

**M. Mohamad Baker Shoker**

Soutiendra sa thèse intitulée

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

Le 14 décembre 2020 à 9h30 par visioconférence

En vue d'obtenir le grade de

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

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

Ecole Doctorale (C2MP)

Spécialité : Physique de la matière condensée

la commission d'examen composée de :

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

## RESUME

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

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

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

Une tendance à la séparation de phase, interprétée comme signe avant-coureur de la transition structurale zincblende↔wurtzite ( $x \sim 0.3$ ) à pression ambiante, est diagnostiquée sur la base du partage déconcertant de la force d'oscillateur Zn-Se disponible entre les deux sous-modes du doublet de percolation correspondant. La déviation par rapport au cas aléatoire est estimée en élaborant une version-zincblende du modèle de percolation équipée d'un paramètre d'ordre pertinent  $\kappa$ . Le modèle reflète une sensibilité de la vibration Zn-Se à son environnement local (de type-ZnSe ou -CdSe) à l'échelle des seconds-voisins, calcul *ab initio* à l'appui des spectres Raman de  $Cd_xZn_{1-x}Se$  dans leur dépendance à  $\kappa$  (ajusté par recuit simulé).

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

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