type 1-liaison→2-TO, calculs *ab initio* à l'appui menés par A. Postnikov. Dans sa version de base, ce modèle distingue entre les environnements premiers voisins d'une liaison chimique que l'on prend soin de définir à une dimension, parmi deux possibles.

III.1 Alliages aléatoires : le modèle de MREI (**Chang et Mitra, 1968**)

Traditionnellement, les alliages $AB_{1-x}C_x$ aléatoires sont tenus pour obéir au modèle MREI. Dans ce modèle les liaisons d'un type donné (A-C ou B-C) sont équivalentes à une composition d'alliage donnée x (c'est de ce point de vue que le modèle MREI est dit opérer à l'échelle *macroscopique*). Tout se passe comme si les liaisons A-B et A-C étaient toutes immergées dans le même continuum uniforme dont les propriétés physiques se trouvent moyennées localement en fonction de la composition d'alliage x , selon l'ACV. Dans ce cas chaque type de liaison (A-C ou A-B) contribue à un mode TO unique dans les spectres de vibration (Raman et IR). Le schéma de principe est donné dans la **Figure-1-15**.

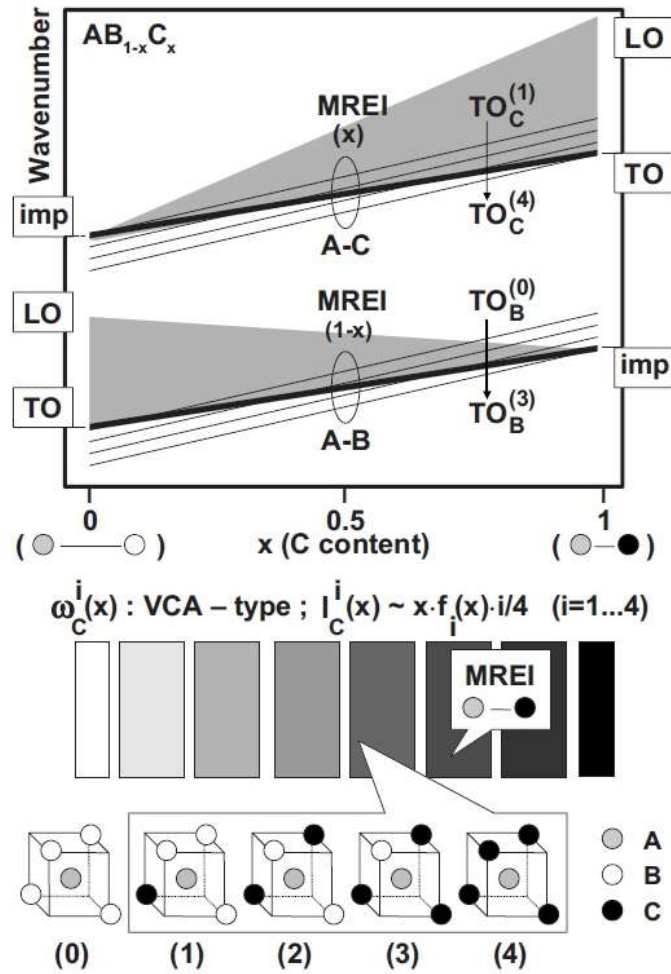


Figure-1-15 : Représentation schématique du contenu du modèle à clusters pour un alliage aléatoire $AB_{1-x}C_x$ en termes de cinq clusters premiers voisins centrés en A et notées de (0) à (4) selon le nombre d'atomes C à leurs 'coins' (cf. panneau inférieur). Le milieu hôte de type ACV est représenté schématiquement par une échelle grisée. Le comportement correspondant du type 1-liaison→4-TO est montré dans la partie supérieure de la figure. Les formes génériques des dépendances des fréquences ω et des intensités I en fonction de x pour chaque type de cluster [exposant (i)] sont résumées au-dessus du dessin du cristal en se focalisant sur la liaison courte (indice C). Les longueurs de liaisons des parents sont schématiquement indiquées à $x \sim 0$ et 1. Pour une liaison donnée les fréquences TO (trais fins) sont rangées de haut en bas dans le sens d'un accroissement de la fraction de liaison courte au sein de chaque cluster. L'intensité d'un mode TO relatif à une liaison donnée dans un cluster donné varie comme la fraction totale des liaisons en question dans l'alliage, i.e., comme x pour A-C et $(1-x)$ pour A-B, pondérée par la fraction $f_i(x)$ du cluster hôte considéré dans le cristal, et enfin par la fraction de la liaison considérée au sein du cluster considéré. Les dépendances MREI correspondantes (ω : traits gras, I : entre parenthèses) sont aussi montrées (partie supérieure), pour comparaison. Les bandes TO-LO propres à chaque liaison sont schématiquement représentées en grisé dans le schéma supérieur.

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

$$(1.53) \quad \begin{cases} m_A \ddot{u}_A = -(1-x)F_{AB}(u_A - u_B) - x F_{AC}(u_A - u_C), \\ m_B \ddot{u}_B = -F_{AB}(u_B - u_A) - x F_{BC}(u_B - u_C), \\ m_C \ddot{u}_C = -F_{AC}(u_C - u_A) - (1-x)F_{BC}(u_C - u_B), \end{cases}$$

où u_A , u_B et u_C sont les déplacements respectifs des atomes A , B et C ; m_A , m_B et m_C leurs masses; F_{AB} , F_{AC} et F_{BC} les constantes de force entre les ions (A,B) et (A,C) premiers-voisins, et les ions (B,C) de même type en position seconds-voisins bien que C et B vibrent en phase, les amplitudes ne sont pas les mêmes, si bien qu'une force de rappel s'exerce, respectivement. La tendance MREI générale est telle que, lorsque x varie, chaque mode TO glisse régulièrement entre les fréquences limites du mode parent et du mode d'impureté correspondants, avec une intensité qui varie comme la fraction de liaisons associées dans le cristal, *i.e.* comme x pour $A-C$ et $(1-x)$ pour $A-B$. La liaison courte (longue) est étirée (raccourcie) lorsqu'elle est immergée dans un cristal hôte ayant un grand (petit) paramètre du réseau, ce qui diminue (augmente) la fréquence TO, si l'on s'en tient, pour fixer les choses, au seul effet de la contrainte locale. En cela les branches TO $A-B$ et $A-C$ devraient être quasi parallèles. Techniquement ce comportement est reproduit en postulant la même dépendance linéaire en fonction de la composition d'alliage (caractérisée par le même paramètre θ) pour les trois constantes de forces sus-citées. Le modèle MREI produit ainsi une dépendance quadratique des fréquences TO en fonction de x , selon :

$$(1.54) \quad 1 - \frac{F_{AB}}{F_{AB0}} = 1 - \frac{F_{AC}}{F_{AC0}} = 1 - \frac{F_{BC}}{F_{BC0}} = \theta x,$$

où F_{AB} , F_{AC0} et F_{BC0} représentent les constantes de force à la limite $x \sim 0$. De cette manière, quatre paramètres seulement sont nécessaires $\{F_{AB}, F_{AC0} \text{ et } F_{BC0}, \theta\}$ pour rendre compte de l'intégralité du comportement MREI de l'alliage, qui peuvent être déduites des quatre observables correspondant aux fréquences limites des modes TO des parents (AB et AC) et des modes d'impuretés ($AB : C$ et $AC : B$).

En posant $u_1 = u_A - u_B$ et $u_2 = u_A - u_C$ correspondant aux déplacements relatifs des espèces cation-anion à $q \sim 0$, le système d'équations (1.53) relatif aux modes TO devient :

$$(1.55) \quad \begin{cases} \ddot{u}_1 = -K_1 u_1 - K_{12} u_2, \\ \ddot{u}_2 = -K_2 u_2 - K_{21} u_1, \end{cases}$$

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

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

$$(1.56) \quad \omega^4 - (K_1 + K_2)\omega^2 + (K_1 K_2 - K_{12} K_{21}) = 0$$

Les paramètres (F_{AB0} , F_{AC0} , F_{BC0} , θ) s'expriment finalement en fonction des fréquences limites selon :

$$\begin{aligned}
x \sim 0 : \quad \omega^2 &= \frac{F_{AB0}}{\mu_{AB}} = w_{TO,AB}^2 ; & \omega^2 &= \frac{F_{AB0} + F_{BC0}}{m_C} = \omega_{AB:C}^2 ; \\
x \sim 1 : \quad \omega^2 &= \frac{F_{AC0}(1-\theta)}{\mu_{AB}} = w_{TO,AC}^2 ; & \omega^2 &= \frac{F_{AB0} + F_{BC0}}{m_C} = \omega_{AC:B}^2 ;
\end{aligned}$$

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. **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 :

$$(1.57) \quad \begin{cases} \ddot{R}_1 = -K_1 R_1 - K_{12} \left(\frac{\mu_{AB}}{\mu_{AC}} \right)^2 R_2 + Z_1 E , \\ \ddot{R}_2 = -K_2 R_2 - K_{21} \left(\frac{\mu_{AC}}{\mu_{AB}} \right)^2 R_1 + Z_2 E , \\ P = Z_1 R_1 + Z_2 R_2 + \alpha_\infty E , \end{cases}$$

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'équation (1.38) relative au cristal pur. Dans ces équations v' désigne le volume de la maille primitive élémentaire (réduite à une paire d'ions), α_∞ est la polarisabilité à haute fréquence et portent l'information sur les charges dynamiques des oscillateurs 1 et 2, et donc sur l'écart de fréquence TO-LO correspondant. L'annulation de la fonction diélectrique du système, caractéristique de la symétrie LO, conduit finalement à l'équation bicarrée suivante, dont les solutions correspondent aux fréquences des modes LO dans l'alliage :

$$(1.58) \quad \omega^4 - \sum_i \left(K_i + \frac{4\pi Z_i^2}{\varepsilon_\infty} \right) \omega^2 + \sum_{j \neq i} \left(\frac{K_i K_j - K_{ij} K_{ji}}{2} + K_i \frac{4\pi Z_j^2}{\varepsilon_\infty} - K_{ij} \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \frac{4\pi Z_i Z_j}{\varepsilon_\infty} \right) = 0.$$

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

Confronté à l'expérience, le modèle MREI-ACV de comportement générique 1-liaison → 1-TO se décline en trois sous-types (**Mascarenhas, et al. 2002**):

(i) 1-liaison → 1-TO pur (*In-GaAs*), avec deux modes A-B et A-C distincts, lorsque les fréquences TO des parents sont bien séparées.

(ii) 2-liaison → 1-TO (*ZnTeSe*), avec un seul mode TO mixte (A-B, A-C) d'intensité fixe glissant entre les fréquences des TO parents lorsque la composition d'alliage varie, et enfin, de façon exceptionnelle.

(iii) 2-TO modifié (*InGaP*), avec deux modes mixtes (A-B, A-C), l'un dominant de type 'parent' et l'autre mineur de type 'impureté' (**Jusserand et Slempek, 1984**). Les alliages représentatifs dans chaque cas sont désignés entre parenthèses ci-avant, les comportements vibrationnels (à $q \sim 0$) de ces systèmes sont représentés de façon schématique en **Figure-1-16**.

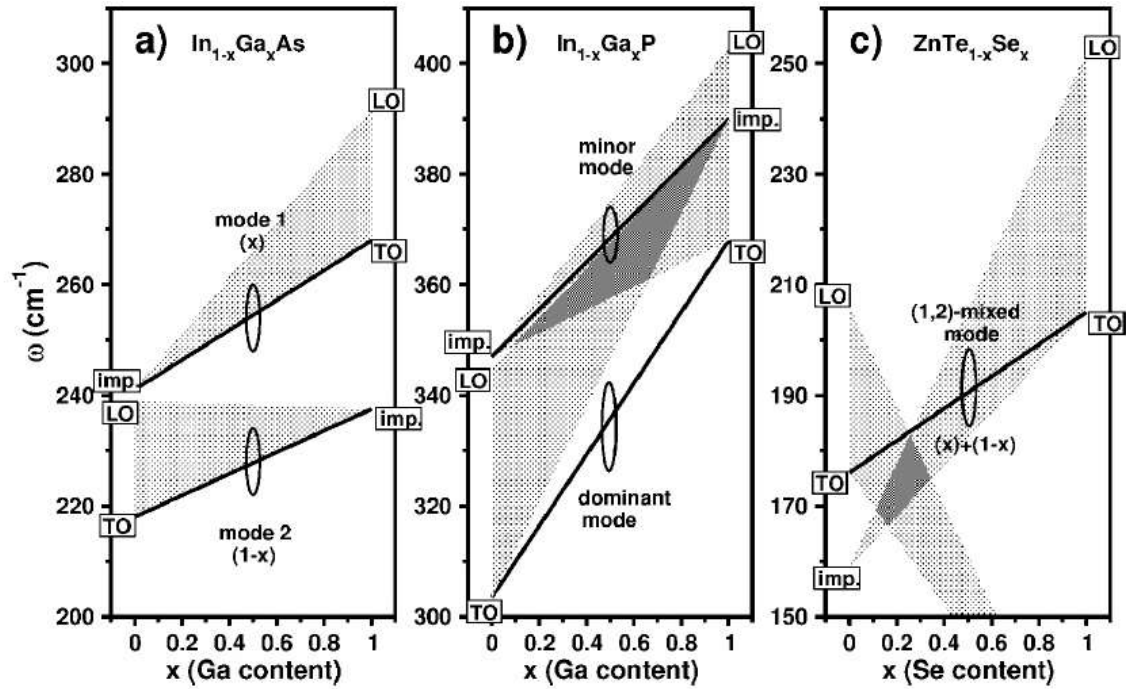


Figure-1-16: Schémas simplifiés des comportements 1-liaison $\rightarrow$ 1-TO de type MREI-ACV (traits épais) pour les alliages représentatifs (a) InGaAs, (b) InGaP et (c) ZnTeSe. L'intensité de chaque mode TO varie selon la fraction de liaison correspondante, indiquée entre crochets (lorsqu'elle est connue). Les positions des modes d'impureté pour InGaAs, InGaP et ZnTeSe sont tirées des références (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.

Critique :

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

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

En fait, une classe de comportement phonon supplémentaire est nécessaire, pour regrouper ces alliages rares, présumés *non aléatoires*, qui présentent plus d'un mode TO par Liaison dans leurs spectres de vibration, et qui, par-là, sortent du cadre du modèle MREI. L'alliage zincblende représentatif de cette classe annexe est $GaAs_{1-x}P_x$. Les deux séries pionnières de spectres de réflectivité IR réalisés avec cet alliage, quasiment en même temps, par VB d'une part (Verleur et Barker, 1966) et par Chen, Shockley et Pearson (CSP) d'autre part (Chen, et al. 1966), montrent deux résonances bien résolues pour la liaison la plus courte,

i.e., $Ga-P$, espacées d'environ 20cm^{-1} . La structure fine observée dans les spectres IR de $GaAs_{1-x}P_x$ par Verleur et Barker (VB), les a poussés à introduire un modèle d'isodéplacement plus sophistiqué que le modèle *MREI*. En fait, pour rendre compte de cette structure fine, VB en viennent à distinguer les constantes de forces d'une même liaison chimique ($Ga-P$ ou $Ga-As$) selon le tétraèdre centré en Ga dans lequel elle est placée. Il y a cinq tétraèdres possibles de ce type dans un cristal zincblende, quatre par liaison chimique, désignés par les chiffres romains I à V dans la **Figure-1-17**, dans le sens du nombre croissant d'atomes P aux sommets.

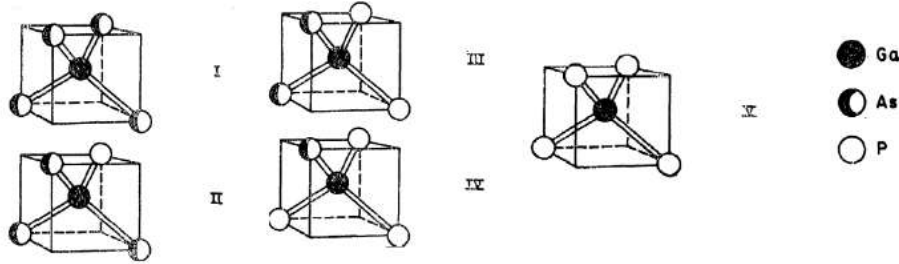


Figure-1-17 (extraite de Verleur, et al. 1966) : Représentation schématique des clusters de base correspondants aux différents arrangements premiers voisins possibles des ions As ou P autour du Ga au centre dans l'alliage zincblende $GaAsP$.

Dans les équations du mouvement par atome, VB poussent le bilan des forces jusqu'au cluster voisin, si bien qu'en plus des forces de rappel $Ga-P$ et $Ga-As$ intra-cluster, sont prises en compte les forces premiers-voisins de même type mais inter-cluster (différentes des premières) et également les forces de rappel second-voisins de type $Ga-Ga$, $As-As$, $P-P$ et $As-P$ (où les atomes de chaque liaison appartiennent à des clusters différents). Un schéma de principe résumant les interactions à prendre en compte, donné par VB, est reproduit en **Figure-1-18**.

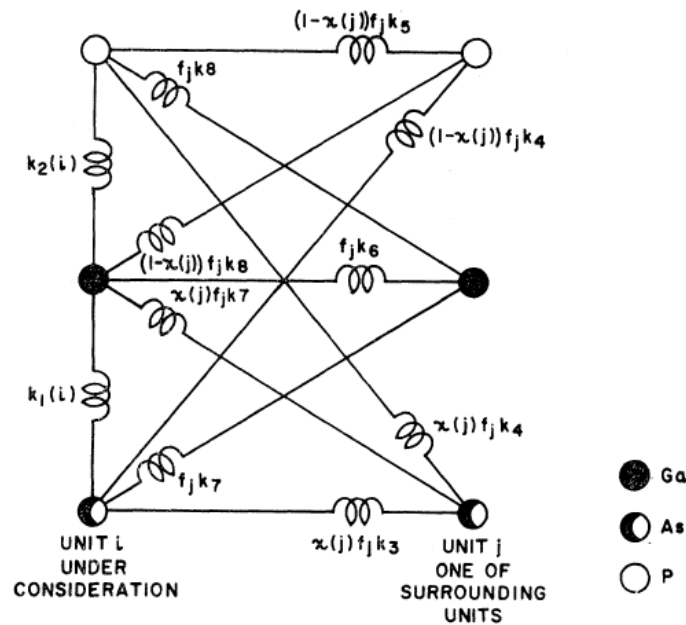


Figure-1-18 (extraite de Verleur, et al. 1966) : Représentation schématique des forces que subissent les ions au sein d'un cluster donné (i) de type Verleur et Barker (cf. texte pour détails). À noter que des forces de rappel existent entre atomes de même type, du moment que ceux-ci appartiennent à des clusters de natures différentes.

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

Ce type d'approche aboutit à cinq équations du mouvement dépendantes de $f_i(x)$ par atome invariant (*Ga*), et à quatre équations de même type pour chacune des espèces de substitution (*As*, *P*), i.e., une par type de cluster accueillant chaque espèce. Ainsi, par exemple, l'équation du mouvement relative à l'invariant (*Ga*) relevant du cluster i ($i=I$ à V) prend la forme générale suivante (en utilisant la notation de VB) :

$$(1.59) \quad \omega^2 M_{Ga} u_{Ga}(i) = F_1 + F_2 + F_3 - [x(i)e_{As} + y(i)e_P]E_l ,$$

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

$$(1.60) \quad F_1 = x(i)k_1(i)[u_{Ga}(i)-u_{As}(i)]+y(i)k_2(i)[u_{Ga}(i)-u_P(i)] .$$

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

$$(1.61) \quad F_3 = \sum_{j=1}^5 f_j [k_7 x(j)[u_{Ga}(i) - u_{As}(j)] + k_8 y(j)[u_{Ga} - u_P(j)] ,$$

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

$$(1.62) \quad F_2 = k_6 \sum_{j=1}^5 f_j [u_{Ga}(i) - u_{Ga}(j)] ,$$

ainsi que le terme colombien 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 $f_i(x)$ dans le cristal, et en second lieu à l'échelle atomique, puisque chaque atome de substitution dans chaque cluster (le cluster considéré, et aussi le cluster 'moyen' adjacent) est un atome virtuel moyen composé de *As* et *P* à proportion de leur représentation dans le cluster. Ceci revient à concevoir que les clusters

d'un type donné sont tous équivalents dans le cristal, plongé dans le même continuum uniforme de type ACV. Un schéma de principe est montré en **Figure-1-15/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 propose un éclatement de chaque branche TO individuelle de type MREI en quatre sous-branches distinctes (cf. traits fins, **Figure-1-15/haut**), *i.e.*, une pour chaque type de cluster, chacune étant définie par ses fréquences limites aux deux extrémités du domaine de composition, correspondant au cluster considéré plongé dans chacun des matériaux parents. Ces 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 Zunger, (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 en fonction de x , les quatre branches TO par liaison devraient être rangées du bas vers le haut dans le sens de la fraction décroissante de la liaison courte dans chaque cluster (cf. flèches verticales **Figure-1-15/haut**). Il faut noter cependant que cet ordre 'idéal' n'est pas strictement respecté pour la partie *Ga-P* du schéma de cluster relatif à *GaAsP* tel qu'il est reproduit de l'article (**Verleur et Barker, 1966**) en **Figure-1-19**. Par ailleurs l'intensité de chaque mode Raman (TO) varie comme la fraction totale de liaisons chimiques relatives à ce mode dans le cristal, *i.e.*, selon x pour A-C et $1-x$ pour A-B, pondérée par, à la fois, la fraction de cluster considéré dans le cristal [$f_i(x)$], et la fraction de la liaison chimique considérée dans ce cluster (*e.g.* $\frac{1}{4}$ pour la liaison *Ga-P* dans le cluster II).

Du fait de l'ACV, et comme pour le modèle MREI, aucune singularité n'est attendue dans le cadre du modèle à clusters pour quelque propriété physique que ça soit (fréquence TO, intensité TO) lorsque la composition d'alliage x varie. Au final, quatre paires de fréquences sont requises par liaison pour se figurer le comportement d'ensemble, *i.e.*, une paire par cluster. La fréquence du mode TO parent étant généralement bien connue, le jeu de paramètres se réduit en fait à 7 paires. Le contenu du comportement TO associé au modèle à clusters est schématiquement représenté en **Figure-1-15**.

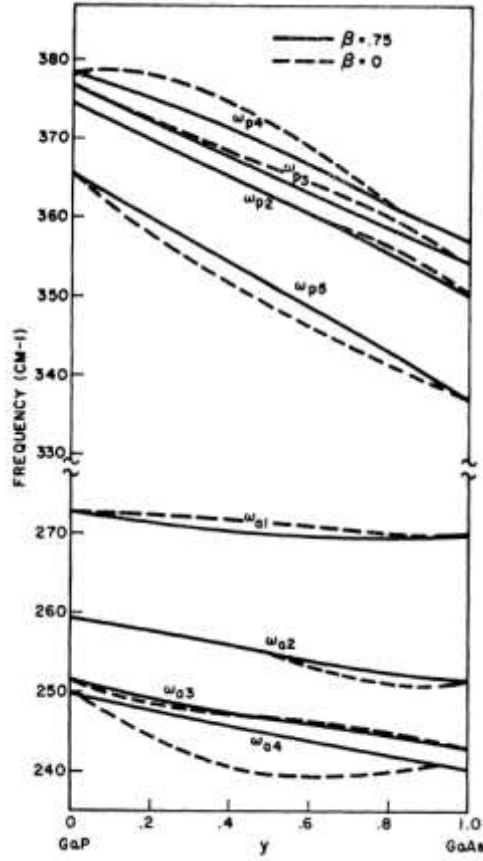


Figure-1-19 (extraite de Verleur et Barker, 1966): Fréquences TO en fonction de la composition d'alliage déduites du modèle à clusters de Verleur et Barker par ajustement des spectres de réflectivité infrarouge qu'ils ont obtenu avec $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ ($\beta=0.75$). Les courbes correspondantes pour l'alliage aléatoire ($\beta=0$) sont indiquées, pour référence. Pour chaque courbe, le premier indice indique 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.

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

$$(1.63) \quad f_1 = x P_{pp} P_{ppp} P_{pppp} ,$$

où P_{pp} , P_{ppp} , P_{pppp} (l'indice p étant relatif au P), sont respectivement les probabilités de trouver un atome P à côté d'un autre P , un troisième P près des deux premiers et un quatrième P pour compléter le cluster, x désignant la probabilité que le site de départ soit occupé par un atome P . Dans l'expression de P_{pp} , VB introduisent un paramètre β selon :

$$(1.64) \quad P_{pp} = x + \beta(1-x) ,$$

où β , compris entre 0 et 1, indique une tendance croissante de P à se ségréger lorsque la fraction de As augmente dans l'alliage. Les valeurs extrêmes de β correspondent à une substitution $\text{As} \leftrightarrow P$ parfaitement aléatoire ($\beta=0$) et à une situation de ségrégation locale

totale des liaisons $Ga-P$ et $Ga-As$ ($\beta=1$). Ainsi défini, β représente un paramètre d'ordre à courte distance. C'est grâce à son introduction que VB réussissent à justifier l'existence de deux pics par liaison dans les spectres de réflectivité IR, alors que théoriquement quatre sont attendus à chaque composition d'alliage dans le cadre de leur modèle. Dès lors l'enjeu pour VB est de trouver la valeur unique de β qui permettra un ajustement satisfaisant des spectres de réflectivité IR sur l'ensemble de la gamme de composition. En effet, c'est à ce prix seulement que β pourra être tenu pour représentatif d'une propriété intrinsèque de l'alliage.

La tendance à la ségrégation du P , matérialisée par (1.64) 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 :

$$(1.65) \quad P_{aa} = (1-x) + \beta'x .$$

Bien évidemment une relation existe entre β et β' que l'on établit en écrivant sous les deux formes possibles la probabilité de trouver un substituant d'un type donné à côté du substituant de l'autre type. Cette probabilité s'écrit indifféremment xP_{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} de $f_1(x)$ en fonction de P_{pp} , qui lui-même a déjà été exprimé en fonction de β . Pour obtenir P_{ppp} , il suffit de considérer une substitution mixte à trois sites, par exemple 2- P et 1- As et d'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 :

$$(1.66) \quad xP_{pp}P_{ppa} = xP_{pa}P_{pap} ,$$

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

$$(1.67) \quad P_{ppp} = 1 - x \left[\frac{1 - P_{pp}}{P_{pp}} \right] .$$

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

$$(1.68) \quad xP_{pp}P_{ppp}P_{pppa} = xP_{pa}P_{pap}P_{papp} ,$$

avec

$$(1.69) \quad P_{pppa} = 1 - P_{pppp} , \quad P_{pap} = P_p = xP_{papp} = P_{pp} ,$$

d'où :

$$(1.70) \quad P_{pppp} = \frac{P_{pp} - x + P_{pp}^2}{P_{pp} - x(1 - P_{pp})} .$$

Finalement, il vient :

$$(1.71) \quad f_1(x, \beta) = x(P_{pp} - x + P_{pp}^2) .$$

De la même manière, on obtient :

$$(1.72) \quad \begin{cases} f_2(x, \beta) = 4x^2 P_{pp}(1 - P_{pp}) , \\ f_3(x, \beta) = 6x^2(1 - P_{pp})^2 , \\ f_4(x, \beta) = 4(1 - x)^2 P_{aa}(1 - P_{aa}) , \\ f_5(x, \beta) = (1 - x)(P_{aa} - 1 + x + (1 - x)P_{aa}^2) , \end{cases}$$

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

$$(1.73) \quad f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 = 1(\text{cluster}) ,$$

$$(1.74) \quad f_1 + 3/4 f_2 + 1/4 f_3 + 1/4 f_4 = 1(P) ,$$

Les fractions de clusters $f_i(x, \beta)$ pour différentes valeurs de β sont représentées en **Figure-1-20**.

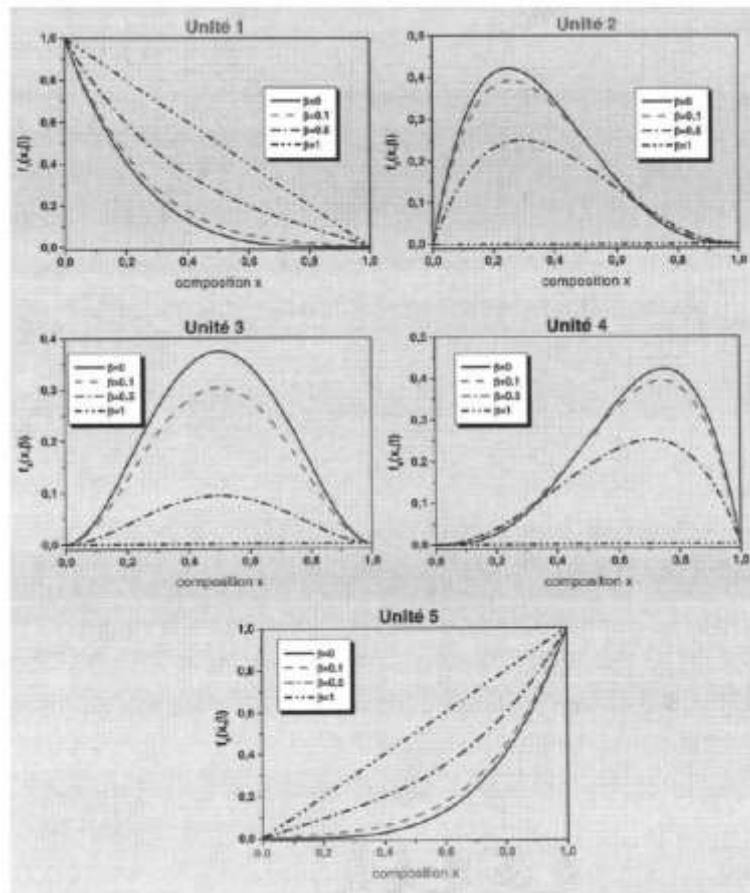


Figure-1-20: Fractions des clusters I à V représentés sur la **Figure-1-17** en fonction de la composition x de l'alliage $AB_{1-x}C_x$ pour des paramètres d'ordre β de 0 ; 0.1 ; 0.5 et 1.

La valeur de β qui conduise au meilleur ajustement des spectres de réflectivité IR de *GaAsP* est très élevée, *i.e.* $\beta = 0,75$. Elle semble indiquer que *GaAsP* est intrinsèquement un système non aléatoire, fortement ségrégué plus précisément. Depuis lors, sur la base du modèle à clusters-ACV, le comportement *1-liaison*→*multimodeTO* dans les spectres de vibration d'un alliage est habituellement tenu comme anormal, le signe d'une substitution non-aléatoire très prononcée.

Critique :

Dans les faits, le modèle à clusters s'avère problématique à plus d'un titre. En dehors du fait qu'il fasse – comme le modèle MREI d'ailleurs – l'impasse sur les singularités universelles relatives aux longueurs de liaisons moyennes au passage de leurs seuils de percolation, 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 alliage parfaitement aléatoire dans la littérature, conformément à ce que laisse espérer son statut d'alliage 'idéal'.

III.3 Modèle de percolation (Pagès et al. 2002-2012)

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

(Zn,Be) le contraste naturel des constantes de forces, reposant sur le contraste des longueurs de liaison (déjà considérable, *i.e.* de l'ordre de 9 %), est encore exacerbé par le fait que les liaisons à base de Be possèdent un caractère covalent marqué, de type III-V, qui les éloigne de leur famille naturelle de rattachement, celle des II-VI, tenus pour être fortement ioniques. Les chalcogénures de (Zn,Be) présentent donc un contraste de constante de force exceptionnellement élevé, au double titre de la différence de longueur des liaisons et de leur différence d'ionicté. Cela les prédispose naturellement à être des systèmes modèles pour l'étude de la nature du comportement vibrationnel des alliages en général. On peut s'attendre en effet à ce que dans ces systèmes les comportements vibrationnels soient exacerbés. En outre les gammes de vibration des liaisons courte/rigide à base de Be ($\sim 400\text{cm}^{-1}$) et longue/molle à base de Zn ($\sim 200\text{cm}^{-1}$) sont bien distinctes, ce qui permet une analyse fine des effets. Précisément les spectres Raman des chalcogénures de (Zn,Be) ont montré un comportement de la liaison courte, à base de Be, à deux modes TO (cf. **Figure-1-14**). Un tel comportement est apparu tout d'abord très déconcertant, en cela qu'il ne pouvait être expliqué ni dans le cadre du modèle MREI (où un seul mode TO est attendu pour la liaison) ni dans celui du modèle à clusters (où chaque liaison devrait présenter quatre modes TO distincts dans le cas d'une substitution aléatoire). Il a donc fallu élaborer un modèle spécifique, appelé modèle de percolation. Ce modèle s'est attaché à expliquer les attributs majeurs du comportement TO Raman, concernant les lois de variation de l'intensité (monotone pour chaque mode, proportionnelle à la fraction de l'oscillateur concerné – voir détail plus loin) et de la fréquence des modes (présence d'une singularité remarquable à l'un ou l'autre des seuils de percolation des deux liaisons – voir plus loin) en fonction de la composition de l'alliage. Nous verrons que ces lois de variation diffèrent de celles prédites par les modèles MREI et à clusters. En fait, l'équipe propose un véritable changement de paradigme pour la discussion des spectres Raman TO des alliages, de l'ACV (modèles MREI et à clusters, opérant aux échelles macroscopique et microscopique, respectivement) au concept de percolation (modèle de percolation, opérant à l'échelle intermédiaire du mésoscopique), totalement inédit dans ce registre.

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

Le caractère local de la constante de force des liaisons est ignoré dans la description MREI (échelle macroscopique), le seul caractère pris en compte est le caractère collectif des phonons. Dans le modèle à clusters de VB (échelle microscopique), le caractère local est bien pris en compte à travers une approche de type moléculaire. Nous avons déjà dit que l'application sur le plan pratique, conduit à une aberration (les alliages étudiées sont identifiés comme fortement ségrégés localement, alors qu'ils apparaissent parfaitement aléatoires lorsque ils sont étudiés par des techniques non vibrationnelles). Par ailleurs, nous avons signalé que le modèle à clusters ne paraît pas satisfaisant sur le plan conceptuel. Qu'en est-il de la dualité 'collectif/local' des phonons dans le cadre de modèle de percolation ?

III. 3. a *Présentation du modèle*

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

-Intensité des modes TO :

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

Cette loi de variation permet d'identifier la nature des oscillateurs élémentaires associés à chacune des deux sous-branches TO. Par souci de cohérence avec notre approche phénoménologique à $q \sim 0$, il nous faut définir les oscillateurs en question à une dimension dans le cadre de l'ACL et non pas à trois dimensions comme dans le modèle à clusters. En fait le jeu d'intensité au sein de la double-branche TO de la liaison *Be-Se* indique que les spectres Raman de l'alliage modèle $Zn_{1-x}Be_xSe$ distinguent entre les deux environnements premiers-voisins de type ACL de la liaison *Be-Se*. Les deux oscillateurs élémentaires en question sont schématiquement représentés en face des sous-branches correspondantes dans le schéma de principe reporté en **Figure-1-21 haut** (*cf.* côté droit de la figure). Par exemple, la probabilité qu'une liaison *Be-Se* (représentée à hauteur de la fraction x dans l'alliage) possède un environnement premiers-voisins ACL de type *Be-Se* (*Zn-Se*) est x (*resp.* $1-x$) dans le cas d'une substitution aléatoire, si bien que l'intensité du mode TO associé varie selon x^2 [*resp.* $x \cdot (1-x)$].

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

Une fois les oscillateurs élémentaires identifiés, la loi de variation de leur fréquence en fonction de la composition d'alliage est discutée en les imaginant plongés dans un environnement moyen, qu'il faut définir au vu des résultats expérimentaux. Dans le cas des modèles MREI et à Clusters, les oscillateurs élémentaires sont tenus pour être plongés dans le même continuum uniforme de type ACV, comme nous l'avons déjà dit. Cet environnement produit par construction une variation monotone de la fréquence TO en fonction de la composition d'alliage, sans aucune singularité (*cf.* schéma de principe MREI/Clusters en **Figure-1-15**). Il se trouve que ce n'est pas le comportement observé pour la liaison *Be-Se*, ce qui invite à revoir la nature de l'environnement moyen des oscillateurs élémentaires.

Les données recueillies par diffusion Raman avec l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, et aussi avec l'alliage $Zn_{1-x}Be_xTe$ à comportement Raman identique, sont abondantes surtout dans la gamme d'incorporation en *Be* de faible à modérée. Les données deviennent plus rares, faute

d'échantillons, dès que l'on dépasse les environs de 70% d'incorporation en Be. Aussi notre information en fréquence est-elle limitée – mais alors très précise – à cette gamme de composition. Alors que la fréquence TO relative à la branche $Be-Se$ haute fréquence varie quasi régulièrement en fonction de la composition d'alliage, il s'avère que la branche TO basse fréquence montre une singularité marquée au seuil de percolation de la liaison $Be-Se$ [$x_c = 0.19$, (Stauffer et Aharong, 1998)]. Rappelons qu'à cette composition critique, les liaisons $Be-Se$, minoritaires dans l'alliage, se connectent pour la première fois en un amas arborescent pseudo-infini. Il s'agit d'un effet purement statistique.

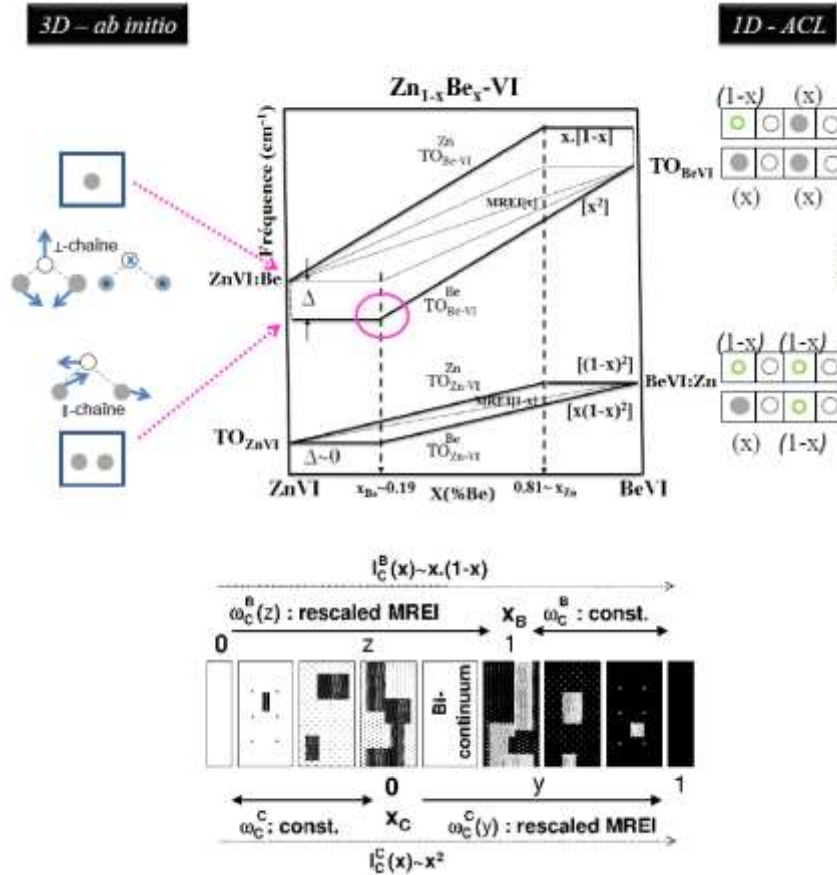


Figure-1-21 : Haut : Représentation schématique du contenu du modèle de percolation pour l'alliage aléatoire modèle (Zn,Be)-IV. Les oscillateurs élémentaires de type ACL sont schématiquement représentés à côté des sous-branches correspondantes (à droite). La probabilité qu'une liaison Be-Se (représentée à hauteur x dans l'alliage) possède un environnement premiers-voisins ACL de type Be-Se (Zn-Se) est x (resp. $1-x$) dans le cas d'une substitution aléatoire. Le protocole *ab initio* mis en œuvre pour avoir accès aux paramètres d'entrée du modèle de percolation (fréquence du mode d'impureté + splitting Δ du doublet de percolation dans les limites diluées) est schématiquement illustré sur le côté gauche (pour plus de détail se rapporter au texte). Le motif de percolation prototype dans un alliage zincblende correspond à une paire de liaison d'impuretés connectées. Le doublet de percolation fait la distinction entre le mode d'étirement de chaque liaison d'impureté le long de la paire, et toutes les variantes du mode de torsion des liaisons d'impureté par rapport à la paire, regroupées à plus haute fréquence. Bas : Le modèle de percolation sous-tend une représentation composite de l'alliage en terme de 2 régions, de type C (sombre) et B (claire). L'échelle de gris renseigne de façon qualitative sur la loi de variation de la composition locale de chaque région en fonction de la composition de l'alliage général $AB_{1-x}C_x$. En particulier en dessous de son seuil de percolation, chaque région (minoritaire) est représentée par un gris stable (régime pseudo-fractal), correspondant à une fréquence TO stable. Au-delà de son seuil de percolation, la région adopte un régime normal où la composition locale devient lentement dépendante de la composition d'alliage (échelle de gris variable). En fait, chaque continuum se voit décrit comme un sous-alliage mésoscopique au sein de l'alliage macroscopique avec une composition locale renormalisée (y, z) de type MREI entre le parent et le fractal pur correspondant au seuil de percolation (cf. traits pointillés).

Plus précisément, comme il est montré pour la liaison *Be-Se* au sein de *ZnBeSe* dans la **Figure-1-22.a**, tirée de la référence (Pagès, et al. 2004), la fréquence TO de la branche basse apparaît stable en-deçà de x_c , et devient brusquement dépendante de la composition d'alliage au-delà de x_c , et ce jusqu'à la fréquence limite du parent (*BeSe* pur). La même singularité est observée dans la **Figure-1-22.b**, tirée de la référence (Pagès, et al. 2006), pour la liaison *Be-Te* dans l'alliage *Zn_{1-x}Be_xTe*.

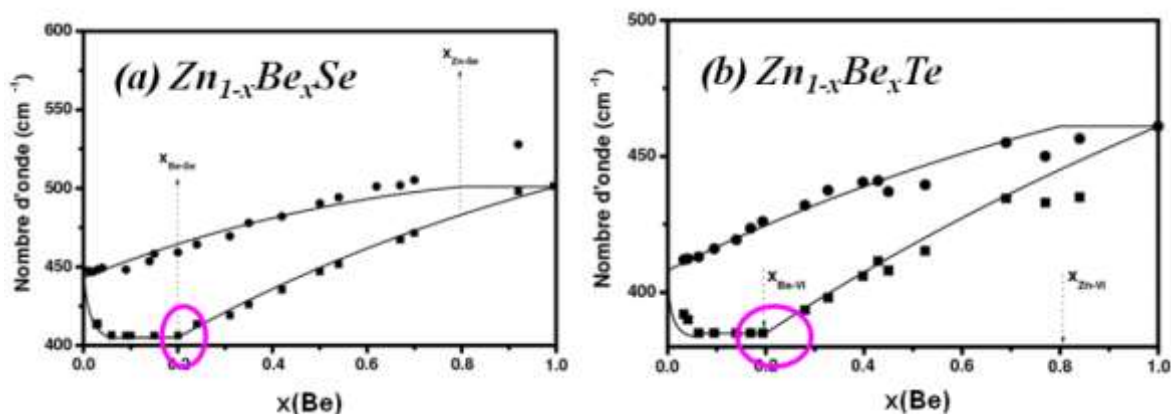


Figure-1-22 : (a) (extraite de Pagès, et al. 2004) Fréquences du doublet TO de la liaison *Be-Se* de l'alliage *Zn_{1-x}Be_xSe* en fonction de la composition d'alliage x . La fréquence TO de la branche basse apparaît stable en-deçà de x_c , et devient brusquement dépendante de la composition d'alliage au-delà de x_c , et ce jusqu'à la fréquence limite du parent (*BeSe* pur). (b) (extraite de Pagès, et al. 2006) Fréquences du doublet TO de la liaison *Be-Te* de l'alliage *Zn_{1-x}Be_xTe* en fonction de la composition d'alliage x . La singularité à x_c est encore observée.

L'observation d'une singularité au niveau de la branche basse n'est pas compatible avec un environnement moyen de type ACV pour l'oscillateur ACL élémentaire concerné. Aussi, rappelons que la singularité est sélective, *i.e.* elle n'affecte que la branche basse et non pas la branche haute. Cette double constatation invite à une définition de l'environnement moyen de chacun des deux oscillateurs *Be-Se*, qui implique naturellement la singularité à x_c pour la branche basse, sans pour autant l'impliquer pour la branche haute.

Cette double contrainte est prise en compte en introduisant deux types d'environnements moyens distincts dans l'alliage, où vibrent chacun des deux oscillateurs premiers-voisins (ACL) élémentaires *Be-Se*. Pour être cohérent avec la définition des oscillateurs élémentaires associés à chaque sous-branche (*cf.* aspect intensité ci-dessus), il convient de décrire l'alliage comme un composite formé des deux sous-régions de type *ZnSe* et *BeSe*, où les liaisons *Zn-Se* et *Be-Se* seraient davantage *auto-connectées*, respectivement, du simple fait de la statistique de la substitution aléatoire $Zn \leftrightarrow Be$. Les deux types de liaisons coexistent dans chacune des régions de type *ZnSe* (branche haute) et *BeSe* (branche basse), chaque région apportant un mode TO par liaison (1-liaison $\rightarrow$ 2-TO). Finalement l'alliage macroscopique se voit décrit en terme d'un composite formé de deux sous-régions mésoscopiques, et non plus en terme d'un continuum uniforme de type ACV comme dans le cas des modèles MREI et à clusters. La région de type *Be-Se*, sous-tendue par l'auto-connexion des liaisons *Be-Se*, subit une transition topologique majeure au seuil x_c de percolation de la liaison *Be-Se*, celles-ci passent d'une organisation spatiale de type dispersion ($x < x_c$) à une organisation spatiale de type continuum arborescent ($x > x_c$). Cette transition est compatible en principe avec la présence d'une singularité à x_c pour la branche basse

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

- **Dynamique de réseau vs. relaxation de réseau :**

Le modèle de percolation envisage un comportement vibrationnel à deux modes par liaison. En se basant sur la règle intuitive selon laquelle la constante de force purement mécanique d'une liaison chimique diminue lorsque la liaison est étirée, et vice versa, on peut s'attendre à ce que le comportement bimodal par liaison observé au niveau de la dynamique de réseau reflète un comportement de même nature au niveau de la relaxation de réseau, c'est-à-dire de type 1-liaison → 2-longueurs. Si l'on s'en tient aux mesures EXAFS reporté dans la **Figure-1-13/haut**, une seule longueur de liaison est observée pour la liaison *Be-Se* à une composition d'alliage donnée. Un calcul *ab initio* (Postnikov, *et al.* 2005) permet de savoir si le comportement EXAFS observé, de type 1-liaison → 1-longueur, est intrinsèque ou simplement dû à la résolution d'un spectre EXAFS qui ne permet pas de résoudre le doublet attendu. Le calcul *ab initio* en question a été mené sur une supercellule à 64 atomes comprenant quatre atomes de *Be* arrangés de manière à construire une chaîne continue de liaisons *Be-Se* traversant la cellule de part et part, naturellement associés aux atomes de *Be* vibrant dans leur propre environnement, plus deux atomes de *Be* isolés, représentatifs des atomes de *Be* vibrant dans l'environnement riche de l'autre espèce, de type *ZnSe* donc. Comme l'on pouvait s'y attendre, la distribution de longueur des liaisons *Be-Se*, montrée dans la **Figure-1-23**, est bimodale, les liaisons de la chaîne continue ...*Be-Se-Be-Se*... (tracé pointillé) étant plus longues que les liaisons *Be-Se* isolées (tracé épais) ou perpendiculaires à la chaîne (tracé fin), et de ce fait vibrant à plus haute fréquence.

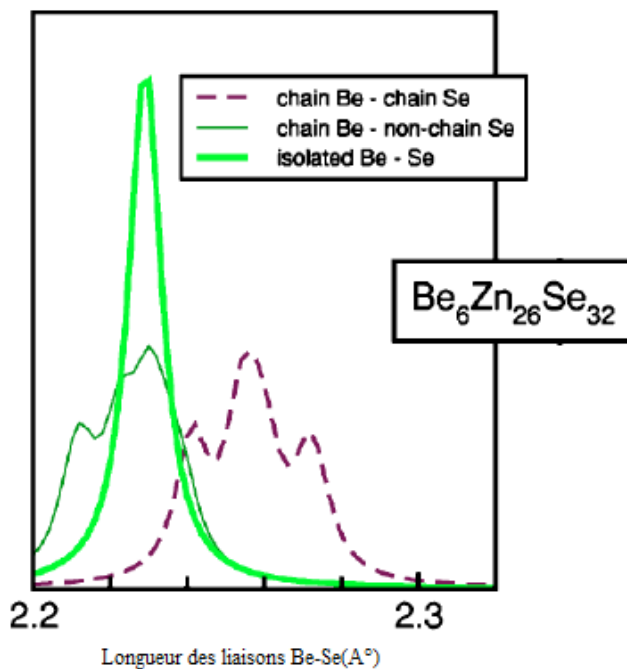


Figure-1-23: Distribution de la longueur de liaison *Be-Se* dans la supercellule $\text{Be}_6\text{Zn}_{26}\text{Se}_{32}$, faisant coexister liaisons *Be-Se* connectées (existence d'une chaîne *Be-Se* pseudo-infinie qui traverse la supercellule de part en part) et liaisons *Be-Se* isolées. Les longueurs de liaisons *Be-Se* relatives à *Be* dans la chaîne et *Se* dans la chaîne, à *Be* hors de la chaîne et à *Se* hors de la chaîne, sont représentées par la courbe en pointillés, par la courbe fine et par la courbe épaisse, respectivement.

La différence de longueur de liaison est faible, de l'ordre de 2%, probablement la raison pour laquelle elle n'a pas pu être détectée expérimentalement dans les expériences d'EXAFS. Au contraire, le doublet phonon est quant à lui bien résolu, avec un écartement typique de 10 à 50 cm^{-1} , qu'il faut ramener à la résolution standard en Raman/infrarouge de l'ordre de 0.5 cm^{-1} . Sur la base de cette simple comparaison, on peut retenir que les spectroscopies vibrationnelles permettent d'accéder à un supplément d'information quant à la nature de la relaxation locale dans un alliage par rapport aux mesures directes par EXAFS, par ailleurs plus compliquées à réaliser (les mesures sont réalisées sur synchrotron) et à traiter.

III.3.b Nature de la singularité en fréquence TO au seuil de percolation

Dans ce qui suit, on discute la nature de la singularité observée pour la fréquence TO du mode minoritaire au seuil de percolation. La fréquence TO renseigne sur la nature de l'environnement de l'oscillateur. La singularité en fréquence TO associée à la branche *Be-Se* basse 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 de type *BeSe* est un fractal pur

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

Il émerge de ce qui précède qu'au seuil de percolation x_c l'environnement local des liaisons *Be-Se* est parfaitement stable à toutes les échelles au sein de la région de type *Be-Se*. De ce point de vue la situation est analogue à celle rencontrée dans un cristal pur de *BeSe*, si bien que l'on pourra considérer l'amas de percolation à $x = x_c$ de type *Be-Se* comme un pseudo binaire pour les liaisons qu'il accueille (les liaisons *Be-Se* connectées aussi bien que les liaisons *Zn-Se* isolées). Cette représentation des choses aura son utilité plus loin pour la mise en œuvre du modèle de percolation (voir le cas $x > x_c$).

À noter que le caractère fractal joue sur deux registres. En effet la loi $\rho \sim L^D$ s'applique

à n'importe quelle valeur de L (autosimilarité à toutes les échelles) pour un site de référence arbitraire, 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 x varie de part et d'autre de x_c .

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

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

Cependant, il faut nuancer, *i.e.* les choses ne sont pas aussi idéalement simples. Si l'on s'intéresse aux amas de grandes tailles à une composition x donnée qui fournissent la contribution la plus importante au signal Raman TO de la région de type Be-Se – un caractère pseudo-fractal est effectivement maintenu immédiatement au-dessous de x_c . En effet la correspondance suscitée entre densité ρ et taille de boîte L reste valable, à cette réserve 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 $dim = 3$, D passe de 2.53 à $x = x_c$ à 2 immédiatement en-dessous de x_c . En soi cela ne serait pas gênant si D gardait ensuite la même valeur à toutes les valeurs de x jusqu'à la limite diluée. En fait ce n'est pas exactement le cas – ce qui justifie la terminologie ci-dessus de régime pseudo-fractal, et il s'avère qu'il faut introduire une correction au comportement fractal 'idéal' d'autant plus grande que la taille de l'amas est faible (autrement dit lorsque x diminue si l'on considère la taille moyenne des amas). On écrira $\rho \sim L^D (1 + ar^{-\Omega} + \dots)$ 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 r – 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, il faut venir à cette idée que les variations de structure interne des amas de plus grandes tailles ceux qui apportent la contribution dominante au signal Raman ne sont pas assez importantes lorsque x varie pour entraîner une variation significative de la fréquence moyenne des modes TO issus de ces amas.

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

Un autre résultat de la théorie de la percolation de site (Stauffer, 1985) est qu'au passage du seuil de percolation, le caractère fractal est perdu, *i.e.*, la structure interne de l'amas de percolation devient lentement dépendant de la composition de l'alliage. En 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 d'alliage au-delà de x_c . Cependant, il faut garder à l'esprit que la fréquence du mode TO renseigne sur la constante de force de la liaison chimique dans sa relation de dépendance à l'environnement local (au sein de la 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 (1998), montrent que c'est bien ainsi que les choses se passent.

Pour illustrer le propos nous reportons dans la **Figure-1-24** 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-1-24** sont présentées les courbes relatives à deux taux d'incorporations situés immédiatement au-delà du seuil de percolation à ~2% et ~3%. Deux régimes peuvent être distingués de part et d'autre d'une taille de 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 Ahrong (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-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-1-24**). Il faut comprendre qu'au-delà des 10-20 premiers voisins en moyenne pour les compositions envisagées, la structure interne de l'amas original de percolation ($x = x_c$) est affectée.

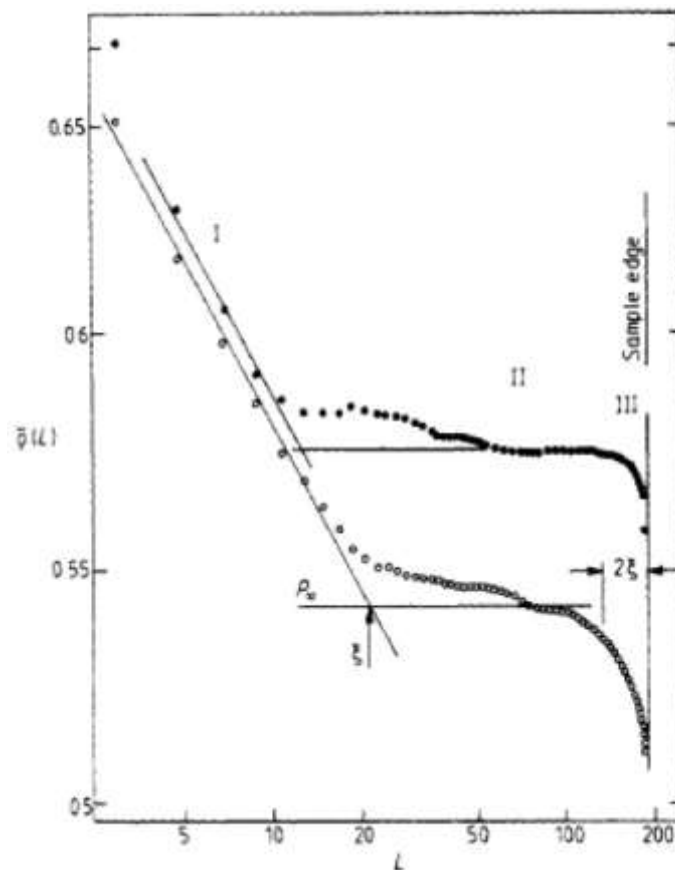


Figure-1-24 Simulation sur un réseau 2D carré de la densité de site à l'intérieur d'un carré imaginaire d'arête L variable, menée par **Kapitulnik, et al. (1983)**. Les tracés sont relatifs à deux taux d'incorporations situés immédiatement au-delà du seuil de percolation, i.e. à ~2% (courbe basse) et à ~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).

Le point clé est que la taille critique ξ est fortement dépendante du taux d'incorporation, et diminue rapidement lorsque l'on s'éloigne du seuil de percolation par valeurs positives. En extrapolant la tendance, à titre purement indicatif, le comportement

fractal pour le système considéré ne survivrait plus qu'au niveau des premiers voisins, en moyenne, pour un taux d'incorporation inférieur à 4% au-delà de x_c . Autant dire qu'en pratique la structure interne de l'amas infini devient dépendante de la composition d'alliage à l'échelle des premiers voisins dès le passage du seuil de percolation x_c . 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 x au passage de x_c .

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

Venons-en à la description quantitative du régime 'normal'. Nous avons déjà dit que l'amas de percolation ($x = x_c$) est à caractère fractal pur, et de ce fait possède les mêmes caractéristiques d'invariance d'environnement site-à-site qu'un matériau pur (parent). Aussi, nous avons dit que, pour notre usage, il pourra être vu comme un pseudo matériau parent, *i.e.* un pseudo-binaire. Nous savons par ailleurs que la structure interne de l'amas infini dépend localement (à l'échelle de la boîte de dimension L_0) de la composition d'alliage dès que l'on passe le seuil de percolation et ce, jusqu'au matériau parent. On est bien là dans l'esprit d'une modélisation de type MREI-ACV. Aussi, nous proposons d'appliquer directement ce formalisme MREI-ACV mais restreint à la gamme de composition correspondant à l'existence du continuum (régime normal). Pour ce faire nous introduisons une composition artificielle du continuum, renormalisée de façon linéaire par rapport à la composition d'alliage vraie, qui varie entre 0 et 1 de l'amas de percolation ($x = x_c$) au matériau pur ($x = 1$). Nous introduisons pour chaque continuum (régime 'normal') une terminologie de description MREI-renormalisée. Ainsi l'amas infini de type *BeSe* est décrit comme un sous-alliage à l'échelle mésoscopique au sein de l'alliage macroscopique lui-même, et traité dans le cadre d'une approche simple de type ACV [La même approche est bien évidemment envisagée pour l'amas infini de type *ZnSe* (entre $x=0$ et 0,81 alors), par symétrie].

III.3.d Schéma de percolation

Le schéma générique de percolation pour l'alliage modèle $Zn_{1-x}Be_xSe$ est représenté en **Figure-1-21/haut**. Dans ce schéma les comportements MREI-renormalisés, de type quadratique, se trouvent réduits à de simples droites, par souci de simplicité.

La vision de l'alliage qui sous-tend ce comportement est reportée en **Figure-1-21/bas** où sont spécifiées les lois de variation de la fréquence et de l'intensité des modes TO individuels en fonction de la composition d'alliage x , en rapport avec la topologie des deux régions hôtes (de type *BeSe* et *ZnSe*). On pourra juger de la différence avec les descriptions d'alliages traditionnelles véhiculées par les modèles phénoménologiques précédents dits MREI et à clusters (**cf. Figure-1-15**), tant au niveau de la nature des oscillateurs élémentaires retenus (de type premiers voisins selon l'ACL), qu'au niveau de la description de leur milieu hôte (un simple continuum uniforme macroscopique de type ACV pour les modèles MREI et

à clusters *versus* un composite de deux sous-alliages mésoscopiques, de type ACV dans le régime ‘normal’, pour le modèle de percolation). Les ingrédients essentiels sont les suivants :

- a- Chacune des deux liaisons (*Zn-Se* et *Be-Se*) est présente dans chacune des deux sous-régions (*BeSe* et *ZnSe*), si bien que le comportement 1-liaison $\rightarrow$ 2-TO vaut pour les deux liaisons en principe. Dans les faits pourtant, le doublet de percolation s’avère difficilement observable pour la liaison *Zn-Se* dans les conditions normales de température et de pression. Notre vision des choses est que l’atome de *Be* étant bien plus petit que celui de *Zn*, la contrainte locale de tension dans l’alliage, due à la différence de longueurs de liaisons entre *Zn-Se* et *Be-Se*, est principalement résolue (essentiellement par le *Se*) en jouant sur la distorsion de la liaison *Be-Se*, et ce, au sein de chacune des deux sous-régions (de type *Be-Se* et *Zn-Se*). Au final la différence de distorsion de liaisons entre les régions *BeSe* et *ZnSe* est donc plus grande pour la liaison *Be-Se* que pour la liaison *Zn-Se*, ce qui correspond à un doublet de percolation mieux résolu pour *Be-Se* que pour *Zn-Se*. C’est certainement aussi pour cette raison que dans les calculs *ab initio* réalisés par **Bellaiche, et al. (1996)**, la singularité de longueur moyenne de liaison au seuil de percolation est bien plus prononcée pour la liaison courte que pour la liaison longue.
- b- La représentation de l’alliage en deux sous-régions est symétrique de part et d’autre de la stœchiométrie, si bien que les deux sous-branches *TO* relatives à une même liaison sont symétriques, en principe. En outre, notre schéma de percolation étant basé sur la notion de percolation des régions, chaque sous-branche doit présenter une singularité (de même nature que celle discutée ci-avant pour la branche basse de *Be-Se*) au passage du seuil de percolation de la région dont elle relève (qui coïncide en fait avec le seuil de percolation de la liaison associée), *i.e.* à $x_c = 0,19$ pour la sous-branche relevant de la région *BeSe* et à $x_c = 0,81$ pour celle relevant de la région *ZnSe*.
- c-

III.3.e Paramètres d’entrée : Approche *ab-initio*

En résumé, le modèle de percolation peut être vu comme une sophistication à l’échelle mésoscopique du modèle traditionnel MREI, qui opère, lui, à l’échelle macroscopique. Deux paramètres d’entrée sont nécessaires par liaison (en plus des fréquences TO et LO et de la constante diélectrique à l’infini des matériaux parents, qui sont généralement bien connus) pour fixer l’ensemble du comportement de percolation, *i.e.* la fréquence ω_{imp} du mode d’impureté, comme pour le modèle MREI, plus l’écart de fréquence Δ dans les limites diluées entre les deux branches du doublet de percolation. Pour déterminer les paramètres d’entrée de notre modèle de percolation indépendamment des mesures vibrationnelles elles-mêmes, nous avons mis au point un protocole *ab initio* simple.

Les calculs premiers principes ont été menés en utilisant le code Siesta (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of atoms (<http://www.icmab.es/siesta/>), <http://departments.icmab.es/leem/siesta/>) développé par une équipe espagnole. La méthode de calcul correspondante ainsi que les aspects techniques du calcul lui-même sont décrits par

Soler, et al. (2002), Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*density functional theory* - DFT) (**Kohen, 1999**) L'approximation utilisée pour l'échange-corrélation est celle de la densité locale (*local density approximation* - LDA). Cette méthode utilise des pseudopotentiels à norme conservée (norm-conserving pseudopotentials) et des fonctions de base correspondant à des fonctions numériques centrées sur les atomes et strictement localisées. Le choix des pseudopotentiels et des fonctions de base constitue un aspect sensible du calcul par la méthode SIESTA. Nous avons utilisé les fonctions de base de type "double-zeta avec orbitales de polarisation" (**Junquera, et al. 2001**).

En ce qui nous concerne les calculs sont réalisés sur des supercellules de dimension 64 atomes (cubique simple, $2 \times 2 \times 2$) correspondant à la structure zincblende, avec quelques impuretés seulement, placées en substitution. Pour les motifs d'impureté simples que nous considérons, les supercellules à 64 atomes produisent un comportement proche – en fait indiscernable – de la limite asymptotique correspondant aux motifs en question isolés au sein du solide infini. Le calcul des phonons est précédé d'une relaxation complète du réseau (paramètre de réseau + coordonnées internes des atomes). Le cas échéant, une telle relaxation a été faite sous pression, l'imposition d'une pression extérieure "cible" (target pressure) étant réalisée dans le cadre du formalisme de Parrinello-Rahman (**Parrinello, et al. 1981**), incorporé dans le code Siesta. Après relaxation, le calcul de phonons a été mené suivant l'approche dite des "phonons gélés", ou des déplacements finis: chaque atome a été déplacé de sa position d'équilibre par petits décalages, positifs et négatifs, le long des trois degrés de liberté cartésiens, et les forces induites sur tous les atomes de la supermaille ont été enregistrées. Le recensement des forces en fonction des décalages permet de construire la matrice dynamique (de taille $3 \times 64 = 192$ dans notre cas), dont la diagonalisation produit le même nombre de valeurs propres (fréquences carrées) et vecteurs propres. Ces derniers contiennent toute la richesse de l'information concernant les détails de la dynamique de réseau. Ils sont ensuite analysés comme récemment décrit (**Postnikov, et al. 2013**).

Plus précisément, le calcul des phonons par le code SIESTA porte sur la projection de la densité d'état des modes transverse optique au centre de la zone de Brillouin, assimilable à un spectre Raman de symétrie TO, en première approximation. Ajoutons que dans sa version, le code SIESTA n'est pas en mesure de gérer les champs électriques macroscopiques associés à des modes de vibration polaires à proximité du centre de la zone de Brillouin Γ , si bien qu'il ne peut être utilisé ni pour accéder aux modes Raman de symétrie LO, ni pour modéliser les modes phonon-polaritons au tout voisinage de Γ . Ces généralités posées, nous pouvons revenir au protocole *ab initio* (**Pagès et al. 2008**) qui nous occupe pour la mise en œuvre du modèle de percolation dans le cas d'un alliage de structure zincblende.

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

Pour accéder à ω_{imp} , nous utilisons une supercellule contenant une seule impureté ($\sim 3\%$ imp.). Dans notre modèle de percolation, cela correspond à la configuration ultime se rapportant à une impureté vibrant dans la région hôte riche de l'autre espèce de substitution. L'oscillateur élémentaire premiers-voisins de type ACL est bien alors de type mixte 'impureté + hôte' (cf. branche Be-Se haute dans le schéma de percolation relatif à ZnBeSe, **Figure-1-21**). La liaison impliquant l'impureté est allongée (raccourcie) si la matrice correspond à une

longueur de liaison plus longue (courte), avec décroissance (accroissement) concomitante de la fréquence TO – se rapporter à la règle simple selon laquelle la constante de force varie en sens inverse de la longueur de liaison (caractère anharmonique de la liaison chimique), si l'on s'en tient à l'effet de contrainte, en première approximation. Le point clé est que la compression/tension que subit localement la liaison impliquant l'impureté est hydrostatique (cela tient à la symétrie cubique). Dans ces conditions, ω_{imp} peut être déduite de la longueur de liaison de l'impureté via le paramètre de Grüneisen (γ_T) du mode TO (qui relie la variation de la fréquence TO dans le cristal pur sous pression hydrostatique au changement de volume associé, mesurable par diffraction des rayons X) en utilisant la relation bien connue :

$$(1.75) \quad \frac{\Delta\omega_T^2}{\omega_T^2} = -6\gamma_T \frac{\Delta l}{l},$$

dans laquelle les dénominateurs se rapportent au cristal pur (associé à l'impureté), et les numérateurs désignent les différences de fréquence TO et de longueur de liaisons entre l'impureté et le cristal pur correspondant. L'idéal pour pouvoir mettre en œuvre cette relation est de disposer de la longueur de liaison de l'impureté extrapolée dans la limite diluée à partir des longueurs de liaison mesurées pour différentes compositions d'alliage couvrant toute la gamme sur grands instruments par EXAFS (cf. la **Section II.1.b**). En effet c'est à cette condition que la limite diluée est bien représentative du comportement réel de l'alliage. Cependant les données EXAFS ne sont pas disponibles pour tous les alliages, loin de là, et à défaut de mesures EXAFS nous nous tournerons vers le calcul *ab initio*.

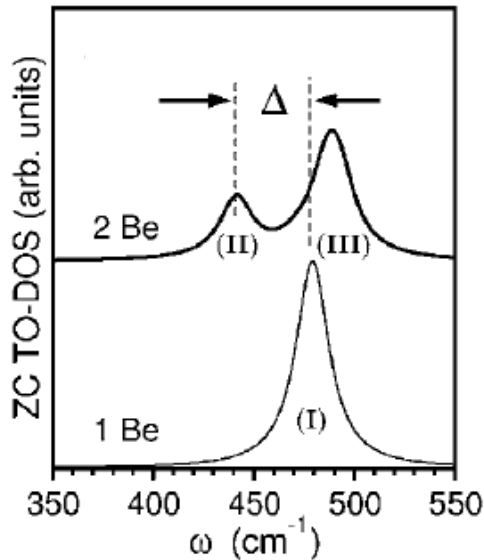


Figure-1-25 :Extraite de (Pagès, et al. 2008) Densités d'états des phonons projetés à Γ ($q=0$) relatifs à un atome de Be isolé (1Be) et à une paire de liaisons Be-Se connectées (2Be) plongé(e)s dans une supercellule de type ZnBe (à 64 atomes). Le splitting de percolation Δ relatif à la liaison Be-Se est schématiquement indiqué.

Pour accéder au paramètre Δ nous utilisons une supercellule contenant deux impuretés premières voisines. Ce motif d'impureté (deux liaisons impuretés connectées en une mini-chaîne) se rapporte à la situation ultime correspondant à l'impureté vibrant dans son propre environnement. Contrairement à l'impureté isolée, qui du fait de la symétrie possède un mode de vibration unique triplement dégénéré, la symétrie de la paire d'impuretés est faible et plusieurs modes de vibrations distincts sont attendus. Dès lors le problème se pose de savoir lequel de ces modes doit être sélectionné en principe pour notre usage? Rappelons que le modèle de percolation opère dans le cadre de l'ACL, et à ce titre ne considère que les modes (TO) associés à des constantes de force en étirement le long d'oscillateurs élémentaires quasi

linéaires (de type ACL). Aussi, pour rester dans l'esprit de l'ACL, faut-il nous intéresser au mode de vibration antiphase ($q \sim 0$) de la paire et de l'invariant (entre les impuretés) le long de la mini-chaîne 'impureté-invariant-impureté' ($\parallel$ -chaîne – cf. mode II, courbe du haut de la **Figure-1-25**), correspondant à un mode d'étirement d'une liaison d'impureté dans son propre environnement.

La fréquence ainsi obtenue est notée ω_{pair}^{calc} . Les autres modes de vibration de la chaîne correspondent à différentes variantes dans-le-plan et hors-plan de torsion de la chaîne ($\perp$ -chaîne – cf. mode III, courbe du haut de la **Figure-1-25**) sont naturellement discutés à une dimension comme des modes d'étirement d'une liaison d'impureté au sein de la matrice hôte, c'est-à-dire au sein de l'environnement riche de l'autre espèce de substitution. De fait, les modes de torsion de la chaîne, regroupés en une structure unique (cf. **Figure-1-26** pour plus de détail), vibrent sensiblement à même fréquence que l'impureté isolée (cf. **Figure-1-25**).

Δ est donc finalement obtenu selon :

$$(1.76) \quad \Delta = |\omega_{imp}^{calc} - \omega_{pair}^{calc}|.$$

On peut remarquer que notre protocole *ab initio*, centré exclusivement sur les modes de vibration en étirement le long de motifs quasi-linéaires (pour rester dans l'esprit de l'ACL) types (impureté isolée + impureté appariée) prend donc bien en compte l'intégralité du comportement vibrationnel de nos motifs d'impureté prototypes.

- **Origine du doublet :**

La séparation des modes (TO) $\parallel$ -chaîne et $\perp$ -chaîne relatifs à la paire d'impureté peut d'avoir deux causes : soit la différence de symétrie des modes de vibration, ou alors la relaxation locale du réseau autour du motif d'impureté. Pour cela un calcul *ab initio* des modes TO (cZB) pour les configurations relaxée et non-relaxée d'une supercellule de ZnSe qui contient le motif de percolation prototype correspondant à une paire de Be (cf. symboles noirs), a été réalisé dans le cadre de la thèse de **J.Souhabi (2010)**.

Les résultats sont reportés dans la **Figure-1-26**.

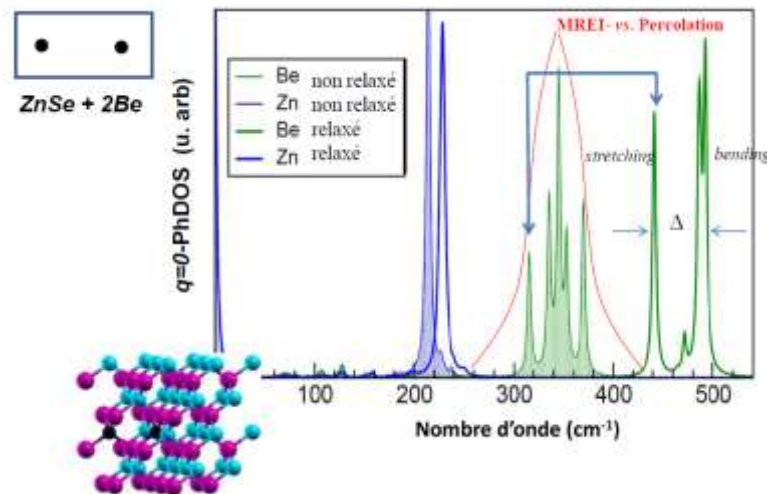


Figure-1-26 Calcul *ab initio* de la densité d'états des phonons TO projetée en Γ pour les configurations relaxée et non-relaxée de la supercellule ZnBeSe contenant le motif de percolation ultime, i.e. une paire de Be premiers voisins plongés dans ZnSe. Sans relaxation, le comportement d'ensemble est de type MREI (1 mode unique, large, cf. tracé fin). La relaxation amène l'apparition d'un doublet de percolation bien résolu entre le mode Be-Se en stretching le long de la chaîne (à l'intérieur de la région de type BeSe) et le mode Be-Se en bending par rapport à la chaîne (correspondant au stretching Be-Se dans la région de type ZnSe).

Dans la configuration non relaxée, où les modes de vibrations ne diffèrent que par leur symétrie, un jeu serré de six modes (trois par impureté) est observé, deux d'entre eux étant dégénérés (au centre). Pour peu que l'on confère à ces modes un amortissement réaliste, on peut s'attendre à les voir fusionner en un mode unique, large, de type MREI (cf. aussi **Figure-1-25**).

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

III. 3. g Universalité apparente du modèle de percolation

Dans le cadre des thèses de Ms. **T.Tite (2004)**, **A. Chafi (2008)** et de Mme **J. Souahbi (2010)**, l'équipe a mené ces dernières années un travail de réexamen systématique du comportement phonon des alliages semi-conducteurs de structure zincblende tenus pour être représentatifs de chaque classe de comportement dans la classification traditionnelle basée sur l'ACV, et qui distingue entre, d'un côté, un type 'nominal' 1-liaison→1-TO pour les alliages *aléatoires*, représenté par le modèle MREI (vision macroscopique), divisé en 3 sous-types (2-TO, 1-TO mixte, 2-TO modifié), avec pour alliages représentatifs correspondants ($In_{1-x}Ga_xAs$, $ZnTe_{1-x}Se_x$, $In_{1-x}Ga_xP$), et d'un autre côté, un comportement de type 1-liaison→multi-TO pour les alliages supposés non aléatoires (tels que $GaAs_{1-x}P_x$), couramment décrit par le modèle à clusters (vision microscopique). Nous avons pu montrer que chacun des alliages tenu pour être représentatif des différentes classes de comportement sus-citées n'obéissait pas en fait au comportement type qu'il était censé représenter, et que son comportement réel était mieux décrit, sur une base quantitative par le modèle de percolation, calculs *ab initio* à l'appui. Les schémas de percolation proposés pour les différents systèmes en question, *i.e.* $InGaAs$ (**Pagès et al. 2006**), $ZnSeTe$ (**Pagès et al. 2008**), $GaInP$ (**Pagès et al. 2006**) et $GaAsP$ (**Pagès et al. 2009**) sont schématiquement représentés au haut de la **Figure-1-27**. Seules les branches TO sont représentées pour plus de clarté. Il y a une analogie évidente entre ces différents comportements vibrationnels, suggérant que la classification traditionnelle MREI/Cluster-VCA n'a vraisemblablement aucune raison d'être. Nous concluons à un comportement universel de type 1-liaison → 2-TO relevant du modèle de percolation (vision mésoscopique) basé sur l'ACL (1D) pour la symétrie zincblende des alliages zincblende $A_{1-x}B_xC$ usuel de type III-V et II-VI.

Dans le cadre de la thèse de **J. Souhabi (2010)**, notre équipe a réexaminé le comportement Raman de l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$ du groupe IV, non polaire, à structure

diamant, à la lumière du modèle de percolation. Pour cela l'équipe s'est attachée à rendre compte de plusieurs jeux d'intensité remarquables entre pics Raman voisins lorsque la composition d'alliage varie, qui ne trouvaient pas d'explication satisfaisante jusqu'alors dans le cadre de la description traditionnelle à six modes [$1 \times (Ge-Ge)$, $1 \times (Ge-Si)$, $4 \times (Si-Si)$]. A noter que dans cette description, seul l'aspect fréquence des modes était pris en compte, pas leur intensité Raman. Notre réexamen a amené à proposer un nouveau schéma vibrationnel à une dimension, de type percolation, à six modes, pour l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$, schématiquement représenté au bas de la **Figure-1-27**, du type [$1 \times (Ge-Ge)$, $3 \times (Si-Ge)$, $2 \times (Si-Si)$], donc fortement différent du précédent, où sont pris en compte à la fois les variations de la fréquence (tracés pleins) et de l'intensité (termes entre parenthèses) des modes Raman individuels lorsque la composition d'alliage varie. Dans ce schéma de percolation générique 1-liaison→N-TO, la liaison $Ge-Ge$ semble insensible à son environnement local ($N=1$), la liaison $Si-Si$ ($N = 2$) fait une distinction entre un environnement 'tout-Ge' (branche inférieure) et tous les autres environnements premiers voisins possibles incluant du Si (branche supérieure), et la liaison $Si-Ge$ discrimine ($N = 3$) entre les environnements seconds voisins 'tout-Ge' (branche inférieure), 'tout-Si' (branche supérieure) et '(Si,Ge)-mixte' (branche intermédiaire).

Il est important de préciser que la version du modèle de percolation élaborée pour l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$ à structure diamant diffère sensiblement de la version originelle du modèle de percolation semblant s'appliquer universellement aux alliages aléatoires à structure zincblende réexaminés jusque-là.

Un ensemble représentatif de spectres Raman théoriques calculés en prenant la partie imaginaire d'une somme de six fonctions lorentziennes représentant les six oscillateurs [$1 \times (Ge-Ge)$, $3 \times (Si-Ge)$, $2 \times (Si-Si)$] de type percolation de l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$. Les spectres ont été calculés à partir de l'information disponible dans la **Figure-1-27/bas** pour ce qui concerne les aspects fréquence (traits droits) et intensité (cf. les fractions d'oscillateurs spécifiées entre crochets). Dans le cas du mode ($Si-Ge$) central, dont la dépendance en fréquence dévie fortement de la linéarité lorsque x devient supérieur à 0.4, nous substituons à la dépendance linéaire de la **Figure** ci-dessus, la forme empirique obtenue par interpolation des abondantes données expérimentales [regroupées en Fig. 2a, (**Pagès, et al. 2012**)]. En outre, nous négligeons la décomposition de la branche ($Si-Ge$) supérieure en deux sous-branches loin de la limite diluée-moderée en Ge , où la contribution de ce mode au signal Raman d'ensemble devient négligeable.

Il faut insister sur le fait que les fractions d'oscillateurs n'agissent qu'en tant que facteurs de pondération s'appliquant aux efficacités Raman intrinsèques des liaisons $Si-Si$, $Si-Ge$ et $Ge-Ge$, à déterminer. Un accès expérimental est problématique, car le cristal $SiGe$ zincblende, formé de liaisons $Ge-Si$ exclusivement, n'existe pas. Nous nous sommes donc tournés vers un calcul *ab initio* direct des spectres Raman de Si pur et de Ge pur dans la structure diamant, et du composé $SiGe$ zincblende. Les calculs en question ont été réalisés par Vitor Torres du Département de Physique de L'Université d'Aveiro (Portugal) en utilisant le code AIMPRO, (**Bridgdon et Jones, 2000**) selon la paramétrisation du terme d'échange et corrélation proposée par Perdew and Wang (**Perdew et Wang, (1992)**), en utilisant les potentiels pour Si et Ge identifiés par **Hartwigsen et al. (1998)**. La procédure suivie pour les calculs est celle présentée en Réf. (**Torres, et al. 2008**).

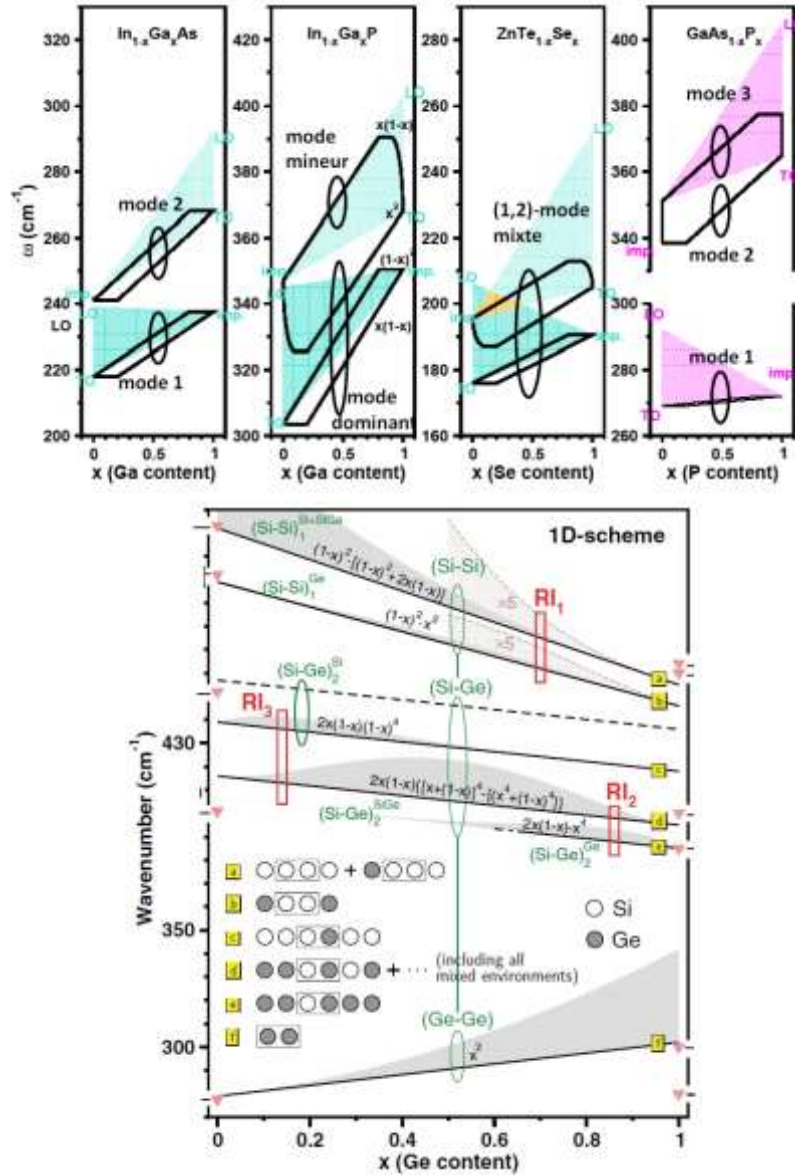


Figure-1-27 : Schémas de percolation simplifiés relatifs aux alliages $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ (2-mode), $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ (2-mode modifié), $\text{ZnTe}_{1-x}\text{Se}_x$ (1-mode) et $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ (multi-mode) tenus pour représentatifs de chaque classe de comportement phonon des alliages zincblende (indiquée entre parenthèses) selon la classification traditionnelle basée sur les modèles MREI et à clusters. Les doublets TO relatifs aux liaisons courtes (haute fréquence) et longue (basse fréquence) des alliages sont schématiquement représentées en traits gras. Les comportements types de la classification traditionnelle émergent en regroupant symboliquement les modes comme indiqué par les ovales. L'évolution de la bande optique TO-LO associée à chaque liaison est schématiquement représentée (en gris), pour compléter le schéma. Les fractions individuelles d'oscillateur par branche, identiques pour tous les alliages sont indiquées dans le cas de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ (termes entre parenthèses). Bas : Schéma de percolation pour l'alliage aléatoire $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ à structure diamant, correspond à sept oscillateurs [$1 \times (\text{Ge-Ge})$, $4 \times (\text{Ge-Si})$, $1 \times (\text{Si-Si})$]. Les branches individuelles sont désignées selon la terminologie de percolation standard indiquant une vibration donnée (terme principal) dans un environnement précisé en composition (exposant) et en échelle de taille (indice, 1: premiers voisins etc...). Les oscillateurs-1D individuels, identifiés par des lettres (a, b etc...), sont schématiquement représentés dans le corps de la figure. Les modes de même type, relatifs à une même liaison chimique (singularisée dans la notation symbolique de chaque oscillateur-1D) sont regroupés par des ovales, pour plus de clarté. Lorsqu'elles sont disponibles les fractions individuelles d'oscillateur-1D sont indiquées au-dessus de chaque branche (termes entre parenthèses), et visualisées via un élargissement correspondant des branches (en gris). L'échelle est conservée d'une branche à l'autre, pour une comparaison directe. Des jeux remarquables d'intensité Raman RI1-2-3 (cf. rectangles) au sein des multiplets Si-Ge et Si-Si sont indiquées à certaines compositions critiques. Les symboles (extraits de la Réf. [Pagès, et al. \(2012\)](#) – cf. Fig. 4) représentent les fréquences *ab initio* de motifs d'impureté prototypes tenus pour représentatifs des différents modes de vibration dans les limites diluées.

Les supercellules utilisées pour les trois types de cristaux sont de même taille pour une comparaison directe des efficacités Raman intrinsèques des liaisons *Si-Si*, *Ge-Si* et *Ge-Ge*. Les spectres Raman *Si*, *Ge* et *SiGe* résultants, élaborés en prenant le même amortissement phonon par pic, sont reportés en insert de la **Figure-1-28**. Les intensités Raman correspondantes varient approximativement dans les rapports (1, 2/3, 1/2).

Les seuls paramètres ajustables pour le calcul des spectres Raman de l'alliage désordonné GeSi dans le cadre du modèle de percolation-1D est l'amortissement phonon (γ) pour chaque mode. Ce paramètre gouverne la largeur à mi-hauteur d'un pic Raman. Nous utilisons les lois de dépendance en fonction de la composition x mesurés par **Brya, (1973)**, sur de grandes plages de composition pour les modes *Ge-Ge* (γ_{Ge-Ge}), *Si-Ge* (γ_{Si-Ge}) et *Si-Si* (γ_{Si-Si}) principaux. Les données disponibles indiquent des dépendances linéaires pour les largeurs à mi-hauteur des raies Raman *Ge-Ge* et *Si-Ge*, correspondant à $\gamma_{Ge-Ge} \sim (-12.5x+15.0) \text{ cm}^{-1}$ pour $x < 0.7$, et $\gamma_{Si-Si} \sim (5.0x+3.0) \text{ cm}^{-1}$ pour $x < 0.5$, respectivement. Pour notre usage, nous extrapolons ces tendances linéaires à l'intégralité du domaine de composition, en première approximation. En ce qui la largeur à mi-hauteur du pic Raman *Si-Ge*, celle-ci reste à peu près stable aux deux extrémités du domaine de composition, avec $\gamma_{Si-Si} \sim 8 \text{ cm}^{-1}$ pour $x < 0.5$ et $\gamma_{Si-Si} \sim 12 \text{ cm}^{-1}$ pour $x < 0.7$, avec une variation linéaire entre ces deux domaines. En première approximation, nous considérons des largeurs à mi-hauteur identiques pour les raies Raman d'un même multiplet (*Si-Ge* ou *Si-Si*) relatives à une liaison donnée. Les spectres Raman ainsi calculés dans le cadre du modèle de percolation pour l'alliage aléatoire $Si_{1-x}Ge_x$ sont reportés dans le corps de la **Figure-1-28**. Le spectre Raman correspondant à la composition intermédiaire ($x=0.5$), sur laquelle porte le **Chapitre II** du présent mémoire, est distingué (mis en gras), pour référence.

La **Figure-1-27** résume l'état de l'art au moment où débute cette thèse. L'équipe est ainsi parvenue à promouvoir une description satisfaisante du comportement Raman traditionnel de tous les alliages zincblende et diamant réexaminés à ce jour dans le cadre du modèle phénoménologique de percolation. Rappelons que l'analyse Raman traditionnelle, réalisée en rétrodiffusion, opère relativement loin du centre de la zone de Brillouin (en restant néanmoins confinée à son proche voisinage, par construction), là où les modes *TO* ont déjà perdu leur champ électrique transverse macroscopique. Sur le plan fondamental, on peut se poser la question de savoir ce que devient le comportement de percolation au très proche voisinage du centre de la zone de Brillouin, où les modes *TO* s'équipent d'un champ électrique macroscopique et prennent le caractère de modes phonon-polaritons (dans le cas des alliages zincblende). La même question se pose sur le devenir du comportement de percolation au bord de la zone de Brillouin. Aussi, comme le modèle de percolation distingue entre les environnements locaux des liaisons d'un type donné au sein d'un alliage, il semble pouvoir offrir la possibilité de renseigner sur la nature de la substitution chimique dans un alliage (substitution aléatoire, tendance à l'agrégation ou à la dispersion d'un substituant donné), moyennant l'introduction d'un paramètre d'ordre judicieux. Toutes ces questions sont abordées dans le cadre de ce mémoire.

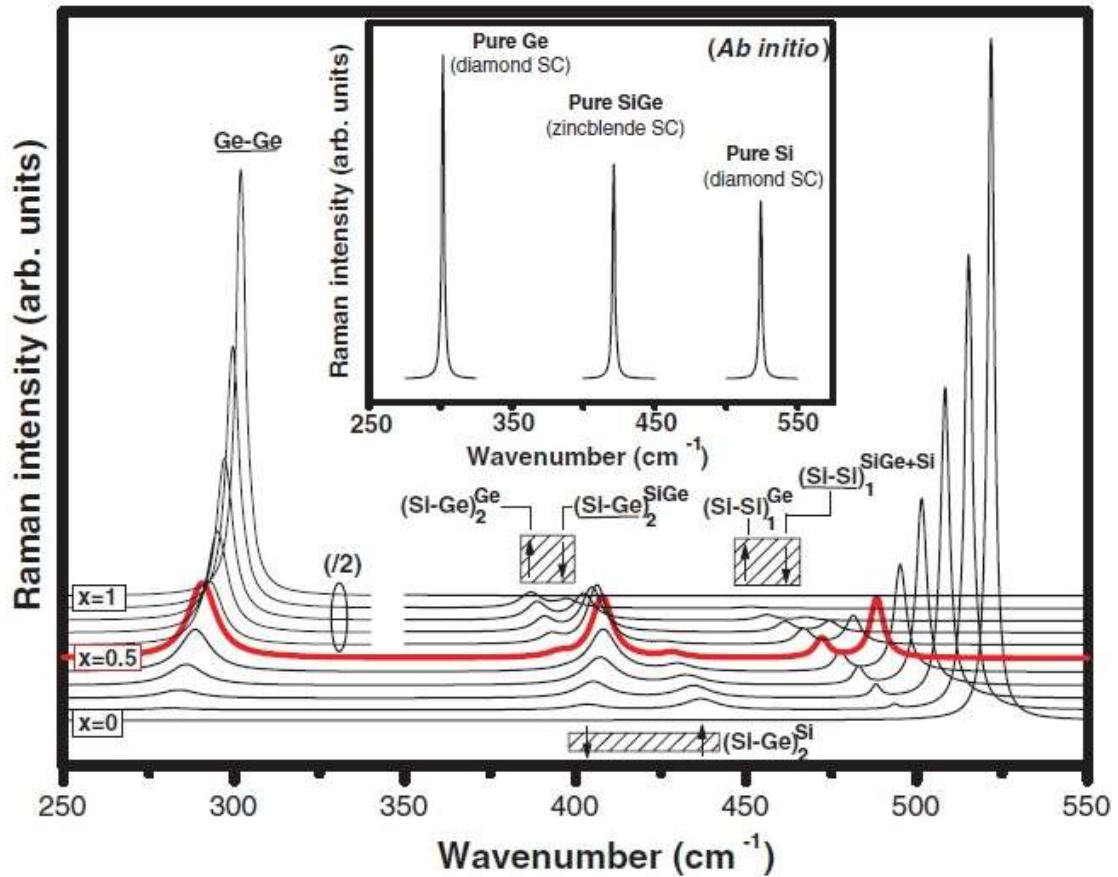


Figure-1-28 (extraite de Pagès et al. 2012): Formes de raies Raman calculées dans le cadre du modèle de percolation pour l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ aléatoire à six oscillateurs-1D [$1 \times (\text{Ge-Ge})$, $3 \times (\text{Si-Ge})$, $2 \times (\text{Si-Si})$], en utilisant les fréquences phonons et fractions d'oscillateurs donnés en **Figure-1-27** bas. L'intervalle de composition entre deux courbes consécutives correspond à $\delta x = 0.1$. La décomposition de la branche Ge-Si supérieure, correspondant à la prise en compte d'un septième oscillateur, est négligée en première approximation. Les fractions d'oscillateurs agissent comme des facteurs de pondération sur les efficacités Raman intrinsèques des liaisons Si-Si, Ge-Si et Ge-Ge. Celles-ci sont obtenues par calcul *ab initio* direct des spectres Raman relatifs à des supercellules de 64-atomes de type Si-pur, GeSi-zincblende et Ge-pur, respectivement. Les spectres Raman *ab initio* correspondants sont reportés en insert. Les jeux d'intensité remarquables RI1–2–3 entre les raies Raman relatives à un multiplet donné (Ge-Si ou Si-Si – cf. **Figure-1-27**) sont schématiquement indiqués par des pavés hachurés.

Chapitre II

*Le modèle de percolation :
agrégation vs. dispersion*

Etude de cas avec



Dès que l'on parle de systèmes à composants multiples, une question importante se pose concernant la nature du mélange. Plus précisément, si l'on s'en tient au cas simple de mélanges à deux composants seulement, c'est-à-dire de type $A_{1-x}B_x$, la question est de savoir si la substitution $A \leftrightarrow B$ est réalisée au hasard (on parlera de substitution aléatoire), ou s'il y a une tendance spécifique pour une espèce donnée, disons A , à rester dans son propre environnement (de type A), ou au contraire à adopter un environnement local plutôt riche de l'autre espèce (B). De tels écarts au cas idéal de substitution aléatoire sont identifiés par la suite comme des effets d'agrégation locale et de dispersion locale, respectivement (**Mascarenhas, 2002**).

Les alliages semi-conducteurs à deux atomes de substitution comme $Zn_{1-x}Be_xS$, à structure zincblende, ou Ge_xSi_{1-x} , à structure diamant, sont des systèmes modèles pour aborder cette question. D'abord les espèces en substitution sont de simples atomes, qui plus est, disposés sur un réseau régulier et quasi isotrope (cubique), et enfin attachés à leurs voisins immédiats par des liaisons covalentes fortes. Ce dernier point relatif à la liaison chimique est particulièrement intéressant pour l'étude des effets d'agrégation et de dispersion locale, car la force d'une liaison chimique covalente, mesurable par les méthodes de spectroscopies optiques vibrationnelles (Raman/IR), est sensible à l'environnement local, et il existe une règle intuitive selon laquelle la constante de force d'une liaison covalente, et donc la fréquence des phonons (cf. **Chapitre I**), diminue quand la liaison en question est étirée, et inversement. Par exemple, nous avons vu dans le chapitre précédent (**Section III.3**) que la liaison chimique $Be-Se$ vibre à deux fréquences distinctes (TO) dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xS$ selon qu'elle se trouve dans un environnement plutôt à base de Be ou plutôt à base de Zn . Ce phénomène est expliqué dans le cadre du modèle de percolation. La différence de fréquence est conséquente, de l'ordre de 50 cm^{-1} , et manifeste dans les spectres Raman (cf. **Figure-1-14, Chapitre I**). En revanche, la différence de longueur associée est tellement modeste, de l'ordre de 2% si l'on s'en tient aux calculs *ab initio* (cf. **Figure-1-23, Chapitre I**), qu'elle n'est pas détectable par EXAFS, la méthode dédiée. Cela démontre que la constante de force constitue une sonde potentiellement plus sensible que la longueur de liaison pour caractériser l'environnement local d'une liaison donnée dans un alliage.

Hors mis les méthodes de spectroscopie vibrationnelle, on peut être tenté par la diffraction des rayons X (DRX) qui mesure la constante du réseau (**Mascarenhas, 2002**). Cependant cette technique n'est véritablement utile que si les effets d'agrégation et/ou de dispersion locale conduisent à une modulation périodique de la composition de l'alliage le long de certaines directions cristallines, correspondant à la formation de super-réseaux. Dans ce cas, des nouvelles lignes de diffraction X sont attendues qui reflètent la périodicité dudit super-réseau, en plus des lignes de diffractions X originales simplement dues à la périodicité du réseau lui-même. Cependant, tous les écarts par rapport à la substitution aléatoire ne conduisent pas nécessairement à la formation d'un super-réseau. Ce serait même plutôt l'exception que la règle. Par conséquent, dans la plupart des cas, la diffraction des rayons X se trouve être inappropriée. Cela ramène à notre suggestion initiale d'utiliser la constante de force d'une liaison chimique via la fréquence du mode TO associé pour sonder la nature de la substitution au sein d'un alliage. Du fait de son caractère local, la fréquence TO constitue potentiellement une méthode simple et efficace, susceptible de répondre à tout type d'agrégation locale ou de dispersion locale.

Dans ce chapitre notre ambition est de formaliser, dans le cadre du modèle de percolation, une aptitude intrinsèque des méthodes optiques de spectroscopies vibrationnelle, en particulier la spectroscopie Raman, pour sonder de façon quantitative la nature de la substitution dans un alliage (aléatoire vs. agrégation vs. dispersion), en utilisant Ge_xSi_{1-x} comme système modèle.

Dans la **Section II.1**, nous exposons les raisons pour lesquelles notre attention se porte sur Ge_xSi_{1-x} , ainsi que la version à six oscillateurs [$1 \times (Ge-Ge), 3 \times (Ge-Si), 2 \times (Si-Si)$] du schéma de percolation qui sous-tend le comportement vibrationnel de l'alliage aléatoire, utilisée comme référence.

En se basant sur les rares données expérimentales disponibles dans la littérature, nous définissons dans la **Section II.2** les traits essentiels qui caractérisent la dépendance des spectres Raman $GeSi$ avec les effets d'agrégation locale et/ou de dispersion locale, en vue de tester les prédictions d'une version généralisée du schéma de percolation de Ge_xSi_{1-x} , à élaborer, intégrant une dépendance en fonction d'un certain paramètre d'ordre κ relatif à la nature de la substitution $Ge \leftrightarrow Si$, restant à définir.

La **Section II.3** est justement consacrée à l'élaboration de la version généralisée du schéma de percolation de Ge_xSi_{1-x} . Le paramètre d'ordre κ sus-mentionné interviendra dans les expressions des fractions des oscillateurs 1D, qui gouvernent directement les intensités Raman des modes associés. κ sera introduit dans la **Section II.3.a** en suivant la même démarche que Verleur et Barkeur dans le cadre de leur modèle à clusters (**Verleur et Barker, 1966**), à ceci près que nous raisonnerons sur des oscillateurs à 1D relatifs à des environnements premiers et seconds voisins et non sur des oscillateurs 3D concernant des environnements premiers voisins. Dans la **Section II.3.b**, les spectres Raman théoriques de l'alliage $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ élaborés à partir de la version généralisée dépendante de κ du modèle de percolation à six oscillateurs [$1 \times (Ge-Ge), 3 \times (Ge-Si), 2 \times (Si-Si)$], dans le cas d'un effet d'agrégation ($\kappa > 0$), et dans le cas d'un effet de dispersion ($\kappa < 0$), sont confrontés aux données expérimentales retenues dans la **Section II.2**, pour les valeurs correspondantes du paramètre d'ordre κ . Les jeux d'intensités occasionnés par variation de κ entre modes Raman relatifs à des liaisons différentes, et aussi entre modes relatifs à une même liaison sont discutés. Les formes de spectres Raman théoriques correspondantes obtenues dans le cadre d'une description plus simple, également dépendante de κ , de type MREI, correspondant à un unique oscillateur par liaison, i.e. du type [$1 \times (Ge-Ge), 1 \times (Ge-Si), 1 \times (Si-Si)$], sont également considérées, pour comparaison. Dans ce cas, le modèle ne peut produire par variation de κ que des changements relatifs d'intensité entre les modes Raman relatifs à des liaisons différentes, par construction.

Dans la **Section II.4**, les spectres Raman théoriques obtenues via la version généralisée du modèle de percolation pour certaines valeurs du paramètre d'ordre κ sont comparés à des spectres Raman calculés par Vitor J. B. Torres, du Département de Physique de l'Université d'Aveiro (Portugal), à l'aide du code *ab initio* AIMPRO à partir de supercellules $GeSi$ contenant 32 atomes caractérisées par des paramètres d'ordre κ identiques.

Un prérequis pour la discussion des spectres Raman *ab initio* est de réaliser un assignement fiable des gammes spectrales couvertes par les liaisons $Ge-Ge$, $Ge-Si$ et $Si-Si$ lorsque κ varie. Pour cela, Vitor J.B. Torres a réalisé des calculs *ab initio* des fréquences

limites obtenues pour ces liaisons à partir de motifs prototypes représentatifs dans des cas limites d'agrégation et/ou de dispersion totales. Ces résultats sont discutés dans la section **Section II.4.a.**

Les effets d'agrégation et/ou de dispersion sur les intensités des modes Raman, notamment en comparaison avec les prédictions des modèles phénoménologiques MREI et de percolation, sont enfin discutés en **Section II.4.b.**

Pour être complet, nous concluons par une brève discussion du comportement des fréquences Raman *ab initio* en fonction de κ , en **Section II.4.c.**

II.1 Schéma de percolation pour l'alliage GeSi :

La question générale que nous examinons dans ce chapitre est de savoir dans quelle mesure on peut utiliser la constante de force (purement mécanique) d'une liaison chimique, via la fréquence Raman du mode TO associé, pour sonder les effets d'agrégation et/ou de dispersion dans un alliage ?

Avant de traiter le cas de l'alliage GeSi à structure diamant, sur lequel se porte principalement notre attention ci-après, on peut poser les bases de la discussion en considérant d'abord le cas plus simple d'un alliage zincblende $A_{1-x}B_xC$. La situation est en effet plus simple dans ce type d'alliage, car les effets d'agrégation et/ou de dispersion sont sans influence sur les fractions des liaisons A-C et A-B en présence, restant égales à $(1-x)$ et x , respectivement, en toutes circonstances. Cela est simplement dû au fait que les atomes de substitution (A et B) restent toujours directement liés au sous réseau de l'invariant C, que la substitution entre les deux espèces ($A \leftrightarrow B$) soit aléatoire ou non. Dans ce cas, une condition nécessaire pour pouvoir étudier les effets d'agrégation et/ou de dispersion locale est d'avoir à sa disposition un signal multi-modes pour au moins l'une des deux liaisons A-C ou B-C. Cela est effectivement envisageable dans un alliage, puisque les liaisons d'un type donné se voient distordues de façons différentes selon la nature de leur environnement proche, cela afin de pouvoir accommoder au mieux le contraste entre les propriétés physiques (longueur, rigidité, iconicité..) des liaisons en présence. Chaque distorsion majeure est susceptible de créer un signal Raman propre pour une liaison chimique donnée, correspondant finalement à un comportement du type 1-liaison $\rightarrow$ multimode (Raman/IR) pour la liaison considérée, en principe. A partir de là, sous réserve qu'une approche unidimensionnelle (1D) de la dynamique de réseau puisse être développée pour décrire la dynamique de réseau de l'alliage, i.e. selon l'approximation de chaîne linéaire (ACL), alors il est possible d'établir une correspondance univoque entre une fréquence Raman donnée et un oscillateur unidimensionnel (1D) particulier, correspondant à une liaison donnée dans un environnement 1D donné. Dans ce cas, les fractions individuelles des oscillateurs en question dans l'alliage peuvent être aisément déduites des intensités des raies Raman correspondantes, offrant ainsi un aperçu détaillé de la microstructure de l'alliage. Une règle de conservation intuitive s'applique selon laquelle la somme des fractions individuelles des oscillateurs (1D) associés à la vibration d'une liaison donnée doit rester invariante dans un alliage à structure zincblende, égale à la fraction de ladite liaison dans l'alliage (voir ci-dessus).

De manière un peu paradoxale, cette procédure ne s'applique plus lorsque la description de la dynamique du réseau est réalisée, de façon plus réaliste, à trois dimensions (3D).

La relation en est qu'il n'y a plus de correspondance univoque entre une fréquence Raman donnée et un oscillateur 'liaison + environnement' particulier à 3D, comme il y en a à 1D (**O. Pagès, et al. 2009**) et (**O. Pagès, et al. 2012**) .

Par exemple, nous avons déjà montré au **Chapitre I** (cf. **Figure-1-25**) qu'un motif simple correspondant à deux liaisons d'impureté connectées, produit deux fréquences Raman, et non pas une seule.

Précisément, nous avons déjà vu (cf. **Chapitre I**) que les spectroscopies optiques telles que la diffusion Raman (et aussi l'absorption infrarouge) apportent naturellement une information sur la dynamique de réseau à 1D, du simple fait qu'elles opèrent au voisinage du centre de la zone de Brillouin. Avec la diffusion Raman nous nous retrouvons donc d'emblée dans les 'bonnes conditions', a priori, pour établir la correspondance univoque souhaitée entre fréquence Raman et oscillateur 1D, qui nous permettra d'aborder quantitativement la question des effets d'agrégation et de dispersion dans un alliage au moyen des spectres Raman, sous réserve qu'un comportement 1-liaison→multi-mode puisse être identifié dans les spectres Raman.

On peut revenir brièvement sur les modèles phénoménologiques (1D) connus pour discuter les spectres Raman des alliages semiconducteurs, détaillés au **Chapitre I**, afin d'examiner brièvement dans quelle mesure ils peuvent être utiles à la discussion des effets d'agrégation et/ou de dispersion. Le modèle MREI, correspondant au comportement Raman générique 1-liaison→1-mode ne satisfait pas au prérequis du comportement multi-mode par liaison. Il est donc inapte à la discussion des effets d'agrégation et/ou de dispersion dans un alliage, par construction. Le modèle à cluster, du type 1-mode→4-modes satisfait quant à lui au prérequis, mais nous avons déjà indiqué qu'il ne nous semblait pas cohérent d'identifier des oscillateurs élémentaires à 3D dans le cadre d'un modèle phénoménologique, donc opérant à 1D. De fait, appliqué aux spectres de réflectivité infrarouge de l'alliage *GaAsP*, le modèle à cluster indique un fort effet de ségrégation (à hauteur de 0.75 sur une échelle qui va de 0 à 1) alors que l'alliage semble aléatoire pour toutes ses propriétés autres que vibrationnelles (cf. **Chapitre I**). Au vu de cela, il apparaît que l'aptitude présumée des spectroscopies vibrationnelles à sonder la nature de la substitution atomique dans un alliage reste inexploitée si l'on s'en tient aux modèles standards, i.e. le modèle MREI et le modèle à clusters.

En revanche, le modèle de percolation développé au sein de l'équipe combine les avantages de formaliser un comportement multi-mode par liaison, contrairement au modèle MREI, tout en restant cohérent dans le cadre d'une approche à 1D du comportement Raman (et aussi infrarouge) d'un alliage, contrairement au modèle à clusters. Par le passé, i.e. dans le cadre de la thèse de **M.A.Chafi (2004)**, l'équipe a déjà montré comment le modèle de percolation pouvait être utilisé en pratique pour discuter une tendance à l'agrégation dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ (**Pagès, et al. 2010**), cependant, la discussion était restée qualitative. En particulier aucun paramètre d'ordre n'avait été introduit. Ceci avait été dû au fait que l'équipe n'était pas en mesure, à l'époque, d'identifier précisément la microstructure des environnements riche en Be et riche en Zn, ni en terme de composition ni en terme d'échelle de taille (premiers voisins, second voisins, etc...).

Une avancée décisive a été réalisée de ce point de vue dans le cadre du travail de thèse réalisé au sein de l'équipe par Mme **J. Souhabi (2010)**. Il a été proposé à cette occasion de

formaliser le comportement Raman de l'alliage aléatoire Ge_xSi_{1-x} dans le cadre d'une version à six oscillateurs [$Ge-Ge$, $(Ge-Si)_2^{Ge}$, $(Ge-Si)_2^{GeSi}$, $(Ge-Si)_2^{Si}$, $(Si-Si)_1^{Ge}$, $(Si-Si)_1^{Si+GeSi}$] du modèle de percolation. Dans cette notation, le terme principal se rapporte à la vibration de la liaison considérée dans un environnement (1D) donné, dont l'échelle de taille (premiers ou deuxièmes voisins) ainsi que la composition sont spécifiés par l'exposant (Ge , $GeSi$ et Si) et l'indice (1,2), respectivement. Les modes soulignés correspondent aux modes dits principaux relatifs aux trois liaisons $Ge-Ge$, $Ge-Si$ et $Si-Si$ dans le cadre de la description de base 1-liaison→1-mode de type MREI. Les autres modes (non-soulignés), tenus pour être des modes mineurs, définissent la structure fine des spectres Raman de $GeSi$.

Nous pouvons être plus explicite, en ajoutant que les oscillateurs inférieur et supérieur relatifs à la liaison $Ge-Si$ sont dus à des environnements de types tout- Si et tout- Ge , respectivement, tandis que les environnements mixtes (Ge , Si) contribuent tous à la branche intermédiaire. Il faut mentionner que dans l'alliage aléatoire $GeSi$, le mode supérieur de la liaison $Ge-Si$ se décompose en un multiplet en s'éloignant de la limite diluée en Ge , typiquement au-delà de 30% de Ge . L'assignement de ce multiplet n'est pas encore clair, et une source persistante de problèmes lorsque l'on compare les données Raman expérimentales/*ab initio*, avec les spectres Raman calculés via le modèle phénoménologique de percolation (cf. **la Section II.4**). Pour ce qui est de la liaison $Si-Si$, celle-ci fait la distinction, entre environnement tout- Ge (branche inférieure), et un environnement contenant au moins un Si (branche supérieure). Enfin, la liaison $Ge-Ge$, quant à elle, produit un mode Raman unique, reflétant une insensibilité à l'environnement local. Cet assignement détaillé des environnements de type percolation par liaison, permet d'exprimer les fractions des six oscillateurs individuels 1D associés aux différentes raies Raman de l'alliage Ge_xSi_{1-x} en fonction de la composition x .

Le contenu de la description du comportement Raman de l'alliage aléatoire Ge_xSi_{1-x} dans le cadre du modèle de percolation est résumé dans la **Figure-2-1**, pour ce qui concerne à la fois l'aspect fréquence Raman des modes (lignes pleines), et l'aspect intensité Raman des modes, gouverné par les fractions d'oscillateurs associés dans l'alliage (se reporter aux termes f_i , où i désigne un oscillateur donné comme indiqué par les disques noirs).

Notre ambition dans ce mémoire est d'élaborer une version du schéma de percolation pour le comportement de l'alliage Ge_xSi_{1-x} , dans laquelle les fractions des oscillateurs individuels prennent une forme générale dépendant d'un paramètre d'ordre judicieux κ d'agrégation et/ou de dispersion locale, qu'il reste à définir. Il faut insister sur le fait que, par construction, le paramètre κ ainsi introduit ne permettra de discuter que l'influence des effets d'agrégation et/ou de dispersion locale sur l'intensité des modes Raman, pas sur leurs fréquences. L'alliage Ge_xSi_{1-x} , à structure diamant, plus qu'un alliage zincblende, est un système de choix pour élaborer cette version généralisée, dépendante de κ , du modèle de percolation. En effet, le nombre de liaisons s'élève à trois pour l'alliage $GeSi$, pour six oscillateurs 1D témoignant d'une sensibilité des liaisons chimiques jusqu'aux deuxièmes voisins, contre deux liaisons chimiques seulement dans le cas d'un alliage zincblende, et un nombre d'oscillateurs 1D réduit à trois, avec une sensibilité des liaisons limitée à l'échelle des premiers voisins (**Pagès, et al. 2008, 2009**).

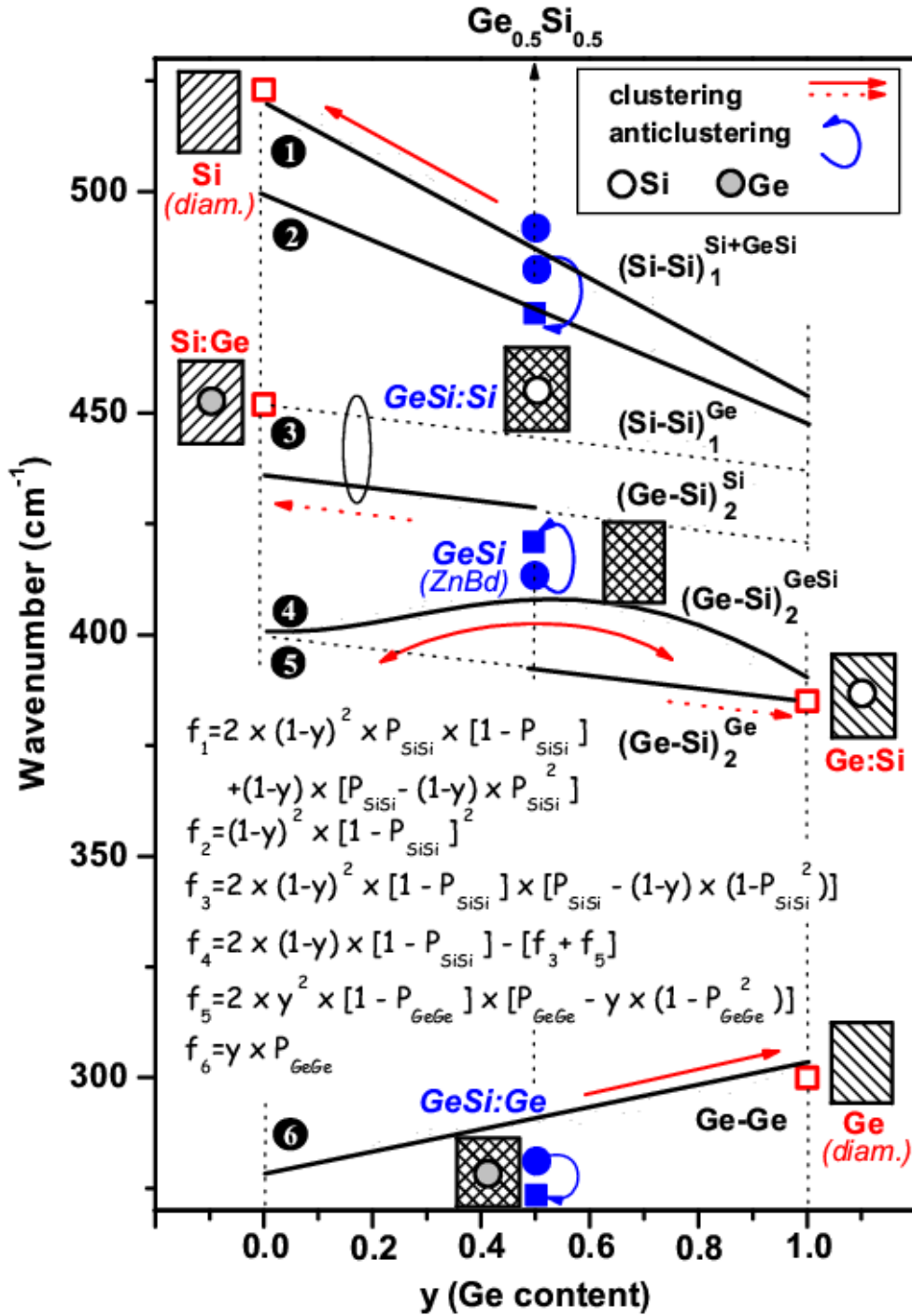


Figure-2-1 : Schéma de percolation pour l'alliage aléatoire $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [$1 \times (\text{Ge-Ge})$, $3 \times (\text{Ge-Si})$, $2 \times (\text{Si-Si})$]. Les modes Raman sont libellés selon la terminologie de la percolation, dans laquelle le label principal se rapporte à la vibration considérée, l'exposant indique l'environnement-1D de (type 'Ge'), 'SiGe' ou 'Si', et l'indice précise l'échelle de taille correspondante (1 : premiers voisins, 2 : seconds voisins). Les fractions correspondantes d'oscillateurs sont indiquées dans le corps de la figure, chaque indice se rapportant à une branche particulière, comme indiqué. Les fréquences ab initio limites calculées pour Si-diamant ($x \sim 0$, trame oblique-gauche) et Ge-diamant ($x \sim 1$, trame oblique-droit), d'une part (symboles carrés vides), et GeSi-zincblende ($x \sim 0.5$, trame oblique-croisé), d'autre part (symboles carrés pleins), soit à partir de supercellules pures soit à partir de supercellules contenant une unique impureté (comme indiqué schématiquement), sont indiquées, et notamment utiles pour la discussion qualitative des variations de fréquence des pics Raman principaux de $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ consécutives aux effets d'agrégation (flèches droites) ou de dispersion (flèches repliées en boucles). Les fréquences Raman ab initio des modes Ge-Ge (unique), Ge-Si (principal) et du doublet Si-Si de l'alliage aléatoire $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$, tirées de la courbe centrale ($\kappa = 0$) de la **Figure-2-6** (cercles pleins) sont ajoutées pour référence. La dépendance en κ des fractions individuelles des oscillateurs, qui contrôlent les intensités Raman, est exprimée via les probabilités P_{SiSi} et P_{GeGe} dans le corps de la figure.

Un facteur supplémentaire de complexité dans le cas de l'alliage Ge_xSi_{1-x} est que les fractions des liaisons $Ge-Ge$, $Ge-Si$ et $Si-Si$, données par x^2 , $2x(1-x)$ et $(1-x)^2$, respectivement, pour une substitution aléatoire, changent quand les effets d'agrégation et/ou de dispersion se développent. Cela tient à ce que n'importe quel site de l'alliage est susceptible d'être occupé par Si ou Ge , alors que le sous-réseau de l'alliage zincblende $A_{1-x}B_xC$ est préservé tel quel lors du processus de substitution $A \leftrightarrow B$. Par exemple, à $x=0.5$, les fractions des liaisons $Ge-Ge$, $Ge-Si$ et $Si-Si$, sont 0.25, 0.50 et 0.25 respectivement, dans le cas d'une substitution aléatoire, et la liaison mixte $Ge-Si$ domine. Dans le cas d'une agrégation totale, la liaison $Ge-Si$ disparaît, si l'on néglige la fraction mineure à la frontière entre les deux phases séparées semi-infinies homogènes en Si et Ge . Au contraire dans l'alliage zincblende, les effets d'agrégation et/ou de dispersion locale préservent les fractions des liaisons $A-C$ et $B-C$, comme déjà mentionné.

En termes de force d'oscillateur, lequel paramètre physique varie de façon linéaire avec la fraction d'oscillateur dans le cristal (**Chang et Mitra, 1971**), nous pouvons dire que, dans un alliage de structure diamant tel que $GeSi$ soumis à des effets d'agrégation et/ou de dispersion locale, le transfert de force d'oscillateur entre modes Raman dus à des liaisons chimiques différentes (inter-liaison) se superpose au transfert de force d'oscillateur entre modes Raman de même type, c'est-à-dire dus à une liaison donnée (intra-liaison). Au contraire dans un alliage zincblende, seul le transfert de force d'oscillateur intra-liaison est possible. Au vu de tout cela, on peut penser que la version générale du schéma de percolation κ -dépendante à développer dans ce travail pour l'alliage de structure diamant $GeSi$ devrait pouvoir être transposée assez facilement par la suite aux alliages de structure zincblende.

En pratique, le paramètre d'ordre κ pour les effets d'agrégation et/ou de dispersion locale est introduit pour le schéma de percolation de $GeSi$ en suivant la même approche que celle utilisée par Verleur et Barker dans leur modèle à clusters qui s'applique à l'échelle des premiers voisins dans une représentation réaliste à 3D d'un alliage zincblende (**Verleur et Barker, 1966**). En substance, le paramètre κ gouverne la probabilité de trouver un atome donné à côté d'un autre atome du même type sur le réseau considéré (3D ou 1D). Généralement, la probabilité en question est plus élevée que celle prédite dans le cas aléatoire lors d'une tendance à l'agrégation ($\kappa > 0$), et plus petite que cette même valeur de référence dans le cas d'un effet de dispersion locale ($\kappa < 0$). Davantage de détails sont donnés dans le cours de la discussion ci-après (*cf. Section II.3.a*).

II.2 Spectres Raman $GeSi$ vs. Agrégation / Dispersion

A la recherche de spectres Raman de Ge_xSi_{1-x} existant dans la littérature, et pouvant être utilisés comme données de référence dans ce travail, nous observons que toutes les données expérimentales de (**Kanakaraju, et al. 2000**), (**Schorer, Abstreiter, De Gironcoli, et al. 1994**) et théoriques (**Alonso, Cerdica, et al. 1989**), (**Zi, et al. 1995**), relatives à des effets d'agrégation et/ou de dispersion locale sont relatives à la gamme de composition intermédiaire $x \sim 0.5$. Récemment, des effets de d'agrégation locale ont été explorés pour d'autres compositions de l'alliage $GeSi$, mais l'attention s'est portée surtout sur les fréquences

Raman, tandis que dans notre approche l'accent est mis sur les intensités Raman, comme indiqué ci-avant.

En fait, les trois liaisons de l'alliage $GeSi$ ($Ge-Ge$, $Ge-Si$ et $Si-Si$) sont en proportions comparables dans l'alliage aléatoire $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ (voir ci-avant), avec impact concomitant sur les intensités Raman des trois modes principaux de l'alliage (cf. oscillateurs soulignés dans la série de percolation). En outre, bien que les trois modes mineurs qui constituent la structure fine de la branche $Ge-Si$ (non soulignés dans la série de percolation) soient relativement faibles, ils restent visibles à $x \sim 0.5$. A toute autre composition, au moins l'un des deux modes mineurs est manquant. Par conséquent, $x \sim 0.5$ est la composition idéale si l'on cherche à détecter toute déviation induite par agrégation/dispersion des espèces par rapport aux intensités nominales des trois raies Raman relatives à la liaison $Ge-Si$ telles qu'elles peuvent être observées dans le cas d'une substitution $Ge \leftrightarrow Si$ aléatoire. En outre, $x = 0.5$ est la seule composition de l'alliage Ge_xSi_{1-x} pour laquelle à la fois les effets d'agrégation et de dispersion peuvent se développer totalement (**Section III-2.b**).

Dans le cadre d'une approche théorique reposant sur une description réaliste du cristal à l'aide de supercellules, il est possible de produire n'importe quel type d'arrangements atomiques, en principe, aussi bien représentatifs d'effets d'agrégation que de dispersion, à condition que la supercellule utilisée soit assez grande. Ce n'est pas aussi simple dans le cadre d'une démarche expérimentale. Intuitivement, on peut commencer par faire croître un super-réseau $(Ge)_n/(Si)_n$ à courte période, de manière à assurer une certaine proximité des atomes (Si et Ge), ou un composé $GeSi$ à structure zincblende, ces deux dispositions atomiques correspondant à des situations extrêmes d'agrégation totale et de dispersion totale, respectivement. A partir de là, une inter-diffusion progressive des atomes (Ge, Si) devrait pouvoir être finement ajustée au moyen de cycles de recuits judicieux, jusqu'à obtenir finalement une distribution des espèces Si et Ge parfaitement aléatoire. Cependant, dans les faits, le processus allant de la situation de dispersion totale vers le cristal aléatoire n'est pas envisageable, pour la simple raison que la structure $GeSi$ zincblende n'existe pas dans la réalité. En revanche, des supers-réseaux de haute qualité peuvent être élaborés depuis le milieu des années quatre-vingt, en utilisant des techniques épitaxiales (**Nakano, et al. 1993**) ; (**Schorer, Abstreiter, De Gironcoli, et al. 1994**) ; (**Reparaz, et al. 2012**). Cela a permis d'explorer l'autre voie, allant de la situation d'agrégation totale au cristal aléatoire.

On peut distinguer deux régimes différents le long de la progression agrégation $\rightarrow$ aléatoire, à savoir un régime super-réseau, dans les premières étapes de recuit, dans lequel un certain ordre à longue distance est conservé, et un régime désordonné après un recuit intense, dans lequel l'ordre à longue distance est détruit, ce qui conduit à un alliage essentiellement désordonné, non exclusif, cependant, d'une tendance locale à l'agrégation. Le point clé est que les deux régimes correspondent à des réponses Raman différentes. Le régime super-réseau, abondamment étudié dans la littérature, à la fois expérimentalement (**Cerdeira, et al. 1989**), (**Schorer, Abstreiter, De Gironcoli, et al. 1994**) et théoriquement (**Alonso et Cerdrica, 1989**), est caractérisé par des pics Raman spécifiques, tels que les modes optiques confinés dans les couches à dominante Si et Ge , accompagnés par des modes acoustiques résultant du repliement de la zone de Brillouin du cristal du fait de la périodicité additionnelle du super-réseau. Ce type de signaux Raman, hautement complexes, n'est pas pris en compte

dans le cadre de notre modèle phénoménologique de percolation, et n'est pas traité dans ce mémoire.

Notre attention se porte exclusivement sur le régime désordonné, reconnaissable par la réponse Raman à six modes caractéristiques de l'alliage $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ aléatoire, telle qu'elle a été décrite ci-avant dans le cadre du modèle de percolation. Des super-réseaux Ge/Si de courte période avec des interfaces chaotiques et non abruptes, qui reflètent un mélange $Ge \leftrightarrow Si$ entrent dans cette catégorie. Nous avons connaissance de deux études Raman détaillées portant sur de tels systèmes. Toutes les deux sont relatives à des super-réseaux de type Ge_4Si_4 (Schorer, Abstreiter, Kibbel, *et al.* 1994), (Alonso, Cerdrica, *et al.* 1989). Des alliages à composition modulée sur de courtes périodes, correspondant à des alternances de bicouches mixtes $GeSi$ avec des compositions complémentaires à 0.5, organisées en super-réseaux, comme ceux envisagés par J.C Tsang *et al.* dans leur étude Raman très exhaustive (Tsang, *et al.* 1992) sont encore de meilleurs candidats pour notre usage (par la suite ces systèmes seront simplement désignés sous la terminologie d'alliages modulés). La raison en est que chaque bicouche constitue déjà par elle-même un alliage désordonné (Section II-2.c.), et non pas une couche pure de type Ge ou Si comme dans les deux exemples précédents de supers-réseaux Ge_4Si_4 . Au bout du compte, les spectres Raman expérimentaux enregistrés par (Schorer, Abstreiter, Kibbel, *et al.* 1994), (Alonso, Cerdrica, *et al.* 1989). et (Tsang, *et al.* 1992) constituent le corpus de données relatives à $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ que nous servira à tester les prédictions de la future version généralisée, i.e. dépendante de κ , du schéma de percolation de $GeSi$. Une sélection de spectres représentatifs tirés de ces références est reportée dans la **Figure-2-2**. Les principales tendances observées sont les suivantes :

Lorsque le taux d'agrégation diminue, le mode $Ge-Si$ principal se renforce, au détriment des deux modes $Ge-Ge$ et $Si-Si$ principaux (soulignés dans la série de percolation, cf. ci-dessus), comme prévu dans le cadre du modèle simple MREI. Cela reflète simplement le renforcement et la disparition des liaisons correspondantes le long de la voie agrégation $\rightarrow$ aléatoire, respectivement. Compte tenu de l'ampleur de l'écart entre les intensités des raies observées et les valeurs nominales dans le cas d'un alliage aléatoire, nous pouvons déduire que le taux d'agrégation est plus élevé pour le supers-réseaux Ge_4Si_4 (grande déviation), que pour l'alliage modulé (petite déviation). Néanmoins, dans ce dernier cas, la tendance à l'agrégation apparaît tout de même clairement dans le spectre de différence soigneusement élaboré point par point par (Tsang, *et al.* 1992) en soustrayant le spectre Raman de leur super-réseau bicouche $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ brute, correspondant à un taux d'agrégation modéré, au spectre Raman du même échantillon obtenu après destruction de l'ordre à longue distance au moyen d'un recuit intense, l'alliage étant alors donné pour aléatoire (Tsang, *et al.* 1992). Pour un aperçu direct, le spectre de différence (tracé épais) et celui de la référence en question (tracé fin) ont été numérisés et reproduits dans la **Figure-2-2.a**.

Considérons maintenant les structures fines des signaux Raman dus aux liaisons $Ge-Si$ et $Si-Si$ (oscillateurs non soulignés dans la série de percolation, cf. ci-dessus), dont la compréhension se situe au-delà du schéma MREI. L'évolution de ces structures fines en fonction du taux d'agrégation et/ou de dispersion locale a peu retenu l'attention jusqu'ici.

Pour ce qui est du triplet $Ge-Si$, nous observons des épaulements résiduels de part et d'autre du mode $Ge-Si$ principal/central dans le spectre Raman de différence élaboré par Tsang, *et al.* (1992), (marqués par des flèches épaisses dans la **Figure-2-2.a**. Cela indique que

l'affaiblissement du mode principal/central s'accompagne du renforcement de ses deux modes satellites mineurs en présence d'agrégation.

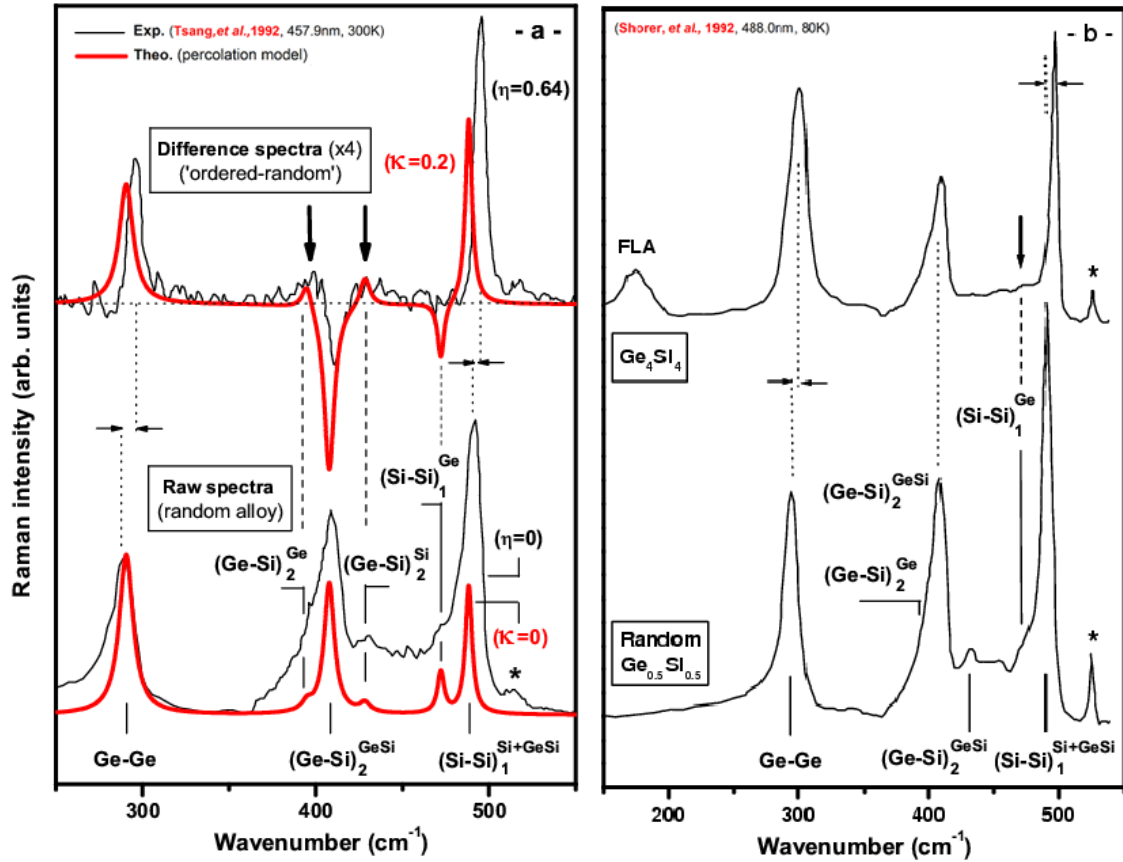


Figure-2-2: Spectres Raman représentatifs de l'alliage $Ge_{0.5}Si_{0.5}$, tirées de la littérature, utilisées pour étudier l'effet de l'agrégation (a) Ge-Si (spectres numérisée à partir de la Figure 1 de la référence (Tsang, et al. 1992), et Si-Si (spectres numérisés à partir de la Figure 1 de la référence (Schorer, Abstreiter, Kibbel, et al. 1994), comme schématiquement indiqué par les flèches verticales. Les spectres se rapportent soit à des alliages aléatoires élaborés sous forme de couches épitaxiées (spectre bas dans chaque panneau) soit à des super-réseaux (spectre haut dans chaque panneau) correspondant soit à une agrégation modérée [$\eta = 0.64$, panneau (a)] soit une périodicité Ge_4Si_4 à interface dégradée [panneau (b)]. Dans chaque panneau l'astérisque "*" indique le signal du substrat. Dans le panneau (a) le spectre haut est obtenu en soustrayant le spectre de l'alliage aléatoire expérimental à celui du super-réseau ($\eta = 0.64$), après multiplication par 4 (comme indiqué). Les spectres Raman de l'alliage aléatoire (bas) et de différence (haut, en prenant $\kappa = +0.2$) calculés via le modèle de percolation (traits épais) sont superposés aux spectres expérimentaux, pour comparaison. Les doubles flèches horizontales indiquent des décalages phonons en cas d'agrégation.

Examinons maintenant le doublet Si-Si. Même après un examen attentif du spectre Raman de différence élaboré par Tsang, et al. (1992), nous ne décelons aucun changement significatif dans l'intensité du mode Si-Si inférieur/mineur (repéré par la ligne en pointillés dans la Figure-2-1(a)). Par contre le mode supérieur/principal Si-Si est nettement renforcé dans le spectre de différence. La comparaison entre les spectres Raman du super-réseau très ordonné Ge_4Si_4 et d'un alliage aléatoire de référence (spectres extraits de la Fig.1 de Schorer, et al. (1991), reproduite dans la Figure-2.2.b, est plus informative à cet égard. Il est frappant de constater que le mode Si-Si mineur/inférieur, qui se présente sous la forme d'un épaulement distinct sur le côté basse fréquence du mode Si-Si principal dans le spectre Raman de l'alliage aléatoire de référence (spectre du bas), a totalement disparu dans le case de Ge_4Si_4 (spectre du haut de la figure, voir la flèche). Cela indique que, en cas d'agrégation, le

renforcement du mode *Si-Si* supérieur/principal s'accompagne d'une disparition progressive du mode *Si-Si* inférieur/mineur.

En résumé, notre sélection de spectres révèlent les jeux d'intensités suivants entre les modes Raman de l'alliage $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ en cas d'agrégation progressive:

- (i) le mode unique *Ge-Ge* et le mode supérieur/principal du doublet *Si-Si* se renforcent au détriment du mode central du triplet *Ge-Si*.
- (ii) les deux modes mineurs du triplet *Ge-Si* se renforcent.
- (iii) le mode mineur du doublet *Si-Si* tend à disparaître.

Par symétrie, nous nous attendons à des tendances opposées dans le cas d'un effet de dispersion. Dans le cas limite de la dispersion, correspondant à l'acquisition de la structure zincblende *GeSi*, seul le mode central/principal du triplet *Ge-Si* survit, en principe. La version généralisée, dépendante de κ du régime de percolation pour *GeSi*, que nous cherchons à élaborer dans ce travail, devrait naturellement intégrer les caractéristiques (i) à (iii). Celles-ci constituent en fait un critère de validation pour notre modèle.

II.3 Version généralisée dépendante de κ du modèle de percolation *GeSi*

Les effets de d'agrégation et/ou de dispersion locale sont pris en compte dans le schéma de percolation de *GeSi* en adaptant aux oscillateurs 1D correspondants, définis à l'échelle de la liaison elle-même dans le cas de l'oscillateur unique *Ge-Ge*, à l'échelle des premiers voisins d'une liaison dans le cas du doublet *Si-Si*, et à l'échelle des seconds voisins d'une liaison dans le cas du triplet *Ge-Si*, l'approche développée à l'origine par **Verleur et Barker (1966)**, dans leur modèle à clusters à 1D, opérant sur des oscillateurs 3D se référant à l'ensemble des environnements premiers voisins possibles pour une liaison donnée dans un alliage zincblende à 3D (1-liaison→4-modes). Une différence fondamentale avec leur approche, cependant, est que nous optons pour un formalisme tout-1D, pour rester cohérent avec le concept d'ACL sur lequel repose le modèle de percolation.

II.3.a Expression des fractions individuelles d'oscillateurs vs. κ

Un paramètre d'ordre κ représentatif du taux d'agrégation et/ou de dispersion locale de l'alliage Ge_xSi_{1-x} en matérialisant une tendance à l'agrégation et/ou à la dispersion locale d'une espèce donnée, *Ge* ou *Si*, la tendance étant amplifiée lorsque l'espèce en question est plus diluée. Par exemple, P_{SiSi} correspond à la probabilité de trouver un atome *Si* à côté d'un autre atome *Si* dans le réseau mixte (*Ge*,*Si*) de structure diamant projeté à 1D. Dans un alliage aléatoire, P_{SiSi} ne dépend pas de l'environnement local d'un atome, et est donc simplement égale à P_{Si} , correspondant à la probabilité d'avoir un atome de *Si* sur un site donné, elle-même égale à la fraction $(1-x)$ de *Si* dans l'alliage. La tendance à l'agrégation (dispersion) locale correspond à une augmentation (diminution) de la probabilité P_{SiSi} par rapport au cas aléatoire, lorsque la fraction d'atomes de $Ge(x)$ augmente. En conséquence P_{SiSi} peut être exprimée par la relation suivante :

$$(2.1)-a \quad P_{SiSi} = (1 - x) + \kappa_{1, Si} \times x ,$$

où le premier indice de κ se réfère au nombre d'atomes ajoutés à celui «de départ» pour former le cluster (agrégat) 1D uniforme considéré (dans ce cas, un seul atome est ajouté), et le second indice correspond au type de cluster ainsi formé (de type Si dans le cas présent). Selon le signe de $\kappa_{1, Si}$, cette expression peut aussi bien être utilisée pour décrire un effet d'agrégation ($\kappa_{1, Si} > 0$) qu'un effet de dispersion ($\kappa_{1, Si} < 0$, avec une limite cependant, discutée ci-après). Une expression similaire peut être également définie pour P_{GeGe} , correspondant à :

$$(2.1-b) \quad P_{GeGe} = x + \kappa_{1, Ge} \times (1 - x) .$$

La tendance à l'agrégation et/ou à la dispersion d'une espèce mineure donnée en substitution s'accompagne nécessairement de la même tendance pour l'autre espèce (dominante), si bien que $\kappa_{1, Si}$ et $\kappa_{1, Ge}$ sont liés. Leur relation est obtenue en égalant les deux expressions possibles de la probabilité de trouver un atome de Si à côté d'un atome de Ge dans le cristal, avec Si ou Ge comme site «départ». Cela est exprimé par la relation suivante :

$$(2.2) \quad P_{Si} \times P_{SiGe} = P_{Ge} \times P_{GeSi} ,$$

équivalente à :

$$(2.3) \quad (1 - x) \times (1 - P_{SiSi}) = x \times (1 - P_{GeGe}) .$$

Ce qui permet d'obtenir finalement

$$(2.4) \quad \kappa_{1, Si} = \kappa_{1, Ge} ,$$

notée sous forme abrégée $\kappa_1 = \kappa$.

Nous pouvons définir de la même manière $P_{(SiSi...Si)_n}$ et $P_{(GeGe...Ge)_n}$ pour un cluster 1D constitué de n atomes Si ou Ge, selon :

$$(2.5-a) \quad P_{(SiSi...Si)_n} = P_{Si} + \kappa_{n-1} \times x ,$$

$$(2.5-b) \quad P_{(GeGe...Ge)_n} = P_{Ge} + \kappa'_{n-1} \times (1 - x) ,$$

avec la même convention que ci-dessus pour les indices de κ . Des formes générales des valeurs $\kappa_{1, Si}$ pour n égal à 2 et 3, suffisantes pour exprimer les fractions individuelles généralisées, κ -dépendantes, pour l'ensemble des six oscillateurs 1D de type percolation de l'alliage GeSi, peuvent alors être déduite de la série suivante de correspondances, de même nature que l'équation (2.3):

$$(2.6-a) \quad P_{Si} \times P_{SiSi} \times P_{SiSiGe} = P_{Ge} \times P_{GeSi} \times P_{GeSiSi} \quad (\text{accès à } \kappa_2),$$

$$(2.6-b) \quad P_{Si} \times P_{SiSi} \times P_{SiSiSi} \times P_{SiSiSiGe} = P_{Ge} \times P_{GeSi} \times P_{GeSiSiSi} \quad (\text{accès à } \kappa_3).$$

Pour exprimer ces correspondances, nous supposons, comme dans le modèle de **Verleur et Barker (1966)** , que :

$\forall X = (Si, Ge)$ et $\forall n$,

$$(2.7) \quad P_{GeSi(XX...X)_n} = P_{SiGe(XX...X)_n} = P_{(XX...X)_n} .$$

En fait, l'équation (2.7) reflète une incapacité technique liée à notre façon particulière d'introduire $\kappa_{n, Si}$, à exprimer toute probabilité liée à la formation d'un cluster 1D donné, en commençant par une succession non uniforme d'atomes. Par exemple $P_{GeSiSi} = 1 - P_{GeSiGe}$ ne peut pas être exprimée directement, ni par l'intermédiaire de P_{SiSiSi} ni par celui de P_{GeGeGe} , mais se réduit avantageusement à $P_{Si} = 1 - x$ si l'on applique équation (2.7), en foi de quoi il devient possible d'exprimer $P_{SiSiGe} = 1 - P_{SiSiSi}$, donnant ainsi accès à $\kappa_{2, Si}$. Des équations symétriques aux équations (2.6), dans lesquelles Si se trouve remplacé par Ge et vice versa, peuvent être de même utilisées pour donner accès aux valeurs des $\kappa_{n, Ge}$. En utilisant les équations (2.6) et (2.7), les probabilités importantes peuvent alors être exprimés via P_{SiSi} et P_{GeGe} , dont les dépendances en fonction du paramètre d'ordre sont spécifiques selon les équations (2.1):

$$(2.8-a) \quad P_{SiSiSi} = [P_{SiSi} - (1 - x) \times (1 - P_{SiSi})] \times P_{SiSi}^{-1},$$

$$(2.8-b) \quad P_{SiSiSiSi} = [P_{SiSi} - (1 - x) \times (1 - P_{SiSi}^2)] \cdot [P_{SiSi} - (1 - x) \times (1 - P_{SiSi})]^{-1}.$$

Des expressions similaires pour P_{GeGeGe} et $P_{GeGeGeGe}$, sont obtenues simplement en remplaçant Si par Ge , et vice versa, dans les indices des équations (2.8). Ces probabilités sont les composants de base pour exprimer les fractions des différents oscillateurs 1D du schéma de percolation du $GeSi$. Par exemple, la fraction de l'oscillateur $Si-Si$ 1D, correspond au mode de stretching (étirement) de la liaison $Si-Si$ dans un environnement mixte (Ge, Si) 1D à l'échelle des premiers voisins, noté $(Si - Si)_1^{SiGe}$ selon la terminologie du modèle de percolation, s'exprime selon $f\{(Si - Si)_1^{SiGe}\} = 2P_{Si}P_{SiSi}P_{SiSiSi}P_{SiSiSiGe}$, où le préfacteur 2 indique le nombre d'orientations possibles, et $P_{SiSiSiGe} = 1 - P_{SiSiSiSi}$. Ce dernier oscillateur contribue, avec $(Si - Si)_1^{Si}$, correspondant au stretching $Si-Si$ dans un environnement tout- Si à l'échelle des premiers voisins, à la branche haute du doublet $Si-Si$ dans le schéma de percolation $GeSi$. Finalement, nous obtenons les expressions suivantes, κ -dépendantes, pour les fractions des six oscillateurs 1D du schéma de percolation de $GeSi$, classées par ordre de fréquence croissante:

$$(2.9-a) \quad f_6 = f\{(Ge - Ge)\} = x \times P_{GeGe},$$

$$(2.9-b) \quad f_5 = f\{(Ge - Si)_2^{Ge}\} = 2x^2 \times (1 - P_{GeGe}) \times [P_{GeGe} - x \cdot (1 - P_{GeGe}^2)],$$

$$(2.9-c) \quad f_4 = f\{(Ge - Si)_2^{SiGe}\} = 2(1 - x) \times (1 - P_{SiSi}) \\ - [f\{(Si - Ge)_2^{Ge}\} + f\{(Si - Ge)_2^{Si}\}],$$

$$(2.9-d) \quad f_3 = f\{(Ge - Si)_2^{Si}\} = 2(1 - x)^2 \times (1 - P_{SiSi}) \\ \cdot [P_{SiSi} - (1 - x) \times (1 - P_{SiSi}^2)],$$

$$(2.9-e) \quad f_2 = f\{(Si - Si)_1^{Ge}\} = (1 - x)^2 \times (1 - P_{SiSi})^2,$$

$$(2.9-f) \quad f_1 = f\{(Si - Si)_1^{SiGe+Si}\} = 2(1 - x)^2 \times P_{SiSi} \times (1 - P_{SiSi}) \\ + (1 - x) \times [P_{SiSi} - (1 - x) \cdot P_{SiSi}^2].$$

Sur la base de ces expressions relatives aux six oscillateurs $[1 \times (Ge-Ge), 3 \times (Ge-Si), 2 \times (Si-Si)]$ du schéma de percolation $GeSi$, il est possible de déduire facilement un jeu d'équations similaires s'appliquant au modèle MREI (1-liaison→1-mode) réduit à trois oscillateurs 1D

$[1 \times (Ge-Ge), 1 \times (Ge-Si), 1 \times (Si-Si)]$. Les fractions d'oscillateurs κ -dépendantes correspondantes sont :

$$(2.10-a) \quad f\{(Ge - Ge)\} = f_6 ,$$

$$(2.10-b) \quad f\{(Ge - Si)\} = P_{Si} \times P_{SiGe} + P_{Ge} \times P_{GeSi} = f_5 + f_4 + f_3 ,$$

$$(2.10-c) \quad f\{(Si - Si)\} = P_{Si} \times P_{SiSi} = f_2 + f_1 .$$

Ces expressions reflètent une loi de conservation élémentaire relative aux fractions totales des liaisons $Ge-Si$ et $Si-Si$ dans l'alliage pour une valeur donnée du paramètre d'ordre κ . A noter que contrairement aux fractions $(1-x)$ et x des liaisons de $A-C$ et $B-C$ d'un alliage zincblende $A_{1-x}B_xC$, qui demeurent stables pour n'importe quel taux d'agrégation et/ou de dispersion locale, les fractions des liaisons $Ge-Ge$, $Ge-Si$ et $Si-Si$ de l'alliage Ge_xSi_{1-x} à structure diamant, définies par les équations (2.10), sont toutes dépendantes du paramètre d'ordre κ . Ces équations tiennent compte à la fois du transfert de force d'oscillateur inter-liaison et du transfert de force d'oscillateur intra-liaison, alors que seul le transfert intra-liaison existe dans un alliage zincblende.

II.3.b Spectres Raman $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ dépendants de κ : MREI vs. Percolation

Les fréquences de six modes de $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ pour qu'on puisse calculer les spectres Raman κ -dépendants pour l'alliage $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ sont déterminées à partir de la **Figure-1-27**, de premier chapitre, où la pente de chaque droite étant ajusté de façon à reproduire le mieux possible les données expérimentales (Alonso et Winer 1989) et (Pezzoli, et al. 2005) pour le domaine de composition intermédiaire, et de (Rath, et al. 2003) et (Franz, et al. 1999) pour les limites diluées. Tandis pour les amortissements de phonons, ils sont pris des relations données aussi dans le **Chapitre I** (cf. **Section III.3.g**).

En prenant soin utilisant d'exprimer les fractions individuelles des oscillateurs f_i , qui contrôlent les intensités Raman, à partir des formes plus générales κ -dépendantes données dans les équations (2.9). En particulier, les fréquences Raman individuelles ainsi que les largeurs à mi-hauteur des pics Raman sont prises identiques aux valeurs trouvées pour l'alliage aléatoire $Ge_{0.5}Si_{0.5}$. En effet il n'est pas possible dans notre approche de prévoir les dépendances en κ ni pour la fréquence Raman ni pour l'amortissement phonon (qui dépend de l'échantillon). Les deux cas, de l'agrégation ($0 < \kappa < 1$) et de la dispersion ($0 > \kappa > -1$) sont considérés à côté du cas aléatoire ($\kappa = 0$). Les fractions des six oscillateurs de percolation dans ce dernier cas de référence, s'expriment selon :

$$(2.11-a) \quad f_6 = f\{(Ge - Ge)\} = x^2 ,$$

$$(2.11-b) \quad f_5 = f\{(Ge - Si)_2^{Ge}\} = 2x^5.(1-x) ,$$

$$(2.11-c) \quad f_4 = f\{(Ge - Si)_2^{SiGe}\} = 2x.(1-x)\{ [x + (1-x)^4 - [x^4 + (1-x)^4]] \} ,$$

$$(2.11-d) \quad f_3 = f\{(Ge - Si)_2^{Si}\} = 2(1-x).(1-x)^3 ,$$

$$(2.11-e) \quad f_2 = f\{(Si - Si)_1^{Ge}\} = (1-x)^2.x^2 ,$$

$$(2.11-f) \quad f_1 = f\{(Si - Si)_1^{SiGe+Si}\} = (1-x)^2.[(1-x)^2 + 2x.(1-x)] .$$

Nous reportons dans la **Figure-2-3** deux séries de spectres obtenues, l'une (traits épais), à partir du modèle de percolation à six oscillateurs en utilisant les équations (2.9), et l'autre (traits fins), pour les trois oscillateurs du modèle MREI, en utilisant les équations (2.10).

Il faut insister sur le fait que des séries similaires de spectres peuvent être obtenues à n'importe quelle composition d'alliage, en principe, et pas seulement à $x=0.5$. Cependant, $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ est particulièrement intéressant, car les calculs peuvent être poussés aux valeurs limites de κ , correspondant à l'agrégation totale ($\kappa = 1$) et à la dispersion totale ($\kappa = -1$). À toute autre composition d'alliage ($x \neq 0.5$), la dispersion se trouve limitée. Cela tient au fait que la liaison dominante doit rester agrégée jusqu'à un certain point, au moins localement. Techniquement, la limite de la dispersion est obtenue lorsque la fraction calculée de la liaison minoritaire devient négative en utilisant les équations (2.9) et (2.10), ce qui n'est pas réaliste physiquement. Cette situation n'apparaît jamais dans le cas de l'agrégation, qui peut se développer totalement à toute composition de l'alliage.

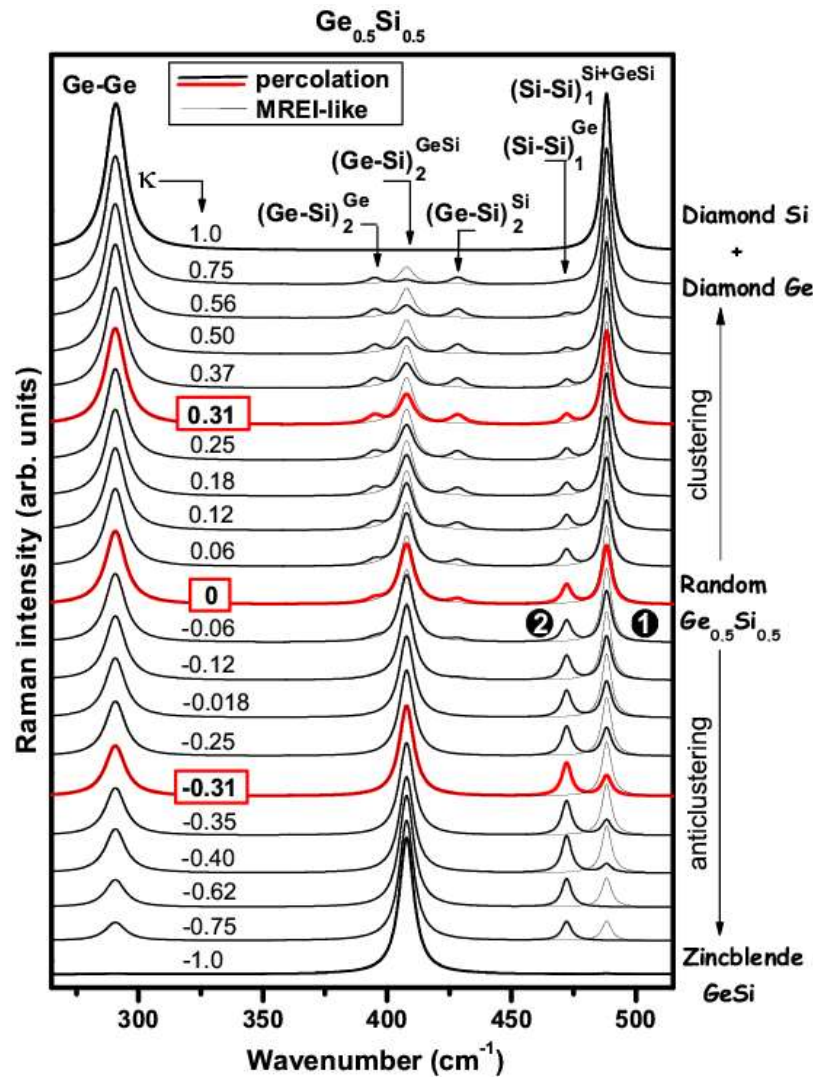


Figure-2-3 : Spectres Raman κ -dépendants de l'alliage $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ calculés via le modèle de percolation (spectres noirs épais) et via le modèle MREI (spectres noirs fins) en cas d'agrégation locale ($\kappa > 0$) et de dispersion locale ($\kappa < 0$). Les fractions d'oscillateurs utilisées sont tirées de la Figure-2-1. Les fréquences et largeurs à mi-hauteurs des raies Raman sont prises constantes, comme indiqué au Chapitre I (cf. Figure-1-28). Les spectres Raman correspondant à $\kappa + 0.31$, 0, et -0.31 sont singularisés en vue d'une comparaison directe avec les spectres ab initio correspondants reportés en Figure-2-5. Une attention particulière est accordée au doublet Si-Si qui bénéficie d'un label spécifique (1,2).

Dans la **Figure-2-3** (ci-dessus), la tendance générale dans le cas de l'agrégation est que le signal Raman dû aux liaisons *Ge-Ge* et *Si-Si* se renforcent, au détriment du signal Raman dû à la liaison mixte *Ge-Si*, en accord avec les résultats expérimentaux (voir (i) dans la **Section II.2**). Au bout du compte ($\kappa=+1$), seuls les signaux Raman des liaisons *Si-Si* et *Ge-Ge* survivent. Cela reflète directement l'abondance des liaisons concernées dans le cristal. Un examen attentif de la structure fine dans chaque gamme spectrale révèle que les modes mineurs/secondaires du triplet *Ge-Si*, se renforcent au détriment du mode central (comparer les tracés fins – MREI et les tracés épais – percolation), jusqu'à ce qu'à une certaine valeur de κ (≥ 0.5), les deux modes initialement mineurs deviennent dominants. Intuitivement cela peut se comprendre du fait que les modes central et périphériques se rapportent à des environnements mixte (*Ge, Si*) et pur (tout *Ge* ou tout *Si*) - voir la **Section II.1**, respectivement favorisé et défavorisé par un effet d'agrégation. Cette évolution est une nouvelle fois cohérente avec les tendances expérimentales (cf. point (ii) dans la **Section II.2**).

La tendance est inversée pour le doublet *Si-Si*, le mode mineur basse-fréquence s'affaiblit sous l'effet d'agrégation, au bénéfice du mode principal haute fréquence qui se renforce (comparer les tracés fins – MREI et les tracés épais - percolation). Cela est conforme à l'intuition si l'on se rappelle que le mode mineur basse-fréquence correspond au stretching de la liaison *Si-Si* dans un environnement pur *Ge*, et que le mode principal haute fréquence correspond au stretching *Si-Si* dans un environnement mixte (*Ge,Si*) ou pur (tout *Si*), les oscillateurs 'liaison+environnement' correspondants se trouvant respectivement défavorisé et favorisé par un effet d'agrégation. Là encore, la tendance théorique est conforme à l'expérience (cf. point (iii) dans la **Section II.2**).

La dépendance en κ des intensités Raman de *GeSi*, dans le cas de la dispersion peut être comprise sur les mêmes bases, ce qui conduit à inverser les tendances pour les modes principaux et mineurs.

III.3.c Modes (*Ge-Ge, Ge-Si, Si-Si*) principaux et triplet (*Ge-Si*): Modèle de percolation vs. expérience

Dans ce qui suit, nous nous proposons de tester la version κ -dépendante du modèle de percolation *GeSi* pour ce qui concerne les points (i) - (iii) identifiés dans la **Section II.2**, sur une base quantitative. Une référence expérimentale naturelle à cet égard est le spectre Raman de différence obtenu point par point par **Tsang, et al. (1992)** (reproduit au haut de la **Figure-2-2.a**) en soustrayant le spectre Raman de l'alliage bicouche modulé *Ge_{0.5}Si_{0.5}*, correspondant à un taux d'agrégation modéré, à celui de l'alliage aléatoire *Ge_{0.5}Si_{0.5}* (correspondant au spectre du bas de la **Figure-2-2.a**).

Dans ce qui suit notre but est d'élaborer, dans le cadre du modèle de percolation, le pendant théorique du spectre Raman de différence construit à partir de données expérimentales par J.C.Tsang et al. (cf. ci-dessus), pour comparaison. Pour cela, il nous faut au préalable déterminer la valeur du paramètre d'ordre κ , introduit dans le cadre du modèle de percolation, correspondant au paramètre d'ordre structural $\eta=0.64$, déterminé de manière indépendante par **Tsang, et al. (1992)** pour leur alliage modulé *Ge_{0.5}Si_{0.5}* à partir de données de diffraction de rayons X. En fait l'alliage en question, de type super-réseau, correspond à une modulation périodique de la composition d'alliage le long de l'axe cristallin [111]

aboutissant à une alternance bicouche par période de la forme $Ge_{0.5(1+\eta)}Si_{0.5(1-\eta)} - Ge_{0.5(1+\eta)}Si_{0.5(1-\eta)} / Ge_{0.5(1-\eta)}Si_{0.5(1+\eta)} - Ge_{0.5(1-\eta)}Si_{0.5(1+\eta)}$, dans laquelle les plans (111) proches (resp. éloignés) sont de même type (resp. de types différents). Une procédure simple de dénombrement de liaisons pour l'empilement considéré conduit aux estimations suivantes des fractions de liaisons individuelles en fonction de η ,

(2.12-a)

$$f\{(Si - Si)\} = \frac{1}{8} \left\{ 0.5(1 + \eta) \cdot \left[0.5(1 + \eta) + \sum_{u=0}^3 u \cdot \frac{3!}{u!(3-u)!} \cdot [0.5(1 - \eta)]^u \cdot [0.5(1 + \eta)]^{3-u} \right] + A \right\},$$

avec, par symétrie,

(2.12-b) $f\{(Ge - Ge)\} = f\{(Si - Si)\},$

Ce qui implique,

(2.12-c) $f\{(Si - Ge)\} = 1 - 2f\{(Si - Si)\},$

où A représente une variante du premier terme de l'équation (2.12-a) dans lequel $(1 - \eta)$ est remplacé par $(1 + \eta)$, et vice versa. En conséquence, pour $\eta = 0.64$, les fractions des liaisons $Ge-Ge$, $Ge-Si$ et $Si-Si$ sont d'environ 0.30, 0.40, et 0.30, respectivement, à comparer avec les 0.25, 0.50 et 0.25 dans l'alliage aléatoire ($\eta = 0$). Une distribution similaire est obtenue à partir des équations (2.10), en prenant $\kappa \sim 0.20$.

Nous avons calculé le spectre Raman de différence théorique 'agrégé – moins – aléatoire' dans le cadre de la description à six oscillateurs du modèle de percolation en prenant la valeur $\kappa \sim 0.20$ pour la configuration $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ « agrégé » et $\kappa = 0$ pour la configuration $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ « aléatoire ». Pour une comparaison directe entre le spectre théorique ainsi obtenu et son pendant expérimental obtenu par **Tsang, et al. (1992)**, les deux spectres sont superposés au haut de la **Figure-2-2.a**. Le spectre Raman théorique de l'alliage aléatoire obtenu dans le cadre du modèle de percolation est ajouté au spectre expérimental correspondant au bas de la figure, comme référence. Dans ce dernier cas, la normalisation du spectre théorique au spectre expérimental est réalisée en se basant sur le signal du mode unique $Ge-Ge$. Dans un premier temps, comparons brièvement les spectres expérimentaux et théorique relatifs à l'alliage aléatoire $Ge_{0.5}Si_{0.5}$. Clairement, il y a un problème en ce qui concerne les intensités Raman des modes principaux des liaisons $Ge-Si$ et $Si-Si$, ceux-ci apparaissant beaucoup plus intenses dans le spectre expérimental que dans le spectre théorique. Cela ne doit pas être surprenant compte tenu du fait que **Tsang, et al. (1992)**, ont enregistré leur spectre Raman de référence dans des conditions de proche-résonance, en utilisant l'excitation laser 457,9 nm (2.708 eV) à 300K, conduisant à une amplification significative des signaux Raman $Ge-Si$ et $Si-Si$. La **Figure-2-4** présentée ci-dessous tirée du travail de **(Schorer, Abstrieter, Kibbel, et al. 1994)** sont révélatrices à cet égard. Le mode $Ge-Ge$, quant à lui, reste quasi insensible à cette résonance particulière. Bien évidemment, de tels effets de résonance ne seront pas pris en compte dans notre approche de percolation.

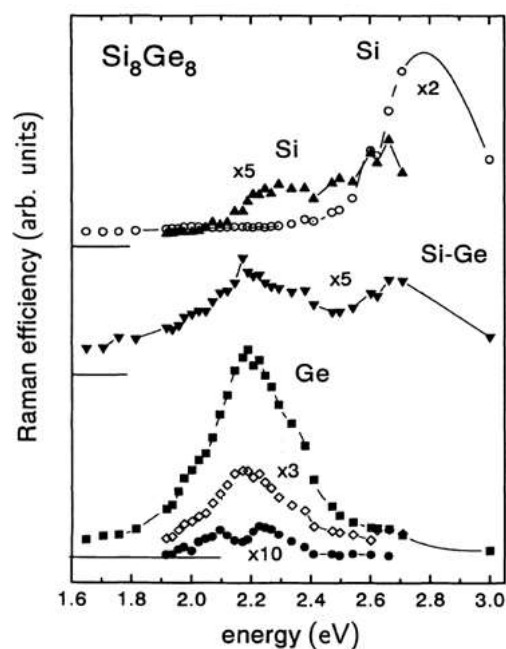


Figure-2-4 (extraite de Schorer, Abstrieter, Kibbel, et al., 1994): Evolution de l'intensités des modes Raman Si-Si, Si-Ge et Ge-Ge d'un super-réseau $(\text{Si})_8(\text{Ge})_8$ en fonction des raies laser utilisées pour l'enregistrement des spectres Raman à 300K.

En fait, la différence notée entre l'expérience et la théorie concernant les spectres Raman de l'alliage aléatoire n'est pas si dramatique si l'on réalise que notre objectif principal est de comparer les spectres Raman expérimental et théorique de différence "agrégé - aléatoire". Dans de tels spectres de différence, les déviations initiales entre les spectres Raman théorique et expérimental relatifs à un état donné de l'alliage (agrégé ou aléatoire) devraient être supprimées, en principe.

Les spectres Raman de différence (agrégé-aléatoire) expérimental et théorique semblent remarquablement cohérents compte tenu de la simplicité de notre approche de percolation, en particulier en ce qui concerne les intensités des pics principaux et du triplet Ge-Si. La tendance expérimentale de base, à savoir un renforcement du mode unique Ge-Ge et du mode haute-fréquence / principal du doublet Si-Si, accompagné d'un effondrement du mode central / principal du triplet Ge-Si, est bien reproduit dans la courbe théorique. Plus intéressant encore, les deux petits épaulements qui apparaissent de chaque côté de l'antirésonance principale Ge-Si dans le spectre de différence expérimental apparaissent aussi clairement dans le spectre de différence théorique. La situation n'est pas aussi nette avec le doublet Si-Si. En effet, l'antirésonance théorique relative au mode basse-fréquence / mineur du doublet Si-Si n'est pas observée expérimentalement. Notre vision actuelle des choses est que la différence d'intensité du mode mineur (correspondant à un signal faible et sur-amorti dans les spectres expérimentaux) selon que l'alliage est modulé ($\kappa \sim 0,2$) ou aléatoire ($\kappa \sim 0$) n'est pas suffisante pour créer un effet marqué sur le spectre de différence expérimental. La situation se complique encore du fait que le mode Si-Si principal est décalé vers les hautes fréquences en cas d'agrégation (cf. la double flèche dans la **Figure-2-2.a**). Ce décalage ne peut pas être pris en compte dans notre approche théorique de percolation, comme déjà indiqué. Il est vraisemblable qu'un décalage du même ordre puisse exister pour le mode Si-Si mineur, compte tenu du fait qu'il est relatif à la même liaison chimique. Bien que le décalage

détecté pour le mode *Si-Si* principal soit relativement modique dans l'absolu, de l'ordre de 5cm^{-1} , il n'est pas négligeable pour autant, représentant approximativement un tiers de l'écart en fréquence entre les modes du doublet *Si-Si* de l'alliage aléatoire. Dans le spectre de différence expérimental, un tel décalage est susceptible de conduire à un écrantage artificiel de l'antirésonance pour le mode *Si-Si* mineur telle qu'elle est prévue par le modèle de percolation sur la base d'une invariance stricte des fréquences des pics en cas d'agrégation.

Pour un aperçu direct de l'influence du paramètre κ dans la gamme spectrale de *Si-Si*, il faudrait pouvoir disposer de spectres Raman expérimentaux correspondants à de plus grandes valeurs de κ . En raison du manque de données expérimentales dans la littérature, nous optons pour un aperçu direct *ab initio*, en collaboration avec Vitor J.B.Torres de l'Université d'Aveiro (Portugal), expert du domaine. Plus largement, la grande flexibilité des calculs *ab initio*, réalisables « sur mesure », en principe, offre en outre la possibilité d'analyser en profondeur l'influence du paramètre κ sur la forme des spectres Raman de SiGe, toutes gammes spectrales confondues.

II.4 Doublet (*Si-Si*) : Modèle de percolation vs. calculs *ab initio*

Les spectres Raman *ab initio* de GeSi ont été calculés par V.J.B. Torres en utilisant le code de calcul AIMPRO (Briddon et Jones, 2000) et (Rayson et Briddon, 2008) basé sur une paramétrisation de l'effet d'échange-corrélation selon l'approche de (Perdew et Wang, 1992) en prenant pour Si et Ge les potentiels proposés par (Hartwigsenet, et al. 1998) en projetant la fonction d'onde sur la base des orbitales atomiques gaussiennes cartésiennes (terminologie anglo-saxonne : CGO). Une base réduite de fonctions CGO pour les orbitales s, p et d a été établie pour chaque atome Ge ou Si, correspondant à un total de 13 fonctions par atome. Davantage de détails sont disponibles dans la travail de Goss, et al. (2007).

Pour les calculs *ab initio* présentés dans ce mémoire, V.J.B.Torres adopte sensiblement la même procédure générale appliquée à des supercellules SiGe de taille 32-atomes (pour laquelle la durée du temps de calcul *ab initio* reste raisonnable) que celle déjà développée pour les calculs *ab initio* menés dans le cadre de la thèse de J. Souhabi (2010), avec pour objectif, à l'époque, d'étudier l'alliage SiGe aléatoire. La procédure en question est détaillée ailleurs (Torres, et al. 2008). Néanmoins, la procédure est améliorée en cela qu'elle est basée sur une résolution plus élevée en $12 \times 12 \times 6$ de l'espace des k (vecteurs d'onde), selon l'approche proposée par Monkhorst et pack, (1976), pour l'intégration sur la zone de Brillouin. Cet échantillonnage en k permet une bonne convergence sur le paramètre de maille (a), le module de compressibilité (B), la dérivée en pression du module de compressibilité (B') ainsi que sur les fréquences Raman (ω_R) du Si massif, du Ge massif et du cristal GeSi structuré en zincblende GeSi - qui constituent autant de références standards pour la calibration des calculs *ab initio* de modes de vibration. L'accord entre expérience et théorie est généralement très bon, comme on peut le voir dans le **Tableau-2-1**. Nous avons pris soin de vérifier que la convergence obtenue pour les supercellules à 32 atomes dans le cas d'un échantillonnage en k en $12 \times 12 \times 6$ produit sensiblement la même convergence qu'en utilisant plus grande à 64 atomes avec un même échantillonnage en k en $12 \times 12 \times 6$, ce qui établit en outre une convergence en terme de taille de supercellules.

Table-2-1 : Valeurs *ab initio* du paramètre de réseau (*a*), du module de compressibilité (*B*), de la dérivée du module de compressibilité, et de la fréquence Raman (ω_R) pour différentes tailles de supercellules, et différents échantillonnages en *k*..

	Si			Ge			Zincblende SiGe		
Supercellule	32	64	Exp.	32	64	Exp.	32	64	Autre Theo.
k-mesh	12×12×6	6×6×6		12×12×6	6×6×6		12×12×6	6×6×6	
a (nm)	0.540	0.539	0.543 ^a	0.558	0.558	0.565 ^b	0.548	0.548	0.548 ^c
B(GPa)	98.5	98.5	97.9 ^a	74.4	74.4	77.2 ^b	86.8	86.8	89.4 ^c
B'	4.2	4.2	4.24 ^d	4.7	4.7	4.55 ^d	4.5	4.4	
$\omega_R(\text{cm}^{-1})$	525	525	522 ^e	302	302	301 ^f	422	422	

Références : ^a(Mohr, et al. 2000) , ^b(Landolt-Bornstein, 1984), ^c(Parker, et al. 1967), ^d(Singh, 1993), ^e(Da Silva, et al. 2001) , ^f(Dolling, et al. 1962)

Les spectres Raman *ab initio* sont principalement obtenus à partir de supercellules *GeSi* à 32 atomes, après relaxation complète (position des atomes, paramètre de réseau et forme). Le code AIMPRO peut minimiser l'énergie totale par rapport à un ou à l'ensemble des paramètres de maille indépendants, y compris les angles, et une méthode de gradient conjugué pour relaxer les positions atomiques individuelles. Nous avons vérifié que les deux paramètres de maille indépendants caractéristiques de chaque supercellule parallélépipédiques représentant les cristaux purs discutés ci-avant ne diffèrent que par 10^{-6} Bohr, ce qui indique qu'il ne se produit pas de distorsion des supercellules lors de la procédure de relaxation. Lors de l'utilisation de supercellules désordonnées $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ correspondant à différents taux d'agrégation/dispersion (voir détail ci-dessous), la relaxation du réseau a été réalisée avec et sans restriction de forme, pour comparaison. Pour chaque type de supercellule la différence de paramètre de réseau n'excède pas 10^{-4} Bohr. Par ailleurs les angles droits entre les directions parallélépipédiques sont conservés à moins de 0.001° . Enfin, le minimum de l'énergie totale, qui correspond à une relaxation optimale de la supercellule, reste stable à hauteur de 10^{-5} eV. Compte tenu de tout cela, nous pouvons affirmer sans risque qu'il n'y ait pas d'effet de forme. En fait, alors que les longueurs des liaisons *Si-Si*, *Ge-Si* et *Ge-Ge* sont sensiblement différentes (cf. **Tableau-2-1**), avec impact concomitant sur le volume de la supercellule et sur les positions atomiques après relaxation, il semble que le paramètre de maille est affecté de la même manière selon les trois directions orthogonales de nos supercellules tetragonales désordonnées $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ à 32 atomes. Cela reste valable pour les trois supercellules supplémentaires à 64 atomes considérées, contenant des impuretés isolées (*Si* ou *Ge*) dans les cristaux purs de *Si*, *Ge*, à structure diamant, et de *SiGe* structuré en zincblende.

Une série représentative de spectres Raman *ab initio* de l'alliage désordonné $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ est obtenue à partir de supercellules à 32 atomes couvrant trois situations différentes : celle d'agrégation locale ($\kappa > 0$), celle de dispersion locale ($\kappa < 0$), et celle, de référence, correspondant à une substitution aléatoire ($\kappa = 0$). Les valeurs finies de κ en question sont sélectionnées symétriques par rapport à la situation aléatoire et aussi grandes que possibles, tout en maintenant un nombre minimum de liaisons de dix par espèce (*Ge-Ge*, *Ge-Si*, *Si-Si*),

pour un total de soixante-quatre liaisons par supercellule. Cette contrainte permet de réaliser une statistique fiable par liaison, étant entendu que la statistique du désordre d'alliage n'est, de toute façon, pas complètement prise en compte, en raison de la taille limitée des supercellules (32 atomes). Un ensemble satisfaisant de valeurs de κ qui satisfait aux critères ci-dessus est (+0.31,0,-0.31), correspondant aux nombres de liaisons (*Ge-Ge*,*Ge-Si*, *Si-Si*) par supercellule de (21,22,21), (16,32,16) et (11,42,11), respectivement, déterminés au moyen des équations (2.10).

Les arrangements d'atomes de *Si* (symbole foncé-bleu, petite taille) et de *Ge* (symbole clair-jaune, grande taille) dans les plans successifs (111) pour une supercellule de 32 atomes sont présentés dans la **Figure-2-5**. Compte tenu de la taille modeste des supercellules, les positions des atomes ont pu être optimisées « à la main » sur un modèle réaliste 3D jusqu'à obtenir les valeurs de κ désirées, en se basant sur le comptage des liaisons par espèce.

De façon intéressante, cette série de valeurs de κ couvre trois types différents de jeux d'intensité entre les deux pic Raman qui constituent le doublet de percolation *Si-Si*, comme on peut le voir en **Figure-2-3**. Un type dans lequel le mode mineur du doublet *Si-Si* a presque totalement disparu ($\kappa \sim +0.3$), un autre type dans lequel le rapport des intensités entre le mode mineur / basse fréquence et le mode dominant / haute fréquence est de l'ordre de un tiers ($\kappa = 0$), et un dernier type pour lequel le rapport d'intensité est inversé par rapport au type précédent ($\kappa \sim -0.3$).

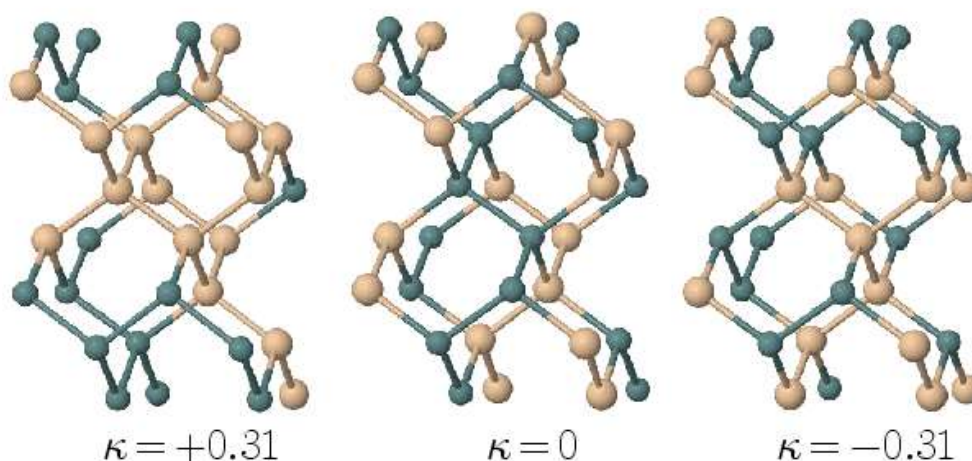


Figure-2-5: Positionnement des atomes de *Si* (sombres, petits) et *Ge* (clairs, grands) dans trois supercellules $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ à 32 atomes correspondant à un effet d'agrégation ($\kappa = +0.31$, gauche), à une substitution aléatoire ($\kappa=0$, intermédiaire) et à un effet de dispersion ($\kappa=-0.31$, droite). Les valeurs de κ restent inchangées par inversion des positions *Si* et *Ge* dans chaque supercellule..

La série de valeurs de κ s'avère donc idéale pour tester la version généralisée κ -dépendante du modèle de percolation au moyen de calculs *ab initio*. En principe, la tendance fine concernant la dépendance en κ du rapport d'intensité des deux modes constituant le doublet *Si-Si* devrait s'ajouter à la tendance grossière de type MREI concernant les intensités relatives des signaux Raman relatifs aux trois liaisons *Ge-Ge*, *Ge-Si* et *Si-Si*, reflétant l'abondance relative de ces dernières dans l'alliage en fonction de κ . Comme déjà indiqué, en cas d'agrégation, les signaux Raman dus aux liaisons « homos » *Ge-Ge* et *Si-Si* se renforcent, tandis que le signal Raman dû à la liaison « hétéro » *Ge-Si* s'affaiblit, et vice versa dans le cas de la dispersion.

Les spectres Raman *ab initio* obtenus à partir des supercellules **Figure-2-5** correspondant aux valeurs de κ (+0.31, 0, -0.31) sont montrés au (sommet, centre, bas) de la **Figure-2-6** (tracés épais). Un élargissement de pic de 4cm^{-1} est considéré, assez grand pour être réaliste, mais aussi suffisamment petit pour pouvoir distinguer deux modes voisins relatifs à un doublet/triplet de percolation (écart en fréquence minimum de 10cm^{-1} , cf. **Figure-2-1**). Une série supplémentaire de spectres Raman *ab initio* de même nature est obtenue en inversant les atomes de Si et Ge dans chaque supercellule, ce qui laisse la valeur de κ inchangée. Cette deuxième série est légèrement décalée de la première dans la **Figure-2-6** pour une meilleure comparaison (tracés fins). Cette comparaison est utile pour distinguer les tendances intrinsèques, observables dans les deux séries de spectres, qui valent la peine d'être discutées, des tendances fortuites simplement dues à un arrangement particulier d'atomes Si et Ge au sein d'une supercellule, qui ne doivent pas retenir l'attention.

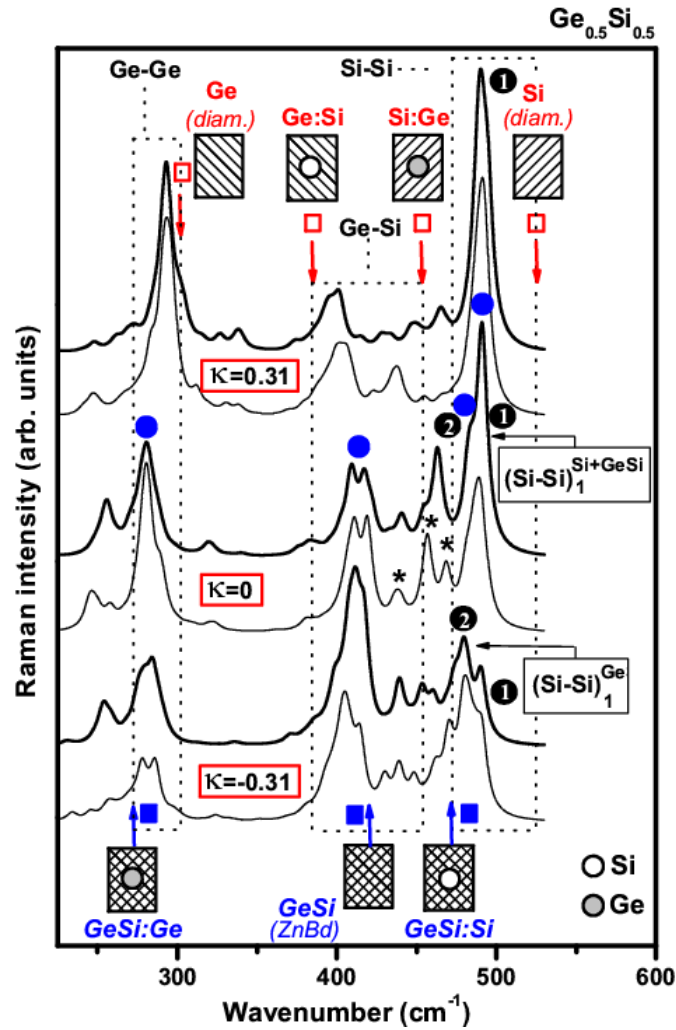


Figure-2-6: Spectres Raman *ab initio* obtenus avec les trois supercellules $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ à 32 atomes reportées en **Figure-2-5** (tracés épais), correspondent à une agrégation locale ($\kappa=+0.31$, haut), une substitution aléatoire ($\kappa=0$, intermédiaire), et une dispersion locale ($\kappa=-0.31$, bas). Des spectres *ab initio* supplémentaires obtenus en inversant les positions des atomes Si et Ge dans chaque supercellules, laissant les valeurs de κ inchangées, sont également reportés (traits fins). Les fréquences *ab initio* du mode unique Ge-Ge, du mode principal Ge-Si et du doublet Si-Si de l'alliage aléatoire $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ sont indiquées par des cercles pleins. Les gammes spectrales Ge-Ge, Ge-Si, et Si-Si, délimitées par des rectangles hachurés, sont identifiées sur la bases des fréquences *ab initio* limitées à l'approche de l'agrégation totale (flèches verticales au haut de la figure, rectangles ouverts), et de la dispersion totale (flèches verticales au bas de la figures, rectangles pleins). Le doublet sensible Si-Si bénéficie d'un libellé spécifique, à l'aide de chiffres (1, 2), pour une comparaison directe avec les raies Raman correspondantes calculées via le modèle de percolation dans la **Figure -2-3**.

II.4.a

Identification des modes sur la base de fréquences *ab initio* limites

Une condition préalable avant de pouvoir comparer les spectres Raman *ab initio* calculés dans le cadre d'une approche 3D à l'aide de supercellules aux spectres Raman correspondants obtenus via la version dépendante de κ du modèle de percolation opérant à 1D selon l'ACL (1D), est d'établir une correspondance 3D-1D pour la discussion des données *ab initio*. Concrètement cela revient à discuter chaque pic Raman *ab initio* en termes de mode de stretching (étirement) d'une liaison chimique. En principe cela peut être réalisé en examinant attentivement les déplacements atomiques associés à chaque pic Raman *ab initio* (Pagès, et al. 2012).

Nous procédons ainsi par la suite et délimitons les gammes spectrales des liaisons *Ge-Ge*, *Ge-Si* et *Si-Si* dans les spectres Raman *ab initio* à partir d'un jeu réduit de fréquences Raman obtenues à partir de motifs d'impuretés idéalement simples considérés comme représentatifs des fréquences limites de stretching des liaisons *Ge-Ge*, *Ge-Si* et *Si-Si* dans les cas limites d'agrégation totale et/ou de dispersion totale.

Pour ce qui est de l'agrégation, de telles fréquences limites sont accessibles en utilisant, d'une part, des supercellules tout-*Ge* (rectangle, hachurage oblique-droit, cf. **Figure-2-7**) et tout-*Si* (rectangle, hachurage oblique-gauche, cf. **Figure-2-6**) pour les liaisons « homos » *Ge-Ge* et *Si-Si* (un mode par liaison), et, d'autre part, en considérant des impuretés *Ge* et *Si* isolées dans des supercellules par ailleurs pures, de l'autre type (*Ge* et *Si*, respectivement), pour la liaison « hétéro » *Ge-Si* (deux modes au total). Les modes correspondants, notés '*Ge*' ($x=1, \kappa=+1, 304\text{cm}^{-1}$), '*Si*' ($x=0, \kappa=+1, 522\text{cm}^{-1}$), '*Si:Ge*' ($x \sim 0, \kappa \sim +1, 451\text{cm}^{-1}$) et '*Ge:Si*' ($x \sim 1, \kappa \sim +1, 385\text{cm}^{-1}$), respectivement, observables dans la **Figure-2-1**, sont marqués par des flèches / carrés-vides-rouges au haut de la **Figure-2-6**.

Dans le cas d'une dispersion totale ($\kappa=-1$), la supercellule *GeSi* type est la zincblende (hachurages croisés), formée des deux sous-réseaux *fcc Ge* et *Si* intercalés, qui donne directement accès à la fréquence '*Ge-Si*' naturelle. Les fréquences limites des liaisons *Ge-Ge* et *Si-Si* sont obtenues en réalisant une substitution unique $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Si}$ soit sur le sous-réseau *Si*, soit sur le sous-réseau *Ge*, de la supercellule zincblende *GeSi* en question, respectivement. Les modes correspondants, notés '*GeSi*' ($x \sim 0.5, \kappa = -1, \sim 421\text{cm}^{-1}$) pour le cristal *SiGe* zincblende pur, et '*GeSi:Ge*' ($x \sim 0.5, \kappa \sim -1, 272\text{cm}^{-1}$) ou '*GeSi:Si*' ($x \sim 0.5, \kappa \sim -1, 473\text{cm}^{-1}$) pour les modes d'impuretés isolés de *Ge* et *Si* dans *GeSi* zincblende, respectivement, sont marqués par des flèches / carrés-pleins-bleus au bas de la **Figure-2-6**.

La plupart des fréquences *ab initio* citées ci-avant ont déjà été identifiées dans le cadre de la thèse de **J. Souhabi (2010)** à l'exception des fréquences '*GeSi:Ge*' et '*GeSi:Si*', qui sont déterminées dans le cadre de ce travail. Les atomes *Si* et *Ge* isolés sur les sous-réseaux *fcc Ge* et *Si*, respectivement, de la supercellule *SiGe* zincblende produisent deux modes d'impuretés situés du mode Raman principal dû la matrice hôte, comme montré dans la **Figure-2-8**. Du fait de la symétrie T_d du site occupé par ces impuretés, chacune d'entre elles devrait en principe produire un mode d'impureté unique triplement dégénéré (Talwar, et al. 2012). Cependant ce n'est pas le cas en pratique en raison de la taille limitée de nos supercellules (32 atomes), chaque impureté dans une supercellule donnée se trouvant influencée par les impuretés placées dans les supercellules voisines. L'effet n'est pas le même selon que l'impureté de la cellule voisine appartient au plan formé par les axes courts de la

supercellule tétragonale de référence, ou selon son grand axe (cf. **Figure-2-5**). Au total, cela produit un abaissement de la symétrie du site d'impureté, correspondant à l'apparition d'un doublet de vibration pour chaque impureté, caractérisé par un écart de fréquence de l'ordre de 10 cm^{-1} , au lieu du mode unique attendu.

Ce type d'inconvénient a été résolu en utilisant des supercellules plus grandes, à 64 atomes. Cela suffit à produire un mode Raman unique par impureté, aux fréquences '*GeSi:Ge*' et '*GeSi:Si*' susmentionnées. Les spectres Raman correspondants, obtenus en utilisant un échantillonnage en k en $6 \times 6 \times 6$ et un élargissement de raie de 4 cm^{-1} , sont montrés en **Figure-2-7**.

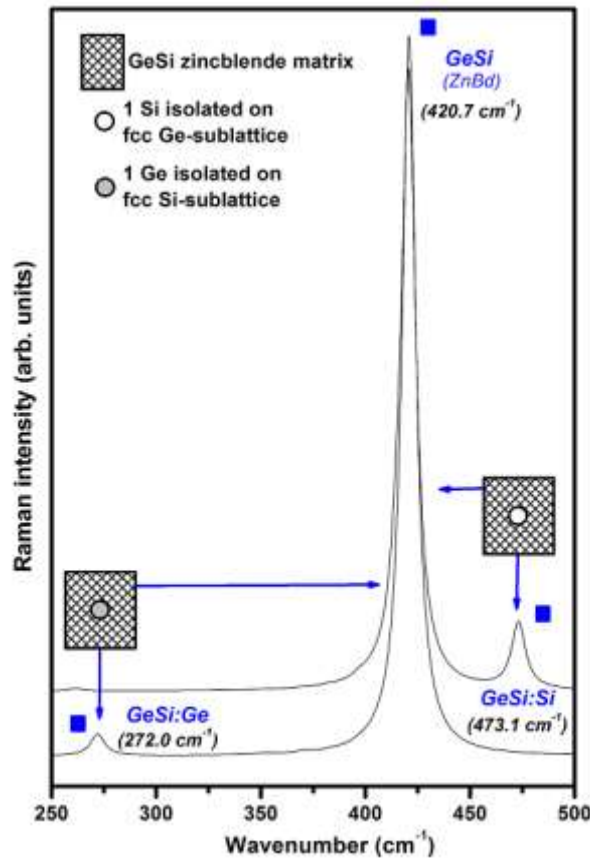


Figure-2-7: Spectres Raman *ab initio* obtenus avec deux supercellule GeSi-zincblende à 64 atomes, contenant l'une un atome Si isolé sur le sous-réseau fcc Ge (spectre haut) et l'autre une impureté Ge isolée sur le sous-réseau fcc Si (spectre bas), comme indiqué.

Nous pouvons être plus explicite et assigner les fréquences Raman *ab initio* limites ($x \sim 0,1$) qui vont définir les gammes spectrales de chaque liaison dans le schéma de percolation à six oscillateurs [$1 \times (Ge-Ge), 3 \times (Ge-Si), 2 \times (Si-Si)$]. Les deux modes d'impuretés '*Ge*' et '*GeSi:Ge*' se rapportent à la même branche de percolation unique Ge-Ge qui couvre tous les modes de *stretching* Ge-Ge possibles dans l'alliage GeSi. '*Ge:Si*', '*Si:Ge*' et '*GeSi*' se rapportent quant à eux au *stretching* (Ge-Si) dans un environnement Ge-pur, dans un environnement Si-pur et dans un environnement (Ge,Si)-mixte, respectivement, et sont donc relatifs aux branches inférieure $(Ge - Si)_2^{Ge}$ et supérieure $(Ge - Si)_2^{Si}$ du triplet Ge-Si, et à la branche intermédiaire $(Ge - Si)_2^{GeSi}$, respectivement. En ce qui concerne '*GeSi:Si*' et '*Si*' ils

sont dus au stretching *Si-Si* dans un environnement *Ge*-pur et dans un environnement *Si*-pur, correspondant aux branches inférieure et supérieure du doublet (*Si-Si*), i.e. $(Si - Si)_1^{Ge}$ et $(Si - Si)_1^{Si+GeSi}$, respectivement. En résumé, notre jeu réduit de sept fréquences Raman *ab initio* couvre tout l'ensemble des oscillateurs du schéma de percolation *GeSi*, aucun n'est laissé de côté. Les domaines spectraux *Ge-Ge*, *Ge-Si* et *Si-Si* sont schématiquement délimités par des rectangles en pointillés dans la **Figure-2-6**.

II.4.b Aspect intensité Raman

Dans ce paragraphe, nous discutons la dépendance en κ des intensités des signaux Raman *ab initio* pour chaque type de liaison. La tendance générale, est que les signaux Raman dus aux liaisons « homo » *Ge-Ge* et *Si-Si* sont renforcés en cas d'agrégation ($\kappa > 0$), au détriment du signal Raman provenant de la liaison « hétéro » *Ge-Si*, comme prévu. Cela est cohérent à la fois avec les données expérimentales disponibles, en référence au point (i) de la **Section II.2**, et également avec les prédictions des modèles MREI et de percolation, si l'on se rapporte à la **Figure-2-3**. Nous nous intéressons maintenant à la dépendance κ de la structure fine des signaux Raman *ab initio* dus aux liaisons *Si-Si* et *Ge-Si* (étant entendu que le modèle MREI n'est pas en mesure de décrire de telles structures fines).

Nos données *ab initio* ne sont pas décisives en ce qui concerne la liaison *Ge-Si*, en cela qu'il n'est pas possible de reconnaître dans le signal complexe *ab initio* le schéma de comportement à trois modes attendu dans le cadre du modèle de percolation. En particulier le mode mineur haute-fréquence du triplet de percolation *Ge-Si*, idéalement représenté par un mode unique dans la **Figure-2-3**, se décompose en une multitude de modes *ab initio* dans le cas de l'alliage aléatoire ($\kappa = 0$), comme indiqué par le symbole '*' dans la **Figure-2-6**. Nous avons déjà mentionné en introduction de ce chapitre une faiblesse du modèle de percolation à cet égard dès que l'on s'éloigne de la limite diluée en *Ge*, qui avait été identifiée dès l'élaboration du modèle de percolation pour l'alliage *GeSi* aléatoire dans le cadre de la thèse de **J. Souhabi (2010)**. Une tendance prometteuse, toutefois, est que, en comparaison avec le mode principal / central du triplet *Ge-Si*, la multitude de modes en question semble moins présente à $\kappa = -0.31$, en dépit du nombre conséquent des liaisons *Ge-Si*, qu'à $\kappa = +0.31$, où le nombre de liaisons *Ge-Si* est faible. Cela semble indiquer un renforcement relatif avec le taux d'agrégation. L'asymétrie basse-fréquence prononcée du mode principal / central du triplet *Ge-Si* à $\kappa = +0.31$ témoigne d'une tendance similaire pour le mode mineur basse fréquence du triplet *Ge-Si*. A première vue, tout cela est cohérent avec le scénario de percolation (cf. **Figure-2-3** et **Section II.3.b**), et également avec les données expérimentales existantes, en référence au point (ii) de la **Section II.2**. Cependant, d'autres calculs *ab initio*, impliquant des supercellules *GeSi* désordonnées plus grandes, dans l'espoir que la statistique élargie sur les liaisons *Ge-Si* conduise à un regroupement de la structure fine étendue du signal *Ge-Si* (cf. symboles '*' dans la **Figure-2-6**) sous forme de pics Raman peut-être larges mais au final mieux définis, sont absolument nécessaires en vue d'établir une comparaison fiable avec le triplet de percolation. De tels calculs *ab initio* sortent du cadre de ce travail, à caractère exploratoire. Aussi, à ce stade, et pour ce qui concerne le signal *Ge-Si*, nous nous en tenons à

une comparaison des prédictions du modèle de percolation avec les données expérimentales, comme discuté dans la **Section II.3.c**.

Les calculs *ab initio* sont plus riches d'information en ce qui concerne la structure fine du doublet Si-Si, l'objet principal de notre attention dans cette section. Le signal *ab initio* Si-Si à $\kappa = 0$ se décompose en un doublet distinct du type 'mode mineur basse-fréquence / mode dominant haute-fréquence', les deux modes étant séparés par $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ (cf. modes numérotés 1 et 2 dans la **Figure-2-6**), qui ressemble fortement au doublet de percolation analogue (cf. courbe centrale dans la **Figure-2-3**). En outre, seul le mode haute-fréquence survit à $\kappa=+0,31$, tandis que le mode basse fréquence devient dominant à $\kappa=-0,31$. Ces comportements sont compatibles avec les données expérimentales disponibles, en référence au point (iii) de la **Section II.2**, et aussi, idéalement, avec le scénario du modèle de percolation, comme il ressort de la **Figure-2-3**. Cela apporte un soutien à notre version généralisée, κ —dépendante, du modèle de percolation GeSi. Cependant des calculs *ab initio* supplémentaires impliquant des supercellules grandes seraient utiles pour affiner les tendances actuelles en prenant mieux en compte la statistique du désordre d'alliage.

II.4.c Aspect fréquence Raman

Nous ne pouvons pas éviter une brève discussion de la dépendance en κ des fréquences Raman *ab initio* de l'alliage $\text{Ge}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$ même si cela n'est pas directement utile dans le cadre de cette contribution centrée sur les intensités Raman. Les effets de l'agrégation ($\kappa=+0,31$) et de la dispersion ($\kappa=-0,31$) sont considérés séparément ci-dessous, en référence au cas aléatoire ($\kappa=0$). En conséquence, les fréquences *ab initio* du mode unique Ge-Ge, du mode principal Ge-Si et du doublet Si-Si sont repérées dans la **Figure-2-6** (cf. cercles pleins bleus-sombres à $\kappa=0$), et dans la **Figure-2-1** (même repérage). De façon générale, dans la discussion ci-après, notre attention se concentre sur la dépendance en κ de la fréquence Raman du mode dominant au sein de chaque gamme spectrale (**Figure-2-3**), qui fixe la tendance.

Sous l'effet de l'agrégation locale ($\kappa>0$), le mode unique Ge-Ge est fortement décalé vers les hautes fréquences. Au contraire, le mode principal du triplet Ge-Si est décalé vers les basses fréquences. Quant au mode dominant haute-fréquence, seul un petit décalage vers les hautes fréquences est détecté. Pour le mode supérieure/dominante du Si-Si, un petit décalage vers les hautes fréquences est détecté. De telles variations dans les fréquences *ab initio* sont globalement cohérentes avec les données expérimentales disponibles dans la nature, au moins pour ce qui concerne la tendance sinon l'ampleur des glissements. Des tendances claires concernant les deux premiers modes ont été mises en évidence par **Schorer, et al. (1991)**, (cf. **Figure-2-5** correspondante), dans leur étude Raman exhaustive d'un super-réseau Ge_8Si_8 soumis à un recuit progressif jusqu'à destruction complète de l'ordre à longue portée, correspondant à la réalisation d'une substitution $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Si}$ aléatoire. Malheureusement l'étude en question n'est pas très utile en ce qui concerne le mode restant, ceci du fait que la réponse Si-Si n'acquiert véritablement les caractères propres à celle d'un alliage (en se démarquant de la réponse du super-réseau) que dans le tout dernier stade du recuit, correspondant en fait au dernier spectre Raman enregistré. Cependant nous pouvons bien apprécier à partir des autres

données de **Schorer, et al. (1991)** , reportées avec celles de **Tsang, et al. (1992)** , dans la **Figure-2-2**, que l'agrégation locale induit un léger décalage vers les hautes fréquences du mode Si-Si dominant haute fréquence (cf. double flèche horizontale dans la **Figure-2-2b**).

De tels glissements Raman *ab initio* pour le mode unique Ge-Ge (vers les hautes fréquences, grand), pour le mode principal/central Ge-Si (vers les basses fréquences, grand) et pour le mode Si-Si dominant haute fréquence (vers les hautes fréquences, faible), trouvent une explication naturelle dans le modèle de percolation. En se reportant à la **Figure-2-1**, il suffit de progresser le long des branches de percolation correspondantes en partant de l'alliage aléatoire ($x=0.5$, $\kappa=0$, cercles bleus-sombres/pleins) et en allant vers le cristal Si-pur ou le cristal Ge-pur, correspondant aux produits finaux en cas d'agrégation totale ($x=0$ et 1 , $\kappa=+1$, carrés vides), comme indiqué par les flèches droites (mode unique Ge-Ge, mode Si-Si haute fréquence, et modes Ge-Si satellites) ou courbe (mode Ge-Si principal/intermédiaire).

Par exemple, en cas d'agrégation, les liaisons Ge-Ge ont tendance à vibrer davantage dans leur propre environnement, de type Ge donc, correspondant à une convergence naturelle vers le mode de vibration du cristal Ge pur ($x = 1$; $\kappa=+1$, carré vide). De même, le mode Si-Si dominant haute fréquence, dû à la vibration de liaisons Si-Si au sein de leur propre environnement de type Si doivent finalement rassembler à la vibration du cristal pur Si ($x = 0$; $\kappa=+1$, carré vide). En ce qui concerne le mode Ge-Si principal/intermédiaire, correspondant à une vibration de la liaison Ge-Si dans un environnement mixte (Si,Ge), elle donne lieu finalement à deux modes d'impuretés relatifs l'un au cristal Si pur et l'autre au cristal Ge pur. Les modes d'impuretés en question sont l'aboutissement d'une double progression le long de la branche de percolation, comme reflété par la double flèche courbe. Ils correspondent sur les fréquences de vibration de paires d'impuretés de même, Si ou Ge, placées en position de seconds voisins (motif de base correspondant à la liaison « hétéro » vibrant dans un environnement mixte) ; et immergées dans un cristal pur de l'autre type, i.e. Ge ($x \sim 1$; $\kappa=+1$, non montré) ou Si ($x \sim 0$; $\kappa=+1$, non montré), respectivement (**Pagès, et al. 2012**). Au final, les deux progressions s'ajoutent pour créer un décalage d'ensemble vers les basses fréquences. A noter que le mode Ge-Si dominant se trouve fortement amenuisé à $\kappa \geq 0.5$ (cf. **Figure-2-3**), où il est relayé par les deux modes Ge-Si satellites situés de part et d'autre. Rappelons que ceux-ci concernent la vibration de la liaison Ge-Si dans Ge et Si purs, respectivement, finalement assimilables avec les modes d'impuretés Ge :Si ($x \sim 1$; $\kappa=+1$, carré vide) et Si :Ge ($x \sim 0$; $\kappa=+1$, carré vide), comme indiqué par les deux flèches opposées en pointillés (les flèches pleines sont conservées pour le modes dominants, pour plus de clarté).

Dans le cas de la dispersion ($\kappa < 0$), nous observons en **Figure-2-6** que les fréquences *ab initio* de tous les modes dominants restent quasi invariantes. La référence dans ce cas est le cristal zincblende GeSi ($x=0.5$; $\kappa=-1$), c.à.d. le cristal hôte pour tous les types de liaisons dans le cas limite d'une dispersion (quasi) totale. Les décalages des fréquences Raman sont discutés à partir de la **Figure-2-1** à l'aide de flèches en boucles semi-fermées partant des branches de percolation relatives à l'alliage aléatoire GeSi ($x=0.5$; $\kappa=0$, cf. cercles pleins **Figure-2-1 et -2-6**), et aboutissant aux fréquences correspondantes relatives au cristal zincblende GeSi ($x=0.5$; $\kappa \sim -1$, cf. carrés pleins **Figure-2-1 et -2-6**). Par exemple, le mode Ge-Si principal/central, dû à la vibration de la liaison Ge-Si dans un environnement mixte

(*Ge,Si*) converge simplement sur la fréquence du cristal zincblende *GeSi* pur ($x=0.5$; $\kappa=-1$, cf. cercle plein, centre de la **Figure-2-1**). Quant aux mode unique *Ge-Ge* et au mode *Si-Si* dominant haute fréquence, ils deviennent assimilables finalement avec les modes impuretés *GeSi :Ge* ($x=0.5$; $\kappa\sim-1$, cf. cercle plein, bas de la **Figure-2-1**) et *GeSi :Si* ($x=0.5$; $\kappa\sim-1$, cf. cercle plein, haut de la **Figure-2-1**). Rappelons que ces derniers modes correspondent à une substitution unique $Ge\leftrightarrow Si$ sur les sous-réseaux cfc *Si* et *Ge* du cristal zincblende *GeSi*, respectivement. Dans chaque cas, les fréquences finale et initiale ne diffèrent l'une de l'autre que par quelques cm^{-1} , ce qui correspond en pratique à un quasi invariance des fréquences Raman.

II.5 Conclusion

Nous avons réalisé une étude approfondie de l'intensité des multi-modes Raman de l'alliage *GeSi*, à structure diamant, en fonction du taux d'agrégation et/ou de dispersion locale dans le cadre de la description à six oscillateurs [$1\times(Ge-Ge), 3\times(Si-Ge), 2\times(Si-Si)$] du modèle phénoménologique de percolation cf. thèse **J. Souhabi (2010)**. Pour cela les fractions des oscillateurs individuels sont exprimées à l'aide d'un paramètre d'ordre κ . Ce paramètre d'ordre est introduit en suivant la démarche utilisée par **Verleur et Barker (1966)**, dans leur modèle 1D (phénoménologique) à clusters qui distingue entre les environnements premiers voisins 3D d'une liaison donnée dans un cristal zincblende. Dans ce travail, nous nous attachons à surmonter une certaine ambiguïté derrière l'ambivalence 1D–3D du traitement de Verleur et Barkeur en adoptant un formalisme totalement 1D. Par ailleurs, le formalisme est appliqué à la structure diamant *GeSi*. Enfin, la description de l'environnement local est poussée jusqu'aux seconds voisins (dans le cas de la liaison mixte *Ge-Si*). Enfin, la version 'diamant' du schéma de percolation permet de prendre en compte le transfert de force d'oscillateur inter-liaison en plus du simple effet de transfert de force d'oscillateur intra-liaison de la version 'zincblende', sous l'effet de l'agrégation / dispersion locale. Les spectres Raman dépendants de κ prédits par le modèle de percolation sont en bon accord avec **(i)** les données expérimentales existantes, en référence à la structure fine *Ge-Si*, et avec **(ii)** les spectres Raman *ab initio* calculés à partir de supercellules désordonnées à 32 atomes de mêmes valeurs de κ , en référence à la structure fine de *Si-Si*.

Ce travail formalise une aptitude intrinsèque de la spectrométrie Raman à mesurer le taux d'agrégation/dispersion locale dans un alliage, via le modèle de percolation. Le système type envisagé ici est l'alliage *GeSi*, à structure diamant, mais la généralisation à un alliage de structure zincblende est immédiate. Soulignons que le formalisme en question opère dans le cadre, simple, de l'approximation de la chaîne linéaire c.à.d. à 1D, et de ce fait, facilement utilisable.

Chapitre III

Comportement Phonon-polariton

des alliages

$Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$

Au cours des dernières années, notre équipe s'est attachée à promouvoir une description unifiée des spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge des alliages zincblende et diamant, dans le cadre du modèle phénoménologique de percolation de type *1-liaison*→*2-mode* mis au point sur site, calculs *ab initio* à l'appui. L'approche utilisée pour cela a été de réexaminer soigneusement les spectres Raman et infrarouge des alliages leaders communément reconnus comme représentatifs des différentes classes de comportement sous-tendues par la classification traditionnelle basée sur les modèles MREI et à clusters : *GaInAs* (zincblende, type générique MREI : 1-liaison→1-mode pur ou 2-modes), *ZnSeTe* (zincblende, type générique MREI : 2-liaison→1-mode ou 1-mode mixte), *GaInP* (zincblende, type générique MREI : 2-mode-modifié avec un mode dominant et un mode mineur stables), *GaAsP* (zincblende, type cluster : 1-liaison→4-mode), et *GeSi* (diamant). Après ce réexamen approfondi il semble que la classification traditionnelle des spectres Raman/infrarouge des alliages n'a pas véritablement de raison d'être, et qu'un comportement générique de type percolation puisse s'appliquer universellement. Remarquons qu'au moment où débute cette thèse toute l'analyse du comportement vibrationnel dans le cadre du modèle de percolation porte sur le voisinage du centre Γ ($q=0$) de la zone de Brillouin puisque les spectroscopies optiques de vibration opèrent à cette limite – cf. **Chapitre I**. Plus précisément le cœur de l'étude porte sur des spectres Raman obtenus en géométrie standard de rétrodiffusion et concerne donc des valeurs de q relevant du régime- q_∞ , est relativement éloigné de Γ , mais pour lequel l'approximation $q\sim 0$ reste encore valable à l'échelle de la zone de Brillouin – cf. **Chapitre I**.

Dans le cadre de ce travail de thèse, et en parallèle d'un projet franco-indien qui s'est récemment terminé, nous avons entrepris d'explorer plus avant les fondements du comportement vibrationnel de percolation *1-liaison*→*2-mode* en étendant l'étude vibrationnelle d'un alliage de structure zincblende à l'intégralité de la zone de Brillouin.

Pour ce faire l'attention s'est portée sur l'alliage modèle $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ à trois modes [$1\times(\text{Zn-Se})$, $2\times(\text{Be-Se})$] dont le spectre Raman conventionnel enregistré en géométrie de rétrodiffusion (voir détail plus loin) montre un doublet de percolation de la liaison *Be-Se* bien résolu, aussi bien en termes d'écartement ($\Delta_{\text{Be-Se}}\sim 50\text{cm}^{-1}$) que d'intensités relatives des deux composantes du doublet (voir plus loin). L'alliage en question a été réalisé sous la forme d'un lingot monocristallin de grand volume de ($\sim 0.5\text{ cm}^3$) par nos collègues polonais, i.e. F. Firszt (IOP, Torun) et W. Paskowicz (IOP, Warsaw) en utilisant la méthode de Bridgman. Il se présente sous la forme d'un cylindre d'axe [110] de diamètre $\sim 0.8\text{ cm}$ et de hauteur $\sim 1\text{ cm}$. Le caractère aléatoire de la substitution $\text{Zn}\leftrightarrow\text{Be}$ a été réalisé par mes soins à partir d'une étude Raman conventionnelle menée en rétrodiffusion en symétrie TO en s'attachant aux intensités relatives des deux composantes Raman du doublet *Be-Se*, en étendant naturellement à un alliage zincblende l'approche développée au précédent chapitre pour l'alliage diamant *GeSi*. Le rapport d'intensité entre les deux modes s'est avéré exactement conforme à celui attendu pour un alliage zincblende aléatoire de même composition. Un aperçu direct sera donné plus loin dans ce chapitre.

Nos partenaires indiens, i.e. M. N. Rao, T. Basak et S. L. Chaplot (BARC, Mumbai), en collaboration avec les experts français M. D'Astutto (IMPMC, Paris), L. Lamago (LLB, Gif-Sur-Yvette) et A. Ivanov (ILL, Grenoble), également partenaires du projet franco-indien, se sont chargés de réaliser des mesures de diffusion inélastique de neutrons pour étudier la

dispersion des modes de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, avec une attention toute particulière pour le doublet de percolation de la liaison $Be-Se$, entre le régime- q_∞ (rétrodiffusion Raman) et le bord de la zone de Brillouin pour des phonons se propageant le long des trois directions cristallines principales [100], [110] et [111]. Les données expérimentales ont été discutées sur la base du modèle de dynamique de réseau 'shell model' développé par nos partenaires indiens et de calculs *ab initio* réalisés sur site par A.V.Postnikov. En particulier cette étude a permis d'établir que le doublet de percolation de la liaison $Be-Se$ mis en évidence par rétrodiffusion Raman survit tel quel sur toute l'étendue de la zone de Brillouin, jusqu'au bord de zone. Cela indique une origine à l'échelle ultime de la liaison chimique, ce qui est cohérent avec le modèle de percolation qui suppose une sensibilité de la vibration $Be-Se$ dans l'alliage $ZnBeSe$ à l'échelle des premiers voisins. Pour le lecteur intéressé, la dispersion des phonons de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ mesurée par diffusion inélastique de neutrons est montrée en conclusion de ce mémoire. Le mécanisme microscopique responsable du comportement bimodal de percolation a été identifié sur la base d'un calcul *ab initio* réalisé avec le motif de percolation ultime correspondant à deux liaisons d'impuretés interconnectées : en substance, la contrainte locale requise localement pour accommoder le contraste entre les propriétés physiques des liaisons $Zn-Se$ et $Be-Se$ au sein de l'alliage (en termes de longueur, rigidité, ionicité,...), lève la dégénérescence entre le mode d'étirement et les différentes variantes du modes de torsion de liaisons interconnectées (percolantes) identiques en nature (de type $Be-Se$ en l'espèce).

Dans ce mémoire, nous avons entrepris de compléter l'étude de la dispersion du doublet de percolation $Be-Se$ du même alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ en progressant du régime- q_∞ vers le tout proche voisinage de Γ à la recherche des modes phonon-polariton par diffusion Raman en avant (cf. **Chapitre I**). C'est la première fois, à notre connaissance, qu'est réalisée l'étude expérimentale de la dispersion des modes phonon-polariton se propageant en volume dans un alliage (système multi-oscillateur) en général. La première partie de ce chapitre est consacrée à cette étude. Dans la seconde partie de ce chapitre nous explorons plus avant une spécificité du comportement phonon-polariton d'un alliage, qu'il sera plus pertinent d'introduire au terme de la première partie de l'étude, en considérant deux nouveaux alliages zincblende, i.e. $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$.

III.1 Première partie : Régime d'effondrement du phonon-polariton de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$

La question de base qui nous intéresse est de savoir comment la relation de dispersion des modes phonon-polariton d'un corps pur (système mono-oscillateur), telle qu'elle est décrite au **Chapitre I**, se trouve modifiée quand on passe à un alliage (système multi-oscillateur) ?

En fait, nous avons connaissance de deux travaux dans la littérature relatifs à des modes phonon-polariton dans un alliage. Le premier concerne une étude expérimentale par **Ng, et al. (2007)**, du phonon-polariton de surface de l'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ par réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflection). **(Bao et Liang, 2008)** ont abordé la question de façon théorique en calculant les courbes de dispersion (ω vs. q) des modes phonon-polaritons de

volume et de surface de divers alliages zincblende $A_{1-x}B_xC$. Dans leur approche les auteurs cités ont fait l'hypothèse que les modes TO à caractère purement mécanique dont procèdent les modes phonon-polaritons, tels qu'ils peuvent être détectés via une expérience de diffusion Raman conventionnelle en rétrodiffusion, montrent à un comportement simple du type 1-liaison→1-mode comme prévu par le modèle MREI (cf. **Chapitre I**). Cela correspond à un comportement d'ensemble à deux modes pour l'alliage.

Nous avons montré ces dernières années que le modèle MREI sous-estime la richesse naturelle des spectres de rétrodiffusion Raman de tous les alliages zincblende que nous avons ré-examiné, et qu'une description plus réaliste est atteinte dans le cadre du modèle de percolation du type 1-liaison→2-mode. Notre objectif dans la première partie de ce chapitre est d'explorer à la fois de façon expérimentale et théorique les modes phonon-polaritons de l'alliage modèle $Zn_{1-x}Be_xSe$ pour lequel le modèle de percolation a été développé originellement. L'attention se porte sur l'alliage particulier $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ en complément des mesures de diffusion inélastique de neutrons déjà réalisées sur ce système. Cet alliage à trois modes ($TO_{Zn-Se}, TO_{Be-Se}^{Be}, TO_{Be-Se}^{Zn}$) bien résolus offre la possibilité d'arriver à une compréhension des modes phonon-polariton d'un alliage au-delà de l'approximation MREI actuelle utilisée par **Bao et Liang, (2008)**, comme $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ est un matériau à large gap (**Chauvet, et al. 2000**), et donc transparent dans le visible, nous optons pour une étude des modes phonon-polaritons de cet alliage par diffusion Raman en avant. La discussion des spectres Raman est réalisée dans le cadre du formalisme de la réponse diélectrique linéaire développée par Hon et Faust, détaillée au **Chapitre I** pour un cristal pur.

III.1.a Etude expérimentale par diffusion Raman en avant

Selon la géométrie de diffusion Raman utilisée, différentes valeurs de q sont accessibles. La géométrie de diffusion est en fait contenue dans la loi de conservation du vecteur d'onde, i.e. $\vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{q}$, dans laquelle $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ se rapportent au faisceau laser incident (visible) et à la lumière diffusée, respectivement, pris tous deux à l'intérieur du cristal, formant un angle 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 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 θ .

Nous comparons dans la **Figure-3-1** les spectres Raman non polarisés obtenus en configuration Stokes ($\omega_s = \omega_i - \omega$, selon la notation introduite au **Chapitre I**) avec le lingot monocristallin de $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ dans les géométries de rétrodiffusion ($\theta \sim 180^\circ$, tracé fin) et de diffusion en avant ($\theta \sim 0^\circ$, tracé épais) en utilisant comme excitation la raie laser 488.0 nm d'un laser Ar⁺ délivrant une puissance de sortie de 150 mW. Les signaux reflétant les densités d'état à un phonon des phonons transverse acoustique (TA) et longitudinal acoustique (LA), théoriquement interdites mais activées par le désordre d'alliage (DA), notées DA-TA et DA-LA, respectivement, sont utilisées pour normaliser les deux spectres en intensité.

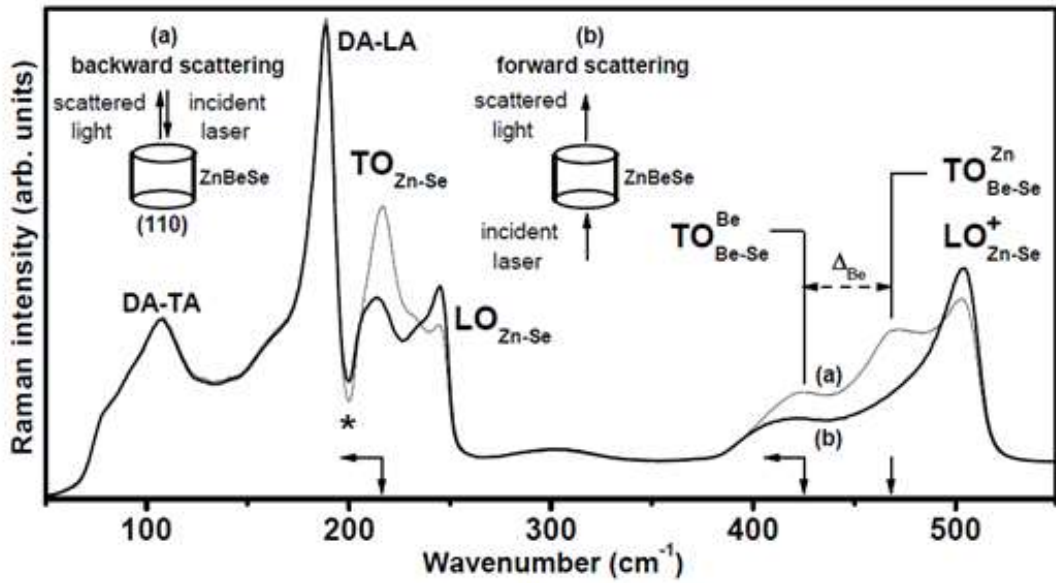


Figure-3-1: Spectres Raman obtenus avec l'alliage $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ en géométrie de rétrodiffusion [(a), tracé fin] et en géométrie de diffusion Raman en avant [(b), tracé épais], sur la face (110), comme schématiquement indiqué. Des flèches indiquent les effets du changement de géométrie sur les fréquences (horizontales) et intensités (verticales) des modes TO. L'astérisque '*' indique une interférence Fano.

Dans la géométrie de diffusion en avant les modes $\text{LO}_{\text{Zn-Se}}$ à 250 cm^{-1} et $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^{+}$ à 500 cm^{-1} sont légèrement plus intenses qu'en rétrodiffusion. D'après les travaux pionniers de **(Henry et Hopfield, 1965)** menés sur GaP , cet effet d'exaltation est dû à la réflexion du faisceau laser incident en arrivant par l'intérieur du cristal sur sa face supérieure (située côté détection) donnant lieu, dans son trajet retour vers la base de l'échantillon (située côté laser), à une diffusion Raman substantielle en rétrodiffusion, notamment en symétrie LO. Les auteurs cités ont pu vérifier que ce signal de rétrodiffusion LO parasite se trouvait fortement amoindri lorsque les faces de leur cristal de GaP étaient recouvertes d'un matériau d'indice choisi de telle façon que le coefficient de réflexion de l'énergie était diminué. A noter qu'en principe le mode $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^{+}$ est accompagné d'un mode mineur $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^{-}$ situé entre les deux composantes TO du doublet de Be-Se , localisé plus précisément à $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$. Rappelons que ce doublet $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^{-} - \text{LO}_{\text{Be-Se}}^{+}$ mineur-dominant résulte d'un couplage, via leur champ macroscopique, longitudinal, des deux modes $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ et $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ associés aux deux composantes $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ et $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ du doublet de percolation associé à la liaison Be-Se . Ce couplage est matérialisé par une répulsion des deux modes LO et s'accompagne d'un fort transfert de force d'oscillateur des basses fréquences vers les hautes fréquences donnant lieu à l'oscillation géante $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^{+}$. Dans la pratique seul le mode $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^{+}$ est visible, le mode mineur $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^{-}$ étant masqué par le doublet TO de Be-Se , qu'il s'agisse de modes purement mécaniques (signal de rétrodiffusion) ou de modes phonon-polaritons (diffusion en avant). Clairement, c'est le signal TO qui est plus directement sensible au changement de géométrie de diffusion. Les effets portent à la fois sur l'intensité et la fréquence des modes, comme schématiquement indiqué par les flèches courtes au bas de la **Figure-3-1**. En fait, en passant d'une géométrie de rétrodiffusion à une géométrie de diffusion en avant, le mode $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$ ($\sim 215 \text{ cm}^{-1}$) décroît en intensité et faiblit en

fréquence, et aussi le mode TO_{Be-Se}^{Be} ($\sim 420 \text{ cm}^{-1}$). Le mode TO_{Be-Se}^{Zn} ($\sim 470 \text{ cm}^{-1}$), quant à lui, disparaît totalement.

Pour caractériser plus finement ces effets vraisemblablement liés au comportement phonon-polariton de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, nous avons prolongé l'étude par diffusion Raman en avant en enregistrant une série de spectres avec les excitations bleue (488.0 nm) et verte (514.5 nm) d'un laser Ar+ à angle θ variable. Afin d'affaiblir la contribution du mode LO parasite, qui masque en partie le signal phonon-polariton, nous avons croisé les polarisations des faisceaux incident et diffusés et tourné l'échantillon autour de son axe jusqu'à minimiser le rapport LO/TO. La dépendance en θ du doublet Be-Se ainsi clarifiée, obtenue à l'aide de la raie laser 488.0 nm, est reportée dans la **Figure-3-2.a**. La série correspondante enregistrée à l'aide de la raie laser 514.5 nm est reportée dans la **Figure-3-2.b**. Le mode TO de Zn-Se, non montré, est corrompu par une interférence Fano avec la bande DA-LA parasite, reconnaissable à l'antirésonance caractéristique marquée par un astérisque '*' dans la **Figure-3-1**, et en fait stable en fréquence lorsque θ varie. Notre attention dans la suite de cette étude est donc exclusivement centrée sur la gamme spectrale Be-Se. Il est utile de mentionner que les deux séries de spectres ont été enregistrées à la suite sur le même point de l'échantillon, et avec la même focalisation du faisceau laser incident, la détection restant quant à elle fixe.

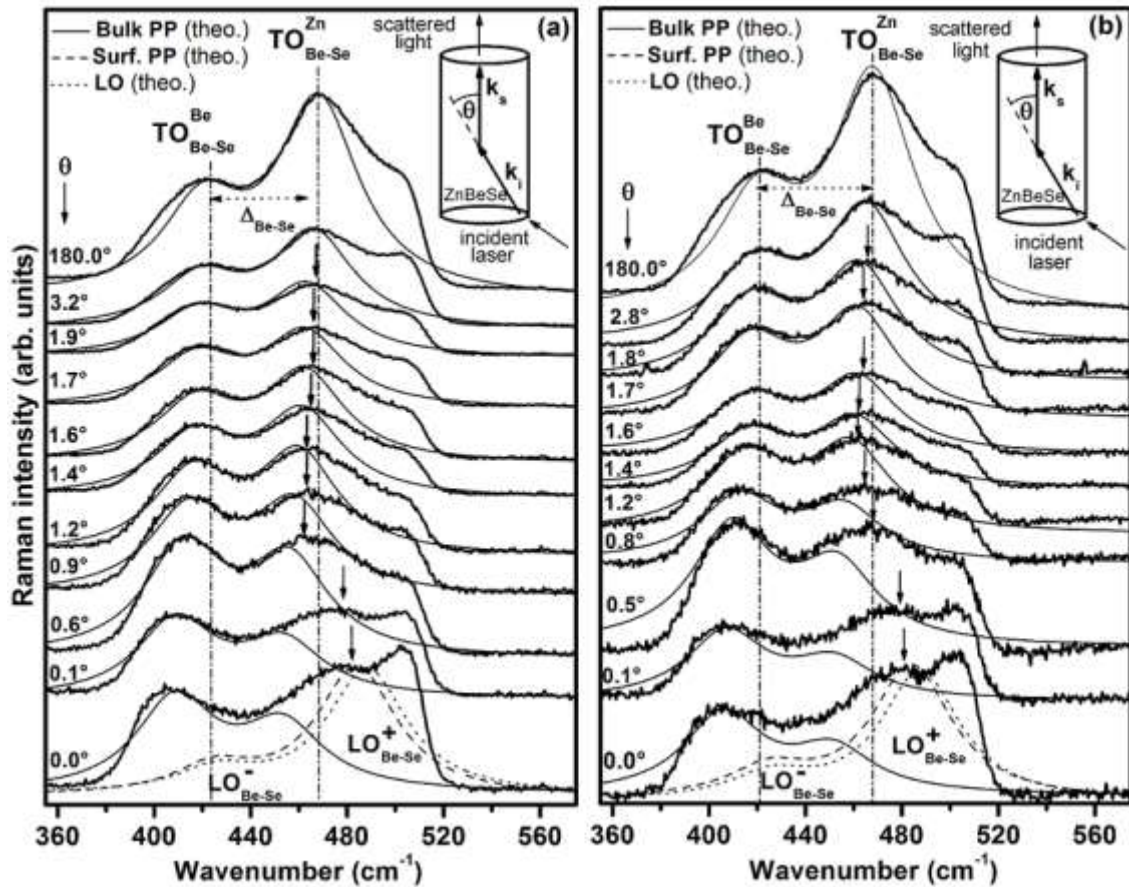


Figure-3-2 : Spectres Raman en avant enregistrés pour différents angles de diffusion θ (tracés épais) avec $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ en utilisant les raies laser 488.0 nm (a) et 514.5 nm (b), comme indiqué schématiquement ($\vec{k}_i$ et $\vec{k}_d$ sont les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé, respectivement). Les spectres Raman théoriques relatifs aux modes phonon-polaritons de volume (tracé fin) et de surface à $\theta \sim 0^\circ$ (tracé hachuré), ainsi qu'au mode LO (tracé pointillé) sont superposés aux spectres expérimentaux correspondants, pour comparaison. Les fréquences des modes TO de référence obtenus en rétrodiffusion ($\theta = 180^\circ$) sont indiqués par des lignes verticales pointillées.

La **Figure-3-2** indique qu'un signal Raman *Be-Se* de type rétrodiffusion est préservé à l'identique pour θ variant entre $\sim 180^\circ$ et $\sim 3^\circ$, quelle que soit la raie d'excitation laser considérée. Lorsque θ diminue davantage, les deux modes *Be-Se* s'affaiblissent. Cependant l'affaiblissement est plus prononcé pour le mode haute fréquence que pour le mode basse fréquence, si bien qu'à un certain angle les deux modes montrent des intensités comparables, situation atteinte en pratique pour $\theta \sim 1^\circ$. Rappelons que le rapport d'intensité originel dans la configuration de rétrodiffusion ($\theta \sim 180^\circ$) est 1:2. Par ailleurs, la diminution de θ va avec un glissement progressif des deux modes vers les basses fréquences, au moins dans les premiers stades du comportement phonon-polariton. Alors que la tendance perdure pour le mode basse fréquence, allant même en s'amplifiant, la tendance s'inverse pour le mode haute fréquence qui se 'durcit' lorsque θ tend vers 0° , se stabilisant finalement à $\theta \sim 0^\circ$, sous la forme du mode noté X localisé au cœur de la bande interdite TO-LO, où ϵ_r est négatif. Une telle incursion à l'intérieur de la bande interdite est interdite pour un mode phonon-polariton de volume, ce qui suggère que X correspond à un mode phonon-polariton de surface (cf. **Chapitre I**). Cet assignement est compatible avec le fait que X soit observable pour $\theta \sim 0^\circ$ seulement, car à cette limite la règle de conservation du vecteur d'onde produit un vecteur d'onde pour le phonon-polariton quasiment situé dans le plan de l'interface air-cristal (sous réserve que l'on ne se place pas strictement à $\theta = 0^\circ$), comme il se doit pour un mode de surface (cf. **Chapitre I**).

On peut insister sur le fait que l'incursion du mode *Be-Se* haute fréquence dans la bande interdite TO-LO aux petits angles est observable à l'identique avec les deux raies d'excitation laser. Cela indique que l'incursion en question n'est pas due à un effet de résonance fortuit. Par ailleurs nous avons vérifié que le signal *Be-Se* dans son ensemble, X inclus, reste invariant lorsque la puissance en sortie du laser est réduite par deux ordres de grandeurs, comme montré dans la **Figure-3-3**. On en déduit que X est intrinsèque, et non pas dû à un échauffement de la face arrière de l'échantillon où le faisceau laser est focalisé.

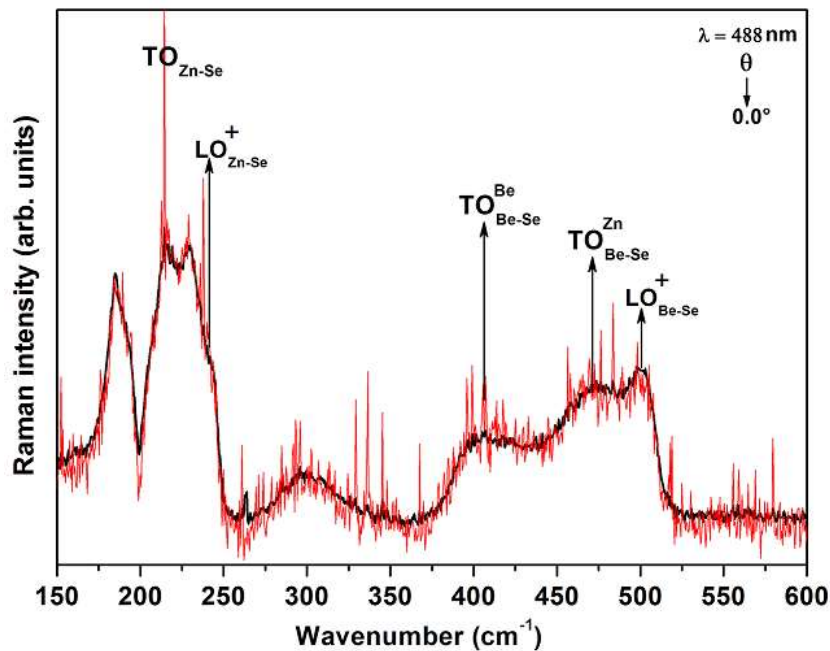


Figure-3-3 : Spectres Raman obtenus avec l'alliage $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ en géométrie de diffusion en avant quasi pure ($\theta \sim 0^\circ$) avec la raie 488.0 pour des puissances en sortie laser de ~ 15.0 mW (tracé épais, régulier) et de ~ 1.5 mW (tracé fin, bruité).

Pour tester l'assignement de X en tant que phonon-polariton de surface sur une base expérimentale, nous nous plaçons à l'angle minimum $\theta \sim 0^\circ$ et changeons progressivement la position du plan de focalisation de la lentille de détection, originellement en coïncidence avec la base de l'échantillon où le faisceau laser (correspondant à la radiation 488.0 nm dans ce cas) reste focalisé. L'idée est de sonder des volumes de diffusion de plus en plus profondément enfoncés au cœur de l'échantillon, où le mode de surface ne peut pas exister, par définition (cf. **Chapitre I**), et devrait être remplacé par le phonon-polariton de volume. Comme prévu, le mode *Be-Se* haute fréquence, identifié originellement avec le mode X, glisse progressivement vers l'extérieur de la bande TO-LO lorsque l'on dé-focalise de plus en plus la lentille de détection, jusqu'à finalement s'identifier avec le mode phonon-polariton de volume, comme montré en **Figure-3-4**. Ce dernier test est décisif pour soutenir notre assignement du mode X en tant que mode de surface.

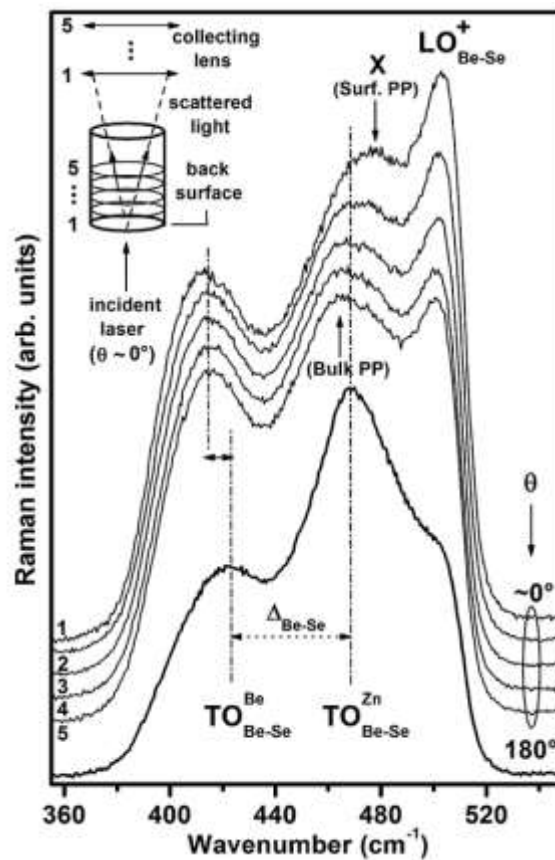


Figure-3-4 : Spectres Raman obtenus pour $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ par diffusion Raman en avant ($\theta \sim 0^\circ$) avec la raie laser 488.0 nm en défocalisant progressivement la détection de façon à sonder de plus en plus le corps de l'échantillon, comme schématiquement indiqué. Le spectre de référence obtenu en rétrodiffusion est montré (tracé épais, bas), pour référence.

Cette détection directe d'un mode de surface par diffusion Raman à l'interface air-cristal d'un cristal semi-infini n'est pas commune dans la littérature. La raison est que le mode de surface associé à une telle interface se trouve d'habitude localisé au tout proche-voisinage du mode *LO*, tellement proche en fait qu'il ne peut pas être résolu en mode distinct (**Evans, et al. 1973**). Il faut cependant noter que dans les travaux de la littérature l'étude porte sur un cristal pur. Le contexte est différent dans notre étude, puisque celle-ci porte sur un alliage, i.e. $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$. Précisément nous avons montré que dans l'alliage *ZnBeSe* en général, le mode

LO_{Be-Se}^+ expérimental se trouve décalé vers les hautes fréquences par rapport à la forme de raie théorique calculée sur la base simple d'un couplage à deux modes entre les signaux LO associés aux deux composantes du doublet de percolation $Be-Se$. Cela est dû à une structure fine des deux modes LO individuels induite par le désordre d'alliage. La structure fine en question n'a pas d'incidence sur la forme du doublet TO , mais en symétrie LO , elle conduit à un transfert de force d'oscillateur intra-mode en plus du transfert de force d'oscillateur inter-mode, lequel produit un décalage supplémentaire vers les hautes fréquences. De ce fait, la bande $TO-LO$ de $Be-Se$ se trouve artificiellement élargie du côté LO , ce qui rend visible le mode X. En fait, X ne devient véritablement visible que lorsque la composante haute fréquence du mode phonon-polariton de volume, qui émerge à proximité, a quasiment disparu, ce qui advient pour $\theta \sim 0^\circ$.

III.1.b Dispersion des multi-modes phonon-polariton

Dans ce qui suit, nous poursuivons notre discussion sur une base plus quantitative en réalisant l'ajustement du signal Raman associé aux modes phonon-polariton de volume et de surface relatifs à l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ comprenant trois oscillateurs [$1 \times (Zn-Se), 2 \times (Be-Se)$]. La procédure d'ajustement est développée dans le cadre général du formalisme de la réponse diélectrique linéaire mis en place par **Hon et Faust, (1973)**, en utilisant la forme de l'équation (1.52) du **Chapitre I** adaptée à l'excitation élémentaire considérée.

Il y a deux types de paramètres d'entrée : ceux relatifs aux cristaux parents $ZnSe$ et $BeSe$, et ceux spécifiques à l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ lui-même. Les paramètres (S_p , C_p , ω_p , $\varepsilon_{inf,p}$) relatifs à $ZnSe$ et $BeSe$ sont (2.92, -0.7, 254.5cm⁻¹, 5.75) et (1.77, -0.7, 468.5cm⁻¹, 5.32), respectivement. Les paramètres spécifiques à $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ sont les fréquences des trois modes (TO_{Zn-Se} , TO_{Be-Se}^{Be} , TO_{Be-Se}^{Zn}) dans le régime- $q_\infty[\omega_p(x)]$, ainsi que les fractions d'oscillateurs 1D [$f_p(x)$] et les amortissements phonons [$\gamma_p(x)$] correspondants.

Dans la version admise du modèle de percolation pour $Zn_{1-x}Be_xSe$, les fractions d'oscillateurs 1D associées aux trois modes TO ci-dessus sont ($1-x$, x^2 , $x \cdot (1-x)$) respectivement dans le cas d'une substitution $Zn \leftrightarrow Be$ aléatoire. Pour $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ les valeurs des paramètres $\omega_p(x)$ et $\gamma_p(x)$, données en cm⁻¹, sont (216.2, 423.5, 468.5) et (10, 40, 40), respectivement. Ces paramètres, qui gouvernent la position et la largeur à mi-hauteur des pics Raman, ont été ajustés à partir du spectre Raman TO -pur de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ enregistré en rétrodiffusion. En particulier il est apparu lors de cette procédure d'ajustement que les intensités Raman des deux modes $Be-Se$ varient comme indiqué par les fractions nominales d'oscillateurs telles qu'elles sont précisées ci-dessus, le signe d'une substitution $Zn \leftrightarrow Be$ aléatoire dans notre échantillon. Nous insistons sur le fait que dans tous les calculs de forme de raie Raman à suivre, qu'ils soient relatifs aux modes phonon-polariton de volume ou de surface, ou au mode LO , ces paramètres restent fixes.

Afin de réaliser l'ajustement des spectres Raman expérimentaux obtenus par diffusion en avant en faisant varier l'incidence du faisceau laser sur l'échantillon, reportés en **Figure-3-2**, il nous faut exprimer la section efficace Raman des modes phonon-polariton de volume et de surface en fonction de l'angle θ , en utilisant la forme adéquate du terme de

résonance $\Delta(\omega, q, x)$ de l'équation (1.52) – (cf. **Chapitre I**). Pour cela nous substituons à la variable q dans l'équation (1.52) la variable θ , à partir de la correspondance q vs. θ donnée par l'équation (1.28), qui découle directement de la loi de conservation du vecteur d'onde. Les spectres théoriques les mieux ajustés sont superposés aux formes de raies expérimentales correspondantes dans la **Figure-3-2**. L'accord est globalement très bon, surtout si l'on réalise qu'un seul paramètre, i.e. θ , gouverne les variations en fréquence et en intensité des modes phonon-polariton de volume et de surface, à la fois dans les gammes spectrales Zn-Se et Be-Se.

Pour clore cette étude, nous produisons en **Figure-3-5** les relations de dispersion expérimentales des modes phonon-polariton de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ à trois oscillateurs [$1 \times (Zn-Se), 2 \times (Be-Se)$] obtenues avec les deux excitations utilisées. Dans ce diagramme nous avons substitué à q la variable sans dimension $y = \frac{q \times c}{\omega_1}$, dans laquelle ω_1 représente arbitrairement la fréquence du mode TO purement mécanique (régime- q_∞) du cristal pur ZnSe. Chaque valeur de θ correspond à un tracé oblique courbe dans la **Figure-3-5** dicté par l'équation (1.30) du **Chapitre I**, elle-même procédant de la loi de conservation du vecteur d'onde. Pour $n(\omega_i, x)$ et $n(\omega_s, x)$, les indices de réfraction du faisceau laser incident et de la lumière diffusée ($x=0.33$ dans le cas présent), nous utilisons les valeurs ci-dessous tirées de la référence (**Peiris, et al. 2001**) :

$$n(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C}$$
, où A et B sont des constantes sans unités, C est constante mais avec unité μm^2 , et l'unité de la longueur d'onde est la micron. Les Valeurs de A, B et C pour l'alliage en fonction de la composition sont données dans le **Tableau-3-1** suivant.

Tableau-3-1 (valeurs extraites de **Peiris, et al. (2001)**) : Valeurs des paramètres A, B, C utilisés pour ajuster la dépendance de l'indice de réfraction de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ en fonction de la longueur d'onde à partir de la formule de Sellmeier.

Constant	$Zn_{1-x}Be_xSe$
A	$4.049 \pm .005 - (0.216 \pm 0.006)x - (0.317 \pm 0.008)x^2$
B	$1.855 \pm .008 - (0.230 \pm 0.009)x - (0.205 \pm 0.009)x^2$
C (μm^2)	$0.124 \pm .009 - (0.151 \pm 0.009)x - (0.099 \pm 0.009)x^2$

Ces valeurs ci-dessus sont mesurées par **Peiris, et al. (2001)**, à partir d'une série d'alliages de l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ couvrant la gamme de composition qui nous intéresse. Les relations de dispersion théoriques des modes phonon-polariton de surface (tracés fins) et de volume (tracés épais) de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, obtenues indifféremment à partir du calcul de la section efficace Raman correspondante exprimée en fonction de y , ou plus simplement, en résolvant numériquement l'équation $\Delta(\omega, y, x) = 0$ correspondante, sont ajoutées pour comparaison. Les asymptotes de type photon (a et b pour les phonon-polarion de volume, et c, pour les phonon-polariton de surface, tracées en pointillés, avec équations correspondantes indiquées au cœur de la **Figure-3-5**) et de type (TO,LO) phonon (libellées de façon explicite), sont ajoutées, pour comparaison. Le signe de la fonction diélectrique ϵ_r , qui fixe les domaines d'existence des phonon-polariton de volume (signe positif, symbolisé par un rectangle blanc)

et de surface (signe négatif, symbolisé par un rectangle noir), est indiqué à droite de la **Figure-3-5**, pour fixer le contexte général.

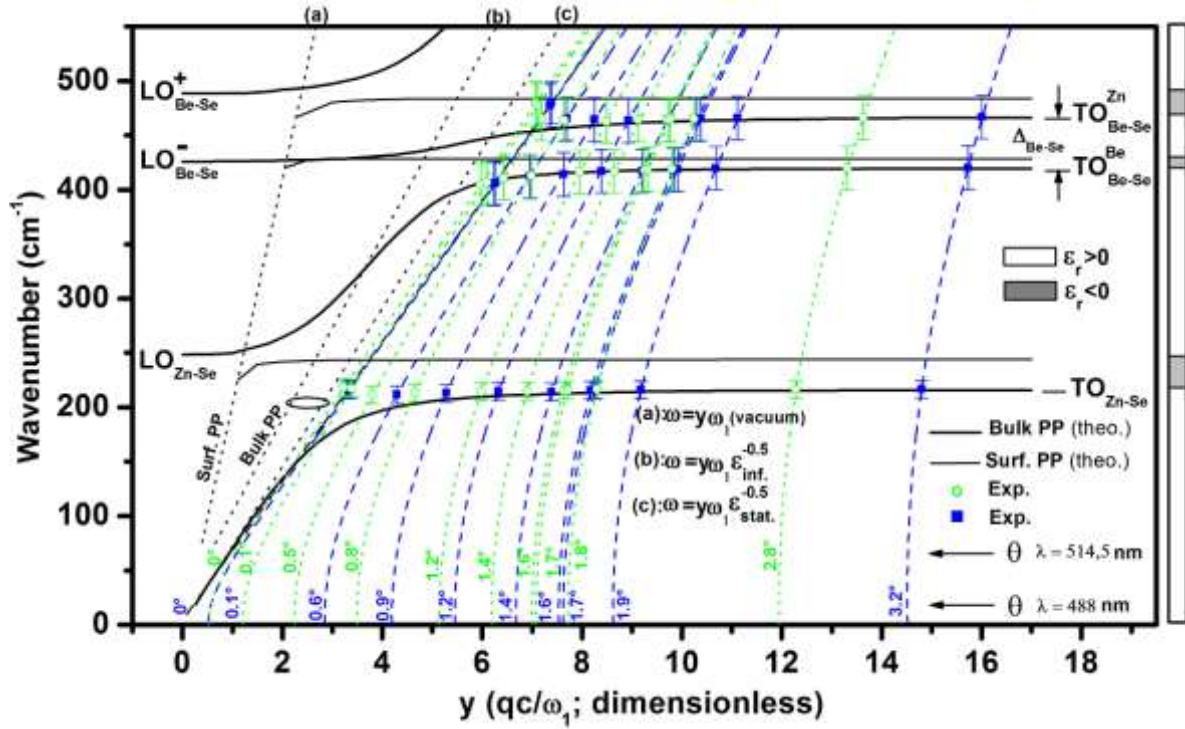


Figure-3-5 : Courbes de dispersion théoriques ω vs. $y (= \frac{qc}{\omega_1})$ des phonon-polaritons de volume (tracés épais) et de surface (tracés fins) de l'alliage à trois modes $[1 \times (\text{Zn-Se}), 2 \times (\text{Be-Se})]$ $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ obtenues en résolvant 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.

En résumé, au terme de cette première partie, nous avons utilisé la diffusion Raman en avant pour étudier les modes phonon-polariton de volume et de surface de l'alliage zincblende à trois oscillateurs $[1 \times (\text{Zn-Se}), 2 \times (\text{Be-Se})]$ $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ qui montre un doublet de percolation bien résolu pour sa liaison courte (Be-Se) dans son spectre Raman conventionnel, obtenu en géométrie de rétrodiffusion. Ceci permet d'affiner la compréhension des modes phonon-polariton d'un alliage désordonné $A_{1-x}B_xC$ zincblende au-delà du schéma classique $[1 \times (A-C), 1 \times (B-C)]$ de type MREI tel qu'il a été formalisé, pour la dispersion ω vs. q des phonon-polaritons, par **Bao et Liang, (2008)**, dans leur approche théorique. La discussion des résultats expérimentaux est soutenue par une modélisation des réponses Raman en avant des modes phonon-polaritons de volume et de surface en fonction de l'angle θ dans le cadre du formalisme de la réponse diélectrique linéaire mis en place par **Hon et Faust, (1973)**, (cf. **Chapitre I**). A notre connaissance c'est la première fois que ce type d'étude est mené dans un alliage. Plus largement, ajoutée à l'étude détaillée du comportement Raman conventionnel de l'alliage $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$, en rétrodiffusion, réalisée ces dernières années dans le cadre du modèle de percolation, et à l'étude récente de cet alliage par diffusion inélastique de neutrons, elle aussi pionnière pour un alliage, la présente étude par diffusion Raman en avant de ses modes phonon-polariton, offre une vision complète des modes transverses optiques d'un

alliage, dans toute leur diversité, à travers la totalité de la zone de Brillouin. Il n'y a pas d'équivalent à ce jour à notre connaissance, pour aucun alliage.

III.2 Deuxième partie : Régime de renforcement du mode phonon-polariton d'alliage à l'approche de Γ - Etude de cas avec $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$

Il ressort de la première partie de ce chapitre que le trait spécifique du régime phonon-polariton d'un alliage est l'introduction de modes spécifiques à l'alliage, en plus des modes traditionnellement observés dans les composés purs. Ces derniers sont gouvernés 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_∞ ' ; et au voisinage de Γ pour la branche basse, de type ' ϵ_s ' – cf. **Chapitre I**). Les modes d'alliages correspondent à des branches intermédiaires qui montrent une dispersion négative avec une forme en 'S' gouvernée par deux asymptotes de type 'phonon', l'une de type TO dans le régime- q_∞ et l'autre de type LO à l'approche de Γ , le mode LO en question étant situé immédiatement en-dessous du mode TO de départ. Dans le cas de l'alliage $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ à trois oscillateurs [$1 \times (\text{Zn-Se}), 2 \times (\text{Be-Se})$], il y a deux branches intermédiaires d'alliage, chacune d'elles procédant de l'un des deux modes TO de type *Be-Se* dans le régime- q_∞ . En particulier le mode intermédiaire basse fréquence, noté PP^- ci-après, attire l'attention, d'abord parce que, dans les premiers stades du régime phonon-polariton il disparaît moins vite que son pendant haute fréquence, noté PP^+ , lorsque l'on progresse vers les faibles valeurs de q (davantage de détails concernant cet aspect sont donnés au chapitre suivant), et ensuite parce qu'il montre une dispersion spectaculaire, couvrant la large gamme spectrale s'étendant entre les bandes de fréquence naturelles des liaisons *Zn-Se* et *Be-Se*, soit à peu près 200 cm^{-1} (cf. **Figure-3-5**).

Dans ce qui suit, nous nous intéressons principalement à la dépendance en fonction de q de l'intensité Raman du mode intermédiaire d'alliage PP^- , celui qui, dans le cas de l'alliage $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$, finit par se 'connecter' avec le mode $\text{LO}_{\text{Zn-Se}}$ à l'approche de Γ . D'après l'étude précédente menée sur $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ nous savons déjà que lorsque l'alliage entre dans son régime phonon-polariton, les premiers effets sur PP^- correspondent à un abaissement d'intensité Raman accompagné d'un glissement vers les basses fréquences. Ces deux traits rappellent le comportement phonon-polariton de la branche basse d'un composé zincblende pur lorsque celle-ci converge vers son asymptote de type photon (**Henry et Hopfield, 1965**), (**Porto, et al. 1966**) et (**Watanabe, et al. 1989**). Cependant, l'analogie ne peut pas être prolongée indéfiniment. Comme le mode d'alliage PP^- doit finalement devenir assimilable au mode $\text{LO}_{\text{Zn-Se}}$ au voisinage de Γ , et qu'a priori les modes LO sont clairement observables, nous anticipons qu'à partir d'une certaine valeur critique de q , notée q_c , encore indéterminée, le mode PP^- doit se renforcer. Ceci identifierait une spécificité des modes phonon-polariton d'alliage, encore inexplorée. Pour atteindre et même idéalement dépasser q_c expérimentalement, il faut très certainement pénétrer profondément dans la dispersion du

mode PP^- , en tout cas plus profondément que les 10% précédemment atteints avec l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ (correspondant à un glissement constaté de 15 cm^{-1} – cf. **Figure-3-4**).

Des candidats intéressants pour réaliser ce type d'étude sont les alliages zincblende $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. La bande spectrale séparant les fréquences naturelles de vibration des liaisons constitutives des deux alliages est large pour $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ ($250\text{--}450\text{ cm}^{-1}$) et étroite pour $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ ($235\text{--}285\text{ cm}^{-1}$), ce qui permet d'explorer deux situations extrêmes. Les échantillons utilisés ont été élaborés par F. Firszt sous forme de lingots monocristallins cylindriques de grandes tailles (3-6 mm de hauteur, 8 mm de diamètre) d'axes [110] en utilisant la méthode de croissance de Bridgman sous haute pression, comme $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$. Du fait de la large bande interdite des matériaux parents $BeSe$ (4.50 eV, Ref. **Srivastava, et al. 2004**), $ZnSe$ [2.80 eV, (**Cohen et Chelikowski, 1988**)] et ZnS [3.67 eV, (**Cohen et Chelikowski, 1988**)], les deux alliages sont transparents aux raies laser visibles, et donc bien adaptés à une étude par diffusion Raman en avant, en principe. Il faut insister sur le fait que les taux d'incorporation de Be et de S sont les plus élevés que l'on puisse atteindre par la méthode de croissance utilisée. Ces taux d'incorporation limites ont été sélectionnés de façon à réduire la dispersion de l'indice de réfraction des alliages $Zn_{1-x}Be_xSe$ (**Srivastava, et al. 2004**) et $ZnSe_{1-x}S_x$ (**Cohen et Chelikowski, 1988**), par interpolation des valeurs des parents à travers la gamme spectrale du visible où se déroule l'étude Raman. Cela s'avère crucial si l'on veut atteindre des valeurs de q minimales par diffusion Raman en avant (voir détail ci-après). En fait les variations en fonction de la longueur d'onde (λ) des indices de réfraction (n) des alliages $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, mesurées par ellipsométrie au sein de notre laboratoire par L. Broch (responsable de la plateforme ellipsométrie du LCP-A2MC) sont reportées en **Figure-3-6**.

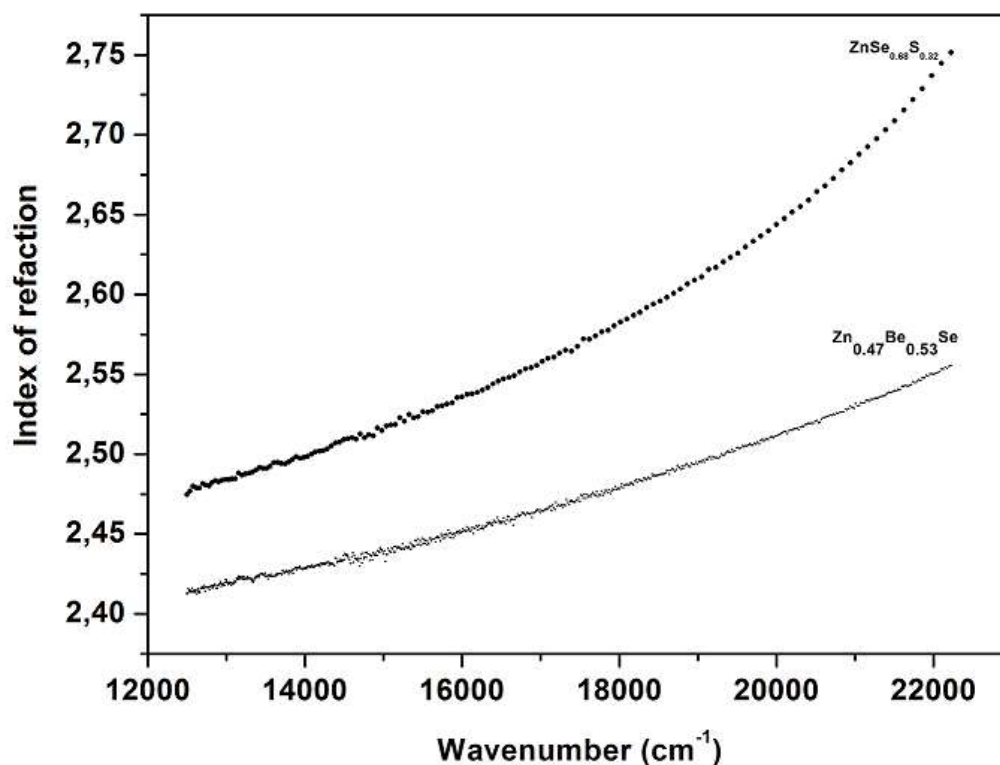


Figure-3-6: Variation de l'indice de réfraction des deux alliages $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ avec le nombre d'onde dans le visible, mesurée par ellipsométrie. .

Au vu de cette figure, il apparaît, de plus, que pour atteindre la dispersion minimale de l'indice de réfraction de $Zn_{47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ il est avantageux de placer l'étude Raman dans la partie la moins énergétique de la gamme spectrale du visible. Pour cette raison nous utilisons la raie laser 633.0 nm d'un laser He-Ne, plutôt que les raies 488.0 nm et 514.5 nm d'un laser Ar⁺ précédemment utilisées avec $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, pour enregistrer les spectres Raman des deux alliages considérés, en dépit de sa moins grande efficacité Raman. Pour la même raison nous choisissons d'acquérir les spectres dans la configuration Stokes plutôt qu'anti-Stokes, indépendamment du fait, qu'en outre, le processus Stokes est plus efficace.

Plus précisément, la grandeur du vecteur d'onde q d'un mode transverse optique (un mode phonon-polariton au voisinage de Γ , ou le mode TO à caractère purement mécanique dont il procède dans le régime $-q_\infty$) accessible dans une expérience de diffusion Raman est donné par la loi de conservation du vecteur d'onde énoncée sous la forme de l'équation (1.30) du **Chapitre I**. D'après cette équation, comme les indices de réfraction des alliages considérés décroissent avec l'énergie, il n'est pas possible en pratique d'obtenir $q = 0$ (Γ). La plus petite valeur de q accessible, obtenue dans le cas d'une diffusion Raman en avant pure ($\theta = 0^\circ$), soit $|n(\omega_i) \times \omega_i - n(\omega_s) \times \omega_s|$, reste finie parce que la différence de départ entre les fréquences des rayonnements incident et diffusé se trouve accentuée par la différence correspondante des indices de réfraction. Des conditions optimales sont donc atteintes en réduisant cette dernière différence au minimum. La composition x des alliages considérés, ainsi que la raie laser utilisée pour l'enregistrement des spectres de diffusion Raman en avant ont été sélectionnés dans cet esprit, ainsi que le processus Stokes ($\omega_i > \omega_s$) plutôt que le processus anti-Stokes ($\omega_i < \omega_s$). Avant d'examiner le cas des alliages $Zn_{47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, nous indiquons brièvement que l'étude par diffusion Raman en avant de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ en utilisant la raie d'excitation 633.0 nm d'un laser He-Ne n'a pas été fructueuse. La raison est double. En premier lieu, comme le montre la simulation reportée en **Figure-3-7**, le glissement du mode PP^- par rapport au mode de référence TO_{Be-Se}^{Be} dont il procède dans le régime q_∞ reste relativement modeste lorsque θ diminue, n'excédant pas 25 cm^{-1} pour $\theta = 0^\circ$. Les simulations en question ont été réalisées pour différents angles θ (1° ; 0.7° ; 0°) en utilisant l'équation générique (1.52), et les paramètres d'entrée identifiés en première partie de ce chapitre. Par ailleurs, à l'angle limite $\theta = 0^\circ$ le mode PP^- a quasiment disparu en théorie, et est donc difficilement détectable par voie expérimentale, en principe. A cela s'ajoute une difficulté supplémentaire, à savoir que l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, comme les deux alliages à suivre d'ailleurs, est très peu absorbant dans la gamme énergétique autour de la raie laser d'excitation, à tel point que le signal de diffusion Raman en avant, faible comme nous venons de le voir, se trouve quasiment totalement écranté par le signal parasite de rétrodiffusion Raman qui résulte de la réflexion du faisceau laser sur la face supérieure de l'échantillon (tournée vers la détection) après un premier passage au travers de l'échantillon. Au final, le spectre de diffusion Raman en avant obtenu avec l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ à l'aide de la raie d'excitation 633.0 nm (non montré) s'avère identique en tout point avec le spectre de rétrodiffusion de cet alliage. De toute façon, même si l'alliage n'avait pas été aussi faiblement absorbant, et que le signal parasite de rétrodiffusion n'avait pas été aussi intense, la simulation de la **Figure-3-7** suffit à montrer que même dans le cas limite $\theta = 0^\circ$ (en

général difficile à atteindre expérimentalement), le régime de renforcement attendu pour le mode PP^- n'est pas atteint en théorie pour l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$.

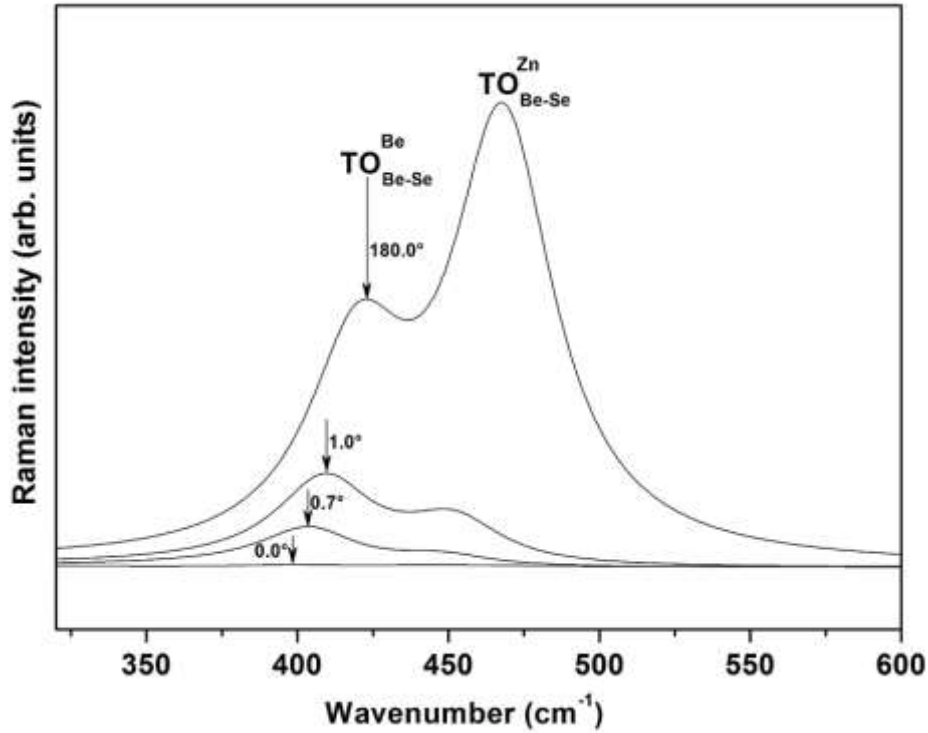


Figure-3-7 : Spectres Raman théoriques des modes phonon-polaritons détectés par diffusion en avant pour différentes valeurs de l'angle de diffusion θ en utilisant la raie laser 633.0 nm. Le mode phonon-polariton détectable expérimentalement (non écranté par le signal parasite de rétrodiffusion) est indiqué par des flèches.

Avant de commencer les mesures Raman avec les alliages $Zn_{47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ nous examinons par voie théorique si le renforcement attendu du mode PP^- est effectivement susceptible d'être observé expérimentalement, ou non, en utilisant la raie laser la plus performante à notre disposition (voir discussion ci-avant), i.e. la raie 633.0 nm du laser He-Ne. Pour cela nous calculons les spectres Raman à phonon-polariton multiples des alliages sus-cités en fonction de (q, θ) à partir de la forme *ad hoc* de la section efficace Raman donnée par l'équation (1.52) du **Chapitre I**. Les paramètres d'entrée $(S_p, C_p, \omega_p, \varepsilon_{\infty, p})$ relatifs aux matériaux parents $ZnSe$, $BeSe$ et ZnS des deux alliages dont relève l'oscillateur p considéré sont $(2.92, -0.7, 207.2 \text{ cm}^{-1}, 5.75)$, $(1.77, -0.7, 501.3 \text{ cm}^{-1}, 5.32)$ and $(2.57, -0.45, 277 \text{ cm}^{-1}, 5.2)$, respectivement. Les paramètres d'entrée restants sont relatifs aux alliages eux-mêmes, concernent le nombre d'oscillateurs p par alliage, ainsi que les fréquences $\omega_p(x)$ et fractions d'oscillateurs $f_p(x)$ correspondantes à la composition d'alliage x . Ces paramètres $[p, \omega_p(x), f_p(x)]$ se rapportent au régime- q_{∞} et sont donc tous directement accessibles via une expérience de diffusion Raman en géométrie de rétrodiffusion dans la symétrie TO pure.

Les nombreuses études Raman réalisées par l'équipe sur l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$ ces dernières années ont permis d'établir que cet alliage montre un comportement TO à trois oscillateurs du type $[1 \times (Zn-Se), 2 \times (Be-Se)]$ dans le régime q_{∞} , à toutes les compositions d'alliage. Il en va encore de même pour le présent alliage $Zn_{47}Be_{0.53}Se$. Nous montrerons en détail au prochain chapitre que cela est également vrai pour l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, à ceci près que les trois oscillateurs sont cette fois du type $[1 \times (Zn-Se), 2 \times (Zn-S)]$.

Les jeux de fréquences $\omega_p(x)$ à considérer pour $Zn_{47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ sont (223,447,487) et (210,285,303), respectivement (voir plus loin). De manière évidente l'intensité Raman du mode unique TO_{Zn-Se} varie comme la fraction de liaison correspondante dans les deux alliages, i.e. $f_{Zn-Se}(x) = 1-x$. Les seuls paramètres manquants sont les fractions d'oscillateurs $f_p(x)$ relatives aux deux composantes des doublets $Be-Se$ et $Zn-S$, discutées ci-après.

Le doublet $Be-Se$ de l'alliage $Zn_{47}Be_{0.53}Se$ relève du modèle de percolation dans sa version standard. Comme pour l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, le mode $TO_{Be-Se}^{Be,1}$ basse fréquence et le mode $TO_{Be-Se}^{Zn,1}$ haute fréquence distinguent entre les vibrations des liaisons $Be-Se$ (cf. indice) selon que celles-ci prennent place dans un environnement premiers voisins (second exposant : 1) de type $BeSe$ ou $ZnSe$ (premier exposant : Be , Zn) dans le cadre d'une représentation du cristal à une dimension (approximation de la chaîne linéaire). Les oscillateurs 1D correspondants dans une notation développée correspondent à $Be(Se - Be)Se$ et $Zn(Se - Be)Se$, respectivement. Les fractions d'oscillateurs $f_{Be-Se}^{Be,1}(x)$ et $f_{Be-Se}^{Zn,1}(x)$ associées sont égales aux probabilités de trouver Be à côté de Be , et Be à côté de Zn , dans une description scalaire (1D) du sous-réseau cfc de substitution (Zn,Be), c'est-à-dire selon x^2 and $x \cdot (1 - x)$, respectivement, si l'on fait l'hypothèse d'une substitution $Zn \leftrightarrow Be$ aléatoire. Il s'ensuit en particulier que les modes $TO_{Be-Se}^{Be,1}$ et $TO_{Be-Se}^{Zn,1}$ ont sensiblement la même intensité dans le spectre Raman de rétrodiffusion de l'alliage $Zn_{47}Be_{0.53}Se$.

Dans le chapitre suivant nous nous attachons à montrer que le doublet de la liaison $Zn-S$ de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ relève lui aussi du modèle de percolation, mais pas dans sa version standard, brièvement énoncée ci-dessus. Les modes transverses optiques basse et haute fréquences du régime $-q_\infty$ sont assignés selon $TO_{Zn-S}^{S,2}$ et $TO_{Zn-S}^{Se,2}$ avec la même notation que ci-dessus pour l'indice et l'exposant. Les oscillateurs 1D associés à ces modes sont la paire d'oscillateurs indiscernables $[ZnS(Zn - S)ZnS, ZnS(Zn - S)ZnSe]$ et l'oscillateur unique $ZnSe(Zn - S)ZnSe$, respectivement. Les fractions d'oscillateurs correspondantes sont $f_{Zn-S}^{S,2}(x) = x^3 + 2 \cdot x^2 \cdot (1 - x)$ et $f_{Zn-S}^{Se,2}(x) = x^2 \cdot (1 - x)$, respectivement, sur la base d'une substitution $Se \leftrightarrow S$ aléatoire. Ces fractions indiquent des intensités Raman comparables pour les deux composantes transverses optiques du doublet $Zn-S$ à la composition d'alliage qui nous intéresse (32 at. % S), en accord avec les données expérimentales (voir plus loin). Les spectres de diffusion Raman en avant multi phonon-polaritons calculés pour les alliages $Zn_{47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ à différentes valeurs de q en utilisant la forme adaptée de l'équation (1.52) sont montrés dans les **Figure-3-8.a** et **.b**. Dans ces figures la variable q se trouve remplacée par la variable sans dimension $y = \frac{q \times c}{\omega_1}$, où ω_1 représente de façon arbitraire la fréquence du mode transverse optique du cristal pur $ZnSe$. Pour une meilleure résolution nous utilisons un amortissement phonon minimal de 1cm^{-1} pour chaque mode.

L'amorce du régime de type LO, correspondant à un renforcement du mode PP^- , qui fait suite au régime initial de type TO correspondant à un effondrement de ce mode est clairement visible dans nos séries de simulations, pour les deux alliages. Dans le cas de $Zn_{47}Be_{0.53}Se$ l'attention est focalisée sur la gamme spectrale sensible de la liaison Be-Se, pour une meilleure appréciation des effets, mais le comportement phonon-polariton global de l'alliage est similaire en tout point à celui de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ présenté, lui, dans son ensemble. La question cruciale est de savoir si l'amorce de renforcement du mode PP^- lorsqu'il prend le caractère LO peut effectivement être observée expérimentalement, ou non ? En fait tout dépend de la dispersion de l'indice de réfraction autour de la raie laser utilisée pour enregistrer les spectres Raman (cf. discussion ci-avant). Pour être fixé, nous reportons en face de chaque pic PP^- de la **Figure-3-8**, identifiée à une fréquence $\omega = |\omega_i - \omega_s|$ donnée pour une certaine valeur de y , la valeur de l'angle θ correspondante pour la raie laser utilisée 633.0 nm. Cette correspondance y vs. θ est réalisée pour un mode donné à partir de l'équation (1.30). Pour les deux alliages, la plus petite valeur de q accessible expérimentalement, correspondant à $\theta = 0^\circ$, tombe effectivement dans le régime de renforcement du mode PP^- . Cela est encourageant en vue d'une détection par voie expérimentale en utilisant la diffusion Raman en avant et la raie laser d'excitation 633.0 nm.

Les spectres de diffusion Raman en avant obtenus dans la symétrie TO pure à différents angles θ en incidence sur la face de polissage (110) des lingots monocristallins $Zn_{47}Be_{0.53}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ avec la raie laser 633.0 nm sont reportés dans les **Figure-3-9.a** et **3-9.b**, respectivement. Les spectres de référence en rétrodiffusion ont été enregistrés avec la raie laser 488.0 nm (spectres distingués, en gras), qui minimise le signal parasite de diffusion Raman en avant pour les deux alliages. Une double notation est utilisée pour les modes transverses optiques de façon à discerner entre les modes nominaux phonon-polariton (notation PP) et les modes dont ils procèdent dans le régime $-q_\infty$ (notation TO, avec la convention habituelle pour l'indice et les exposants). Au fur et à mesure que l'angle θ augmente le mode LO, en principe interdit dans le cas d'une incidence normale, est progressivement activé dans le cas de l'alliage $Zn_{47}Be_{0.53}Se$, jusqu'à masquer en grande partie les signaux issus des modes TO (PP^- et signal de rétrodiffusion associé). Aussi, le mode LO se trouve exalté à l'approche de l'incidence normale, comme précédemment discuté avec l'alliage $Zn_{67}Be_{0.33}Se$ (cf. **première partie du Chapitre**). Pour réduire cet effet LO parasite, nous adoptons une géométrie de diffusion avec polariseur et analyseur croisés et tournons l'échantillon autour de son axe [110] jusqu'à minimiser la contribution LO aux grands angles. La configuration ainsi définie est maintenue à l'identique pour toute la série de mesures, jusqu'à incidence quasi normale. Une faible illumination de 2 kW/cm² est mise en jeu au point d'impact du faisceau laser sur l'échantillon, ce qui garantit l'absence d'effets parasites liées à un échauffement laser de la base de l'échantillon.

Des références utiles pour discuter l'ensemble du comportement phonon-polariton sont les modes LO_{Be-Se}^+ (~528 cm⁻¹, **Figure-3-9**, panneau gauche), LO_{Zn-Se} (~215 cm⁻¹, panneau droit), LO_{Zn-S}^+ (~324 cm⁻¹, panneau droit), et les bandes acoustiques DA-TA et DA-LA activées par le désordre d'alliage (panneau droit, , **Figure-3-9**, cf. **Chapitre I**), l'ensemble de ces modes demeurant à peu près insensibles à toute variation en (q, θ) . Cela n'est pas tout à fait vrai pour les modes LO comme nous l'avons vu ci-avant, si bien que la normalisation des

spectres en intensité est réalisée en se basant sur les bandes acoustiques. Pour une configuration donnée, avec ou sans (polariseur, analyseur), ces bandes semblent parfaitement stables en fréquence et intensité. Un mode invariant supplémentaire, théoriquement interdit, spécifiquement relatif à l'alliage $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$, noté X, identifié par Vinogradov (Vinogradov, *et al.* 2006) dans leur étude détaillée de l'alliage $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ par absorption infrarouge (voir détail au chapitre suivant), est localisé à la même fréquence que $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se},2}$. En principe, les modes $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^+$ et $\text{LO}_{\text{Zn-S}}^+$ doivent être accompagnés par deux contributions minoritaires, i.e. $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^-$ et $\text{LO}_{\text{Zn-S}}^-$, localisées à l'intérieur des doublets $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be},1} - \text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn},1}$ et $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{S},2} - \text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se},2}$, respectivement. Nous rappelons que, pour une liaison donnée, les modes mineur LO^- et dominant LO^+ résultent d'un couplage des deux modes LO individuels associés aux deux composantes du doublet TO de percolation via leur champ macroscopique longitudinal commun indépendant de q (cf. **Chapitre I**). En pratique cependant, les modes mineurs $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^-$ et $\text{LO}_{\text{Zn-S}}^-$ demeurent invisibles, écrantés par le signal de rétrodiffusion parasite. En bref, le seul signal phonon-polariton accessible est le mode PP^- . Sa dépendance en fonction de (q, θ) est discutée ci-après.

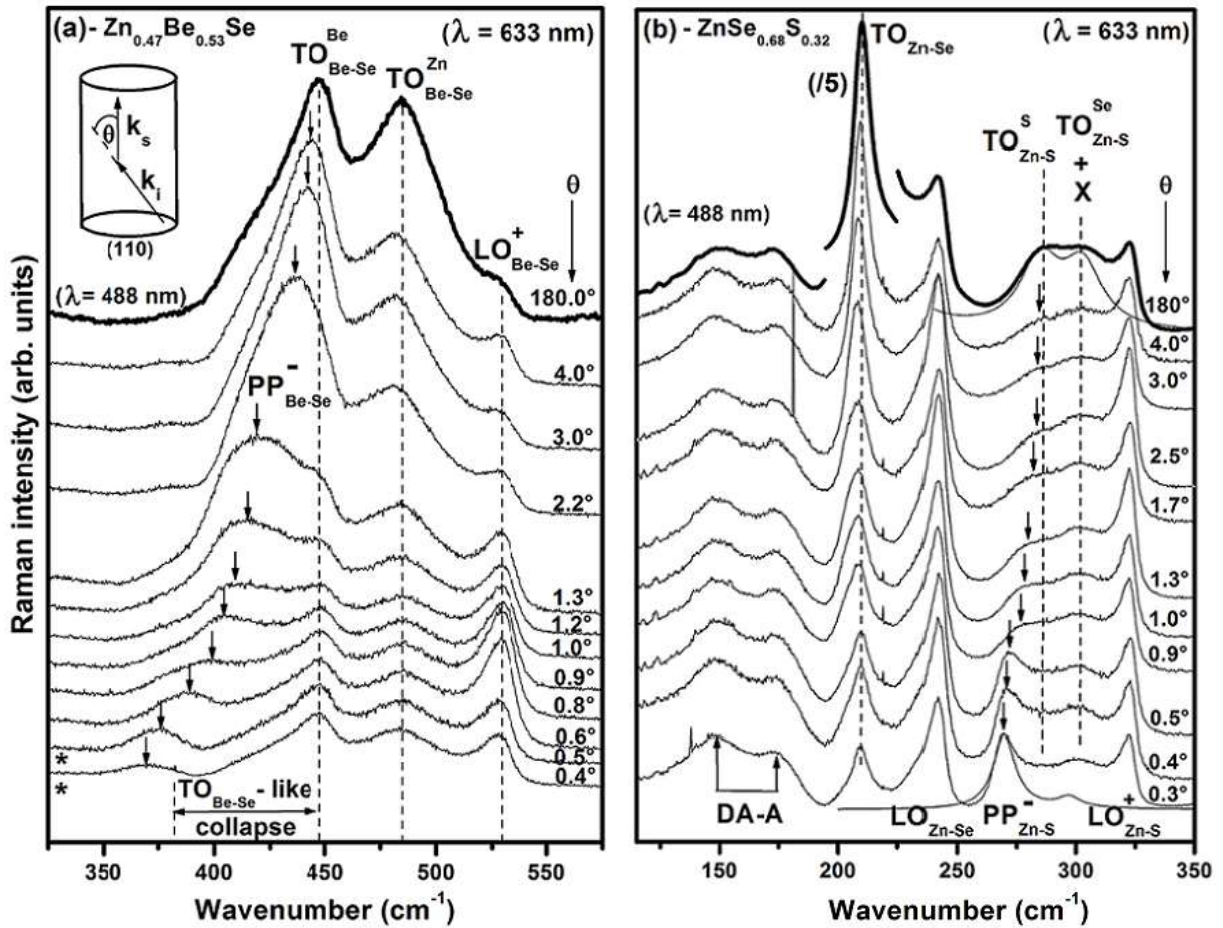


Figure-3-9 : Spectres Raman en avant (tracés fins) et en rétrodiffusion (tracés épais) enregistrés avec $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ (a) et $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ (b) en utilisant la raie laser 633.0 nm. La terminologie utilisée fait la distinction entre le signal nominal de diffusion Raman en avant (notation PP^-) et le signal parasite de rétrodiffusion (notation TO). Dans le panneau (a) les spectres marqués par un astérisque ont été enregistrés sur un autre point de l'échantillon.

Pour les deux alliages $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ and $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, le signal de diffusion Raman en avant reste identique au signal de référence de rétrodiffusion ($\theta \sim 180^\circ$, cf. spectres en gras aux sommets des deux panneaux de la **Figure-3-10**) tant que θ reste supérieur à $\sim 3^\circ$. En-dessous de cet angle critique les deux alliages entrent dans leur régime phonon-polariton identifié par l'émergence du mode PP^- . Le glissement vers les basses fréquences qui s'engage pour le mode PP^- est considérable pour les deux alliages couvrant environ un tiers de la dispersion totale de ce mode entre le régime $-q_\infty$ et Γ . Cela représente bien davantage que les $\sim 10\%$ précédemment couverts dans le cas de l'alliage $Zn_{0.77}Be_{0.33}Se$ avec les raies laser 488.0 nm et 514.5 nm (cf. première partie de ce chapitre). Cependant la valeur minimale accessible de θ reste finie pour les deux alliages, correspondant à 0.37° pour $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ et 0.32° pour $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, ce qui signifie qu'aucune de nos deux études de diffusion Raman en avant ne peut être menée totalement à terme, en pratique. Cela est vraisemblablement dû à une désorientation progression du faisceau laser au fur et à mesure qu'il se propage dans les deux échantillons, du fait de la présence de défauts cristallins dans nos échantillons (légère désorientation cristallines, etc...).

Comme les modes PP^+ des deux alliages restent masqués par les signaux parasites de rétrodiffusion, il n'est pas possible d'estimer θ à partir des ajustements conjugués des glissements en fréquences et du rapport d'intensité du doublet phonon-polariton (PP^-, PP^+), comme cela a pu être fait en première partie de ce chapitre avec $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$. Comme nous l'avons dit, dans le cas présent seul le mode PP^- est exploitable. Attention encore à ce que, dans le cas de $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$, ce mode reste partiellement masqué par le signal parasite de rétrodiffusion, notamment aux faibles valeurs de q , si bien que l'information sur l'intensité et la fréquence de PP^- s'en trouve obscurcie. En pratique l'angle θ a été ajusté pour chaque spectre de façon à ce que la fréquence théorique du mode PP^- s'accorde au mieux à la fréquence expérimentale. Les valeurs d'angles correspondantes sont reportées en face de chaque spectre dans la **Figure-3-9**. Pour la forme de raie expérimentale enregistrée à l'angle minimum avec l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, la forme de raie théorique correspondante du mode PP^- (trait fin dans la **Figure-3-9**) est superposée au spectre expérimental, pour comparaison. Ces formes de raie théoriques sont normalisées en intensité comme les spectres expérimentaux enregistrés avec cet alliage (cf. la normalisation en référence aux bandes acoustiques), si bien qu'elles sont directement comparables.

Les relations de dispersions expérimentales ainsi obtenues pour les deux alliages $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ and $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ sont comparées aux relations de dispersions théoriques correspondantes dans les **Figure-3-10.a** et **3-10.b**, respectivement. Ces figures n'appellent pas de commentaire particulier.

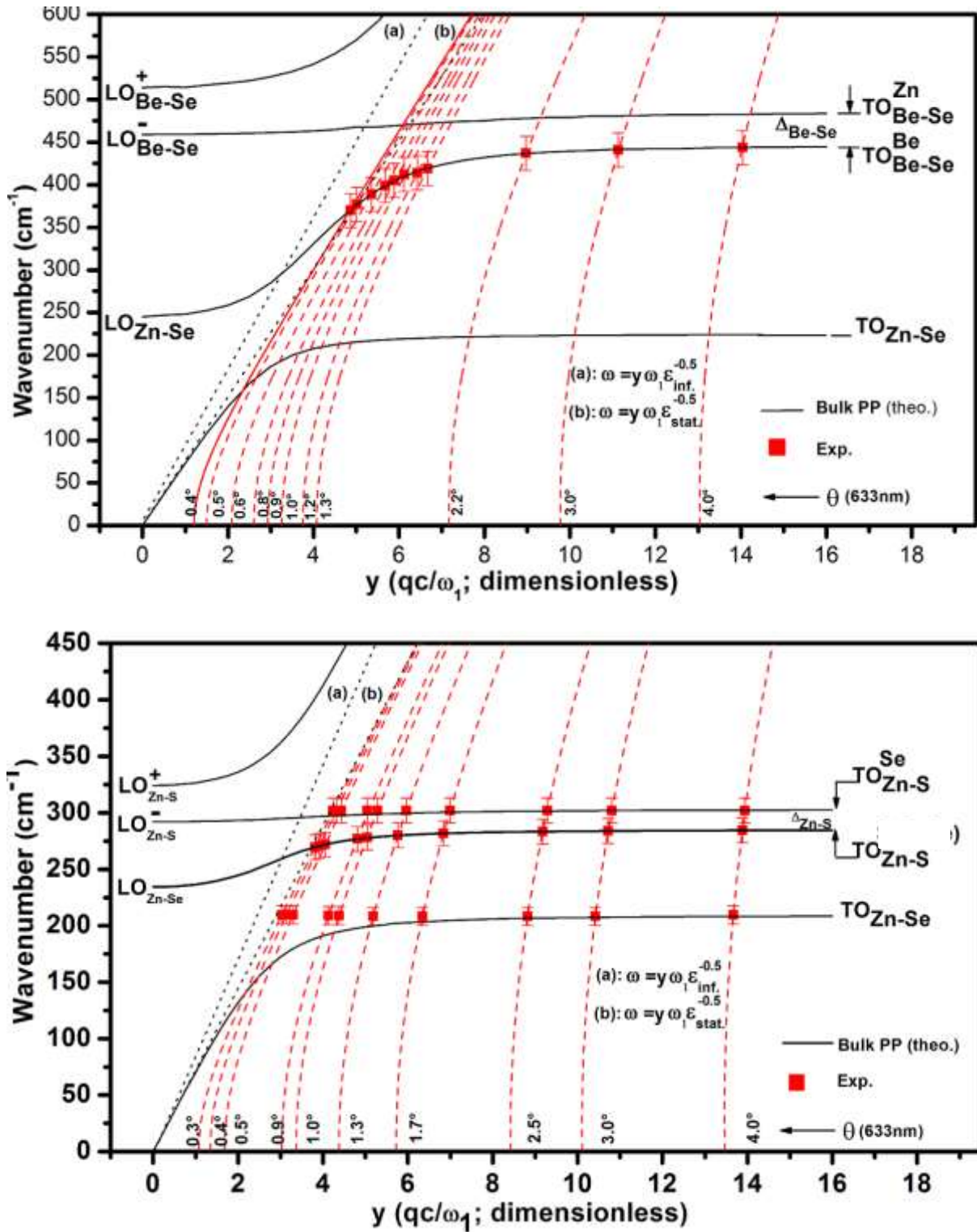


Figure-3-10: Courbes de dispersion théorique des modes phonon-polariton de volume ω vs. y (tracés fins) de $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ (haut) et $\text{ZnSe}_{0.60}\text{S}_{0.32}$ (bas) directement déduites des spectres correspondants de diffusion Raman en avant $\text{RCS}(y)$. Les asymptotes de type photon à plus basse ($\omega \gg \omega_i(x), i = 1,2,3$) (a) et à plus haute ($\omega \ll \omega_i(x), i = 1,2,3$) (b) fréquence que les résonances phonons, gouvernées par les constantes diélectriques relatives statique $\epsilon_0(x)$ and à l'infini $\epsilon_\infty(x)$, respectivement, étant reliées par la relation bien connue de Lyddane-Sachs-Teller, sont indiquées, pour référence. Les fréquences Raman expérimentales relatives au mode PP⁻ (symboles), extraites de la Figure-3-9, sont reportées avec une barre d'erreur de 10 cm^{-1} correspondant à la largeur à mi-hauteur typique des pics Raman PP⁻. Les courbes quasi obliques (hachurées) décrivent des correspondances ω vs. y accessibles par diffusion Raman en utilisant la raie laser 633.0 nm pour les différents angles de diffusion θ considérés.

Pour rejoindre la motivation de cette étude, notre attention ci-après se porte sur l'intensité Raman du mode PP^- . Schématiquement, on peut dire que les séries de spectres de diffusion Raman en avant réalisées avec les alliages $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ and $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ couvrent deux régimes distincts du mode PP^- . Dans le cas de $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$, les données disponibles explorent en détail tout le régime d'effondrement, à caractère $TO_{Be-Se}^{Be,1}$, du mode PP^- jusqu'à disparition totale du mode PP^- . Il semble que l'angle θ minimum accessible ($\sim 0.6^\circ$) échoue juste à pénétrer dans le régime de renforcement, à caractère LO_{Zn-Se} , du mode PP^- . Cependant, comme les modes LO sont quasi éliminés du fait de l'utilisation d'un polariseur et d'un analyseur croisés (cf. présentation du dispositif expérimental), il se peut fort bien que le dernier spectre ait effectivement permis de pénétrer dans le régime de renforcement LO sans que l'information pu nous parvenir. Pour lever l'incertitude, nous enregistrons un spectre Raman supplémentaire dépolarisé à l'angle minimum. Dans le spectre dépolarisé un mode est clairement observé à 379 cm^{-1} , c'est-à-dire à fréquence plus basse que le dernier mode observé dans le régime-TO, identifié à 385 cm^{-1} . Ce mode supplémentaire n'existait pas dans le spectre polarisé et pourrait idéalement matérialiser l'entrée dans le régime LO. Cependant, il faut noter que la levée de l'interdiction sur les modes LO correspond également à une exaltation spectaculaire de certaines bandes acoustiques, notamment la bande DA-LA à 190 cm^{-1} . Il se pourrait aussi bien que le mode supplémentaire à 379 cm^{-1} soit également un mode acoustique, juste rendu invisible dans les spectres polarisés à LO minimum. À nouveau, nous réalisons un spectre Raman dépolarisé de l'alliage $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ en rétrodiffusion avec la raie laser 488.0 nm . Cette raie laser pénètre bien moins dans la dispersion du mode PP^- que la raie laser 633.0 nm et ne permet donc pas d'atteindre le régime de renforcement LO du mode PP^- . Aussi, même si un signal parasite de diffusion Raman en avant à $\theta \sim 0^\circ$, dû à une réflexion du faisceau laser à incidence normale sur la face arrière de l'échantillon, se superpose au signal nominal de rétrodiffusion, il sera activé à fréquence bien plus élevée que 380 cm^{-1} . Le spectre de rétrodiffusion dépolarisé enregistré avec la raie 488.0 nm (non montré) montre effectivement le mode à 380 cm^{-1} . Cela établit que ce mode procède des bandes acoustiques et n'est pas assimilable au mode PP^- . Il faut donc en rester à la conclusion que nos mesures échouent au pied du régime LO du mode PP^- .

Nous nous tournons maintenant vers $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. Pour cet alliage tout se passe au contraire comme si le régime d'effondrement à caractère TO se trouvait escamoté. Probablement la raison en est que ce dernier régime couvre une plage de fréquence tellement étroite, un peu moins de 10 cm^{-1} en fait (cf. **Figure-3-9**), qu'elle ne peut pas être résolue expérimentalement. Par contre le régime de renforcement à caractère LO, est cette fois clairement accessible, comme escompté. En témoigne, aux plus petits angles accessibles, l'activation spectaculaire du mode PP^- sous la forme d'un pic étroit se manifestant avec une intensité comparable à celle du mode TO référence dont il procède dans le régime- q_∞ , comme idéalement prévu par la simulation théorique (cf. **Figure-3-10**, panneau bas).

Avant de clore la discussion, il faut noter le comportement remarquable du mode TO_{Zn-Se} des deux alliages en fonction de (θ, q) . A première vue ce mode reste insensible à toute variation de (θ, q) . Cela peut être attribué à un ancrage du mode TO_{Zn-Se} par une interférence Fano impliquant les bandes acoustiques du voisinage, comme discuté précédemment dans le cas de l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ (cf. première partie du **Chapitre**).

Cependant, un examen attentif révèle la construction progressive d'un élargissement asymétrique du mode TO_{Zn-Se} au fur et à mesure que (θ, q) diminuent, immédiatement suivi aux plus petites valeurs de (θ, q) par une tendance opposée aboutissant finalement à la reconstitution du signal TO_{Zn-Se} original [comprendre : observable aux grandes valeurs de (θ, q)] à la valeur minimale de (θ, q) , à ceci près cependant que l'intensité du signal TO_{Zn-Se} a diminué de façon significative entretemps. Une comparaison avec les intensités des bandes DA-TA et DA-LA de référence est révélatrice à ce propos. La discussion de ce comportement remarquable, vraisemblablement lié à l'existence d'une structure fine du mode TO_{Zn-Se} sort du cadre de ce travail, et est examiné en détail au chapitre suivant.

En résumé de cette seconde partie, nous avons réalisé une étude détaillée par diffusion Raman en avant de deux alliages à trois oscillateurs, i.e. $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$, du type $[1 \times (Zn - Se), 2 \times (Be - Se)]$, et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, du type $[1 \times (Zn - Se), 2 \times (Zn - S)]$, à la recherche du renforcement attendu de la branche phonon-polariton intermédiaire à forte dispersion couvrant la gamme spectrale entre les fréquences de vibration naturelle des composés parents, notée PP^- , lorsque celle-ci quitte son régime d'effondrement de type TO et engage son régime LO à l'approche de Γ . La raie laser utilisée pour l'enregistrement des spectres, ainsi que les compositions d'alliages, ont été sélectionnées de manière à réduire au minimum la dispersion de l'indice de réfraction autour de la raie laser, une condition nécessaire pour pénétrer plus avant vers Γ la dispersion de la branche PP^- . L'étude de l'alliage $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ se voit restreinte en pratique au régime d'effondrement TO qu'elle couvre dans sa totalité, et échoue au pied du régime LO. Par contre le régime LO est effectivement atteint dans le cas de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ comme en témoigne l'émergence spectaculaire du mode PP^- sous la forme d'un pic étroit et intense aux plus faibles valeurs de l'angle d'incidence. Notre démarche nous a donc permis d'obtenir le résultat escompté.

III.3 Conclusion

Nous avons réalisé dans ce chapitre une étude expérimentale pionnière de modes phonon-polariton se propageant dans le volume et à la surface d'alliages, en se focalisant sur deux systèmes zincblende modèles, i.e. $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$. Ces deux alliages montrent un comportement à trois oscillateurs TO dans leurs spectres Raman traditionnels obtenus en géométrie de rétrodiffusion, avec un oscillateur unique pour la liaison longue ($Zn-Se$) et un doublet bien résolu pour chaque liaison courte ($Be-Se$, $Zn-S$), l'ensemble du comportement obéissant au modèle de percolation (voir chapitre suivant dans le cas de $ZnSe_{1-x}S_x$). L'étude a été menée en deux temps.

L'attention s'est d'abord portée sur l'alliage $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$ dont la dispersion du doublet TO de percolation $Be-Se$ a récemment fait l'objet d'une étude approfondie par diffusion inélastique de neutrons jusqu'au bord de la zone de Brillouin. La présente étude par diffusion Raman en avant a permis d'étendre l'étude de la dispersion en question vers le centre de la zone de Brillouin où le doublet TO acquiert un comportement phonon-polariton.

Les raies laser utilisées pour l'enregistrement des spectres, i.e. les raies 488.0 nm et 414.5 nm d'un laser Ar⁺, ont permis de suivre en détail l'évolution du doublet Be-Se, pour les deux aspects concernant la fréquence et l'intensité des deux composantes du doublet, sans être gêné par aucune structure parasite. Le comportement de base correspond à un effondrement des deux modes au fur et à mesure de la progression vers Γ , accompagné d'un glissement des deux modes vers les basses fréquences, comme on peut l'observer pour la branche basse du mode phonon-polariton d'un composé pur. Au terme de ce premier volet de notre étude nous disposons d'une vision intégrée du comportement TO d'un alliage zincblende modèle, en l'occurrence $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$, dans toute sa diversité, d'un bout à l'autre de la zone de Brillouin, sans équivalent à l'heure actuelle.

Contrairement aux deux branches phonon-polariton d'un composé pur à asymptotes 'photon' et 'phonon', les deux branches phonon-polariton intermédiaires associées aux doublets de percolation des liaisons courtes des alliages $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ possèdent une double asymptote 'phonon', c'est une spécificité du mode phonon-polariton d'alliage. La branche intermédiaire basse est particulièrement intéressante parce que, d'une part c'est la plus intense, et d'autre part elle montre une dispersion spectaculaire couvrant la gamme spectrale entre le mode TO basse fréquence de la liaison courte et le mode LO unique de la liaison longue. Dans la première partie de l'étude, seul le régime TO avait pu être abordé. Notre ambition dans la seconde partie de l'étude a été d'atteindre le régime LO, en anticipant que le mode phonon-polariton intermédiaire ne pouvait pas indéfiniment perdre en intensité au fur et à mesure de la progression vers Γ , comme semblait l'indiquer les premiers stades du régime phonon-polariton dans sa partie TO (cf. l'étude avec $Zn_{0.67}Be_{0.33}Se$), mais devait s'accompagner à partir d'une certaine valeur de (q, θ) d'un renforcement du mode phonon-polariton lorsqu'il acquiert le caractère LO. Pour atteindre au renforcement LO il faut pénétrer suffisamment profondément dans la dispersion du mode phonon-polariton intermédiaire. Les conditions expérimentales ont été optimisées pour cela, aussi bien en termes de composition d'alliages, ce qui a mené à considérer deux candidats possibles, i.e. $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$ and $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, qu'en termes de raie laser, aboutissant au choix de la radiation 633.0 nm d'un laser He-Ne. Avec cette raie laser, la branche haute du doublet phonon-polariton intermédiaire se trouve masquée par le signal parasite de rétrodiffusion, ce qui n'advient pas en utilisant les raies 488.0 nm et 414.5 nm d'un laser Ar⁺, mais en contrepartie, la pénétration dans la dispersion du mode intermédiaire basse fréquence est bien plus grande. Au final cela s'est avéré déterminant et a permis effectivement d'atteindre le régime LO de renforcement escompté, au moins dans le cas de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. Il s'en est fallu de peu pour $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$. Il serait sûrement intéressant de pouvoir poursuivre plus avant l'exploration du régime LO de ces deux alliages en utilisant une raie laser encore plus pénétrante que la raie 633.0 nm, de façon à se rapprocher encore de Γ .

L'ensemble de la discussion est soutenu par une simulation des formes de raie Raman multi phonon-polariton des alliages $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$ en fonction de (q, θ) dans le cadre du formalisme de la réponse diélectrique linéaire.

Chapitre IV

$\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$:

Un comportement de percolation atypique

Ces dernières années notre équipe a réexaminé sur la base du comportement TO dans le régime- q_∞ les spectres Raman et infrarouges des divers alliages II-VI et III-V tenus pour représentatifs des différentes classes de comportement phonon des alliages zincblende $A_{1-x}B_xC$ dans la classification admise datant des années soixante (cf. **Chapitre I**). Une compréhension unifiée a pu être dégagée à travers le modèle de percolation, basé sur une représentation phénoménologique du cristal à une dimension (1D).

On peut brièvement rappeler les ingrédients de base de ce modèle dans sa version traditionnelle, originellement développée pour l'alliage de percolation leader $Zn_{1-x}Be_xSe$. En substance ce modèle fait la distinction entre les vibrations d'une liaison donnée (A-C ou B-C), selon la nature de l'environnement premiers voisins (de type AB ou BC). Sur cette base il y a donc quatre modes de vibration au total pour l'alliage (comportement 1-liaison $\rightarrow$ 2-mode), en principe. Ceux-ci sont couramment identifiés sous les terminologies (TO_{A-C}^B, TO_{A-C}^A) et (TO_{B-C}^B, TO_{B-C}^A), les écarts en fréquence correspondants pour les liaisons A-C et B-C étant notés $\Delta_{A-C}^{(A,B)C}$ et $\Delta_{A-B}^{(A,B)C}$, respectivement. Rappelons que dans cette notation l'indice et l'exposant sont relatifs à une vibration de liaison donnée (A-C ou B-C) dans un environnement 1D premiers-voisins donné (de type AC ou BC), respectivement. Il s'avère en pratique que l'écart en fréquence entre les deux modes du doublet de percolation relatif à la liaison longue, disons A-C, n'est pas résolu expérimentalement, soit $\Delta_{A-C}^{(A,B)C} \sim 0$. Cela peut provenir du fait que la liaison courte est en général réalisée à partir de l'atome de substitution le plus petit (B), qui a davantage de place que l'autre atome de substitution (A), plus gros, pour bouger à l'intérieur de sa cage premiers-voisin formée d'atomes C. Il s'ensuit que la presque totalité de la contrainte locale résultant du contraste entre les longueurs des liaisons A-C et B-C est accommodée par la liaison courte A-C, avec impact concomitant sur les valeurs de $\Delta_{A-C}^{(A,B)C}$ (négligeable) et $\Delta_{A-B}^{(A,B)C}$ (grande). Cela revient à considérer un comportement effectif à trois modes [$TO_{A-C}, TO_{B-C}^B, TO_{B-C}^A$] par alliage zincblende $A_{1-x}B_xC$ dans son régime- q_∞ . Comme indiqué au **Chapitre I**, la sensibilité de la liaison B-C réduite aux premiers voisins conduit à une quasi égalité des intensités des deux modes TO_{B-C}^B et TO_{B-C}^A constitutifs du doublet de percolation B-C à la composition d'alliage intermédiaire $x \sim 0.5$, les intensités en question étant gouvernées par les fractions d'oscillateurs $f_{B-C}^B = x^2$ et $f_{B-C}^A = x \cdot (1-x)$, respectivement. En ce qui concerne le mode unique relatif à la liaison longue A-C, son intensité Raman varie sensiblement comme la fraction de liaisons correspondante dans l'alliage, i.e. $f_{A-C} = (1-x)$.

Il est intéressant pour ce qui suit de détailler un peu l'aspect fréquence. Dans un diagramme 'fréquence vs. x ', la forme générale du doublet B-C est déterminée par les fréquences des modes d'impuretés relatifs à la liaison B-C, soit TO_{B-C}^A à $x \sim 0$ et $x \sim 1$ et TO_{B-C}^B à $x \sim 0$, ce dernier mode montrant un fort caractère bord de zone. Le mode TO_{B-C}^B restant à $x \sim 1$, s'identifie, quant à lui, avec le mode parent TO_{BC} de centre de zone. Rétrospectivement, il nous apparaît que tous les alliages zincblende $A_{1-x}B_xC$ qu'il nous a été donné de réexaminer jusqu'à présent sont caractérisés par une quasi absence de dispersion du mode TO dans le matériau parent BC. Cela signifie que les fréquences du mode TO de centre de zone et du même mode de bord de zone sont sensiblement identiques à quelques cm^{-1} près dans tous les cristaux purs BC considérés. Il s'ensuit que la différence de fréquence entre les modes d'impuretés relatifs à la liaison B-C sus-mentionnés et le mode de référence B-C du cristal pur

est entièrement déterminée par la contrainte locale issue du contraste entre les longueurs naturelles des liaisons A-C et B-C. Une référence naturelle de ce point de vue est le doublet Ga-P de l'alliage $GaAs_{1-x}P_x$ (Pagès, et al. 2009), schématiquement représenté en **Figure-4-1.a**. La dispersion du mode TO correspondant n'excède pas $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ dans GaP (Fu, et al. 1999).

Cependant, la dispersion phonon peut jouer un rôle décisif à côté de la contrainte locale dans le façonnage du doublet de percolation. Le cas du doublet Si-Si de l'alliage diamant $Ge_{1-x}Si_x$ est significatif de ce point de vue. Le contraste des longueurs de liaison entre les matériaux parents est quasiment le même dans GeSi et GaAsP, de l'ordre de 3-4% (Christensen, et al. 1987), si bien que l'effet de la contrainte locale est comparable dans les deux systèmes. Une différence de base, cependant, est que le mode Si est fortement dispersif vers les basses fréquences (dispersion négative), la dispersion couvrant $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ dans le cristal pur Si (De Gironcoli, et al. 1991). Il a été montré (cf. **Chapitre I**) que le glissement vers les basses fréquences induit par la dispersion phonon compense de beaucoup l'effet opposé de la contrainte locale, conduisant finalement à une inversion spectaculaire de l'ordre des branches dans le doublet Si-Si par rapport à celui du doublet Ga-P de référence, comme représenté schématiquement dans la **Figure-4-1.b** (se rapporter à l'exposant dans la notation compacte des deux composantes des doublets Si-Si et Ga-P). Des détails supplémentaires sont donnés ci-après dans le corps de la discussion.

Dans ce chapitre notre attention se porte sur l'alliage zincblende $ZnSe_{1-x}S_x$. Celui-ci possède un contraste entre les longueurs des liaisons des matériaux parents similaire à celui des alliages $Ge_{1-x}Si_x$ et $GaAs_{1-x}P_x$ (Christensen, et al. 1987), avec impact concomitant sur l'amplitude de la contrainte locale. $ZnSe_{1-x}S_x$ est intéressant en cela que le mode TO associé à sa liaison courte Zn-S est fortement dispersif en contraste avec les alliages zincblende ré-examinés jusque-là, la dispersion atteignant $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ dans le cristal pur ZnS (Talwar, et al. 1981), (Rajput et Browne, 1996). En outre, la dispersion est positive, et non pas négative comme dans le cas de l'alliage diamant $Ge_{1-x}Si_x$. Nous anticipons que, sous réserve qu'un doublet de percolation puisse être identifié pour la liaison courte dans les spectres Raman/infrarouge de l'alliage $ZnSe_{1-x}S_x$, alors la dispersion phonon positive doit amener des distorsions significatives de la forme du doublet Zn-S dans un diagramme 'fréquence vs. x ' par rapport à celles des doublets de référence Ga-P et Si-Si, respectivement gouvernés par la contrainte locale et par la dispersion phonon négative.

En fait il a été longtemps considéré que le comportement Raman/infrarouge de $ZnSe_{1-x}S_x$ dans son régime $-q_\infty$ est simplement à deux modes, i.e. $[1 \times (Zn-Se), 1 \times (Zn-S)]$, (Chang et Mitra, 1968), (Taylor, 1988) et (Jiménez-Sandoval, et al. 2003), (Wagner, et al. 1996) de type MREI (cf. **Chapitre I**), s'étendant même à l'intégralité de la zone de Brillouin (Varshney, et al. 1975) et (Kushwaha, 2008). Cependant, une étude infrarouge récente menée par Vinogradov (Vinogradov, et al. (2006, 2009) soutenue par des calculs phonons *ab initio* au centre de la zone de Brillouin, a révélé un comportement vibrationnel plus compliqué en symétrie TO, correspondant à l'existence d'un doublet pour la liaison Zn-S, observable à travers toute la gamme de composition d'alliage. Le doublet Zn-S en question est schématiquement reproduit dans un diagramme 'fréquence vs. x ' dans la **Figure-4-1.c**. Comme prévu, la forme générale de ce doublet n'est pas la même que celle des doublets de

référence Si-Si et Ga-P. Une liste complète des distorsions existantes est dressée ultérieurement.

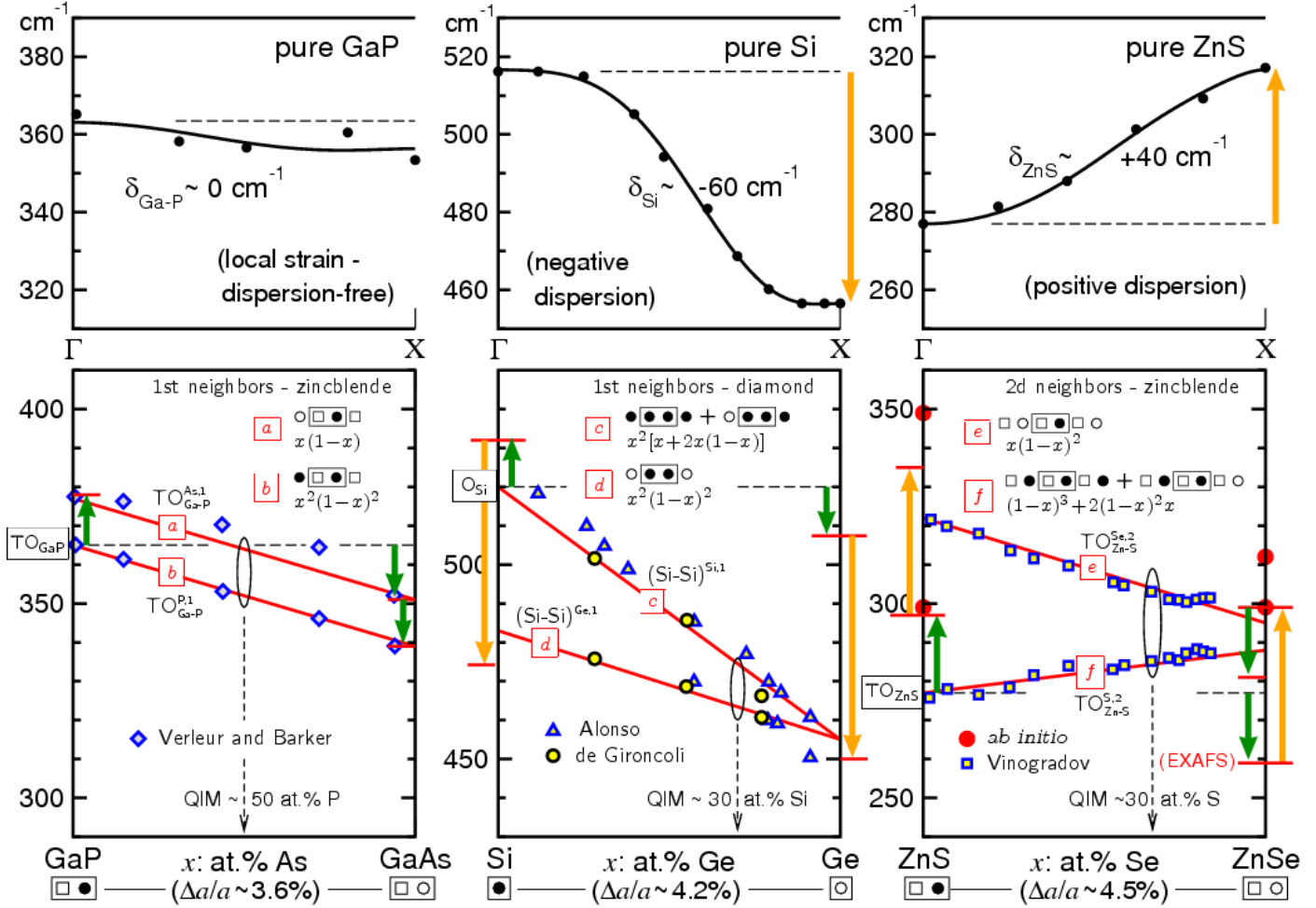


Figure-4-1: Représentation schématique des doublets vibrationnels de percolation-1D relatifs (a) à la liaison Ga-P (modes TO) de l'alliage zincblende $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$, (b) à la liaison Si-Si de l'alliage diamant $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, et (iii) à la liaison Zn-S de l'alliage zincblende $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$, gouvernés par la contrainte locale, la dispersion négative du phonon Si et par la dispersion positive du phonon ZnS, respectivement. Pour plus de clarté, les effets de la contrainte locale, d'une part, comparable dans tous les systèmes du fait de la différence similaire entre les longueurs de liaison dans les matériaux parents (3-4%), comme indiqué au bas de la figure, et de la dispersion phonon, d'autre part, sont schématiquement indiqués par des flèches courbes intérieures et extérieures, respectivement. Les dispersions phonons dans GaP pur (mode TO), dans Si pur (mode optique) et dans ZnS pur (mode TO) sont également montrées au haut de la figure. Les branches d'un doublet donné sont libellées selon la terminologie du modèle de percolation avec un indice et un exposant qui indiquent la vibration considérée et la nature de l'environnement hôte, respectivement. Plus précisément, les oscillateurs-1D propres relatifs à chaque branche sont schématiquement représentés au centre de chaque schéma. Ils indiquent différentes sensibilités des vibrations Ga-P (premiers voisins dans la structure zincblende), Si-Si (premiers voisins dans la structure diamant) et Zn-S (seconds voisins dans la structure zincblende) à leur environnement local. Les fractions individuelles d'oscillateurs, qui gouvernent les intensités Raman, sont spécifiées au haut de chaque branche. En particulier, les compositions d'alliages critiques (0.5, 0.5, 0.3) correspondant à des partages équitables des forces d'oscillateur (Ga-P, Si-Si, Zn-S), respectivement, et à des intensités Raman comparables, sont indiquées. L'attribution des modes Raman à 1D dans le cadre du modèle de percolation sur la base des intensités Raman relatives des modes est indépendamment validé à l'aide de calculs phonons *ab initio* concernant les fréquences de modes d'étirement des liaisons pour des motifs d'impuretés prototypes pseudo-linéaires, schématiquement représentés aux deux limites du domaine de composition. A code de couleur immédiat est utilisé pour distinguer entre les deux types d'atomes de substitution par alliage.

Selon Vinogradov *et al.* le doublet Zn-S est composé d'un mode Zn-S véritable, à basse fréquence, accompagné d'une mode mixte (Zn-S, Zn-Se) à plus haute fréquence. Cependant, en ce qui concerne ce dernier mode, il n'est pas aisé de concevoir comment les liaisons Zn-Se peuvent vibrer si loin de leur fréquence naturelle de vibration ($207\text{-}252\text{ cm}^{-1}$ si l'on se réfère au cristal ZnSe pur). Pour expliquer cette apparente anomalie, les auteurs cités ont avancé l'idée d'un couplage fort entre les deux liaisons constitutantes de l'alliage, qui serait propre à ZnSeS. Cependant, la nature de ce couplage n'a pas été élucidée.

L'une de nos ambitions dans ce travail est d'élaborer une version généralisée du modèle de percolation qui inclue l'effet de la dispersion phonon à côté de l'effet de la contrainte locale, sur lequel est basée la version originelle du modèle de percolation, avec l'espoir que cela pourra expliquer l'ensemble des distorsions apparentes du doublet Zn-S vis-à-vis des doublets de référence Ga-P et Si-Si, le doublet Zn-S se voyant alors reconsidéré en tant que doublet Zn-S pur.

ZnSe_{1-x}S_x est aussi intéressant du point de vue de sa liaison longue Zn-Se. En dépit du fait qu'aucune structure fine n'ait été détectée par (Vinogradov, *et al.* 2006, 2009) dans leur étude infrarouge, nous avons de bonnes raisons de penser que $\Delta_{\text{Zn-Se}}$ puisse être résolu sous certaines conditions. Nous nous référons en cela à une récente étude Raman sous pression réalisée par notre équipe sur un autre alliage à base de ZnSe, à savoir Zn_{0.76}Be_{0.24}Se, caractérisé par un comportement à trois modes bien résolu [$TO_{\text{Zn-Se}}$, $TO_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$, $TO_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$] dans son régime- q_{∞} (Pradhan, *et al.* 2010). Le comportement en pression compliqué du signal Zn-Se a pu être expliquée sur la base de l'existence d'un mode Zn-Se mineur additionnel en plus du mode Zn-Se principal. Le doublet Zn-Se en question a été confirmé sur la base de calculs phonons *ab initio* réalisés à partir d'un motif d'impureté prototype relatif au Zn, mais n'a pas pu être directement observé du fait d'une interférence Fano parasite impliquant un continuum acoustique à deux phonons de fréquence voisine activé par le désordre.

Dans ce qui suit nous explorons plus avant la recherche de l'existence d'un doublet pour la liaison longue Zn-Se pour l'alliage, en déplaçant l'étude Raman du régime- q_{∞} , où $\Delta_{\text{Zn-Se}}$ n'a pu être résolu expérimentalement ni pour ZnSe_{1-x}S_x ni pour Zn_{1-x}Be_xSe, vers le proche voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin via une expérience de diffusion Raman en avant. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, ZnSe_{1-x}S_x est bien adapté à ce type d'étude du fait qu'il possède une large bande interdite entre celles des matériaux parents ZnSe ($\sim 2.80\text{ eV}$) et ZnS ($\sim 3.67\text{ eV}$) (Nasrallah, *et al.* 2005). En tant que tel il est transparent à la plupart des raies laser du visible communément utilisées pour enregistrer des spectres Raman. Les premières mesures de diffusion Raman en avant réalisées au chapitre précédent avec l'alliage ZnSe_{0.68}S_{0.32} en utilisant la raie laser 633.0 nm d'un laser He-Ne sont prometteuses car elles ont permis de mettre en évidence un comportement remarquable du mode phonon-polariton relatif à la liaison Zn-Se aux faibles angles d'incidence, que nous voulons explorer plus avant en utilisant d'autres raies laser excitatrices.

Pour résumer, nous avons une double motivation dans ce travail. Dans un premier temps, nous voulons étudier dans quelle mesure le doublet TO de la liaison courte Zn-S observé dans le régime- q_{∞} par Vinogradov, *et al.* (2006, 2009), peut être expliqué dans le cadre du modèle de percolation. Cela peut requérir certaines adaptations par rapport à la version originale du modèle, notamment de façon à prendre en compte l'effet de la dispersion phonon à côté de celui de la contrainte locale. Dans un second temps, nous voulons voir s'il

est possible d'obtenir la preuve expérimentale de l'existence d'un doublet de percolation pour la liaison longue Zn-Se en déplaçant l'étude Raman du régime- q_∞ (expérience de rétrodiffusion Raman traditionnelle) vers le régime phonon-polariton (diffusion Raman en avant). Les spectres Raman sont enregistrés aux extrémités de la gamme de composition, à partir de couches épitaxiées (grandes valeurs de x) et de lingots monocristallins (valeurs de x faibles à modérées). La discussion repose sur des calculs phonon *ab initio* réalisés à partir de motifs d'impuretés prototypes, en vue d'identifier la nature des pics Raman individuels dans le régime- q_∞ , et sur une simulation des formes de raies Raman multi-modes en fonction de l'angle d'incidence dans le cadre du formalisme de **Hon et Faust, (1973)** (cf. **Chapitre I**) basée sur la mesure de l'indice de réfraction du cristal dans la gamme d'énergie autour de la raie d'excitation par ellipsométrie (cf. **Figure-3-6** du chapitre précédent).

Le chapitre est organisé comme suit. Les détails concernant les échantillons, les mesures Raman et la méthode *ab initio* sont donnés en **Section IV.1**. Dans la **Section IV.2** nous nous attachons à élaborer une version du modèle de percolation qui permette de comprendre la nature particulière du doublet Zn-S de ZnSeS dans le régime- q_∞ .

Dans la **Section IV.2.a** nous rappelons brièvement les traits caractéristiques des doublets de référence Ga-P de GaAsP (**Section IV.2.a1**) et Si-Si de GeSi (**Section IV.2.a2**), déterminés par la contrainte locale et par la dispersion phonon négative, respectivement. Par la suite nous discutons comment le doublet Zn-S mis en évidence par **Vinogradov et al.** dans leurs mesures infrarouge se compare à ces références (**Section IV.2.a3**).

Dans la **Section IV.2.b** nous réalisons des mesures Raman complémentaires en symétrie TO en géométrie de rétrodiffusion aux deux extrémités de la gamme de composition. L'attention se porte alors sur l'évolution du rapport d'intensité entre les deux composantes du doublet Zn-S lorsque la composition d'alliage x varie. Dans le cadre du modèle de percolation cela renseigne sur la sensibilité de la vibration Zn-S à son environnement 1D local, aussi bien en ce qui concerne la composition que l'étendue des environnements en question (**Section IV.2.a1**). Par ailleurs nous discutons dans quelle mesure la dispersion positive du mode TO dans le cristal pur ZnS peut rendre compte des multiples distorsions du doublet Zn-S par rapport aux doublets de référence Ga-P et Si-Si, dans un diagramme 'fréquence vs. x ' (**Section IV.2.a2**). Enfin, un regard indépendant sur l'origine des deux composantes du doublet Zn-S dans le régime- q_∞ est obtenu en **Section IV.2.c** à l'aide de calculs phonon *ab initio* réalisés à partir de motifs d'impuretés prototypes de type S (**Section IV.2.c1**) et Se (**Section IV.2.c2**). Dans la **Section IV.3** nous explorons plus avant le régime phonon-polariton de l'alliage particulier ZnSe_{0.68}S_{0.32} déjà étudié en détail au chapitre précédent pour la gamme spectrale Zn-S avec la raie laser 633.0 nm d'un laser He-Ne, en utilisant cette fois les raies 514.5 nm et 488.0 nm d'un laser Ar⁺ et en se focalisant sur la gamme spectrale Zn-Se. La simulation des formes de raies Raman multi-phonon-polariton en fonction de l'angle de diffusion dans le cadre de l'approche de la fonction diélectrique de la réponse linéaire, comme décrit au **Chapitre I**, repose sur la mesure de l'indice de réfraction du cristal dans la gamme spectrale autour de la raie laser d'excitation réalisée par ellipsométrie (**Section IV.3.a**). Le couplage des modes phonon-polaritons via leur champ électrique macroscopique transverse commun est discuté avec une attention particulière à la structure fine attendue du signal Zn-Se.

IV.1 Partie expérimentale et calculs *ab initio*

Deux types d'échantillons $ZnSe_{1-x}S_x$ ont été utilisés. Trois monocristaux de compositions $x \sim 0.10, 0.22$ and 0.33 ont été élaborés à l'aide de la méthode Bridgman sous pression par l'équipe de F. Firszt (Université de Torun, Pologne) sous la forme de grands lingots monocristallins cylindriques (~ 8 mm de diamètre et ~ 5 mm de hauteur). Des détails concernant la méthode de croissance sont donnés, par exemple, dans les références (**Firszt, et al. 1998**) et (**Plazaola, et al. 2003**). Nous avons déjà mentionné au chapitre précédent que 33 at.% correspond à la plus forte incorporation de S possible pour la méthode de croissance utilisée. Chaque lingot a été coupé perpendiculairement à son axe de croissance [110] de façon à former un barreau cylindrique. Les deux bases ont été soigneusement polies jusqu'à atteindre un quasi parallélisme et la qualité d'un poli optique pour chaque face. Une couche épitaxiée à forte incorporation de S ($ZnSe_{0.1}S_{0.9}$), de grande épaisseur $\sim 2 \mu m$ (totalement relaxée), réalisée par les soins de Y. Gorochov (CNRS Meudon Bellevue, France) en utilisant la technique MOCVD (metalorganic chemical vapor phase deposition), complète notre série d'échantillons. Grâce à son épaisseur conséquente cette couche offre la possibilité d'obtenir un spectre micro-Raman en symétrie TO en rétrodiffusion sur la tranche de la couche (voir ci-après). Les compositions des lingots monocristallins et de la couche épitaxiée ont été déterminées par diffraction de rayons X sur la base d'une variation linéaire de la constante de réseau avec la composition d'alliage (loi de Végard). Nous avons discuté en détail ailleurs que la substitution atomique peut être considérée comme aléatoire dans les alliages à base de $ZnSe$ de type $Zn_{1-x}Be_xSe$ alloys ($x \leq 0.55$) élaborés par la méthode Bridgman, et quasi aléatoire pour les couches épitaxiées correspondantes (**Pagès, et al. 2010**). Nous nous attendons a priori à ce qu'il en soit de même pour les présents alliages à base de $ZnSe$ de type $ZnSe_{1-x}S_x$. Ce point est discuté plus en détail ci-après.

Comme $ZnSe_{1-x}S_x$ est transparent dans le visible à toutes les compositions d'alliage x , les lingots monocristallins peuvent être étudiés aussi bien en rétrodiffusion Raman (régime $-q_\infty$) qu'en diffusion Raman en avant (régime phonon-polariton), en principe. Cependant de légères désorientations cristallines dans les lingots de $ZnSe_{0.90}S_{0.10}$ and $ZnSe_{0.78}S_{0.22}$ sont à l'origine d'une désorientation du faisceau laser au fur et à mesure qu'il se propage à travers le ce cristal conduisant finalement à l'impossibilité d'atteindre le régime phonon-polariton. Ce régime n'a pu être atteint qu'avec le lingot $ZnSe_{0.67}S_{0.33}$. Du fait de l'orientation (110) des faces cristallines, seul le TO est permis en principe à incidence normale. En pratique, le mode LO, théoriquement interdit, est également activé du fait du désordre d'alliage mais sans être gênant, si bien que les spectres de diffusion Raman réalisés sur le monocristal $ZnSe_{0.67}S_{0.33}$ ont pu être enregistrés sans polariseur ni analyseur. Des spectres de diffusion Raman en avant n'ont pas pu être obtenus avec la couche épitaxiée du fait du substrat absorbant. Avec cet échantillon, l'étude Raman s'est limitée à une analyse conventionnelle en rétrodiffusion sur la tranche de la couche n'utilisant le dispositif micro-Raman (la tâche d'impact du faisceau laser se voit alors réduite à $\sim 1 \mu m$ de diamètre en utilisant un objectif $\times 100$), correspondant à une configuration du type (TO) permis, LO interdit). Cependant, là encore le désordre d'alliage conduit à une dégradation de la règle de sélection portant sur le vecteur d'onde [cf. **Tableau-1-3, Chapitre I**], reflétée par une manifestation importante des modes LO à côté des modes TO. Au final, le spectre enregistré

sur la tranche amènera une vue d'ensemble sur le comportement vibrationnel (TO, LO) de la couche.

Dans les deux séries de spectres, obtenues avec les lingots et avec la couche, apparaissent également des bandes de vibration représentant la densité d'états à un et deux phonons acoustiques, obscurcissant partiellement les signaux des modes optiques qui nous intéressent. En même temps ces bandes constituent des références naturelles pour la normalisation en intensité des spectres de diffusion Raman en avant. Des contributions spectaculaires à basse fréquence sont attribuées aux bandes transverse (DATA) et longitudinal (DALA) acoustiques à caractère mixte (*Zn-S*, *Zn-Se*) relevant des bords de zone X ($DALA_X$) et L ($DALA_L$). Ces bandes disparaissent quasiment en croisant les polarisations des faisceaux incident et diffusé. Les configurations à polarisations parallèles et croisées, notées avec les indices $\parallel$ et $\perp$, respectivement, sont utiles pour distinguer les modes TO et LO des bandes acoustiques parasites. Deux raies lasers sont utilisées pour enregistrer les spectres Raman, i.e. les radiations 514.5 nm et 488.0 nm d'un laser Ar⁺. La puissance en sortie du laser, de l'ordre de 25 mW, correspond à une faible densité de puissance au point d'impact sur l'échantillon dans le cas du montage de diffusion Raman en avant, de l'ordre de 2 kW/cm^2 , si bien qu'il n'y a pas à craindre d'échauffement de l'échantillon par le laser.

La simulation des spectres Raman de rétrodiffusion (TO et LO) et de diffusion Raman (PP) en avant est réalisée à l'aide des formules *ad hoc* du **Chapitre I**. Les paramètres d'entrée (S_p , ω_p , $\varepsilon_{inf,p}$) et C_p relatifs aux cristaux parents nécessaires au calcul des sections efficaces Raman correspondantes sont (2.92, 206 cm^{-1} , 5.75) (**Chang et Mitra, 1968**) et -0.7 (**Cardona, et al. 1982**) pour *ZnSe*, et (3.00, 270 cm^{-1} , 5.20) (**Chang et Mitra, 1968**) et -0.18 (**Cardona, et al. 1982**) pour *ZnS*. En pratique, l'importance relative des signaux Raman issus des gammes spectrales *Zn-Se* et *Zn-S* est bien restituée si l'on prend -0.25 plutôt que -0.18 pour la valeur de C_p relative à *ZnS*. De même la valeur de S_p pour *ZnS* a été artificiellement réduite à 2.57 pour les lingots monocristallins (pas pour la couche épitaxiée), suivant en cela une suggestion de Vynogradov et al. basée sur leur étude infrarouge. La raison de ces modifications n'est pas claire actuellement. Nous pouvons simplement mentionner que des spectres Raman supplémentaires (non montrés) réalisés sur la tranche de couches épitaxiées à incorporation faible-à-moderée de S n'ont montré aucune trace du signal TO relatif à la liaison *Zn-S*, alors que le signal TO de la liaison *Zn-Se* émergeait intense et étroit. Cela semble indiquer que le signal *Zn-S* est extrêmement sensible à la qualité cristalline, son intensité étant susceptible de changer fortement selon le type d'alliage étudié, avec impact concomitant sur la valeur des coefficients C_p et S_p à ajuster en conséquence.

Un regard indépendant sur l'origine des pics Raman est obtenu via des calculs *ab initio* réalisés par mes soins en appliquant la méthode SIESTA selon l'approche des phonons gelés à partir de motifs d'impuretés prototypes S et Se (limites diluées) placés dans de grandes supercellules *ZnSeS* (64 atomes, $2 \times 2 \times 2$). Le champ de polarisation macroscopique n'est pas pris en compte dans la version utilisée du code SIESTA si bien que la densité d'états des phonons (Ph-DOS) projetée à Γ , assimilable à un spectre Raman en première approximation, n'est en mesure de produire une information que sur le mode TO dans son régime- q_∞ (pas dans le régime phonon-polariton). En pratique chaque mode TO dans son régime- q_∞ est identifié sur la base du déplacement atomique sous-jacent produit par les calculs *ab initio*.

Cela est utile pour décider si le comportement vibrationnel multi-mode de l'alliage ZnSeS relève ou non du modèle de percolation.

IV.2 Régime- q_{∞} : (Zn-S) doublet vs. (Ga-P) and (Si-Si) références

Dans cette section nous nous focalisons sur la région spectrale relative à la liaison Zn-S et tâchons d'apprécier dans quelle mesure le doublet Zn-S précédemment observé dans le régime- q_{∞} par [Vinogradov et al.](#) à partir de leurs expériences d'absorption infrarouge peut relever du modèle de percolation, ou non.

IV.2.a Caractéristiques de base des doublets Ga-P, Si-Si et Zn-S

Les doublets Ga-P de $GaAs_{1-x}P_x$ (cf. **Figure-4-1.a**) et Si-Si de $Ge_{1-x}Si_x$ (cf. **Figure-4-1.b**), gouvernés par la contrainte locale et par la dispersion phonon négative du phonon Si, respectivement, constituent des références naturelles pour la discussion du doublet Zn-S de $ZnSe_{1-x}S_x$ (cf. **Figure-4-1c**). La différence de paramètre de maille est sensiblement la même dans les trois systèmes, de l'ordre de 3-4%, comme déjà indiqué, et donc également l'effet de la contrainte locale. Toute déviation du doublet Zn-S vis-à-vis des doublets de référence Ga-P et Si-Si pointe en direction d'un effet de la dispersion positive du phonon TO relatif à la liaison Zn-S, tel que l'on peut l'observer dans le cristal pur. Dans ce qui suit, nous attachons à rappeler brièvement les traits constitutifs des doublets Ga-P (**Section IV.2.a1**) et Si-Si (**Section IV.2.a2**), abondamment décrits dans les références ([Pagès, et al. 2009](#)) et ([Pagès, et al. 2012](#)), respectivement, avant de détailler en quoi le doublet Zn-S (**Section IV.2.a3**) s'écarte de ces référents. Les dispersions du phonon TO dans les cristaux purs de GaP ([Genzel, et al. 1974](#)), Si ([De.Gironcoli et al. 1991](#)) et ZnS ([Talwar, et al. 1981](#)), ([Rajput et Browne, 1996](#)) sont schématiquement reproduites au-dessus de chacun des doublets, pour faciliter la discussion.

IV.2.a1 Le doublet Ga-P de GaAsP : Gouverné par la contrainte locale

Le doublet Ga-P (TO) de référence de l'alliage $GaAs_{1-x}P_x$, schématiquement représenté dans la **Figure-4-1.a** où sont spécifiés à la fois les variations des fréquence et intensité Raman en fonction de la composition d'alliage x pour chaque mode TO, est gouverné par cinq règles de base, s'énonçant comme suit.

La variation de l'intensité des modes Raman des deux modes TO relatif à la liaison Ga-P en fonction de x a déjà été spécifiée au chapitre I de ce mémoire à travers les termes notés f (p. 122). Nous retenons que les termes- f en question reflètent une sensibilité de la vibration Ga-P dans GaAsP à son environnement 1D l'échelle des premiers voisins, ce qui conduit à **(i)** une quasi égalité des deux modes TO de Ga-P à la composition intermédiaire $x \sim 0.5$. Nous nous tournons maintenant vers l'aspect fréquence. Généralement, une liaison courte est associée à une rigidité élevée, et par voie de conséquence à une fréquence de vibration élevée

(cf. **Chapitre I**, p. 39, la correspondance entre la constante de force mécanique d'une liaison et sa fréquence de vibration), et vice versa. Sur cette base, *Ga-P* vibre à plus haute fréquence que *Ga-As*. Par ailleurs, la liaison *Ga-P* se trouve étirée lorsqu'elle est plongée dans *GaAs*, ce qui (ii) réduit la fréquence de vibration. Un argument similaire se traduit par un effet inverse pour la liaison *Ga-As*, si bien que dans un diagramme 'fréquence vs. x ' les branches *Ga-P* et *Ga-As* (non montrée dans la **Figure-4-1.a**) sont quasi parallèles sur toute la gamme de composition. Nous entrons maintenant dans le détail de la structure fine du doublet *Ga-P*, et discutons quelle branche est située au-dessus/au-dessous. Pour plus de clarté, nous plaçons la discussion dans la limite diluée en *As* ($x \sim 1$). Les liaisons *Ga-As* longues diluées exercent une contrainte locale de compression sur les liaisons courtes *Ga-P* avoisinantes, ce qui donne lieu à un mode local de vibration de *Ga-P* en présence de *As* vibrant à plus haute fréquence que les liaisons *Ga-P* de cœur de cristal, c'est-à-dire vibrant dans leur propre environnement de type *P* loin des impuretés *As*, (iii) avec impact concomitant sur la position relative des sous-branches TO_{Ga-P}^{As} (supérieure) et TO_{Ga-P}^P (inférieure). L'effet de la contrainte locale est préservé lorsque la composition x varie, si bien que (iv) les deux sous-branches *Ga-P* demeurent quasi parallèles dans un diagramme 'fréquence vs. x '. L'écart de fréquence entre les deux branches, noté $\Delta_{Ga-P}^{Ga(As,P)}$ (cf. **Chapitre I**) est un paramètre important du schéma de percolation de *GaAsP*. Généralement, dans un alliage donné, (v) l'écart de fréquence en question est d'autant plus grand que la différence de paramètre de maille ($\frac{\Delta a}{a}$) entre les matériaux parents est élevé, ce qui est conforme à l'intuition selon laquelle les propriétés vibrationnelles sont exacerbées dans les alliages réalisés avec des matériaux parents contrastés. Pour plus de clarté, le rôle de la contrainte locale, gouvernant en fait les règles (ii), (iii), (iv) et (v), est illustré par des flèches courbes intérieures dans la **Figure-4-1.a**.

Pour être complet, nous discutons brièvement les modes LO. Un couplage entre les modes LO individuels associés aux deux modes TO_{Ga-P}^{As} et TO_{Ga-P}^P du doublet *Ga-P*, via leur champ électrique macroscopique longitudinal commun, donne lieu à un mode LO_{Ga-P}^+ géant à haute fréquence accompagné d'un mode résiduel LO_{Ga-P}^- repoussé à l'intérieure de la bande de fréquence $TO_{Ga-P}^{As} - TO_{Ga-P}^P$. Dans la gamme spectrale *Ga-P* ses spectres d'absorption infrarouge de *GaAsP* cela donne l'impression d'une bande d'absorption TO-LO principale dans laquelle se trouve un oscillateur mineur LO-TO inversé.

IV.2.a2 *Le doublet Si-Si de GeSi : Gouverné par la dispersion négative du phonon Si*

Le doublet *Si-Si* de *GeSi*, gouverné par la dispersion négative du phonon *Si*, tel qu'il est représenté dans la **Figure-4-1.b**, dévie sensiblement du doublet *Ga-P*, à plusieurs titres. Il est caractérisé, en substance, par une inversion des sous-branches *Si-Si* par rapport aux sous-branches *Ga-P*, la sous-branche *Si-Si* due à l'environnement plus riche en liaisons longues (*Ge-Ge*) venant au-dessous de la sous-branche *Si-Si* relevant de l'environnement plus riche en liaisons courtes (à base de *Si*), en violation de la règle (iii) (**Fu, et al. 1999**).

Cette inversion a été attribuée à la dispersion négative, conséquente, du phonon *Si*, atteignant 60 cm^{-1} dans le cristal *Si* pur (cf. **Figure-1-8, Chapitre I**). Pour plus de clarté, nous plaçons la discussion dans la limite diluée en *Ge* ($x \sim 0$). Deux modes *Si-Si* coexistent à cette

limite, i.e. le mode *Si* nominal de centre de zone, dû à la vibration *Si-Si* loin des impuretés *Ge*, et le mode *Si* localisé correspondant à la vibration *Si-Si* en présence des impuretés *Ge*, étant assimilable à un mode de bord de zone. Du fait de la grande dispersion négative du mode *Si*, le mode localisé de bord de zone se voit drastiquement décalé vers les basses fréquences par rapport au mode *Si* parent de centre de zone. Ce glissement induit par la dispersion phonon compense de beaucoup l'effet de durcissement du mode *Si-Si* dû à la contrainte de compression locale induite par les impuretés de *Ge* formant des liaisons longues, de l'ordre de 10 cm^{-1} si l'on se réfère au doublet *Ga-P*. Cela donne lieu à une inversion spectaculaire du doublet *Si-Si* par rapport au doublet *Ga-P*. Un glissement similaire vers les basses fréquences existe aussi dans la limite diluée en *Si*, où les deux vibrations *Si-Si* se trouvent fortement localisées et de ce fait assimilables à des modes de bord de zone. Cela est tenu pour responsable de la convergence des deux sous-branches *Si-Si* à une fréquence bien plus basse que celle que l'on peut attendre sur la seule base de l'effet de la contrainte locale imposée sur les liaisons *Si-Si* par leur milieu hôte de type *Ge*. Si l'on compare avec le doublet *Ga-P*, le glissement vers les basses fréquences est amplifié par un facteur trois au moins. Dans la **Figure-4-1b**, les effets distincts de la contrainte locale et de la dispersion phonon sont schématiquement représentés par des flèches courbes intérieures et extérieures, respectivement.

Une autre distorsion importante par rapport au doublet de référence *Ga-P* concerne l'aspect intensité. Les deux modes *Si-Si* montrent des intensités Raman comparables à $x \sim 0.3$, et non pas à $x \sim 0.5$, en violation de la règle (i). En fait, l'égalité d'intensité à $x \sim 0.3$ est convenablement reproduite si l'on attribue la branche basse *Si-Si* à l'oscillateur individuel 1D *Ge(SiSi)Ge* et la branche haute *Si-Si* à la paire d'oscillateurs indiscernables [*Si(SiSi)Ge*, *Si(SiSi)Si*], respectivement (Fu, et al. 1999). De tels oscillateurs correspondent respectivement à des environnements 1D de type *Ge-pur*, d'une part, et *Si-pur* ou mixtes (*Si,Ge*), d'autre part. La force d'oscillateur *Si-Si* disponible se partage entre les deux séries d'oscillateurs *Si-Si* en proportion des environnements 1D correspondants, soit selon $(1 - x)^2$ et $x^2 + 2x \cdot (1 - x)$, respectivement, sur la base d'une substitution $Si \leftrightarrow Ge$ aléatoire. On peut retenir que, dans ce cadre, la vibration *Si-Si* est sensible à son environnement 1D à l'échelle des premiers voisins dans $Ge_{1-x}Si_x$, tout comme la vibration *Ga-P* dans $GaAs_{1-x}P_x$. Simplement la variété des environnements premiers voisins est plus grande dans le premier alliage, simplement du fait que la substitution atomique a lieu sur n'importe quel site d'un cristal à structure diamant. Au contraire, dans un alliage ternaire à structure zincblende, l'un des deux sous-réseaux cfc intercalés demeure invariant dans le processus de substitution.

Une discussion spécifique du mode LO n'est pas de mise dans le cas de l'alliage *GeSi*, puisque dans un tel cristal covalent, à la fois les modes TO et LO correspondent à des vibrations purement mécaniques, de ce fait dégénérés au centre de zone.

IV.2.a3 Le doublet *Zn-S* de *ZnSeS* : Une étude infrarouge exhaustive par Vinogradov et al.

Pour entrer davantage dans les détails qu'en introduction, il nous faut préciser qu'à côté du mode unique *Zn-Se* à $\sim 210 \text{ cm}^{-1}$, l'étude infrarouge détaillée de $ZnSe_{1-x}S_x$ par Vinogradov

et al. a révélé un comportement multi-mode compliqué dans la gamme spectrale $Zn-S$ correspondant à la présence de trois oscillateurs distincts. Parmi eux, un oscillateur mineur localisé à fréquence stable autour de 300 cm^{-1} , noté X ci-après, observé avec tous les échantillons, est déjà présent dans le spectre infrarouge du cristal ZnS pur, et de ce fait non caractéristique du comportement d'alliage. Il a été attribué par *Vinogradov et al.* à une interférence Fano parasite impliquant un continuum acoustique à deux phonons, théoriquement interdit mais activé par le désordre d'alliage, qui montre des maxima autour de 300 cm^{-1} (*Rajput et Browne, 1996*). Les deux oscillateurs restants sont quant à eux relatifs à l'alliage. Ils donnent l'impression générale d'un oscillateur principale à large bande TO-LO contenant un oscillateur mineur inversé LO-TO. Cela rappelle fortement le comportement de vibration examiné pour $Ga-P$ dans $GaAsP$. L'origine des deux modes TO d'alliage relatifs à la liaison $Zn-S$ a été discutée par *Vinogradov et al.* sur la base de calculs premiers principes (en utilisant le code *ABINIT*) de la densité d'état à un phonon TO projetée au centre de la zone de Brillouin (BZC-TO-DOS) par atome (Zn, Se, S) réalisés avec des supercellules Zn_4S_3Se quasi aléatoires contenant 16 atomes (*Vinogradov, et al. 2009*). L'oscillateur principal et l'oscillateurs mineur ont été attribués sur cette base à un mode $Zn-S$ pur et à un mode ($Zn-S, Zn-Se$) mixte, respectivement. Cependant cette qualification des modes est problématique, comme indiqué en introduction de ce chapitre.

Récemment, (*Basak, et al. 2012*), ont réalisé des calculs supplémentaires portant à la fois sur la relaxation de réseau et sur la dynamique de réseau de l'alliage $ZnSe_{1-x}S_x$ en appliquant leur modèle à deux corps ('shell model') sur de grandes supercellules (64 atomes) quasi aléatoires couvrant l'intégralité de la composition d'alliage. Il ressort de leurs calculs de la densité d'état à un phonon projetée au centre de la zone de Brillouin que le mode mixte ($Zn-S, Zn-Se$) n'est pas si mineur en fait. Alors que ce mode est difficilement observable à faible incorporation de Se (84 at.% S), il est clairement visible à large incorporation de Se (83 at. % Se), ce qui indique que le mode mixte croît en intensité avec l'incorporation de Se. Par ailleurs il est remarquable qu'aux fortes incorporations de Se la distribution de longueur de liaisons de $Zn-S$ acquiert un caractère bimodal marqué. Cela suggère que le doublet $Zn-S$ vibrationnel reflète simplement une différence de longueur des liaisons $Zn-S$ dans l'alliage, comme c'est le cas pour le doublet $Ga-P$ de $GaAsP$.

En résumé, *Vinogradov et al.* ont révélé un comportement à trois modes [$1 \times (Zn-Se)$, $1 \times (Zn-S)$, $1 \times (Zn-S, Zn-Se)$] pour l'alliage $ZnSe_{1-x}S_x$. Celui-ci est apparu comme étant spécifique à $ZnSeS$ aux auteurs cités, qui ont créé pour l'occasion la terminologie d'un pseudo comportement à deux modes [pseudo-two-mode behavior, cf. (*Vinogradov, et al. 2009*)], correspondant à un mode $Zn-S$ pur dominant et à un mode mixte ($Zn-Se, Zn-S$) mineur. Cela revient à considérer que ce dernier oscillateur mineur intra-bande comme simple perturbation d'un comportement de base à deux modes [$1 \times (Zn-Se)$, $1 \times (Zn-S)$] de type MREI (cf. *Chapitre I*). De notre point de vue les trois oscillateurs devraient être traités sur le même pied, ce qui amène à envisager un comportement à trois modes véritable pour $ZnSeS$, étant susceptible dès lors d'être interprété dans le cadre du modèle de percolation. Les analogies existantes entre le doublet $Zn-S$ de $ZnSeS$ avec le doublet $Ga-P$ de $GaAsP$, d'une part, pour ce qui concerne le parallèle entre relaxation de réseau et dynamique de réseau, et avec le doublet $Si-Si$ de $GeSi$, d'autre part, pour ce qui concerne les égalités des forces d'oscillateurs entre les deux modes

du doublet autour de 30 at. % d'incorporation de l'atome de substitution (Si, S) considéré, plaident en cette faveur.

En fait, la terminologie utilisée par **Vinogradov et al.** pour désigner les deux modes *Zn-S* rappelle fortement celle du modèle de percolation. Le mode *Zn-Se* unique ne prête pas à controverse. En ce qui concerne le mode *Zn-S* pur de **Vinogradov et al.** il peut aussi bien être décrit en terme d'une vibration *Zn-S* ayant lieu dans son propre environnement, i.e. de type *Zn-S*, en accord direct avec la terminologie du modèle de percolation. La discussion de mode mixte (*Zn-Se,Zn-S*) de **Vinogradov et al.** en terme d'un 'mode quasi localisé du Se dans le cristal *ZnS*' peut sembler plus problématique en cela qu'elle n'a pas d'équivalent dans le modèle de percolation. Cependant, un tel mode peut aussi bien être décrit en termes d'un mode quasi localisé de *Zn-S* en présence du Se, auquel cas le problème de terminologie se trouve résolu. A noter que cela revient à admettre que l'oscillateur supérieur est essentiellement de type *Zn-S*. Cela permettrait de contourner la question qui se pose naturellement en cas d'une attribution de ce mode en tant qu'oscillateur mixte (*Zn-Se,Zn-S*), de savoir comment la liaison *Zn-Se* peut vibrer si loin de sa fréquence naturelle. En outre, le nouvelle qualification supprime le problème de l'identification d'un couplage spécifique entre les liaisons *Zn-Se* et *Zn-S* propre à l'alliage *ZnSeS* pour expliquer la vibration des atomes de Se à haute fréquence. On peut simplement considérer que les atomes de Se sont entraînés par le mouvement localisé des atomes de S que ces mêmes atomes de Se produisent. Le déplacement du Se devient ainsi un simple effet collatéral du déplacement des atomes de S, et non l'effet principal. Cela est un trait caractéristique du modèle de percolation.

Au vu de cela, le comportement vibrationnel de *ZnSeS* semble conforme au modèle de percolation, de type $[TO_{Zn-Se}, TO_{Zn-S}^S, TO_{Zn-S}^{Se}]$. Cependant, un simple coup d'œil au doublet *Zn-S* de *ZnSe_{1-x}S_x* dans un diagramme 'fréquence vs. *x*', tel que reproduit en **Figure-4-1.c**, suffit à identifier des distorsions marquées avec les doublets de référence *Ga-P* (**Figure-4-1.a**) et *Si-Si* (**Figure-4-1.b**). En fait, alors que le doublet *Zn-S* obéit à la règle (iii), au contraire du doublet *Si-Si*, il viole la plupart des règles (i) – (v) qui façonnent de doublet *Ga-P*, partagées par tous les alliages zincblende qu'il a été donné à l'équipe de réexaminer jusque-là.

IV.2.b Le doublet *Zn-S* de *ZnSeS* : Un authentique doublet de percolation

Les distorsions du doublet *Zn-S* vis-à-vis des doublets de référence *Ga-P* et *Si-Si* concernent aussi bien l'aspect intensité que l'aspect fréquence. Dans ce qui suit nous nous attachons à discuter l'origine ou la signification de ces distorsions.

IV.2.b1 Sensibilité de la liaison *Zn-S* à son environnement 1D local : Etude Raman

En premier lieu nous discutons l'aspect intensité, en liaison avec la règle (i). La question cruciale est de savoir comment se partage la force d'oscillateur disponible pour la liaison *Zn-S* entre les deux composantes du doublet *Zn-S* lorsque la composition de l'alliage *ZnSeS* varie. La comparaison des spectres IR enregistrés avec *GaAsP* par **Verleur et Barker (1966)** avec ceux enregistrés avec *ZnSeS* par **Vinogradov et al.** pour des incorporations

modérées de la liaison courte ($Ga-P$, $Zn-S$) (Vinogradov, et al. 2009) pour lesquelles la contribution du mode parasite X reste négligeable, montrée en **Figure-4-2**, indique une certaine similitude. Cependant un examen attentif indique que le partage équitable de la force d'oscillateur entre les deux modes de la liaison courte est atteint pour la fraction de liaison courte de 50 % dans le cas de $Ga-P$, et de seulement 30 % dans le cas de $Zn-S$.

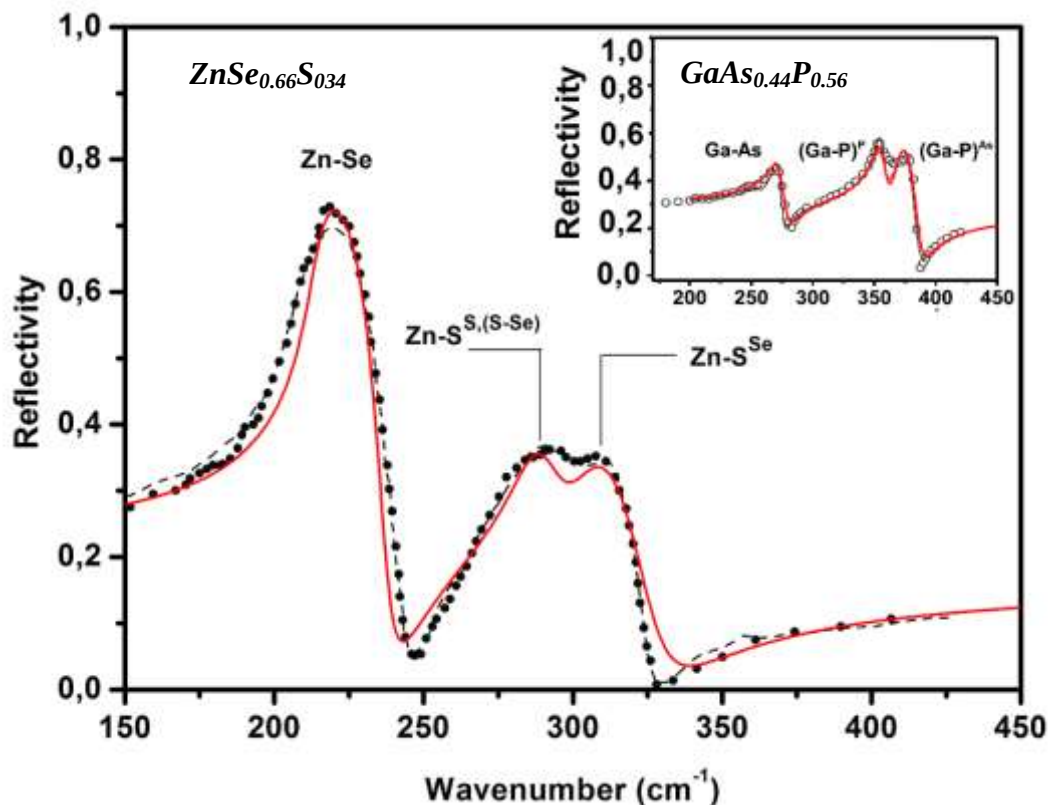


Figure-4-2 : Spectre de réflectivité IR de $ZnSe_{0.66}S_{0.34}$ obtenu par Vinogradov et al. (2006) – reproduit d’après la Figure 2 de cette référence. La courbe théorique obtenue par les auteurs cités à l’aide d’une procédure d’ajustement libre multi-oscillateurs (tracé hachuré) est superposée au spectre expérimental (symboles ,cerles noirs vides). Le spectre expérimental semble indiquer un partage équitable de la force d’oscillateur disponible pour la liaison $Zn-S$ entre les deux sous-modes $Zn-S$. Le spectre théorique obtenu sur cette base dans le cadre d’un schéma de percolation à trois modes [$1 \times (Zn-Se)$, $2 \times (Zn-S)$] pour l’alliage $ZnSe_S$ en utilisant l’information sur la fréquence (trait plein épais) et les fractions individuelles d’oscillateurs (spécifiées entre parenthèses) disponible en Figure-1-4.c, est également montré, pour comparaison (tracé pointillé). Seul le paramètre d’amortissement phonon est ajusté, avec la contrainte qu’il est pris identique pour les deux modes $Zn-S$ ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$). Spectre de Réflectivité IR de $GaAs_{0.44}P_{0.56}$ obtenu par Verleur et al. 1966-symboles et comparé avec une courbe rouge épaisse calculée par le modèle de percolation ,est ajouté (partie droite haute) pour la comparaison avec IR du $ZnSe_{0.66}S_{0.34}$.

Un aperçu direct est obtenu par diffusion Raman en symétrie TO pure à partir des monocristaux et de la couche épitaxiée de $ZnSe_S$, correspondants à des incorporations en S faibles-à-modérées et importante, respectivement. Les spectres Raman en question, enregistrés à l’aide des géométries de diffusion 1 et 3 (et variantes associées $\parallel$ et $\perp$), respectivement, sont reportés en **Figure-4-3**. Les trois modes nominaux de centre de zone, précédemment identifiés par Vinogradov et al. dans leurs spectres IR à ($\sim 220 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 260\text{--}280 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 300\text{--}330 \text{ cm}^{-1}$), présentement identifiés sous les terminologies (TO_{Zn-Se} , TO_{Zn-S}^S , TO_{Zn-S}^{Se}) sont clairement observables. Les trois modes (LO_{Zn-Se} , LO_{Zn-S}^- , LO_{Zn-S}^+) correspondants, théoriquement interdits, sont également observables aux fréquences attendues de ($\sim 230\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 260\text{--}280 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 315\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$), ainsi que le mode parasite X

identifiable à $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ à forte incorporation en S (Vinogradov, *et al.* (2006, 2009)). La **Figure-4-3** délivre une vue d'ensemble du comportement vibrationnel de l'alliage ZnSeS. Une règle générale s'applique selon laquelle la bande TO-LO due à une liaison donnée est d'autant plus large que la fraction de liaisons en question est plus élevée dans l'alliage.

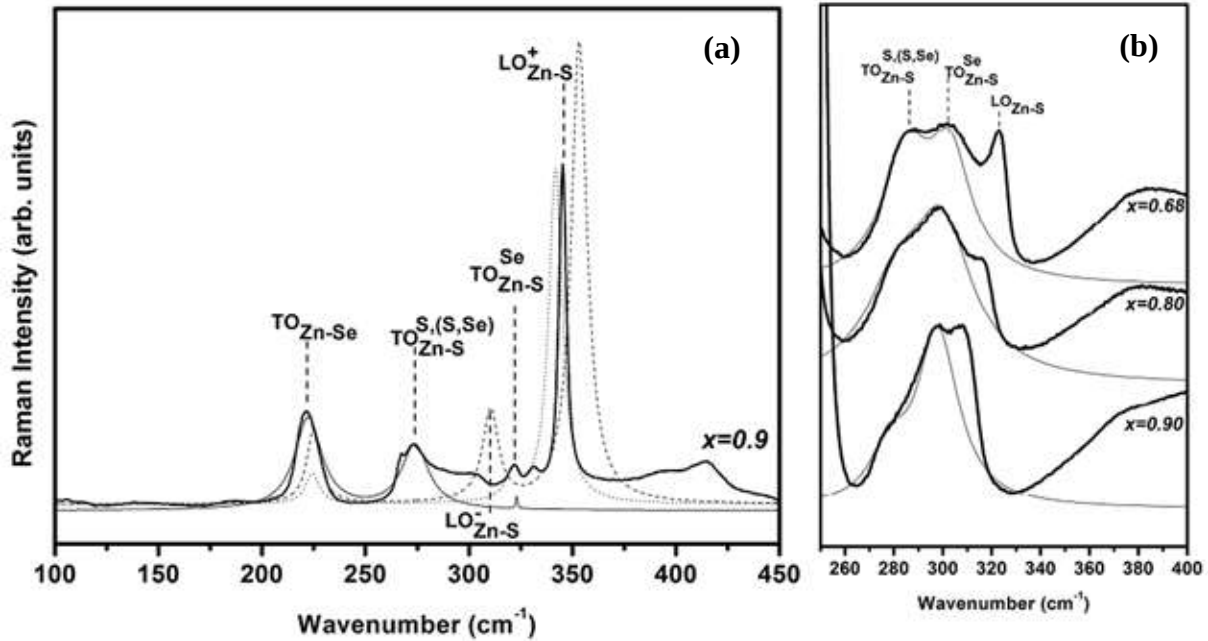


Figure-4-3: Spectre Raman nominale de type TO enregistré en rétrodiffusion sur la tranche de la couche épitaxiée $\text{ZnSe}_{0.1}\text{S}_{0.9}$, comme schématiquement indiqué (a). Le signal LO, théoriquement interdit est néanmoins visible, activé par le désordre d'alliage. Les spectres TO obtenus dans la gamme spectrale Zn-S avec les lingots $\text{ZnSe}_{1-x}\text{S}_x$ monocristallins ($x=0.10, 0.20, 0.30$), comme indiqué schématiquement, sont montrés en insert (b). Les courbes théoriques TO (tracés fins) et LO correspondantes obtenues dans le cadre du modèle de percolation en utilisant l'information en fréquence (symboles) et en intensité (se rapporter aux fractions individuelles d'oscillateurs indiquées entre parenthèses) disponible dans la **Figure-1-4.c** sont superposées aux spectres expérimentaux, pour comparaison. En ce qui concerne les spectres LO théoriques, deux sensibilités de la vibration Zn-S à son environnement 1D local sont envisagées, i.e. à l'échelle des premiers voisins (tracé hachuré), comme pour le doublet Ga-P de référence (cf. **Figure-1-4.a**), ou à l'échelle des seconds voisins (tracé pointillé), en utilisant alors les fractions d'oscillateurs correspondantes.

Notre préoccupation principale à ce stade est de savoir comment la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-S se partage entre les deux composantes du doublet Zn-S en fonction de la composition d'alliage. Cela peut être directement déduit de la variation du rapport d'intensité entre les modes Raman $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{S}}$ et $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$ lorsque la composition d'alliage change. En substance, le mode $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{S}}$ est dominant par rapport au mode $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$ à forte incorporation de S, et la tendance s'inverse à faible incorporation de S, ce qui est en accord avec les observations récentes de Basak, *et al.* (2012). Cela est également en accord avec le comportement prévu dans le cadre du modèle de percolation ; les modes $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{S}}$ et $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$ se rapportant alors à des environnements riches en S et Se, respectivement. Il est remarquable que l'égalité des intensités Raman des deux modes advient pour un taux d'incorporation en S aux alentours de 33 at. %, comme il a pu être anticipé à partir des mesures IR de Vinogradov *et al.* (voir ci-dessus). Il faut néanmoins indiquer qu'à cette composition d'alliage le mode parasite X se trouve quasi dégénéré avec le mode $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$ (Vinogradov, *et al.* (2006, 2009)) ce qui peut fausser l'estimation du rapport d'intensités Raman $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{S}}/\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$. Cependant, le

mode X devient quasi négligeable pour les taux d'incorporation faible à modéré en S, (Vinogradov, et al. 2006) si bien que l'écart par rapport au rapport d'intensité nominal est présumé faible.

Par analogie avec le doublet Si-Si de GeSi (cf. **Section IV.2.a2**), correspondant lui aussi à une quasi égalité des intensités Raman des deux modes Si-Si pour un taux d'incorporation de Si autour de 30 at.%, nous sommes amenés à considérer une sensibilité aux deuxièmes voisins pour la liaison Zn-S avec derrière les modes TO_{Zn-S}^S et TO_{Zn-S}^{Se} la paire d'oscillateurs 1D indiscernables $[SZn(S-Zn)SZn + SeZn(S-Zn)SZn]$ et l'oscillateur 1D unique $SeZn(S-Zn)SeZn$, respectivement. Les fractions d'oscillateurs correspondantes s'écrivent $x^3 + 2x^2 \cdot (1 - x)$ et $x \cdot (1 - x)^2$, respectivement, sur la base d'une substitution $S \leftrightarrow Se$ aléatoire.

Un ajustement satisfaisant des formes de raie Raman TO enregistrées en rétrodiffusion (régime- q_∞) avec les trois lingots monocristallins et la couche épitaxiée est obtenu à partir de la forme *ad hoc* de l'équation (1.52) en partageant la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-S (elle-même variant proportionnellement à la fraction de liaisons Zn-S dans l'alliage) entre les modes TO_{Zn-S}^S et TO_{Zn-S}^{Se} en proportion des fractions d'environnements 1D sus-citées. Cela conduit aux fractions suivantes $\{1 - x, x^4 + 2x^3 \cdot (1 - x), x^2 \cdot (1 - x)^3\}$ pour les oscillateurs 1D complets 'liaison + environnement 1D' derrière les trois modes ($TO_{Zn-Se}, TO_{Zn-S}^S, TO_{Zn-S}^{Se}$), dans le cas d'une substitution aléatoire. Les meilleures formes de raie théoriques (traits fins) sont superposées aux spectres Raman expérimentaux (traits épais) en **Figure-4-3**, pour comparaison. Les fréquences $\omega_p(x)$ des modes ($TO_{Zn-Se}, TO_{Zn-S}^S, TO_{Zn-S}^{Se}$) retenues pour les compositions x d'alliages $ZnSe_{1-x}S_x$ 0.10, 0.20, 0.32 et 0.90 sont, respectivement :

$\{208.2 (8.0), 278 (10.5), 298 (14.0)\}, \{208.8 (8.0), 281.0 (13.0), 299.0 (15.0)\},$
 $\{210.5 (8.0), 285.0 (23.0), 303.0 (22.0)\}$ et $\{222.5 (8.0), 274.0 (4.5), 323.0 (8.5)\}$, en cm^{-1} ; les paramètres d'amortissement phonons $\gamma_p(x)$ correspondants étant spécifiés entre parenthèses.

La sensibilité de la vibration Zn-S est testée plus avant dans la symétrie LO, avec pour seul échantillon pertinent la couche épitaxiée. Les modes LO sont bien résolus dans le spectre Raman de cet échantillon, notamment du fait de la large bande TO-LO de la liaison Zn-S à large incorporation de S (90 at. %). La simulation de la forme de raie LO est réalisée à partir de la version LO de l'équation (1.52), correspondant à $\Delta(\omega, q, x) = \varepsilon_r(\omega, x)$. Une contrainte que nous nous imposons est d'utiliser le même jeu de fréquences $\omega_p(x)$ que celui ajusté plus haut pour ajuster le spectre Raman TO de la couche. A partir de là, nous envisageons deux approches différentes pour le partage de la force d'oscillateur Zn-S, soit de type *Ga-P* (cf. termes-f adaptés en début de ce **Chapitre**), soit comme indiqué entre parenthèses ci-dessus. Ces deux situations correspondent à des sensibilités de la vibration Zn-S à l'échelle des premiers et des seconds voisins, respectivement. Dans chaque cas, le seul paramètre ajustable par mode est l'amortissement phonon $\gamma_p(x)$, qui détermine la largeur à mi-hauteur de la raie Raman. Les formes de raies LO théoriques des types 'premiers voisins' (tracé pointillé) et 'seconds voisins' (tracé hachuré) sont superposées aux spectres expérimental LO après normalisation arbitraire en intensité sur la raie Raman LO dominante à $\sim 350 cm^{-1}$.

Les courbes théoriques du type 'premiers voisins' ne produisent pas de façon satisfaisante le signal LO expérimental. Le rapport d'intensité Raman théorique

$LO_{Zn-S}^-:LO_{Zn-S}^+$ est sensiblement plus élevé (1:5) que le rapport expérimental (1:15), et la fréquence du mode LO_{Zn-S}^- expérimental se trouve sous-estimée d'environ $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$, celle du mode LO_{Zn-S}^+ étant majorée en rapport. Au contraire, il y a un bon accord entre théorie et expérience avec l'approche 'seconds voisins', aussi bien en ce qui concerne l'aspect intensité que l'aspect fréquence, comme prévu. En particulier, la bande $LO_{Zn-S}^- - TO_{Zn-S}^{Se}$ inversée associée à l'oscillateur mineur intra-bande est bien reproduite dans le spectre théorique. Il faut par contre noter que la raie théorique LO_{Zn-S}^+ est légèrement décalée vers les basses fréquences par rapport à la raie expérimentale. Cela est dû à l'existence d'une structure fine discrète pour chacune des modes TO_{Zn-S}^S et TO_{Zn-S}^{Se} , comme abondamment discuté dans le cas de l'alliage modèle ZnBeSe en référence (Pagès, et al. 2004).

En résumé, les études des intensités Raman dans les symétries TO et LO menées à incorporations faibles-à-modérées en S avec les lingots monocristallins et à forte incorporation de S avec la couche épitaxiée convergent en faveur d'une sensibilité de la vibration Zn-S à l'échelle des seconds voisins à 1D, ce qui explique la déviation par rapport à la règle (i). Nous insistons sur le fait que cette sensibilité est tout à fait exceptionnelle parmi tous les alliages zincblende ré-examinés jusque-là.

IV.2.b2 Dispersion phonon vs. Contrainte locale

Nous nous tournons maintenant vers l'aspect fréquence. Dans le diagramme 'fréquence vs. x ' reporté en **Figure-4-1.c**, le trait le plus saillant est que les deux branches Zn-S sont franchement convergentes en progressant vers les faibles incorporations en S, en contradiction avec la règle (iv). Alors qu'à cette limite l'écart en fréquence entre les deux sous-branches Zn-S correspond idéalement à la référence Ga-P ($\Delta_{Zn-S} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$, à $x \sim 0$), comme l'on pouvait s'y attendre du fait que la contrainte locale est comparable dans les deux systèmes, l'écart en fréquence est amplifié par un facteur ~ 4 à l'autre extrémité du domaine de composition ($\Delta_{Zn-S} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$, $x \sim 1$), en contradiction avec la règle (v). Un tel écart n'a pu être observé que pour des alliages caractérisés par un grand désaccord de maille jusque-là, comme ZnBeSe ($\frac{\Delta a}{a} \sim 10\%$, $\Delta_{Be-Se} \sim 50 \text{ cm}^{-1}$), ZnBeTe ($\frac{\Delta a}{a} \sim 9\%$, $\Delta_{Be-Se} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$) et GaAsN ($\frac{\Delta a}{a} \sim 20\%$, $\Delta_{Be-Se} \sim 70 \text{ cm}^{-1}$). Le fait remarquable est que ZnSeS n'appartient pas à cette classe d'alliages ($\frac{\Delta a}{a} \sim 3\%$). Un autre trait déconcertant est que, dans la limite diluée en S, où l'écart en fréquence est conforme au standard Ga-P, les deux branches Zn-S converge vers des fréquences de modes d'impureté situées à plus hautes fréquences que celle du mode TO parent de ZnS, en contradiction avec la règle (ii).

En tant que tel le doublet Zn-S sort du cadre de toute classification. Il peut peut-être cependant rester explicable dans le cadre du modèle de percolation sous réserve que la dispersion positive du phonon ZnS suffit à expliquer l'intégralité des déviations observées par rapport aux standards.

Nous réexaminons à la suite toutes les déviations dans cet esprit, en commençant par la règle (i). En premier lieu nous considérons le mode d'impureté nominal relatif à Zn-S, noté ZnSe:S, dû à un atome de S isolé vibrant dans un cristal pur de ZnSe. Une estimation de la fréquence de ce mode, notée $\omega_{ZnSe:S}$, peut être obtenue en extrapolant à la limite diluée en S

les données IR abondantes collectées par **Vinogradov et al.** relatives à la branche $Zn-S$ supérieure (cf. **Figure-4-1.c**). Il vient $\omega_{ZnSe:S} \sim 295 \text{ cm}^{-1}$, située à peu près 20 cm^{-1} au-dessus de la fréquence TO de ZnS pur ($\sim 277 \text{ cm}^{-1}$, $x \sim 1$). Ce durcissement apparent est déconcertant si l'on réalise qu'une liaison courte $Zn-S$ est étirée lorsqu'elle est immergée dans $ZnSe$, ce qui devrait faire chuter la fréquence de vibration. En fait, des mesures EXAFS réalisées avec $ZnSeS$ par **Maruyama et al. (1996)**, révèlent un allongement relatif de la liaison $Zn-S$ $\frac{\Delta l}{l_0}$ de $\sim 1\%$ lorsque la composition d'alliage change du cristal ZnS pur ($x \sim 1$) à la dilution complète du S ($x \sim 0$), l'indice '0' se rapportant au cristal pur. L'effet d'un tel allongement en terme de fréquence de vibration peut être déduit en utilisant le paramètre de Grüneisen $\gamma_T \sim 1.85 \pm 0.2$ mesuré à partir de la variation de la fréquence TO du cristal pur ZnS soumis à pression hydrostatique, (**Trommer, et al. 1980**), en utilisant l'équation (1.75). Ce traitement est justifié du fait qu'une impureté isolée est à l'origine d'une contrainte hydrostatique dans un cristal cubique ($x \sim 0$). La valeur de $\omega_{ZnSe:S}$ prédite par l'équation (1.75), c'est-à-dire sur la seule base de la contrainte locale, s'élève à $\sim 259 \text{ cm}^{-1}$. Elle vient donc en-dessous de la fréquence du mode TO du cristal ZnS pur, par environ $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$, en conformité avec la règle (ii). Cet amollissement induit par la contrainte locale est schématiquement représenté par une flèche courbe intérieure dans la **Figure-4-1.c** (cf. $x \sim 0$). La différence entre la fréquence $\omega_{ZnSe:S}$ expérimentale ($\sim 295 \text{ cm}^{-1}$) et la valeur théorique correspondante déduite de l'équation (1.75), ($\sim 259 \text{ cm}^{-1}$), correspondant à $\sim 36 \text{ cm}^{-1}$, peut s'expliquer si la dispersion positive du phonon TO ZnS est prise en compte, comme schématiquement indiqué en **Figure-4-1.c** avec la flèche courbe extérieure haute à $x \sim 0$. En fait la dispersion du mode TO de ZnS pur, de l'ordre de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$, correspond quasi exactement à la différence. Vraisemblablement cela n'est pas totalement fortuit. Notre vision des choses est la suivante. Alors que les effets de la contrainte locale (de tension) et de la dispersion phonon (négative) s'ajoutent dans le cas du mode d'impureté $Si-Si$, ce qui conduit à une amplification de l'amollissement du mode d'impureté par rapport à celui du cristal pur, les deux effets s'opposent dans le cas de $ZnSe:S$, à l'avantage de la dispersion phonon positive. Cela explique le durcissement contre-intuitif du mode $ZnSe:S$ vis-à-vis du mode du cristal pur, et la déviation vis-à-vis de la règle (ii).

En principe, l'autre mode $Zn-S$ d'impureté relatif à la branche $Zn-S$ basse subit un effet de dispersion similaire à celui de $ZnSe:S$ (cf. la flèche courbe extérieure basse à $x \sim 0$, simplement du fait que ce mode d'impureté est lui aussi fortement localisé et de ce fait lui aussi assimilable à un mode de bord de zone. L'effet de la dispersion phonon se trouve ainsi virtuellement éliminé de la discussion de l'écart en fréquence entre les deux branches $Zn-S$ dans la limite diluée en S , l'écart en question étant fixé par la contrainte locale seule. Cela explique pourquoi, dans la limite diluée en S , l'écart en fréquence entre les deux branches $Zn-S$ ($300-290 \text{ cm}^{-1}$) est quasi identique à celui qui existe entre les deux branches du doublet $Ga-P$. Nous rappelons en effet que la contrainte locale est sensiblement la même dans les deux alliages $ZnSeS$ et $GaAsP$.

Intéressons-nous maintenant à la question de l'écart en fréquence 'géant' qui existe entre les deux branches $Zn-S$ pour les fortes incorporations en S ($x \sim 1$). Une différence cruciale avec la limite diluée en S ($x \sim 0$) est que les deux modes $Zn-S$ ne sont pas identiques en nature. Alors que le mode $Zn-S$ supérieur, dû à la vibration localisée de liaisons $Zn-S$ autour d'impuretés Se isolées, correspond à un mode de bord de zone (même discussion que ci-

avant), le mode $Zn-S$ inférieur, quant à lui, est assimilable au mode du cristal ZnS pur ($x=1$). Au final, le mode $Zn-S$ d'impureté se trouve décalé vis-à-vis du mode parent au double titre de la contrainte locale et de la dispersion phonon. Nous savons déjà que la dispersion phonon est positive, ce qui amène un décalage vers les hautes fréquences. Par ailleurs, des liaisons $Zn-Se$ longues diluées dans ZnS ($x \sim 1$) créent une contrainte locale compressive, ce qui conduit également à un décalage vers les hautes fréquences. Les effets de la contrainte locale et de la dispersion phonon, schématiquement représentés en **Figure-4-1.c** par des flèches courbes intérieure et extérieure, respectivement, s'ajoutent à $x \sim 1$. Cela explique pourquoi l'écart en fréquence entre les deux branches $Zn-S$ est tellement grand aux fortes incorporations en S, et résout du même coup les questions des déviations par rapport aux règles (iv) et (v). En fait, si l'on ajoute le décalage de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ dû à la contrainte locale, observable avec le doublet $Ga-P$, à la dispersion positive du phonon TO dans le cristal pur de ZnS , à savoir $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$, on obtient une estimation grossière du décalage en fréquence entre les deux branches $Zn-S$ de $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ à $x \sim 1$, en accord avec les résultats expérimentaux. Là encore, cela n'est vraisemblablement pas totalement fortuit.

En résumé, la dispersion positive du phonon $Zn-S$ suffit par elle-même à expliquer toutes les anomalies apparentes du doublet $Zn-S$ par rapport aux standards $Ga-P$ et $Si-Si$, gouvernés par la contrainte locale et par la dispersion phonon négative, respectivement. La condition sine qua non pour admettre que le doublet $Zn-S$ puisse être discuté dans le cadre du modèle de percolation est donc validée.

Rétrospectivement, il apparaît que la **Figure-4-1** résume tous les profils possibles de doublets de percolation dans un alliage zincblende/diamant. Le doublet $Ga-P$ de $GaAsP$ est typique de l'effet de la contrainte locale dominant celui de la dispersion phonon, étant bien clair, que la contrainte locale est de type tension dans la limite diluée et de type compression dans la limite parent. Au contraire, le doublet $Si-Si$ de $GeSi$ ainsi que le doublet $Zn-S$ de $ZnSeS$ matérialisent deux variantes d'une même situation où l'effet de dispersion phonon, négatif dans le cas de $Si-Si$ et positif dans le cas de $Zn-S$, domine l'effet de la contrainte locale. Dans cette situation, l'entrejeu entre les deux effets peut se résumer à la formulation synthétique suivante : dans la limite diluée (resp. abondante) en (Si,S), l'amollissement (resp. durcissement) phonon induit par la contrainte locale est amplifié (resp. contrarié) par la dispersion négative du phonon Si et contrarié (resp. amplifié) par la dispersion positive du phonon ZnS .

IV.2.c Attribution des modes $Zn-S$ dans le cadre du modèle de percolation: Confrontation directe avec les calculs *ab initio*

Un aperçu *ab initio* indépendant sur l'attribution des trois modes [TO_{Zn-Se} , TO_{Zn-S}^S , TO_{Zn-S}^{Se}] de l'alliage $ZnSeS$ dans le régime- q_∞ dans le cadre du modèle de percolation, recouvrant la série d'oscillateurs 1D suivante [$(Zn-Se)$, $Zn\underline{S}$ ($Zn-\underline{S})Zn\underline{S}$ + $Zn\overline{S}$ ($Zn-\overline{S})Zn\overline{S}$, $ZnSe(Zn-\overline{S})ZnSe$], est réalisé ci-après à partir de calculs phonon *ab initio* menés avec le code SIESTA sur des motifs d'impuretés prototypes de type S et Se ($x \sim 0,1$). Pour être complet, nous prenons soin de définir au moins un motif prototype par mode, et cela aux deux extrémités du domaine de composition. Lorsque les motifs d'impuretés en question

contiennent plusieurs atomes, ceux-ci sont disposés de façon à former des chaînes pseudo-linéaires, et l'attention se porte principalement sur les modes d'étirement le long de ces chaînes, dont la discussion est directement transposable à 1D dans le cadre du modèle de percolation.

Les fréquences *ab initio* relatives à notre sélection de motifs d'impuretés sont reportées dans la **Figure-4-1.c** (cf. symboles), avec une représentation schématique des motifs en question. Il faut souligner que les états électroniques à partir de $3d^{10}$ (et plus hauts) ont été pris en compte comme états de valence pour l'atome de Se. Les détails de calcul pour le système ZnSe pour sont décrits dans la référence (Postnikov, et al. 2005) . Les paramètres utilisés pour décrire les états de valence de l'atome de S sont similaires à ceux utilisés pour Se. Les valeurs *ab initio* obtenues pour les paramètres de maille $a=3,792 \text{ \AA}$ (exp. 3,811) et $c=6.205 \text{ \AA}$ (exp. 6,234) de ZnS pur dans la structure de wurtzite sont conformes à l'expérience, à moins de 0.5% près, ce qui correspond à une précision meilleure que le standard LDA. Les phonons de centre de zone calculés pour la même structure ZnS wurtzite ont donné 8 modes localisés en (81.9), (81.9), (201.24), (284.32), (288.38), (292.53), (292.53), (342.32), (346.47), cm^{-1} , comparables aux valeurs théoriques récentes reportées dans (Cheng, et al. 2009) – cf. Fig. 4, indiquées entre parenthèses.

De façon générale, les fréquences *ab initio* surestiment les fréquences expérimentales par environ $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$. Cette surestimation est un effet bien connu de l'approximation de la densité linéaire sur laquelle sont basés les calculs *ab initio*, qui conduit à un renforcement systématique des liaisons chimiques.

IV.2.c1 Limite diluée en S

En premier lieu nous discutons le doublet Zn-S dans la limite diluée en S ($x \sim 0$), et considérons le motif de base formé de deux impuretés S en position de premiers voisins sur le sous-réseau cfc de substitution de ZnSe ($x \sim 0$), formant une paire de liaisons Zn-S connectées. D'ordinaire ce motif suffit à créer le comportement de percolation dans tous les alliages zincblende réexaminés jusque-là, pour lesquels la sensibilité de la vibration de la liaison courte est réduite aux premiers voisins.

Par exemple, en ce qui concerne le doublet de référence Ga-P de GaAsP, le mode de d'étirement Ga-P le long de la chaîne minimale de liaisons d'impuretés ainsi formée, correspond à une fréquence de vibration plus faible que tous les modes possibles de torsion de la chaîne, qui se voient regroupés en un mode unique à plus haute fréquence (Pagès, et al. 2006). En transposant la discussion à 1D, il est naturel d'associer le premier mode de vibration avec l'oscillateur $P(\text{Ga-P})\text{Ga}$. L'association des autres modes de vibration avec l'oscillateur 1D $\text{As}(\text{Ga-P})\text{Ga}$ peut sembler moins naturelle, mais devient claire une fois que l'on réalise que tout mode de torsion de la chaîne peut être décrit en terme d'étirement perpendiculaire à la chaîne, c'est-à-dire au sein du milieu hôte GaAs. Incidemment il est bon de mentionner qu'un accès direct à ce dernier oscillateur peut être simplement obtenu en considérant la vibration d'une impureté P isolée dans GaAs, le mode d'impureté étant alors triplement dégénéré.

La situation est vraisemblablement différente pour la liaison Zn-S de ZnSeS, puisque la sensibilité présumée est aux seconds voisins. Nous reportons en **Figure-4-4**, les courbes

TO-PhDOS par atome de Zn obtenues pour trois motifs d'impuretés prototypes en S immergés dans ZnSe ($x \sim 0$), un trio d'atomes S premiers voisins alignés (*S-trio*), la paire d'impuretés S premiers voisins traditionnelle (*S-paire*) et un atome S isolé (*S-isolé*). Ces trois motifs prototypes sont associés aux oscillateurs 1D [$\text{Zn}\underline{\text{S}}(\text{Zn}-\underline{\text{S}})\text{Zn}\underline{\text{S}}$ + $\text{Zn}\overline{\text{S}}(\text{Zn}-\overline{\text{S}})\text{ZnSe}$, $\text{ZnSe}(\text{Zn}-\overline{\text{S}})\text{ZnSe}$] derrière le doublet Zn-S, respectivement. A noter cependant que le motif *S-paire* plongé dans ZnSe ne parvient pas à circonscrire parfaitement l'oscillateur 1D, i.e. $\text{Zn}\overline{\text{S}}(\text{Zn}-\overline{\text{S}})\text{ZnSe}$ qu'il est censé décrire, et à ce titre n'est pas parfaitement représentatif de cet oscillateur. Notre attention ci-après se porte donc principalement sur les deux motifs ne prêtant pas à confusion, i.e. le motif *S-isolé* et le motif *S-trio*.

La fréquence de vibration du motif *S-isolé*, triplement dégénéré, est de $\sim 312 \text{ cm}^{-1}$. Le mode d'étirement Zn-S le long du motif *S-trio*, localisé à $\sim 299 \text{ cm}^{-1}$, est décalé de façon significative vers les basses fréquences par rapport à toutes les variantes de modes de torsion du motif *S-trio*. Quelque peu idéalement, celles-ci contribuent à un unique pic TO-PhDOS localisé à $\sim 315 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire quasi dégénéré avec le mode d'impureté du motif *S-isolé*, comme idéalement prévu. Au final, cela crée un doublet de percolation distinct pour Zn-S, caractérisé par un écart en fréquence $\Delta_{\text{Zn-S}}$ fini de $299 - (312-315) \text{ cm}^{-1}$, conforme à celui observé expérimentalement, de $290 - 300 \text{ cm}^{-1}$.

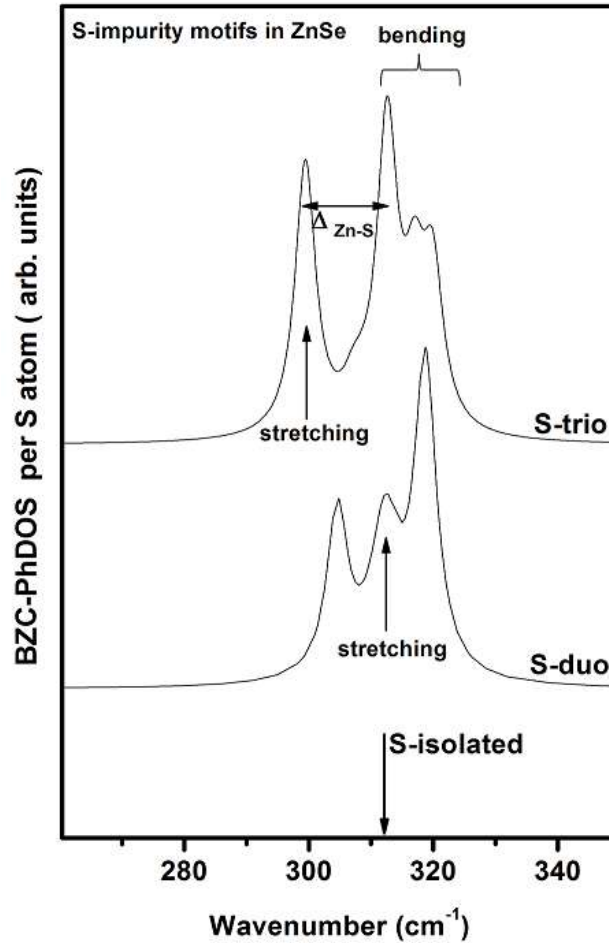


Figure-4-4 : Densités d'états ab initio à un phonon projetée en Γ par atome de S obtenues pour trois motifs d'impureté-S prototypes plongés dans de grandes $2 \times 2 \times 2$ (64-atom) supercellules de type ZnSe, à savoir un atome S isolé, la paire-S et le trio-S. Les déplacements atomiques associés à chaque pic sont schématiquement représentés. L'écart en fréquence $\Delta_{\text{Zn-S}}$ caractéristique du doublet de percolation Zn-S n'est visible que pour le trio-S.

Il vaut la peine de remarquer que, contrairement à ce que l'on peut observer dans tous les alliages zincblende réexaminés jusque-là, la vibration du motif *S-isolé* a lieu à la même fréquence que le mode d'étirement le long du motif *S-paire* ($\sim 312 \text{ cm}^{-1}$), à 0.5 cm^{-1} près. Autrement dit le motif de percolation traditionnel ne parvient pas à créer le doublet de percolation dans le cas de *Zn-S*. Plus précisément en ce qui concerne le motif *S-paire*, le mode d'étirement le long de la paire (notation $\parallel$) est au centre d'une série compacte regroupant toutes les variantes du mode de torsion par rapport à la paire (notation $\perp$). De ce fait Δ_{Zn-S} ne peut être défini sur la seule base du motif *S-paire*. De ce point de vue il peut paraître que, dans la limite diluée en *Se*, les oscillateurs 1D $Zn\bar{S}(Zn-\bar{S})ZnSe$ et $ZnSe(Zn-\bar{S})ZnSe$ soient indiscernables. Il faut cependant garder à l'esprit que le motif *S-paire* n'est pas parfaitement représentatif de l'oscillateur 1D $Zn\bar{S}(Zn-\bar{S})ZnSe$ dans la limite diluée en *S*, comme discuté ci-avant, et qu'il n'y a pas de motif de substitution idéal.

IV.2.c2 Limite diluée en *Se*

Nous considérons maintenant le doublet *Zn-S* dans la limite du matériau *ZnS* parent ($x \sim 1$). Un aperçu *ab initio* concernant les trois oscillateurs 1D $[Zn\underline{S}(Zn-\underline{S})Zn\underline{S}] + Zn\bar{S}(Zn-\bar{S})ZnSe$, $ZnSe(Zn-\bar{S})ZnSe$ derrière le doublet *Zn-S* est obtenu en considérant deux supercellules de type *ZnS* ($x \sim 1$) contenant, pour l'une, un motif *Se-isolé*, en référence à l'oscillateur 1D $Zn\bar{S}(Zn-\bar{S})ZnSe$, et pour l'autre, deux atomes *Se* en position de seconds voisins sur le sous-réseau de substitution, noté motif *(Se,S)-alterné*, en référence à l'oscillateur 1D $ZnSe(Zn-\bar{S})ZnSe$. Ce second motif est noté *(Se,S)-alterné* du fait que dans nos supercellules à 64-atomes $2 \times 2 \times 2$, le positionnement des atomes de *Se* en seconds voisins produit une alternance *(Se,S)* pseudo-infinie après juxtaposition des supercellules pour simuler le cristal. Le dernier oscillateur 1D, i.e. $Zn\underline{S}(Zn-\underline{S})Zn\underline{S}$, est accessible à partir de n'importe laquelle des deux supercellules, simplement en déplaçant la discussion loin des impuretés *Se*. A noter que le motif *Se-isolé* ne suffit pas à circonscrire complètement l'oscillateur 1D $Zn\bar{S}(Zn-\bar{S})ZnSe$ lorsqu'il est plongé dans le cristal *ZnS*, et à ce titre n'est pas parfaitement représentatif de cet oscillateur dans la limite diluée en *Se*. En ce sens, ce motif n'est pas réellement fiable. Notre attention ci-après se porte principalement sur les 'motifs' qui ne prêtent pas à confusion, à savoir le cristal *ZnS* pur, loin de *Se*, et le motif *(Se,S)-alterné*.

Le mode *ZnS* du cristal pur est localisé à $\sim 299 \text{ cm}^{-1}$. Comme prévu, le mode d'étirement *Zn-S* le long de la chaîne pseudo-infinie formée par le motif *(Se,S)-alterné*, produit un mode *Zn-S* d'étirement le long du motif fortement localisé à bien plus haute fréquence, i.e. $\sim 351 \text{ cm}^{-1}$. Un doublet *Zn-S* bien résolu est donc mis en évidence à $x \sim 1$, caractérisé par un écart en fréquence conséquent de $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$, à peu près cinq fois plus grand que l'écart observé à $x \sim 0$, conformément aux observations expérimentales. Le dernier motif correspondant à l'atome *Se* isolé, problématique comme discuté ci-avant, produit également un mode localisé à $\sim 349 \text{ cm}^{-1}$, triplement dégénéré. Cela indique que dans la limite *Se* diluée les oscillateurs 1D $Zn\bar{S}(Zn-\bar{S})ZnSe$ et $ZnSe(Zn-\bar{S})ZnSe$ peuvent sembler indiscernables. Cependant, il faut garder à l'esprit toutes les réserves concernant la représentativité de l'oscillateur 1D $Zn\bar{S}(Zn-\bar{S})ZnSe$ par le motif *Se-isolé*.

Pour être complet il nous faut maintenant discuter les fréquences d'étirement des liaisons Zn-Se aux deux extrémités du domaine de composition ($x \sim 0,1$). En principe, le cas est simple puisque les mesures Raman et IR disponibles indiquent l'existence d'un mode unique pour Zn-Se à toutes les compositions d'alliages (non représenté dans la **Figure-4-1.c**). Dans ce cas un aperçu *ab initio* réduit au mode parent du cristal ZnSe pur ($x \sim 1$) et au mode d'impureté ZnS:Se ($x \sim 0$) suffirait à caractériser la totalité de la branche d'alliage Zn-Se. Le mode parent ZnS est accessible en utilisant n'importe laquelle des trois supercellules de type ZnSe déjà considérées pour étudier le doublet Zn-S dans la limite diluée en S, contenant le motif S-isolé, le motif S-paire ou le motif S-trio. Il s'agit simplement de placer la discussion loin des impuretés Se. La fréquence *ab initio* correspondante pour la vibration naturelle de Zn-Se loin de S est de $\sim 224 \text{ cm}^{-1}$, soit un peu plus élevée que la fréquence expérimentale pointée à $\sim 207 \text{ cm}^{-1}$. Le mode d'impureté triplement dégénéré ZnS:Se produit par le motif Se-isolé vibre à $\sim 224 \text{ cm}^{-1}$, soit à sensiblement plus haute fréquence que la valeur expérimentale, i.e. $\sim 222 \text{ cm}^{-1}$. Globalement la pente expérimentale de la branche unique Zn-Se dans un diagramme 'fréquence vs. x' est bien reproduite par les fréquences limites *ab initio*, même si les fréquences elles-mêmes sont surestimées.

En résumé, les calculs *ab initio* menés aux limites diluées pour des motifs prototypes représentants les trois oscillateurs 1D [(Zn-Se), $\text{Zn}\underline{\text{S}}(\text{Zn}-\underline{\text{S}})\text{Zn}\underline{\text{S}}$, $\text{Zn}\overline{\text{S}}(\text{Zn}-\overline{\text{S}})\text{ZnSe} + \text{ZnSe}(\text{Zn}-\overline{\text{S}})\text{ZnSe}$] identifiés derrière les trois modes [$TO_{\text{Zn-Se}}$, $TO_{\text{Zn-S}}^{\text{S}}$, $TO_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}$] de l'alliage ZnSeS dans son régime- q_{∞} conforte notre attribution de modes dans le cadre du modèle de percolation. En particulier toutes les distorsions apparentes dans la représentation schématique du doublet Zn-S reportée en **Figure-4-1.c**, en relation avec les règles (i)-(v), sont correctement restituées par les calculs *ab initio*.

Si l'on fait un bilan intermédiaire sur le régime- q_{∞} , il ressort que le comportement Raman/IR multi-mode de l'alliage ZnSeS trouve une explication naturelle dans le cadre du modèle de percolation. Cependant, il ne s'agit pas de la version standard du modèle de percolation, mais d'une version plus générale prenant non seulement en compte l'effet de la dispersion phonon à côté de l'effet de la contrainte locale, mais considérant en outre une exceptionnelle sensibilité de la vibration Zn-S à l'échelle des seconds voisins, et non pas à l'échelle des premiers voisins comme dans tous les alliages zincblende examinés jusque-là. Plus précisément le doublet Zn-S fait la distinction entre deux types d'environnements 1D, ceux de type Zn-S pur et mixte (Zn-Se,Zn-S), d'une part, et ceux de type Zn-Se pur. C'est sur cette base que nous engageons ci-après l'étude des propriétés vibrationnelles de l'alliage ZnSeS par diffusion Raman en avant.

IV.3 Etude du régime phonon-polariton de l'alliage $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$

L'étude ci-après prend la suite de l'étude par diffusion Raman en avant menée au chapitre précédent avec l'alliage $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ en utilisant la raie laser 633.0 nm d'un laser He-Ne. A cette occasion avait été détecté un comportement surprenant dans la gamme spectrale de la liaison longue Zn-Se, qui laissait prévoir un comportement vibrationnel pour cette liaison plus riche que le comportement basique (1-liaison $\rightarrow$ 1-mode) de type MREI, qui

semble prévaloir dans le régime- q_∞ . Notre ambition est de savoir si en déplaçant l'étude Raman du régime- q_∞ vers le régime phonon-polariton, il ne devient pas possible de réaliser une description du comportement vibrationnel de la liaison Zn-Se plus fine, au-delà du modèle MREI (1-liaison→1-mode).

IV.3.a Diffusion Raman en avant

Les spectres de diffusion Raman en avant obtenus avec l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ pour un processus de diffusion de type Stokes en utilisant les raies laser 514.5 nm et 488.0 nm d'un laser Ar⁺, rangées de haut (rétrodiffusion, $\theta \sim 180^\circ$) en bas (diffusion en avant presque pure, $\theta \sim 0^\circ$) par ordre d'angle de diffusion θ décroissant sont reportées dans les **Figures-4-5.a** et **.5b**, respectivement. Les deux séries de spectres semblent très similaires. Cela indique que les effets observés sont intrinsèques, et non pas dus à une résonance fortuite.

En premier lieu nous discutons brièvement la réponse Zn-S. Le mode supérieur PP^+ est obscurci par la structure X parasite localisée à $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, insensible à toute variation en θ , si bien que nous restreignons l'étude au mode Zn-S inférieur PP^- , qui, quant à lui, apparaît distinctement. Ce mode s'affaiblit progressivement et diminue en fréquence au fur et à mesure que θ diminue. Il constitue en tant que tel une sonde sensible pour θ . La valeur pertinente de θ pour chaque spectre est déduite de la fréquence du mode Zn-S PP^- , indépendamment du mode ZnS PP^+ et du mode Zn-Se, en calculant la section efficace Raman du mode phonon-polariton de l'alliage [cf. équation (1.52)] après substitution de q par θ [cf. (1.30)] dans le terme *ad hoc* de résonance $\Delta(\omega, q, x)$. Les valeurs de l'indice de réfraction dans les gammes énergétiques couvertes par les raies laser 514.5 nm et 488.0 nm, mesurées par ellipsométrie, sont disponibles dans la **Figure-3-6**. Les formes théoriques de spectres Raman en avant les plus performantes sont superposées aux spectres expérimentaux correspondants dans la **Figure-4-5**, pour comparaison, en prenant soin de spécifier pour chaque courbe la valeur de θ correspondante.

Nous nous tournons maintenant vers la gamme spectrale Zn-Se. Celle-ci est le siège d'un comportement vibrationnel tout à fait remarquable. Le mode TO de Zn-Se, originellement réduit à un mode unique dans le régime- q_∞ , se dédouble en deux sous-modes phonon-polaritons distincts ayant des intensités comparables en pénétrant dans le régime phonon-polariton. Il faut noter que le sous-mode Zn-Se supérieur reste insensible à toute variation en θ , pour ce qui concerne à la fois sa fréquence et son intensité. Au contraire le sous-mode Zn-Se est sensible à θ ; il se décale vers les basses fréquences au fur et à mesure que θ diminue, et en même temps son intensité décroît progressivement. L'extension complète advient pour une valeur finie de l'angle θ , notée θ_c , relativement éloignée de la valeur minimale de θ accessible expérimentalement, aussi bien avec la raie laser 514.5 nm ($\theta_c \sim 0.6^\circ$) qu'avec la raie laser 488.0 nm ($\theta_c \sim 0.5^\circ$). 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, i.e. $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$. 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 indique 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 de l'alliage $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ et non pas seulement de la liaison Zn-S dans l'alliage $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$.

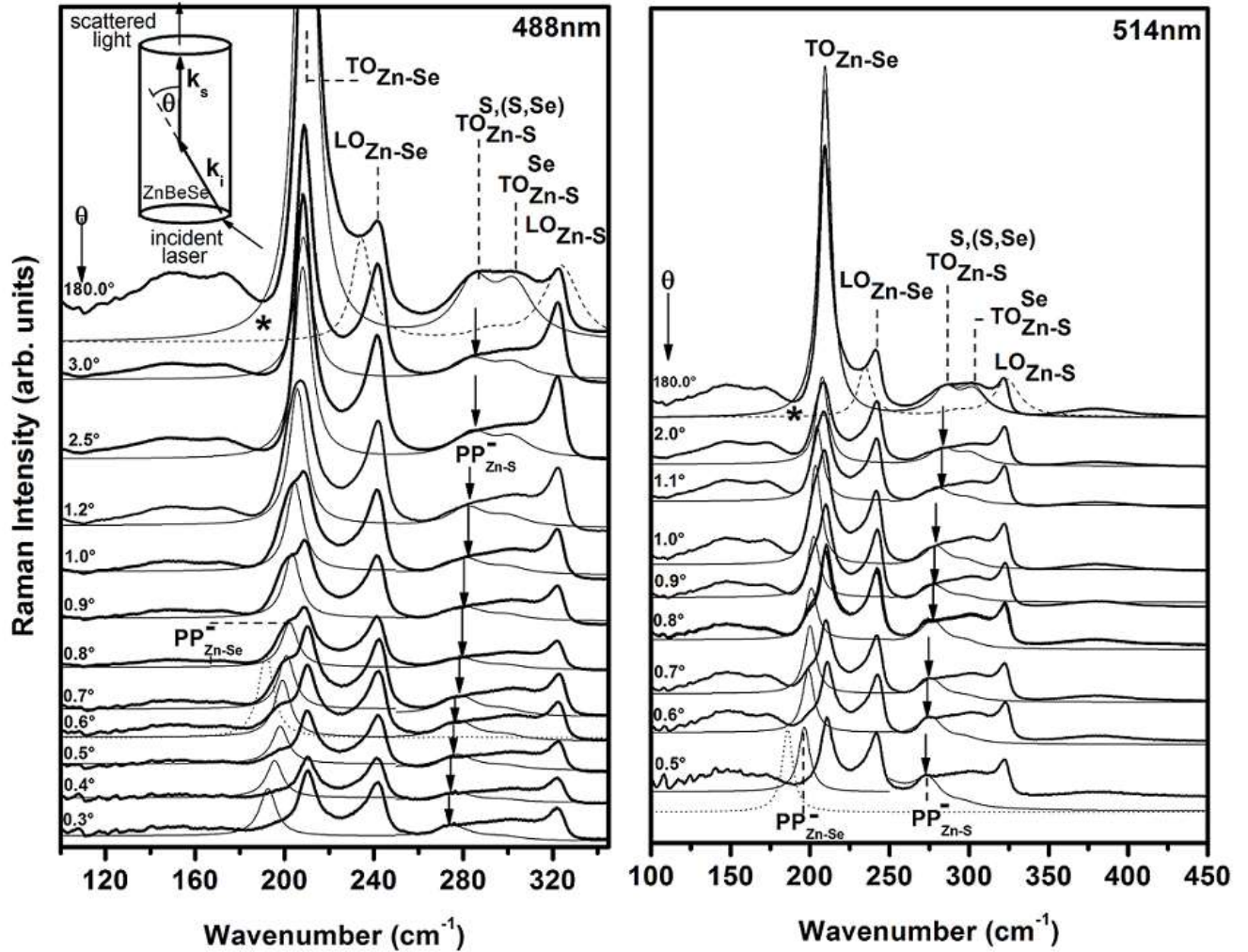


Figure-4-5 : Spectres Raman en avant (tracés épais) enregistrés avec l'alliage $\text{ZnSe}_{0.67}\text{S}_{0.33}$ pour différents angles de diffusion θ en utilisant les raies laser 488.0 nm (a) et 514.5 nm (b), comme schématiquement indiqué : Les spectres théoriques correspondants (tracés fins) obtenus dans le cadre du modèle de percolation sont superposés aux spectres expérimentaux, pour comparaison, avec des normalisations en intensité indépendantes dans les gammes spectrales Zn-Se et Zn-S, du fait d'une interférence Fano parasite dans la gamme spectrale Zn-Se (marquée par un astérisque '*'). Les paramètres d'entrée utilisés pour le calcul des spectres théoriques sont ceux optimisés à partir du spectre de rétrodiffusion (cf. Figure-4-3). L'angle de diffusion θ relatif à chaque spectre est obtenu à partir de la fréquence du mode PP^- , et retenu tel quel pour le calcul des formes de raies côté Zn-Se, ainsi réalisé sans paramètre ajustable. Pour ce calcul, deux cas sont envisagés, correspondants, l'un, à une prise en compte de deux sous-modes Zn-Se identiques et dégénérés en régime de rétrodiffusion (tracé pointillés), et, l'autre, un sous-mode unique par les deux sus-nommé, de façon à simuler un découplage artificiel entre les deux sous-modes dans le régime phonon-polariton dû à l'interférence Fano.

Finalement, nous sommes donc conduits à identifier un comportement vibrationnel à quatre modes $[\text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{S}}, \text{TO}_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se}}, \text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{S}}, \text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}]$ pour l'alliage $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$, avec pour oscillateurs 1D correspondants $[\text{Zn}\underline{\text{S}}(\text{Zn}\text{-}\underline{\text{Se}})\text{Zn}\underline{\text{S}} + \text{Zn}\bar{\text{S}}(\text{Zn}\text{-}\bar{\text{Se}})\text{ZnSe}, \text{ZnSe}(\text{Zn}\text{-}\bar{\text{Se}})\text{ZnSe}, \text{Zn}\underline{\text{S}}(\text{Zn}\text{-}\underline{\text{S}})\text{Zn}\underline{\text{S}} + \text{Zn}\bar{\text{S}}(\text{Zn}\text{-}\bar{\text{S}})\text{ZnSe}, \text{ZnSe}(\text{Zn}\text{-}\bar{\text{S}})\text{ZnSe}]$, et fractions associées $[(1-x) \cdot [x^2 + 2x \cdot (1-x)], (1-x)^3, x \cdot [x^2 + 2x \cdot (1-x)], x \cdot (1-x)^2]$, 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_{∞} .

Nous avons calculé les formes de raies Raman à phonon-polariton multiples de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ en fonction de l'angle 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 θ diminue. Les calculs ont été menés sans paramètre ajustable. La plupart des paramètres d'entrée sont identiques à ceux déjà utilisés pour réaliser l'ajustement des spectres Raman expérimentaux de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ pris en géométrie de rétrodiffusion, en référence à la **Figure-4-5**. Pour ce qui concerne les deux sous-modes de $Zn-Se$, ils sont modélisés avec la même fréquence de vibration 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-mode 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 à partir de la fréquence du mode $Zn-S\ PP^{-}$ (voir ci-dessus).

Il y a plusieurs déviations entre les courbes expérimentales et théoriques. 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 grand, 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 la **Figure-4-5**. Par ailleurs, à un angle θ donné, le signal phonon-polariton relatif à $Zn-Se$ montre un décalage vers les basses fréquences par rapport au signal de référence du régime- q_{∞} à peu près deux fois plus grand que celui observé expérimentalement. Par-dessus tout, contrairement à ce que nous attendions, le dédoublement du mode $Zn-Se$ n'est pas observable dans les courbes théoriques en partant de la dégénérescence des deux sous-modes $Zn-Se$ dans le régime- q_{∞} , quelle que soit la valeur de θ . Ces diverses déviations théorie-expérience, dénommées les anomalies 'd'intensité', de 'décalage' et de 'dédoublement', sont successivement examinées ci-après.

IV.3.b Dispersion des modes phonon-polariton

Une référence utile pour discuter les anomalies mentionnées ci-dessus est la courbe de dispersion théorique des phonon-polariton multiples de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, calculée sur la base d'un comportement à quatre modes TO [$2 \times (Zn - Se), 2 \times (Zn - S)$] tel que ($\Delta_{Zn-Se} \sim 0\text{ cm}^{-1}$, $\Delta_{Zn-S} \sim 12\text{ cm}^{-1}$) dans le régime- q_{∞} . La relation de dispersion en question peut être obtenue en résolvant numériquement 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 [cf. équation (1.52)], en substituant pour q le paramètre sans dimension $y = \frac{qc}{\omega_1}$, où ω_1 représente arbitrairement la fréquence du mode TO du cristal ZnS pur, comme cela a été fait pour le même alliage au **Chapitre III** dans le cas d'un comportement à trois oscillateurs [$1 \times (Zn - Se), 2 \times (Zn - S)$].

Les fréquences des modes [$TO_{Zn-Se}^S, LO_{Zn-Se}^-, TO_{Zn-Se}^{Se}, LO_{Zn-Se}^+, TO_{Zn-S}^S, LO_{Zn-S}^-, TO_{Zn-S}^{Se}, LO_{Zn-S}^+$], rangées par ordre croissant, identifient autant d'asymptotes de type phonon pour les branches phonon-polariton d'alliage dans le régime- q_{∞} (fréquences TO) 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 $\epsilon_{stat.}$ ($\omega \ll \omega_{TO}$) et haute fréquence $\epsilon_{inf.}$ ($\omega \gg \omega_{TO}$), comme dans le cas du cristal pur (cf. **Chapitre I**). Le régime de fort couplage phonon-polariton est atteint lorsque les asymptotes photon, quasi verticales, croisent les asymptotes phonon, horizontales, donnant lieu à des phénomènes d'anti-croisement spectaculaires correspondant à des répulsions de cinq branches phonon-polariton au total. Celles-ci matérialisent une évolution progressive des quatre modes TO purement mécaniques du régime- q_∞ vers les quatre modes LO polaires en Γ .

Plus précisément, la branche phonon-polariton la plus basse, associée à *Zn-Se*, est de type photon à $\omega \ll \omega_{TO}$ et de type phonon dans le régime- q_∞ , étant alors assimilable au mode TO de plus basse fréquence. Au contraire la branche phonon-polariton 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 phonon-polariton 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 TO_{Zn-Se}^{Se} est quasi dégénéré avec LO_{Zn-Se}^- 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 phonon-polariton de l'alliage peut se résumer schématiquement de la façon suivante : Branche supérieure [type Photon ($\epsilon_{inf.}$) $\rightarrow LO_{Zn-S}^+$]; branche intermédiaire supérieure [$TO_{Zn-S}^{Se} \rightarrow LO_{Be-Se}^-$]; branche intermédiaire [$TO_{Zn-S}^S \rightarrow LO_{Zn-Se}^+$]; branche intermédiaire inférieure [$TO_{Zn-Se}^{Se} \rightarrow LO_{Zn-Se}^-$, non dispersive] and branche inférieure [$TO_{Zn-Se}^S \rightarrow \text{type Photon } (\epsilon_{stat.})$]. Cet arrangement crée au total cinq bandes interdites pour la propagation des modes phonon-polariton de volume, correspondant à $TO_{Zn-Se}^S - LO_{Zn-Se}^-$ (nul, en pratique); $TO_{Zn-Se}^{Se} - LO_{Zn-Se}^+$ (large); $TO_{Zn-S}^S - LO_{Zn-S}^-$ (très étroit) et $TO_{Zn-S}^{Se} - LO_{Zn-S}^+$ (large). Seuls les modes phonon-polaritons de surface sont susceptibles de se propager à l'intérieur de ces bandes de fréquence.

Dans la **Figure-4-6** les meilleures valeurs de θ 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 forment deux séries de courbes obliques entrelacées (tracés hachurés), directement obtenus à partir de l'équation (1.52). En particulier l'anomalie de 'décalage' relative à la dépendance en θ de la branche basse *Zn-Se* est clairement observable.

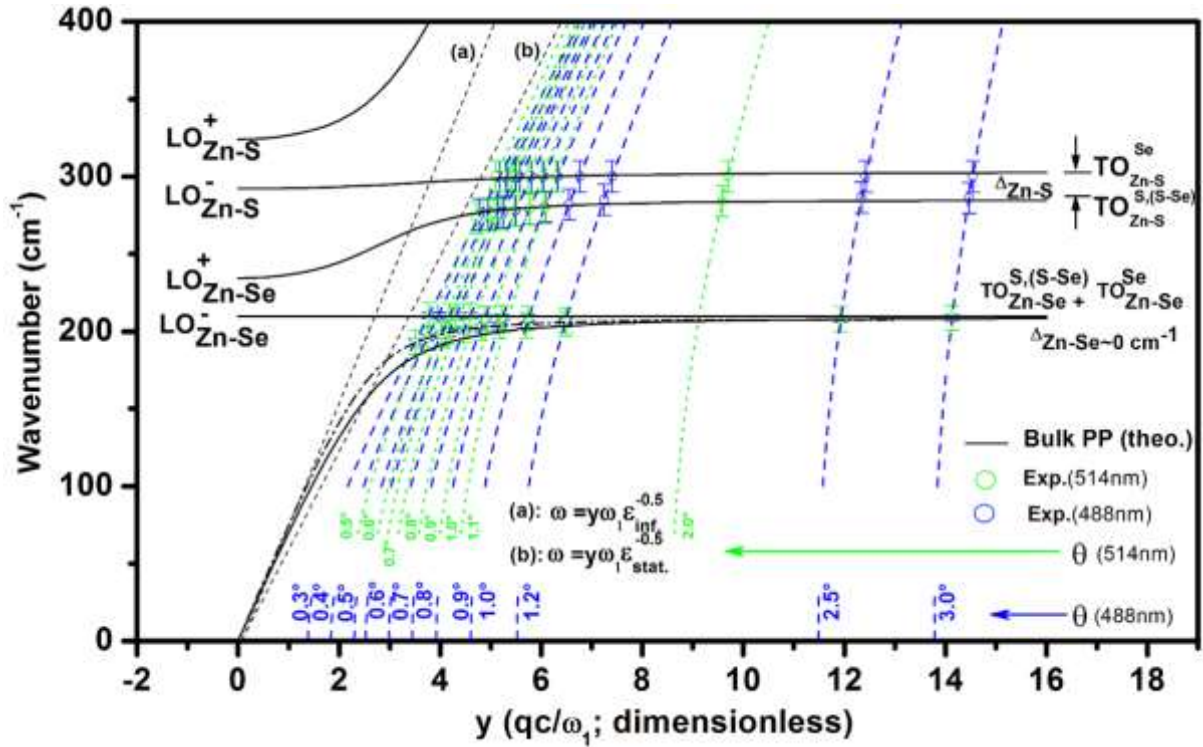


Figure-4-6 : Dispersion phonon-polariton théorique ω vs. $y(=\frac{qc}{\omega_1})$ de l'alliage $\text{ZnSe}_{0.67}\text{S}_{0.33}$ à quatre modes $[TO_{\text{Zn-Se}}^S, TO_{\text{Zn-Se}}^{\text{Se}}, TO_{\text{Zn-S}}^S, TO_{\text{Zn-S}}^{\text{Se}}]$ obtenue à partir de la résolution numérique de l'équation appropriée $\Delta(\omega, q, x) = 0$. Les relations ω vs. y correspondant aux différentes valeurs de l'angle de diffusion θ accessibles expérimentalement (tirets obliques quasi-parallèles) par diffusion Raman en avant en utilisant les raies lasers 488.0nm (tracés hachurés) et 514.5 nm (tracés pointillés), formant des réseaux de courbes parallèles quasi obliques, sont représentées. Les fréquences Raman correspondantes sont indiquées par des symboles pleins et vides, respectivement, avec une barre d'erreur donnée par la largeur à mi-hauteur du pic Raman. Les asymptotes de type phonon (TO, LO) et photon [(a), (b)], constituant des références utiles, sont indiquées.

IV.3.c Couplage phonon-polariton via $\vec{E}_T(\vec{q})$

L'anomalie en 'décalage' peut-être expliquée sur la base d'un couplage des deux sous-modes Zn-Se via leur champ électrique macroscopique transverse $\vec{E}_T(\vec{q})$ dès qu'ils entrent dans le régime phonon-polariton. Nous avons étudié théoriquement l'effet d'un tel couplage phonon-polariton entre les deux sous-modes Zn-Se en envisageant plusieurs valeurs tests de l'écart en fréquence $\Delta_{\text{Zn-Se}}$ entre les deux modes transverses purement mécanique dont les deux sous-modes phonon-polariton procèdent dans le régime- q_∞ , 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 donnée de θ choisie dans le régime de fort couplage phonon-polariton sont reportées en **Figure-4-7**, avec les formes de raies Raman LO correspondantes, indépendantes de θ .

Il ressort que le couplage des sous-modes phonon-polariton de type Zn-Se via $\vec{E}_T(\vec{q})$ produit un transfert massif de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-Se vers un mode phonon-polariton unique géant. Rappelons qu'originellement, 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 q (cf. **Chapitre I**).

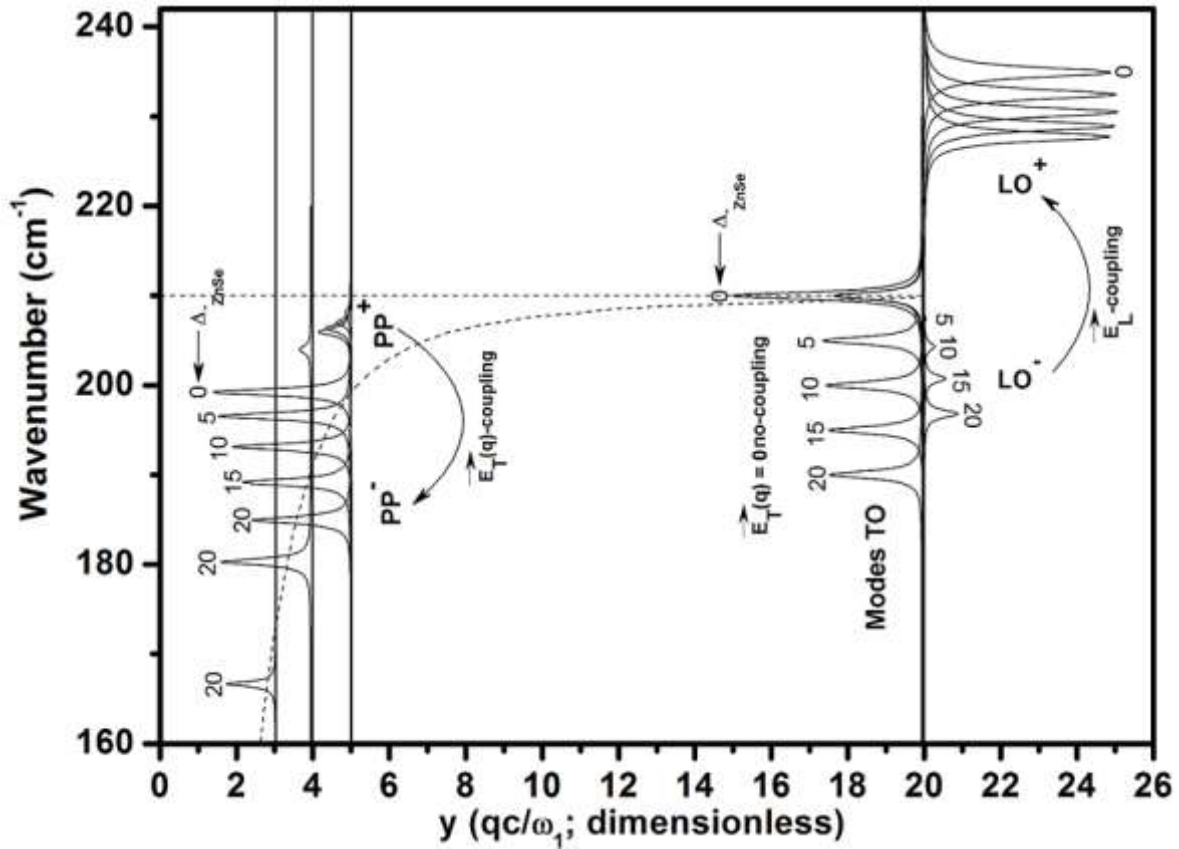


Figure-4-7 : Spectres Raman théoriques calculés dans la gamme spectrale Zn-Se pour l'alliage $\text{ZnSe}_{0.67}\text{S}_{0.33}$ à y fixe pour les modes phonon-polaritons ($y=3,4,5$ et 20 ; orientation gauche) et pour le mode LO (insensible à y , orientation droite) pour différents écartements $\Delta_{\text{Zn-Se}}$ du doublet de percolation Zn-Se dans le régime de q_∞ , i.e. de 20 cm^{-1} jusqu'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- q_∞) opposés dans le cas des couplages via $\vec{E}_T(\vec{q})$ (mode phonon-polariton) et via $\vec{E}_L$ (mode LO), i.e. vers les basses fréquences et vers les hautes fréquences, respectivement.

Une différence essentielle cependant, non suspectée à ce jour, est que la force d'oscillateur est transférée vers les basses fréquences dans le cas des modes phonon-polariton (symétrie TO), alors qu'elle est transférée vers les hautes fréquences en symétrie LO. Plus précisément, à un angle θ donné, le couplage via $\vec{E}_T(\vec{q})$ entre les deux sous-modes Zn-Se donne lieu à un mode phonon-polariton géant $PP_{\text{Zn-Se}}^-$ qui se trouve décalé vers les basses fréquences par rapport aux deux sous-modes natifs ($TO_{\text{Zn-Se}}^{S,2}, TO_{\text{Zn-S}}^{(Se,S)+S,2}$) du régime- q_∞ , accompagné d'un mode mineur résiduel $PP_{\text{Zn-Se}}^+$ piégé entre les deux modes TO (rappelons la valeur finie de $\Delta_{\text{Zn-Se}}$ dans nos tests). Le transfert de force d'oscillateur est accru lorsque $\Delta_{\text{Zn-Se}}$ est réduit, avec deux conséquences : $PP_{\text{Zn-Se}}^-$ se voit renforcé aux dépens de $PP_{\text{Zn-Se}}^+$, les deux sous-modes se repoussant davantage l'un l'autre. Lorsque $\Delta_{\text{Zn-Se}} \sim 0 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond au cas réel, le transfert de force d'oscillateur est total : à cette limite, seul $PP_{\text{Zn-Se}}^-$ est observable, $PP_{\text{Zn-Se}}^+$ piégé à la fréquence des sous-modes parents dans le régime- q_∞ a totalement disparu. Cela explique pourquoi un seul mode phonon-polariton Zn-Se est observé

dans les spectres théoriques. Lorsque θ diminue, PP_{Zn-Se}^- perd en intensité jusqu'à une extension totale dans la limite $\theta \rightarrow 0$ coïncidant avec l'acquisition d'un caractère photon-pur, en référence au comportement asymptotique $\omega = \frac{qc}{\sqrt{\epsilon_{stat}}}$.

Nous retenons que, du fait du couplage des modes phonon-polaritons via $\vec{E}_T(\vec{q})$, dès qu'une dégénérescence est identifiée dans le régime- q_∞ elle survit dans le régime phonon-polariton, en principe. Comment se fait-il dans ce cas qu'un dédoublement du mode *Zn-Se* soit observable dans les spectres de diffusion Raman en avant de l'alliage $ZnSe_{0.67}S_{0.33}$, en référence à l'anomalie de 'dédoublement' ?

De notre point de vue, l'anomalie de 'dédoublement' est due à un découplage des oscillateurs *Zn-Se*. De fait le mode *Zn-Se* supérieur reste quasi insensible à toute variation de θ , aussi bien ce en ce qui concerne l'aspect intensité que l'aspect fréquence. En particulier la conservation de l'intensité Raman indique que le mode *Zn-Se* supérieur retient la quasi-totalité de sa force d'oscillateur. Une manière simple de simuler le découplage des deux sous-modes *Zn-Se* est de retirer l'un des deux oscillateurs *Zn-Se* (dégénérés dans le régime- q_∞) de la fonction diélectrique relative de l'alliage lors du calcul de la section efficace de diffusion Raman en avant. Il devient dès lors possible d'examiner que l'est le régime phonon-polariton propre du mode *Zn-Se* restant, maintenant découplé. Les formes de raies Raman ainsi obtenues en fonction de θ (tracés pointillés) sont superposées aux spectres expérimentaux correspondants dans la **Figure-4-5**. Quelque peu idéalement, le décalage théorique du mode *Zn-Se* vers les basses fréquences induit par la décroissance progressive de θ , également visible en **Figure-4-6** (cf. tracé pointillé), correspond au décalage expérimental. Cela permet de valider notre scénario d'un découplage des deux sous-modes *Zn-Se* dans le régime phonon-polariton, élucidant du même coup les anomalies de 'décalage' et de 'dédoublement'.

Le découplage est vraisemblablement dû à une interférence Fano entre un continuum acoustique à deux phonons, théoriquement interdit mais activé par le désordre d'alliage, and le sous-mode *Zn-Se* supérieur. De tels continua sont clairement visibles dans les spectres Raman reportés en **Figure-4-3** (marqués par le symbole '*'), et sont quasi résonants avec la bande TO-LO de *Zn-Se*. Une situation similaire dans l'alliage *ZnBeSe* a conduit à un ancrage ferme du mode *Zn-Se*, comme déjà indiqué en première partie du **Chapitre III**. En fait, si nous considérons le bord de zone X, nous observons que la bande (TA,LA) émerge à sensiblement la même fréquence dans *ZnSe* pur ($\sim 70 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 195 \text{ cm}^{-1}$), (**Talwar, et al. 1981**), (**Rajput et Browne, 1996**) dans *ZnS* pur ($\sim 90 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 210 \text{ cm}^{-1}$), (**Talwar, et al. 1981**), (**Rajput et Browne, 1996**) et dans *BeSe* pur ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$), (**Groenen, et al. 1998**) ainsi donc également que dans les alliages *ZnBeSe* et *ZnSeS*, quasi indépendamment de la composition d'alliage. Dans le cas de *ZnBeSe* nos premières études phonon-polariton indiquent que la structure fine du signal Raman *Zn-Se*, si elle existe, est totalement écrantée par l'interférence Fano. La situation semble plus favorable pour *ZnSeS* : un seul des sous-modes *Zn-Se* reste ancré par l'interférence Fano, l'autre est libre d'engager son régime phonon-polariton.

De manière générale, le premier effet de l'interférence Fano est l'effondrement de l'intensité du mode de centre de zone impliqué dans le couplage avec le continuum acoustique, probablement la cause de l'anomalie restante relative à 'l'intensité' du signal *Zn-Se*. Un traitement quantitatif de cet effet Fano a été développé récemment par l'équipe dans le cadre d'un travail récent concernant une étude Raman sous pression de l'alliage

$Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ (Pradhan, *et al.* 2010). Dans ce cas précis, l'effondrement du mode $Zn-Se$ a été attribué à une amélioration de la condition de résonance avec le continuum acoustique sous pression croissante. Dans le cas présent, le renforcement/amélioration de l'interférence Fano pour ce qui concerne le signal $Zn-Se$ dans son ensemble est simplement dû au décalage naturel du signal $Zn-Se$ vers les basses fréquences lorsqu'il entre dans son régime phonon-polariton. Techniquement le traitement quantitatif de l'interférence Fano est le même dans les deux cas, si bien que nous n'avons pas trouvé utile de le reproduire ici. Le résultat final est l'effondrement du signal $Zn-Se$ dans son ensemble.

Rétrospectivement l'interférence Fano ne semble plus si défavorable, en fait. En ancrant le mode $Zn-Se$ supérieur, elle offre une opportunité inespérée de lever la dégénérescence existant entre les deux sous-modes $Zn-Se$ lors de la pénétration dans le régime phonon-polariton, révélant du même coup la structure fine, bimodale, du signal $Zn-Se$, autrement inaccessible dans le régime- q_{∞} .

IV.4 Conclusion

Ce chapitre concerne une étude Raman exhaustive du comportement vibrationnel multi-mode de l'alliage zincblende $ZnSeS$ dans la symétrie TO par diffusion Raman à la fois dans régime- q_{∞} , accessible via la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion, et dans le régime phonon-polariton, par diffusion en avant. Quatre modes TO de centre de zone sont révélés au cours de l'étude, parmi lesquels deux sous-mode propres à la liaison $Zn-S$ avaient déjà été observés par Vinogradov *et al.* par absorption IR, et deux sous-modes $Zn-Se$ étaient insoupçonnés. En fait les deux sous-modes $Zn-Se$ apparaissent dégénérés dans le régime- q_{∞} ($\Delta_{Zn-Se} \sim 0 \text{ cm}^{-1}$), mais la dégénérescence est levée dans le régime phonon-polariton, du fait d'un ancrage fortuit de l'un des deux sous-modes par une interférence Fano impliquant vraisemblablement un continuum acoustique à deux phonons, par analogie avec l'alliage $ZnBeSe$. Le schéma de vibration à quatre modes TO de $ZnSeS$ est expliqué dans le cadre du modèle de percolation. Cependant, il existe des différences marquées avec les versions standards du modèle de percolation élaborées pour les alliages à structure zincblende et diamant, en référence aux doublets de percolation $Ga-P$ de $GaAsP$ et $Si-Si$ de $GeSi$, gouvernées par la contrainte locale et par la dispersion phonon négative, respectivement.

Dans le régime- q_{∞} , accessible en rétrodiffusion, la dépendance déconcertante des fréquences Raman des deux sous-modes $Zn-S$ en fonction de la composition d'alliage peut être expliquée en prenant en compte l'effet de la dispersion phonon positive du phonon ZnS à côté de celui de la contrainte locale. Par ailleurs le jeu entre les intensités Raman des deux sous-modes $Zn-Se$ lorsque la composition d'alliage varie indique une sensibilité inhabituelle de la liaison $Zn-S$ à son environnement 1D seconds voisins. Plus précisément, les deux sous-modes font une distinction entre les environnements ZnS -pur et mixte ($Zn-S, Zn-Se$), d'une part (sous-mode basse fréquence), et l'environnement $ZnSe$ -pur, d'autre part (sous-mode $Zn-S$ haute fréquence). L'attribution détaillée des oscillateurs 1D correspondants dans le cadre du modèle de percolation en termes d'une liaison donnée vibrant dans un environnement 1D seconds-voisins donné, est confirmée de façon indépendante par des calculs phonons *ab initio* réalisés à partir de motifs d'impuretés (S, Se) prototypes pseudo-linéaires (de type 1D).

L'attention se concentre alors sur les modes d'étirement de la liaison concernée, de façon à ce que la discussion du mode de vibration *ab initio* du cristal réel 3D puisse être directement transposée à 1D dans le cadre du modèle phénoménologique de percolation.

Dans le régime phonon-polariton, accessible via une expérience de diffusion Raman en avant, le doublet *Zn-Se* est discuté sur la base d'une simulation des formes de raies Raman multi-mode de l'alliage représentatif $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ en fonction de l'angle de diffusion θ réalisée dans le cadre du formalisme de la réponse diélectrique linéaire, en se basant sur une mesure par ellipsométrie de l'indice de réfraction du cristal dans la gamme énergétique *ad hoc*. Une caractéristique intéressante apparaît que les modes phonon-polaritons de fréquences proches se couplent via leur champ macroscopique transverse $\vec{E}_T(\vec{q})$ en cours de développement, tout comme les modes LO peuvent se coupler à travers leurs champs électrique macroscopique longitudinal $\vec{E}_L$. Une différence essentielle cependant est que le transfert de force d'oscillateur a lieu vers le sous-mode basse fréquence en symétrie TO, alors qu'il a lieu vers le sous-mode haute fréquence en symétrie LO.

Plus généralement, le travail réalisé dans ce chapitre montre que le comportement de percolation, à deux sous-modes par liaison, est générique dans un alliage, c'est-à-dire qu'il s'applique à toutes les liaisons de l'alliage, en principe. Simplement, il est plus flagrant pour la liaison courte, qui accommode davantage que la liaison longue le contraste existant entre les propriétés physiques des liaisons de l'alliage.

Chapitre V

Etude du doublet de percolation sous
pression : Etude de cas avec

$Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$

et

$ZnSe_{0.68}S_{0.32}$

Le modèle phénoménologique de percolation a permis d'obtenir ces dernières années une compréhension unifiée du comportement Raman/infrarouge de tous les alliages semi-conducteurs de structure zincblende et diamant successivement réexaminés par l'équipe, tenus pour représentatifs des différents types de comportement dans la classification admise jusqu'à sous-tendue par les modèles MREI et à clusters, jusqu'à $ZnSeS$ dans le présent mémoire. Cette compréhension unifiée, donc plus simple, est en général utile pour la discussion. On pourrait espérer que le modèle de percolation soit aussi utile sur le plan pratique, et pas seulement sur le plan fondamental. Dans le **Chapitre I** a été montré l'un des apports pratique du modèle de percolation. Le comportement multi-phonon par liaison que ce modèle sous-tend a permis de formaliser une sensibilité des spectres de vibration à l'environnement proche des liaisons dans un alliage, et, de là, de remonter, via l'introduction d'un paramètre d'ordre *ad hoc*, à la nature du désordre d'alliage, à savoir si la substitution est aléatoire ou responsable d'une agrégation locale, ou au contraire d'une dispersion locale. Dans le présent chapitre, nous explorons un nouvel apport pratique potentiel du modèle de percolation concernant les transitions structurales des alliages semi-conducteurs induites sous pression. L'attention se porte sur la transition zincblende→rocksalt de deux alliages zincblende particuliers, i.e. $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, qui advient sensiblement à la même pression pour les deux alliages, i.e. autour de 13 GPa.

Le travail reporté dans ce mémoire, réalisé conjointement avec **Alain Polian** (Laboratoire de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université Pierre et Marie Curie, Paris) fait suite à un travail récent de **Pradhan et al.** mené en collaboration avec notre équipe, qui a concerné l'étude Raman en géométrie de rétrodiffusion du comportement du doublet $Be-Se$ de l'alliage de percolation pour différents alliages $Zn_{1-x}Be_xSe$ ($x=0.11, 0.16, 0.24$ et 0.55), avec une attention particulière pour $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ caractérisé par un comportement à trois-modes [$1\times(Zn-Se), 2\times(Be-Se)$] particulièrement bien résolu en fréquence (la valeur de Δ_{Be-Se} est maximale pour cette composition, de l'ordre de $\sim 40\text{ cm}^{-1}$) lors de la transition de phase zincblende→rocksalt ($\sim 14\text{ GPa}$). Cette étude a été riche d'informations à la fois côté $Zn-Se$ et côté $Be-Se$. Il faut préciser une différence remarquable entre les deux gammes spectrales : comme cela a déjà été indiqué au chapitre précédent, le signal Raman de $Zn-Se$ est parasité par les densités d'états à un et à deux phonons acoustiques, théoriquement interdites mais activées par le désordre d'alliage. En revanche le signal Raman de la liaison courte $Be-Se$ émerge dans une gamme spectrale pratiquement vierge de tout mode parasite.

Côté $Zn-Se$ l'évolution remarquable du signal Raman sous pression a pu être expliquée sur la base de l'existence d'un mode $Zn-Se$ mineur, à légèrement plus basse fréquence ($\sim 5\text{ cm}^{-1}$, sur la base de calculs *ab initio* menés avec le motif de percolation prototype à deux liaisons $Zn-Se$ connectées plongées dans un continuum $BeSe$) que le mode $Zn-Se$ nominal, présumé unique, observable à pression ambiante. En substance le mode $Zn-Se$ mineur se trouverait découplé sous pression des continua à deux-phonons le masquant à pression ambiante. Cela a suffi pour établir, indirectement, l'existence d'un doublet de percolation pour la liaison $Zn-Se$ ($\Delta_{Zn-Se} \sim 5\text{ cm}^{-1}$), qui fait pendant au doublet de percolation $Be-Se$ mieux résolu ($\Delta_{Be-Se} \sim 40\text{ cm}^{-1}$).

L'attention s'est surtout portée sur l'évolution du doublet de percolation $Be-Se$ sous pression. Là aussi un comportement déconcertant a été observé : à l'approche de la transition

de phase sous-pression de l'alliage, la composante basse fréquence du doublet *Be-Se* converge progressivement vers la composante haute fréquence et la rejoint autour de la pression critique de ~14 GPa. Au-delà de cette pression critique, un seul mode *Be-Se* est observé. Cette tendance touchant à l'évolution de la structure fine du doublet *Be-Se* sous pression se superpose à la tendance générale d'un durcissement des modes sous pressions, du fait du renforcement bien connu de la constante de force des liaisons sous pression. Un point remarquable est que la pression critique correspondant à la dégénérescence des deux composantes du doublet *Be-Se* semble être la même pour toutes les compositions d'alliages étudiées, correspondant sensiblement à la pression de transition de phase du milieu hôte *ZnSe* pur (~14 GPa). Cette invariance lorsque la composition d'alliage change avait encouragé l'examen du comportement du doublet *Be-Se* sous pression via des calculs phonons *ab initio* réalisés dans les limites diluées (où les déplacements atomiques sont clairement déchiffrables) en se focalisant sur le motif de percolation prototype, i.e. une paire de liaisons *Be-Se* connectées plongées dans *ZnSe* dans le cas des alliages *ZnBeSe*. La convergence du doublet entre la pression ambiante et 10 GPa a été confirmée par des calculs *ab initio*, et nous avons vérifié qu'un seul mode reste effectivement observable au-delà de la pression de convergence jusqu'à haute pression (20 GPa).

Pourtant la pression de transition zincblende→rocksalt dépend quasi linéairement [cf. Fig. 3, (Bhalerao, *et al.* 2010)] de la composition d'alliage dans $Zn_{1-x}Be_xSe$, variant de ~14 GPa pour *ZnSe* pur à ~28 GPa pour $Zn_{0.58}Be_{0.42}Se$. Le décalage vers les hautes pressions lorsque la concentration de *Be* augmente est due à un renforcement du réseau suite à l'introduction des liaisons *Be-Se* à caractère fortement covalent (cf. **Chapitre I**), de ce fait rigides, à la place des liaisons *Zn-Se* fortement ioniques, et donc comparativement molles. En outre, comme l'intensité du mode basse fréquence diminuait progressivement lors du processus de convergence de la composante basse fréquence *Be-Se* vers la composante haute fréquence *Be-Se* sous pression, l'idée avait été avancée que ladite convergence (aspect fréquence) s'accompagnait d'un transfert de force oscillateur dans le même sens (aspect intensité), sans cependant pouvoir établir cette dernière tendance sur une base rigoureuse.

Le schéma de comportement du doublet *Be-Se* qui ressortait de cette première étude Raman sous pression de $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ avait été discuté comme étant dû à la grande différence entre les pressions de transition des matériaux parents *ZnSe* (~14 GPa : zincblende→rocksalt) et *BeSe* (~56 GPa : zincblende→NiAs). En substance, les liaisons minoritaires *Be-Se* qui se voient entraînées dans la transition de phase zincblende→rocksalt du milieu hôte *ZnSe*, développeraient deux types de comportement selon qu'elles sont plongées dans leur environnement naturel (de type *BeSe*, mode *Be-Se* basse fréquence) ou dans l'environnement du milieu hôte (de type *ZnSe*, mode *Be-Se* haute fréquence). Tandis que les secondes participeraient à la transition de phase au même titre que les liaisons hôtes *Zn-Se*, les premières cesseraient progressivement de vibrer au fur et à mesure que la pression croît, leur force d'oscillateur étant alors transmise aux liaisons *Be-Se* périphériques des amas riches en *Be*, qui vibrent à l'intérieur de la matrice *ZnSe*, renforçant en rapport le mode *Be-Se* haute fréquence. La raison de ce comportement particulier serait que les liaisons *Be-Se* des amas riches en *Be* 'rechignent', en quelque sorte, à participer à la transition de phase du milieu hôte *ZnSe*, qui ne leur est pas naturelle si l'on s'en considère la transition de phase du matériau parent *BeSe* (à plus haute fréquence et conduisant à la phase NiAs plutôt que rocksalt). La

terminologie de ‘phonon gelé’ a été introduite à cette occasion, pour expliquer la cessation progressive de la vibration *Be-Se* dans les amas riches en *Be* sous pression, en même temps que le transfert de force d’oscillateur présumé vers les hautes fréquences.

Dans ce mémoire notre ambition est d’éprouver plus avant l’explication avancée ci-avant pour le comportement sous pression du doublet *Be-Se* de $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ en étendant l’étude Raman sous pression à d’autres doublets de percolation, i.e. le doublet *Be-Se* de l’alliage $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ et le doublet *Zn-S* de l’alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$.

Compte tenu de la sensibilité des vibrations *Be-Se* de $ZnBeSe$ et *Zn-S* de $ZnSeS$ à leurs environnements locaux 1D premiers (cf. **Chapitre I**) et seconds voisins (cf. **Chapitre IV**), respectivement, les deux composantes des doublets *Be-Se* et *Zn-S* des alliages sus-mentionnés correspondent à des pics d’intensités comparables dans les spectres Raman traditionnels de rétrodiffusion ; le rapport d’intensité nominal est 1:1 pour les deux alliages. Outre la dépendance en pression des fréquences des modes, cela devrait permettre d’étudier également, de façon fiable, la dépendance en pression de l’intensité des modes. En particulier, avec $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ nous espérons combler l’une des limites de l’étude originale menée avec l’alliage $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ touchant à l’évolution de l’intensité du mode basse fréquence sous pression durant sa convergence vers le mode haute fréquence. En effet pour ce dernier alliage l’intensité Raman du mode *Be-Se* basse fréquence reste faible par rapport à celle du mode *Be-Se* haute fréquence, dans le rapport 1:3, si bien que l’évolution de l’intensité du premier mode sous pression n’a pas été clairement accessible. En ce qui concerne $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ l’intérêt est tout autre. Les deux matériaux parents $ZnSe$ et ZnS subissent la même transition de phase structurale zincblende→rocksalt sous pression, qui plus est sensiblement à la même pression voisine de 13-14 Gpa (**Mujica, et al. 2003**), si bien que l’on est tenté d’anticiper qu’il en est de même pour $ZnSeS$ à n’importe quelle composition d’alliage. En résumé, le contraste qui existe dans le cas de $ZnBeSe$ entre les transitions de phase des matériaux parents induites sous pression disparaît avec $ZnSeS$. Cela offre l’opportunité de tester expérimentalement si la convergence du doublet de percolation *Be-Se* sous pression observée avec $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$, avec ses deux ingrédients relatifs l’un à l’affaiblissement de l’intensité du mode basse fréquence au profit du mode haute fréquence et l’autre au glissement du premier vers le second, est effectivement liée au contraste entre les transitions de phase des matériaux parents, comme proposé plus haut, ou tout simplement intrinsèque au comportement de percolation lui-même. Dans le premier cas, le processus de convergence (aspects fréquence et intensité) ne devrait pas être observé avec le doublet *Zn-S*, alors qu’il devrait l’être dans le second cas.

Les spectres Raman expérimentaux obtenus sous pression avec les alliages $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ (enregistrés de longue date par Pradhan et Narayana du Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, India) et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ (nouveaux, enregistrés par nos soins à Metz en collaboration avec A. Polian) sont discutés sur la base d’une modélisation des formes de raie Raman réalisée dans le cadre du formalisme de la réponse diélectrique linéaire, i.e. en utilisant la forme générique de la section efficace Raman donnée par l’équation (1.52). Dans le cas de l’alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, la discussion repose également sur une détermination expérimentale de la transition de phase de cet alliage induite sous pression par diffraction X (mesures réalisées sur le synchrotron SOLEIL en collaboration avec A. Polian), présumée de type zincblende→rocksalt si l’on s’en tient aux parents, et également sur des calculs *ab initio* de la distribution de longueurs de liaisons et des phonons

réalisés sur site à différentes pressions à l'aide du motif de percolation prototype identifié au chapitre précédent, i.e. le trio d'impuretés *S* alignés dans *ZnSe*.

En ce qui concerne $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ nous avons déjà indiqué que la pression de transition de phase zincblende→rocksalt, relativement élevée, n'avait pu être mesurée expérimentalement. Néanmoins les pressions de transition d'ores et déjà mesurées par (Bhalerao, *et al.* 2010), pour diverses compositions de l'alliage *ZnBeSe* à incorporation faible-à-moderée en *Be* permettent d'extrapoler une pression de transition voisine de 35 GPa pour $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$, à titre indicatif. Par ailleurs, l'étude *ab initio* envisagée présentement pour *ZnSeS* a déjà été réalisée pour l'alliage *ZnBeSe* dans le cadre des travaux parus sur $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$, et reste valable pour $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ en principe. Elle a porté sur le motif de percolation prototype de l'alliage *ZnBeSe* correspondant à une paire d'atomes de *Be* seconds voisins plongés dans *ZnSe*.

Le chapitre est organisé comme suit. La **Section V.1** du chapitre présente les diverses méthodes, expérimentales (diffraction de rayons X, diffusion Raman) et *ab initio* (calcul de la distribution de longueur de liaison et des phonons de centre de zone) présentement mises en œuvre sous pression pour étudier la relaxation de réseau et, à la suite, la dynamique de réseau, qui retiendra davantage notre attention, de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ à l'approche de sa transition de phase structurale zincblende→rocksalt. Le contexte expérimental pour les mesures de diffusion Raman sous pression indépendamment réalisées avec $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ par Pradhan et Narayana est également rappelé, pour être complet. La **Section V.1** est consacrée à la présentation et à la discussion des spectres Raman obtenus sous pression par Pradhan et Narayana avec l'alliage $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$, avec une attention particulière au comportement du doublet *Be-Se*. Il s'agit notamment d'acquiescer une certitude en ce qui concerne le transfert de force d'oscillateur présumé (voir ci-avant) du mode *Be-Se* basse fréquence vers le mode *Be-Se* haute fréquence, lors de la convergence du premier mode vers le second sous pression. L'étude de la transition de phase sous pression de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ est reportée dans la **Section V.3**. Une fois la transition de phase structurale identifiée par diffraction X sous pression, l'étude Raman est mise en œuvre pour renseigner sur le comportement du doublet vibrationnel *Zn-S* sous pression à l'approche de la transition de phase. Ce comportement vibrationnel est discuté sur la base d'une étude *ab initio* sous pression réalisée avec le motif d'impureté prototype d'impureté *S-trio* plongé dans *ZnSe*. L'étude *ab initio* en question couvre à la fois la relaxation de réseau (distribution de longueur de liaison *Zn-S*) et la dynamique de réseau (doublet *Zn-S* de centre de zone) du motif *S-trio*. Une conclusion est apportée en **Section V.4**.

V.1 Méthodes expérimentales et calculs *ab initio*

L'étude expérimentale sous pression reportée dans ce chapitre porte sur trois systèmes, l'alliage $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ et deux alliages *ZnSeS* de compositions voisines, i.e. $ZnSe_{0.70}S_{0.30}$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. Les alliages en question ont été élaborés originellement sous forme de monocristaux massifs en utilisant la méthode Bridgman, comme indiqué au **Chapitre III**. À partir des lingots massifs originaux, deux types distincts d'échantillons ont été extraits, i.e. sous forme de poudre ($ZnSe_{0.70}S_{0.30}$) ou sous forme de petits éclats monocristallins de $\sim 25 \mu m$

d'épaisseur ($Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$) selon la technique expérimentale utilisée, i.e. la diffraction de rayons X sous pression ou la diffusion Raman sous pression, respectivement.

Dans les deux cas, la haute pression est appliquée au moyen de la même cellule à enclumes diamants à membrane (fournie par A. Polian), en utilisant soit le néon (diffraction de rayons X) soit un mélange méthanol/éthanol/eau distillée (16 :3 :1, diffusion Raman) comme milieu transmetteur de pression. Dans le cas du mélange méthanol/éthanol/eau distillée la pression reste hydrostatique jusqu'à ~11 GPa, après quoi elle n'est plus considérée que quasi hydrostatique jusqu'à ~30 GPa. L'échantillon est introduit dans la cellule à enclume diamant en l'insérant, sous forme de poudre (diffraction de rayons X) ou de fragment monocristallin (diffusion Raman), à l'intérieur d'un trou d ~100-150 μm de diamètre pratiqué par électroérosion dans un joint rhénium pré-indenté. La pression est mesurée *in situ* avec une précision de l'ordre de 0.2 GPa (variable avec la pression mesurée, la précision étant meilleure aux basses pressions) en observant le déplacement de la raie de fluorescence R1 de grains de rubis placés à côté de l'échantillon à l'intérieur de la cellule à enclumes diamants.

Les mesures de diffraction de rayons X ont été réalisées sur la ligne CRISTAL du Synchrotron SOLEIL (Gif sur Yvette, France) à pression croissante entre la pression ambiante et la pression maximale de ~24 GPa. Le faisceau de rayons X incident, correspondant à la longueur d'onde de 0.485 Å, est focalisé de façon à former un point d'impact sur l'échantillon de l'ordre de 40 μm de diamètre. Les figures de diffraction de rayons X ont été enregistrés sur un détecteur plan en faisant pivoter la cellule à enclumes diamant de $\pm 10^\circ$ dans le plan horizontal de façon à former des portions d'anneaux concentriques bien exploitables sur le détecteur, en maintenant la distance détecteur-échantillon fixe à ~33 cm. La durée d'acquisition par figure de diffraction est d'une dizaine de minutes. Le traitement des figures de diffraction x sous pression en vue de déterminer les structures cristallines de l'alliage $ZnSe_{0.70}S_{0.30}$ dans la gamme de pression étudiée, i.e. entre la pression ambiante et ~22 GPa, est réalisé à l'aide du logiciel (FIT2D).

Deux types de spectres Raman sous pression ont été enregistrés selon l'amplitude Δ du doublet de percolation que l'on veut étudier.

Dans le cas de l'échantillon $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$, le doublet de percolation de la liaison courte Be-Se est bien résolu ($\Delta_{Be-Se} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$) si bien que son comportement sous pression est accessible dans la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion (expériences réalisées par **Pradhan** et **Narayana** à Bangalore, Inde) en utilisant la raie 532.0 nm.

Dans le cas de l'échantillon $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, le doublet de la liaison courte Zn-S est d'ores et déjà difficile à observer à pression ambiante avec un échantillon libre, du fait de la faible efficacité du processus de diffusion Raman par la liaison Zn-S (qui plus est fortement dépendante de la qualité cristalline de l'échantillon : cf. la discussion du **Chapitre IV** portant sur la comparaison des signaux Raman Zn-S en provenance des couches épitaxiées et des lingots monocristallins), du fort amortissement des deux modes Zn-S et de leur faible écartement ($\Delta_{Zn-S} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$). L'amortissement des modes se voit encore aggravé sous pression, si bien que le doublet Zn-S n'est plus observable en pratique en utilisant la géométrie classique de rétrodiffusion. Pour pallier cet inconvénient, nous avons adopté une géométrie originale de diffusion en avant pour l'enregistrement des spectres Raman sous pression de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$. En passant du régime- q_∞ au régime phonon-polariton, l'écartement des deux modes Zn-S se voit considérablement amplifié, passant de ~10 cm^{-1} à

$\sim 40 \text{ cm}^{-1}$, sans pour autant que l'amplitude des modes soit sacrifié sous réserve que l'on se place en condition d'incidence quasi normale ($\theta \sim 0^\circ$) et que l'on enregistre les spectres avec la raie laser 633.0 nm. En effet, dans ce cas le régime de renforcement LO est atteint pour le mode PP_{Zn-S}^- qui émerge avec au moins autant d'intensité que le mode $TO_{Zn-S}^{S,(S,Se)}$ dont il procède dans le régime- q_∞ . Les mesures de diffusion Raman sous pression avec l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ ont été réalisées à Metz, en collaboration avec A. Polian, à pression croissante entre la pression ambiante et la pression maximale de 11 GPa très voisine de la pression de transition de phase de l'alliage (voir plus loin), à partir de laquelle le signal Raman de la liaison Zn-S n'est plus observable.

Les comportements des doublets vibrationnels sous pression des liaisons courtes Be-Se et Zn-S des alliages $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ et $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ sont discutés sur la base de calculs *ab initio* réalisés à partir des motifs d'impuretés prototypes donnant lieu aux doublets de percolations Be-Se et Zn-S, à savoir une paire d'impuretés Be proches voisins dans ZnSe (Be-apariés) et un trois impuretés S proches voisins alignées dans ZnSe (S-trio), respectivement. Le calcul *ab initio* réalisé avec le code SIESTA porte sur la densité d'états à un phonon projetée en Γ , assimilable au spectre de rétrodiffusion Raman TO, en première approximation.

V.2 $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$: Etude Raman sous pression en géométrie de rétrodiffusion

Une série de spectres Raman représentatifs obtenus en rétrodiffusion avec l'alliage $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ dans la gamme spectrale Be-Se à pression croissante entre la pression ambiante et la pression maximale de 24 GPa est reportée en **Figure-5-1.a**. Rappelons que la pression correspondant à la transition zincblende $\rightarrow$ rocksalt est attendue autour de 35 GPa pour $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ (cf. **Section I**). Le spectre Raman complet du même échantillon couvrant les gammes spectrales des deux liaisons Zn-Se et Be-Se, obtenu en rétrodiffusion à pression ambiante, est montré en **Figure-5-1.b**, pour référence. A côté des trois modes [TO_{Zn-Se} , TO_{Be-Se}^{Be} , TO_{Be-Se}^{Zn}] sont également clairement visibles les modes LO_{Zn-Se} et LO_{Be-Se}^+ , ainsi qu'une bande acoustique à deux phonons, théoriquement interdite, donnant lieu à une interférence Fano avec le mode TO_{Zn-Se} (marquée par un astérisque). Le mode LO_{Be-Se}^- , minoritaire, du doublet LO associé au doublet TO de la liaison Be-Se est, quant à lui, masqué par le doublet TO en question.

Dans ce qui suit l'attention est focalisée sur la gamme spectrale Be-Se, libre de tout parasite. L'évolution des fréquences des trois modes visibles TO_{Be-Se}^{Be} , TO_{Be-Se}^{Zn} et LO_{Be-Se}^+ en fonction de la pression appliquée est reportée dans la **Figure-5-2**. Les tendances observées à pression croissante dans la gamme spectrale Be-Se sont énumérées ci-après.

En premier lieu, avec l'augmentation de pression, les modes LO s'affaiblissent, un effet bien connu lié à la métallisation progressive de l'alliage annonçant la transition de phase zincblende $\rightarrow$ rocksalt. Cela vaut également pour les modes TO, en principe, mais de façon moins marquée. En effet, en rétrodiffusion, les modes TO correspondent à des vibrations atomiques parallèles à la surface de l'échantillon. De ce fait ils sont susceptibles d'être moins affectés par la diminution de la pénétration du laser dans l'échantillon résultant de la métallisation progressive de l'échantillon sous pression, que les vibrations atomiques perpendiculaires à la surface, comme les modes LO (C. Narayana, communication privée).

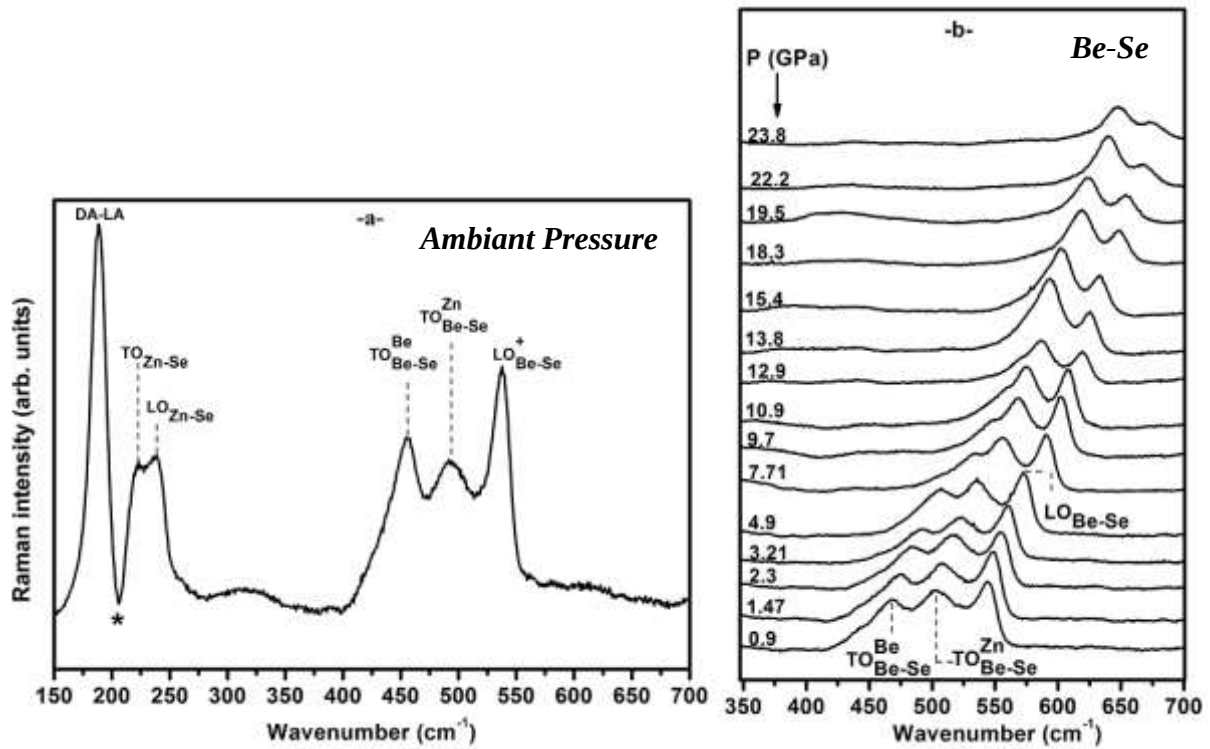


Figure-5-1 : Spectres Raman obtenus sous pression croissante en rétrodiffusion avec l'alliage $\text{Zn}_{0.45}\text{Be}_{0.55}\text{Se}$ par Pradhan et Narayana (Bangalore, Inde). Le spectre de référence à pression ambiante couvrant les deux gammes spectrales Zn-Se et Be-Se est reporté en partie (a). L'astérisque marque un antirésonance Fano. L'évolution sous pression de la réponse spectrale Be-Se est reportée en partie (b). Le mode $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ est repéré jusqu'à disparition.

En ce qui concerne l'aspect fréquence, la tendance générale est que les trois modes $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$, $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$ et $\text{LO}_{\text{Be-Se}}^+$ glissent progressivement vers les hautes fréquences du fait du renforcement des constantes de forces des liaisons chimiques lié à l'accroissement de compacité sous pression. A cette tendance générale s'ajoute une tendance secondaire, remarquable, déjà observée avec $\text{Zn}_{0.76}\text{Be}_{0.24}\text{Se}$ (Pradhan, et al. 2010) correspondant à une convergence progressive du mode $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ vers le mode $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$, processus achevé aux alentours de 15 GPa. Cette convergence particulière du mode $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ sous pression va avec un affaiblissement progressif de ce mode, celui-ci n'étant plus observable en tant que pic distinct lorsque la convergence en fréquence est achevée. Dans le cas de l'alliage $\text{Zn}_{0.76}\text{Be}_{0.24}\text{Se}$, l'affaiblissement du mode $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}}$ n'était pas flagrant et aurait aussi bien pu correspondre à un sur-amortissement du mode sous pression. L'ambiguïté est levée avec $\text{Zn}_{0.45}\text{Be}_{0.55}\text{Se}$, il s'agit bien d'un affaiblissement progressif à amortissement stable. L'hypothèse avancée lors de l'étude de l'alliage $\text{Zn}_{0.76}\text{Be}_{0.24}\text{Se}$ était que l'affaiblissement en question n'était pas dû à une perte sèche de force d'oscillateur, mais correspondait à un transfert progressif de la force d'oscillateur dans le sens $\text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Be}} \rightarrow \text{TO}_{\text{Be-Se}}^{\text{Zn}}$. Cependant cette hypothèse n'avait pas pu être vérifiée sur une base quantitative.

Une observation attentive des spectres de diffusion Raman indique que le doublet Be-Se reste stable, pour ce qui concerne à la fois l'écartement en fréquence des deux sous-modes et leurs intensités Raman propres, lors de la phase initiale de montée en pression de l'ambiante à ~ 5 GPa. Simplement la simple mise en pression de la cellule à enclume diamant entre la

pression ambiante et ~ 1 GPa conduit à un affinement du mode TO_{Be-Se}^{Zn} , qui se trouve mieux résolu. Au-delà de 5 GPa le mode TO_{Be-Se}^{Be} entame son processus de convergence sur TO_{Be-Se}^{Zn} et en même temps le rapport d'intensité entre les deux sous-modes commence à changer, à l'avantage de TO_{Be-Se}^{Zn} . Cela conduit à réaliser que les deux aspects sont couplés.

A priori, il existe un marqueur naturel pour tester l'hypothèse du transfert présumé de force d'oscillateur $TO_{Be-Se}^{Be} \rightarrow TO_{Be-Se}^{Zn}$, i.e. l'intensité Raman du second mode. En effet, le transfert étant à l'avantage de TO_{Be-Se}^{Zn} , on peut s'attendre à ce que ce mode se renforce progressivement sous pression au détriment du premier. Cependant, il n'existe aucun pic Raman dont l'intensité demeure stable sous pression, ni dans la gamme spectrale Zn-Se ni dans la gamme spectrale Be-Se, qui puisse servir de référent pour constater le renforcement présumé de TO_{Be-Se}^{Zn} sous pression de manière indiscutable. La bande acoustique, elle-même, activée par le désordre d'alliage, ne constitue pas un invariant ; elle est fortement modifiée sous pression (non montré avec $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$, mais déjà constaté avec $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$).

Pour infirmer/confirmer l'hypothèse avancée avec $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ d'un transfert de force d'oscillateur $TO_{Be-Se}^{Be} \rightarrow TO_{Be-Se}^{Zn}$, notre approche est de déplacer l'étude de l'aspect intensité-TO vers l'aspect fréquence-LO, en se basant sur l'idée que s'il y a recentrage de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Be-Se vers le mode TO_{Be-Se}^{Zn} , cela doit non seulement affecter directement l'intensité Raman de ce mode, comme discuté plus haut, mais aussi avoir un impact sur l'amplitude en fréquence de la bande optique TO-LO, qui doit aller en s'élargissant sous pression (si la force d'oscillateur disponible pour la liaison Be-Se reste constante sous pression – cf. discussion ci-après). L'alliage $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ est intéressant de ce point de vue car, du fait de la forte incorporation de Be – la plus élevée possible par la technique de croissance utilisée, la bande optique TO-LO liée à la liaison Be-Se est large et bien résolue.

Cependant il faut tenir compte du fait que la charge effective de la liaison chimique $(Ze)^*$, qui gouverne l'écart en fréquence entre les modes TO et LO d'un composé zincblende pur – cf. l'équation (1.23), et reflète directement l'ionicté de la liaison chimique, décroît sous pression. Cela indique un accroissement du caractère covalent sous pression, associé à un renforcement de la liaison chimique. Il s'ensuit que la force d'oscillateur associée à composé zincblende particulier, donnée par l'équation (1.22), est-elle-même dépendante de la pression, à travers les deux termes $(\omega_L^2 - \omega_T^2)/\omega_T^2$ et ϵ_∞ . Une approche quantitative de l'évolution du doublet Be-Se (TO-LO) de l'alliage $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ sous pression requiert au préalable la détermination de la variation de la force d'oscillateur du composé pur BeSe sous pression.

Un obstacle à cette détermination est que le composé pur monocristallin n'existe pas sous la forme de lingot massif, la forme idéale en vue d'une étude Raman des fréquences TO et LO sous pression. A notre connaissance, le monocristal BeSe a seulement pu être élaboré sous la forme d'une couche mince ($\sim 1 \mu m$) par épitaxie [par E. Tournié *et al.* du Centre de Recherche sur l'Hétéropétaxie et Applications, Nice Sophia Antipolis, France – cf. e.g. (Pagès, *et al.* 2000)], qui ne se prête pas à une étude Raman sous pression du fait de la présence du substrat. Pour contourner cet obstacle, nous procédons par analogie et considérons, en première approximation, que (i) la réduction de la force d'oscillateur du matériau parent BeSe sous pression est identique à celle du composé pur GaSb, de même ionicté (cf. **Tableau-1-2**), i.e. 0.621, selon l'échelle de Phillips (Phillips, 1973). Sous pression (P) les fréquences TO

(ω_{TO}^{GaSb}) et LO (ω_{LO}^{GaSb}) de *GaSb*, mesurées par **Aoki, et al. (1984)** [cf. Fig.2] varient de façons quasi identiques, i.e. selon $\omega_{TO}^{GaSb} = 222.63 + 4.67 \times P$ et $\omega_{LO}^{GaSb} = 232.63 + 4.56 \times P$, respectivement, pour P (exprimée en GPa) variable entre la pression ambiante et 8 GPa. Pour achever la détermination de la réduction de la force d'oscillateur de *GaSb* sous pression, il ne reste plus qu'à déterminer la variation de ε_∞ sous pression pour *GaSb*. A notre connaissance, il n'y a pas de mesure expérimentale relative à cette variation. En conséquence, nous utilisons, en première approximation, la relation $\frac{d \ln(\varepsilon_\infty)}{d \ln(a)} \cong 3$ mise en avant par **Aoki, et al. (1984)**, pour *GaSb*. La variation du paramètre de réseau a avec P est donnée de façon explicite par les auteurs cités pour *GaSb*, et nous prenons 13.7 pour la valeur de ε_∞ à pression ambiante selon l'estimation réalisée par **Cardona (1961)**. La prise en compte de ces éléments permet d'estimer une chute de la force d'oscillateur du composé pur *GaSb*, supposée linéaire en première approximation, de ~5% par pas de 10 GPa. Nous envisageons une chute similaire pour la force d'oscillateur du composé *BeSe* pur, par analogie, extrapolée jusqu'à 24 GPa, notre pression limite.

Une autre approche (ii) consiste à calculer la réduction de la force d'oscillateur de *BeSe* sous pression en réduisant l'analogie avec *GaSb* à la seule fermeture en pourcentage de la bande TO – LO sous pression, et en utilisant l'accroissement de ε_∞ sous pression pour *BeSe* estimé par **(Khenata, Bouhemadou, Hichour, et al. 2006)** -cf. Fig.5 . Il s'ensuit une diminution de la force d'oscillateur *BeSe* sous pression de 9% par pas de 10 GPa.

En passant à l'alliage, la force d'oscillateur associée à une liaison chimique se voit abaissée en proportion de la fraction de la liaison chimique dans l'alliage (cf. **Chapitre I**). Enfin, dans le cas d'un doublet de percolation dans un alliage, la force d'oscillateur disponible pour la liaison chimique correspondante est partagée entre les deux modes du doublet à hauteur des fractions d'environnements de percolation 1D correspondants. Pour ce qui est du doublet de percolation *Be-Se* dans l'alliage $Zn_{1-x}Be_xSe$, le partage de force d'oscillateur entre les modes basse et haute fréquence s'effectue en proportion de x et $(1-x)$, respectivement, comme indiqué au **Chapitre I**. Sur cette base nous calculons la fréquence du mode LO_{Be-Se}^+ sur la base des fréquences observables expérimentalement pour les deux modes TO de *Be-Se* en envisageant deux cas possibles lors de la convergence $TO_{Be-Se}^{Be} \rightarrow TO_{Be-Se}^{Zn}$ entre la pression ambiante et la pression critique $P_c=15$ GPa, correspondant à la dégénérescence des deux modes :

- Cas 1 : La force d'oscillateur liée au mode TO_{Be-Se}^{Be} décroît linéairement en fonction de la pression P jusqu'à s'annuler à la pression critique, étant progressivement transférée au mode TO_{Be-Se}^{Zn} . De cette manière toute la force d'oscillateur disponible pour la liaison *Be-Se* est préservée lorsque P varie. Le partage de la force d'oscillateur *Be-Se* disponible entre les deux oscillateurs *Be-Se* en fonction de P prend la forme suivante :

$$S_{Be-Se}^{Be}(P) = x^2 \cdot \left(1 - \frac{P}{P_c}\right) \cdot S_0(P)$$

$$S_{Be-Se}^{Zn}(P) = \left[x \cdot (1 - x) + x^2 \cdot \frac{P}{P_c} \right] \cdot S_0(P)$$

où $S_0(P)$ désigne la force d'oscillateurs disponible pour la liaison Be-Se à la pression P , avec une signification évidente pour les indices et exposants.

- Cas 2 : La force d'oscillateur liée au mode TO_{Be-Se}^{Be} décroît linéairement en fonction de la pression P jusqu'à s'annuler à la pression critique, sans être transférée au mode TO_{Be-Se}^{Zn} . Dans ce cas, la force d'oscillateur disponible pour la liaison Be-Se diminue lorsque P augmente jusqu'à atteindre sa valeur minimale à P_c . Le partage des forces d'oscillateur entre les deux oscillateurs s'exprime comme ci-dessus à ceci près que le second terme du terme entre crochets est omis.

Nous reportons dans la **Figure-5-2** les variations de fréquence du mode LO_{Be-Se}^+ en fonction de la pression P calculées dans l'approximation (ii) pour les deux cas 1 et 2. A noter que la fréquence théorique du mode LO_{Be-Se}^+ est légèrement plus basse que la valeur expérimentale. Cela a été attribué à une structure fine discrète des modes TO_{Be-Se}^{Be} et TO_{Be-Se}^{Zn} , un effet du désordre d'alliage qui a été discuté en détails ailleurs (Pagès, et al. 2004). L'hypothèse 1 aboutit à une surestimation irréaliste de la fréquence LO_{Be-Se}^+ par rapport à l'expérience dès les pressions faibles. Seule l'hypothèse 2, qui préserve l'écart naturel entre valeurs théorique et expérimentale discuté à pression ambiante, est conforme à l'observation. La tendance est la même dans l'approximation (i). Au vu de cela, nous déduisons que, contrairement à l'hypothèse avancée lors de l'étude Raman sous pression de l'alliage $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$, il y a une perte sèche progressive de la force d'oscillateur associée au mode TO_{Be-Se}^{Be} lorsque celui-ci converge sur le mode TO_{Be-Se}^{Zn} jusqu'à s'annuler à la pression de convergence $P_c=15$ GPa. C'est sur cette base que nous examinons ci-après le comportement Raman sous pression du doublet Zn-S de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$.

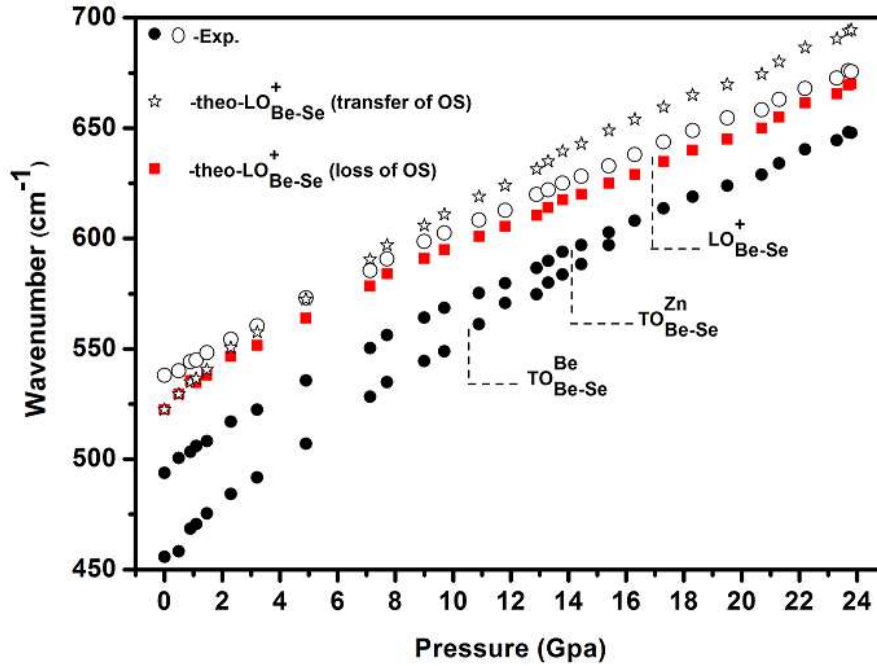


Figure-5-2 : Evolution sous pression croissante des fréquences Raman expérimentales des modes TO (cercles pleins) et LO (cercles évidés) dans la gamme spectrale Be-Se. Les fréquences théoriques attendues pour le mode LO_{Be-Se}^+ dans le cas d'un transfert progressif de la force d'oscillateur(os) associée au mode TO_{Be-Se}^{Be} sous pression (étoiles) et dans le cas d'une perte sèche de la force d'oscillateur (carrés pleins), jusqu'à annulation à la pression de convergence du mode TO_{Be-Se}^{Be} sur le mode TO_{Be-Se}^{Zn} dans les deux cas, sont indiquées, pour comparaison.

V.3 $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$: Etude structurale et vibrationnelle sous pression

Les figures de diffraction X obtenues à pression croissante jusqu'à ~22 GPa avec l'alliage $\text{ZnSe}_{0.70}\text{S}_{0.30}$ préparé sous forme de poudre fine sont reportées dans la **Figure-5-3**. La variation correspondante du paramètre de réseau a en fonction de la pression P est montrée dans la **Figure-5-4**.

Une transition de phase structurale zincblende (basse pression) → rocksalt (haute pression), clairement du premier ordre (il ne semble pas y avoir coexistence des phases), est identifiée à ~14 GPa. Comme idéalement prévu, la pression de transition zincblende→rocksalt de l'alliage est identique à la pression de transition commune zincblende→rocksalt à chacun des composés parents ZnSe et ZnS . Les familles de plans caractéristiques de chaque pic de diffraction sont indiquées pour chaque phase. Les pics marqués par un astérisque et un cercle correspondant à des diffractions parasites issues du néon, le milieu transmetteur de pression, et du joint rhénium, respectivement.

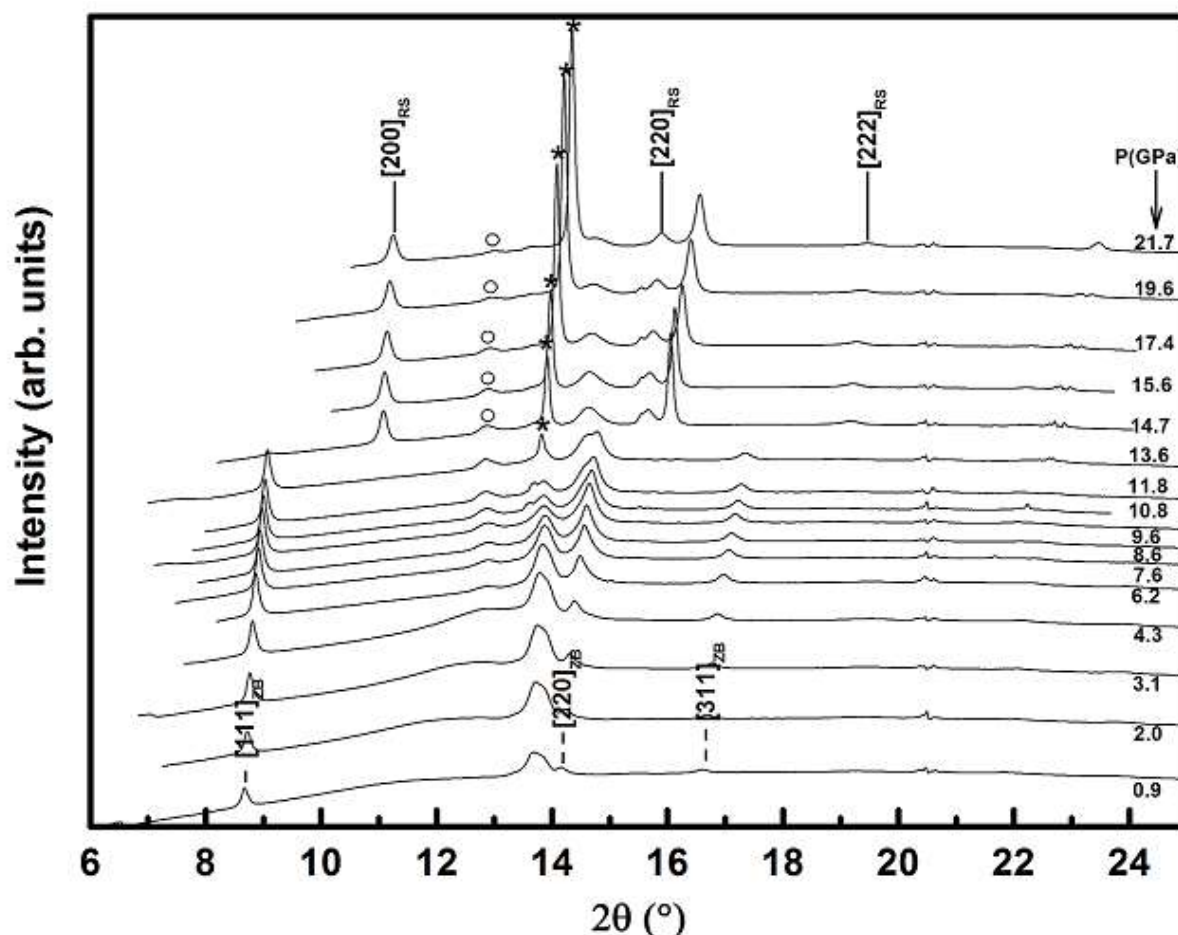


Figure-5-3 : Evolution sous pression croissante de la figure de diffraction de l'alliage $\text{ZnSe}_{0.70}\text{S}_{0.30}$. Les familles de plan donnant lieu à diffraction sont indiquées avec un indice (ZB pour zincblende et RS pour rocksalt) indiquant la phase cristalline correspondante. Les cercles et l'astérisque indiquent des diffractions parasites par le joint au rhénium et le néon (milieu transmetteur de pression).

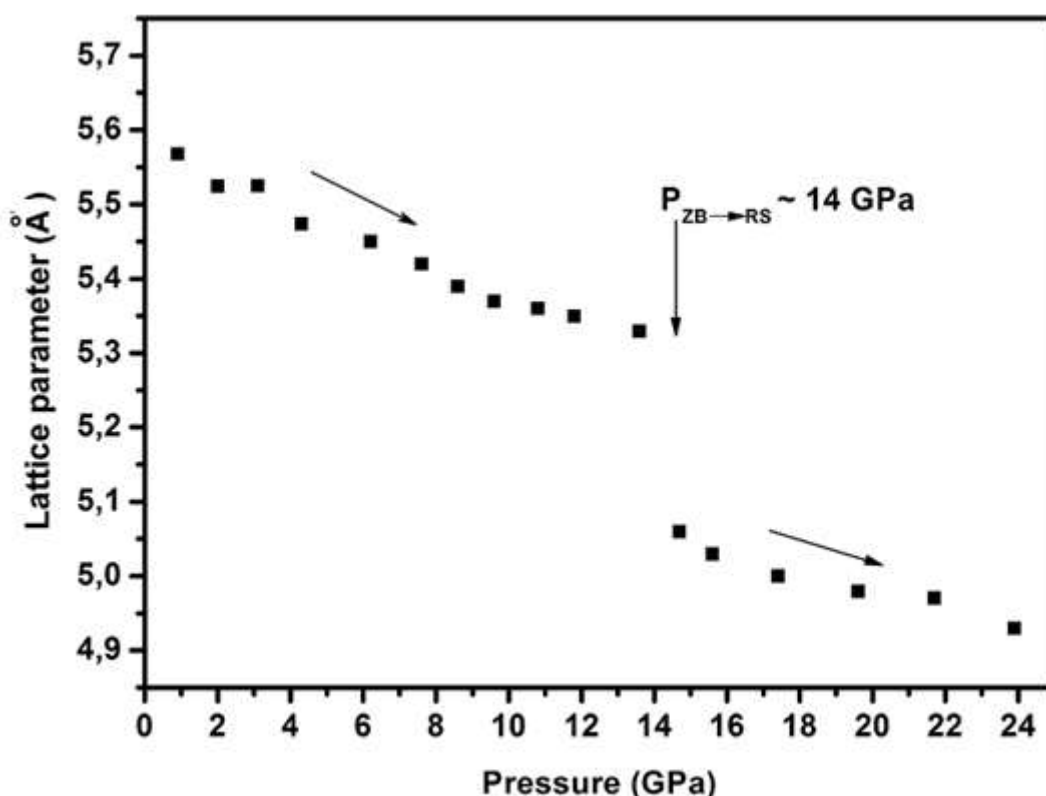


Figure-5-4 : Evolution sous pression croissante du paramètre de réseau de l'alliage $\text{ZnSe}_{0.70}\text{S}_{0.30}$. Le saut brusque aux alentours de 14 GPa indique un changement de phase (zincblende $\rightarrow$ rocksalt, cf. texte) du premier ordre.

Les spectres Raman obtenus à pression croissante avec l'éclat monocristallin $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ dans la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion (tracés épais) sont reportés dans la **Figure-5-5**. Les spectres sont caractérisés par l'émergence conjointes des modes TO et LO dans les deux gammes spectrales des liaisons Zn-Se ($\sim 225 \text{ cm}^{-1}$) et Zn-S ($\sim 325 \text{ cm}^{-1}$). Dans le spectre de référence à pression ambiante, où tous les modes sont est mieux définis, il faut noter que, côté Zn-S , seul le mode $\text{LO}_{\text{Zn-S}}^+$ est bien défini ($\sim 322 \text{ cm}^{-1}$); le doublet $\text{TO}_{\text{Zn-S}}$, quant à lui, n'est pas résolu. Il se trouve remplacé par une bande large et sur-amortie (centrée à $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) qui intègre les deux sous-modes TO (identifiés à 285 et 303 cm^{-1} avec le lingot massif – cf. **Chapitre IV**), et probablement également le mode $\text{LO}_{\text{Zn-S}}^-$ minoritaire. En revanche, côté Zn-Se , les modes TO ($\sim 210 \text{ cm}^{-1}$) et LO ($\sim 240 \text{ cm}^{-1}$) forment des pics étroits et relativement intenses, à l'avantage du mode $\text{TO}_{\text{Zn-Se}}$. La tendance générale sous pression est que les modes TO et LO des deux liaisons glissent vers les hautes fréquences tout en s'amenuisant progressivement. En particulier le signal Zn-S devient indiscernable aux alentours de $\sim 10 \text{ GPa}$, ce qui fixe la limite de l'étude. Le fait que le doublet Zn-S n'est pas observable dès la pression ambiante est problématique, et supprime l'intérêt de l'étude vis-à-vis de l'objectif annoncé d'étudier le comportement du doublet Zn-S sous pression.

La difficulté est tournée en réalisant une expérience de diffusion Raman en avant sous pression à incidence quasi normale ($\theta \sim 0^\circ$). L'étude Raman sous pression est ainsi avantageusement déplacée du régime- q_∞ , où le doublet de percolation Zn-S n'est pas discernable (cf. ci-dessus), au régime phonon-polariton profond. Il y a un double avantage à se placer en incidence normale, autant que possible.

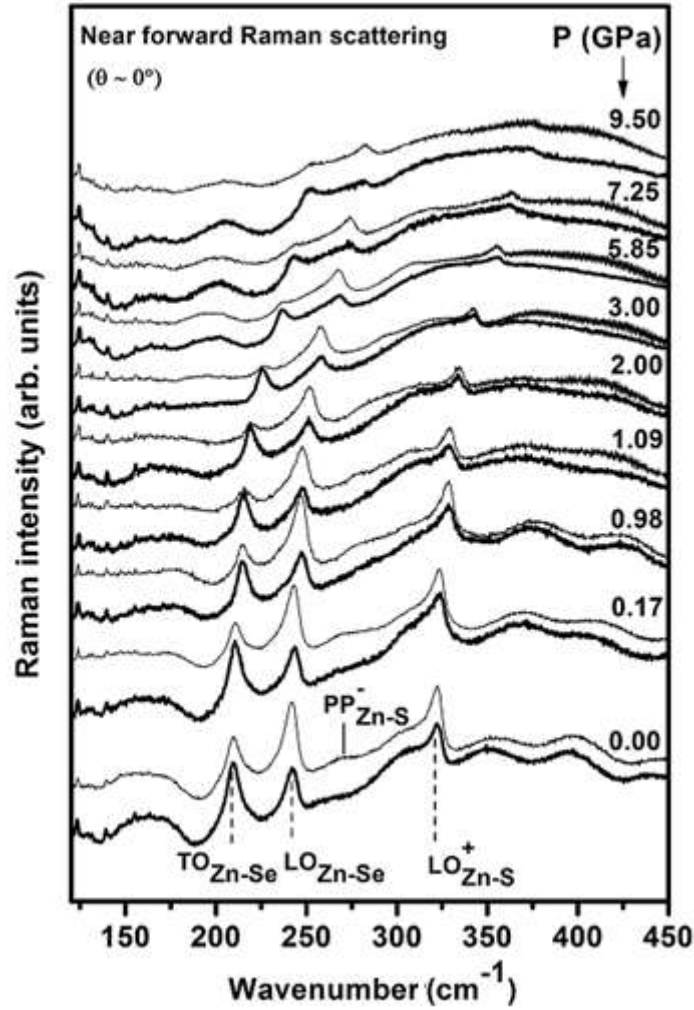


Figure-5-5 : Evolution sous pression croissante des spectres Raman successivement enregistrés au même point de l'échantillon $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$ en rétrodiffusion (traits épais) et par diffusion en avant à incidence quasi normale ($\theta \sim 0^\circ$, traits fins), jusqu'à disparition du signal Zn-S (en avant).

D'une part le doublet Zn-S est bien résolu, avec un écart en fréquence maximum ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$) entre les modes $PP_{\text{Zn-S}}^-$ (basse fréquence) et $PP_{\text{Zn-S}}^+$ (haute fréquence, piégé à l'intérieur de la bande étroite $TO_{\text{Zn-S}}^{S,(S,Se)} - TO_{\text{Zn-S}}^{Se}$ du régime- q_∞) pour la longueur d'onde utilisée (633.0 nm). D'autre part, le mode $PP_{\text{Zn-S}}^-$ est visible fort et distinct en incidence normale avec la raie laser 633.0 nm, car le régime de renforcement LO du phonon-polariton est engagé (cf. **Chapitre IV**). De fait, le mode $PP_{\text{Zn-S}}^-$ est clairement visible dans le spectre Raman en avant à pression ambiante, localisé à $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$. La fréquence du mode est révélatrice de l'incidence quasi normale ($\theta \sim 0^\circ$, cf. **Chapitre IV**). Le mode $PP_{\text{Zn-S}}^-$ et le mode $LO_{\text{Zn-S}}^+$ se décalent progressivement vers les hautes fréquences à pression croissante, et restent clairement observables jusqu'à la pression limite de $\sim 7 \text{ GPa}$. Incidemment un indicateur indépendant du régime phonon-polariton profond dans la région spectrale Zn-Se est que, rapporté au mode $LO_{\text{Zn-Se}}$, tenu pour invariant quelle que soit la géométrie de diffusion (cf. **Chapitre I**), le signal correspondant au mode transverse optique de Zn-Se est divisé par deux dans le spectre de diffusion Raman en avant (cf. discussion relative au doublet Zn-Se dans le **Chapitre IV**). La question qui se pose est de savoir si le doublet de percolation $TO_{\text{Zn-S}}^{S,(S,Se)} - TO_{\text{Zn-S}}^{Se}$ du

régime- q_∞ , indirectement accessible via son image PP_{Zn-S}^- dans le régime phonon-polariton à incidence normale ($\theta \sim 0^\circ$), se comporte comme le doublet de percolation *Be-Se* du régime- q_∞ de l'alliage $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ (cf. **Section V.2**), ou non, pour ce qui concerne à la fois l'aspect fréquence (convergence du mode basse fréquence sur le mode haute fréquence) et l'aspect intensité (disparition de la force d'oscillateur du mode basse fréquence lors du processus de convergence) ? La question est abordée en réalisant une simulation de la forme de raie Raman du mode phonon-polariton PP_{Zn-S}^- aux pressions extrêmes, i.e. à pression ambiante et à 7.25 GPa, en envisageant plusieurs scénarios. Les simulations en question sont réalisées à l'incidence normale ($\theta \sim 0^\circ$), obtenue expérimentalement à pression ambiante, l'incidence restant fixe sous pression.

Il faut tenir compte de la variation de la force d'oscillateur du matériau pur *ZnS* sous pression (P), celle-ci étant gouvernée par l'écart en fréquence TO-LO et par ϵ_∞ . Selon (**Khenata, Bouhemadou, Shanoun, et al. 2006**), pour *ZnS*, ϵ_∞ demeure invariant sous pression, identique donc à la valeur retenue à pression ambiante au **Chapitre IV**. Les variations en pression des fréquences des modes TO et LO de *ZnS* ont été mesurées à 16 K par **Serrano, et al. (2004)**, la basse température étant requise pour purifier le signal TO nominal de centre de zone de toute interférence parasite avec les modes acoustiques de bord de zone. Les auteurs cités ont vérifié que la pente de la loi de dépendance en pression de la fréquence LO, quasi linéaire, est sensiblement la même à 16 K et 300 K, et, en première approximation nous supposons qu'il en est de même pour la fréquence du mode TO. Cela revient à considérer les lois de variation suivantes pour les fréquences des modes TO et LO de *ZnS*, i.e. $\omega_{TO}^{ZnS} = 277.0 + 4.38 \times P$ et $\omega_{LO}^{ZnS} = 338.7 + 4.06 \times P$, respectivement, pour P (exprimée en GPa) variable entre la pression ambiante et 15 GPa. Au vu de ces lois de variation il apparaît que la force d'oscillateur de *ZnS* est diminuée à hauteur de $\sim 27\%$ par rapport à la valeur de référence à pression ambiante. En outre, rappelons qu'il faut tenir compte du fait que, dans un alliage *ZnSeS* à faible incorporation en S, tel que $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, tout se passe comme si la force d'oscillateur du composé *ZnS* pur était renormalisée à la baisse par rapport à la valeur nominale, à hauteur de $\sim 14\%$ (cf. **Chapitre IV**). C'est sur cette force d'oscillateur renormalisée que s'applique le facteur de réduction de $\sim 27\%$ sus-cité. Cela étant, à une pression donnée, la force d'oscillateur disponible pour la liaison *Zn-S*, proportionnelle à la fraction de liaison *Zn-S* (cf. **Chapitre IV**), se voit partagée entre les deux sous-modes *Zn-S* sur la base d'une sensibilité de la vibration *Zn-S* à son environnement 1D de type S ou Se à l'échelle des seconds voisins, selon la loi de répartition établie au **Chapitre IV**.

Les seuls paramètres ajustables en fonction de P sont les fréquences des modes $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ et TO_{Zn-S}^{Se} . A pression ambiante, les fréquences de ces deux modes sont connues pour l'alliage considéré, i.e. 285 et 303 cm^{-1} , respectivement. Elles ont été déterminées au chapitre précédent. Les simulations réalisées sur cette base pour le mode phonon-polariton PP_{Zn-S}^- (tracé fin) et pour le mode LO_{Zn-S}^+ (tracé pointillé hachuré, en gras) sont en bon accord avec l'expérience. La force d'oscillateur disponible pour la liaison *Zn-S* est abaissée par rapport à sa valeur nominale, comme indiqué au **Chapitre IV**.

À la pression limite de 7.25 GPa, les fréquences des modes $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ et TO_{Zn-S}^{Se} ne sont pas observables. L'attention se porte principalement sur la fréquence du second mode, haute fréquence, qui sert de référence pour tous les scénarios envisagés. Le glissement du mode

LO_{Zn-S}^+ entre la pression ambiante et 7.25 GPa, correspondant à $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$, constitue une première indication du glissement attendu pour le mode TO_{Zn-S}^{Se} . Cette estimation se trouve indépendamment confirmée par un calcul phonon *ab initio* (cf. ci-après) qui produit un décalage du mode TO associé à la liaison Zn-S de $49.5 \pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$, que la liaison Zn-S soit minoritaire (S dilué dans une supercellule ZnSe) ou dominante (supercellule ZnS avec Se dilué, non montré) lorsque P varie de la pression ambiante à 10 GPa. Entre la pression ambiante et 7.25 GPa, l'amplitude du glissement est rapporté, de façon linéaire, à $\sim 36 \text{ cm}^{-1}$. Retenons à ce stade que la fréquence du mode TO_{Zn-S}^{Se} de référence doit se situer autour de $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$ à 7.25 GPa. A partir de là divers scénarios sont envisagés, la position finale du mode TO_{Zn-S}^{Se} étant légèrement variable selon le scénario, ajustée de façon à ce que le mode théorique LO_{Zn-S}^+ à 7.25 GPa coïncide avec le mode correspondant observé dans le spectre expérimental (procédure dite de 'calage-LO').

- **Scénario (a)** : l'écart en fréquence $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)} - TO_{Zn-S}^{Se}$ ainsi que le partage de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-S sont indépendants de P . Les fréquences des modes $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ et TO_{Zn-S}^{Se} requises pour satisfaire à la condition de 'calage-LO' à 7.25 GPa sont 325 et 343 cm^{-1} , respectivement. Ce scénario produit un mode PP_{Zn-S}^- théorique (tracé fin) décalé basse fréquence de $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$ par rapport à l'expérience.
- **Scénario (b)** : Le partage de la force d'oscillateur disponible pour la liaison Zn-S est indépendant de P mais le mode basse fréquence $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ convergence progressivement sur le mode haute fréquence TO_{Zn-S}^{Se} lorsque P augmente. La convergence en question est supposée linéaire, et aboutir à une dégénérescence parfaite des deux modes TO de Zn-S à la pression de transition de phase de l'alliage soit à 14 GPa. Les fréquences des modes $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ et TO_{Zn-S}^{Se} requises pour satisfaire à la condition de 'calage-LO' à 7.25 GPa sont 331 et 340 cm^{-1} , respectivement. Ce scénario produit à nouveau un mode PP_{Zn-S}^- théorique (tracé pointillé) décalé basse fréquence par rapport à l'expérience. Bien que l'écart ait diminué par rapport au scénario 1, il reste important, i.e. de $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$.
- **Scénario (c)** : Le mode basse fréquence $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ convergence progressivement sur le mode haute fréquence TO_{Zn-S}^{Se} , et en même temps il perd progressivement sa force d'oscillateur (de façon linéaire avec P), jusqu'à ce que celle-ci s'annule à la pression de convergence présumée de 14 GPa (cf. scénario 2). Les fréquences des modes $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ et TO_{Zn-S}^{Se} alors requises pour satisfaire à la condition de 'calage-LO' à 7.25 GPa sont 336 et 345 cm^{-1} , respectivement. Ce scénario produit cette fois un mode PP_{Zn-S}^- théorique (tracé hachuré) à la bonne fréquence par rapport à l'expérience. Bien que l'écart ait diminué par rapport au scénario 1, il reste important, i.e. de $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$.

- **Scénario (d)** : l'écart en fréquence $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)} - TO_{Zn-S}^{Se}$ est préservé lorsque P varie, mais le mode $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ perd progressivement sa force d'oscillateur (de façon linéaire avec P), jusqu'à ce que celle-ci s'annule à la pression de transition de phase (14 GPa). Les fréquences des modes $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ et TO_{Zn-S}^{Se} alors requises pour satisfaire à la condition de 'calage-LO' à 7.25 GPa sont 328 et 346 cm^{-1} , respectivement. Ce scénario produit de nouveau un mode PP_{Zn-S}^- théorique (tracé pointillé hachuré fin) à la bonne fréquence par rapport à l'expérience.

Seuls les scénarios c et d, correspondant à une perte progressive de la force d'oscillateur portée par le mode basse fréquence $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ lorsque P augmente, produisent une fréquence théorique du mode PP_{Zn-S}^- à 7.25 GPa en accord avec l'expérience. Les scénarios a et b qui préservent la force d'oscillateur de ce mode sous pression sont invalidés. Par contre, il n'est pas possible, à ce stade de se prononcer sur la convergence du mode $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ vers le mode TO_{Zn-S}^{Se} sous pression, ou non.

Nous n'avons pas considéré de scénario correspondant à un transfert de force d'oscillateur progressif du mode $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)}$ vers le mode TO_{Zn-S}^{Se} lorsque P augmente, pour deux raisons. Premièrement, ce type de scénario a été invalidé dans le cas du système de référence $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$. Deuxièmement, pour satisfaire à la condition de 'calage-LO', il conduirait à envisager une fréquence du mode TO_{Zn-S}^{Se} à 7.25 GPa irréaliste, i.e. qui sous-estimerait de beaucoup le glissement de ce mode sous pression prédit par les calculs *ab initio*, i.e. de l'ordre de 40 cm^{-1} (cf. discussion ci-dessus).

En résumé, au terme de l'étude Raman sous pression de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, il apparaît que le comportement du doublet doublet $Zn-S$ sous pression possède au moins une caractéristique commune avec le comportement du doublet $Be-Se$ sous pression de l'alliage de référence $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$, à savoir que le mode basse fréquence du doublet perd progressivement sa force d'oscillateur à l'approche de la transition de phase zincblende→rocksalt. Cette information est devenue accessible en déplaçant l'étude Raman sous pression de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ du régime- q_∞ (expérience Raman en rétrodiffusion) vers le régime phonon-polariton (expérience de diffusion Raman en avant).

Pour régler la question ouverte de la convergence $TO_{Zn-S}^{S,(S-Se)} \rightarrow TO_{Zn-S}^{Se}$ sous pression, nous avons recours à un calcul *ab initio* direct réalisé sur une supercellule $ZnSeS$ de structure zincblende comprenant le motif d'impureté prototype donnant lieu au doublet de percolation $Zn-S$ dans $ZnSeS$, i.e. un trio d'impuretés S alignées (*trio-S*) plongé dans $ZnSe$. Les courbes de densité d'états à un phonon projetées en Γ obtenues par atome Se (matrice) et S (*motif S-trio*) à pression ambiante et à 10 GPa sont reportées dans la **Figure-5-7**, avec un paramètre d'amortissement de 4 cm^{-1} par mode.

L'effet dominant lorsque la pression augmente est un glissement d'ensemble des modes de type Se (unique) et S (multiplet) vers les hautes fréquences, reflétant un renforcement des liaisons chimiques sous pression du fait de la plus grande compacité atomique. Notre attention est surtout attirée par le multiplet vibrationnel associé au *trio-S* d'impuretés.

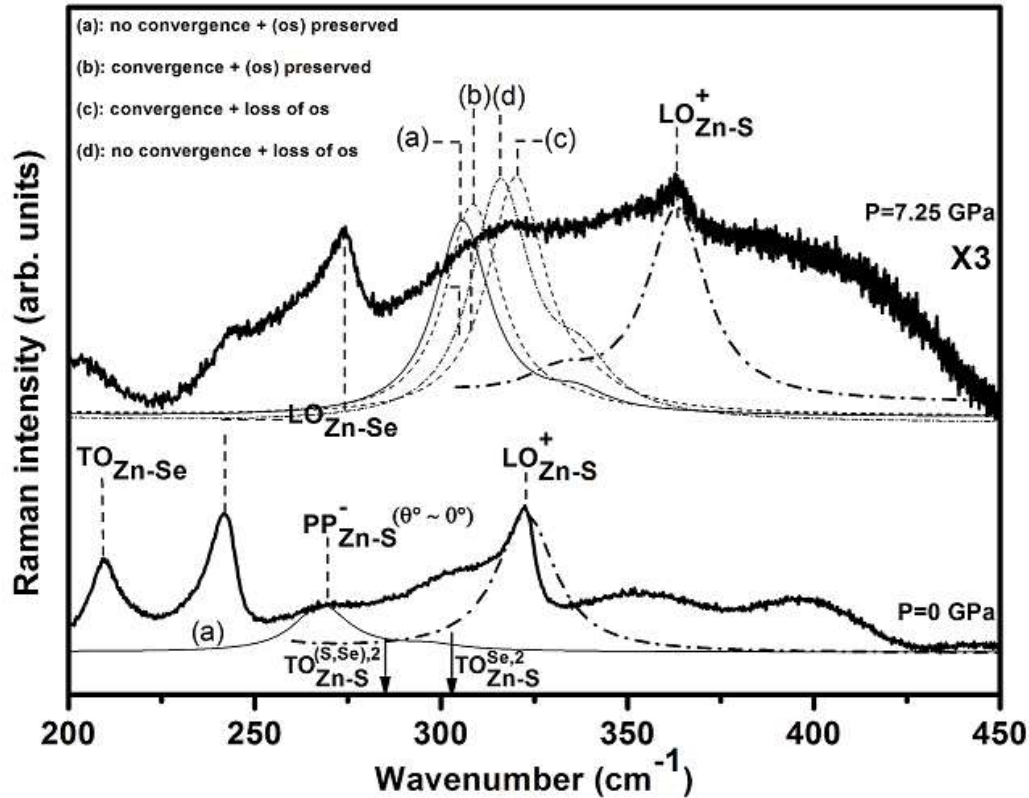


Figure-5-6 : Spectres de diffusion Raman en avant obtenus à pression ambiante (bas) et à 7.25 GPa (haut) avec l'alliage $\text{ZnSe}_{0.66}\text{S}_{0.32}$. Les formes de raies théoriques du mode $\text{LO}_{\text{Zn-S}}^+$ (trait hachuré-pointillé, en gras) et du mode phonon-polariton $\text{PP}_{\text{Zn-S}}^-$ (trait plein) à incidence quasi normale calculées à pression ambiante dans le cadre du modèle de percolation à partir des fréquences nominales du doublet Be-Se TO de l'alliage (indiquées par des flèches verticales, cf. chapitre IV) sont superposées au spectre expérimentaux correspondants, pour comparaison. La même procédure est reproduite à 7.25 GPa (haut) pour différents scénarios : (a – trait plein) non convergence du mode $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{(\text{S,Se}),2}$ sur $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se},2}$ et invariance de la force d'oscillateur(os) du mode $\text{TO}_{\text{Zn-S}}^{\text{Se},2}$; (b – trait pointillé) convergence et invariance de la force d'oscillateur; (c – trait hachuré) convergence et perte sèche progressive de la force d'oscillateur; (d – trait hachuré-pointillé) non convergence et perte sèche progressive de la force d'oscillateur.

A pression ambiante celui-ci fait la distinction entre le mode d'étirement Zn-S le long du motif S-Trio, situé à basse fréquence ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$), et différentes variantes de vibrations Zn-S correspondant à des modes de torsion par rapport au motif S-Trio, regroupées à plus haute fréquence ($\sim 315 \text{ cm}^{-1}$). La différence de fréquence entre les deux séries de modes de vibration correspond à l'écart de percolation $\Delta_{\text{Zn-S}} \sim 15 \text{ cm}^{-1}$ (cf. **Chapitre IV**). à 10 GPa il est remarquable que l'écart de percolation s'est considérablement resserré, à tel point que le doublet de percolation Zn-S n'est quasiment plus discernable pour l'amortissement phonon choisi (4 cm^{-1}), le mode d'étirement Zn-S le long du motif S-trio ayant quasiment rejoint la bande large regroupant les modes de torsion par rapport au motif S-trio. Par ailleurs, alors que les schémas de vibration des modes Zn-S en torsion par rapport au motif S-trio demeurent quasiment invariants entre la pression ambiante et 10 GPa, le mode d'étirement Zn-S le long du trio-S a évolué en nature, les vibrations Zn-S aux extrémités du motif acquérant un caractère de torsion par rapport au motif S-trio. L'acquisition d'un caractère de torsion partiel pour le mode Zn-S d'étirement peut expliquer le regroupement de l'ensemble des modes de vibration en une structure unique à caractère de torsion. Une évolution similaire doublet de

percolation Be-Se de ZnBeSe avait été constatée sous pression. [cf. Fig. 3, **Pradhan, et al. (2010)**].

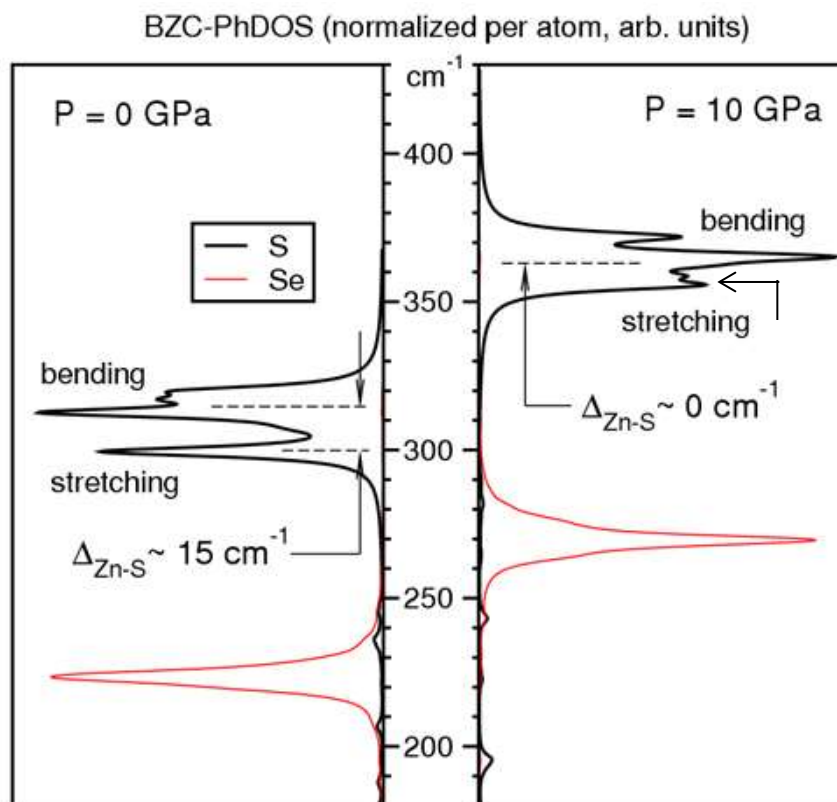


Figure-5-7 : BZC-PhDOS par atome de S pour les trois motifs d'impuretés prototypes S-isolé, S-duo et S-trio à pression ambiante et à 7.25 GPa. L'écart de percolation Δ_{Zn-S} entre le mode d'étirement le long des motifs et les modes de torsion par rapport au motif ne devient visible que pour le motif S-trio.

Il ressort de l'étude *ab initio* du motif de percolation prototype S-trio immergé dans ZnSe, relatif au doublet Zn-S de l'alliage ZnSeS, qu'il évolue en fréquence sous pression de la même façon que son pendant relatif au doublet Be-Se de l'alliage ZnBeSe, à savoir que le mode basse fréquence converge progressivement vers le mode haute fréquence à l'approche de la transition de phase, de type zincblende $\rightarrow$ rocksalt pour les deux alliages. Il faut indiquer que l'étude *ab initio*, qui porte sur la densité d'état à un phonon, ne permet pas de se prononcer sur l'intensité des modes Raman. Pour cela il faut s'appuyer sur l'étude précédente qui a concerné le comportement phonon-polariton de ZnSeS sous pression. Rappelons que cette étude a révélé que le mode Zn-S basse fréquence du doublet Zn-S de ZnSeS perd progressivement sa force d'oscillateur au fur et à mesure qu'il converge sur le mode haute fréquence, comme son pendant Be-Se du doublet Be-Se de l'alliage ZnBeSe.

Finalement, il apparaît que les doublets Zn-S de ZnSeS et Be-Se de ZnBeSe se comportent de façon identique sous pression, pour ce qui concerne à la fois l'aspect fréquence et l'aspect intensité. Cela invalide l'hypothèse initiale formulée à la suite de l'étude prospective du doublet Be-Se de l'alliage ZnBeSe sous pression, selon laquelle le comportement observé était spécifique à ZnBeSe, lié au fort contraste entre les transitions de phase des matériaux parents ZnSe (~ 14 GPa, zincblende $\rightarrow$ rocksalt) (**Mujica, et al. 2003**) et BeSe (~ 56 GPa, zincblende $\rightarrow$ NiAs) (**Luo, et al. 1995**). En effet, dans le cas de ZnSeS le contraste a disparu ;

ZnS et $ZnSe$ étant caractérisés par la même transition de phase apparaissant sensiblement à la même pression de transition. Cela indique que le comportement observé pour les doublets de percolation $Zn-S$ de $ZnSeSe$ et $Be-Se$ de $ZnBeSe$ est intrinsèque, vraisemblablement lié à l'approche de la transition de phase zincblende $\rightarrow$ rocksalt des deux alliages. Cependant, le lien n'est pas direct puisque les pressions de transition de phase zincblende $\rightarrow$ rocksalt des trois alliages qu'il nous a été donné d'examiner dans l'équipe sont très différentes, i.e. ~ 14 GPa pour $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, ~ 23 GPa pour $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ et ~ 35 GPa pour $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$, et pourtant la pression critique correspondant à la convergence exacte des doublets de percolation $Be-Se$ et $Zn-S$ est sensiblement la même pour les trois alliages, identifiée aux alentours de ~ 14 GPa. Il est remarquable que cette pression coïncide avec la pression de transition de phase zincblende $\rightarrow$ rocksalt du composé $ZnSe$ pur, matériau parent pour les trois alliages considérés, ce qui ne peut être fortuit. En cela la pression critique ~ 14 GPa reflète une instabilité intrinsèque des liaisons $Zn-Se$. Notre vision actuelle des choses est que, dans les alliages $ZnSeS$ et $ZnBeSe$, les liaisons $Zn-S$ et $Be-Se$ 'sentent', à l'échelle microscopique, l'instabilité des liaisons hôtes $Zn-Se$ à l'approche de leur transition de phase 'naturelle' zincblende $\rightarrow$ rocksalt à ~ 14 GPa, telle que l'on peut l'identifier à l'échelle macroscopique avec le composé pur $ZnSe$, et réagissent par le processus de convergence de leurs doublets respectifs aboutissant à la fusion des doublets à la dite pression caractéristique des liaisons hôtes $Zn-Se$. A ce titre le(s) doublet(s) de percolation d'un alliage zincblende pourraient être utilisées comme sonde sensible, à l'échelle *microscopique*, des instabilités intrinsèques liées aux transitions de phase naturelles des liaisons chimiques constitutives de l'alliage sous pression, annonciatrices de transitions de phase *macroscopique* de l'alliage lui-même.

V.4 Conclusion

Nous étudions le comportement du doublet vibrationnel de percolation d'alliages zincblende modèles à l'approche de leur transition de phase structurale zincblende $\rightarrow$ rocksalt sous pression. Cette étude fait suite à une étude Raman récente, réalisée dans la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion, consacrée à l'évolution sous pression du doublet $Be-Se$ de l'alliage $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ par [Pradhan et al.](#) à laquelle notre équipe a participé. Une convergence progressive du mode $Be-Se$ basse fréquence TO_{Be-Se}^{Be} sur le mode $Be-Se$ haute fréquence TO_{Be-Se}^{Zn} avait été observée sous pression, aboutissant à la dégénérescence des modes aux alentours de ~ 14 GPa, correspondant à la pression de transition zincblende $\rightarrow$ rocksalt du matériau parent $ZnSe$, sensiblement différente de celle de l'alliage lui-même (~ 23 GPa). Un affaiblissement progressif du mode basse fréquence au cours de sa convergence sur le mode haute fréquence avait été interprété en termes d'un transfert progressif de force d'oscillateur vers le mode haute fréquence, mais sans que cela ait pu être établi sur une base quantitative. L'explication avancée à l'époque avait été que le processus de convergence du mode basse fréquence sur le mode haute fréquence dans sa globalité, couvrant à la fois les aspects fréquence (avéré) et intensité (présumé seulement), résulte à la base du fort contraste entre les transitions de phase des matériaux parents $ZnSe$ (~ 14 GPa : zincblende $\rightarrow$ rocksalt) et $BeSe$

(~23 GPa : zincblende $\rightarrow$ NiAs), et reflète une ‘frustration’ des liaisons Be-Se vibrant dans leur propre environnement (de type BeSe) lorsqu’elles sont forcées d’engager la transition de phase zincblende $\rightarrow$ rocksalt du milieu hôte. Cependant, au terme de cette étude prospective, plusieurs incertitudes demeuraient, relatives :

- (i) au transfert effectif de force d’oscillateur $TO_{Be-Se}^{Be} \rightarrow TO_{Be-Se}^{Zn}$ lors du processus de convergence correspondant.
- (ii) à l’explication du processus de convergence $TO_{Be-Se}^{Be} \rightarrow TO_{Be-Se}^{Zn}$: est-il spécifique à ZnBeSe, i.e. dû au contraste entre les transitions de phase des matériaux parents ZnSe et BeSe, comme avancé ci-dessus, ou générique, i.e. intrinsèque au doublet de percolation lui-même à l’approche d’une transition de phase ?
- (iii) à la signification physique de la pression critique de dégénérescence du doublet $TO_{Be-Se}^{Be} - TO_{Be-Se}^{Zn}$, de ~14 GPa, différente de la pression de transition de phase de l’alliage.

Des éléments de réponse à ces différentes questions sont recherchés dans le cadre de ma thèse en étendant l’étude Raman sous pression à deux nouveaux doublets de percolation modèles, i.e. le doublet Be-Se de $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ (bien résolu, $\Delta_{Be-Se} \sim 40 \text{ cm}^{-1}$) et le doublet Zn-S (moins bien résolu, $\Delta_{Zn-S} \sim 15 \text{ cm}^{-1}$) de l’alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, ce dernier alliage correspondant à une absence de contraste entre les transitions de phase des deux matériaux parents. Pour les deux alliages les observations sont facilitées du fait que les deux composantes du doublet de rétrodiffusion (régime- q_∞) possèdent des intensités Raman comparables – cf. **Chapitres I et IV**, respectivement.

Pour le premier alliage, nous ré-examinons les spectres Raman déjà enregistrés par **Pradhan et al.** sous pression en utilisant la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion. Pour le second alliage, nous réalisons une étude Raman inédite en mettant en œuvre une géométrie de diffusion en avant à incidence normale sous pression. Cela permet de déplacer l’étude Raman du régime- q_∞ où le doublet Zn-S s’avère indiscernable sous pression, au régime phonon-polariton, où le pendant $PP_{Zn-S}^- - PP_{Zn-S}^+$ du doublet de percolation dans ce régime est, quant à lui, bien résolu (avec un écart de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$). L’interprétation du comportement du doublet phonon-polariton $PP_{Zn-S}^- - PP_{Zn-S}^+$ sous pression s’appuie sur un calcul *ab initio* du comportement sous pression du doublet dont il procède dans le régime- q_∞ en se focalisant sur le motif de percolation prototype *S-trio* plongé dans ZnSe. Les spectres Raman de rétrodiffusion et de diffusion Raman en avant sont discutés sur une modélisation des formes de raie Raman en utilisant les formes *ad hoc* de la section efficace Raman établies au chapitre I. Les résultats obtenus sont les suivants :

Avec l’alliage $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$, la forte incorporation de Be donne lieu à un signal Raman intense qui permet de bien suivre les évolutions des deux composantes du doublet $TO_{Be-Se}^{Be} - TO_{Be-Se}^{Zn}$, pour ce qui concerne à la fois les fréquences et les intensités. Il ressort du ré-examen attentif des spectres Raman de rétrodiffusion que la convergence $TO_{Be-Se}^{Be} \rightarrow TO_{Be-Se}^{Zn}$ (aspect fréquence) va de concert avec l’affaiblissement de TO_{Be-Se}^{Be} (aspect intensité), le processus global étant engagé à partir de 5 - 7 GPa. Il est établi par

ailleurs que l'affaiblissement en question correspond à une perte sèche de force d'oscillateur et non pas à un transfert de force d'oscillateur vers TO_{Be-Se}^{Zn} , ce qui invalide notre première hypothèse formulée avec $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$, en rapport avec le point (i).

La variation de l'écart en fréquence sous pression entre le mode phonon-polariton PP_{Zn-S}^- et le mode de référence LO_{Zn-S}^+ de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ ne peut être expliquée qu'en invoquant une perte sèche de force d'oscillateur pour le mode TO_{Zn-S}^S à haute pression, comme pour son pendant TO_{Be-Se}^{Be} dans $ZnBeSe$. Les données expérimentales ne permettent pas, en revanche, de privilégier un scénario particulier en ce qui concerne la convergence ou l'absence de convergence $TO_{Zn-S}^{S,(S,Se)} \rightarrow TO_{Zn-S}^{Se}$. Les calculs *ab initio* réalisés avec le motif *S-trio* immergé dans $ZnSe$ sont décisifs de ce point de vue, indiquant une convergence effective, estimée aux alentours de 14 GPa, correspondant à la pression de transition de phase zincblende $\rightarrow$ rocksalt des deux matériaux parents ainsi que de l'alliage lui-même, comme cela a pu être vérifié par des expériences de diffraction X sous pression (réalisées sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette). Il ressort que le comportement du doublet Zn-S de l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ sous pression est en tout point (aspect fréquence, aspect intensité) conforme à celui du doublet Be-Se des alliages de percolation modèles $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ et $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ sous pression, y compris en ce qui concerne la pression de dégénérescence du doublet. Cela invalide l'hypothèse précédemment avancée avec $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$, en référence avec le point (ii), et indique que le processus global de convergence du doublet de percolation est intrinsèque à l'approche d'une transition de phase d'un alliage.

En ce qui concerne le dernier point, i.e. (iii), il est tout à fait remarquable que la pression critique correspondant à la dégénérescence des doublets de percolation Zn-S de l'alliage $ZnSeS$ et Be-Se des alliages $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ et $Zn_{0.45}Be_{0.55}Se$ soient sensiblement identiques, i.e. voisines de 14 GPa, alors que les pressions de transition zincblende $\rightarrow$ rocksalt des trois alliages sont fortement différentes, i.e. ~ 14 GPa, ~ 23 GPa et ~ 35 GPa, respectivement. En revanche la pression ~ 14 GPa n'est pas anodine en cela qu'elle correspond à la transition de phase zincblende $\rightarrow$ rocksalt du matériau parent $ZnSe$ commun aux trois alliages. Cela incline à penser que le processus de convergence sous pression des doublets de percolation des liaisons Zn-S et Be-Se dans les alliages désordonnés $ZnSeS$ et $ZnBeSe$ sont dus à des instabilités intrinsèques des liaisons hôtes Zn-Se, à l'échelle *microscopique*, à l'approche de leur transition de phase naturelle, telle que l'on peut la détecter par diffraction x à l'échelle *macroscopique* à partir du composé $ZnSe$ pur. En d'autres termes le doublet de percolation d'une liaison donnée dans un alliage donné constituerait une sonde sensible des instabilités locales liées aux transitions de phases naturelles des liaisons constitutives de l'alliage, indépendantes de la transition de phase macroscopique de l'alliage lui-même.

Conclusion du mémoire

Au moment où débute ce mémoire, il semble établi que la classification traditionnelle des spectres Raman et infrarouge des alliages semi-conducteurs $AB_{1-x}C_x$ de structure zincblende, basée sur les modèles MREI (1-liaison→1-mode) et à clusters (1-liaison→4-mode) développés dans les années soixante, n'a plus vraiment de raison d'être, et que l'ensemble des comportements que cette classification sous-tend puisse être couvert par le modèle phénoménologique de percolation (1-liaison→2-mode) développé sur site à Metz au cours de la dernière décennie. Le modèle a même été étendu récemment à la structure diamant en proposant une nouvelle compréhension des spectres Raman de l'alliage IV-IV leader $Ge_{1-x}Si_x$. Le présent travail de thèse a permis d'explorer plus avant les tenants et aboutissants du modèle phénoménologique de percolation pour ce qui concerne aussi bien l'apport pratique du modèle de percolation que divers aspects fondamentaux, discutés dans les **Chapitres II à V** en liaison avec les alliages $Ge_{1-x}Si_x$ de structure diamant, et $Zn_{1-x}Be_xSe$ et $ZnSe_{1-x}S_x$, de structure zincblende.

Le **Chapitre II** couvre l'aspect pratique et pointe en direction d'un apport original du modèle de percolation, à savoir la possibilité qu'il offre de formaliser via l'introduction d'un paramètre d'ordre κ *ad hoc*, une aptitude intrinsèque des spectres de vibration à sonder la nature du désordre d'alliage, c'est-à-dire de décider, sur une base quantitative, si la substitution est aléatoire dans un alliage donné, ou si elle conduit à une ségrégation locale ou au contraire à une dispersion locale des espèces en substitution, avec alors estimation des taux d'agrégation et de dispersion correspondants. Cela tient à ce que le modèle de percolation fait une distinction entre divers types d'environnements locaux (1D) pour une liaison donnée, contrairement au modèle MREI, et qu'il opère sur une base cohérente tout-1D (oscillateurs élémentaires + équations du mouvement), contrairement au modèle à clusters, pénalisé par une ambivalence 3D (oscillateurs élémentaires) vs. 1D (équations du mouvement) qui le rend peu fiable. Pour élaborer la version dépendante de κ du modèle 1D de percolation, l'attention se porte sur l'alliage diamant GeSi, caractérisé par une version du modèle de percolation plus sophistiquée compliquée (3 liaisons, 6 modes au total, sensibilité de liaison poussée jusqu'aux seconds voisins 1D) que la version admise pour les alliages zincblende (2 liaisons, 3 modes, sensibilité de liaison limitée aux premiers voisins 1D), étant clair que si une version du modèle de percolation dépendante de κ peut effectivement être élaborée pour GeSi, alors la généralisation à la structure zincblende doit aller de soi. Le paramètre d'ordre κ est introduit dans les fractions individuelles des six oscillateurs élémentaires 1D [$1 \times (\text{Ge-Ge})$, $4 \times (\text{Ge-Si})$, $2 \times (\text{Si-Si})$] du schéma de percolation GeSi, qui gouvernent directement les intensités des pics Raman correspondants. Pour ce faire nous suivons l'approche développée par **Verleur et Barker (1966)**, dans le cadre de leur modèle à clusters pour les alliages zincblende, mais en l'adaptant aux six oscillateurs élémentaires 'liaison + environnement' tout-1D de l'alliage diamant GeSi. Les prédictions du modèle de percolation en ce qui concerne les changements relatifs d'intensités entre les différents pics Raman du doublet Si-Si de l'alliage représentatif $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ lorsque κ varie sont confrontées aux données

expérimentales disponibles dans la littérature (triplet *Ge-Si*) et à un calcul *ab initio* (code AIMPRO) direct des spectres Raman menés avec des supercellules à 32 atomes de valeurs de κ correspondantes (doublet *Si-Si*). Les calculs *ab initio* en question sont réalisés en collaboration avec Vitor Torres du Département de Physique de l'Université d'Aveiro (Aveiro, Portugal). Il est prévu à moyen terme d'étendre les calculs *ab initio* à des supercellules plus grandes couvrant d'autres domaines de composition, pour mieux gérer la statistique du désordre d'alliage et examiner en détail le comportement du triplet *Ge-Si* en fonction de κ .

Sous réserve que les calculs *ab initio* à venir confortent les premiers résultats obtenus dans ce mémoire, il semblerait que le modèle de percolation ouvre un champ d'application nouveau pour les spectrométries de vibrations appliquées aux alliages, en offrant la possibilité de mesurer le désordre d'alliage local. A notre connaissance, ce type d'information n'est pas directement accessible par d'autres méthodes expérimentales (sauf par diffraction de rayons X dans le cas particulier où l'écart à la substitution aléatoire conduit à un ordre à longue portée et seulement).

Le **Chapitre III** concerne à la base une étude prospective des modes phonon-polaritons d'un alliage, en se focalisant sur l'alliage de percolation modèle à trois modes $[1 \times (\text{Zn-Se}), 2 \times (\text{Be-Se})]$ $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ par diffusion Raman en avant. L'ambition est de prolonger une étude, pionnière, de la dispersion des phonons d'un alliage entre le voisinage de Γ , correspondant aux premiers pourcents de l'étendue de la zone de Brillouin, et le bord de zone, réalisée récemment par **Rao et al. (2014)**, (Solid State Physics Division, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, Inde) par diffusion inélastique de neutrons avec le même alliage $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$, en collaboration avec notre équipe. La diffusion Raman en avant permet de sonder le tout proche voisinage du centre de la zone de Brillouin, Γ , correspondant à des vecteurs d'ondes à peu près cent fois plus faibles que ceux obtenus via une expérience Raman traditionnelle en géométrie de quasi rétrodiffusion, eux-mêmes sensiblement plus faibles que les plus petits vecteurs d'onde accessibles par diffusion inélastique de neutrons. L'ensemble des données ainsi obtenu par diffusion inélastique de lumière (Raman en avant, Raman en rétrodiffusion) et de neutrons avec l'alliage $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ permet de dresser une cartographie complète de la relation de dispersion des phonons pour un alliage, en l'occurrence $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$, d'un bout à l'autre de la zone de Brillouin, englobant en particulier toute la diversité de comportement des modes sensibles transverses optiques, notamment en relation avec le doublet de percolation (*Be-Se*).

Il apparaît que la (les) branche(s) intermédiaire(s) phonon-polariton(s) d'alliage devaient fortement de celles observées dans les cristaux parents en cela qu'elles possèdent une double asymptote phonon, de type transverse optique à caractère (TO) purement mécanique pour des vecteurs d'ondes q loin de Γ , et de type longitudinal optique (LO) à l'approche de Γ . La branche intermédiaire la plus basse est particulièrement intéressante eu égard à sa large dispersion couvrant l'intervalle entre les gammes spectrales des deux liaisons constitutives d'un alliage zincblende. Une spécificité attendue de ce mode phonon-polariton intermédiaire est que la phase d'affaiblissement initiale du mode lorsque q décroît à grandes valeurs de q soit suivie, par un regain d'intensité du mode à l'entame du régime LO à l'approche Γ . Ce renforcement LO attendu est étudié en détail avec les alliages $\text{Zn}_{0.47}\text{Be}_{0.53}\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{0.68}\text{S}_{0.32}$,

sélectionnés dans ce but. Dans le cas de l'alliage $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$, l'étude du mode phonon-polariton par diffusion Raman en avant couvre l'intégralité du régime TO et échoue au pied du régime LO, sans pouvoir vérifier donc le point soulevé. La situation est plus favorable avec l'alliage $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, et le renforcement LO attendu est effectivement observé expérimentalement.

Le **Chapitre IV** concerne une étude Raman exhaustive de l'alliage zincblende $ZnSe_{1-x}S_x$ avec une attention particulière aux modes TO. L'étude Raman est réalisée non seulement dans la géométrie traditionnelle de rétrodiffusion, mais aussi par diffusion Raman en avant en prolongement de l'étude initiée au chapitre III. En plus des trois modes $[1 \times (Zn-Se), 2 \times (Zn-S)]$ apparents dans les spectres de rétrodiffusion, déjà connus dans la littérature suite à une étude infrarouge exhaustive récente par **Vinogradov et al. (2006,2009)**, un mode supplémentaire de type $Zn-Se$, insoupçonné, est mis en évidence par diffusion Raman en avant. Le doublet $Zn-Se$ ainsi révélé fait écho au doublet $Zn-S$. Le comportement vibrationnel résultant à quatre modes $[2 \times (Zn-Se), 2 \times (Zn-S)]$ pour l'alliage $ZnSe_{1-x}S_x$ viole à peu près toutes les règles admises gouvernant la version standard du modèle de percolation 1D pour les alliages de structure zincblende et même diamant, en se référant à *GaAsP* et *GeSi*, respectivement, aussi bien en ce qui concerne (i) le nombre de pics Raman, aussi bien que la variation en fonction de la composition d'alliage de leurs (ii) fréquences et (iii) intensités. Cependant, le comportement observé à quatre modes peut être expliqué dans le cadre d'une version généralisée du modèle de percolation, qui prend en compte non seulement l'effet de la dispersion phonon en plus de l'effet de la contrainte locale – en référence au point (ii), mais, en outre, considère une sensibilité inhabituelle des vibrations $Zn-S$ et $Zn-Se$ à l'échelle de leurs environnements 1D seconds voisins (et non pas seulement premiers voisins comme dans les autres alliages zincblende réexaminés jusque-là) – en référence au point (iii). Le comportement à quatre modes, lui-même – en référence au point (i), suggère que le comportement multi-mode de percolation par liaison est générique, et s'applique à toutes les liaisons constitutives d'un alliage donné, en principe. Simplement le doublet de percolation serait mieux résolu pour la liaison courte, impliquant habituellement l'atome de substitution de plus petite taille, parce qu'elle serait davantage sollicitée pour accommoder les contraintes locales résultant du contraste entre les propriétés physiques (longueur, rigidité, ionicité ...) des liaisons d'un alliage.

L'assignement des oscillateurs 1D élémentaires associés aux modes Raman/infrarouge de l'alliage $ZnSe_{1-x}S_x$ dans le cadre du modèle de percolation, en termes de '1 liaison + 1 environnement-1D', est vérifié sur la base de calculs phonos *ab initio* menés sur des motifs d'impureté prototypes. Ceux-ci sont choisis pseudo-linéaires, pour une transposition directe de la discussion de 3D (calculs *ab initio*) à 1D (modèle phénoménologique). Par ailleurs, dans ce chapitre émerge une caractéristique remarquable des phonon-polaritons multiple dans un alliage, à savoir que les modes phonon-polaritons proches en fréquence se couplent par l'intermédiaire de leur électrique macroscopique transverse, tout comme les modes longitudinaux optiques le font via leur champ électrique macroscopique longitudinal. Cependant l'effet est opposé. Alors que pour les modes LO l'effet du couplage est de transférer la force d'oscillateur vers les hautes fréquences, celle-ci est transférée vers les basses fréquences dans le cas des phonon-polaritons.

Le **Chapitre V** concerne une étude Raman sous pression de l'alliage $ZnSe_{1-x}S_x$ réalisée à Metz en collaboration avec Alain Polian du laboratoire de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris, France), avec une attention particulière au doublet de percolation $Zn-S$. Ce travail fait suite à une étude de même nature menée sur le doublet de percolation $Be-Se$ de l'alliage $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$ par **Pradhan** (Light Scattering Laboratory, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Bangalore, Inde) *et al.* à laquelle notre équipe a participé, et qui a montré une convergence progressive de la composante basse fréquence du doublet $Be-Se$ vers la composante haute fréquence jusqu'à ce que les deux modes ne forment plus qu'un mode unique, dégénéré et stable, dès avant la transition de phase zincblende→rocksalt de la matrice $ZnSe$ (~14 GPa) (**Pradhan, et al. 2010**). Ce comportement avait été discuté comme étant dû à un 'gel' progressif des vibrations $Be-Se$ dans leur propre environnement (mode basse fréquence du doublet $Be-Se$) au profit des liaisons $Be-Se$ périphériques des amas riches en Be , vibrant dans l'environnement de la matrice (mode $Be-Se$ haute fréquence). Selon l'interprétation proposée à l'époque, le 'gel' en question avait trouvé son origine dans le contraste entre les transitions de phase des matériaux parents $ZnSe$ (~13 GPa, zincblende→rocksalt) et $BeSe$ (~56 GPa, zincblende→NiAs), il refléterait une 'réticence' des liaisons $Be-Se$ quand elles se voient forcées d'engager la transition de phase de la matrice de type $ZnSe$. $ZnSe_{1-x}S_x$ est intéressant pour éprouver cette interprétation puisque la transition de phase des deux matériaux parents est identique (zincblende→rocksalt) et a lieu sensiblement à la même pression critique ($ZnSe$: ~13 GPa, ZnS : ~12 GPa), (**Mujica, et al. 2003**) ce qui supprime, en principe, la cause de la convergence du doublet.

Avant d'entamer dans l'étude Raman sous pression de l'alliage $ZnSeS$ proprement dite, nous reconsidérons attentivement les mesures Raman sous pression réalisées plus tôt par **Pradhan et al.** avec l'alliage $Zn_{0.47}Be_{0.53}Se$, pour lequel les deux composantes du doublet de $Be-Se$ sont bien résolues et d'intensités comparables. Nous aboutissons à la conclusion que la convergence du mode $Be-Se$ basse fréquence vers le mode $Be-Se$ haute fréquence, déjà observée avec $Zn_{0.76}Be_{0.24}Se$, s'accompagne d'un affaiblissement de l'intensité du premier mode, sans pour autant que la force d'oscillateur soit transférée vers le mode haute fréquence, contrairement à notre première description. En résumé le comportement du mode $Be-Se$ basse fréquence sous pression possède deux caractéristiques : un glissement progressif vers le mode $Be-Se$ haute fréquence, qui va de pair avec une perte sèche de force d'oscillateur.

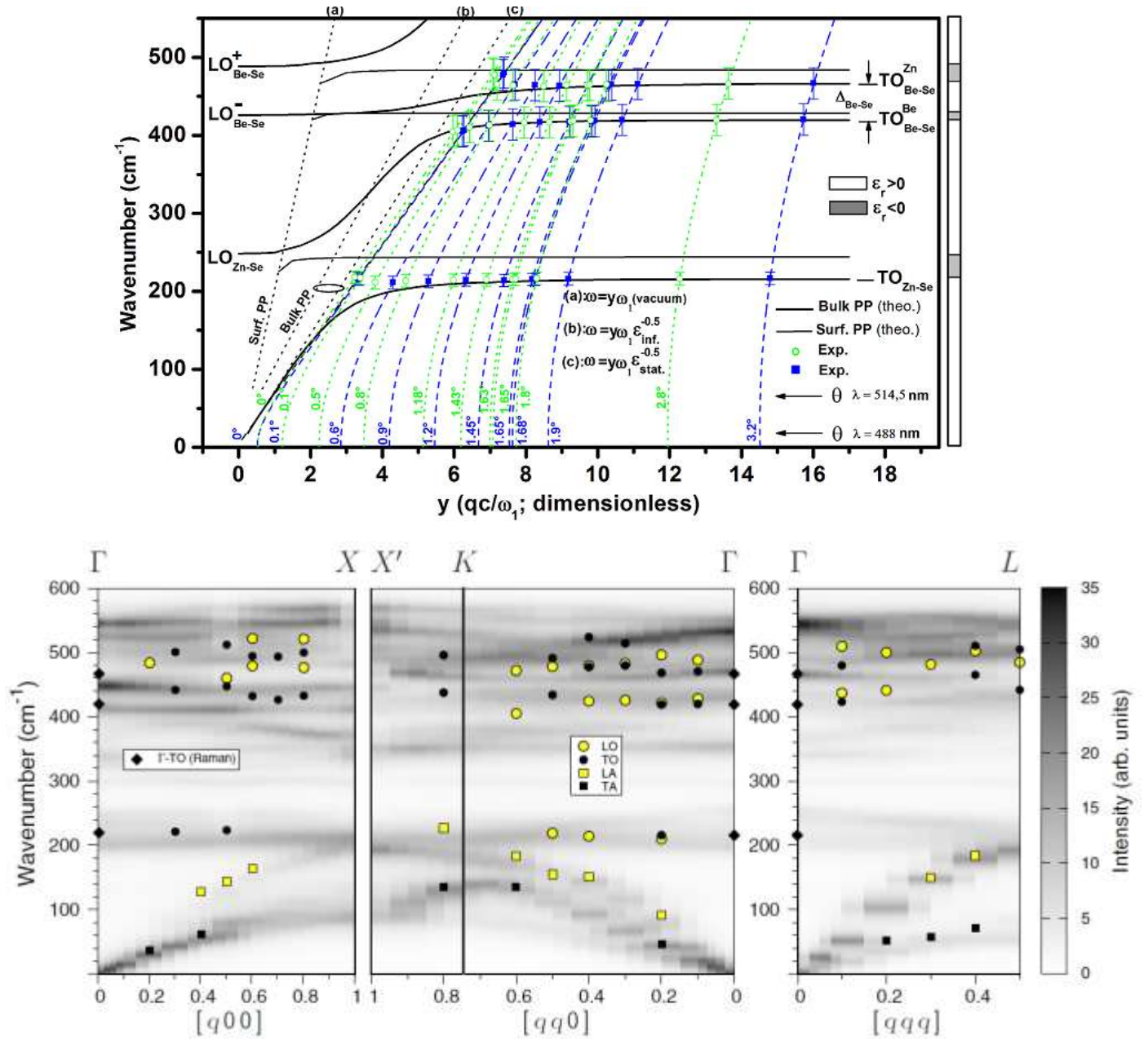
En ce qui concerne $ZnSeS$, l'attention se porte sur l'alliage représentatif $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$, correspondant à des intensités Raman comparables pour les deux sous-modes $Zn-S$, et qui a déjà fait l'objet d'une étude Raman étendue aussi bien en rétrodiffusion (cf. **Chapitre IV**) que par diffusion Raman en avant (cf. **Chapitre III**). La transition de phase zincblende→rocksalt de $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ est identifiée par diffraction de rayons X sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL à ~14 GPa, en collaboration avec Alain Polian. Les premières mesures Raman réalisées avec $ZnSe_{0.68}S_{0.32}$ en rétrodiffusion sous pression ne sont pas concluantes, du fait de la difficulté pratique à distinguer clairement les deux composantes du doublet Raman $Zn-S$ dès avant la mise en pression. Le problème est contourné en doublant l'étude Raman sous pression en rétrodiffusion par une étude sous pression par diffusion Raman en avant, en tirant parti du fait que le doublet $Zn-S$ est élargi dans le régime phonon-polariton et très bien

résolu à $\theta \sim 0^\circ$ (du fait du renforcement LO, cf. **Chapitre III**). Les spectres de phonon-polariton sous pression indiquent que le sous-mode *Zn-S* basse fréquence s'affaiblit progressivement à l'approche de la transition de phase zincblende→rocksalt, comme dans le cas du doublet *Be-Se* de *ZnBeSe*, sans qu'il soit possible de décider en ce qui concerne la convergence du doublet *Zn-S*. La question est tranchée au moyen de calculs *ab initio* réalisés sous pression avec le motif de percolation *Zn-S* prototype immergé dans *ZnSe* (*motif S-trio*), indiquant une convergence du doublet *Zn-S* sous pression.

Il ressort de cette étude que le comportement du doublet *Zn-S* de *ZnSeS* sous pression est en tout point semblable à celui du doublet *Be-Se* de *ZnBeSe* sous pression, et donc intrinsèque au doublet de percolation. De manière assez remarquable, la convergence des doublets *Zn-S* de *ZnSeS* et *Be-Se* de *ZnBeSe* est réalisée à la même pression critique de 14 Gpa, pour tous les alliages, correspondant à la pression de transition (zincblende→rocksalt) du composé pur *ZnSe* en déduisons que la convergence des doublets reflète des instabilités intrinsèques aux liaisons hôtes (*Zn-Se*) à l'échelle locale à l'approche de leurs transitions de phase naturelle.

L'ensemble de ces comportements sont discutés sur la base d'une modélisation des spectres Raman enregistrés pour des processus de diffusion en arrière (géométrie usuelle) et en avant (en fonction de l'angle de diffusion) dans le cadre du formalisme de la réponse diélectrique linéaire. En particulier la modélisation des spectres Raman en avant requiert au préalable une mesure de l'indice de réfraction du cristal considéré, réalisée sur site par ellipsométrie (Resp. L. Broch). Les modes de vibration individuels sont attribués sur la base de calculs *ab initio* (code SIESTA) menés sur site avec des motifs d'impureté prototypes.

L'une des caractéristiques de ce travail de thèse est qu'il a permis d'étendre la caractérisation vibrationnelle d'un alliage en s'écartant du régime- q_∞ traditionnel, accessible à travers une expérience Raman classique en géométrie de rétrodiffusion, à l'ensemble de la zone de Brillouin. L'extension aux grandes valeurs d'onde vers le bord de la zone de Brillouin a été réalisée par diffusion inélastique de neutrons par **Rao, et al. (2014)**, en collaboration avec notre équipe. L'extension vers le tout proche voisinage de Γ , dans le régime phonon-polariton, a été réalisée sur site à Metz dans le cadre de ce mémoire, en mettant en œuvre une expérience de diffusion Raman en avant. Pour clore ce mémoire avec un résultat représentatif nous présentons dans la Figure ci-dessous la relation de dispersion des phonons résultante pour l'alliage $\text{Zn}_{0.67}\text{Be}_{0.33}\text{Se}$ couvrant l'intégralité de la zone de Brillouin.



Vue d'ensemble de la dispersion des modes transverse optiques (en particulier) de l'alliage Zn_{0.67}Be_{0.33}Se résultant d'une étude combinée par diffusion Raman en avant [haut, ce travail] et par diffusion inélastique de neutrons [bas, cerles pleins, figure extraite de Rao, et al., 2014], offrant une vue d'ensemble en particulier sur la dispersion des modes transverse optiques, dans toute leur diversité, d'un bout à l'autre de la zone de Brillouin.

Bibliographie

Ajjoun,M., (2003). étude par spectrometrie Raman de l'alliage $Zn_{(1-x)}Be_{(x)}Se$, qui ouvre la classe des ternaires à fort contraste mecanique [Thèse de Doctorat].

Alonso,M.I and Winer, K., (1989).Raman spectra of c-SiGe alloys. *Phys. Rev. B.*39,14.

Alonso,M.I., Cerdrica,F., Niles,D., Cardona,M., Kasper,E., , and Kibbel,H, (1989). *J. Appl.Phys.*66,5645.

Ambacher, O., (1998). Growth and applications of group III-nitrides. *Journal of Physics D : Applied Physics* 31(20), 2653.

Aoki, K., E. Anastassakis and M. Cardona, (1984). Dependence of Raman frequencies and scattering intensities on pressure in GaSb, InAs, and InSb semiconductors. *Phys. Rev.B.*30(2), 681.

Bao,J., Liang,X.X., (2008). Bulk and surface phonon–polaritons in ternary mixed crystals. *J. Appl. Phys.* 104, 033545 (2008).

Barker, A. S. and Loudon, R., (1972). Response Functions in the Theory of Raman Scattering by Vibrational and Polariton Modes in Dielectric Crystals. *Reviews of Modern Physics.* 1972, Vol. 44, 18 .

Basak, T., Rao, M.N., Rajarajan, A.K. , and Chaplot, S., (2012). *AIP Conf. Proc.* 1447, 817 .

Bellaiche, L., Wei, S. H. and Zunger, A., (1996). Localization and percolation in semiconductor alloys: GaAsN vs GaAsP. *Phys. Rev. B.*54, 17568 .

Bhalerao, G.M., et al. (2010). High pressure x-ray diffraction and extended x-ray absorption fine structure studies on ternary alloy $Zn_{1-x}Be_xSe$. *Phys.Rev.B.* 108 , 083533 .

Briddon, P. R., Jones,R., (2000). LDA Calculations Using a Basis of Gaussian Orbitals *Phys. Stat. Solidi (b)* 217, 131.

Brya, W. J., (1973). Raman scattering in Ge-Si alloys. *Solid State Comm.* 12, 253 .

Burlakov, V. M., Litvinchuk, A. P. and Pyrkov, V. N., (1985). *Soviet Physics Solid State.* Vol. 27, 131 .

Cardona,M., (1961). In proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, Prague, 1960; Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, 1961, p. 388.

Cardona,M., (1982). in *Light Scattering in Solids II*, vol. 50 of Topics in Applied Physics, edited by M. Cardona and G. Güntherodt (Springer, Berlin, 1982).

Cardona, M., Et chegoin, 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-dimensiol solids. *J.Phys.: Condens. Matter., Vol. 5, A61.*

Cerderia,F., Alonso, M.I., Niles,D., Garriga,M., Cardona,M., Kasper,E., and Kibbel,H., (1989). Resonant Raman scattering in short-period (Si)_n/(Ge)_m superlattices ,*Phys. Rev. B.* 40, 1361 .

Chang and Mitra., (1968). Application of a Modified Random-Element-Isodisplacement Model to Long-Wavelength Optic Phonons of Mixed Crystals. *Phys. Rev.*172, 924 .

Chang, I. F. and Mitra, S. S., (1971). *Adv. Phys.* . 1971, Vol. 20, 359 .

Chauvet,C., Tournié,E., and Faurie, J.-P., (2000) . Nature of the band gap in Zn_{1-x}BexSe alloys . *Phys. Rev.B.*61, 5332 .

Che, S.-B., et al. (2000). Wide bandgap over 3 eV and high p-doping BeZnTe grown on InP substrates by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth* 214/215, 321 .

Chen, Y. S., Schockley, W. and Pearson, G. L., 1966. Lattice Vibration Spectra of GaAsxP1-x Single Crystals. *Phys. Rev.*151, 648 (1966).

Cheng, Y. C., et al. (2000) . Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS . *Phys. Rev.B.*106, 123505

Christensen,N.E., et al. (1987). Bonding and ionicity in semiconductors , *Phys.Rev.B* 36,1032 .

Cohen,L.M, Chelikowski,R.J., (1988). Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors (Springer, Berlin, 1988).

Contreras-Solorio, D. A., et al. (2008). Study of the electronic fundamental transition of zincblende inn/ingan quantum wells. *Microelectronics journal* 39, 435 .

Da Silva, C. R. S., Venezuela, P., da Silva, A. J. R., and Fazzio, A., (2001). *Solid State Commun.* 120, 369 .

De Gironcoli,S., Giannozzi,P., and Baroni,S., (1991). Structure and thermodynamics of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys from *ab initio* Monte Carlo simulations *Phys. Rev. Lett.* 66, 2116 .

De Gironcoli,S., Molinari,E., Schorer,R., and Abstreiter,G., (1994). Interface mode in Si/Ge superlattices: Theory and experiments.*Phys.Rev.B.*, 48,8959.

Dismukes,J.P., Ekstrom,L., and Paff, R.J., (1964). Lattice Parametr and Density in Germanium-Silicon Alloys. *J.Phys.Chem.*68,3021.

Dolling, G., (1962). In Proceedings of 2nd Symposium on Inelastic Scattering of Neutron in Solid and Liquids, Chalk River, Canada (1962), p. 37.

Elliott, R. J., Krumhansl, J.A., and Leath, P.L., (1974). *Rev. Mod. Phys.* 46, 465 .

Evans, D.J., Ushida, S., and Mcmullen, J.D., (1973). Raman Scattering from Surface Polaritons in a GaAs Film. *Phys. Rev. Lett.* 31, 369 .

Firszt,F., et al. (1998). Proc. 2nd Int. Symp. on Blue Lasers and Light Emitting Diodes, Chiba, Japan, Sept 29–Oct. 2, (1998) p.335-338

Franz, M., et al. (1999). Phonons in GeSi bulk crystals. *Phys. Rev. B.* ,59, 16, p. 10614 .

Fu,H., Ozoliņš,V., and Zunger,A., (1999). Phonons in GaP quantum dots , *Phys.Rev.B* 59,2881.

Ganguli,T. et al. (2009). An EXAFS study of the structure of the $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ alloy system. *Journal of Physics: Conference Series* 190 ,012064.

Genzel, L., Martin, T. P. and Perry, C. H., (1974). *Physic Status Solidi B*. Vol. 62, 83.

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 .*Phys.Rev.B*, 55(21), 14043 .

Goss, J. P., Shaw, M. J., and Briddon, P. R. , (2007). *Top. Appl. Phys.* 104, 69-94 .

Groenen, J., et al. (1998). Optical-phonon behavior in $Ga_{1-x}In_xAs$: The role of microscopic strains and ionic plasmon coupling. *Phys. Rev. B*. 58, 10452.

Hartwigsen,C., Goedecker,S., and Hutter,J., (1998). Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn .*Phys. Rev. B* 58, 3641 .

Henry, C. H. and Hopfield,J. J., (1965). Raman Scattering by Polaritons. *Phys. Rev. L.*,15, 25, p. 964 .

Hon,D.T., and W. L. Faust,W.L., (1973). *Appl. Phys.* 1, 241 .

<http://departments.icmab.es/leem/siesta/>

Jiménez-Sandoval, S., López-Riviera,A., and Irwin,J.C., (2003). Influence of reduced mass differences on the Raman spectra of ternary mixed compounds: $Zn_{1-x}Fe_xS$ and $Zn_{1-x}Mn_xS$. *Phys. Rev. B* 68, 054303.

Junquera,J., Paz,O., Sánchez-Portal,D., Artacho, E., (2001). Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys.Rev.B*. 64,235111.

Jihane,S., 2010. Réexamen du comportement vibrationnel des alliages modes $GaAs_{1-x}P_x$ et $Si_{1-x}Ge_x$ Modèle de percolation et calculs *ab initio*. [Thèse de Doctorat]

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 Commun.* 1984, Vol. 49, p. 95 .

Kanakaraju,S., Sood,A.K., Mohan, S., (2000). Surfactant-mediated growth of ultrathin Ge and Si films and their interfaces:Interference-enhanced Raman study , *Phys. Rev. B*. 61, 8334.

- Kapitulnik, A., Aharong, A., Deutscher, C., and Stauffer, D., (1983).** Self similarity and correlations in percolation. *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 1983, Vol.16,8 .
- Kato, T., Matsumoto, T. and Ishida, T., (1988).** Raman Spectral Behavior of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ($0 < x < 1$). *Jpn. J. Appl. Phys.* . 1988, Vol. 27, 983 .
- Khenata, R.K., Bouhemadou, A., Hichour, M., Baltache, H., Rached, D., Rérat, M., (2006).** Elastic and optical properties of BeS, BeSe and BeTe under pressure. *Solid-State Electronics* 50, 1382-1388.
- Khenata, R.K., Bouhemadou, A., Shanoun, M., Reshak, A.H., Baltache, H., Rached, D., (2006).** Elastic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure. *Solid-State Electronics* 38, 29-38.
- Kim, K., R.L. Lambrecht, W., and Segall, B., (1996).** Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN. *Phys. Rev. B* 53(24), 16310 .
- Kohen, W., (1999).** *Rev. Mod. Phys.* 71, 1253.
- Kushwaha, A.K., (2008).** *Phys. Lett. A* 372, 6145.
- Landolt-Börnstein, (1984)** . Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology—Crystal and Solid State Physics (Springer, Berlin, 1984), Vol. 18.
- Loudon, R., (1964).** The Raman effect in crystals. *Advances in Physics* 13(52), 423 .
- Luo, H., Ghandehari, K., Greene, R.G., Ruoff, A.L., Trail, S.S, and Disalvo, F.J., (1995).** Phase transformation of BeSe and BeTe to the NiAs structure at high pressure. *Phys. Rev. B* 52, 7058
- Martin, (1970).** Elastic of ZnS Structure Semiconductors *Phys. Rev. B*, 1, 4005.
- Maruyama, T., et al. (1996).** *J. Cryst. Growth* 159, 41 (1996).
- Mascarenhas, A., et al. (2002).** Spontaneous Ordering in Semiconductor Alloys. New York : A. Mascarenhas_Kluwer, p. 391
- Mathieu, H., (1998).** Physique des semi-conducteurs et des composants, lectroniques. Masson, 4 edition.

- Mohr, P. J. and Taylor, B. N., (2000).** *Rev. Mod. Phys.* 72, 351 .
- Monkhorst, H. J., and Pack, J. D., (1976).** Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13, 5188 .
- Mujica, A., , Rubio. A., Muñoz, A., Needs, R.J., (2003).** High-pressure phases of group-IV, III–V, and II–VI compounds .Reviews of Modern Physics , 75 .
- Nasrallah, (2005).** *Eur. Phys. J. B* 43, 3.
- Nakona, N., et al. 1993.** *J. Appl. Phys.* 73, 414 .
- Neugebauer, J., and Van de Walle, C.G., (1995).** Electronic structure and phase stability of GaAs_{1-x}N_x alloys. *Phys. Rev. B* 51, 10568 .
- Ng, S. S., Hassan, Z., and Hassan, H. A., (2007).** Surface phonon polariton mode of wurtzite structure Al_xGa_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1) thin films. *Appl. Phys. Lett.* 91, 081909 .
- Ougazzaden, A., et al. (2008).** Bandgap bowing in BGaN thin films *Appl. Phys. Lett.* 93, 083118.
- Pagès, O., et al. 2002.** Vibrational evidence for a percolative behavior in Zn_{1-x}Be_xSe. *Phys. Rev. B.* 65, 035213 .
- Pagès, O., et al. (2004).** Long-wave phonons in ZnSe-BeSe mixed crystals: Raman scattering and percolation model. *Phys. Rev. B.* 70, 155319.
- Pagès, O., Chafi, A., Fristot, D., and Postnikov, A.V, (2006).** (Ga,In)P: A standard alloy in the classification of phonon mode behavior. *Phys. Rev. B.* 73, 165206 .
- Pagès, O., Tite, T., Chafi, A., Borman, D., Maksimov, O., and Tamargo, M.C., (2006).** Raman study of the random ZnTe-BeTe mixed crystal: Percolation model plus multimode decomposition, *Journal of Applied Physics* 99, 063507.

Pagès, O., et al. (2008). Unification of the phonon mode behavior in semiconductor alloys: Theory and ab initio calculations. *Phys. Rev. B.* 77, 125208 .

Pagès, O., et al. (2009). Percolation versus cluster models for multimode vibration spectra of mixed crystals: GaAsP as a case study. *Phys. Rev. B.* 80, 035204 .

Pagès, O., et al. (2010). *Eur. Phys. J. B* 73, 461 (2010).

Pagès, O., et al. (2012). Re-examination of the SiGe Raman spectra: Percolation/one-dimensional-cluster scheme and ab initio calculations, *Phys. Rev. B.* 86, 045201.

Parker, J.H., et al. (1967). Raman Scattering by Silicon and Germanium , *Phys. Rev.* 155, 712.

Parrinello, M., Rahman, A., (1981). Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method". *J. Appl. Phys.*, 52, 7182-7190 .

Peiris, F.C., et al. (2001). Determination of the dispersion of the index of refraction and the elastic moduli for molecular-beam-epitaxy-grown $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ alloys. *Appl. Phys. Lett.* 79, 473.

Perdew, J.P., and Wang, Y., (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy , *Phys. Rev. B.* 45, 13244 .

Pezzoli, F., et al. (2005) . *Mater. Sci. Eng. B* 124-125, 127.

Phillips, J.C., (1973). Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York.

Plazaola, F., et al. (2003). *J. Appl. Phys.* 91, 1647 .

Polian, A., Simon, P., and Pagès, O., (2010). In ‘Thermodynamic Properties of Solids’, edited by Chaplot, S.L., Mittal, R., and Choudhury, N., (WILEY-VCH, Weinheim, 2010), Chap. 2 .

Porto, S. P. S., Tell, B., and Damen, T.C., (1966) . Near-Forward Raman Scattering in Zinc Oxide *Phys. Rev. Lett.* 16, 450 .

Postnikov,A.V., et al. (2005). Lattice dynamics of the mixed semiconductors (Be,Zn)Se from first-principles calculations *Phys.Rev. B.* 71, 115206 .

Postnikov,A.V., and Mortazavi Amiri,M.B., (2013).Calculated vibration spectrum of monoclinic Cu_2SnSe_3 in comparison with kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Phys.Status Solidi A* 210(7), 1332 .

Pradhan, Gopal, et al. (2010). Pressure-induced phonon freezing in the $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ alloy: A study via the percolation model. *Phys. Rev. B.*81, 115207 .

Rajput,B.D. and Browne. D.A., (1996). Lattice dynamics of II-VI materials using the adiabatic bond-charge model . *Phys.Rev.B.* 53, 9052 .

Rao.M.N, et al. (2014). Lattice dynamics of the model percolation-type (Zn,Be)Se alloy: Inelastic neutron scattering, ab initio study, and shell-model calculations ,*Phys.Rev.B* 89 , 155201 .

Rath, S., et al. (2003). Alloy effects on the Raman spectra of. *Semicond. Sci. Technol.* 2003, Vol. 18, pp. 566-575 .

Rayson, P. J., and Briddon,R., (2008). *Comput. Phys. Commun.* 178, 128 .

Reparaz,J.S., et al. (2012). *JAppl.Phys.* 112,023512 .

Schorer,R., Friess,E., Eberl,E., Abstreiter,G., (1991). Structural stability of short-period Si/Ge superlattices studied with Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B* 44, 1772 .

Schorer,R., Abstreiter,G.,Kibbel, H., and Presting,H., (1994).Resonant-Raman-scattering on short-period Si/Ge superlattices.*Phys. Rev. B* 50, 18211 .

Schorer,R., Abstreiter,G., De Gironcoli,S., Molinari,E., Kibbel,H., and Presting,H., (1994). In-plane Raman scattering of (001)-Si/Ge superlattices: Theory and experiment . *Phys. Rev. B* 49, 5406.

Serrano, et al. (2004). Raman scattering in β -ZnS. *Phys.Rev.B.* 69,014301.

Shen,D., et al. (2003). MBE growth and structural characterization of $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films on ITO/*glass substrates. *Journal of Materials Science Letters* 22, 483-487 .

Shimbo, H., et al. (1998). Growth and characterization of novel MgSe/ZnCdSe superlattice quasi-quaternaries on InP substrates. *Journal of Crystal Growth* 184/185, 16.

Silverman, A., Zunger,A., Kalish,R., and Adler,J., (1995). Atomic-scale structure of disordered $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{P}$ alloys. *Phys. Rev. B*.51, 10795.

Singh, J., (1993). Physics of Semiconductors and Their Heterostructures (McGraw-Hill, New York, 1993).

Souhabi,J., (2010) . Réexamen du comportement vibrationnel des alliages modèles $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ et $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ Modele de percolation et calculs ab initio (Thèse de doctorat).

Soler, J. M., et al. (2002). The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 2745 .

Srivastava, G. P., H. M. Tütüncü and Günhan, N., (2004). First-principles studies of structural, electronic, and dynamical properties of Be chalcogenides. *Phys. Rev.B* 70, 085206 .

Stauffer, D. and Aharong, A., (1998). Introduction to percolation theory. London, Philadelphia : Taylor and Francis Ltd .

Stauffer, D., (1985). Introduction to Percolation Theory. London : Taylor&Francis.

Stoyanov.N.S., Ward. D.W, Feurer,T., and Nelson,K.A., 2002. *Nature Mater.* 1, 95 .

Talwar,N.D., et al. (1981). Lattice dynamics of zinc chalcogenides under compression: Phonon dispersion, mode Gr • neisen, and thermal expansion , *Phys. Rev. B* 24, 741.

Talwar, D.N, Feng,Z.C., and Yang,T.-R., (2012). *Phys.Rev.B.* 85,195203.

Taylor,D.W., (1988). 'Optical Preperities of Mixed Crystals', édité par R.J.Elliott et I.P.Ipatova, North-Holland , Amsterdam,p.35 (1988).

Tite, (2004). Etude Raman des alliages a base de Be ou N , a liaisons fortement contrastees: Modele de Percoalition (Thèse de doctorat).

Torres, V. J. B. , J. Countinho, J., Briddon, P. R., and Barroso,M., (2008) . *Thin Solid Films* 517, 395 .

Trommer, R., et al. (1980). Dependence of the phonon spectrum of InP on hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B* 21, 4869 .

Tsang, J.C., et al. (1992). Raman spectroscopy of long-range order in epitaxial Si_{0.5}Ge_{0.5} alloys , *Phys. Rev. B* 46, 6907 .

VanVechten, J.A., et al. (1970). Electronic Structures of semiconductor Alloys, *Phys. Rev. B* 1, 3351 .

S.C. , Vetelino, J.F. , Mitra, S.S. , and Chang, I.F. , (1975). Lattice dynamics of a mixed diatomic lattice . *Phys. Rev. B* 12, 5912 .

Vérié, C., (1998). Beryllium substitution-mediated covalency engineering of II–VI alloys for lattice elastic rigidity reinforcement,. *Journal of Crystal Growth*. 1998, Vol. 184/185, p. 1061/1066 .

Verleur and Barker., (1966). Infrared Lattice Vibrations in GaAs_{1-y}P_y Alloys. *Phys. Rev.* 149, 715 .

Vinogradov, A.E., et al. (2006). Mode Dispersion in the Optical-Phonon Spectra of Mixed Crystals ZnS_{1-x}Se_x . *Phys. Sol. State* 48, 1940 .

Vinogradov, A.E., et al. (2009). Lattice Dynamics of ZnSe_xS_{1-x} Semiconductor Crystals¹. *Laser Phys.* 19, 162 .

Vurgaftman, I., et al. (2001). Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics* 89(11), 5815.

Waag, A., et al. (1998). Novel beryllium containing II_ VI compounds : basic properties and potential applications. *Journal of Crystal Growth* 184/185, 1.

Wagner, V., et al. (1996) . *J. Raman Spectroscopy* 27, 265 .

Wagner, V., et al. (1999). Lattice dynamics and bond polarity of Be-chalcogenides : A new class of II-VI materials. *Physica status solidi (b)* 215(1), 87.

Wang, S. Q. and H. Q. Ye., (2003) . First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds. *Physica status solidi (b)* 240(1), 45.

Watanabe,J., Uchinokura,K., and Sekine,J., (1989). Surface-phonon polariton on gratings of GaP thin slabs: Raman scattering, *Phys. Rev. B.* 40, 7860 .

Weber., (1977). Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and α -Sn. *Phys. Rev. B.* 1977, 15, 4789 .

Yim, W. M., et al. (1972) . Synthesis and some properties of BeTe, BeSe and BeS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 33(2), 501, (1972).

Yonenaga,I., Sakurai,M., Sluiter,M.H.F., Kawazoe, Y., and Muto,S., (2005),*J.Mater. Sci :Mater Electron Electron.* 16,429.

Yu, P. Y. and Cardona, M., (2001) . Fundamentals of Semiconductors. Heidelberg : Springer-Verlag .

Yu, P., and Cardona, M., 1966. in Fundamentals of Semiconductors (Springer-Verlag, Berlin, 1996).

Zakrzewski,J, et al. (2000). Photoacoustic investigations of beryllium containing wide gap II-VI mixed crystals. *Microelectronics Journal* 31 821-824.

Zhang, S. B., Froyen, S. and Zunger, A., (1995). Surface dimerization induced CuPtB versus CuPtA ordering of GaInP alloys. *Appl. Phys.* 67, 3141 .

Zi,J., et al. (1995). Interface alloying effects on the LO and TO phonons in Si/Ge superlattices. *Phys.Rev.B* 51, 7886 .