



Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE MASTER

Filière : Physique
Option : Matériaux et Modélisation numérique

THÈME

Etude des propriétés électroniques et
positroniques de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$

Préparé par : **BELKADI Iméne**

Soutenu le : 03 Juillet 2017

Devant le jury :

| | |
|-------------|------------------------|
| Président | Dr Saleh DAUOD |
| Encadreur | Dr Nour El Houda FARES |
| Examinateur | Dr Nadjat BENCHIHOUB |
| Examinateur | Dr Farid MECOUMA |

Remerciements

Remerciement

Louange à Dieu le clément, le miséricordieux, qui m'a donné le courage et la patience de mener à bien ce travail.

Il est un devoir d'exprimer ma profonde gratitude envers mon encadreur : Dr FARES Nour El Houda pour son leadership, son soutien précieux, ses discussions fructueuses, sa sympathie et son orientation à cœur de ce travail.

Mes remerciements sont dirigés aux membres de jury, le Président Dr S. Daoud, d'avoir accepté de présider cette soutenance, un grand merci s'adresse aux Dr N. Benchiheub et Dr F. Mechouma d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants et le staff du département des sciences de la matière à l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, qui nous ont assistés à l'accumulation des connaissances nécessaires durant le cursus universitaire.

Je voudrai exprimer ma reconnaissance envers les amis et les collègues.

Dédicaces

Dédicace

Je dédie ce modeste travail tous ceux qui ont su être présents dans ma vie :

*À Mon très cher père : **Mustapha***

*À Ma très chère mère : **Hamama***

*À Mes sœurs : **Sara et Manel***

*À Mes frères : **Salem et Ayoub***

*À mon grand-père : **Lahsen et tous sa famille Benzemam***

*À tout ma famille : **Belkadi***

À tous mes amies

Iméne Belkadi

Résumés

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés électroniques et positroniques des alliages semi-conducteurs ternaire III-V cristallisant dans la phase zinc-blende, à savoir: $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

Nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel combinée avec l'approximation du cristal virtuel qui tient compte de l'effet de désordre compositionnel (VCAA), pour déterminer les propriétés électroniques. Par contre pour l'étude des propriétés positroniques la méthode du pseudopotentiel a été combinée au modèle de la particule indépendante (EPM).

Nos résultats montrent une transition du gap indirect E_{Γ}^X au gap direct E_{Γ}^{Γ} au point $x=0.8$. La structure de bande, la densité de charge, la masse effective, l'indice de réfraction(n) et les constantes diélectriques: statique (ϵ_0) et de haute fréquence (ϵ_{∞}) ont été étudiés en fonction de la concentration de Nitrure.

D'autres caractéristiques, telles que les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , ainsi que leur moyenne $\langle C_{ii} \rangle$, le potentiel chimique des positrons μ^+ , l'affinité positronique A^+ , le potentiel de déformation E_d^+ , et la constante de diffusion du positron D^+ , ont été étudiées aussi en fonction du désordre compositionnel x .

Nos résultats sont en bon accord par comparaison avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques, de ce fait, la méthode EPM est approuvable pour la détermination des propriétés électroniques et positroniques de l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

Mots clés: Semiconducteurs, Alliages $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, VCAA, EPM, Particule Indépendante, Positron.

Abstract

The aim of this work is to study the electronic and positronic properties of the ternary semiconductor alloys of the class III-V crystallizing in the zinc blende phase, namely: $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

We used the pseudopotential approach within the virtual crystal approximation that reflects the compositional disorder effect (VCAA) to determine the electronic properties. In contrast for positronic properties study we used the pseudopotential approach coupled with the independent particle model (EPM).

Our results show a transition from the indirect gap E_{Γ}^X to the direct gap E_{Γ}^{Γ} at the point $x = 0.8$. The band structure, the charge density, the effective mass, the refractive index (n) and the dielectric constants: static (ϵ_0) and high frequency (ϵ_{∞}) were studied as a function of the nitride concentration.

Other features, such as the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} and their average $\langle C_{ii} \rangle$, the positrons chemical potential μ^+ , the positron affinity A^+ , the deformation potential E_d^+ , and the positron diffusion constant D^+ , their variations were studied in function of the compositional x disorder.

Our results are in good agreement by comparison with other experimental and theoretical results, so the EPM method is suitable for the determination of the electronic and positronic properties of the $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloy.

Keywords: Semiconductors, $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ alloy, VCAA, EPM, Independent particle, Positron.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الالكترونية والبوزيترونية لسبيكة أشباه النواقل الثلاثين النوع III-V المبلورة فيطور سفارييت، وهي $GaP_{1-x}N_x$.

استعملنا طريقة شبه الكمون مدمجة مع تقريب البلور الضاهري الذي يعكس تأثير الاضطراب التركيب لتحديد الخصائص الالكترونية (VCAA). في المقابل لدراسة الخصائص البوزيترونية استعملنا شبه الكمون مدمج مع نموذج الجسيمات المستقلة (EPM).

نتائجنا توضح أن هنالك انتقال من فجوة النطاق غير مباشر E_G^X الى النطاق المباشر E_G^I في النقطة $x=0.8$. بنيات النطاقات، كثافة الشحنة، الكتلة الفعلية، معامل الانكسار (n)، وثابت الكهرونفاذية (ϵ_0) والعالي التردد (ϵ_∞) قد تمت دراستهم بدلالة تركيز النيتريد.

مميزات اخري مثل الثوابت المرنة C_{11} , C_{12} و C_{44} والقيمة المتوسطة $\langle C_{ii} \rangle$ ، الكمون الكيميائي μ^+ للبولزيترونات، الالفة البوزيترونية A^+ ، كمون التشويه Ed^+ وايضا ثابت التدفق للبولزيترون D^+ قد تمت دراسة تغيراتهم بدلالة الاضطراب التركيبي x .

نتائجنا المحصل عليها مقارنة مع النتائج التجريبية والنظرية فهي متوافقة، ومنه فإن طريقة EPM مناسبة لتحديد الخصائص الالكترونية والبوزيترونية للسبيكة $GaP_{1-x}N_x$.

كلمات مفتاحية: أنصاف النواقل، السبيكة $GaP_{1-x}N_x$ ، تقريب البلور الظاهري، شبه الكمون، جسيمات مستقلة، بوزترون.

Sommaire

| | | |
|--------------------|---|----|
| I.3.2.2 | Gap énergétique | 15 |
| I.3.2.3 | Masse effective | 16 |
| I.3.2.4 | Densité de charge | 16 |
| I.3.3 | Propriétés optiques des semi-conducteurs III-V | 18 |
| I.3.3.1 | L'indice de réfraction n | 19 |
| I.3.4 | Propriétés diélectriques des semi-conducteurs III-V | 20 |
| I.3.4.1 | Constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞ | 20 |
| I.3.4.2 | Constante diélectrique statique ϵ_0 | 21 |
| I.4 | Théorie des alliages des semi-conducteurs | 21 |
| I.4.1 | Alliages ternaires III-V | 22 |
| I.4.2 | Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs | 22 |
| I.4.2.1 | L'approximation du cristal virtuel (VCA) | 22 |
| I.4.2.1.1 | Cas d'un alliage ternaire | 23 |
| I.4.2.1.1.1 | Propriétés physiques | 23 |
| I.4.2.1.1.1.a | Constante du réseau de l'alliage ternaire | 24 |
| I.4.2.1.1.1.b | Gaps d'énergie de l'alliage ternaire | 24 |
| I.4.2.2 | L'approximation du cristal virtuel améliorée (VCAA) | 26 |
| I.5 | Conclusion | 27 |
| | Références bibliographiques | 28 |
| Chapitre II | Méthodes de calcul de la structure de bande | |
| II.1 | Introduction | 31 |
| II.2 | Equation de Schrödinger d'un solide cristallin | 31 |
| II.3 | Les approximations | 33 |
| II.3.1 | Approximation de Born-Oppenheimer | 33 |
| II.3.2 | Approximation de Hartree | 34 |
| II.3.3 | Approximation de Hartree-Fock | 36 |
| II.3.4 | Approximation de Hartree-Fock-Slater | 37 |

| | |
|--|---------------------------------|
| II.4 Les méthodes de calcul de la structure des bandes électroniques | 38 |
| II.4.1 Méthode de calcul des électrons libres..... | 38 |
| II.4.2 Méthode de calcul des électrons presque libres | 39 |
| II.4.3 Méthode de calcul des ondes planes | 42 |
| II.4.4 Méthode de calcul des ondes planes augmentées | 43 |
| II.4.5 Méthode de calcul des ondes planes orthogonales..... | 45 |
| II.4.6 Méthode des pseudopotentiels | 45 |
| II.4.6.1 Formalisme mathématique | 46 |
| II.4.6.2 Modèles des pseudopotentiels..... | 49 |
| II.4.6.2.a Le modèle local | 49 |
| II.4.6.2.a.1 Le modèle de Heine Abarenkov | 50 |
| II.4.6.2.a.2 Le modèle d'Aschkroft..... | 50 |
| II.4.6.2.b Le modèle non local | 50 |
| II.4.6.2.b.1 La fonction de Heine Abarenkov | 51 |
| II.4.6.2.b.2 Le modèle de Gauss | 51 |
| II.4.6.2.b.3 La fonction d'Aschkroft..... | 52 |
| II.5 Méthode empirique du pseudopotentiel (EPM) | 52 |
| II.5.1 La méthode empirique des pseudopotentiels locale..... | 53 |
| II.6 Conclusion..... | 56 |
| Références bibliographiques | 57 |
| | |
| Chapitre III | Positron dans la matière |
| III.1 Introduction..... | 59 |
| III.2 La découverte du positron..... | 59 |
| III.3 Les Sources de positrons..... | 60 |
| III.4 Interaction des positrons avec la matière | 62 |
| III.4.1 Interaction du positron avec l'électron | 62 |
| III.4.2 Interaction du positron avec les noyaux | 63 |

| | |
|---|---------------------------------|
| III.5 Annihilation du positron | 64 |
| III.5.1 La corrélation angulaire de l'annihilation des positrons..... | 65 |
| III.6 Calcul de la structure de bandes positronique | 67 |
| III.6.1 La méthode de la particule indépendante (IPM)..... | 67 |
| III.7 Conclusion | 71 |
| Références bibliographiques | 72 |
| Chapitre IV | Résultats et discussions |
| IV.1 Introduction | 73 |
| IV.2 Etude des propriétés électroniques | 73 |
| IV.2.a Structure des bandes électroniques | 77 |
| IV.2.b Gap d'énergie | 80 |
| IV.2.c Masse effective des électrons | 85 |
| IV.2.d Densité de charge électronique | 87 |
| IV.3 Etude des propriétés optiques | 90 |
| IV.3.a Indice de réfraction | 90 |
| IV.4 Etude des propriétés diélectriques | 91 |
| IV.4.a Constantes diélectriques de haute fréquence ϵ_∞ et statique ϵ_0 | 91 |
| IV.5 Etude des propriétés positroniques | 94 |
| IV.5.a Structure de bande positronique | 95 |
| IV.5.b Potentiel chimique μ^+ | 96 |
| IV.5.c Affinité positronique A^+ | 97 |
| IV.5.d Masse effective du positron | 99 |
| IV.5.e Densité de charge positronique | 100 |
| IV.5.f Durée de vie du positron τ | 101 |
| IV.5.j Constantes Elastiques | 102 |
| IV.5.h Potentiel de déformation du positron Ed^+ | 105 |
| IV.5.i Constante de diffusion du positron D^+ | 108 |

| | |
|--|-----|
| IV.6 Conclusion | 109 |
| Références bibliographiques | 110 |
| Conclusion générale | 112 |
| Références bibliographiques | 116 |

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tab.I.1 Extrait de la classification périodique des éléments..... | 6 |
| Tab.I.2 Paramètres de maille de GaP et GaN. | 12 |
| Tab.III.1 Caractéristiques de quelques sources de positons | 61 |
| Tab.IV.1 Les facteurs de formes symétriques V_S et antisymétriques V_A ajustés en (Ryd) des composés binaires semi-conducteurs GaP et GaN dans la phase zinc-blende ainsi que leurs paramètres de réseau a en (Å). | 75 |
| Tab.IV.2 Comparaison des gaps énergétiques calculés et référenciés des composés binaire GaP et GaN. | 75 |
| Tab.IV.3 Le facteur de désordre ajustable P et le paramètre de bowing C_{exp} de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 76 |
| Tab.IV.4 Paramètres de réseau $a(\text{Å})$ de l'alliage semi-conducteur $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 76 |
| Tab.IV.5 Indice de réfraction n des semi-conducteurs GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN en utilisant différents modèles..... | 90 |
| Tab.IV.6 Les constantes diélectriques : de haute fréquence ϵ_∞ et ϵ_0 des semiconducteurs GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN. | 92 |
| Tab.IV.7 le potentiel chimique des positrons calculés pour les matériaux semiconducteurs GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN..... | 96 |
| Tab.IV.8 L'affinité positronique des positrons calculés pour les matériaux semi-conducteurs GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN. | 98 |
| Tab.IV.9 Constantes élastiques et leurs moyennes $\langle C_{ii} \rangle$ des alliages GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN. | 103 |
| Tab.IV.10 Potentiel de déformation calculé pour les matériaux semi-conducteurs GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN. | 107 |
| Tab.IV.11 Constante de diffusion calculée pour les matériaux semi – conducteurs GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN. | 108 |

Liste des figures

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Fig.I.1 Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si)..... | 7 |
| Fig.I.2 Diagramme des bandes d'énergie d'un Semi-conducteur intrinsèque. | 7 |
| Fig.I.3 Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par de l'arsenic (As). | 8 |
| Fig.I.4 Diagramme des bandes d'énergie d'un Semi-conducteur extrinsèque dopé N..... | 9 |
| Fig.I.5 Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par du Bohr (B). | 10 |
| Fig.I.6 Diagramme des bandes d'énergie d'un Semi-conducteur extrinsèque dopé P . .. | 10 |
| Fig.I.7 Maille élémentaire du composé binaire GaN. | 11 |
| Fig.I.8 Première zone de Brillouin de la structure Zinc-blende. | 14 |
| Fig.I.9 Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs | 14 |
| Fig.I.10 Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b)..... | 15 |
| Fig.II.1 La création des gaps énergétiques..... | 42 |
| Fig.II.2 La fonction de Heine Abarenkov. | 51 |
| Fig.II.3 La fonction de Gauss..... | 52 |
| Fig.II.4 La fonction d'Aschkroft. | 52 |
| Fig.II.5 L'approche du pseudopotentiel empirique local. | 55 |
| Fig.III.1 Photographie historique de l'une des premières trajectoires de positons observée par Anderson en 1933 dans une chambre à brouillard. | 60 |
| Fig.III.2 Spectre en énergie des positrons émis par le Sodium ^{1122}Na | 61 |
| Fig.III.3 Schéma des deux états d'un positronium : para-positronium et ortho-positronium. | 63 |
| Fig.III.4 Comportement du positron dans la matière..... | 64 |
| Fig.III.5 Annihilation d'une paire électron-positron de quantité de mouvement P..... | 66 |
| Fig.IV.1 Structure de bande électronique du composé binaire GaP. | 77 |

| | |
|---|----|
| Fig.IV.2 Structure de bande électronique du composé binaire GaN..... | 78 |
| Fig.IV.3 Structure de bande électronique de l'alliage ternaire GaP _{0.8} N _{0.2} | 79 |
| Fig.IV.4 Structure de bande électronique de l'alliage ternaire GaP _{0.2} N _{0.8} | 79 |
| Fig.IV.5 Variation du gap direct d'énergie EΓ en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage GaP _{1-x} N _x | 81 |
| Fig.IV.6 Variation du gap indirect d'énergie EΓX en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage GaP _{1-x} N _x | 83 |
| Fig.IV.7 Variation du gap indirect d'énergie EΓL en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage ternaire GaP _{1-x} N _x | 83 |
| Fig.IV.8 Variation des gaps d'énergie direct EΓ et indirect EΓX et EΓL en fonction de la composition x (sans désordre compositionnel) de l'alliage ternaire GaP _{1-x} N _x | 84 |
| Fig.IV.9 Variation des gaps d'énergie direct EΓ et indirect EΓX et EΓL en fonction de la composition x (avec désordre compositionnel) de l'alliage ternaire GaP _{1-x} N _x | 85 |
| Fig.IV.10 Variation de la masse effective de l'électron dans GaP _{1-x} N _x en fonction de la fraction molaire. | 86 |
| Fig.IV.11 Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la direction [1 1 1] de l'alliage ternaire GaP _{0.2} N _{0.8} | 87 |
| Fig.IV.12 Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la direction [1 1 1] de l'alliage ternaire GaP _{0.8} N _{0.2} | 88 |
| Fig.IV.13 Densité totale de charges électroniques de la première bande de conduction selon la direction [1 1 1] de l'alliage ternaire GaP _{0.2} N _{0.8} | 89 |
| Fig.IV.14 Densité totale de charges électroniques de la première bande de conduction selon la direction [1 1 1] de l'alliage ternaire GaP _{0.8} N _{0.2} | 89 |
| Fig.IV.15 La variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition x de l'alliage ternaire GaP _{1-x} N _x | 91 |
| Fig.IV.16 La variation de la constante diélectrique de haute fréquence ε _∞ en fonction de la composition x de l'alliage ternaire GaP _{1-x} N _x | 93 |
| Fig.IV.17 La variation de la constante diélectrique statique ε ₀ en fonction de la composition x de l'alliage ternaire GaP _{1-x} N _x | 94 |
| Fig.IV.18 Structure de bande positronique de l'alliage ternaire GaP _{0.2} N _{0.8} | 95 |

| | |
|---|-----|
| Fig.IV.19 La variation du potentiel chimique du positron de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 97 |
| Fig.IV.20 La variation de l'affinité positronique dans l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la fraction molaire x | 99 |
| Fig.IV.21. La variation la masse effective du positron dans l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 100 |
| Fig.IV.22 Densité de charges positroniques selon la direction $[1\ 1\ 1]$ de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ | 101 |
| Fig.IV.23 Durée de vie positronique de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 102 |
| Fig.IV.24 La variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 104 |
| Fig.IV.25 La variation de la moyenne des constantes élastiques $\langle C_{ii} \rangle$ de l'alliage semi- conducteur ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 105 |
| Fig.IV.26 la variation de l'affinité positronique en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 106 |
| Fig.IV.27 Potentiel de déformation positronique de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 107 |
| Fig.IV.28 Constante de diffusion positronique de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ | 109 |

Introduction générale

Introduction générale

En moins d'un siècle, l'homme est passé du problème de prouver l'existence des atomes à celui de les manipuler un par un, de les assembler en fonction de ses besoins, pour créer des matériaux nouveaux aux propriétés étonnantes. Autant de progrès est toujours synonymes de nouveaux questionnements fondamentaux qui se posent [1].

Actuellement les progrès technologiques et industriels dépendent fortement de l'état d'avancement des matériaux. La science des matériaux englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels les polymères, les matériaux composites et les semi-conducteurs. Un intérêt particulier est porté aux semi-conducteurs à cause de leur utilisation dans certaines applications : électronique, énergie solaire etc [2].

Les alliages ternaires semi-conducteurs III-V, sont considérés comme une classe importants des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leurs paramètres physiques qui peuvent être ajustés et contrôlés pour l'obtention d'un composant optoélectronique bien désiré [3].

Dans l'alliage ternaire de la forme $AB_{1-x}C_x$, il est adéquat de savoir comment varie la structure de bandes lorsque l'on passe d'un composé AB à un autre composé AC en faisant varier la concentration de l'élément C dans cet alliage. En effet plusieurs propriétés dépendent de cette variation, une multitude d'approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques (optiques, électroniques, structurales, etc.) des alliages ternaires, tel que l'approximation du cristal cohérent (CPA) et l'approche du cristal virtuel (VCA) [4].

Les progrès réalisés dans les méthodes de calculs de la structure de bandes, surtout avec l'avènement de l'outil informatique, ainsi que le développement des appareils de mesures ont permis la compréhension des différentes propriétés physiques des alliages semi-conducteurs [5]. De nouvelles méthodes de calculs reposent sur différentes approches fortement liées, telles que l'approche ab-initio, l'approche semi-empirique comme la méthode k.p, la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) et la méthode des pseudopotentiels empiriques (EPM). Cette dernière a prouvé depuis son introduction dans l'investigation, la compréhension et la prédiction des propriétés électroniques [4] des semi-conducteurs.

Les études sur les positrons ont été jusqu'à des années très avancées consacrées seulement aux recherches concernant la physique nucléaire et spécialement la physique des particules. C'est aux années soixante qu'apparut l'intérêt de l'utilisation des positrons dans le domaine de la physique de la matière condensée, où des expériences en métallurgie prouvent son intérêt comme outil de caractérisation. L'idée s'est développée et son utilisation est devenue une technique. Les positrons sont actuellement un outil d'investigation de la matière privilégié par rapport aux sondes électroniques.

La corrélation angulaire de l'annihilation des positrons (A.C.A.R) est une technique expérimentale qui permet de mesurer la densité de moment des paires d'annihilation. Donc on peut étudier les états électroniques d'un semi-conducteur, en étudiant les caractéristiques de l'annihilation des positrons. Actuellement l'annihilation des positrons est appliquée avec succès pour l'investigation de la structure de bande électronique des semi-conducteurs sur les deux plans théorique et expérimental [5].

Dans ce présent travail, préalablement on a étudié l'effet de désordre compositionnel sur les quantités physiques liées à la structure de bandes électronique tels que : les gaps énergétiques fondamentaux, la discontinuité des bandes de valence et de conduction, les masses effectives de l'électron, la densité de charge électronique, l'indice de réfraction, et les constantes diélectriques en utilisant la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) couplée avec l'approximation du cristal virtuel VCA avec et sans tenir compte de l'effet de désordre compositionnel. Ensuite, on a suivi cette étude électronique par une étude positronique où on a utilisé la méthode de la particule indépendante (IPM) afin de calculer les fonctions d'ondes positronique. A cet effet nous avons examiné l'influence du désordre compositionnel sur la structure de bandes du positron. La densité de charge positronique, le potentiel chimique, l'affinité, la masse effective et la durée de vie du positron ont été étudiés. Finalement et afin d'étudier l'influence des contraintes extérieures sur notre alliage GaP_{1-x}N , nous avons calculé les constantes élastiques, le potentiel de déformation et la constante de diffusion du positron pour chaque valeur de la fraction molaire x (x compris entre 0 et 1).

Pour aboutir aux objectifs de cette étude, on a suivi un plan présentant quatre chapitres :

On a débuté par une introduction générale exposant toutes les données associées au sujet étudié, tout en dévoilant les failles existantes pour en procurer une solution à débattre.

Le premier chapitre a fait l'objet d'un rappel sur les généralités des semi-conducteurs III-V et de la théorie de leurs alliages, ainsi nous avons exposé l'approximation du cristal virtuel avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

Une présentation des différentes méthodes de calcul de la structure de bandes électronique des alliages semi-conducteurs, où nous avons détaillé la méthode du pseudopotentiel empirique locale adapté à nos calculs, a été exposée au deuxième chapitre.

Le troisième chapitre a été consacré à une description du comportement du positron dans la matière condensée, ainsi que la méthode de calcul des états positroniques qui se base sur l'approche des pseudopotentiels combinée au modèle de la particule indépendante.

Dans le dernier chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux.

Et pour en finir, une conclusion résumant tout le travail et exposant les perspectives possibles dans cet axe vient pour éclaircir le chemin à suivre aux futurs preneurs.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] W. Kara Mohamed, Thèse de Doctorat, « Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ », Univ Skikda, Algérie, (2012).
- [2] H. Baaziz, Thèse de Doctorat, « Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs penternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{Sb}_z\text{As}_{1-y-z}$ », Univ Batna, Algérie, (2006).
- [3] F. Mezrag, Thèse de Magister, « Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semi-conducteur $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ », Univ M'sila, Algérie (2003).
- [4] N. Fares, Thèse de Doctorat, « Les états de l'électron et du positron dans le massif à la surface et au voisinage de la surface des matériaux semi-conducteurs », Univ de Skikda, Algérie, (2016).
- [5] S. Bounab, Thèse de Magister, « Etude des états électroniques et posttoniques de l'alliage semi-conducteurs $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ », Univ de Constantine, Algérie, (2002).

Chapitre I
Généralités sur les
semi-conducteurs et
leurs alliages

I.1 Introduction

Dans les sciences des matériaux, Les propriétés des matériaux sont souvent les limites de performances des systèmes conçus. La connaissance de ces propriétés s'avère primordiale mais il faut nécessairement savoir que ces propriétés macroscopiques sont très liées aux structures élémentaires de ces matériaux, c.à.d. descendre jusqu'à l'échelle atomique [1].

Le progrès fait par les chimistes, les physiciens des matériaux et les technologues a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs III-V [2].

Récemment, les alliages ternaires III-V de la forme $AB_{1-x}C_x$ ont eu un intérêt important en technologie à cause de leurs multiples applications [3].

Les alliages semi-conducteurs ternaires sont fréquemment utilisés pour leurs structures de bandes et spécialement la variation de leurs gaps énergétiques en fonction de la composition. Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques (optiques, électroniques, structurales, etc.) des alliages ternaires, tel que l'approximation du cristal cohérent (CPA) et l'approche du cristal virtuel (V.C.A). Mais l'approche E.P.M combinée avec la VCA en tenant compte de l'effet du désordre reste le plus simple et offre des résultats compatibles avec les données expérimentales [4].

I.2 Notions sur les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui présente une conductivité intermédiaire entre celle des métaux (conducteurs) [5] ($\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [6] et des isolants [5] ($\sim 10^{-22}$ à $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [6], caractérisé par des propriétés physicochimiques bien déterminées obéissant à des lois typiques évoquant l'ensemble des composants et dispositifs dont le fonctionnement est étroitement lié à l'utilisation de ces semi-conducteurs [1].

Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN) ou II-VI (ZnS, CdTe) [6]. Ces derniers sont des corps formés à partir d'un élément

de la 3^{ème} colonne et d'un élément de la 5^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev.

Le Tableau.I.1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés [6].

Tab.I.1 Extrait de la classification périodique des éléments.

| III | IV | V |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $_{10.81}^{5}\text{B}$ | $_{12.01}^{6}\text{C}$ | $_{14.01}^{7}\text{N}$ |
| $_{26.98}^{13}\text{Al}$ | $_{28.09}^{14}\text{Si}$ | $_{30.97}^{15}\text{P}$ |
| $_{69.74}^{31}\text{Ga}$ | $_{72.59}^{32}\text{Ge}$ | $_{74.92}^{33}\text{As}$ |
| $_{114.82}^{49}\text{In}$ | $_{118.69}^{50}\text{Sn}$ | $_{121.51}^{51}\text{Sb}$ |

I.2.1 Types de semi-conducteur

Il y a deux grandes classes de semi-conducteurs, les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques.

I.2.1.a Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur non dopé [7], c'est-à-dire le cristal est pur que les impuretés donnent une contribution négligeable aux densités de porteurs de charge. Dans le cas intrinsèque, les électrons de la bande de conduction ne peuvent provenir que des niveaux de la bande de valence autre fois occupés, laissant des trous derrière eux. Le nombre d'électrons de la bande de conduction est donc égal au nombre de trous dans la bande de valence [8].

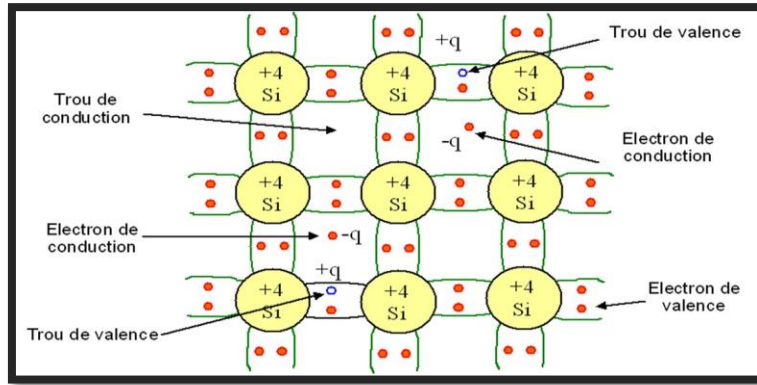


Fig.I.1 Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur intrinsèque (Si).

La figure montre que pour un semi-conducteur intrinsèque (sans impuretés), à chaque électron de la bande de conduction correspond un trou dans la bande de valence. De cette constatation, nous déduisons que les densités d'électrons et de trous sont identiques pour ce type de semi-conducteur [7].

$$n_c(T) = p_v(T) \equiv n_i(T) \tag{I.1}$$

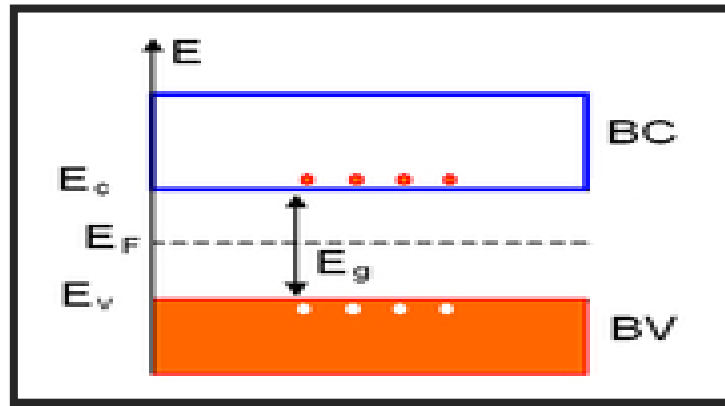


Fig.I.2 Diagramme des bandes d'énergie d'un Semi-conducteur intrinsèque [7].

I.2.1.b Semi-conducteur extrinsèque

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques lui conférant des propriétés électriques adaptées au domaine d'utilisation de ce matériau. L'introduction de ces dopants perturbe les bandes interdites, en créant des états accessibles à l'intérieur de ces bandes et rend le gap plus perméable. Selon le type de dopage, on distingue deux types de semi-conducteurs [8].

I.2.1.b.1 Semi-conducteur extrinsèque de type N

Un semi-conducteur type N est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de types donneurs [7]. L'insertion d'atomes pentavalents dans la structure cristalline d'un semi-conducteur permet d'introduire artificiellement des électrons libres. En effet, un des cinq électrons de la couche périphérique des atomes pentavalents ne participe pas aux liaisons de valence.

Dans un semi-conducteur de type N les électrons libres sont donc majoritaires alors que les trous sont minoritaires. Les atomes donneurs sont les atomes pentavalents que l'on introduit dans le semi-conducteur pour le rendre extrinsèque de type N, ces atomes sont susceptibles de donner un électron libre [8]. On parle de dopage de type N.

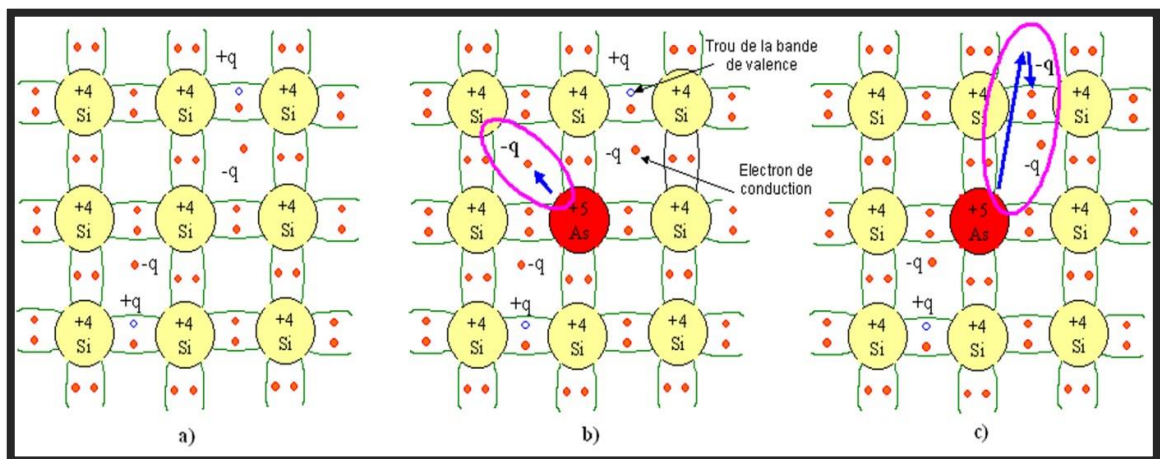


Fig.I.3 Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par de l'arsenic (As). a) Cas du semi-conducteur intrinsèque. b) Sur la base de la représentation. a) l'impureté (As) donne un électron de conduction en augmentant la densité d'électrons n b) Sur la base de la représentation. a) l'impureté (As) donne un électron de conduction en baissant la densité de trous p [7].

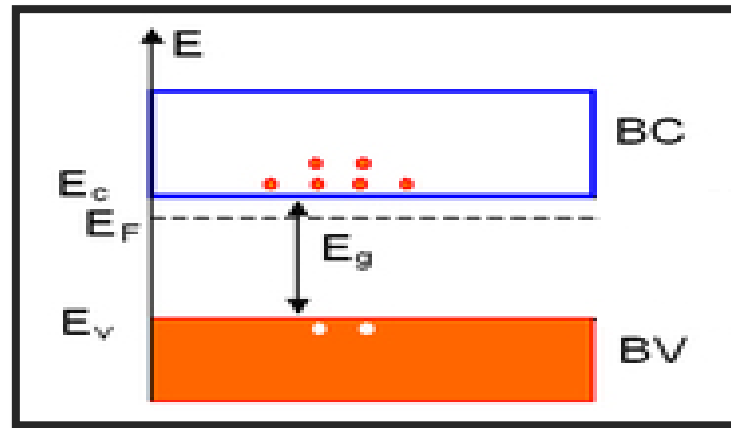


Fig.I.4 Diagramme des bandes d'énergie d'un Semi-conducteur extrinsèque dopé N [7].

I.2.1.b.2 Semi-conducteur extrinsèque de type P

Un semi-conducteur type P est un semi-conducteur intrinsèque dans lequel on a introduit des impuretés de types accepteurs [7]. Dans le semi-conducteur, il est également possible d'introduire artificiellement des trous plutôt que des électrons libres, il suffit d'insérer des atomes trivalents dans la structure cristalline.

Les électrons de la couche périphérique de ces atomes prennent part à trois liaisons de valences, laissant un trou dans la quatrième. Un électron quelconque peut quitter la liaison qu'il occupe, laissant à son tour un trou derrière lui et venir occuper la place vacante [8].

Dans un semi-conducteur de type P les électrons sont les porteurs minoritaires et les trous, les porteurs majoritaires [7]. On appelle atomes accepteurs, les atomes trivalents introduits dans le semi-conducteur pour le rendre extrinsèque de type P, sont susceptibles d'accepter un électron de valence. On parle de dopage de type P [8].

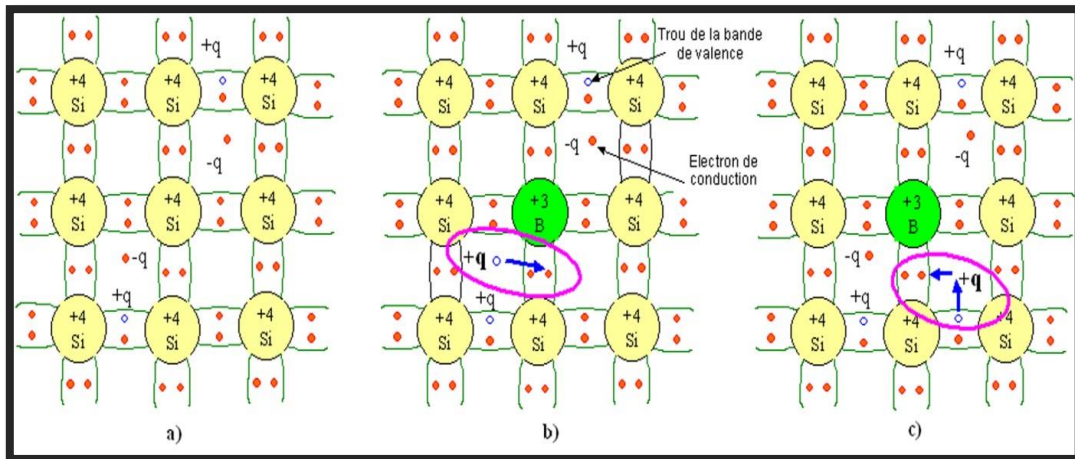
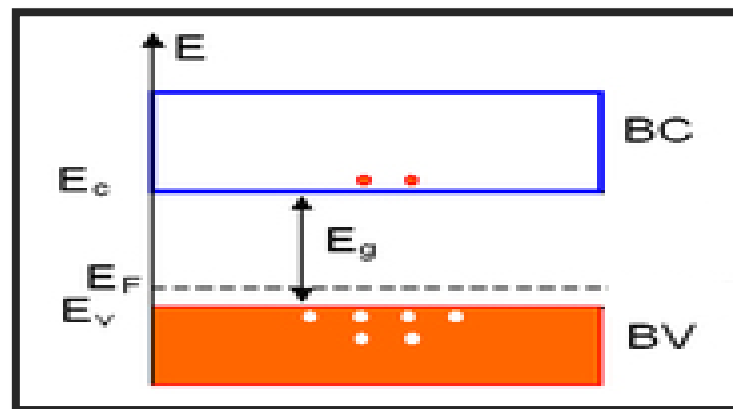


Fig.I.5 Représentation schématique des liaisons électroniques pour le semi-conducteur silicium (Si) dopé P par du Bohr (B). a) Cas du semi-conducteur intrinsèque. b) Sur la base de la représentation. a) l'impureté (B) accepte un électron de conduction en baissant la densité d'électrons n . b) Sur la base de la représentation. a) l'impureté (B) accepte un électron de valence en augmentant la densité de trous p .



FigI.6 Diagramme des bandes d'énergie d'un Semi-conducteur extrinsèque dopé P [7].

I.3 Propriétés des semi-conducteurs

Après avoir défini les différents types de semi-conducteurs, il est intéressant de connaître les différentes propriétés de ces derniers pour pouvoir contrôler leurs utilisations dans les différentes technologies modernes [9].

I.3.1 Propriétés structurales des semi-conducteurs

Les propriétés structurales sont importantes dans l'étude des différentes propriétés physiques et chimiques d'un matériau du point de vue microscopique [10].

I.3.1.a Structure cristalline des semi-conducteurs III-V

Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines [11].

Les matériaux semi-conducteurs de la colonne III de la classification de Mendeleïev possèdent trois électrons de valence sur leurs dernières orbitales ns^2np^2 . Par contre les éléments de la colonne V ont cinq électrons de valence sur leurs dernières orbitales ns^2np^3 . L'arrangement des atomes forme des orbitaux atomiques hybrides de type sp^3 [8].

I.3.1.b Structure zinc-blinde

La plupart des matériaux semi-conducteurs III-V ont une structure zinc-blinde (ZB). Cette structure est constituée de deux sous réseaux cubique faces centrée (cfc) [11], l'un occupé par l'anion d'éléments III (Ga) et l'autre par le cation d'élément V(N), décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale.

Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un autre atome de l'autre espèce. Le réseau alors entièrement défini par une seule grandeur (a) : constante du réseau, qui est aussi nommé paramètre de maille [6],

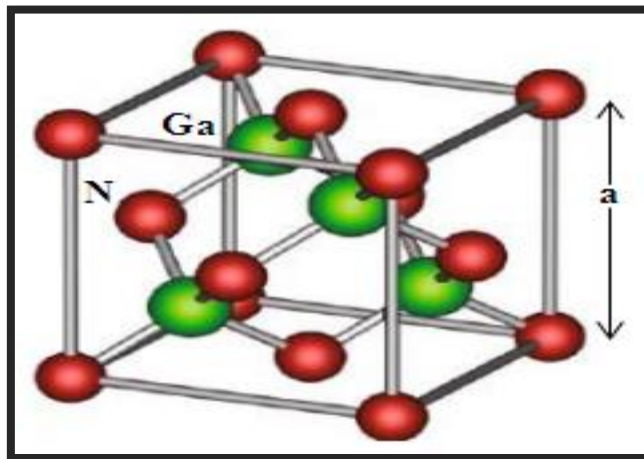


Fig.I.7 Maille élémentaire du composé binaire GaN.

Les liaisons chimiques entre les atomes sont fortement covalentes avec une mise en commun d'électrons entre les atomes d'éléments III et ceux d'éléments V. Cependant, il existe aussi un faible caractère ionique dans les liaisons en raison de la différence d'électro négativité entre les éléments III et V [8].

I.3.1.c Paramètre de maille

Le paramètre de maille d'une telle structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeux [8]. Est définie comme étant la distance séparant deux mailles consécutives, noté a [11], Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments, la constituant est grand et inversement [8]. Ainsi dans le cas d'une structure ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ l'incorporation Nitrure dans la maille cristalline GaP diminue le paramètre de maille (a) de l'alliage. Le **Tableau.I.2** illustre le paramètre de maille de deux composés binaires GaP et GaN.

Tab.I.2 Paramètres de maille de GaP et GaN.

| | GaP | GaN |
|---------------|-------------------------|------------------------|
| $a(\text{Å})$ | 10.3043478 ^a | 8.5066163 ^b |

^aRef [1] et ^bRef [12]

I.3.1.d Réseau réciproque

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde k caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique) [1].

I.3.1.d.1 Première zone de Brillouin

Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine est appelée première zone de Brillouin [8].

La première zone de Brillouin pour la structure zinc-blende à la forme d'un octaèdre tronqué [2], [3], [8], [11]. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points et des lignes d'importance particulière, on les appelle les points et les lignes de haute symétrie [8].

I.3.1.d. 2 Les points de haute symétrie

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma}(0,0,0)$.

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées [2], [3], [8]. Nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a} (\pm 1, 0, 0) \quad \mathbf{I.2}$$

$$k_y = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 1, 0) \quad \mathbf{I.3}$$

$$k_z = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 1) \quad \mathbf{I.4}$$

L : ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont:

$$k_L = \frac{2\pi}{a} (1, 1, 1) \quad \mathbf{I.5}$$

W: ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées. Les coordonnées sont :

$$k_W = \frac{2\pi}{a} (0, \frac{1}{2}, 1) \quad \mathbf{I.6}$$

Z : ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre avec les coordonnées :

$$k_Z = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 1) \quad \mathbf{I.7}$$

I.3.1.d.3 Les lignes de haute symétrie

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre Γ au point X.

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie ou $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre [2], [3], [8].

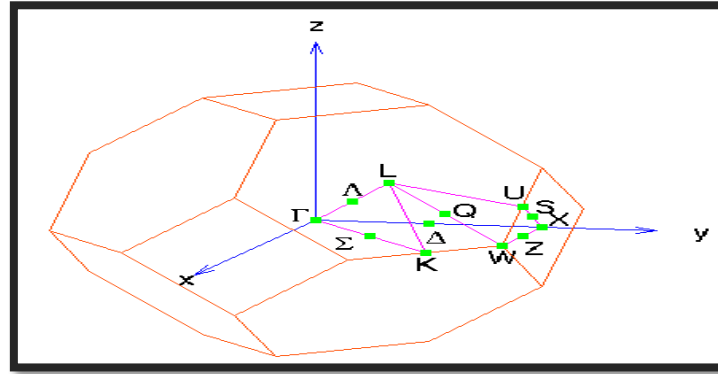


Fig.I.8 Première zone de Brillouin de la structure Zinc-blende [8].

I.3.2 Propriétés électroniques III-V

I.3.2.1 Structure de bande

La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde k dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bande de conduction. La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus haute et la bande interdite ou le gap [11].

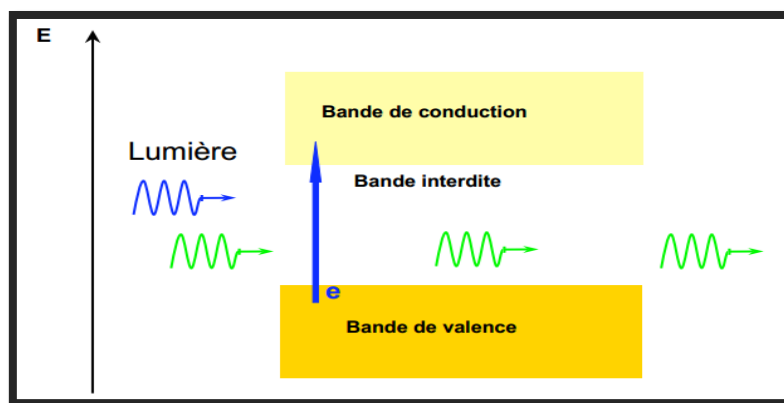


Fig.I.9 Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs [13].

Ce diagramme fait apparaître 3 bandes d'énergies particulières :

- une bande de faibles énergies, appelée bande de valence (BV). Les électrons présents dans cette bande sont liés aux atomes et participent aux liaisons covalentes.
- une bande de plus hautes énergies, appelée bande de conduction (BC). Les électrons de cette bande sont libres de se déplacer (d'où le nom de conduction) : ils participent donc aux courants.
- une bande intermédiaire. C'est une bande interdite, c'est à dire qu'aucun électron ne peut se situer dans cette bande. L'énergie minimale s'éparant les deux bandes de conduction et de valence est appelée énergie de gap. Elle sera notée E_g [14].

I.3.2.2 Gap énergétique

Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [6], [11].

On distingue les semi-conducteurs qui ont un "gap direct" et ceux qui ont un "gap indirect" Leur structure de bande est représentée schématiquement dans la **Figure.I.10** [15].

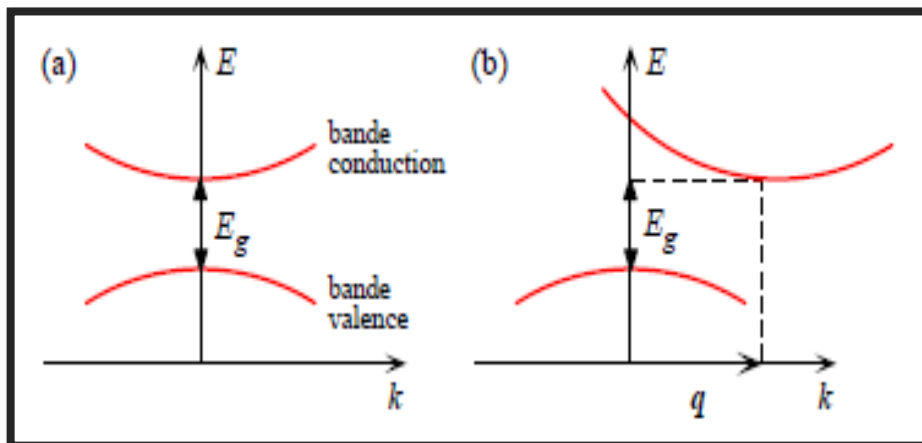


Fig.I.10 Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b) [15].

Les semi-conducteurs à gap direct : le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face à face (correspondent au même vecteur d'onde k).

Les semi-conducteurs à gap indirect : le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (ils correspondent à des vecteurs d'onde k différents).

L'essentiel des phénomènes électroniques (et optiques) concernent les électrons situés en bas de la bande de conduction et en haut de la bande de valence, c'est à dire aux zones caractérisées par le maximum de densité de porteurs [14].

I.3.2.3 Masse effective

La masse effective est une propriété importante pour l'étude des phénomènes de transport dans les solides.

Un électron dans un état de bande est bien décrit, dans son comportement dynamique, par une masse effective m^* . Elle est obtenue directement de la structure de bande du matériau. L'approximation la plus simple, correspond à la dépendance parabolique de $E(k)$, pour les semi-conducteurs du type III-V, au voisinage du minimum de la bande de conduction au point Γ ($k=0$), la bande de conduction est parabolique et isotopique. La masse effective devient une quantité scalaire et indépendante de la direction.

L'inverse de la masse effective $1/m^*$ est donc proportionnel à la deuxième dérivée de l'énergie $E(k)$ par rapport aux composantes du vecteur d'onde $k=(k_x, k_y, k_z)$, elle est de la forme [8]:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{\delta^2 E(k)}{\delta k^2} \quad \text{I.8}$$

I.3.2.4 Densité de charge

La densité de charge est le terme utilisé pour mesurer la quantité charge électrique par unité d'espace [16].

La connaissance de la densité de charges électroniques revêt un intérêt primordial. Elle nous permet de connaître plusieurs propriétés chimiques et physiques des solides. A l'aide de la densité de charge, on peut connaître le type de liaisons qui

s'établit entre les constituants du matériau, l'origine des propriétés optiques, électroniques et structurales [3].

Lorsque l'équation de Schrödinger est résolue pour les fonctions d'ondes $\psi(r)$, décrivant l'état d'un système [3], la quantité $\rho = \psi^* \psi$ représente la densité de probabilité de présence d'une particule aux divers points de l'espace. Plus précisément, la probabilité P pour qu'une particule se trouve dans une région de l'espace de volume Ω est déterminée par [8]:

$$P = \int_{\Omega} |\Psi(r)|^2 d^3r \quad \text{I.9}$$

La densité de charges de l'électron dans une certaine région spatiale [3]:

$$\rho(r) = e|\psi(r)|^2 \quad \text{I.10}$$

Pour chaque bande d'indice n , et en sommant sur tous les états k de cette bande, la densité spécifique ρ_n s'écrit comme suit [8]:

$$\rho_n(r) = 2e \sum_k |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad \text{I.11}$$

D'où la densité de charge totale est la sommation sur tous les états k des n bandes du cristal, elle est de la forme [8]:

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r) \quad \text{I.12}$$

Le calcul de la densité de charges totale nécessite la connaissance des fonctions d'ondes dans toute la zone de Brillouin. Plusieurs méthodes d'approximation ont été développées dans le but de réduire le temps de calcul nécessaire [3], telles que la méthode par échantillonnage des 3360 points de J.P. Walter et al, ou bien la méthode de Baldereschi basée sur le point moyen. Dans notre cas, on va se limiter au calcul de la densité par la méthode du pseudopotentiel empirique [8].

Selon le théorème de Bloch, la fonction d'onde est de la forme :

$$\psi_{n,k}(r) = \sum_G C_n(K) e^{i(K+G)r} \quad \text{I.13}$$

On remplace l'équation **I.13** dans l'équation **I.11**:

$$\rho(r) = e \sum_{n,k} \psi_{n,k}^*(r) \psi_{n,k}(r) \quad \text{I.14}$$

Après calcul et utilisation de la transformée de Fourier on aboutit au résultat suivant :

$$\rho(G') = e \sum_{G'} |C_{n,G'}(K, G)|^2 \quad \text{I.15}$$

Où :

$C_{n,G'}(K, G)$: Les coefficients de Fourier des pseudos fonctions d'ondes de l'électron de valence $\psi_{n,k}$ [8].

I.3.3 Propriétés optiques des semi-conducteurs III-V

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques [6].

Plusieurs domaines dans lesquels la lumière réagit avec la matière sont évidemment d'intérêt pratique. L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [17].

L'interaction du rayonnement avec les électrons du semi-conducteur se manifeste selon trois processus distincts :

- un photon peut induire le saut d'un électron, d'un état occupé de la bande de valence vers un état libre de la bande de conduction, c'est l'absorption fondamentale. Ce processus sera mis à profit dans les capteurs de rayonnement.
- un électron de la bande de conduction peut retomber spontanément sur un état vide de la bande de valence avec émission d'un photon, c'est l'émission spontanée.

Ce processus sera mis à profit dans les émetteurs de rayonnements tels que les diodes électroluminescentes.

- un photon présent dans le semi-conducteur peut induire la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de la bande de valence, avec émission d'un

deuxième photon de même énergie, c'est l'émission stimulée. Ce processus sera mis à profit dans les lasers à semi-conducteur [8].

Les caractéristiques optiques des matériaux sont :

I.3.3.1 L'indice de réfraction n :

La connaissance de l'indice de réfraction (n) des semi-conducteurs est indispensable pour des dispositifs tels que des cristaux photoniques, des guides d'ondes, des cellules et des détecteurs d'énergie solaire. L'indice (n) est calculé en utilisant différents modèles et en tenant compte de l'effet du désordre [8].

- (i) Modèle de Ravindra et Srivastava [18]

$$n^4 E_g = 108 \quad \text{I.16}$$

- (ii) Modèle de Gupta et Ravindra [19]

$$n = 4.084 - 0.62 E_g \quad \text{I.17}$$

- (iii) Modèle d'Hervé et Vandamme [20]

$$n = \left[1 + \left(\frac{13.6}{E_g + 3.4} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{I.18}$$

- (iv) Modèle de Reddy et Anjaneyulu [21]

$$E_g e^n = 36.3 \quad \text{I.19}$$

- (i) Modèle de Ravinda [22]

$$n = 4.16 - 0.85 E_g \quad \text{I.20}$$

- (ii) Modèle de Reddy et Ahammed [23]

$$n^4 (E_g - 0.365) = 154 \quad \text{I.21}$$

En générale, l'indice de réfraction est lié à la constante diélectrique par la relation: ($n \approx \sqrt{\epsilon_r}$) [6].

I.3.4 Propriétés diélectriques des semi-conducteurs III-V

I.3.4.1 Constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞

Un matériau est dit diélectrique si ses électrons ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances (de façon macroscopique). Autrement dit, c'est un milieu ne pouvant pas conduire le courant électrique [1].

C'est-à-dire que les excitations propres d'un cristal, soumis à un champ électrique \vec{E} , sont décrites par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega, \vec{k})$, qui dépend de la fréquence ω et du vecteur d'onde \vec{k} . La relation entre le champ électrique et la polarisation diélectrique est donnée sous la forme [8]:

$$\vec{P} = \epsilon(\omega)\vec{E} \quad \text{I.22}$$

Où :

\vec{P} : Polarisation diélectrique, ou le moment dipolaire.

Cette fonction a des conséquences importantes sur les propriétés physiques des solides.

Les relations reliant la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont appelés relations de Kramers-Kronig. Le constant diélectrique complexe est donné par [17] :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad \text{I.23}$$

Les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes, elles sont liées entre elles par les relations de Kramers-Kronig [17]:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} \quad \text{I.24}$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} \quad \text{I.25}$$

Où la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ étant liée au phénomène d'absorption ou d'émission du champ électromagnétique par le matériau et est très petite devant la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ [8].

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique $\varepsilon(\omega)$ se réduit à un scalaire [17].

Les deux grandeurs, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et l'indice n sont liées par la relation [8] :

$$\varepsilon_\infty = n^2 \quad \text{I.26}$$

I.3.4.2 Constante diélectrique statique ε_0

Le modèle de Harisson « bond-orbital model » est utilisé pour investir la dépendance en composition de la constante diélectrique statique ε_0 en utilisant la relation qui lie $\varepsilon_0(\omega)$ à la constante diélectrique en haut fréquence ε_∞ donnée par [24]:

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_\infty - 1} = 1 + \frac{\alpha_p^2(1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad \text{I.27}$$

Où :

α_p : est la polarité, et déterminée par la définition de Vlog [27].

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad \text{I.28}$$

Où :

$V_A(3)$ et $V_S(3)$ sont les facteurs des formes symétriques et antisymétriques.

α_c : est la covalence du matériau définie comme :

$$\alpha_c = \sqrt{1 - \alpha_p^2} \quad \text{I.29}$$

I.4 Théorie des alliages des semi-conducteurs

Les alliages semi-conducteurs ont fait l'objet de très nombreuses études pendant trois décennies, faisant appel à toutes les méthodes de croissance cristalline épitaxie à

partir des phases vapeur ou liquide, technique de Bridgman de la zone flottante et de Czochralski,...etc [2].

I.4.1 Alliages ternaires III-V

D'une manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant deux ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Maintenant, on définit un alliage comme une combinaison d'atomes, ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celle des constituants. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline et l'intérêt pratique des semi-conducteurs ont permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'avantage de ces alliages étend le domaine d'application optoélectronique grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques [25].

Les alliages semi-conducteurs ternaires III.V des composés de la forme $AB_{1-x}C_x$ (où x) représente la concentration du composé AC et $1-x$ celle du composé AB), ont attiré une attention considérable dans la fabrication des dispositifs électroniques et pour différentes applications optoélectroniques grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques en fonction de la fraction molaire x [18].

I.4.2 Les méthodes utilisées pour l'étude des alliages semi-conducteurs

Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques (optiques, électroniques, structurales, etc.) des alliages ternaires, tel que l'approximation du cristal cohérent (CPA) et l'approche du cristal virtuel (V.C.A). Mais l'approche E.P.M combinée avec la VCA en tenant compte de l'effet du désordre reste le plus simple et offre des résultats compatibles avec les données expérimentales [2], [4].

C'est cette approche que nous avons utilisé pour calculer la dépendance compositionnelle des propriétés des alliages ternaires.

I.4.2.1 L'approximation du cristal virtuel (VCA)

L'approximation du cristal virtuel VCA est l'approche la plus préférée grâce à sa simplicité, elle postule que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique virtuel (monoatomique) avec un potentiel atomique moyen [24].

I.4.2.1.1 Cas d'un alliage ternaire

Le semi-conducteur est supposé macroscopiquement uniforme, cependant, les fluctuations microscopiques de la composition x sont inévitables [3]. Généralement on considère, ces fluctuations comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche VCA [26].

Dans l'approximation du cristal virtuel (VCA), on considère que ces distorsions sont suffisamment faibles. Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage [8].

$$V(x) = xV_{AC} + (1 - x)V_{AB} \quad \text{I. 30}$$

L'hamiltonien considéré dans la VCA est donné par :

$$H(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad \text{I.31}$$

Pour établir le calcul de la structure de bandes, il est nécessaire de construire le potentiel de l'alliage en fonction de la composition, en tenant compte de l'effet du désordre [3].

I.4.2.1.1.1 Propriétés physiques

La propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AB et AC [4].

Plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques. Ces propriétés physiques sont notées par $F(x)_{\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x}$, peuvent être liées linéairement à la concentration stœchiométrique x par la relation suivante [8].

$$\overline{F(x)}_{\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x} = xF_{\text{GaN}} + (1 - x)F_{\text{GaP}} \quad \text{I.32}$$

Avec :

$$F(x)_{\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x} = \overline{F(x)}_{\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x} + dx(1 - x) \quad \text{I.33}$$

Où :

F: Propriété physique quelconque.

x: Fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

d: Paramètre de courbure (bowing).

I.4.2.1.1.a Constante du réseau de l'alliage ternaire

Expérimentalement, la constante du réseau $a(x)$ de l'alliage ternaire est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires de l'alliage [8].

Notons :

$a(x)$: La constante du réseau de l'alliage et a_{AB} , a_{AC} : les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement [3], Cette constante suit la loi de Vegard [8].

$$a(x)_{\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x} = \overline{a(x)}_{\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x} = xa_{\text{GaN}} + (1-x)a_{\text{GaP}} \quad \text{I.34}$$

Où :

a_{GaP} : Paramètre du réseau du composé binaire GaP.

a_{GaN} : Paramètre du réseau du composé binaire GaN.

Dans ce cas le paramètre de courbure est nul [3], [8].

I.4.2.1.1.b Gaps d'énergie de l'alliage ternaire

Contrairement à la tendance de la constante du réseau $a(x)$ qui est une moyenne pondérée $a(x)$ on a constaté que les gaps d'énergies deviennent considérablement de la moyenne des gaps d'énergies de ces constituants [3].

$$\bar{E}_g(x) = xE_{\text{GaN}} + (1-x)E_{\text{GaP}} \quad \text{I.35}$$

En effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie $E_g(x)$ peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante [3]:

$$E_g(x)_{\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x} = xE_{\text{GaN}} + (1-x)E_{\text{GaP}} + dx(1-x) \quad \mathbf{I.36}$$

Avec :

E_{GaP} : Gap du composé GaP.

E_{GaN} : Gap du composé GaN.

d : Paramètre de courbure optique.

Le paramètre de courbure optique d des gaps d'énergie est généralement positif sauf quelques exceptions pour quelques alliages où on le trouve négatif [3], [8].

Quelques paramètres physiques des alliages changent de l'interpolation linéaire vers l'interpolation quadratique, des équations **I.15** et **I.16** on a:

$$F(x)_{\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x} = xF_{\text{GaN}} + (1-x)F_{\text{GaP}} + dx(1-x) \quad \mathbf{I.37}$$

En développant l'équation **I-26** on a une équation quadratique de la forme:

$$F(x)_{\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x} = A + B + Cx^2 \quad \mathbf{I.38}$$

Où :

$$A = F_{\text{GaP}}, B = F_{\text{GaN}} - F_{\text{GaP}} + d \text{ et } C = -d \quad \mathbf{I.39}$$

Le paramètre de non linéarité (C) est appelé paramètre de courbure ou bowing. Sachant que la VCA néglige l'effet de désordre, ce paramètre est très différent de celui donné par l'expérience. Pour pallier le de désaccord, le bowing est calculé différemment comme suit :

$$C_{exp} = C_i + C_e \quad \mathbf{I.40}$$

Tels que le C_i est le bowing intrinsèque dû à la VCA et C_e est le bowing extrinsèque dû au désordre.

L'inconvénient de la VCA est qu'elle donne un paramètre de courbure du gap fondamental très différent de celui trouvé par l'expérience. Ce désaccord est dû au fait d'avoir négliger l'effet du désordre compositionnel [8].

1.4.2.2 L'approximation du cristal virtuel améliorée (VCAA)

La méthode du pseudopotentiel empirique [EPM] avec l'approximation du cristal virtuel [VCA] offre une combinaison simple, raisonnable et de plus précise pour l'obtention des structures de bandes des alliages. Aussi la VCA est connue de rendre les paramètres du bowing du gap principal aussi faibles que ceux des résultats trouvés expérimentalement [3].

Pour y remédier à ce défaut [3], en 1975 Baldereschi et Maschke ont traité l'effet du désordre compositionnel comme une perturbation et l'ont calculé jusqu'au second ordre avec l'approximation VCA [3], [8].

Cependant, cette approche de perturbation n'est pas complètement satisfaisante dans l'explication de la bande interdite du bowing [7].

Dans l'approximation du cristal virtuel améliorée VCAA, le potentiel dû au désordre compositionnel est ajouté au potentiel périodique du cristal, le pseudopotentiel du système s'écrit sous la forme [1].

$$V(r) = V_{VCA}(r) + V_{dés}(r) \quad \mathbf{I.41}$$

$V_{VCA}(r)$: Potentiel périodique du cristal virtuel.

$V_{dés}(r)$: Potentiel non périodique dû au désordre compositionnel.

En considérant tous les sites du cristal étudié, l'expression du potentiel de désordre $V_{dés}(r)$ s'écrit:

$$V_{dés}(r) = -P[x(1-x)]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \mathbf{I.42}$$

P : est le paramètre d'ajustement produisant le bowing.

Enfin en additionnant ce potentiel du désordre avec le potentiel périodique effectif du cristal, on aura l'expression finale du pseudopotentiel comme suit :

$$V(r) = V_{VCA}(r) - P[x(1-x)]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad \text{I.43}$$

Le potentiel de l'alliage, calculé par la VCA auquel on ajoute le potentiel non-périodique du désordre, est donné par :

$$V(r) = xV_{GaN}(r) + (1-x)V_{GaP}(r) - P[x(1-x)]^{1/2}[V_{GaP}(r) - V_{GaN}(r)] \quad \text{I.44}$$

Ce même potentiel peut s'écrire sous forme de séries de Fourier:

$$V(r) = \sum_G V(G) e^{iGr} \quad \text{I.45}$$

Avec $V(G)$: est le facteur de forme de l'alliage ternaire donné par :

$$V(G) = xV_{GaN}(G) + (1-x)V_{GaP}(G) - P[x(1-x)]^{1/2}[V_{GaP}(G) - V_{GaN}(G)] \quad \text{I.46}$$

$V_{GaN}(G)$, $V_{GaP}(G)$ sont respectivement les facteurs de formes des potentiels des composés GaN, GaP [8].

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre on a exposé quelques propriétés physiques à savoir structurales, électroniques, optiques et diélectriques des semi-conducteurs en général et les semi-conducteurs III-V en particulier. Nous avons aussi présenté les méthodes de calculs des alliages ternaires à savoir la VCA et la VCAA.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] W. Kara Mohamed, Thèse de Doctorat, Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, Univ Skikda, Algérie, (2012).
- [2] F. Benmakhlouf, Thèse de Doctorat, Investigation théorique des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs II-VI à pression normale et sous pression, Univ Constantine, Algérie, (2006).
- [3] A.Bechiri, Thèse de Doctorat, Effet du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V, Univ Constantine, Algérie, (2006).
- [4] L. Hannachi, Thèse de Doctorat, Propriétés électroniques et élastiques des chalcogenites, Univ Setif, Algérie, (2010).
- [5] F.Bezziou, Thèse Master, Etude par simulation numérique d'une cellule solaire à homojonction (GaAs) et à hétérojonction $(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs})$ par le logiciel TCAD-SILVACO, Univ Biskra, Algérie, (2013).
- [6] N. Baghdadli, Evolution du paramètre exciton de Bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V, Univ Tlemcen, Algérie, (2013).
- [7] Optique pour l'ingénieur, Physique des semi-conducteurs : Fondamentaux, Site développé par le SCIRN - PRN de l'Université du Maine, (2009), disponible sur : http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Grain_OPI_fr_M05_C02.html, page consultée le : 18/06/2017.
- [8] N. Fares, Thèse de Doctorat, Les états de l'électron et du positron dans le massif à la surface et au voisinage de la surface des matériaux semi-conducteurs, Univ de Skikda, Algérie, (2016).
- [9] H. Bensassi, Thèse Master, Etude des propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, Univ BBA, Algérie, (2016).
- [10] N. Bogha, Thèse Master, Caractérisation des alliages ternaires $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, Univ BBA, Algérie, (2016).

- [11] O. Bahi, Thèse Master, Les semi-conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique, Univ Ouargla, Algérie, (2014).
- [12] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
- [13] Romuald Houdré, Dispositifs électroniques et optique a semi-conducteurs, Science et génie des matériaux, (2006 /2007).
- [14] Chapitre1, Propriétés des semi-conducteurs, disponible sur :
http://cedric.koeniguer.free.fr/polytech/phc/documents/cours/candc_chapitre1.pdf, page consultée le : 19/06/2017.
- [15] Chapitre 7, Les semi-conducteurs. Disponible sur :
http://lns.epfl.ch/files/content/sites/lns2/files/lectures/solid/cours/Chapitre_7.pdf, page consultée le : 19/06/2017.
- [16] Wikipédi. L'encyclopédie libre, Densité de charge, (Mai 2017), disponible sur :
https://fr.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A9_de_charge, page consultée le : 18/06/2017.
- [17] C. Sifi, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $Pb_{(1-x)}Ca_xS$, $Pb_{(1-x)}Ca_xSe$ et $Pb_{(1-x)}Ca_xTe$, Univ Annaba, Algérie, (2010).
- [18] N. M. Ravindra, V. K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [19] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 100 (1980) 715.
- [20] P. Hervé, L. K. J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.
- [21] R. R. Reddy, S. Anjaneyulu, Phys. Stat. Sol. B 174 (1992) k91.
- [22] N. M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, Infrared Phys. Technol. 50 (2007) 21.
- [23] R. R. Reddy, Y. N. Ahammed, Infrared Phys. Technol. 36 (1995) 825.
- [24] F.Mezrag, Thèse de Magister, Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semi-conducteur $GaAs_xSb_{1-x}$, Univ M'sila, Algérie (2003).

- [25] A. Boumaza, Thèse de Doctorat, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI, Univ Annaba, Algérie, (2014).
- [26] H. Baaziz, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs penternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{Sb}_z\text{As}_{1-y-z}$, Univ Batna, Algérie, (2006).
- [27] P. Vogl, J. Phys. C 11 (1978) 251.

Chapitre II
Méthodes de calcul
de la structure de
bande

II.1 Introduction

Les propriétés physiques des matériaux sont rarement décrites avec exactitude cause de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, la résolution de ces problèmes dit 'à N corps', doit inévitablement avoir recours à des approximations, non seulement pour simplifier les calculs mais aussi pour bonne représentation de ce système très compliqué [1].

II.2 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides [2], qui a été proposée en 1926 par les idées de L. De Broglie, Erwin Schrödinger [3].

Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné [2].

En théorie quantique, un système constitué d'un ensemble de particules (électrons et noyaux) est décrit par la fonction d'onde ψ , qui satisfait à l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [4]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{II.1}$$

Où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du système, dont les valeurs propres E désignent les valeurs de l'observable énergie totale. Pour un système constitué de N_e électrons en interaction de coordonnées d'espace $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_{N_e}$, plus N_n noyaux de charge Z , de coordonnées d'espace $\vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_{N_n}$ [4].

L'opérateur Hamiltonien H s'écrit comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad \text{II.2}$$

Avec :

L'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \quad \text{II.3}$$

Où :

N_e : Nombre total des électrons.

m : Masse de l'électron.

L'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M} \Delta_i \quad \text{II.4}$$

Où :

N_α : Nombre total des noyaux.

m : Masse du noyau.

L'énergie d'interaction entre un électron i et électron j :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad \text{II.5}$$

L'énergie d'interaction entre un noyau α et un noyau β :

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_\alpha - R_\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad \text{II.6}$$

Où :

Z_α, Z_β : Charges des noyaux α et β .

L'énergie d'interaction entre un noyau α et un électron i :

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{V}_{i\alpha} \quad \text{II.7}$$

En introduisant les équations **II.3**, **II.4**, **II.5**, **II.6** et **II.7** dans l'équation **II.1**, l'Hamiltonien aura la forme suivante :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) \quad \text{II.8}$$

Dans l'expression de l'Hamiltonien du système, les mouvements des électrons et des noyaux sont couplés et leurs coordonnées respectives ne peuvent pas être traitées séparément. Le problème est celui d'un système à (N_e+N_n) corps en interaction, dont la résolution analytique et rigoureuse de l'équation de Schrödinger correspondante est impossible, d'où le recours à quelques approximations [4].

II.3 Les approximations

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer dite adiabatique est la base de beaucoup de calculs en physique de la matière [2]. En 1929, Max Born et Julius Robert Oppenheimer [3], ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes contenant plus d'un ou deux électrons [5].

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $\hat{T}_n = 0$ et $\hat{V}_{nn} = 0$, nous pouvons définir une fonction d'onde ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par [6] :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{II.9}$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit:

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{II.10}$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha) \quad \text{II.11}$$

$$= E_e(\vec{R}_\alpha) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}_\alpha)$$

Dans cette équation comme dans l'expression de ψ_e , le \vec{R}_α apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

E_e Représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [6].

II.3.2 Approximation de Hartree

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree en 1928 [7]. Cette approximation dite de champ moyen, permet de ramener le problème d'interaction N-corps [1], consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants, où chaque électron évolue dans le potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). La fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électroniques [4] :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \psi_n(\vec{r}_n) \quad \text{II.12}$$

\vec{r}_i : Position des électrons i avec $i=1\dots n$.

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N_e électrons est réduit à celui de la résolution l'équation de Schrödinger à un seul électron [4]:

$$\hat{H}_i \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.13}$$

Avec :

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}) \quad \text{II.14}$$

Où :

$V_{ext}(\vec{r})$: Potentiel d'interaction électron-noyau.

$V_i(\vec{r})$: Potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron, qui a la forme :

$$V_i(\vec{r}) = \frac{-e \int \rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad \text{II.15}$$

La densité des électrons $\rho_i(r)$ étant donnée par :

$$\rho_i(\vec{r}) = -e \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{II.16}$$

La somme est faite sur les N_e états mono-électroniques.

L'équation de Schrödinger aura la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - e^2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \int \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} d^3 r' + \hat{V}_{ext}(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad \text{II.17}$$

L'équation **II.17** est appelée équation à une particule de Hartree. L'inconvénient de cette méthode, c'est qu'elle ne tient pas compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde [3].

La fonction d'onde, la densité électronique et le potentiel de Hartree sont interdépendants et il n'existe aucune méthode directe permettant de les calculer simultanément.

La fonction d'onde donnée par l'équation **II.12** est incomplète, car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Celui-ci a montré que pour les fermions, un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin [4].

II.3.3 Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation est très fréquemment utilisée dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes [8].

En 1930, Fock a montré, que les équations de Hartree négligent un terme très important. C'est le terme d'échange dû à la forme antisymétrique de la fonction d'onde totale qui doit se mettre par construction sous forme d'un déterminant de Slater des fonctions d'ondes mono-électroniques [4] :

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) & \qquad \qquad \qquad \text{II.18} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \psi(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Où

$\vec{\sigma}_i$: représente le spin.

Ecrite sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - e^2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_e} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} e^2 \int \frac{|\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')|}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \widehat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.19}$$

Où :

$\delta_{\sigma_i \sigma_j}$: Symbole de Kronecker.

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégral-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cette méthode consiste à débiter avec un jeu de spin-orbitales d'essai $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{N_e}$ dans les équations de Hartree-Fock. Ce qui nous donne un nouveau jeu de spin-orbitales, avec lesquelles nous répétons le même processus jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par les électrons ne varie plus, à une précision près, fixée par l'opérateur.

Il faut signaler que le caractère non-local du potentiel d'échange introduit par Fock rend la résolution numérique des équations de Hartree-Fock compliquée [4].

II.3.4 Approximation de Hartree-Fock-Slater

Pour s'affranchir de l'obstacle inhérent au caractère non local du potentiel d'échange et résoudre les équations de Hartree-Fock (HF) [4], en 1951 [3], Slater proposa d'écrire le potentiel d'échange V_x pour un gaz d'électron homogène de densité $\rho(\vec{r})$, sous la forme locale suivante [4]:

$$V(\vec{r}) = -6 \alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right)^{1/3} \quad \text{II.20}$$

Où :

α : est un paramètre ajustable sans dimension.

Cette méthode est connue sous le nom de la méthode X_α . La forme simple et locale du potentiel d'échange, permet d'effectuer des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables. Mais si ce choix intuitif conduit à des

résultats qualitativement acceptables, ces résultats restent néanmoins quantitativement loin de la réalité.

La méthode X_α ignore les corrélations électroniques, car en réalité les électrons interagissent mutuellement de manière beaucoup plus complexe. Selon Wigner les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire en plus du terme d'échange introduit par Fock c'est le terme d'énergie de corrélation E_{cor} (énergie négative).

L'énergie d'échange et de corrélation est la somme du terme d'échange E_x introduit par Fock et l'énergie de corrélation E_{cor} . Cette énergie, notée E_{xc} est la différence entre l'énergie totale exacte E_{ex} et l'énergie totale de Hartree [4].

II.4 Les méthodes de calcul de la structures des bandes électroniques

II.4.1 Méthode de calcul des électrons libres

C'est un modèle développé par Arnold Sommerfeld [1], qui constitue le point de départ de la physique de l'état solide [5], permet d'expliquer des propriétés physiques importantes des métaux [9].

Pour ce modèle, le potentiel d'interaction, dans l'équation de Schrödinger, est nul. Car cet électron ne perçoit aucune influence de la part des autres électrons environnants. On peut dire que lorsque l'électron est libre, tous les niveaux d'énergie lui sont permis, ces niveaux forment une bande continue [9].

L'énergie totale du système ne comprend que l'énergie cinétique des électrons, leur énergie potentielle est négligée. On se basant sur cette hypothèse, l'équation de Schrödinger d'une particule est [1]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = E\psi \quad \text{II.21}$$

La fonction d'onde satisfaisant une telle équation à la forme d'une onde progressive de la forme [1]:

$$\psi_k = e^{ikr} \quad \text{II.22}$$

Elles représentent des ondes non stationnaires de quantité de mouvement : $p = \hbar K$

Dans le modèle des électrons libres les valeurs permises pour l'énergie sont distribuées de façon continue :

$$E(K) = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad \text{II.23}$$

$$E(K) = \frac{\hbar^2}{2m} (K_X^2 + K_Y^2 + K_Z^2) \quad \text{II.24}$$

Le Modèle des électrons libres est cependant incapable d'expliquer pourquoi certains solides sont des semi-conducteurs ou des isolants. C'est l'un de ses plus grands défauts [9].

II.4.2 Méthode de calcul des électrons presque libres

Ce Modèle donne de bons résultats, pour les métaux dont les cœurs ioniques ne sont pas en contact [9].

Dans l'approximation des électrons presque libres, on suppose que l'interaction avec le champ périodique du réseau est beaucoup plus faible que l'énergie cinétique de cet électron et que l'influence du potentiel du réseau est similaire à une perturbation périodique [10].

Dans cette méthode, les électrons sont presque libres, ce qui revient à dire, qu'ils sont faiblement liés, donc, il suffit d'une faible énergie pour qu'ils se déplacent à la bande de conduction. Ceci se traduit aussi par, l'existence d'un potentiel périodique du cristal qui est faible, et qui va être considéré comme perturbation périodique du réseau [1].

L'Hamiltonien aura la forme :

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + W(r) \quad \text{II.25}$$

$W(r)$: Potentiel de perturbation périodique du cristal.

La différence entre la méthode des électrons libres et la méthode des électrons presque libres réside dans l'ajout d'un potentiel de perturbation dans l'Hamiltonien, donc, pour un traitement efficace, on utilise la théorie de perturbation du premier et second degré.

La théorie de perturbation permet de déterminer les corrections portées sur l'énergie $E^{(0)}$ et la fonction $\psi^{(0)}$ d'un système d'électrons libres sur lequel est introduite une perturbation.

$$E(k) = E^{(0)}(k) + E^{(1)}(k) + E^{(2)}(k) \quad \text{II.26}$$

$$\psi(r) = \psi^{(0)}(r) + \psi^{(1)}(r) + \psi^{(2)}(r) \quad \text{II.27}$$

Avec :

$$E^{(1)}(k) = \langle \psi_{k'}^{(0)} | V(r) | \psi_k^{(0)} \rangle \quad \text{II.28}$$

$$E^{(2)}(k) = \sum_{k \neq k'} \frac{|\langle \psi_{k'}^{(0)} | V(r) | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \quad \text{II.29}$$

L'équation de Schrödinger d'une particule libre est :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^{(0)}(r) = E^{(0)} \psi(r) \quad \text{II.30}$$

A l'approximation zéro, l'énergie et la fonction d'onde ont la forme :

$$E^{(0)}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{II.31}$$

$$\psi^{(0)}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} \quad \text{II.32}$$

Où :

V : Volume total du cristal.

Les fonctions $\psi^{(0)}(r)$ sont orthonormées. Le potentiel périodique du cristal $V(r)$ peut se mettre sous la forme d'une série de Fourier :

$$V(r) = \sum_G V(G) e^{iG \frac{2\pi r}{a}} \quad \text{II.33}$$

On remplace l'équation **II.32** et **II.33** dans **II.28** :

$$E^{(1)}(k) = \int \psi_{k'}^{(0)} V(r) \psi_k^{(0)} dr = W_{kk'} \quad \text{II.34}$$

$$E^{(1)}(k) = \begin{cases} 0 & \text{pour } k \neq \frac{n\pi}{a} \\ \pm V_G & \text{pour } k = \frac{n\pi}{a} \end{cases} \quad \text{II.35}$$

Le même travail se fait pour l'équation **II.29** :

$$E^{(2)}(k) = \sum_{k \neq k'} \frac{|W_{kk'}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \quad \text{II.36}$$

Ainsi l'énergie totale du système aura la forme :

$$E(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + W_{kk'} + \sum_{k \neq k'} \frac{|W_{kk'}|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \quad \text{II.37}$$

Et la correction apportée à l'état de la particule dans le cadre du traitement de la perturbation est donnée par :

$$\psi(r) = \psi_k^{(0)}(r) + \sum_{k \neq k'} \frac{|\langle \psi_{k'}^{(0)} | V(r) | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)}(r)$$

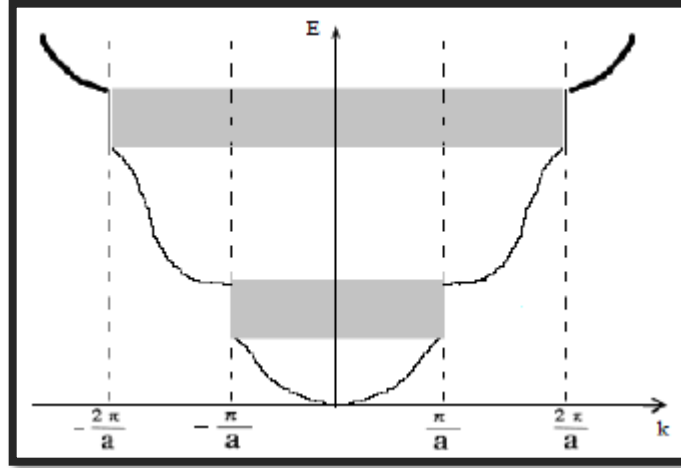


Fig.II.1 La création des gaps énergétiques.

Dans certains cas, les corrections portées sur les énergies sont négligeables et leurs spectres inchangés. Par contre, dans d'autres cas, le spectre est fortement modifié qu'il apparait ce qu'on appelle les bandes interdites (souvent appelé gap énergétique) aux limites de la zone de Brillouin [5].

Ce modèle s'applique principalement aux structures cristallines compactes [5].

Pendant, le succès inespéré de la méthode des électrons presque libres pour le spectre d'énergie des métaux normaux suggère qu'il suffit de calculer ce spectre à partir d'un «pseudopotentiel» petit par rapport au potentiel du cristal [9].

II.4.3 Méthode de calcul des ondes planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisée et celle des ondes planes augmentées [9].

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch [5].

$$\psi_k(r) = U_k(r)e^{ikr} \quad \text{II.39}$$

$$U_k(r) = \sum_G C_G e^{iGr} \quad \text{II.40}$$

Avec :

G : Vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = \frac{2\pi}{m}$.

m : Entier naturel.

De même le potentiel périodique du cristal $V(r)$ peut être décomposé en série de Fourier [1]:

$$V(r) = \sum_G V(G)e^{iGr} \quad \text{II.41}$$

En remplaçant les équations **II.39** et **II.41** dans l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad \text{II.42}$$

En multipliant par e^{ikr} et en intégrant sur d^3r on obtient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} C(k')k'^2 + \sum_G C(k' - G)V(G) = E(k)C(k) \quad \text{II.43}$$

En supposant que les $V(G)$ sont connus, on peut calculer les $E(k)$ puis déterminer les $C(k')$.

II.4.4 Méthode de calcul des ondes planes augmentées

La méthode APW (Augmented Plane Waves) a été imaginée pour palier au problème des conditions aux limites inhérentes de la méthode cellulaire [7].

La difficulté essentielle dans le calcul des bandes d'énergies provient du fait que les ondes planes permettent de satisfaire simplement les conditions aux limites imposées

par le théorème de Bloch, mais que leur développement converge mal à l'intérieur d'une cellule atomique. C'est pour cela que Slater a proposé de développer la fonction d'onde en une série de harmoniques sphériques à l'extérieur des cellules atomiques et en une somme d'harmoniques sphériques à l'intérieur. Pour cela, on construit un recouvrement et que l'on puisse supposer que le potentiel à l'intérieur de chaque sphère ait la symétrie sphérique et soit constant entre les sphères. La procédure la plus usuelle consiste à prendre le potentiel cristallin réel et l'approche par sa forme « muffin tin » [9], qui a la forme [1] :

$$V(r) = \begin{cases} U(r - R) & \text{si } |r - R| < r_0 \\ U(r) = 0 & \text{si } |r - R| > r_0 \end{cases} \quad \text{II.44}$$

La fonction d'onde du cristal est orientée sous la forme d'une combinaison d'ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions d'ondes atomiques à l'intérieur de l'atome.

Ces ondes planes augmentées sont définies par:

$$\varphi_k(r) = \theta(r - r_0) A e^{i k r} + \sum_n \theta(r_0 - r) \psi_n^a(r) A_n \quad \text{II.45}$$

Où la fonction heavy side est donnée par :

$$\theta(r - r_0) = \begin{cases} 1 & \text{si } r > r_0 \\ 0 & \text{si } r < r_0 \end{cases} \quad \text{II.46}$$

La forme d'onde $\psi_k(r)$ est:

$$\psi_k(r) = \sum_k C_k \varphi_{k+K'}(r) \quad \text{II.47}$$

Avec :

K : vecteur du réseau réciproque.

Cette méthode est utilisée pour les métaux [9].

Cette méthode nécessite des techniques numériques plus sophistiquées et par suite des machines plus performantes à contrario que la méthode O.P.W (ondes planes orthogonales) [9].

II.4.5 Méthode de calcul des ondes planes orthogonales

Cette méthode a été proposée par Herring en 1940 [5], Elle est utilisée avec succès pour la détermination des structures de bandes des semi-conducteurs, des isolants et des métaux. Elle est bien adaptée à l'étude des bandes de conduction et celle des bandes de valence et un peu moins à celle des états du cœur [2].

Il propose des ondes planes orthogonales au niveau du cœur et qui ont la forme [9]:

$$\psi_k(r) = e^{ikr} + \sum_C b_n \varphi_k^C(r) \quad \text{II.48}$$

Où :

C : Définit le cœur.

b_n : Constante calculée par l'orthogonalité de $\psi_k(r)$ avec chaque niveau du cœur.

$\varphi_k^C(r)$: Fonction d'onde atomique.

II.4.6 Méthode des pseudopotentiels

La méthode du pseudo potentiel fut introduite par Fermi en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux énergétiques des atomes des métaux alcalins. Cependant, c'est à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman en 1959 qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalités (O.P.W) [11], [12].

La méthode du pseudopotentiel est utilisée pour calculer les énergies $E_n(k)$ et d'autres propriétés des semi-conducteurs [10], basée principalement sur des données expérimentales telles que l'analyse des paramètres cristallins au rayon X, la réflexion et l'absorption des cristaux. Elle ne tient compte de la dépendance énergétique du pseudo potentiel avec les états du moment angulaire représentant les états du cœur [7].

Le venu majeur de cette approche est seulement les électrons de valence qui sont considérés, les électrons du cœur sont supposés figés dans la configuration

atomique et les électrons de valence se meuvent dans un potentiel périodique d'un seul électron. Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres (N.F.E.M) pour résoudre l'équation de Schrödinger [10].

II.4.6.1 Formalisme mathématique

La méthode du pseudopotentiel est une extension de la méthode des ondes planes orthogonalisée (O.P.W), Cette dernière approche permet de présenter la fonction d'onde d'un électron de valence par [7] la somme d'une onde plane et les états atomiques occupés du cœur [1].

$$\psi_k(r) = \varphi_k^V(r) + \sum_C \mu_C \varphi_k^C(r) \quad \text{II.49}$$

La contrainte d'orthogonalité entre le cœur et la fonction d'onde est défini quant à elle par :

$$\langle \varphi_k^C | \psi_k(r) \rangle = 0 \quad \text{II.50}$$

La constante μ_C de l'équation **II.49** est calculée par la condition d'orthogonalité.

$$\mu_C = -\langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle = - \int \varphi_k^{C*} e^{ikr} d^3r \quad \text{II.51}$$

On remplace μ_C dans l'équation **II.49**.

$$\psi_k(r) = \varphi_k^V(r) - \sum_C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) \quad \text{II.52}$$

La fonction $\psi_k(r)$ est solution de l'équation de Schrödinger.

$$\hat{H}_{PK} \psi(r) = E \psi(r) \quad \text{II.53}$$

Où :

\hat{H}_{PK} : Hamiltonien de Phillips-Kleinman dont l'expression sera explicitée plus loin.

En remplaçant l'équation **II.52** dans l'équation **II.53**:

$$\hat{H}_{PK}\varphi_k^V(r) - \hat{H}_{PK} \sum_C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) = E_k \left[\varphi_k^V(r) - \sum_C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) \right] \quad \text{II.54}$$

Si on applique l'Hamiltonien \hat{H}_{PK} sur une fonction de valence et une fonction de cœur, on peut écrire les équations aux valeurs propres suivantes :

$$\hat{H}_{PK} | \varphi_k^V(r) \rangle = E_V | \varphi_k^V(r) \rangle \quad \text{II.55}$$

$$\hat{H}_{PK} | \varphi_k^C(r) \rangle = E_C | \varphi_k^C(r) \rangle \quad \text{II.56}$$

Où :

E_V et E_C sont les énergies de valence et de cœur respectivement.

Ainsi, il en découle que :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{PK}\varphi_k^V(r) - E_k^C \sum_C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) \\ = E_k \varphi_k^V(r) - E_k \sum_C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) \end{aligned} \quad \text{II.57}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_{PK}\varphi_k^V(r) - \sum_C E_k^C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) + \sum_C E_k \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) \\ = E_k \varphi_k^V(r) \end{aligned} \quad \text{II.58}$$

$$\hat{H}_{PK}\varphi_k^V(r) + \sum_C (E_k - E_k^C) \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) = E_k \varphi_k^V(r) \quad \text{II.59}$$

On pose :

$$\sum_c (E_k - E_k^c) \langle \varphi_k^c | \varphi_k^v \rangle \varphi_k^c(r) = V_R \varphi_k^v(r) \quad \text{II.60}$$

Où :

V_R : Potentiel répulsif positif.

$$\hat{H}_{PK} \varphi_k^v(r) + V_R \varphi_k^v(r) = E_k \varphi_k^v(r) \quad \text{II.61}$$

Ainsi l'équation **II.60** aura la forme :

$$(\hat{H}_{PK} + V_R) \varphi_k^v(r) = E_k \varphi_k^v(r) \quad \text{II.62}$$

Avec :

$$\hat{H}_{PK} = -\frac{p^2}{2m} + V_C \quad \text{II.63}$$

Où :

V_C : Potentiel attractif du cœur.

D'où l'équation **II.62** s'écrit comme suit :

$$\left(-\frac{p^2}{2m} + V_C(r) + V_R(r) \right) \varphi_k^v(r) = E_k \varphi_k^v(r) \quad \text{II.64}$$

On pose $V_{PS}(r) = V_C + V_R$ qui représente le pseudopotentiel, l'équation **II.64** sera reformulée de la manière suivante :

$$\left[-\frac{p^2}{2m} + V_{PS}(r) \right] \varphi_k^v(r) = E_k \varphi_k^v(r) \quad \text{II.65}$$

En posant $V_{PS}(r) = V_C + V_R$, comme étant la somme du potentiel ionique du cœur V_C et du potentiel répulsif positif V_R , cette sommation des deux quantités l'une positive et l'autre négative nous donne un faible potentiel d'où l'appellation du pseudopotentiel, cette approche réduit au maximum les calculs en outils informatique.

La résolution de l'équation de Schrödinger **II.65** sera traitée par la méthode des électrons presque libres, du fait que le pseudopotentiel $V_{PS}(r)$ sera considéré comme une perturbation du système [1].

II.4.6.2 Modèles des pseudopotentiels

Le pseudopotentiel à une large application comme outil de calcul pour obtenir la structure de bandes électronique des matériaux, dans ce cas le modèle de pseudopotentiel empirique (E.P.M) est utilisé pour ajuster quelques propriétés des semi-conducteurs et de leurs alliages.

L'Hamiltonien d'un électron dans un cristal est pris comme la somme de son énergie cinétique et son potentiel dépendant de sa position comme suit [5]:

$$\hat{H}_{PK} = -\frac{P^2}{2m} + V_{PS}(r) \quad \text{II.66}$$

II.4.6.2.a Le modèle local

Dans le cas du modèle local, le potentiel est pris comme suit [5]:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r_c} & r \leq r_c \\ \frac{-Ze}{r} & r > r_c \end{cases} \quad \text{II.67}$$

Où :

Z : est la valence atomique.

r_c : étant le rayon du cœur utilisé pour ajuster les données atomiques.

II.4.6.2.a.1 Le modèle de Heine Abarenkov

Heine Abarenkov ont considéré que le potentiel du cœur vaut A constante pour avoir plus de flexibilité dans le paramétrage des données et $V(r)$ sera comme suit [7]:

$$V(r) = \begin{cases} A & r \leq r_c \\ -\frac{Ze}{r} & r > r_c \end{cases} \quad \text{II.68}$$

II.4.6.2.a.2 Le modèle d'Aschkroft

Ashcroft a supposé que le cœur est inoccupé, et alors son potentiel sera nul, le potentiel complet de l'électron devient alors comme ceci [5]:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \leq r_c \\ -\frac{Ze}{r} & r > r_c \end{cases} \quad \text{II.69}$$

II.4.6.2.b Le modèle non local

Étant donné que le potentiel du cœur peut être non local, cette non localité est corrigée par la dépendance de ce potentiel en fonction de l'énergie sous forme de constantes différentes pour chaque état quantique et peut s'écrire comme suit :

$$V_P = V_{NL}(r, E) = \sum_l A_l(r, E) f_l(r) P_l \quad \text{II.70}$$

Où :

$A_l(r, E)$: est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du potentiel en énergie des états du cœur.

P_l : est l'opérateur de projection de la $l^{\text{ème}}$ composante des moments angulaires.

$f_l(r)$: est la fonction représentant l'effet de l'état du cœur possédant plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, carré, et la forme de Ashcroft [5].

II.4.6.2.b.1 La fonction de Heine Abarenkov

La fonction est une fenêtre d'amplitude unitaire et de durée r_c et peut être modélisée comme suit :

$$f_l(r) = \begin{cases} 1 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad \text{II.71}$$

Avec r_c le rayon du cœur ionique

Cette fonction toute simple exprime l'effet du cœur avec une certaine pondération unitaire [5].

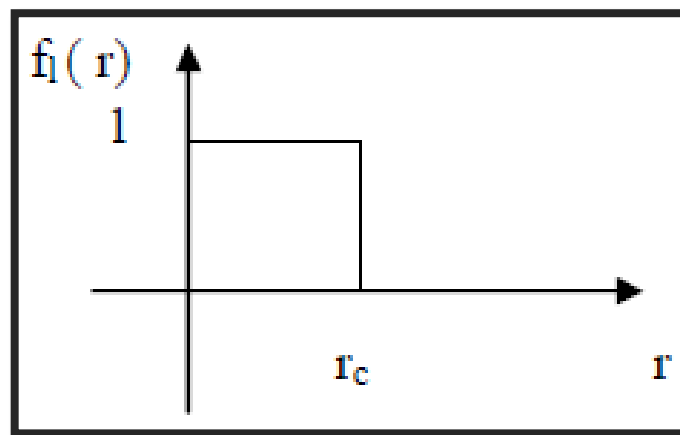


Fig.II.2 La fonction de Heine Abarenkov.

II.4.6.2.b.2 Le modèle de Gauss

Dans ce cas, l'effet du cœur est pris en compte sous forme gaussienne, comme suit :

$$f_l(r) = e^{-\frac{r^2}{r_c^2}} \quad \text{II.72}$$

Et dont la représentation serait comme suit [5]:

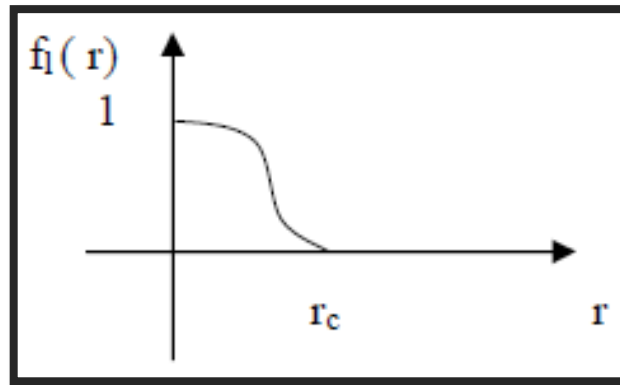


Fig.II.3 La fonction de Gauss.

II.4.6.2.b.3 La fonction d'Aschkroft

Pour le cas de cette fonction, l'effet du cœur est pris en compte par une fenêtre unitaire de durée r_c , puis plus en s'éloigne plus l'effet est atténué jusqu'à l'annulation, comme le montre la figure ci-dessous [5]:

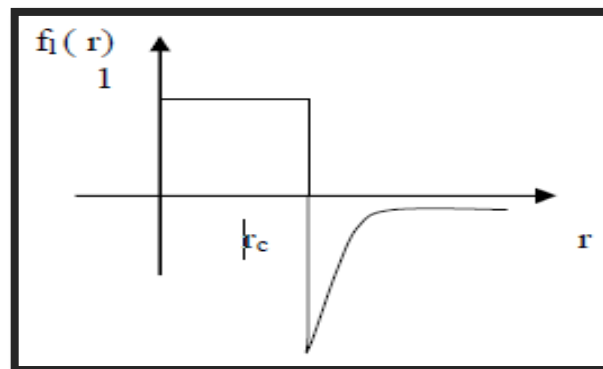


Fig.II.4 La fonction d'Aschkroft.

II.5 Méthode empirique du pseudopotentiel (EPM)

C'est une autre image de la méthode de pseudopotentiel [10], elle a été appliquée spécifiquement pour les semi-conducteurs à structure diamant ou Zinc-blende [5].

L'approche empirique du pseudo potentiel, est une méthode qui se base, pour le calcul de la structure de bande, sur l'ajustement théorique des paramètres du pseudo potentiel, appelé les facteurs de forme [1], les données expérimentales telles que celles obtenues par le spectre de réflexion ou le spectre de la partie imaginaire de la constante diélectrique que l'on calcule en partant du spectre de réflexion [12].

L'EPM présente deux approximations importantes [5]:

-l'approximation empirique locale

-l'approximation empirique non local.

II.5.1 La méthode empirique des pseudopotentiels locale

Cette approximation a été largement utilisée depuis son introduction par Chelikowsky et Cohen [1].

L'E.P.M résout le problème d'ajustement des facteurs de forme expérimentaux $V(G)$ du pseudopotentiel $V_{PS}(r)$ qui représente la superposition linéaire des potentiels atomiques[10].

Les paramètres du pseudopotentiel $V^S(G)$ et $V^A(G)$ sont déterminés en comparant les gaps d'énergies aux points de hautes symétries avec les données expérimentales des transitions optiques en utilisant la méthode des moindres carrés. Ces paramètres sont variés jusqu'à ce que l'on ait un bon accord avec le nombre maximum possible de transitions optiques (Méthode d'ajustement) [9].

$$V_{PS}(r) = \sum_{R,\tau} V_{\alpha}(r - R - \tau) \quad \text{II.73}$$

Où :

R : est un vecteur du réseau direct.

τ : est le vecteur de translation du réseau direct.

Si on étend le potentiel dans le réseau réciproque il aura la forme suivante:

$$V(r) = \sum_G V_{\alpha}(G) S(G) e^{iGr} \quad \text{II.74}$$

$S(G)$: est le facteur de structure.

$V(G)$: est le facteur de forme.

On peut se limiter à quelques facteurs de formes, par exemple, pour les structures diamant et zincblende, on utilise que trois facteurs de formes $V(G)$: $G^2=3, 8, 11$ en unité de $(2\pi/a)$

La fonction d'onde $\psi(r)$ et les valeurs de la bande d'énergie $E(K)$ sont les solutions de:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{PS}(r) \right] \psi_k(r) = E_k \psi(r) \quad \text{II.75}$$

Où :

n : représente l'indice de la bande.

V_{PS} : est le pseudopotentielpériodique.

ψ_k : Les fonctions de Bloch et peuvent être développées en une série d'onde planes.

Le plus important dans ce calcul est la connaissance des facteurs de forme et les facteurs de structure.

Pour les semiconducteurs de type diamant ou zincblende :

$$V(G) = V^S(G) \cos(G\tau) + iV^A(G) \sin(G\tau) \quad \text{II.76}$$

Où :

$$V^S(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) + V_B(G)] \quad \text{II.77}$$

$$V^A(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) - V_B(G)] \quad \text{II.78}$$

Où :

$$\tau = \pm 1/8(1,1,1)a \quad \text{II.79}$$

a : est la constante du réseau.

V^S et V^A : sont respectivement les facteurs de forme atomiques symétriques et antisymétriques.

Le procédé de calcul de l'E.P.M comme le montre le diagramme suivant est : choisi $V(G)$. La structure est incluse par le facteur de structure et l'équation de Schrödinger est résolu pour les valeurs propres $E(k)$ d'énergie et les pseudofonctions d'ondes $\psi_k(r)$. Ces énergies sont comparées avec l'expérience et $V(G)$ est altéré si on n'obtient pas un bon accord entre l'expérience et la théorie. Le procédé est répété jusqu'à l'obtention d'un bon accord entre l'expérience et la théorie.

Généralement un petit nombre d'itération suffit pour concorder entre la théorie et l'expérience [11].

La procédure de calcul de la méthode E.P.M est montrée dans le diagramme suivant [12]:

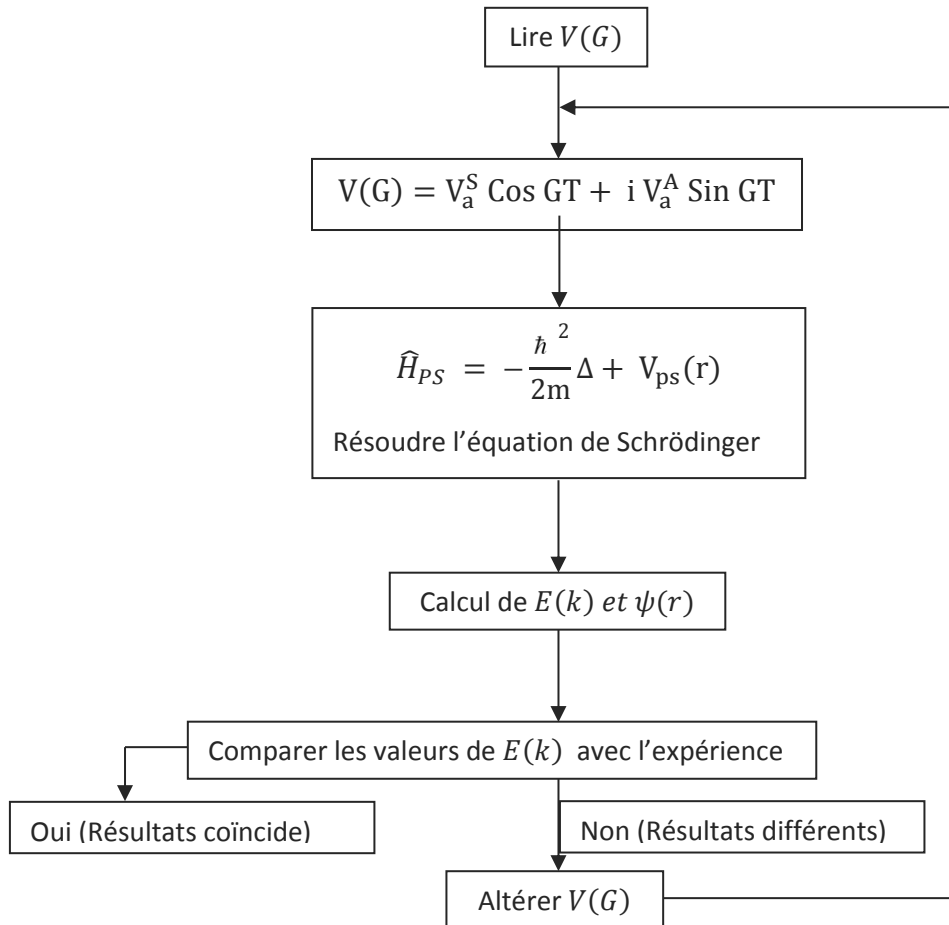


Fig.II.5 L'approche du pseudopotentiel empirique local.

Dans la première étape nous choisissons convenablement les facteurs de forme de notre matériau. Ensuite on résout l'équation de Schrödinger avec les potentiels construits à l'aide des paramètres introduits. Les valeurs propres des énergies et les coefficients des fonctions sont utilisés pour reproduire la structure de bande calculée généralement en quelques points de haute symétrie. Cette structure est comparée à celle de l'expérience [9].

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté les différentes approximations pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger. La première approximation dite de Born Oppenheimer et la deuxième c'est l'approximation du champ autocohérent. Ensuite, on a exposé quelques méthodes de résolution de l'équation, telle que la méthode de l'électron libre, méthode des électrons presque libres et la résolution par la méthode des ondes planes augmentées et orthogonales. Puis on a fait un zoom sur la méthode des pseudopotentiels empirique qui s'avère très efficace pour déterminer et étudier les propriétés électroniques des structures cristallines Zinc-blende.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] D. Ammi, Thèse Doctorat, « Modélisation des propriétés structurales, électroniques et optiques des polymères conjugués PPP et PPV », Univ Tizi-Ouzou, Algérie, (2013).
- [2] S. Aouadi, Thèse Doctorat, « Calcul ab initio propriétés structurales, électroniques, élastiques et dynamiques des semi-conducteurs III-V à base de phosphore », Univ Annaba, Algérie, (2009).
- [3] N. Fares, « Thèse de Doctorat, Les états de l'électron et du positron dans le massif à la surface et au voisinage de la surface des matériaux semi-conducteurs », Univ de Skikda, Algérie, (2016).
- [4] Y. Cheballah, Thèse de Doctorat, « étude « ab initio » des propriétés optiques et magnétiques des surface des nitrures XN des métaux de transition X=5 Fe, Co, Ni, Cu », Univ Tizi-Ouzou, Algérie, (2014).
- [5] F. Mezrag, Thèse de Magister, « Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semi-conducteur $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ », Univ M'sila, Algérie (2003).
- [6] N. LEBGA, Thèse de Doctorat, « Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés B-V, les alliages $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ et $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, le $\beta\text{-SiC}$ », Univ Setif, Algérie, (2011).
- [7] A. Boumaza, Thèse de Doctorat, « Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI », Univ Annaba, Algérie, (2014).
- [8] C. Sifi, Thèse de Doctorat, « Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{S}$, $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Se}$ et $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{Te}$ », Univ Annaba, Algérie, (2010).
- [9] R. Nicolas, « Actinides et terres rares sous pression : Approche Pseudopotentiel », Direction Ile de France, (2002).

[10] L. Abdelali, Thèse de Magister, « Etude des niveaux d'énergie dans la structure de la diode laser "gainp/algainp" par la méthode du pseudopotentiel », Univ Sidi Bel-Abbes, Algérie, (2009).

[11] Z. Aboub, Thèse de Magister, « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr,La)(Ti,Ni)O₃ », Univ Ouargla, Algérie, (2012).

[12] B. Brahim, Thèse de Doctorat, « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc », Univ Telemcen, Algérie, (2013).

Chapitre III
Positrons

III.1 Introduction

L'antimatière est constituée par l'association des particules élémentaires symétriques de celle qui constituent notre monde habituel. Toute particule possède une antiparticule c'est à dire une image d'elle-même ayant même masse, mais en particulier une charge électrique opposée [1].

À partir de 1928, le théoricien britannique Paul Dirac cherche à unifier la mécanique quantique et la théorie de la relativité d'Einstein. Il parvient à décrire l'électron dans le cadre de la relativité restreinte avec « l'équation de Dirac » qui donne naissance à la mécanique quantique relativiste.

Dirac trouve une solution de charge électrique positive. Elle correspondrait à une particule jumelle de l'électron, de même masse et de même spin, mais de charge électrique opposée. Cela conduit Dirac à prédire l'existence d'une nouvelle particule : l'anti-électron, ou «positron ».

La découverte d'un électron positif a constitué le premier indice de l'existence de ces particules aux propriétés symétriques ou inverses de celles de notre monde ordinaire [2]. Le positron est aujourd'hui un des outils les plus utilisés en physique des particules [3].

III.2 La découverte du positron

Le positron est une particule élémentaire d'antimatière. Et, plus précisément, le positron est l'antiparticule associée à l'électron. Par conséquent, le positron fait partie de la classe des anti-leptons et n'est sensible qu'à l'interaction électrofaible et à la gravitation [4].

Parce qu'il est l'antiparticule de l'électron, le positron [4] possède les mêmes caractéristiques que l'électron, excepté les signes opposés de sa charge et de son moment magnétique [5].

L'existence du positon, antiparticule de l'électron, fut postulée en 1930 par P.DIRAC dans le cadre de la théorie quantique relativiste [6].

Le positron n'a été mis en évidence qu'en 1932 par Anderson au California Institute of technology [1].

Anderson étudiait les particules présentes dans le rayonnement cosmique avec l'aide d'une chambre de Wilson ou chambre à brouillard [2]. Il observa dans une chambre de Wilson des traces (trajectoires anormales) [1]. Ces traces qui semblaient correspondre à des particules proches des électrons, mais à la charge opposée [7]. C'était la nouvelle qui confirme la théorie relativiste de Dirac- c'était 'le positron'. Ces positrons provenaient de la matérialisation (création de paires e^-e^+), au voisinage des noyaux des atomes de la chambre de Wilson, de rayonnement d'énergie élevée émis par la source radioactive. Le positron, comme l'électron est une particule stable dans le vide, son comportement dans la matière est en tout point identique à celui de son antiparticule, mais sa durée d'existence dans notre univers est extrêmement brève [1].

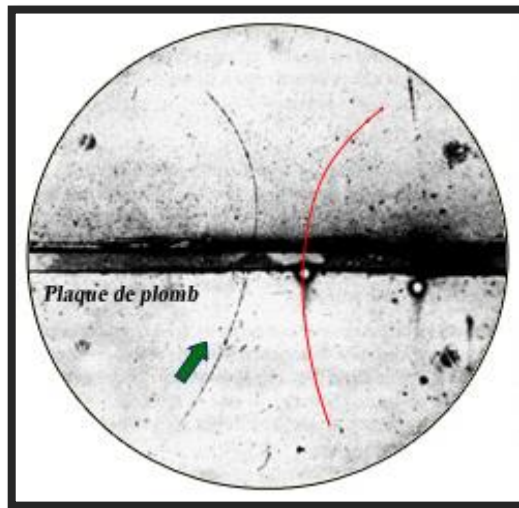


Fig.III.1 Photographie historique de l'une des premières trajectoires de positons observée par Anderson en 1933 dans une chambre à brouillard. Un champ magnétique courbe la trajectoire et l'interposition d'une plaque de plomb permet de déterminer le sens de parcours de la particule traversant la chambre (flèche). Le sens de la courbure indique qu'il s'agit d'une particule positive (un électron aurait suivi le trajet en rouge) qui n'est pas un proton dont le parcours aurait été beaucoup plus court [2].

III.3 Les Sources de positrons

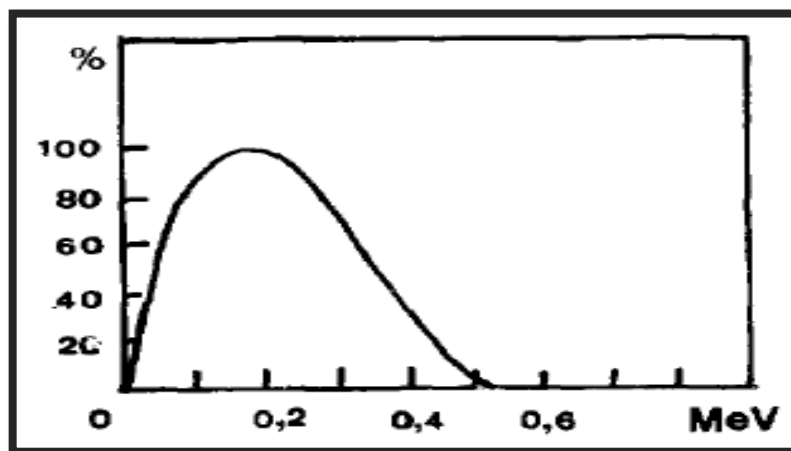
Les sources de positons couramment utilisées dans l'étude des solides [6], Le positron peut être émis par différentes sources radioactives [1] ou radio-isotopes [4] dont on cite:

Tab.III.1 Caractéristiques de quelques sources de positons [6], [8].

| Radionucléides | période | % β^+ | Energie maximale (MeV) | Energie principales raies γ (MeV) |
|---|-------------|-------------|------------------------|--|
| $^{22}_{11}\text{Na}$ | 2.6 ans | 90.5% | 0.546 | 1.28 |
| $^{64}_{29}\text{Cu}$ | 12.7 heures | 19% | 0.657 | |
| $^{58}_{27}\text{Co}$ | 70.8 jours | 15% | 0.474 | 0.811 |
| $^{57}_{28}\text{Ni}$ | 36 heures | 40% | 0.845 | 1.38 |
| $^{44}_{22}\text{Ti}$ / $^{44}_{21}\text{Sc}$ | 48 ans | 95% | 1.470 | 1.16 |
| $^{65}_{32}\text{Ge}$ / $^{68}_{31}\text{Ga}$ | 288 jours | 90% | 1.889 | |

Les sources les plus utilisées sont ($^{22}_{11}\text{Na}$, $^{64}_{29}\text{Cu}$, $^{58}_{27}\text{Co}$) [1], [9]. La décroissance d'un atome radioactif β^+ ($^{22}_{11}\text{Na}$, $^{64}_{29}\text{Cu}$, $^{58}_{27}\text{Co}$...) mène à l'émission d'un positon. Les sources radioactives ont la particularité d'émettre simultanément un positon et un photon gamma γ d'énergie qui permet de déterminer la naissance du positon [10].

Les sources radioactives ou radio-isotopes présentant un spectre de rayonnement β^+ continu **Figure.III.1**. Il existe un grand nombre d'émetteurs β^+ dont seulement une dizaine environ est utilisable dans des expériences de positons [8].

**Fig.III.2** Spectre en énergie des positons émis par le Sodium $^{22}_{11}\text{Na}$ [6], [8].

Les positons émis par les radio-isotopes ont un spectre d'énergie cinétique distribué entre 0 et une énergie maximale inférieure au MeV. Les positons s'implantent à des profondeurs différentes à l'intérieur du solide, ce qui permet d'en sonder le volume. La pénétration moyenne dépend du matériau étudié et de la source utilisée. Elle varie entre 10 et 500 μm [6].

III.4 Interaction des positrons avec la matière

Le profil d'implantation du positron dans les solides a été étudié par BRANDT et PAULIN pour différentes sources de positons et des composés de densité variée [5].

Lorsque les positrons pénètrent dans le solide après leur émission d'une source radioactive, différents processus vont se produire parmi ceux-ci leur interaction avec les électrons et les noyaux constituant le solide [9].

III.4.1 Interaction du positron avec l'électron

Dans la matière, le positon cède son énergie cinétique essentiellement par collisions élastique avec des électrons (excitation ou ionisation) ou des phonons pour parvenir à un état thermalisé. Ces collisions de positrons rapides avec les électrons du solide se manifestent sous forme d'excitation ou d'ionisation suivant l'énergie transférée aux électrons au cours de la collision [8].

Au cours de son ralentissement dans certaines conditions énergétiques, le positon peut se lier à un électron pour former un atome de nature purement électromagnétique nommé: Positronium [5] état lié instable entre un positron et un électron [8], sorte d'atome d'hydrogène dans lequel le proton est remplacé par un positron. Deux états du positronium sont possibles le para-positronium où les spins du positron et l'électron sont antiparallèles, cet état finit par s'annihiler en donnant deux photons, le deuxième état c'est l'ortho-positronium, où les spins du positron et l'électron sont parallèles, ainsi cet état s'annihile en donnant trois photons à cause de la conservation de la quantité de mouvement et du moment de spin [9].

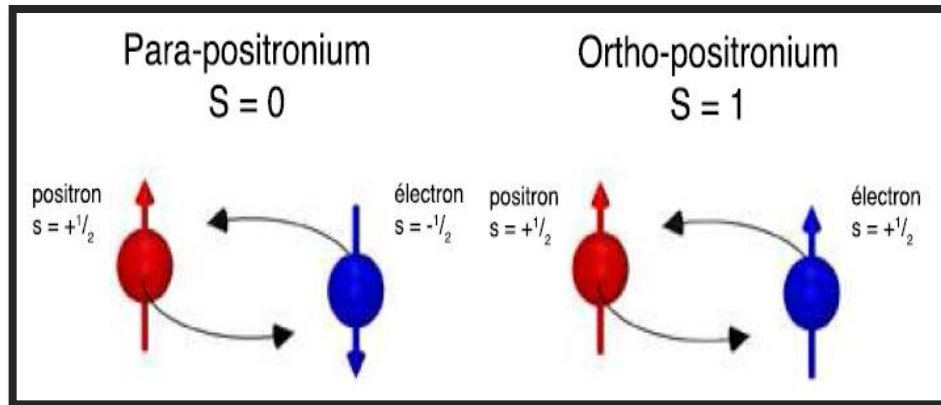


Fig.III.3 Schéma des deux états d'un positronium : para-positronium et ortho-positronium [8], [4].

III.4.2 Interaction du positron avec les noyaux

L'interaction d'un positron avec un noyau, provoque sa perte d'énergie soit, sous forme d'une émission radiative ou par création de phonon ou par déplacement atomique [8]. En effet quand une particule chargée, le positron dans notre cas, passe auprès d'un noyau, sa vitesse change rapidement le long de sa trajectoire courbée à cause de la répulsion électrostatique entre le noyau et le positron, où ce dernier émit par suite un rayonnement électromagnétique appelé le «Bremsstrahlung » ou rayonnement de freinage.

Les interactions avec les noyaux peuvent aussi, produire des phonons ou des déplacements atomiques. La production des phonons correspond aux excitations ou vibrations du réseau et les déplacements atomiques correspondent aux déplacements ou aux recules que subit l'atome par suite, à une absorption d'une quantité d'énergie permettant ce phénomène.

L'émission des radiations de freinage est le processus dominant si l'énergie des positrons est supérieure à 10 MeV et il persiste jusqu'à 1 MeV. Au-dessous de cette énergie, les mécanismes dominants sont l'ionisation et l'excitation électronique qui persistent jusqu'à 20 eV et pour atteindre la thermalisation (l'énergie de l'ordre de MeV), la création des phonons devient le processus dominant [9].

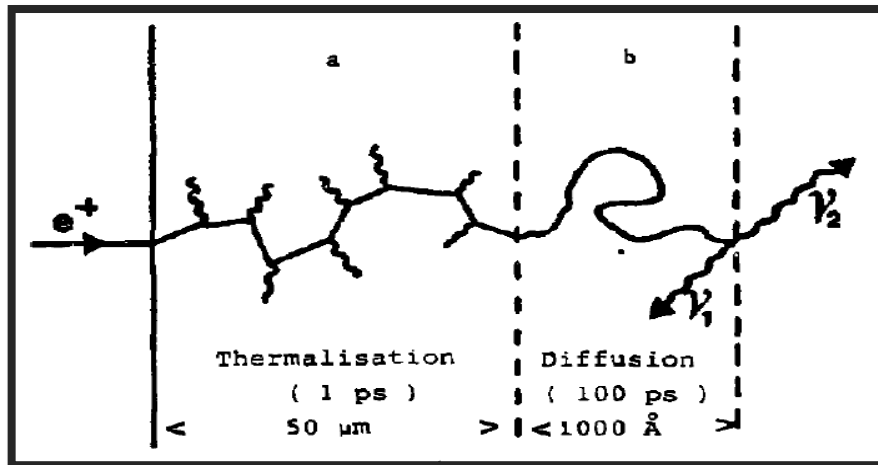


Fig.III.4 Comportement du positron dans la matière [6], [8].

Une fois à l'équilibre thermique, le positon diffuse alors dans le solide en évitant du fait de sa charge positive, les cœurs ioniques. Cette diffusion se produit sur une distance moyenne de l'ordre de 10 à 2 000 Å. Il est à noter que cette migration aléatoire du positon à travers le solide peut être interrompue par la présence de défauts, ou le positon peut être piégé.

Le positon une fois thermalisé, peut donc diffuser librement, être piégé par des défauts, se lier à un électron pour former du positonium ou former un complexe chimique. Dans tous les cas, après un temps bien plus long que celui nécessaire à sa thermalisation, le positon finit par s'annihiler avec un électron [5].

III.5 Annihilation du positron

Les propriétés électroniques des métaux sont en grande partie gouvernées par leurs électrons de conduction. Les quelques études dans le domaine des semi-conducteurs ont montré que la technique de l'annihilation du positon constitue un moyen quasi unique pour exploiter avec profit les propriétés des métaux [8].

Le positon étant l'antiparticule de l'électron, leur rencontre conduit à leur annihilation, suivie par l'émission de rayonnements électromagnétiques. Les caractéristiques de ces rayonnements sont régies par les principes de conservation de la quantité de mouvement, de l'énergie et du spin de la paire e^+e^- . La conservation du spin contrôle le nombre de photons émis lors de l'annihilation [11].

Pour un spin $S=0$, l'annihilation se fait majoritairement par l'intermédiaire de deux photons γ . Pour un spin $S=1$, l'annihilation se fait majoritairement par l'intermédiaire de trois photons γ . Bien que la probabilité d'avoir un spin $S=1$ est trois fois plus grande que celle d'avoir $S=0$, la probabilité de désintégration à deux photons est toujours plus élevée que celle à 3 photons. Cette dernière peut donc être négligée [11].

Les paires positon-électron peuvent former soit : (i) des états non liés soit (ii) des états liés. Les paires liées forment un atome hydrogénéolde appelé positonium. Dans la suite du texte, l'annihilation sera dite [6]:

- Libre pour les paires non liées.
- Liée pour les paires liées sous forme de positonium.

L'annihilation dans le cas de l'état lié, le positonium existe dans deux états de spin [6], [8]:

- L'état singulet ou para-positonium dans lequel l'électron et le positon ont leur spin antiparallèle.
- L'état triplet ou ortho-positonium pour lequel les spins de l'électron et du positon sont parallèles.

On étudie l'annihilation du positon à partir des rayons gamma émis au moment de l'annihilation de la paire positon-électron. Trois distributions caractérisent cette annihilation [6], [8]:

- . La distribution du temps de vie du positon dans le milieu.
- . La distribution de l'énergie des gammas d'annihilation.
- . La distribution spatiale des directions d'émission des gammas d'annihilation.

III.5.1 La corrélation angulaire de l'annihilation des positrons

Quand un positron pénètre dans la matière, il s'annihile avec les électrons de l'échantillon, en donnant généralement deux photons. Ce processus d'annihilation est

utilisé actuellement comme une sonde employée pour étudier les propriétés des différents matériaux, il existe plusieurs techniques expérimentales, parmi eux on cite la technique de la corrélation angulaire de l'annihilation des positrons de deux photons 2γ , qui se base sur la mesure de l'angle entre les deux photons émis [9].

En appliquant le principe de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement nous pouvons écrire les relations suivantes [8] :

$$\frac{p^2}{2m_0} + 2m_0c^2 = \hbar W_1 + \hbar W_2 \quad \text{III.1}$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{K}_1 + \hbar \vec{K}_2 \quad \text{III.2}$$

Où :

p : Désigne la quantité de mouvement de la paire positon-électron.

$\hbar K_i$ et $\hbar W_i$: le quadrivecteur impulsion-énergie du photon i .

D'après les relations **III-1** et **III-2**, si la paire électron-positon est au repos au moment de l'annihilation ($\vec{P} = \vec{0}$), les deux photons sont émis en sens opposé avec une énergie exactement de 511 KeV (m_0c^2).

Cependant si la paire électron-positon possède une quantité de mouvement non nulle, les directions d'émission des deux photons s'écartent d'un angle θ et leurs énergies seront différentes d'une quantité ΔE .

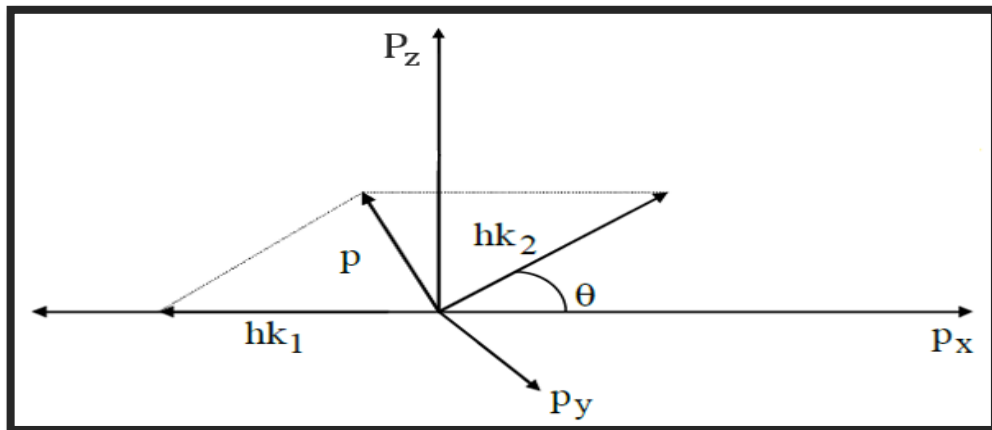


Fig.III.5 Annihilation d'une paire électron-positron de quantité de mouvement \vec{P} [1].

Dans ce système d'axes, si l'on remarque qu'en général $p < m_0 c$ et que θ est petit, les relations **III-1** et **III-2** permettent d'écrire :

$$\Delta E = \frac{1}{2} P_x C \quad \text{III.3}$$

$$\theta = \frac{P_z}{m_0 c} \quad \text{III.4}$$

La mesure de θ ou de ΔE permet donc d'avoir accès à une projection de la quantité de mouvement de la paire électron-positon. Si l'on admet que le positon ne s'annihile pas qu'après thermalisation (cas le plus fréquent) la mesure de ces paramètres fournit donc une information sur la quantité de mouvement des électrons.

III.6 Calcul de la structure de bandes positronique

Lorsqu'un positron pénètre dans la matière, il peut prendre différents états énergétiques, l'ensemble de ces états distincts constituent ce que l'on appelle structure de bandes positronique, qui lui correspond logiquement des fonctions d'onde positronique. La fonction d'onde positronique est calculée par la méthode de la particule indépendante (IPM) [9].

III.6.1 La méthode de la particule indépendante (IPM)

Dans le cristal, le potentiel vu par le positron nécessite une attention particulière. Ce potentiel total $V_p(r)$ qui provient de plusieurs termes. Le premier est un potentiel répulsif dû aux ions atomiques, donc un potentiel coulombien. Le deuxième est un potentiel attractif dû aux électrons du solide, de nature aussi coulombien, le troisième terme dit de corrélation dû à l'interaction entre l'électron et le positron et un quatrième terme, appelé terme d'échange dû à l'interaction du positron avec les autres positrons qui se trouve dans le solide [1].

Ainsi, le potentiel vu par le positron est donné par l'expression suivante :

$$V_p(r) = V_i(r) + V_c(r) + V_{e-p}(r) + V_{p-p}(r) \quad \text{III.5}$$

Où :

$V_i(r)$: Potentiel du cœur.

$V_c(r)$: Potentiel attractif de Hartree.

$V_{e-p}(r)$: Potentiel de corrélation électron-positron.

$V_{p-p}(r)$: Potentiel d'échange positron-positron.

La durée de vie du positron est courte, on supposera qu'il n'y a qu'un seul positron, à la fois présent dans le matériau c.à.d. qu'il n'y a pas d'interaction positron-positron et par conséquent le terme d'échange $V_{p-p}(r)$ disparaît. D'autre part le potentiel de corrélation électron - positron qui est un terme correctif additionnel supplémentaire est une fonction qui varie lentement avec la densité de charge électronique.

Il est généralement plat (constant) dans la région interstitielle donc il n'est pas considéré dans nos calculs. En plus, il est toujours négligeable devant les autres termes du potentiel total où le potentiel de Hartree est dominant. Donc, le potentiel positronique est purement coulombien et il s'écrit [1], [8], [9]:

$$V_p(r) = V_i(r) + V_c(r) \quad \text{III.6}$$

Le potentiel $V_i(r)$ vu par le positron étant périodique, ayant la périodicité du cristal, on peut l'exprimer comme suit :

$$V_i(r) = \sum_{\alpha, R_j} \sum_{R_n} V_i^\alpha(r - R_n - R_j^\alpha)$$

Avec :

V_i^α : Potentiel atomique de l'atome i situé dans la n ème cellule.

R_n : Ensemble des vecteurs de réseau de bravais.

R_j^α : Vecteur non primitif avec une base de deux atomes.

Dans l'approximation du cœur ponctuel (point core), la charge nucléaire Z_α de chaque atome α , dans une structure zinc blende, est supposée concentrée au centre de l'atome.

$$V_i^\alpha(r) = \frac{Z_\alpha e}{r} \quad \text{III.7}$$

Avec :

Z_α : Nombre des électrons de valence.

D'autre part, le potentiel électron-positron, est exprimé en termes de densité de charge par:

$$V_C(r) = e \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad \text{III.8}$$

Où :

$\rho(r')$: Densité de charge électronique à la position r'

$\rho(r')$ peut s'écrire sous la forme :

$$\rho(r') = -e \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad \text{III.9}$$

i : inclut la sommation sur tous les états électroniques en tenant compte du spin

Sachant que $V(G)$ et $\rho(G)$ sont périodiques, leurs coefficients de Fourier correspondant sont donc donnés par :

$$V(G) = \frac{1}{\Omega} \int V(r) e^{iGr} d^3r \quad \text{III.10}$$

$$\rho(G) = \frac{1}{\Omega} \int \rho(r) e^{iGr} d^3r \quad \text{III.11}$$

Où :

Ω : Volume de la cellule unitaire.

Ceci nous mène aux expressions transformées suivantes:

$$V(G) = 8\pi \frac{\rho(G)}{G^2} \quad \text{III.12}$$

Les composantes de Fourier du potentiel, équation I-11 sont exprimées en terme de la densité de charge. Cette dernière est calculée en utilisant la méthode des pseudopotentielle empirique. Même chose pour le potentiel ionique, on peut l'exprimer en fonction de la densité de charge nucléaire au centre de chaque cellule (potentiel du cœur).

$$\rho(G) = \frac{Z}{\Omega} \quad \text{III.13}$$

Où :

Ω : Volume de la cellule unitaire.

Les composantes de Fourier de la densité de charge totale peuvent être écrites comme suit :

$$\rho(G) = -\frac{1}{\Omega} \left(Z - \int |\rho^2(r)| \cos(Gr) d^3r \right) \quad \text{III.14}$$

Avec le potentiel divergeant dans la région du cœur, nous devons avoir dans cette région plusieurs ondes planes pour que la fonction d'onde converge. Cependant la situation est rendue plus simple du fait que le positron à cause de sa charge positive est repoussé de la région du cœur ionique vers les régions interstitielles. Ce fort potentiel répulsif senti par le positron conduit à des faibles fonctions d'ondes. Cette dernière s'annihile ainsi, dans la région du cœur.

Cette formule de la fonction d'onde du positron qui ne possède pas d'oscillations dans la région du cœur peut être représentée en termes d'un nombre faible d'ondes planes et la fonction d'onde positronique s'écrit alors, comme suit :

$$\psi_+(r) = \left(\frac{1}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_G A(G) e^{iGr} \quad \text{III.15}$$

Où :

Ω : représente le volume du cristal.

Les coefficients $A(G)$ sont obtenus par la résolution de l'équation séculaire suivante :

$$\sum_{G'} \left[\left(\frac{\hbar^2 G^2}{2m} - E \right) \delta_{GG'} + V(G - G') \right] A(G') = 0 \quad \text{III.16}$$

La solution de cette équation, pour différents point K_+ dans la zone de Brillouin, nous donne les bandes d'énergie $E(K_+)$ qui forment la structure de bandes du positron [1], [9].

III.7 Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté l'antiparticule de l'électron et son comportement dans la matière suites aux différentes collisions. Le positron est utilisé comme une sonde pour explorer le semi-conducteur. Une étude en équations analytiques de la méthode de la particule indépendante a été présentée en détail [8].

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] Chapitre IV, « Le positron dans les solides », disponible sur : page consultée le http://scribd-download.com/download/gravit-eacute-quantique_58f7ab1fdc0d60624dda985b_txt, page consulté le 21/02/2017.
- [2] La radioactivite.com, Positron, site disponible sur : <http://www.laradioactivite.com/site/pages/Positron.htm>, page consultée le : 18/06/2017.
- [3] Hagop Demirdjian, « molécule liant matière et antimatière », Californie, (2017).
- [4] W. Gillard, Thèse de Doctorat, « Modélisation de l'émission d'annihilation des positrons Galactiques », Toulouse, (2008).
- [5] B. Geffroy, thèse d'ingénieur C.N.A.M, « Caractérisation des défauts natifs dans HgTe, CdTe et Hg_{1-x}CdxTe par annihilation de positons », paris, (1987).
- [6] M. Stucky, Thèse de Doctorat, « Caractérisation des défauts lacunaires dans l'arséniure de gallium Par annihilation de positons », Orsay, (1987).
- [7] Wikipédi. « L'encyclopédie libre, Positron », (Mars 2017), disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Positron>, page consultée le : 19/06/2017.
- [8] N. Fares, Thèse de Doctorat, « Les états de l'électron et du positron dans le massif à la surface et au voisinage de la surface des matériaux semi-conducteurs », Univ de Skikda, Algéria, (2016).
- [9] S. Bounab, « Thèse de Magister, Etude des états électroniques et posttoniques de l'alliage semi-conducteurs In_xAl_{1-x}N », Univ de Constantine, Algéria, (2002).
- [10] X. Kerbiriou, « Thèse de Doctorat, Propriétés des défauts ponctuels natifs et induits par irradiation dans les polytypes 3C et 6H du carbure de silicium déterminées par annihilation de positons et RPE », Orléans, (2006).
- [11] F. Linez, Thèse de Doctorat, « Propriétés des défauts lacunaires dans le carbure de silicium: évolution de leur nature en fonction des conditions d'irradiation et interaction avec l'hélium », Orléans, (2012).

Chapitre IV
Résultats et
discussions

IV.1 Introduction

Le progrès scientifique et technologique est très lié au développement de la physique des semi-conducteurs [1] et des dispositifs à semi-conducteurs [2]. La mise en œuvre de dispositifs à semi-conducteurs dans différents domaines d'application impose un incessant effort d'extension d'un nombre de matériaux semi-conducteurs utilisables et d'amélioration de leur qualité [2]. C'est pour cela que récemment, les chercheurs se sont concentrés pour mieux comprendre leurs propriétés [1].

Notre travail s'est focalisé sur le système de matériau Nitrure et qui correspond aux composés binaires à savoir le Phosphure de Gallium (GaP) et le Nitrure de Gallium (GaN), ainsi que leurs alliages ternaires $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. Les paramètres de maille des parents binaires sont : 5.451 Å pour le GaP et 4.50 Å pour le GaN. Ce système, qui s'est rapidement révélé, essentiel pour la réalisation de composants optoélectroniques fonctionnant dans le visible, il suscite donc un intérêt pour les applications en électronique.

IV.2 Etude des propriétés électroniques

Les calculs sont principalement basés sur la méthode pseudopotentielle empirique (EPM). Cette dernière est combinée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA). Comme l'effet de désordre compositionnel ne peut être ignoré, suite à l'ajout du nitrure, un potentiel effectif a été pris en considération, d'où on parle de la VCA Améliorée (VCAA).

Dans l'EPM, le potentiel du cristal est représenté par une superposition linéaire des pseudopotentiels atomiques qui sont modifiés et ajustés pour avoir les mêmes valeurs du gap d'énergie connus aux points choisis dans la zone de Brillouin [3].

$$V_{ps}(r) = V_{ps}^L(r) + V_{ps}^{NL}(r) \quad \text{IV.1}$$

Avec :

$V_{ps}^L(r)$: Partie locale du pseudopotentiel.

$V_{ps}^{NL}(r)$: Partie non locale du pseudopotentiel

La partie non locale du pseudopotentiel est souvent omise, le pseudopotentiel est donné en fonction des paramètres du pseudopotentiels $V(G)$, appelés aussi facteurs de forme, et qui ne sont autre que la Transformée de Fourier du potentiel atomique à l'intérieur de la cellule Wigner-Seitz.

$$V_{ps}(r) = V_{ps}^L(r) = \sum_G V(G)e^{iGr} \quad \text{IV.2}$$

Où :

$V(G)$: Facteur de forme.

Les paramètres du pseudopotentiel empirique $V(G)$ sont tirés de la littérature, ensuite ajustés par la méthode non linéaire des moindres carrés dont tous les paramètres sont optimisés sous un critère qui consiste à minimiser la moyenne de la racine carrée de l'écart des gaps des niveaux d'énergie défini par [4] :

$$\delta = \left[\sum_{i,j}^m \frac{(\Delta E_{ij})^2}{m-n} \right]^2 \quad \text{IV.3}$$

Où :

$$\Delta E_{ij} = E_{ij}^{exp} - E_{ij}^{cal} \quad \text{IV.4}$$

E_{ij}^{exp} : L'énergie mesurée entre le l'état i avec $k=k_i$ et l'état j avec $k=k_j$ au vecteur dans les m paires choisies (i, j) .

E_{ij}^{cal} : L'énergie calculée entre le l'état i avec $k=k_i$ et l'état j avec $k=k_j$ au vecteur dans les m paires choisies (i, j) .

n : Nombre des paramètres du pseudopotentiel empirique.

Les valeurs des facteurs de forme prisent au départ sont améliorées ou modifiées par itérations jusqu'à minimiser le δ [5].

Les facteurs de forme de pseudopotentiel local symétriques et antisymétriques ainsi que les composés binaires semi-conducteurs GaP et GaN dans la phase zinc-blende sont ajustés et illustrés dans le **Tableau.IV.1** :

Tab.IV.1 Les facteurs de formes symétriques V_S et antisymétriques V_A ajustés en (Ryd) des composés binaires semi-conducteurs GaP et GaN dans la phase zinc-blende ainsi que leurs paramètres de réseau a en (Å°).

| Composant Binaire | Les facteurs de forme | | | | | | a (Å°) |
|----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| | $V_S(3)$ | $V_S(8)$ | $V_S(11)$ | $V_A(3)$ | $V_A(8)$ | $V_A(11)$ | |
| GaP | -0.210510 ^a | 0.03 ^a | 0.072244 ^a | 0.132668 ^a | 0.07 ^a | 0.02 ^a | 5.451 ^a |
| GaN | -0.347240 ^b | -0.016 ^b | 0.21217 ^b | 0.159988 ^b | 0.200 ^b | 0.135 ^b | 4.50 ^b |

^aRef [1], ^bRef [6]

En implantant les valeurs des facteurs de forme, illustrés dans le Tableau IV.1, dans le code EPM, et après calcul on obtient les gaps d'énergies des composés binaires GaP et GaN qui sont illustrés dans le **Tableau.IV.2**. On remarque que nos résultats sont en très bon accord avec l'expérience reportée par les références [7,8].

Tab.IV.2 Comparaison des gaps énergétiques calculés et référenciés des composés binaire GaP et GaN.

| composés | E_{Γ}^{Γ} (eV) | E_{Γ}^X (eV) | E_{Γ}^L (eV) |
|----------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| GaP | 2.78 ^{a, c} | 2.25 ^{a, c} | 2.60 ^{a, c} |
| GaN | 3.31 ^{b, c} | 4.58 ^{b, c} | 6.05 ^{b, c} |

^aRef [7], ^bRef [8] et ^cRef [Nos calculs].

Le **Tableau.IV.3** représente le facteur de désordre ajustable P calculé pour le paramètre de bowing optique ou le paramètre de courbure expérimental C_{exp} de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

Tab.IV.3 Le facteur de désordre ajustable P et le paramètre de bowing C_{exp} de l'alliage ternaire $GaP_{1-x}N_x$.

| Le composé | Facteur de désordre P | paramètre de courbure C_{exp} | |
|----------------|-----------------------|---------------------------------|-------------------|
| | Cal | Cal | Exp |
| $GaP_{1-x}N_x$ | 0.759 | 2.70 | 2.70 ^a |

^aRef [10]

Les alliages des semi-conducteurs couvrent une large gamme de longueur d'onde. Le paramètre de réseau de notre alliage semi-conducteur $GaP_{1-x}N_x$, varie avec la concentration du nitrure (N) et cela a un effet important sur la structure de l'alliage étudiée.

$$a_{GaP_{1-x}N_x} = xa_{GaN} + (1 - x)a_{GaP} \quad \text{IV.5}$$

La constante du réseau de l'alliage binaire suit la loi de Vegard, les valeurs sont présentées au **Tableau.IV.4**.

Tab.IV.4 Paramètres de réseau $a(A^\circ)$ de l'alliage semi-conducteur $GaP_{1-x}N_x$.

| x | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 1 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| $a(A^\circ)$ | 5.451 | 5.356 | 5.261 | 5.166 | 5.071 | 4.976 | 4.880 | 4.785 | 4.690 | 4.595 | 4.50 |

Les facteurs de forme symétriques $V_S(G)$ et antisymétriques $V_A(G)$ de l'alliage semi-conducteur $GaP_{1-x}N_x$ sont donnés par la relation suivante [3] :

$$V_{S,A alloy} = (1 - x)V_{S,A(GaP)}(G) + xV_{S,A(GaN)}(G) - P[x(1 - x)]^{\frac{1}{2}}(V_{S,A(GaN)} - V_{S,A(GaP)}) \quad \text{IV.6}$$

Où :

P : Paramètre ajustable qui simule l'effet de désordre.

IV.2.a Structure des bandes électroniques

L'étude de la structure de bande électronique de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ est calculée aux points de hautes symétries dans la zone de Brillouin, pour quelques valeurs de la concentration du nitrure dans l'alliage, et cela en utilisant la VCA (sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel) et la VCAA (en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel).

Les **Figures.IV.1** et **IV.2** schématisent les structures de bandes des composés binaires GaP et GaN respectivement. Notons que la référence zéro d'énergie est le maximum de la bande de valence.

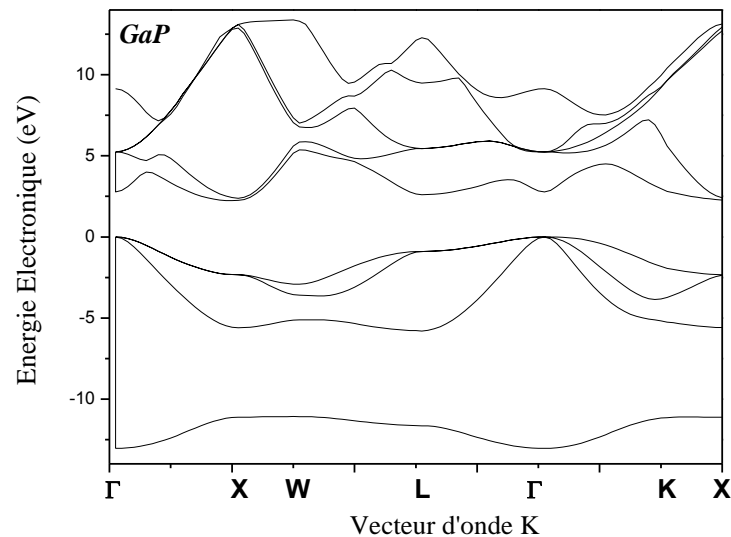


Fig.IV.1 Structure de bande électronique du composé binaire GaP.

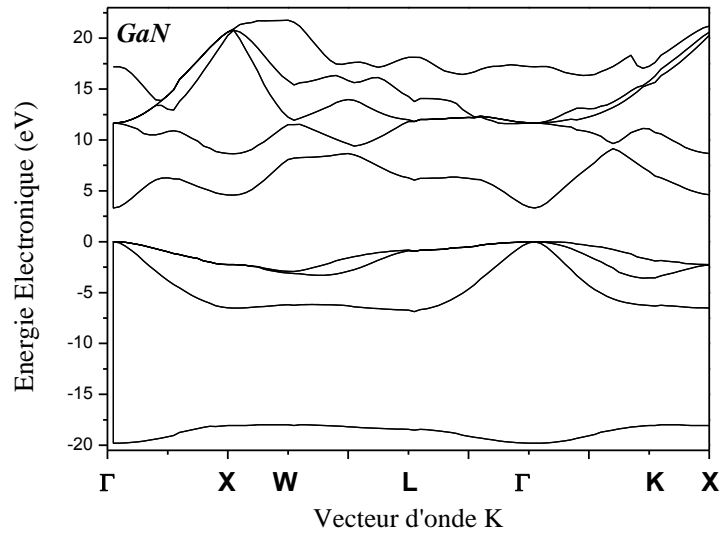


Fig.IV.2 Structure de bande électronique du composé binaire GaN.

On remarque que dans la **Figure.IV.1**, la valeur maximale de la bande de valence est au point Γ et que la valeur minimale de la bande de conduction est au point X, c'est-à-dire que binaire GaP est un semi-conducteur à bande interdite indirect (Γ -X). L'écart d'énergie, relevé sur la figure, et qui représente la différence entre le maximum et le minimum de la bande de valence et de la bande de conduction, respectivement, est de l'ordre de 2.25 eV, cette valeur coïncide avec la valeur reportée par la référence [7].

Sur la **Figure.IV.2**, on constate que le maximum de la bande de valence est au point Γ et que le minimum de la bande de conduction est aussi au point Γ , d'où le composé binaire GaN est un semiconducteur à bande interdite directe, l'écart relevé entre les deux bandes est de l'ordre de 3.31 eV, une valeur qui coïncide avec la valeur reportée dans la référence [8].

Les **Figures.IV.3** et **IV.4** représentent les structures de bandes d'énergies de l'alliage semiconducteur ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, en utilisant la méthode de la VCA avec et sans tenir compte de l'effet de désordre.

Vu la similitude des structures de bandes énergétiques de certain alliages, on a tracé uniquement la structure de l'alliage $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ (pour $x=0.8$) et la structure de l'alliage $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ ($x=0.2$).

Qualitativement, la principale différence, entre les deux structures précédentes, réside dans le changement de la valeur du gap énergétique fondamental. Dans la

Figure.IV.3 on remarque que la valeur maximale de la bande de valence est au point Γ et que la valeur minimale de la bande de conduction est au point X, c'est-à-dire que l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ est à bande interdite indirect ($\Gamma-X$). Par contre sur la **Figure.IV.4**, on voit que l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ est à bande interdite direct ($\Gamma-\Gamma$).

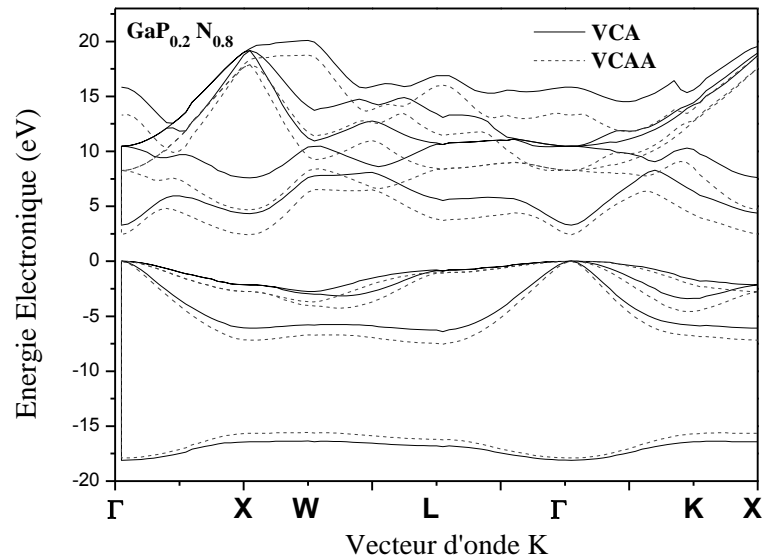


Fig.IV.3 Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$.

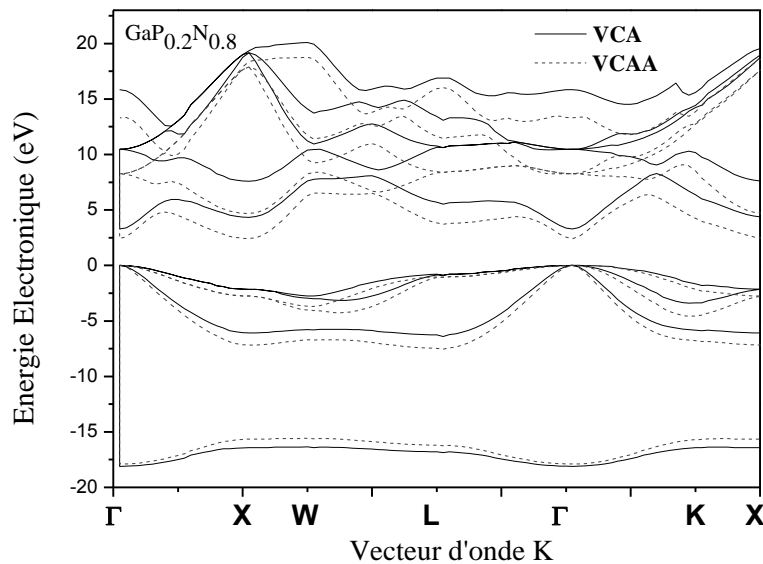


Fig.IV.4 Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$.

On voit clairement, sur les deux **Figures.IV.3** et **IV.4** que le désordre compositionnel a un effet non négligeable, voir même très important, sur la structure de bande des alliages. Ce désordre affecte surtout les bandes de conduction.

On note, aussi, la présence de quatre bandes de valence distinctes. La plus basse des bandes de valence présente la forme habituelle attendue pour les matériaux Zinc-blende.

Les bandes de conduction sont plus dispersées que celles des bandes de valences, cela est dû au fait que les électrons des bandes de conduction sont plus libres (délocalisés).

Sur les deux structures de bande précédentes, il y a un gap entre la première et la deuxième bande de valence au point X, ce gap est relié à la différence des potentiels des cations et anions. Ce gap «antisymétrique » a été proposé comme une mesure qualitative de l'ionicté du cristal.

L'examen de la structure de bandes électroniques nous informe sur la nature du gap d'énergie, pour les concentrations $x=0.2$ l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ est au gap indirect alors pour $x=0.8$ notre alliage est au gap direct. Pour cela, examinant, de plus près, la variation des énergies de gaps direct et indirect de l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes valeurs de x .

IV.2.b Gap d'énergie

La transition entre le maximum de la bande de valence et les trois minima de la bande de conduction sont des caractéristiques essentielles de la structure de bande. Cependant, étudions la variation des gaps d'énergies direct E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^{X} et E_{Γ}^{L} en fonction de la fraction molaire x , en utilisant les deux méthodes la VCA et la VCAA (avec et sans tenir compte de l'effet de désordre compositionnel).

La **Figure.IV.5** présente la variation du gap direct E_{Γ}^{Γ} de l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la fraction molaire x , où l'effet de désordre compositionnel est très important, et il ne peut pas être négligé.

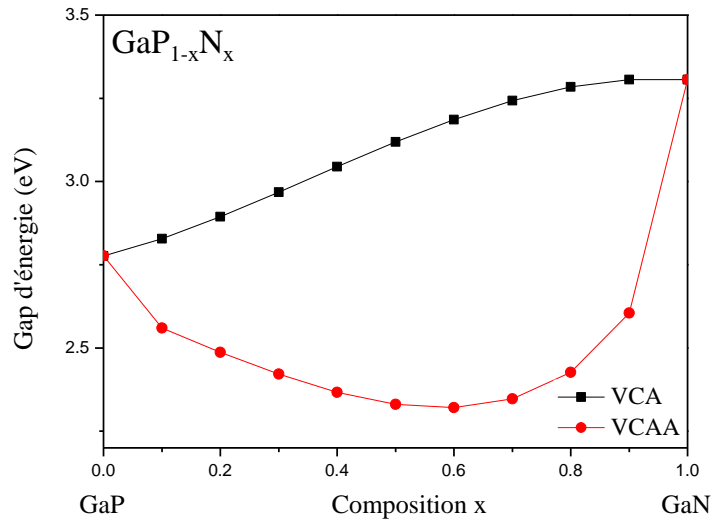


Fig.IV.5 Variation du gap direct d'énergie E_{Γ}^{Γ} en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

Les deux courbes correspondent à une interpolation quadratique par la méthode des moindres carrés dont les équations ont la forme suivante:

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = -0.321x^2 + 0.896x - 2.748 \quad \text{VCA} \quad \text{IV.7}$$

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = 2.705x^2 - 2.482x - 2.835 \quad \text{VCAA} \quad \text{IV.8}$$

Rappelons que l'expression analytique a la forme générale suivante :

$$E(x) = Cx^2 + bx + a \quad \text{IV.9}$$

Où :

c : le paramètre de courbure du gap d'énergie appelé aussi le bowing optique du gap énergétique.

Une divergence dans les bowing optiques des deux équations **IV.7** et **IV.8**. On remarque que pour la VCA (facteur de désordre $P=0$) le bowing optique est égale à -0.321 eV, une valeur qui est complètement en désaccord avec la valeur expérimentale recommandée par la référence [10] qui est de l'ordre de 2.70 eV.

En utilisant la VCA Améliorée, qui fait intervenir l'effet du désordre compositionnel comme un potentiel effectif dans le potentiel total du cristal. On remarque

qu'on a un très bon accord avec le bowing expérimental C_{exp} qui est de 2.70 eV et ceci pour un facteur de désordre P égal à 0.759. Ce facteur traduit une influence, non négligeable, de l'effet de désordre compositionnel sur la variation de E_F^I .

Notons que, le paramètre optique expérimental b_{exp} est la somme de deux contributions b_1 et b_2 [1].

$$b_{exp} = b_1 + b_2 \quad \text{IV.10}$$

b_1 : Bowing dû à l'effet structural, qui est calculé par la VCA

b_2 : Bowing dû à l'effet de désordre, qui est calculé par la VCAA

Dans notre cas $b_1 = -0.321$ eV et sachant que $b_{exp} = 2.70$ eV, d'où on peut déduire la valeur de b_2 , à partir de l'équation IV.10, cette valeur égale à 3.02 eV. On peut conclure que l'effet du désordre compositionnel (3.02 eV) est plus important que l'effet structural (-0.321 eV).

les **Figures.IV.6** et **IV.7**, ci-dessous, représentent les variations des gaps indirects E_F^X et E_F^I , en fonction de la fraction molaire x , avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel. On remarque nettement que cet effet est très important, et il ne peut être négligé, et ceci est vérifié par les équations d'interpolations ci-dessous. En utilisant la VCAA, le paramètre de bowing (C), pour le gap d'énergie indirect E_F^X est égal à 7.401 eV et celui de E_F^I est égal à 7.549 eV.

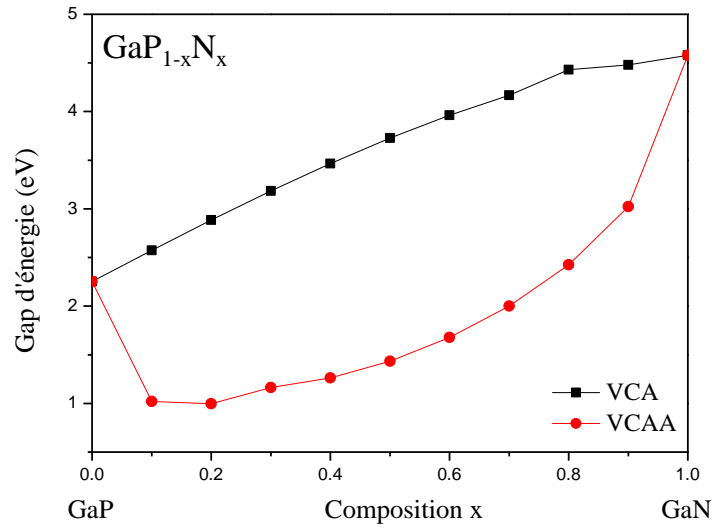


Fig.IV.6 Variation du gap indirect d'énergie E_{Γ}^X en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

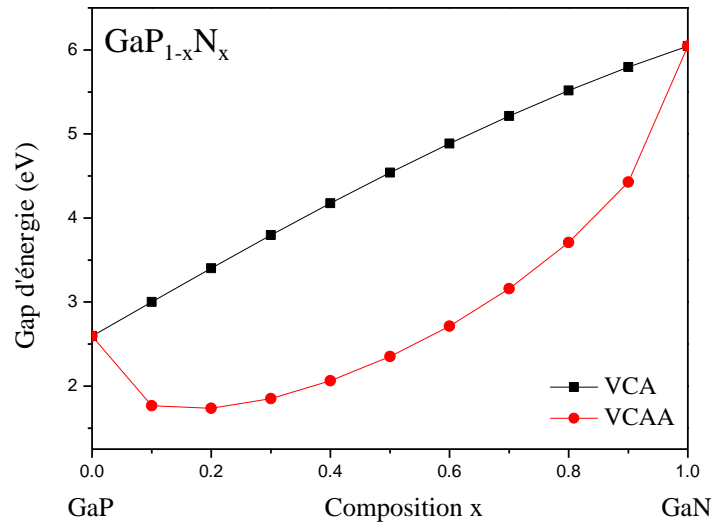


Fig.IV.7 Variation du gap indirect d'énergie E_{Γ}^I en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

Les équations, d'interpolation quadratique, des deux courbes, sont :

$$E_{\Gamma}^X(x) = -1.255x^2 + 0.651x - 2.223 \quad \text{VCA} \quad \text{IV.11}$$

$$E_{\Gamma}^X(x) = 7.401x^2 - 5.035x + 1.912 \quad \text{VCAA} \quad \text{IV.12}$$

$$E_{\Gamma}^L(x) = -0.881x^2 + 4.365x - 2.577 \quad \text{VCA} \quad \text{IV.13}$$

$$E_{\Gamma}^L(x) = 7.549x^2 - 4.178x - 2.394 \quad \text{VCAA} \quad \text{IV.14}$$

Les **Figures.IV.8** et **IV.9** présentent la variation des gaps d'énergies direct E_{Γ}^{Γ} et indirect E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la composition x , en utilisant la VCA et la VCAA, de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. **Fig.IV.8** Variation des gaps d'énergie direct E_{Γ}^{Γ} et indirect E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la composition x (sans tenir compte du désordre compositionnel) de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

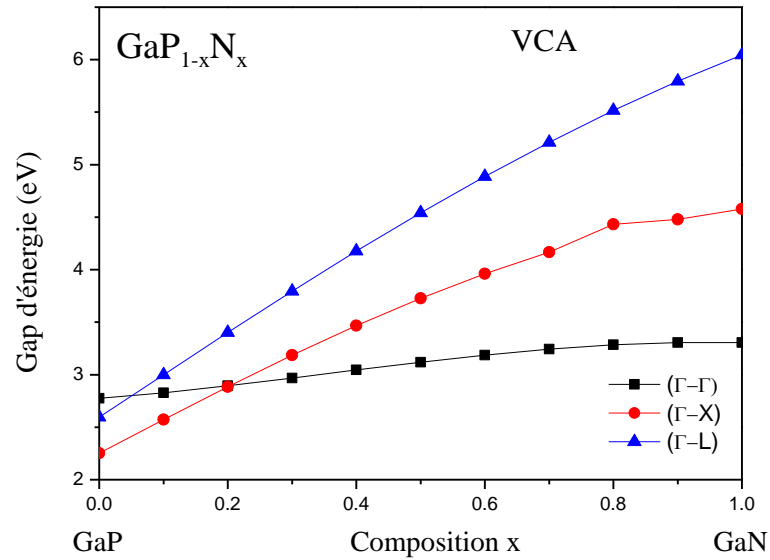


Fig.IV.8 Variation des gaps d'énergie direct E_{Γ}^{Γ} et indirect E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la composition x (sans désordre compositionnel) de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

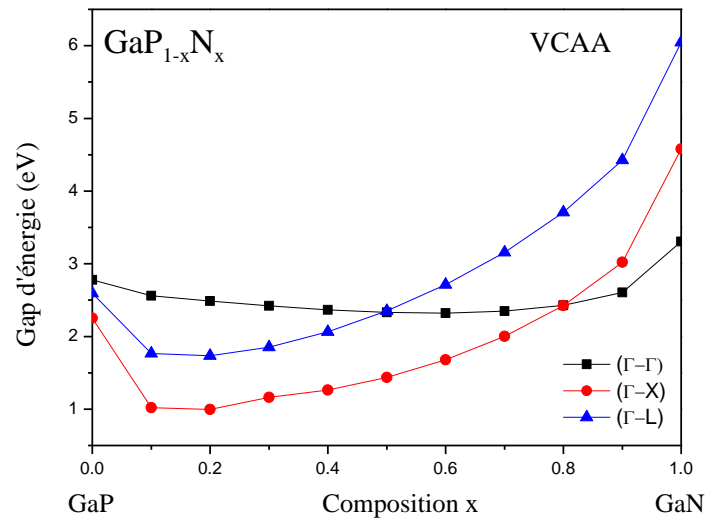


Fig.IV.9 Variation des gaps d'énergie direct E_{Γ}^{Γ} et indirect E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la composition x (avec désordre compositionnel) de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

On remarque que sur les trois courbes, en passant du composé binaire GaP au composé GaN, les énergies de gaps direct $E_{\Gamma}^{\Gamma}(x)$ et indirects $E_{\Gamma}^X(x)$ et $E_{\Gamma}^L(x)$ ne présentent pas le même comportement en fonction de la variation de la composition x .

En utilisant la VCA, il existe une transition de gap indirect E_{Γ}^X au gap direct E_{Γ}^{Γ} pour $x=0.2$, ceci est illustré sur la **Figure.IV.8**. Par contre sur la **Figure.IV.9**, quand on utilise la VCAA, c-à-d, quand on en tient compte de l'effet du désordre compositionnel, une transition de gap indirect E_{Γ}^X au gap direct E_{Γ}^{Γ} se fait à $x = 0.79$. A partir des deux courbes, on remarque que l'effet du désordre de la composition x a un grand impact sur la valeur de x qui correspond à la transition des gaps indirect E_{Γ}^X au gap direct E_{Γ}^{Γ} pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

Nos résultats montrent que notre semi-conducteur est à gap indirect pour $0 \leq x < 0.79$ et direct pour $0.79 < x \leq 1$.

IV.2.c Masse effective des électrons

A partir de la structure de bande électronique, on peut déterminer la masse effective des électrons, qui est un paramètre important dans les propriétés de transfert des semi-conducteurs. Suivant l'approche utilisée par Bouarissa la masse effective de l'électron a été déterminée dans la première bande de conduction au point Γ [3].

La masse effective des électrons pour GaP est de $0.006 m_0$ et pour GaN, elle est de l'ordre de $0.12 m_0$, où m_0 est la masse de l'électron libre. Les valeurs expérimentales reportées par Vurgaftman [10] sont de $(0.09-0.17) m_0$ et $0.15 m_0$ pour les composés binaires GaP et GaN respectivement. Un bon accord de résultat, pour la masse effective des électrons pour GaN, par contre une grande divergence pour la masse effective des électrons pour GaP.

Nos résultats de calcul pour la masse effective des électrons au point Γ en fonction de la concentration x en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel sont schématisés sur la **Figures.IV.10**.

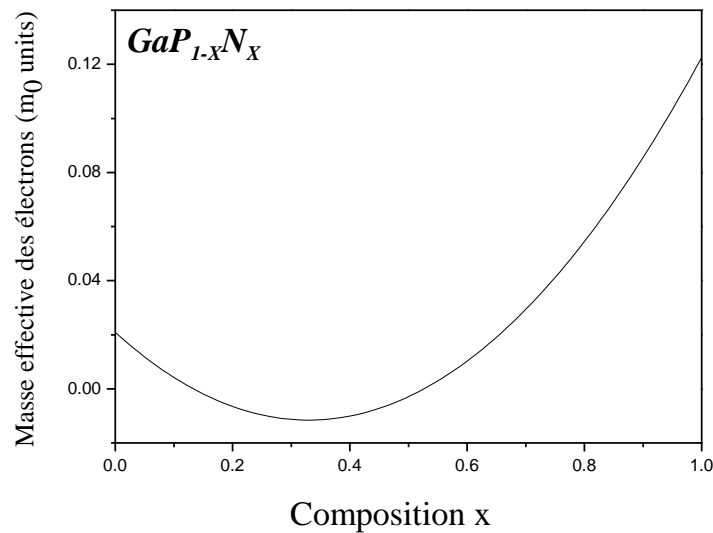


Fig.IV.10 Variation de la masse effective de l'électron dans $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la fraction molaire.

D'après la courbe, nous observons qu'en allant du GaP ($x=0$) vers le GaN ($x = 1$), la masse effective des électrons au point Γ décroît d'une façon monotone jusqu'à $x \approx 0,45$ puis elle croît aussi d'une façon monotone. On peut déduire que la mobilité des électrons est inversement proportionnelle avec la masse effective.

L'interpolation des moindres carrés pour cette courbe donne l'expression analytiques suivantes :

$$\frac{m_e^*(\Gamma)}{m_0} = 0.332 + 2.592x - 3.031x^2 \quad \text{IV.15}$$

IV.2.d Densité de charge électronique

Parmi les caractéristiques importantes qui découlent de la structure de bandes est la densité de charge des électrons, qui est considérée comme une sonde pour la compréhension des liaisons chimiques dans les matériaux.

La densité totale de charge électronique de la bande de valence est calculée le long de la direction $[1\ 1\ 1]$, les fonctions d'ondes sont obtenues à partir de la structure de bande tout en prenant compte de l'effet du désordre compositionnel. Nos résultats pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ aux compositions $x=0.2$ et $x=0.8$ sont présentés sur les **Figures.IV.11** et **IV.12**.

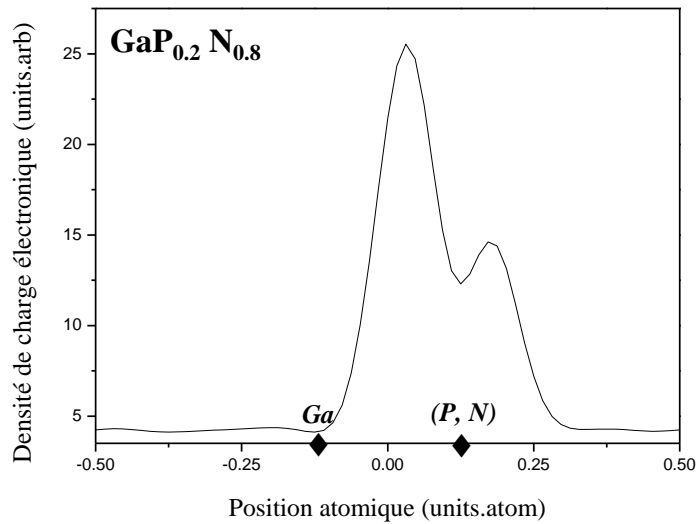


Fig.IV.11 Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la direction $[1\ 1\ 1]$ de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$.

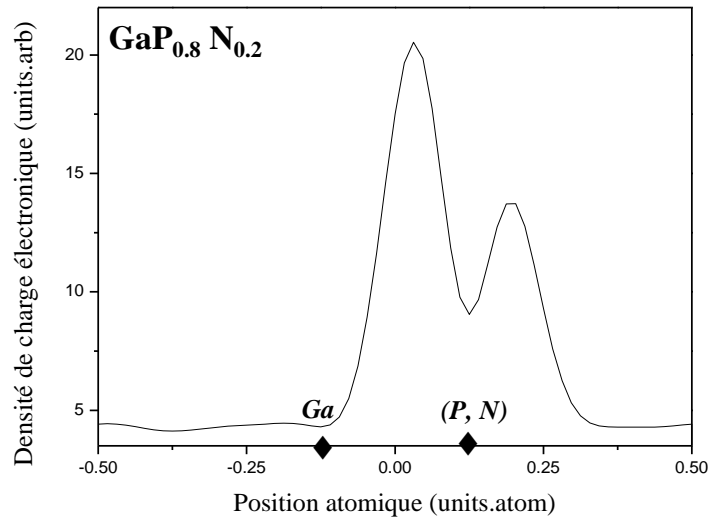


Fig.IV.12 Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la direction [1 1 1] de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$.

Qualitativement le profil de la densité totale de charges électroniques de la bande de valence des alliages ternaires $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ est le même. Le maximum de la densité de charge est localisé vers les anions (P, N) et décalé dans la région de la liaison ce qui signifie que les alliages $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ sont des semi-conducteurs ioniques. Il n'y a pratiquement aucune charge dans les régions interstitielles, cette distribution antisymétrique autour des centres des liaisons, ainsi que le transfert important de charge du cation (Ga) vers les anions (P, N) indique que les anions possèdent un potentiel plus fort que le cation. Ce comportement de Phosphore (P) et le Nitrure (N) en tant qu'anions est dû au fait que P et N sont plus électronégatifs que Ga.

Les **Figure.IV.13** et **IV.14** illustre la densité de charge électronique calculée le long de la direction [111] pour la première bande de conduction au point Γ pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ aux concentrations $x=0.2$ et $x=0.8$, en tenant le compte de l'effet du désordre compositionnel.

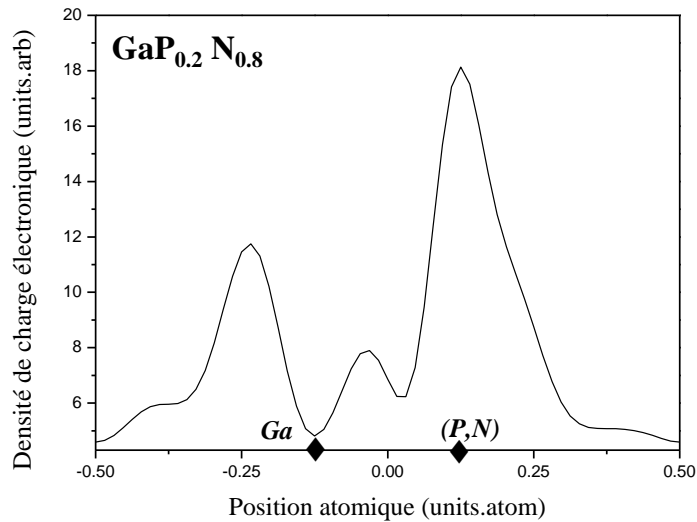


Fig.IV.13 Densité totale de charges électroniques de la première bande de conduction selon la direction [1 1 1] de l'alliage ternaire GaP_{0.2}N_{0.8}.

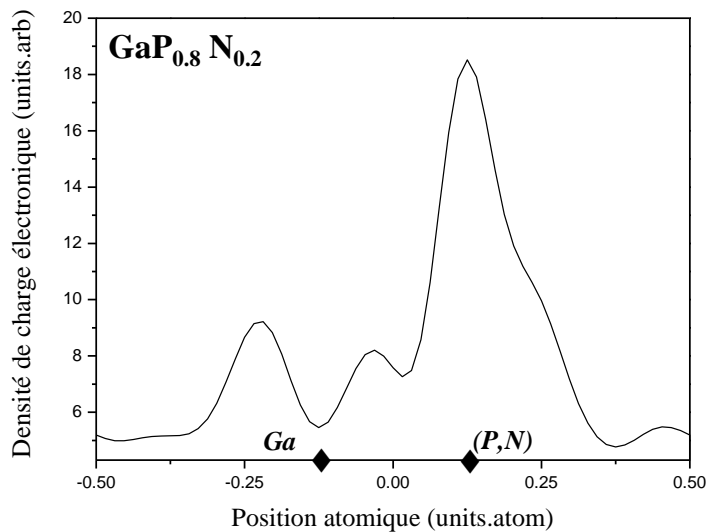


Fig.IV.14 Densité totale de charges électroniques de la première bande de conduction selon la direction [1 1 1] de l'alliage ternaire GaP_{0.8}N_{0.2}.

Notant que la majorité de la charge électronique est localisée sur les sites des anions (P, N) et du cation (Ga) où elle atteint son maximum aux anions. Au niveau de la liaison, le minimum de la densité de charge de l'électron de conduction semble approximativement à mi-chemin le long de la liaison. Ceci suggère que la distribution de charge de la première bande de conduction est à caractère ionique. Une quantité de charge se trouve dans les régions interstitielles, mais qui n'est pas répartie équitablement

entre les régions les plus proches des sites du cation et des anions.

IV.3 Etude des propriétés optiques

IV.3.a Indice de réfraction

La détermination de l'indice de réfraction n des semi-conducteurs est primordiale pour la conception des dispositifs optoélectroniques, tels que les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs, etc.... [4]. Dans ce travail, cet indice a été calculé en utilisant différents modèles pour les semi-conducteurs GaP, GaP_{0.2}N_{0.8}, GaP_{0.8}N_{0.2} et GaN, en tenant compte de l'effet du désordre. Les résultats sont donnés au **Tableau.IV.5**.

Tab.IV.5 Indice de réfraction n des semi-conducteurs GaP, GaP_{0.8}N_{0.2}, GaP_{0.2}N_{0.8} et GaN en utilisant différents modèles.

| Matériaux | n calculé | | | | | | Expt |
|-------------------------------------|------------|-------------------|-------------------|---------------------|----------|------------------|--------------------|
| | Moss model | Gupta et Ravindra | Hervé et Vandamme | Reddy et Anjaneyulu | Ravindra | Reddy et Ahammed | |
| GaP | 2.497 | 2.362 | 2.418 | 2.570 | 1.799 | 2.827 | 3.02 ^a |
| GaP _{0.8} N _{0.2} | 2.567 | 2.567 | 2.517 | 2.681 | 2.046 | 2.919 | |
| GaP _{0.2} N _{0.8} | 2.585 | 2.584 | 2.542 | 2.708 | 2.103 | 2.942 | |
| GaN | 2.391 | 2.034 | 2.261 | 2.396 | 1.350 | 2.690 | 2.399 ^b |

^aRef [12], ^bRef [13]

En se basant sur les valeurs expérimentales rapportées dans les références [12,13], On peut dire que, pour GaP la valeur de (n) déterminé en utilisant le modèle Reddy et Ahammed est en meilleur accord avec l'expérience [12] que celles calculées à partir des autres modèles. Cependant, pour le composé final GaN, il semble que la valeur de (n) obtenue à partir du modèle Reddy et Anjaneyulu est plus proche de la valeur expérimentale [13] que celles obtenues à partir des autres modèles.

Sachant que le modèle de Reddy et Anjaneyulu a déjà validé ses bons résultats par rapport à l'expérience pour les semi-conducteurs III-V. Cependant, on peut déduire, par comparaison entre les valeurs de (n) calculées pour GaP et GaN, que effectivement le

modèle Reddy et Anjaneyulu est le plus adéquat à choisir parmi les autres modèles.

La variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la composition x , calculée à partir des différents modèles, est tracée sur la **Figure.IV.15**.

Notant que la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition x présente un comportement non-linéaire pour tous les modèles utilisés. Cette non-linéarité est due à l'effet du désordre.

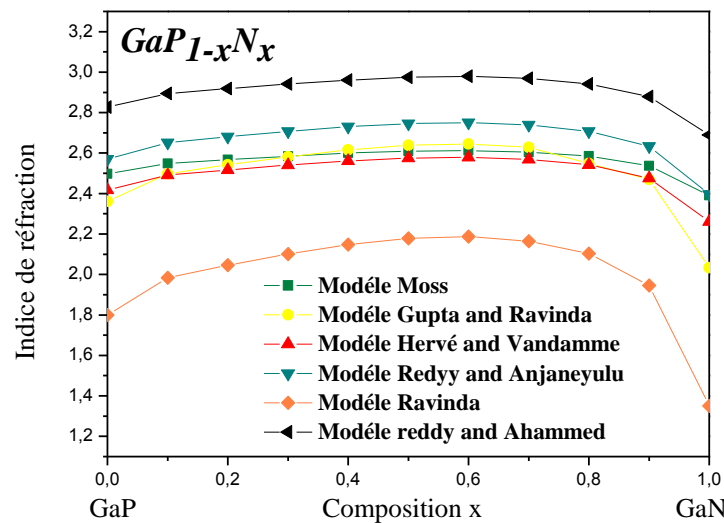


Fig.IV.15 La variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition x de l'alliage ternaire $GaP_{1-x}N_x$.

La variation de l'indice de réfraction n pour tous les modèles étudiés est stationnaire avec la concentration de Nitrure, mais à partir de la composition $x=0,9$ cet indice diminue. L'augmentation ou la diminution de l'indice de réfraction est directement lié à la valeur du gap en fonction de x . l'indice de réfraction diminue quand le gap d'énergie augmente et vice versa.

IV.4 Etude des propriétés diélectriques

IV.4.a Constantes diélectriques de haute fréquence ϵ_∞ et statique ϵ_0

En se basant sur les valeurs calculées de l'indice de réfraction (n) obtenues à partir des différents modèles déjà cités, les constantes diélectriques : de haute fréquence ϵ_∞ , et statique ϵ_0 , sont calculées selon les expressions suivantes :

$$\varepsilon_{\infty} = n^2 \quad \text{IV.16}$$

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_{\infty} - 1} = 1 + \frac{\alpha_p^2 (1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad \text{IV.17}$$

Où : α_p : Polarité définie par Vogl [13]

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad \text{IV.18}$$

$$\alpha_c = \sqrt{1 - \alpha_p^2} \quad \text{IV.19}$$

Après avoir opté pour le modèle de Reddy et Ahammed pour le calcul de l'indice de réfraction (n), les valeurs de la constante diélectrique de haute fréquence ε_{∞} pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. Nos résultats avec les données connues disponibles sont présentés dans le **Tableau.IV.6**.

Tab.IV.6 Les constantes diélectriques : de haute fréquence ε_{∞} et ε_0 des semiconducteurs GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN.

| Matériau | ε_{∞} | | ε_0 | |
|----------------------------------|------------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| | Cal | Expt | Cal | Expt |
| GaP | 6.61 ^a | 8.8 ^b | 13.36 ^a | 11.1 ^d |
| $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ | 7.19 ^a | | 12.71 | |
| $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ | 7.33 ^a | | 10.52 | |
| GaN | 5.74 ^a | 5.8 ^c | 9.31 ^a | 9.5 ^c |

^aRef [Nos calculs], ^bRef [14], ^cRef [15], ^dRef [16].

La variation de la constante diélectrique de haute fréquence ε_{∞} Pour les alliages $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la composition x est présentée dans la **Figure IV.16**.

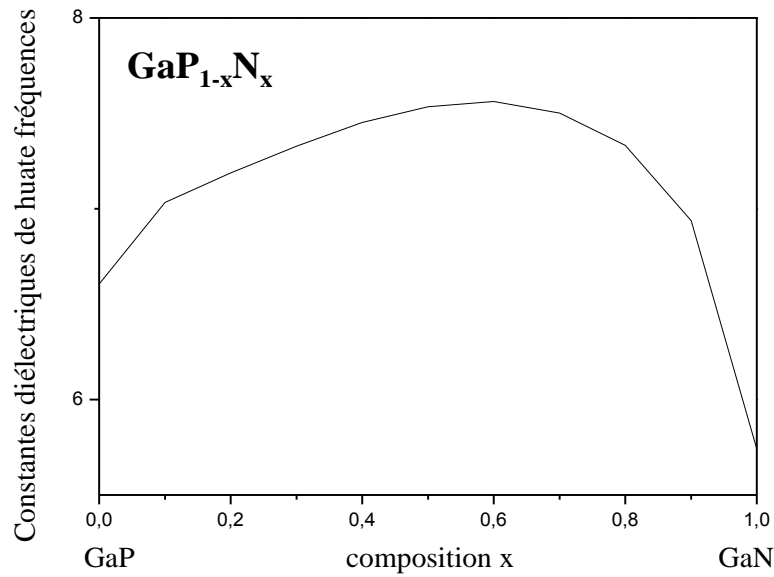


Fig.IV.16 La variation de la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_{∞} en fonction de la composition x de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

On remarque qu'en augmentant la concentration du nitrure, la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_{∞} augmente d'une façon non monotone avec la concentration x , elle est plutôt très faible, Ce comportement est qualitativement semblable à celui de l'indice de réfraction en fonction de x . Ce n'est pas étonnant, vu la relation **IV.16** qui relie la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_{∞} et l'indice de réfraction (n).

Nos résultats présentent un écart avec les résultats de la littérature, cités dessous dans le **Tableau.IV.5**, cet écart est de l'ordre de 24.89% et de 1.03% pour le GaP et GaN respectivement.

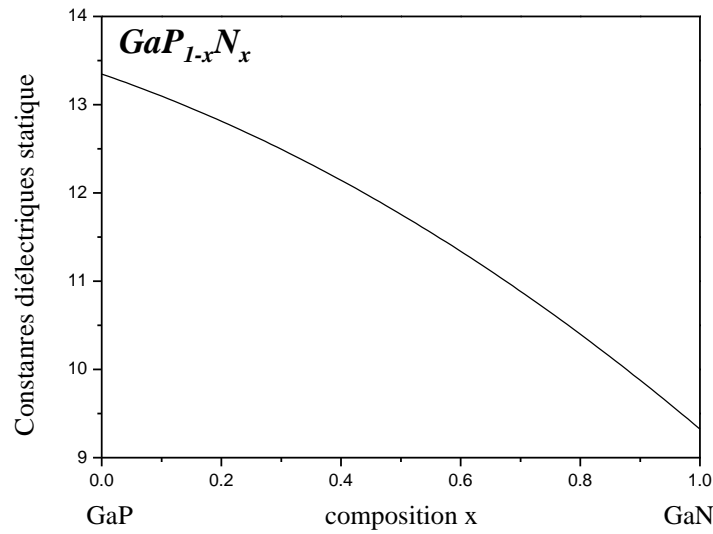


Fig.IV.17 La variation de la constante diélectrique statique ϵ_0 en fonction de la composition x de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

Le **Figure IV.17** illustre la variation de la constante diélectrique statique ϵ_0 en fonction de la composition x de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. On se déplaçant du GaP ($x=0$) au GaN ($x=1$), On remarque qu'on a une variation plus ou moins monotone.

En comparant, nos résultats avec ceux de la littérature, cités dessus dans le **Tableau.IV.6**, on remarque que la différence est de l'ordre de 20.36% et de 2% pour le GaP et GaN respectivement.

IV.5 Etude des propriétés positroniques

Actuellement, une autre technique est utilisée pour déterminer les propriétés électroniques des matériaux, qui réside dans l'envoi d'un faisceau de positron, comme une sonde, la fonction d'onde du positron est calculée, en utilisant l'approximation de la particule indépendante I.P.M [5]. Donc une fraction du faisceau sera rétrodiffusé et une partie pénètre dans le matériau, suite à ce choc, il y'aura des collisions élastiques (changement de direction sans perte d'énergie) et des collisions inélastiques (changement de direction avec perte d'énergie). L'énergie diminue suite aux collisions inélastiques au fur et à mesure, jusqu'à thermalisation, d'où le positron aura les mêmes caractéristiques du milieu (même température et même énergie). Quand l'équilibre thermique est atteint on a annihilation [3].

IV.5.a Structure de bande positronique

La structure de bandes des positrons de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ dans la phase Zinc-blende, calculée aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin et le long des principales lignes de symétrie de la zone de Brillouin. Vu la similarité de ses structures, on présente seulement la structure de bandes pour $x = 0.8$ ($\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$) sur la **Figure.IV.18**.

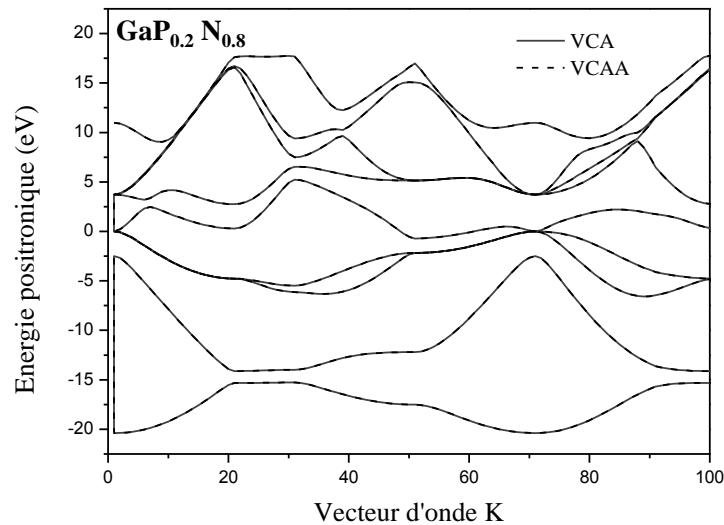


Fig.IV.18 Structure de bande positronique de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$.

Une ressemblance qualitative est observée entre la structure de bande positronique **Figure.IV.18** et la structure de bande des électrons **Figure.IV.1**, sauf que la structure positronique ne présente pas de bande interdite entre la quatrième et la cinquième bande au point Γ de la zone de Brillouin. On peut dire que pour le positron toutes les bandes sont des bandes de conduction.

La ressemblance entre les deux structures positronique et électronique est attribuée d'une part aux états que prend le positron dans les sites interstitiels dû au phénomène de répulsion par les cœurs ioniques, d'une autre part à la nature de leurs potentiels. Celui du positron est électrostatique et positif, à cause de sa charge et l'absence du terme d'échange. Tandis que celui de l'électron est aussi électrostatique, puisque dans nos calculs nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel. Par conséquent, le positron voit la même symétrie que l'électron au sein de la matière [3].

La présence d'un gap énergétique entre la première et la deuxième bande de valence au point X, est décelé sur la **Figure.IV.18**, cet écart est lié à la différence des potentiels des cations et anions, et il représente une mesure qualitative de l'ionicté du cristal. En plus, on peut voir, que le désordre compositionnel sur la structure positronique à un effet très faible sur la structure positronique.

D'après la **Figure.IV.18** on remarque que l'état énergétique le plus bas du positron est au point Γ à $k = 0$, où le positron est complètement thermalisé (en équilibre thermique avec le milieu où il se trouve). Cette énergie de thermalisation représente aussi le potentiel chimique μ^+ du positron [5].

IV.5.b Potentiel chimique μ^+

Théoriquement, Le potentiel chimique μ^+ représente la plus basse énergie présente sur la structure de bande positronique, c'est l'énergie de thermalisation du positron. Le **Tableau.IV.7** présente le potentiel chimique des positrons calculés pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration x .

Tab.IV.7 le potentiel chimique des positrons calculés pour les matériaux semiconducteurs GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN.

| x | μ^+ (eV) |
|----------------------------------|--------------|
| GaP | -9.534492 |
| $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ | -9.456755 |
| $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ | -9.399927 |
| GaN | -9.395437 |

En raison d'absence des données théoriques et expérimentales concernant l'énergie de thermalisation de notre alliage, ces résultats serviront comme référence pour des recherches futures.

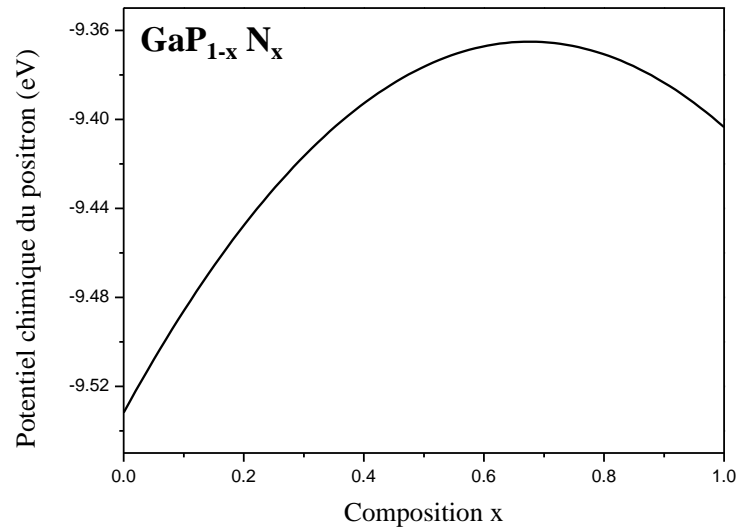


Fig.IV.19 La variation du potentiel chimique du positron de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

La **Figure.IV.19** montre une variation monotone du potentiel chimique du positron μ^+ en fonction de la concentration x . Le potentiel chimique du positron dans le GaP ($x=0$) est de -9.53 eV, au-dessous de celui du positron dans GaN ($x=1$) qui est égale à -9.39 eV. C'est-à-dire que le positron atteint l'équilibre thermique dans l'échantillon de GaN avant celui du GaP, ceci est dû au fait que le GaN est plus métallique que GaP, puisque les gaps énergétiques pour GaN et GaP sont 2.252 eV et 3.306 eV respectivement.

IV.5.c Affinité positronique A^+

L'affinité du positron indiquée par A^+ est une caractéristique de base pour les matériaux, son rôle important intervient dans la compréhension du piégeage des positrons aux interfaces et aux précipités [18]. Théoriquement, l'affinité est définie comme la somme des potentiels chimiques de l'électron et du positron.

$$A^+ = \mu^- + \mu^+ \quad \text{IV.20}$$

Où

μ^- : Potentiel chimique de l'électron qui est égal à $E_g/2$.

μ^+ : Potentiel chimique du positron.

Le **Tableau.IV.8** présente l'affinité positronique calculée pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration x .

Tab.IV.8 L'affinité positronique des positrons calculés pour les matériaux semi-conducteurs GaP, $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$, $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ et GaN.

| x | A^+ |
|----------------------------------|--------|
| GaP | -8.408 |
| $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ | -8.953 |
| $\text{GaP}_{0.2}\text{N}_{0.8}$ | -8.186 |
| GaN | -7.744 |

La **Figure.IV.20** représente la variation de l'affinité du positron en fonction de la concentration molaire x .

On constate que A^+ croît d'une façon monotone, en allant de GaP ($x=0$) vers GaN ($x=1$). D'où le positron a une affinité pour le GaP que pour le GaN. Notre résultat est interpolé quadratiquement par la méthode des moindres carrés et qui correspond à l'équation suivante:

$$A^+ = 1.275x^2 - 0.025x - 8.717 \quad \text{IV.21}$$

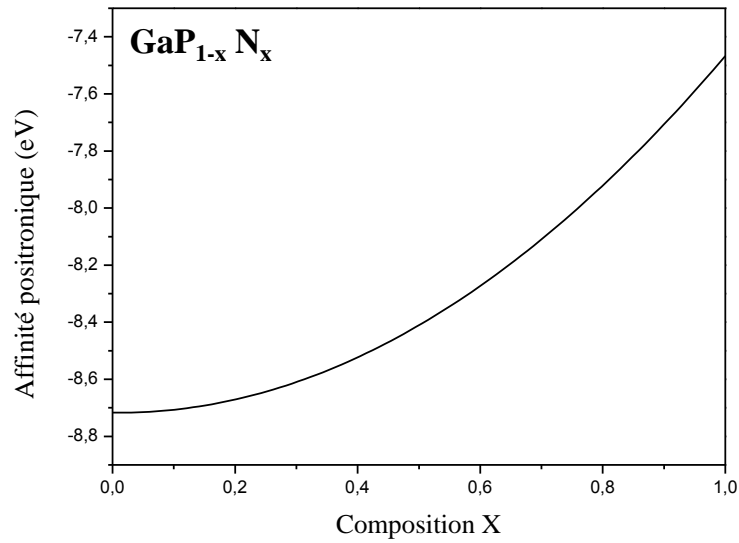


Fig.IV.20 La variation de l'affinité positronique dans l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la fraction molaire x .

IV.5.d Masse effective du positron

La masse effective est un paramètre crucial dans les propriétés de transfert des semi-conducteurs, elle est déterminée à partir de la structure de bande positronique, et se calcul au minimum de la plus basse bande en énergie, cette grandeur est notée m_b^* . Nos résultats montrent que les masses effectives de la bande du positron sont de $0.743 m_0$ et $1.086 m_0$ pour GaP et GaN respectivement, où m_0 est la masse du positron libre. Comparons nos calculs de m_b^* avec la valeur $m_b^* = 1.5 m_0$ qui a été considérée comme un compromis entre plusieurs travaux théoriques et expérimentaux [18, 19], on remarque que nos résultats sont inférieurs à cette valeur. Ce désaccord a été expliqué par Panda et al dans le cas du Si d'après eux ce désaccord est dû à la négligence de la contribution de l'interaction positron-phonon et positron-plasmon [20].

La **Figure.IV.21** illustre la variation de la masse effective du positron en fonction de la concentration x dans l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, en tenant compte de l'effet du désordre. On voit que la variation de la masse effective des positrons au point Γ en fonction de la concentration croit presque linéairement, et cela se confirme par l'équation d'interpolation, suite à ce résultat, on peut conclure que la mobilité des positrons diminue avec l'augmentation de la concentration du nitrure dans l'alliage. L'expression

analytique de l'équation d'interpolation quadratique, en utilisant la méthode des moindres carrés est la suivante :

$$\frac{m_b^*(\Gamma)}{m_0} = 0.106x^2 + 0.236x + 0.744 \quad \text{IV.22}$$

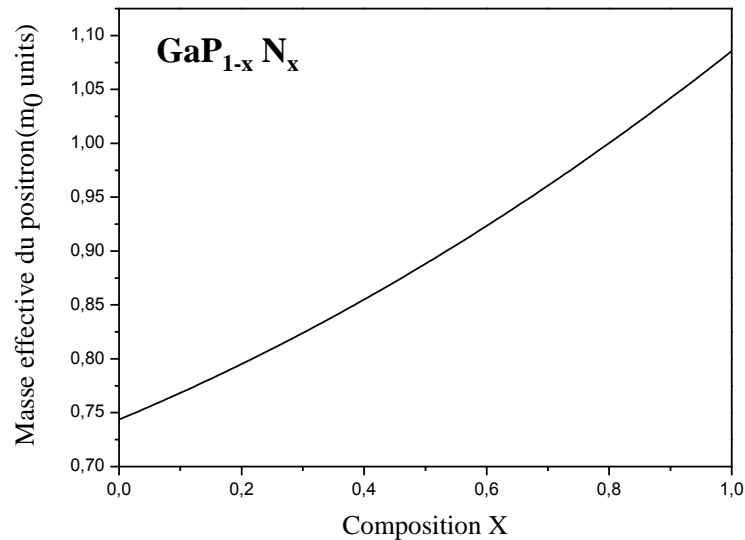


Fig.IV.21. La variation la masse effective du positron dans l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

IV.5.e Densité de charge positronique

Une des caractéristiques les plus importantes dans l'étude des propriétés des matériaux est l'étude de la densité de charge électronique. Son intérêt est fondamental dans la physique de la matière condensée, +elle nous donne un aperçu qualitatif des tendances des liaisons chimiques dans les matériaux. À cet égard, la densité de charge positronique a été calculé en utilisant les fonctions d'onde dérivant des structures de bandes positroniques [3].

La **Figures.IV.22** représente la densité de charge positronique calculée le long de la direction [111] pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$ au point de haute symétrie Γ . Une forte distribution de charge autour des anions dans la région interstitielle qu'autours du cation, cela est due au fait que la répulsion du positron par les ions + vers les régions interstitielles (les régions interatomiques) sont vides.

Le positron a tendance à être repoussé par la cellule contenant un ion de taille importante et par conséquent à être attirés par la cellule avec une grande densité

d'électrons. Il semble que la densité de charge de positrons dans la région interstitielle la plus proche de l'anion est plus importante que celui de la région la plus proche au interstitiel cation, suggérant ainsi que le positron a une affinité pour le premier [3].

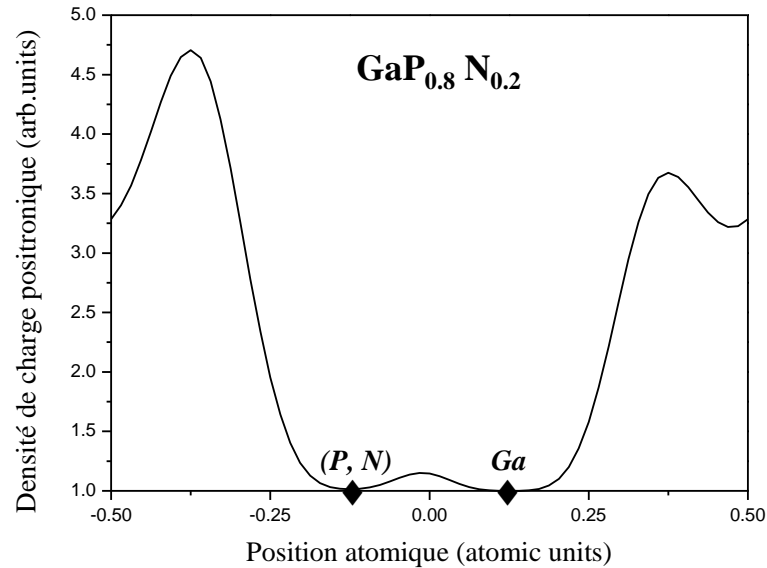


Fig.IV.22 Densité de charges positroniques selon la direction [1 1 1] de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{0.8}\text{N}_{0.2}$.

IV.5.f Durée de vie du positron τ

La durée de vie du positron est un paramètre important dans les études d'annihilation de positron, indiquée par τ et qui est calculé selon la relation entre la durée de vie et le volume atomique des semi-conducteurs tétraédriques proposés par Siethoff [5].

$$\tau = c a^{3/2} \quad \text{IV.23}$$

Avec :

$$c = 543.8 \text{ P. s/nm.}$$

a: Paramètre de maille.

Selon nos calculs, la durée de vie du positron dans GaP et GaN sont respectivement 218.85 ps et 164.16 ps. Selon les valeurs expérimentales reportées par les références [22,23], les durées de vie du positron sont 223 ps et 166 ps pour les composés

binaires GaP et GaN respectivement. Un résultat qui semble être en bon accord avec les valeurs calculées. En absence des mesures expérimentales, pour l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, nos calculs restent seulement prédictifs.

Nos résultats sont illustrés sur la **Figure.IV.23**, qui représente la variation de la durée de vie du positron dans l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la fraction molaire x . On remarque que la variation est presque linéaire, et que la durée de vie du positron dans le GaP est supérieure à celle de GaN.

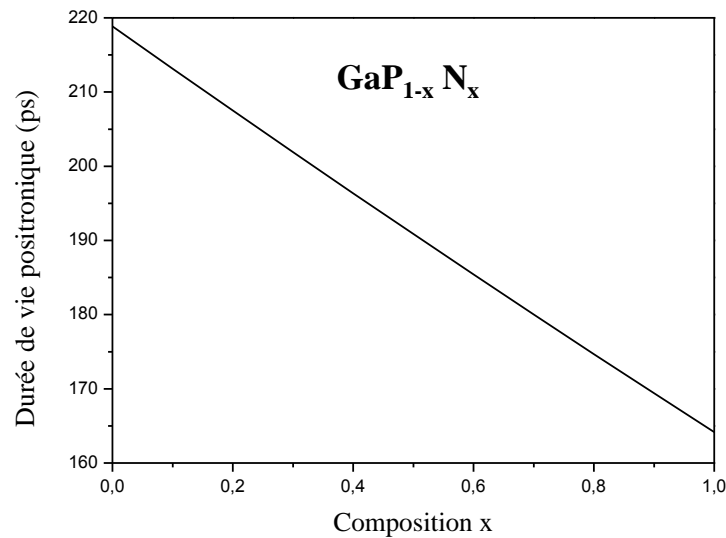


Fig.IV.23 Durée de vie positronique de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

IV.5.j Constantes Élastiques

Les propriétés des semiconducteurs dépendent dans une large mesure de leur état de contrainte et des déformations locales ou globales du réseau cristallin. En effet, toute déformation entraîne une modification des positions relatives des atomes les uns par rapport aux autres. Il s'ensuit alors une modification des propriétés des semiconducteurs. [24]. Ainsi il est important de déterminer les constantes élastiques de notre matériau

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de l'alliage semi-conducteur ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, sont calculées en utilisant l'approche utilisée par Bouarissa [24].

Le **Tableau.IV.9** représente les constantes élastiques calculées pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

Tab.IV.9 Constantes élastiques et leurs moyennes $\langle C_{ii} \rangle$ des alliages GaP, GaP_{0.8}N_{0.2}, GaP_{0.2}N_{0.8} et GaN.

| Matériau | Constantes élastiques (10^{11} dyn/cm ²) | | | |
|-------------------------------------|---|--------------------|-------------------|--------------------------|
| | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₄₄ | $\langle C_{ii} \rangle$ |
| GaP | 8.13 ^a | 3.68 ^a | 3.22 ^a | 9.125 ^a |
| | 14.05 ^b | 6.20 ^b | 7.03 ^b | |
| GaP _{0.8} N _{0.2} | 8.74 | 3.99 | 3.44 | 9.805 ^a |
| GaP _{0.2} N _{0.8} | 22.87 | 10.12 | 9.14 | 25.635 ^a |
| GaN | 32.00 ^a | 14.03 ^a | 12.8 ^a | 35.865 ^a |
| | 29.3 ^c | 15.9 ^c | 15.5 ^c | |

^aRef [Nos calculs], ^bRef [25] et ^cRef [10].

D'après les données du **Tableau.IV.9**, on constate que les valeurs des constantes élastiques C₁₁, C₁₂ et C₄₄ pour le GaN sont en bon accord avec les résultats de la littérature reportée par la référence [11]. Par contre pour le GaP, nos résultats divergent énormément par rapport aux résultats de la littérature reportée par la référence [25].

La **Figure.IV.24** illustre les constantes C₄₄, C₁₂ augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration de nitrure, alors que C₁₁ croient d'une façon monotone.

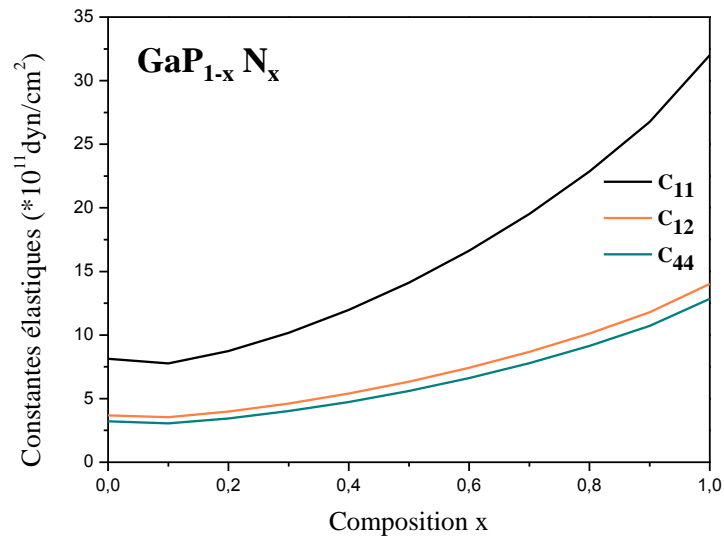


Fig.IV.24 La variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

Connaissant les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} on peut déterminer la moyenne des constantes $\langle C_{ii} \rangle$ selon l'approximation de Boev et al [26]. Cette dernière est calculée en utilisant l'expression de l'approximation [3].

$$\langle C_{ii} \rangle \approx \frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) \quad \text{IV.24}$$

Les résultats des calculs sont présentés dans le **Tableau.IV.9**.

La **Figure.IV.25** représente la variation de la constante $\langle C_{ii} \rangle$ en fonction de la concentration de nitrure pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

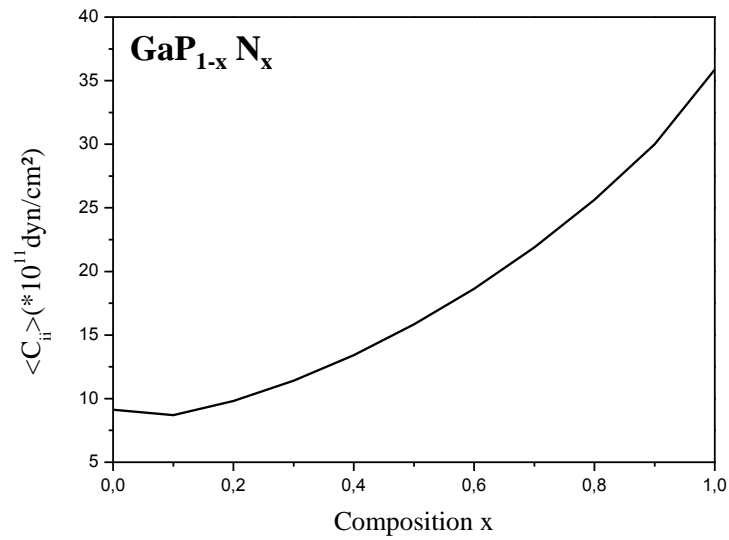


Fig.IV.25 La variation de la moyenne des constantes élastiques $\langle C_{ii} \rangle$ de l'alliage semi-conducteur ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

On constate que $\langle C_{ii} \rangle$ à une variation non linéaire. Lorsqu'on passe de GaP ($x=0$) à GaN ($x=1$), la constante élastique $\langle C_{ii} \rangle$ augmente d'une façon monotone.

IV.5.h Potentiel de déformation du positron E_d^+

Le potentiel de déformation du positron est une autre caractéristique intéressante à étudier. Ce dernier, noté par E_d^+ , est définie comme étant le produit du volume initial du cristal et la variation de l'affinité positronique avec la variation du volume, ce potentiel est donné par la relation [26] :

$$E_d^+ = V_0 \frac{dA^+}{dV} \quad \text{IV.25}$$

Où

V_0 : Volume initial du cristal à une pression $P=0$.

V : Volume du cristal à une pression $P \neq 0$.

Pour un cristal zinc blende le volume initial égal :

$$V_0 = \frac{a^3}{4} \quad \text{IV.26}$$

La dérivée de l'affinité positronique par rapport au volume est obtenue à partir du calcul de la structure de bande électronique et positronique avec la méthode des pseudopotentiels couplée avec l'approximation de la particule indépendante pour différentes constantes de réseau sous des pressions différentes [3].

La variation de l'affinité positronique en fonction du volume pour l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ a été représentée sur la **Figure.IV.26**, dont la variation est linéaire selon la relation suivante

$$A^+ = C_2 + C_1 V_0 \quad \text{IV.27}$$

Où :

C_1 : La dérivée de l'affinité positronique par rapport au volume ($\frac{dA^+}{dV}$).

C_2 : intercepte.

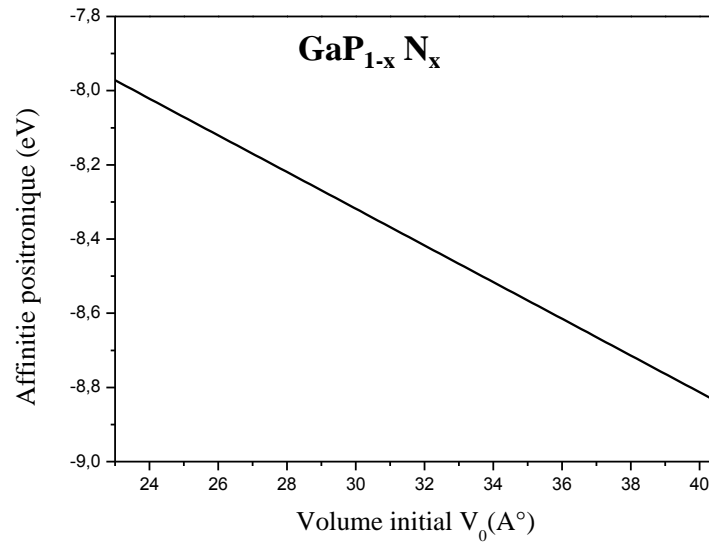


Fig.IV.26 la variation de l'affinité positronique en fonction du volume de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

A partir cette figure on constate :

$$A^+ = -6.834 - 0.049V_0 \quad \text{IV.28}$$

$$\text{Alors : } \frac{dA^+}{dV} = -0.049$$

Le **Tableau.IV.10** présente le potentiel de déformation calculé pour les matériaux semi-conducteurs GaP, GaP_{0.8}N_{0.2}, GaP_{0.2}N_{0.8} et GaN.

Tab.I.V.10 Potentiel de déformation calculé pour les matériaux semi-conducteurs GaP, GaP_{0.8}N_{0.2}, GaP_{0.2}N_{0.8} et GaN.

| matériau | E_d^+ (eV) |
|-------------------------------------|--------------|
| GaP | -2.003 |
| GaP _{0.8} N _{0.2} | -1.800 |
| GaP _{0.2} N _{0.8} | -1.276 |
| GaN | -1.127 |

La variation du potentiel de déformation E_d^+ en fonction de la concentration de nitrure pour l'alliage ternaire GaP_{1-x}N_x est schématisée sur la **Figure.IV.28**.

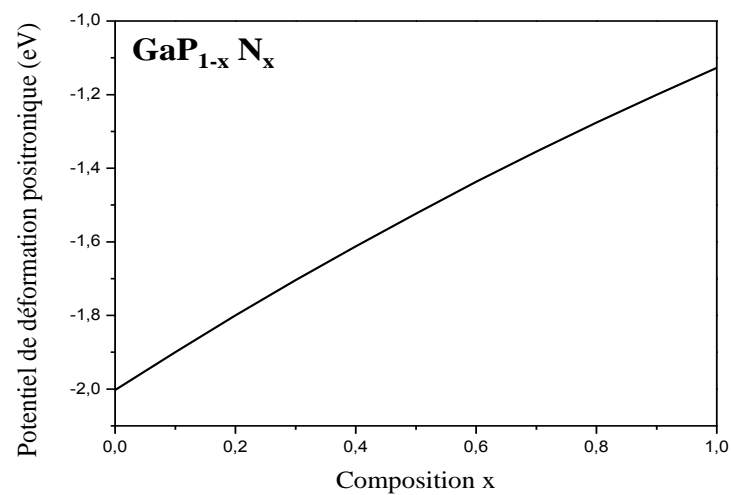


Fig.IV.27 Potentiel de déformation positronique de l'alliage ternaire GaP_{1-x}N_x.

L'expression analytique de l'interpolation quadratique de la courbe est donnée par :

$$E_d^+ = -0.169x^2 + 1.044 - 2.002 \quad \text{IV.29}$$

On observe que quand on augmente la concentration de nitrure le potentiel de déformation E_d^+ augment d'une façon monotone, et présente un comportement presque linéaire, et ceci se confirme par l'équation.IV.29, qui présente un paramètre de courbure très faible égal à -0.169 eV.

IV.5.i Constante de diffusion du positron D^+

A partir de la théorie du potentiel de déformation, on peut avoir la constante de diffusion du positron D^+ , qui est due à la diffusion élastique des phonons qui s'écrit sous la forme [3] :

$$D^+ = \left[\frac{8\pi}{9} \right]^{1/2} \frac{h^4 \langle C_{ii} \rangle}{m_+^{*5/2} (K_B T)^{1/2} E_d^{+2}} \tag{IV.30}$$

Où :

m_+^* : Masse effective du positron.

T :Température absolue.

$\langle C_{ii} \rangle$:Constante élastique.

Le **Tableau.IV.11** représente les résultats de calcul de la constante de diffusion, pour les matériaux semi-conducteurs GaP, GaP_{0.8}N_{0.2}, GaP_{0.2}N_{0.8} et GaN.

Tab.IV.11 Constante de diffusion calculée pour les matériaux semi – conducteurs GaP, GaP_{0.8}N_{0.2}, GaP_{0.2}N_{0.8} et GaN.

| matériau | D^+ (cm ² /s) |
|-------------------------------------|----------------------------|
| GaP | 0.127 |
| GaP _{0.8} N _{0.2} | 0.065 |
| GaP _{0.2} N _{0.8} | 0.038 |
| GaN | 0.22 |

Ces résultats ne sont qu'une prédiction, vu l'absence de références théoriques ou expérimentales. La variation de la constante de diffusion en fonction de la concentration de l'Aluminium est illustrée sur la **Figure.IV.29**.

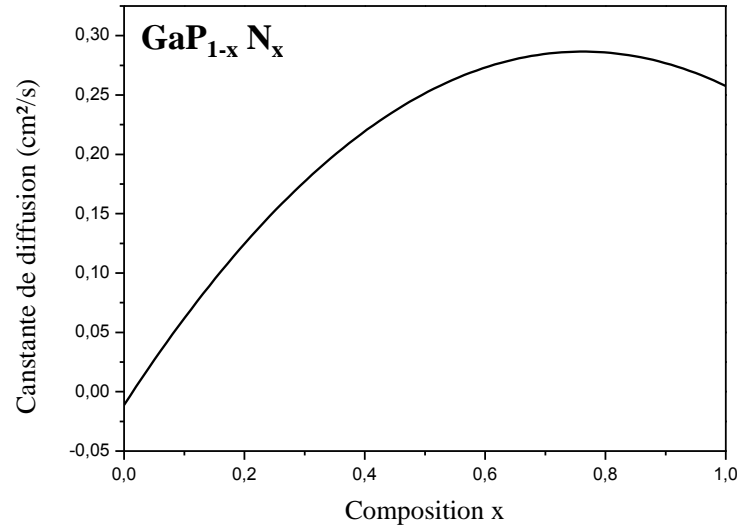


Fig.IV.28 Constante de diffusion positronique de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

La variation de constante de diffusion du positron est non linéaire et représente un comportement quadratique selon les expressions suivantes :

$$D^+(x) = -0.513x^2 + 0.782x - 0.011 \quad \text{IV.31}$$

En se basant sur cette tendance de l'énergie de la bande interdite, et celle de la constante de diffusion du positron dans les alliages semi-conducteurs ternaires $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, on peut conclure que la constante de diffusion du positron suit la même tendance que celle de l'énergie de bande interdite.

IV.6 Conclusion

Une étude théorique sur les propriétés électroniques, optiques, diélectriques et de l'alliage semi-conducteur ternaire III-V à base de nitrure cristallisant dans la phase Zinc-blende à savoir $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ a été en détail par L'EPM couplée avec la VCA améliorée. L'étude positronique s'est basée sur la méthode des pseudopotentiels combinée avec le modèle de la particule indépendante.

Nos résultats montrent une transition du gap indirect au gap direct. La structure de bande, la densité de charge, la masse effective, l'indice de réfraction, les constantes diélectriques de haute fréquence et statique, ont été étudiés en fonction de la concentration de nitrure. D'autres caractéristiques ont fait l'objet de cette étude, telles que les constantes élastiques, le potentiel chimique de positrons, l'affinité positronique, le potentiel de déformation, et la constante de diffusion du positron. Nos résultats semblent en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques, sauf que par manque de références théoriques ou expérimentales certains calculs demeurent prédictifs ou peuvent servir comme référence.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] W. Kara Mohamed, Thèse de Doctorat, Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, Univ Skikda, Algérie, (2012).
- [2] H. Baaziz, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs pentenaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{Sb}_z\text{As}_{1-y-z}$, Univ Batna, Algérie, (2006).
- [3] N. Fares, Thèse de Doctorat, Les états de l'électron et du positron dans le massif à la surface et au voisinage de la surface des matériaux semi-conducteurs, Univ de Biskra, Algérie, (2016).
- [4] F. Mezrag, Thèse de Magister, Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semi-conducteur $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, Univ M'sila, Algérie (2003).
- [5] S. Bounab, Thèse de Magister, Etude des états électroniques et posttoniques de l'alliage semi-conducteurs $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, Univ de Constantine, Algérie, (2002).
- [6] A. Haphaiedh, N. Bouarissa, *Materials chemistry and physics* 115, 122 (2009).
- [7] S. Tiwari, D.J. Frank, *Appl. Phys. Lett.* 60, 630 (1992).
- [8] N. Bouarissa, K. Kessali, *Superlattice Microstruct*, 35, 115, (2004).
- [9] A. Erol, *Dilute III.V nitride semiconductors and material systems*, Ed Springer Verlag, (2008).
- [10] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, *J. Appl. Phys.* 94, 3675 (2003).
- [11] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, 2, World Scientific, (1999).
- [12] A. S. Barker Jr. and M. Ilegems. Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN. *Phys. Rev. B* 7, 743-750 (1973).
- [13] P. Vogl, *J. Phys. C* 11, 251 (1978).

- [14] S. Adachi, Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors, John Wiley & Sons, 2005.
- [15] O. Madelung (Ed.), Semiconductors-Basic Data, 2nd revised edition, Springer-Verlag-Berlin Heidelberg, (1996).
- [16] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), "Handbook Series on Semiconductor Parameters", vol.2 World Scientific, (1999).
- [17] M.J. Puska, P. Lanki, R.M. Nieminen, J. Phys. Condens. Matter 1, 6081, (1989).
- [18] N. Bouarissa, H. Aourag, Infrared Physics & Technology 40, 343–349, (1999).
- [29] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol. 2, World Scientific, Singapore, (1999).
- [20] S. Bounab, Z. Charifi, N. Bouarissa, Physica B 324, 72–81 (2002).
- [21] R Krause-Rehbergt, A. Polity, W Siegel and G Kuhnel, Semicond. Sci. Technol. 8, 290 (1993).
- [22] R. Kraus, S. Leipnerh, Positron Annihilation in Semiconductors, Defect Studies, Ed Berlin: Springer, (1999).
- [23] C. Hajlaoui, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofils semiconducteurs III-V, Univ INSA de Rennes, France (2014).
- [24] L. Hannachi, N. Bouarissa, Physica B 404, 3650 (2009).
- [25] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Second Edition, Springer, (1999).
- [26] O.V. Boev, M.J. puska, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B 36, 7786 (1987).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les semi-conducteurs III-V représentent actuellement une classe importante de matériaux dans le domaine technologique. Ils sont très intéressants dans le domaine de l'optoélectronique. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et positroniques des composés binaires et ternaires des semi-conducteurs III-V [1] cristallisent dans la structure sphalérite dite zinc-blende.

Ce travail est une contribution modeste à l'étude des propriétés électroniques et positronique des alliages semi-conducteurs ternaires III-V. En se basant sur la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) locale combinée avec l'approximation du cristal virtuel qui tient compte de l'effet de désordre compositionnel, on a déterminé quelques propriétés électroniques, optiques, et diélectriques. Par contre, les états positroniques sont déterminés à partir de la méthode des pseudopotentiels combinée au modèle de la particule indépendante.

En premier lieu, nous avons étudié les propriétés électroniques, qui se résument, dans la détermination des structures de bandes des composés binaires GaP et GaN et celles des alliages ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$, le long des points de hautes symétries de la zone de brillouin, avec et sans désordre compositionnel. Nous avons aussi calculé la variation des différents gaps directs E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^{X} , E_{Γ}^{L} en fonction de la composition x , ainsi que la densité de charge, la masse effective, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques.

En deuxième lieu, une étude détaillée des propriétés positroniques, où nous avons déterminé la structure de bande des positrons de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ dans la phase zinc-blende. Nous avons également calculé le potentiel chimique, l'affinité positronique, la masse effective des positrons, la densité de charge positronique, la durée de vie du positron, les constantes élastiques, le potentiel de déformation du positron et la constante de diffusion du positron

Nos principaux résultats pour l'électron et le positron montrent que :

- La structure de bandes électronique, en particulier les gaps fondamentaux, s'affecte par la présence de désordre compositionnel important.

- Le paramètre de courbure coïncide avec le bowing expérimental qui est de l'ordre de 2.7 eV, et ceci pour un facteur de désordre égal à 0.759.
- La variation des gaps énergétiques E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^X et E_{Γ}^L dans l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ augmente d'une façon non linéaire avec la concentration x . Une transition du gap indirect E_{Γ}^{Γ} au gap direct est décelée pour $x=0.3$ pour la VCA et $x=0.8$ pour la VCAA.
- La variation de la masse effective de l'électron dans l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ montre une variation non linéaire avec la concentration x , la masse effective pour le GaP est de $0.006 m_0$ et pour GaN est de $0.122 m_0$.
- La densité de charge et l'ionicté sont deux grandeurs fondamentales dans la compréhension des liaisons chimiques dans les semi-conducteurs, la densité a été tracée à la bande de valence et à la première bande de conduction selon la direction [111] au point Γ de la zone de Brillouin, on a remarqué que la distribution des charges n'est pas équitablement répartie dans la région interatomique, on peut conclure que les liaisons sont partiellement covalentes et ioniques.
- L'indice de réfraction varie non linéairement en fonction de la composition x pour tous les modèles utilisés. Le modèle de Reddy et Anjaneyulu donnent les meilleures valeurs qui sont en bon accord avec l'expérience.
- Le modèle Reddy et Anjaneyulu nous a permis de calculer les constantes diélectriques : statique et de haute fréquence, en fonction de la concentration x .
- Une ressemblance qualitative de la structure de bandes positroniques avec celle de l'électron, bien que la structure de bande positronique ne présente pas une bande interdite au point Γ . C'est-à-dire que toutes les bandes positroniques sont des bandes de conduction pour le positron.
- Le potentiel chimique du positron (l'énergie de thermalisation) varie d'une façon non linéaire en allant de GaP ($x=0$) au GaN ($x=1$), ceci dû au fait que le GaN est plus métallique que GaP, puisque les gaps énergétiques pour GaN et GaP sont 2.252 eV et 3.306 eV respectivement.

- La variation de l'affinité du positron pour l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ augmente d'une façon non linéaire avec la concentration de nitrure.
- La masse effective du positron est de $0.743 m_0$ pour GaP et $1.086 m_0$ pour GaN. La variation de cette dernière dans l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ montre une augmentation presque linéaire avec l'augmentation de la fraction molaire. Notons que plus la concentration de nitrure augmente, la mobilité des positrons diminue.
- La densité de charges positronique est calculée le long de la direction $[1\ 1\ 1]$ au point Γ de la zone de Brillouin, on remarque que le positron a tendance à être repoussé par l'atome dont la taille est importante et attiré par l'atome avec la plus grande densité d'électronique.
- La durée de vie du positron est de $218.85\ \text{ps}$ et $164\ \text{ps}$ pour GaP et GaN respectivement. La durée de vie du positron dans l'alliage $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ diminue d'une façon linéaire avec la concentration.
- Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , ainsi que leurs moyenne $\langle C_{ii} \rangle$ varient d'une façon monotone et présentent un comportement qualitatif traduisent la réaction des matériaux à une pression donnée.
- La variation du potentiel de déformation en fonction de la concentration de nitrure pour l'alliage ternaire semi-conducteur $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ croît d'une façon monotone et presque linéairement avec un paramètre de courbure très faible de l'ordre de $-0.169\ \text{eV}$.
 - La constante de diffusion du positron, présente un comportement non linéaire en fonction du désordre compositionnel.
 - Certains résultats ont été parfaitement vérifiés par une comparaison avec les valeurs expérimentales et théoriques et qui sont en bon accord. Par contre certains résultats restent une prédiction par manque de références théoriques ou expérimentales. Ces valeurs peuvent servir comme référence pour les recherches futures.

Finalement, quoique la méthode utilisée est simple par rapport aux méthodes du premier principe dites (ab-initio), et qu'elle est plus économique vis à vis du temps de

calcul, elle donne des résultats qui sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] N. Baghdadli, « Evolution du paramètre exciton de Bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V », Univ Tlemcen, Algérie, (2013).

