



Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE MASTER

Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

THÈME

Etude des propriétés électroniques et optiques
des alliages ternaires AlP_xSb_{1-x}

Préparé par : Kolli Bourhan Eddine

Soutenu le : 2Juillet 2018

Devant le jury :

Président	Dr Grar Nabila
Encadreur	Dr Nour El Houda FARES
Examineur	Dr Kbir Hadda

Remerciements

- *Je voudrais d'abord remercier « Allah » que S.T.E.U nous bénisse ! Je tiens à féliciter ma famille pour son soutien moral, et pour l'encouragement qu'elle m'a apporté tout au long de mes études.*
- *Je voudrais témoigner de la reconnaissance à tous ceux qui m'ont permis de mener à terme ce travail.*
- *Je tiens particulièrement à exprimer ma gratitude à mon encadreur Dr Fares Hour El Houda pour son apport substantiel dans la réalisation de ce modeste travail ainsi que pour son ensemble de consultations, tout au long de cette formation, qui ont inspiré et nourri mon savoir.*
- *Je remercie également tous les enseignants dont j'ai eu l'honneur d'être l'étudiant au département science de la matière de l'université de Bordj Bou Arréidj*
- *Tous mes remerciements à mes amis pour leurs précieuses suggestions.*
- *Que toutes les institutions qui ont facilité mes recherches soient remerciées pour leur dévouement et les conseils qu'elles m'ont prodigués.*

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Résumés

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

Références bibliographiques

Chapitre I Généralités sur les semi-conducteurs et leurs alliages

I.1. Introduction	5
I.2. Notions générales sur les semi-conducteurs	5
I.2.1. Semi-conducteur intrinsèque	5
I.2.2. Semi-conducteur extrinsèque	6
I.3. Propriétés structurales	6
I.3.1. La constante de réseau	6
I.3.2. Première zone de Brillouin	7
I.4. Propriétés électroniques	9
I.4.1. La structure de bande	9
I.4.2. Gap énergétique	
I.4.3. Densité de charge	9
I.5. Propriétés optiques	10
I.6. Propriétés diélectriques	11
I.7. L'approximation du cristal virtuel	11
I.7.1. L'approximation du cristal virtuel améliorée	12

Références bibliographiques

Chapitre II Méthode de calcul des structures de bandes électroniques

II.1. Introduction	17
II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	17

II.2.1. L'approximation adiabatique	19
II.2.2. Approximation du champ autocohérent	20
II.2.2.1. Approximation de Hartree	20
II.2.2.2. Approximation de Hartree-Fock	22
II.2.2.3. Approximation de Hartree-Fock-Slater	22
II.3. Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques	23
II.3.1. Méthodes de calcul des électrons libres	23
II.3.2. Méthodes de calcul des électrons presque libres	24
II.3.3. Méthodes de calcul des ondes planes	24
II.3.4. Méthode de calcul des ondes planes augmentées	25
II.3.5. Méthodes de calcul des ondes planes orthogonales	26
II.3.6. Méthodes des pseudopotentiels	26
II.4. Conclusion	26

Références bibliographiques

Chapitre III Méthode des pseudopotentiels

III.1. Introduction	28
III.2. Principe de la méthode des pseudopotentiels	28
III.3. Théorie de Phillips et Kleinman	29
III.4. Modèle de potentiel	32
III.4.1. Modèle de potentiel de Heine-Abarenkov	33
III.4.2. Modèle de potentiel d'Ashcroft	33
III. 5. Méthode empirique du pseudopotentiel (EPM)	34
III.5.1. Approximation Empirique locale	34
III-6-conclusion	46

Références bibliographiques

Chapitre IV Résultats et Discussions

IV.2. Etude des propriétés électroniques	48
IV.2.1. Structure de bandes électronique	50
IV.2.1.2-Gap d'énergie	52
IV.2.3. Densité de charge électronique	56
IV.3. Etude des propriétés optiques	60
IV.4. Etude des propriétés diélectriques	61

IV.4.1. Constante diélectrique de haute fréquence	61
Références bibliographiques	64
Conclusion générale	

Liste des figures

Figure 1.1. Maille élémentaire de la structure Zinc. Blende	6
Figure 1.2 Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel	7
Figure I.3 Première zone de Brillouin de la structure zinc blende	8
Figure I.4.a. Semi-conducteur à gap direct. b. Semi-conducteur à gap indirect	9
Figure IV.1 : Structure de bande électronique du composé binaire AlSb	50
Figure IV.2 : Structure de bande électronique du composé binaire AlP	51
Figure IV.3 Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $AlP_{0,5}Sb_{0,5}$	51
Figure IV.4 Variation du gap direct E_{Γ}^{Γ} d'énergie en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x}	52
Figure IV.5 Variation du gap d'énergie indirect E_{Γ}^X en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x}	54
Figure IV.6 Variation des gaps d'énergies direct E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^L et E_{Γ}^X en fonction de la composition x sans désordre de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x}	55
Figure IV.7 Variation des gaps d'énergies direct E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^L et E_{Γ}^X en fonction de la composition x avec désordre de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x}	55
Figure IV. 8 Densité de charge électronique au point $\square\square$ de la somme des quatre bandes de valence selon la direction [111] du composé binaire AlSb	57
Figure.I V.9 Densité de charge électronique au point $\square\square$ de la somme des quatre bandes de valence selon la direction [111] de l'alliage ternaire $Al_{0,5}In_{0,5}Sb$.	58
Figure IV.10 Densité totale de charges électroniques de la première bande de conduction selon la direction [1 1 1] du composé binaire AlSb	
Figure.V.12 La variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition x de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x}	
Figure IV.13 La variation de la constante diélectrique de haute fréquence en fonction de la composition x de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} (VCAA)	

Liste des tableaux

Tableau.IV.1 Les facteurs de formes symétriques (V_s) et antisymétriques (V_A) ajustés en (R) des composés binaires semi-conducteurs AlPetAlSb et leurs paramètres de réseaux	48
Tableau.IV.2. Comparaison entre les gaps d'énergies calculés et observés dans les composés Binaires semi-conducteurs AlP et AlSb	49
Tableau.IV.3. Paramètres de réseau de l'alliage semiconducteur AlP_xSb_{1-x} .	49
Tableau.IV.4. indice de réfraction (n) des semi-conducteurs AlSb , AlP_xSb_{1-x} et AlP en utilisant différents modèle	59

Résumé

Dans ce travail, nous avons fait une étude théorique sur les propriétés électroniques, optiques et diélectriques de l'alliage semi-conducteur ternaire III-V à base d'Aluminium cristallisant dans la phase Zinc-blende à savoir : AlP_xSb_{1-x} .

La méthode de calcul utilisée pour les états électroniques est celle des pseudopotentiels. L'effet du désordre compositionnel a été pris en considération par l'introduction d'un potentiel effectif (VCA amélioré).

Nos résultats sont en très bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques, ce qui a permis de conclure que la méthode adaptée dans cette étude est valide dans la description des états électroniques de l'alliage AlP_xSb_{1-x} .

Abstract

In this work, we have made a theoretical study on the properties of electronic, optical and dielectric of the III-V ternary semiconductor alloy based on aluminum crystallizing in the Zinc-blende phase namely: AlP_xSb_{1-x} .

The calculation method used for the electronic states is the one of the pseudopotentials. The latter was coupled to the virtual crystal approximation (VCA) in the treatment of ternary semiconductor alloys. The effect of composition of disorder was taken into account by introducing an effective potential (improved VCA).

Our results are in very good agreement with the experimental and theoretical results, which led to the conclusion that the method adapted in this study is valid in the description of the electronic states of the alloy AlP_xSb_{1-x} .

ملخص

في هذا العمل، قمنا بإجراء دراسة نظرية على الخواص الإلكترونية والضوئية والعازلة لسبائك أشباه الموصلات

ثلاثية الأبعاد التي تعتمد على الألمنيوم والتي تتبلور في طور الزنك، وهي AlP_xSb_{1-x} .

طريقة الحساب المستخدمة للحالات الإلكترونية هي طريقة النكات المحتملة. وقد أخذ تأثير الاضطراب التركيبي في الحساب عن طريق إدخال إمكانات فعالة) تعزيز. (VCA

نتائجنا متوافقة بشكل جيد مع النتائج التجريبية والنظرية الأخرى ، مما أدى إلى استنتاج أن الطريقة التي تم تكييفها في هذه الدراسة صحيحة في وصف الحالات الإلكترونية للسبائك AlP_xSb_{1-x}

Introduction



Introduction Générale

L'usage et la connaissance de matériaux aux propriétés particulières a favorisé l'innovation technologique, qui a introduit dans notre environnement d'innombrables instruments et outils renfermant des mystères électroniques. Parmi ceux-ci, les semiconducteurs qui sont des matériaux clés des techniques actuelles, vu la richesse de leur comportement vis-à-vis des sollicitations auxquelles ils sont soumis [1].

Toutefois ils sont par excellence les matériaux de l'optoélectronique permettant de contrôler les électrons pour la détection, la modulation et l'émission de la lumière, en d'autres termes, ils servent à réaliser des composants et systèmes optiques [2].

Parmi les semiconducteurs eux-mêmes, les composés formés des éléments III-V de la classification de Mendeleïev qui ont des propriétés physiques remarquables entrent dans la plupart des composants de télécommunication. Par ailleurs les semiconducteurs IIVI ont longtemps constitué le prototype de matériaux radiatifs, grâce à leur bande interdite directe qui leur confère une forte efficacité radiative ainsi qu'à leur grande énergie du gap, conduisant à l'émission de photons situés dans le spectre du visible.

Pour mieux comprendre la structure électronique des semi-conducteurs, il faut tout d'abord revenir à leur état massif. Leurs propriétés optiques sont liées à leur structure électronique. La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes.

L'étude du comportement des électrons dans un cristal dont le nombre des électrons est grand et la résolution de l'équation de Schrödinger est impossible, donc on a besoin de méthodes d'approximations.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes empiriques qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

Parmi ces méthodes [3] qui ont été développées pour le calcul de la structure de bandes on cite la méthode des ondes planes, la méthode des ondes planes augmentées (A.P.W), la méthode de ondes planes orthogonales (O.P.W) et la méthode pseudo

potentiel empiriques (EPM). C'est cette dernière que nous avons utilisé pour étudier l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} .

L'approche historique la plus simple pour étudier les alliages est l'approximation du cristal virtuel (VCA), dans lequel l'alliage réel désordonné est représenté par un solide cristallin d'atomes virtuels qui sont donnés par un moyen d'atomes réels [4], avec des propriétés qui sont intermédiaires entre celles des constituants purs. Cette théorie n'est pas "structural" dans le sens qu'elle considère seulement l'occupation moyenne des sites du réseau, conserve la topologie, mais ignore toutes les informations associées avec l'arrangement géométrique des atomes autour de chaque site et l'environnement local des atomes. Cette théorie est donc inadéquate pour l'étude des propriétés "comme les propriétés électroniques et vibrationnelles" qui dépendent fortement du désordre substitutionnel, il faut alors développer et améliorer cette approximation. Pour cela on a introduit l'effet de désordre dans la VCA en ajoutant un potentiel effectif du désordre dans le potentiel cristallin pour étudier l'alliage ternaire.

Pour aboutir aux objectifs de cette étude, notre thèse acheminera le parcours suivant :

On débute par une introduction générale, où on expose la problématique de cette étude, en donnant un bref aperçu sur le choix de la méthode de calcul.

Dans le premier chapitre on expose la théorie des semi-conducteurs et leurs alliages ainsi que la théorie du cristal virtuel, en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel comme un potentiel effectif.

Tout système électronique est décrit par l'équation de Schrödinger, qui prend en compte l'énergie cinétique de tous les ions et des électrons et leurs interactions, le problème est très compliqué vu le grand nombre de particule, donc on est besoin a des approximations qu'on a exposé au deuxième chapitre.

Une étude bien détaillée, en équations analytiques, où a été mise en évidence de la méthode des pseudopotentiels couplée à l'approximation du cristal virtuel pour le calcul des états électroniques de l'alliage ternaire semi-conducteur AlP_xSb_{1-x} cristallisant dans la phase Zinc-blende, est présentée dans le troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre on a exposé les principaux résultats obtenus avec une interprétation de ceux-ci ainsi qu'une comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] <https://crppwww.epfl.ch/avcp/images/AMMAN.PDF>.
- [2] G. Roosen, « Matériaux semiconducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique », Ed. Hermes Science (2003).
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics", Ed Holt, Rinehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [4] J. Mycielsky and A. M.W. Itowski, Phys.Stat.Sol.(b) 134 (1986) 134

Chapitre I

LES SEMICONDUCTEURS ET LEURS ALLIAGES



I.1. Introduction

Les technologies semi-conducteurs ont connues la plus fort progression industrielle des vingt dernières années, demeurent un outil essentiel de développement des économies modernes et cela, grâce à leur propriétés physiques curieuse qui sont connues depuis longtemps

Parmi ceux- ci, les matériaux semi-conducteurs des groupe III-V et II-VI de la classification de Mendeleïev, qui ont un champ d'application très élargi.

Les alliages semi-conducteurs sont aussi considérés comme une classe important des matériaux, grâce à la richesse de leurs structures électroniques et leurs propriétés physiques qui peuvent être ajustées et contrôlées pour l'obtention d'un composant optoélectronique bien désiré.

I.2. Notions générales sur les semiconducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs et des isolants. Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau).

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).

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la IIIème colonne et d'un élément de la Vème colonne de la classification périodique de Mendeleïev.

Dans cette thèse nous avons utilisés les alliages binaires des semi-conducteurs III-V: Antimoniure d'aluminium (AlSb) et Phosphure d'aluminium (AlP).

Il existe deux types de semi-conducteurs, l'un parfait dit intrinsèque et l'autre dopé appelé extrinsèque.

I.2.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque, si ces propriétés électriques sont entièrement dues à sa composition chimique et à sa structure cristalline et non pas à la présence d'impuretés. Ce comportement correspond à son état pur, donc parfait, sans défaut structural ou impuretés. Toutefois, un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque, ces

semi-conducteurs ne conduisent pas ou très peu le courant sauf s'ils sont portés à haute température [2].

I.2.2. Semi-conducteur extrinsèque

Ces semi-conducteurs sont d'un grand intérêt technique, car leur conductivité électrique peut être fortement modifiée par l'adjonction dans leurs structures cristallines d'impuretés spécifiques. Les propriétés électriques étant ainsi déterminées par la présence des impuretés, on parle de conductivité extrinsèque. L'adjonction délibérée d'impuretés à l'intérieur d'un semi-conducteur intrinsèque est appelée dopage [1,2].

I-3 Propriétés structurales

L'immense majorité des semi-conducteurs utilisés dans les applications électroniques ou optoélectroniques sont basés sur la même structure cristalline, celle de diamant (Si , Ge) ou la structure Zinc blende (GaAs,AlP). Cette structure est présentée sur la figure ci-dessous [3]

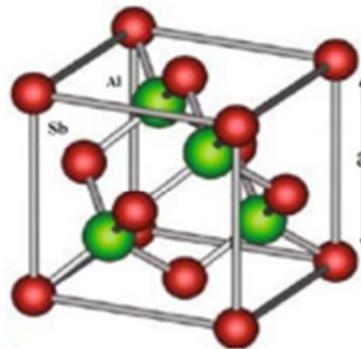


Figure 1.1. Maille élémentaire de la structure Zinc Blende du composé binaire AlSb

I.3.1. La constante de réseau

C'est une grandeur utilisée pour d'écrire la maille d'un cristal, la maille cristalline est définie par trois paramètres (a , b , c) et par trois angles (α , β , λ) [4].

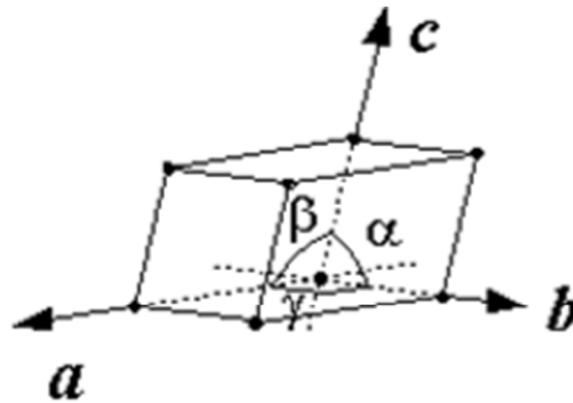


Figure 1.2 Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.

C'est pour cela que la détermination de la constante du réseau est la première étape à faire pour déterminer la structure d'un cristal. On voit clairement que, la connaissance de cette constante du réseau permet de calculer la densité des atomes et donc également la densité électronique.

I.3.2. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie de manière unique comme la maille primitive dans l'espace réciproque. La notion de zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés vibrationnelles ou électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel.

La première zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, on peut la construire en traçant les plans bissecteurs des vecteurs joignant à un point quelconque du réseau réciproque. Cette première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué (Figure.I.3). 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 [5].

I.3.2. 1. Les points de haute symétrie

Γ : Centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées

X : Centre d'une face carrée de l'octaèdre appartenant à l'un des axes k_x , k_y ou k_z avec l'une des faces carrées. $k_x = 2\pi a (\pm 1, 0, 0)$, $k_y = 2\pi a (0, \pm 1, 0)$, $k_z = 2\pi a (0, 0, \pm 1)$

L : Centre d'une face hexagonale de l'octaèdre ayant les coordonnées $kL = 2\pi a (1, 1, 1)$.

W : Point W se trouve sur l'un des sommets des faces carrées et de coordonnées $kW = 2\pi a (0, 1, 1)$.

Z : Point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre et de coordonnées $kZ = 2\pi a (1, 1, 1)$.

I.3.2.2. Les lignes de haute symétrie

Δ : Ligne de direction (100), reliant le centre Γ au point X .

Σ : Point appartenant au plan de symétrie $k_x = k_y$ ou $k_y = k_z$ ou $k_x = k_z$.

Λ : Ligne de direction (111), reliant le centre de la zone (Γ) au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

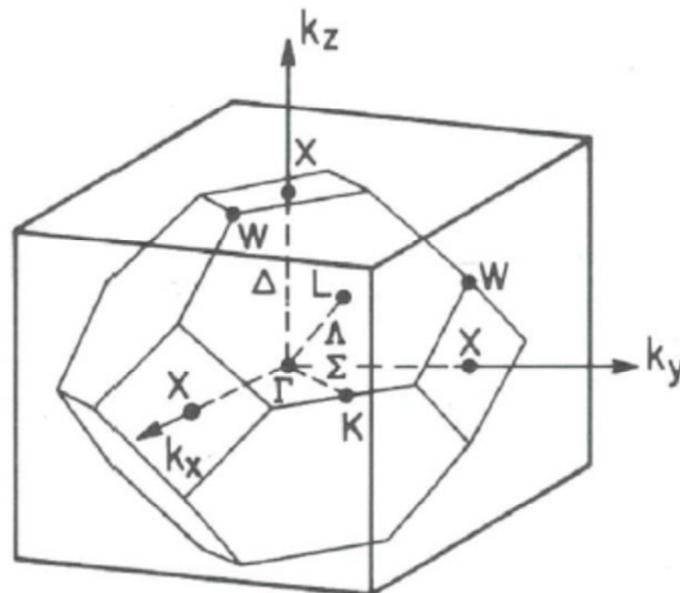


Figure I.3 Première zone de Brillouin de la structure zinc blende avec la représentation des points et lignes de hautes symétries.

I.4. Propriétés électroniques

I.4.1. La structure de bande

La structure de bandes est généralement identique pour les composés (III.V). C'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent à la même valeur du vecteur d'onde k dans la structure de bandes. Dans ces matériaux, la transition entre les bandes de valence et de conduction est le plus souvent radiative, ce qui leur accorde des propriétés optiques très intéressantes pour la fabrication de systèmes optoélectroniques.

I.4.2. Gap énergétique

Les courbes $E_{cv}(k)$ dites aussi relations de dispersion où E_c est le minimum de la bande de conduction, E_v le maximum de la bande de valence et $k^{\vec{}}$ le vecteur d'onde associé à un électron, ces courbes font apparaître deux types de semi-conducteur. Si ce maximum et ce minimum correspondent à la même valeur de $k^{\vec{}}$ on dit que le semi-conducteur est à gap direct. Si au contraire, ce maximum et ce minimum correspondent à des valeurs de $k^{\vec{}}$ différentes, on dit que le semi-conducteur est à gap indirect (Figure I.4)

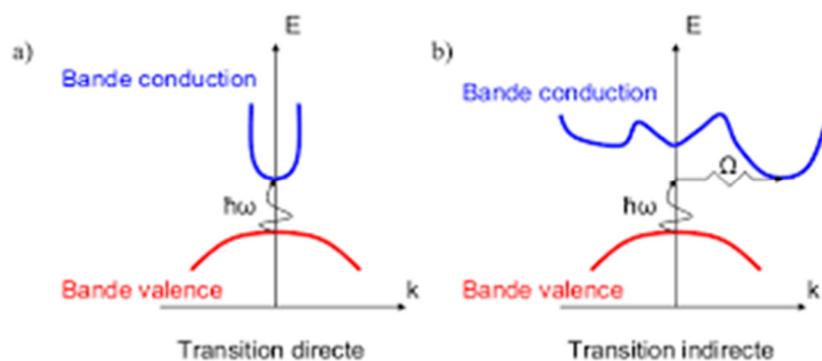


Figure I.4 a. Semi-conducteur à gap direct b. Semi-conducteur à gap indirect

I.4.3. Densité de charge

La densité de charge électronique est un moyen pour l'analyse et l'interprétation d'un nombre considérable de propriétés des matériaux. En particulier la distribution de la densité de charge associée à la bande de valence est un aspect important de la structure électronique puisqu'elle indique la nature des liaisons cristallines. Pour un matériau qui se cristallise dans

une structure de type zinc blende la densité de charge sera mieux représentée suivant la direction $\langle 111 \rangle$ qui contient les deux atomes de la maille unitaire. On peut l'obtenir par la formule suivante :

$$\rho_n(r) = e \sum_k |\psi_{n,k}(r)|^2$$

I.5. Propriétés optiques

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 [7,8]. L'indice (n) est calculé en utilisant différents modèles et en tenant compte de l'effet du désordre.

- (i) Modèle de Ravindra et Srivastava [9]

$$n^4 E_g = 108 \quad \text{I - 2}$$

- (ii) Modèle de Gupta et Ravindra [10]

$$n = 4.084 - 0.62 E_g \quad \text{I - 3}$$

- (iii) Modèle de Hervé et Vandamme [11]

$$n = \left[1 + \left(\frac{13.6}{E_g + 3.4} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{I - 4}$$

- (iv) Modèle de Reddy et Anjaneyulu [12]

$$E_g e^n = 36.6 \quad \text{I - 5}$$

- (v) Modèle de Ravindra [13]

$$n = 4.16 - 0.85 E_g \quad \text{I - 6}$$

- (vi) Modèle de Reddy et Ahammed [14]

$$n = 4.084 - 0.62E_g$$

$$I - 7$$

I.6. Propriétés diélectriques

La constante diélectrique appelée aussi permittivité électrique, décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Elle a des conséquences importantes sur les propriétés physiques du solide. Elle intervient dans de nombreux domaines, notamment, dans l'étude de la propagation des ondes électromagnétique, en particulier en optique, dans la détermination de l'indice de réfraction, la réflexion et l'absorption de la lumière. La constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et l'indice de réfraction (n) sont liés par la relation :

$$\varepsilon = n^2 \quad I.8$$

I.7. L'approximation du cristal virtuel

Un semi-conducteur ternaire est supposé uniforme, cependant, l'effet des fluctuations dû à la composition x est inévitable. Généralement, on considère ces fluctuations comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche V.C.A [15]. Le cristal ternaire AB_xC_{1-x} est composé des molécules AB avec une fraction molaire x et des molécules AC avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC [18].

La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$\overline{F(x)} = xF_{AIP} + (1-x)F_{AISb} \quad I.9$$

Par exemple la constante du réseau $a(x)$ de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} sera donné par la loi de Vegard [19] :

$$a(x) \approx \overline{a(x)} = x \cdot a_{AlP} + (1-x)a_{AISb} \quad I.10$$

Où : a_{AlP} est la constante de réseau du composé AlP.

a_{AISb} est la constante de réseau du composé AISb.

Par contre, le gap énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire est donné par :

$$E_g = xE_{AIP} + (1 - x)E_{AlSb} + bx(1 - x) \quad I.11$$

Avec E_{AIP} est le gap du composé AIP.

E_{AlSb} est le gap du composé AlSb.

b étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent prouvé par l'expérience. L'origine du bowing est dû à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominant dans les fluctuations de l'alliage ternaire. Sachant que la VCA néglige l'effet de désordre

I.8. L'approximation du cristal virtuel améliorée

La méthode du pseudo potentiel empirique EPM couplée à l'approximation du cristal virtuel VCA pour le calcul des structures de bande des alliages, donne de bon résultat, sauf que la VCA rend les paramètres du bowing du gap principal aussi faibles que ceux des résultats trouvés expérimentalement, pour palier à ce problème, on doit prendre en compte l'effet du désordre dans la VCA. Baldereschi et Maschke en 1975 [19], ont traité l'effet du désordre compositionnel comme une perturbation, mais leur approche de perturbation ne pouvait pas expliquer le paramètre de courbure. Dans l'approximation du cristal virtuel améliorée VCAA, le potentiel dû au désordre compositionnel est ajouté au potentiel périodique du cristal, le pseudo potentiel du système s'écrit sous la forme [15] :

$$V(r) = V_{VCA}(r) + V_{dés}(r) \quad I - 12$$

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

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

Notons P comme étant 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 :

$$V(r) = V_{VCA} - P[x(1 - x)]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad I - 13$$

Le potentiel de l'alliage, calculé par la VCA auquel on ajoute le potentiel non périodique du désordre, est donné par [26]:

$$V(r) = xV_{AlP}(r) + (1-x)V_{AlSb} - P[x(1-x)]^{\frac{1}{2}}[V_{AlP}(r) - V_{AlSb}(r)] \quad I - 14$$

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

$$V(r) = \sum_G V(G)e^{iGr} \quad I - 15$$

Avec $V(G)$ est le facteur de forme de l'alliage ternaire.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] E. Mooser, « Introduction à la Physique du solide », 1 Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [2] H. Mathieu, « Physique des semi.conducteurs et des composants électronique », 4 Ed. Masson (1998).
- [3] Beiser A. Physique Appliquée : Cours et Problèmes. McGrawHill, série Schaum.
- [4] C. Ng –Hélène Ng , physique des semi.conducteurs, 3 Ed. Dunod, (2007).
- [5] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed. Dunod Université (1983).
- [6] C. Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), « Physique de l'état solide », Dunod, (1998).
- [7] R. Omnès, " Comprendre la mécanique quantique ", édition EDP sciences, France (1999)
- [8] J. P. walter and M. L. Cohen, PhysRev. B4, (1971) 1877.
- [9] A. Baldereschi, Phys. Rev. B7, (1973) 5212.
- [10] G. Grynberg, A. Aspect, and C. Fabre, Introduction aux lasers et à l'optique quantique, Ellipses, Paris, (1997).
- [11] J.L. Coutaz « Optoélectronique » édition EDP Sciences, France, (2008).
- [12] H. Mathieu, H. Fanet «Physique des semi.conducteurs et des composants électroniques» édition Dunod, Paris, (2009).
- [13] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, «Electronic Structure and Optical properties of Semiconductors », Springer Series in Solide.State Sciences (1989).
- [14] S. Adachi, J, Appl. Phys. 61 (1987) 4869.

Références bibliographiques

- [15] N. M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, Energy gap.refractive index relations in semiconductors. An overview, *Infrared Phys. Technol.* 50 (2007) 21.29.
- [16] N. M. Ravindra, V. K. Srivastava, Variation of refractive index with energy gap in semiconductors, *Infrared Phys.* 19 (1979) 603.
- [17] [V. P. Gupta, N. M. Ravindra, Comments on the Moss formula, *Phys. Stat. Sol. B* 100 (1980) 715.719.
- [18] P. Hervé, L. K. J. Vandamme, General relation between refractive index and energy gap in semiconductors, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.615.
- [19] R. R. Reddy, S. Anjaneyulu, Analysis of the Moss and Ravindra relations, *Phys. Stat. Sol. B* 174 (1992) k91.k93.
- [20] R. R. Reddy, Y. N. Ahammed, A study on the Moss relation, *Infrared Phys. Technol.* 36 (1995) 825.830.
- [21] A. N. Voloshinski, N. V. Ryzhanova, L. Yu. Vishnekov and A.G. Obukhov, *Phys. Stat. Sol. (b)* 133, 735 (1986).
- [22] S. J. Lee, T. S. Kown, K. Nahm and C. Koo Kim, *J. Phys. Condens. Matter.* 2, 3253 (1990).
- [23] N. Bouarissa, N. Amrane and H. Aourag, *Infrared Phys. Technol.* 36, 755 (1995).
- [24] N. Bouarissa and H. Aourag, *Infrared Phys. Technol.* 36, 973 (1995).
- [25] J. E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 36, 3199, (1987).
- [26] A. Baldereschi and K. Maschke, *Solid Stat. Commun.* (1975) 1699.

Chapitre II

METHODES DE CALCUL DES STRUCTURES DE BANDES ELECTRONIQUES



II.1. Introduction

Parallèlement au progrès effectué dans le domaine expérimental, les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques, basées sur le développement des concepts de base de nouveaux algorithmes, ont fait un impact crucial, afin de comprendre les propriétés et les caractéristiques des matériaux et fournir par la suite, des données complémentaires pour les expérimentateurs.

II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

Après les postulats de l'existence d'une onde associée à chaque particule et de l'expression de sa longueur d'onde. L'équation de Schrödinger constitue le troisième postulat fondamental de la mécanique quantique [1].

En 1926, guidé par les idées de L. De Broglie, Erwin Schrödinger a proposé une équation dynamique à l'état stationnaire d'un système quantique appelé équation de Schrödinger. Pour le cas d'un cristal, cette équation s'écrit sous la forme suivante:

$$\hat{H}(r_1, r_2 \dots R_1 R_2 \dots)(r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) = E\psi(r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) \quad \text{II-1}$$

Où :

\hat{H} : L'opérateur hamiltonien du cristal.

ψ : Fonction d'onde du cristal.

E : L'énergie totale du cristal.

r_i ($i \dots Ne$) représente les coordonnées des électrons, Ne est le nombre d'électrons dans le système.

R_i ($i \dots N\alpha$) représente les coordonnées des noyaux, $N\alpha$ est le nombre d'atomes dans le système.

Un cristal est une association de particules élémentaires, légères tels que les électrons et de particules élémentaires lourdes, tels que les noyaux, qui sont en interactions permanentes entre eux, sous l'action des forces électrostatiques attractives et répulsives.

On définit l'Hamiltonien comme étant la somme de toutes les énergies cinétiques et potentielles présentes dans un cristal [3,4]

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

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.

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

Où :

N_α : Nombre total des noyaux.

M : Masse du noyau.

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

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_i - r_j} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad \text{II - 5}$$

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

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

$Z_\alpha Z_\beta$: charges des noyaux α et β .

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

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \hat{V}_{en} \quad \text{II - 7}$$

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 :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn})\psi(r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) = E\psi(r_1, r_2 \dots R_1, R_2 \dots) \quad \text{II-8}$$

L'équation II-8, contient un grand nombre de particules et de ce fait il est difficile de résoudre une telle équation à N éléments, des approximations s'imposent pour simplifier le problème.

II.2.1. L'approximation adiabatique

L'une des premières approximations utilisée, lorsqu'on veut résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes contenant un ou deux électrons, c'est l'approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, elle sépare le mouvement de l'électron de celui du noyau, en se basant sur la notion de différence de masse entre celle du noyau et celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation, l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons. Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde qui sont produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire [1].

$$\psi(R, r) = \psi_n(R)\psi_e(R, r) \quad \text{II-9}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\psi_e(R, r) = E\psi_n(R)\psi_e(R, r) \quad \text{II-10}$$

L'Hamiltonien est découpé en deux Hamiltoniens, l'un électronique et l'autre nucléaire lié aux noyaux, ces derniers étant supposés fixes à leurs positions d'équilibre et l'équation de Schrödinger devient :

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}) \psi_e(R, r) = E_e(R)\psi_e(R, r) \quad \text{II-11}$$

L'étude du mouvement des électrons, en fixant la position des noyaux est une bonne approximation, elle réduit ainsi un grand nombre de variables, mais la résolution de l'équation de Schrödinger reste toujours complexe à cause des interactions électrons.

Une deuxième approximation s'impose, d'elle-même, c'est l'approximation du champ autocohérent.

II.2.2. Approximation du champ autocohérent

II.2.2.1. Approximation de Hartree

Le modèle de Hartree se base sur une expression particulière des solutions, en effet, on va supposer que les électrons sont indépendants, ceci se traduit par [2] :

$$\psi(r_1, r_2 \dots r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi(r_n) \quad \text{II-12}$$

r_i : Position des électrons i avec $i=1 \dots n$.

Tenant compte de cette hypothèse, et pour contourner la complexité d'un système poly-électronique à un système mono-électronique, on considère que chaque électrons se déplace dans le champ moyen des autres électrons et noyaux. L'équation de Schrödinger à une seule particule (électron) est donnée comme suit :

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

Avec :

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

Où :

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

$V_i(r)$: Potentiel de Hartree pour le i ème électron, qui a la forme :

$$\hat{V}_i(r) = \frac{-e \int \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3r \quad \text{II-15}$$

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

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

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

On remplace II-16 dans II-15 :

$$\hat{V}_i(r) = e^2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{Ne} \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} d^3r \quad \text{II - 17}$$

L'équation de Schrödinger aura la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - e^2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{Ne} \int \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} d^3r + V_{ext}(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad \text{II - 18}$$

L'équation II-18 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.

II.2.2.2. Approximation de Hartree-Fock

Pour pallier le problème de l'antisymétrie imposant à la fonction d'onde ψ de changer de signe lors de la permutation de deux électrons, l'approximation Hartree Fock développe la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater qui vérifie le principe de l'exclusion de Pauli [3]

$$\psi(r_1 \sigma_1 \dots r_{Ne} \sigma_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(r_1 \sigma_1) & \psi(r_{Ne} \sigma_{Ne}) \\ \psi_{Ne}(r_1 \sigma_1) & \psi_{Ne}(r_{Ne} \sigma_{Ne}) \end{bmatrix} \quad \text{II - 19}$$

Où :

σ_i : représente le spin

En injectant l'équation II-19 dans l'équation de Schrödinger on a :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - e^2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{Ne} \int \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r - r'|} d^3r - \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^{Ne} \delta_{\sigma_i \sigma_j} e^2 \int \frac{|\psi_j^*(r) \psi_i(r)|}{|r - r'|} d^3r + (r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r)$$

II-20

Où :

$\delta_{\sigma i \sigma j}$: Symbole de Kronecker

L'équation II-20 représente l'équation de Hartree-Fock à une particule, où on voit apparaître dans L'Hamiltonien le terme de Hartree et le terme résultant de l'application du principe de l'exclusion de Pauli (terme d'échange), ce qui rend les calculs plus complexes.

II.2.2.3. Approximation de Hartree-Fock-Slater

Tenant compte du caractère non local du potentiel d'échange présent dans l'approximation de Hartree-Fock, en 1951, Slater [4] propose un potentiel d'échange local de la forme :

$$V(r) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(r)}{4\pi}\right)^{1/3} \quad \text{II-21}$$

Avec :

α : Paramètre sans dimension.

Malgré la simplicité du potentiel par rapport à celui de Hartree-Fock, la méthode ne conduit pas à des résultats satisfaisants.

II.3. Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques

Il existe plusieurs méthodes théoriques pour calculer la structure de bandes électroniques, elles se basent toutes sur l'approximation de Hartree Fock..

II.3.1. Méthodes de calcul des électrons libres

C'est un modèle développé par Arnold Sommerfeld [8], il considère que le potentiel dans l'équation de Schrödinger est nul, du fait que les électrons n'interagissent pas entre eux, les électrons sont libres, donc, tous les niveaux d'énergies leurs sont permis, ces niveaux forment une bande continue. L'énergie totale du système ne comprend que l'énergie cinétique des électrons, leur énergie potentielle est négligée.

Cette approche permet d'expliquer les propriétés physiques des métaux, mais elle présente des limites pour la distinction entre isolants et semi-conducteurs.

II.3.2. Méthodes de calcul des électrons presque libres

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.

II.3.3. Méthodes de calcul des ondes planes

Pour être conforme avec la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch :

$$\psi_k(r) = U_k(r)e^{ikr} \quad \text{II -22}$$

$$U_k(r) = \sum_G C_G e^{iGr} \quad \text{II - 23}$$

Avec :

G : Vecteur du réseau réciproque définit 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 [7] :

$$V(r) = \sum_G V(G)e^{iGr} \quad \text{II - 24}$$

En remplaçant les équations II-22 et II-24 dans l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad \text{II - 25}$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m} C(k') k'^2 + \sum_G C(k' - G) V(G) = E(k) C(k) \quad \text{II - 26}$$

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

II.3.4. Méthode de calcul des ondes planes augmentées

Pour pallier les problèmes des conditions aux limites de la méthode cellulaire aux frontières de la maille élémentaire, la méthode de calcul des ondes planes augmentées a été proposée. Sachant que le solide est constitué par un ensemble d'atomes et chaque atome est constitué par un cœur sphérique de rayon r_0 , où règne un potentiel sphérique et une région interstitielle où le potentiel est constant. Ce type de potentiel est appelé le potentiel de muffin-tin (nid d'abeille) [8,9]

II.3.5. Méthodes de calcul des ondes planes orthogonales

Cette méthode a été proposée par Herring en 1940 [10]. En se basant sur le fait qu'approximer les fonctions d'ondes par des fonctions d'ondes planes, n'est pas une bonne solution, et du fait que dans la région du cœur la fonction d'onde oscille rapidement, il propose des ondes planes orthogonales au niveau du cœur et qui ont la forme :

$$\psi_k(r) = e^{ikr} + b_n \varphi_k^c(r) \quad \text{II - 27}$$

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.3.6. Méthodes des pseudopotentiels

La méthode du pseudo potentiel, comme la méthode OPW, utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et conduction avec les états du cœur. Mais dans le formalisme du pseudopotentiel l'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudopotentiel. L'effet d'orthogonalité aux états de cœur revient à extraire du potentiel cristallin la contribution rapidement variable de la région du cœur. Le pseudopotentiel est alors lentement variable et se prête bien à une approche du problème en termes de perturbation [11].

II.4. Conclusion

Les calculs de la structure de bandes électroniques reposent sur un grand nombre d'hypothèses présentant chacune des difficultés propres dont il faut tester la validité par un retour à l'expérience. Ces méthodes sont adoptées selon le type de propriétés que l'on veut étudier, certaines nécessitent un calcul numérique très lourd, comme les méthodes des premiers principes, d'autres comme l'EPM permet de calculer d'une façon relativement économique en terme du temps, des paramètres physiques en se basant sur l'utilisation d'un nombre réduit de facteurs de formes pour le calcul de la structure de bandes et c'est la raison principale qui rend cette méthode pratique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », Ed. Mir, Moscou (1975).
- [2] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Dunod université (2001).
- [3] J.A Pople et R.K. Nesbet, J. Chem. Phys. 22, (1954) 571.
- [4] J.C.Slater, Phys. Rev 81, (1951) 385.
- [6] S. Bounab, Thèse de Magister, Univ de Constantine, Algérie, (2002).
- [7] P. Kiréev, ' La physique des semiconducteurs', Ed Mir. Moscou, (1975).
- [8] J. C. Slater Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [9] N. W .Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Ed Holt, Rinehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [10] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [11] H. Mathieu, H. Fanet « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques» 6 édition Dunod, Paris, (2009).

Chapitre III

METHODES DES PSEUDOPOTENTIELS



III.1.Introduction :

La technique du pseudopotentiel est une véritable révolution dans la théorie des structures de bande. Cette méthode s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides.

Le pseudopotentiel a été introduit pour la première fois par Fermi (1934) pour l'étude des niveaux atomiques observés.[1] en 1940 Conyers Herring propose la méthode des ondes planes orthogonales [2]. La méthode permet de mieux comprendre la nature de structure de bande des matériaux semi-conducteurs tels que le Silicium et le Germanium et fut la première à expliquer de manière théorique que le Silicium est un matériau à gap indirect [3]. C'est par une reformulation de la méthode des ondes planes orthogonales d'Herring, qu'en 1959 Phillips et Kleinman développèrent la première approche formelle (non empirique) de la notion de pseudopotentiel[4]

III.2. Principe de la méthode des pseudopotentiels :

Dès le XIX^{ème} siècle, les physiciens ont su démontrer qu'une grande partie des propriétés physique et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensible à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques [5]. C'est sur cette propriété que se base l'approximation dite cœur gelé.

Cette méthode remplace l'effet des électrons du cœur par un pseudopotentiel effectif. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} qui est équivalente à {"ions" + électrons de valence}[5].

La méthode des ondes planes orthogonales est considérée comme l'ancêtre directe de la notion du pseudopotentiel. La méthode du pseudopotentiel de PhillipsKleinman est la première à montrer que la condition d'orthogonalité dans la région de cœur entre les états de cœur et de valence agit comme potentiel répulsif qui tend à s'opposer au potentiel nucléaire attractif ressenti par les électrons de valence, ainsi, par effet d'annulation on obtient un

potentiel faiblement répulsif ou pseudopotentiel[4,6]. Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres pour résoudre l'équation de Schrödinger. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électrons apparaissant de manière explicite dans les calculs s'en trouve fortement réduit, seuls les électrons de valence sont pris en compte.

III.3. Théorie de Phillips et Kleinman :

Cette théorie consiste donc à remplacer le terme de répulsion cœur-valence (qui est une interaction non locale) par un potentiel effectif local capable de prendre en compte la condition d'orthogonalité entre le cœur et la valence afin d'empêcher l'effondrement des orbitales de valence dans la région spatiale de cœur, mais sans explicitement l'imposer [7,8].

La fonction d'onde orthogonale est la somme d'une onde plane et les états atomiques occupés du cœur.

$$\psi_k(r) = \varphi_k^V(r) + \sum_c \mu_c \varphi_k^C(r) \quad \text{III - 1}$$

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

$$\langle \varphi_k^C | \psi_k(r) \rangle = 0 \quad \text{III - 2}$$

La constante μ_c de l'équation III-1 est calculée par la condition d'orthogonalité [9].

$$\mu_c = -\langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle = - \int \varphi_k^{C*} e^{ikr} d^3r \quad \text{III - 3}$$

On remplace μ_c dans l'équation III-1

$$\psi_k(r) = \varphi_k^V - \sum_c \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) \quad \text{III - 4}$$

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

$$\hat{H}_{PK}\psi(r) = E\psi(r) \quad \text{III - 5}$$

Où :

\hat{H}_{PK} : Hamiltonien de Phillips-Kleinman dont l'expression sera explicitée plus loin. En remplaçant l'équation III-4 dans l'équation III-5 :

$$\hat{H}_{PK}\varphi_k^V(r) - \hat{H}_{PK} \sum_C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) = E_k \left[\varphi_k^V(r) - \sum_C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) \right] \quad \text{III - 6}$$

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 :

$$\hat{H}_{PK}|\varphi_k^V(r)\rangle = E_v|\varphi_k^V(r)\rangle \quad \text{III - 7}$$

$$\hat{H}_{PK}|\varphi_k^C(r)\rangle = E_{vc}|\varphi_k^C(r)\rangle \quad \text{III - 8}$$

Où E_c et E_v sont les énergies de valence et de cœur respectivement

Ainsi, il en découle que :

$$\hat{H}_{PK}\varphi_k^V(r) - E_c^C \sum_C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) = E_k\varphi_k^V - E_k \sum_C \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) \quad \text{III - 9}$$

$$\hat{H}_{PK}\varphi_k^V(r) - \sum_C E_c \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) + \sum_C E_k \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) = E_k\varphi_k^V(r) \quad \text{III - 10}$$

$$\hat{H}_{PK}\varphi_k^V(r) + \sum_C (E_k - E_c^C) \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) = E_k\varphi_k^V(r) \quad \text{III - 11}$$

On pose :

$$\sum_C (E_k - E_k^C) \langle \varphi_k^C | \varphi_k^V \rangle \varphi_k^C(r) = V_R \varphi_k^V(r) \quad \text{III - 12}$$

Où :

V_R : Potentiel répulsif positif

$$\hat{H}_{PK} \varphi_k^V(r) + V_R \varphi_k^V(r) = E_k \varphi_k^V(r) \quad \text{III - 13}$$

Ainsi l'équation III-12 aura la forme :

$$(\hat{H}_{PK} + V_R) \varphi_k^V(r) = E_k \varphi_k^V(r) \quad \text{III - 14}$$

Avec :

$$\hat{H}_{PK} = -\frac{p^2}{2m} + V_C \quad \text{III - 15}$$

Où :

V_C : Potentiel attractif du cœur.

D'où l'équation III-14 s'écrit comme suit :

$$\left(-\frac{p^2}{2m} + V_C(r) + V_R(r)\right)\varphi_k^V(r) = E_k\varphi_k^V(r) \quad \text{III - 16}$$

On pose $V_{PS}(r) = V_C + V_R$ qui représente le pseudopotentiel, l'équation III-16 sera reformulée de la manière suivante :

$$\left(-\frac{p^2}{2m} + V_{PS}(r)\right)\varphi_k^V(r) = E_k\varphi_k^V(r) \quad \text{III - 17}$$

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 III-17 sera traitée par la méthode des électrons presque libres, du fait que le pseudopotentiel $V_{PS}(r)$ sera considéré comme une perturbation du système.

III.4. Modèle de potentiel :

D'après l'équation III-17 l'Hamiltonien de Phillips-Kleinman d'un électron dans un cristal est une sommation de son énergie cinétique et de son pseudopotentiel.

$$\hat{H}_{PK} = -\frac{p^2}{2m} + V_{PS}(r) \quad \text{III - 18}$$

Plusieurs forme de potentiel ont été proposé on a le modèle de Heine Abarenkov, le modèle d'Ashcroft, le modèle de Shaw et le modèle de Hallers. On va uniquement présenter deux modèles, celui d' Heine-Abarenkov et d'Ashcroft.

III.4.1. Modèle de potentiel de Heine-Abarenkov :

Heine et Abarenkov ont choisi un rayon de $R_M > R_C$ (rayon du cœur ionique) au delà duquel le potentiel est purement Coulombien. A l'intérieur de la sphère de rayon R_M , il est supposé constant. L'expression du modèle de potentiel de Heine et Abarenkov pour l'ion libre comprend deux termes [10], un terme local de la forme :

$$V_{PS}^L(r) = \begin{cases} 0 & r < R_M \\ -\frac{Z_e}{r} & r > R_M \end{cases} \quad \text{III - 19}$$

Où :

Z : Nombre d'électrons de valence

Et un terme non local ayant pour forme

$$V_{PS}^L(r) \begin{cases} -\sum_{i=0}^{\infty} A_l(r, E) f_l(r) P_l & r < R_M \\ 0 & r > R_M \end{cases} \quad \text{III - 20}$$

Où :

$A_l(r, E)$: Energie des états profonds.

P_l : Opérateur de projection qui donne la composante au nombre quantique l , dans l'espace des harmoniques sphériques.

(r) : Fonction qui représente l'effet de l'état du cœur possédant plusieurs formes telle que la forme gaussienne, carré et la forme d'Ashcroft. Les paramètres $A_l(r, E)$ doivent être ajustés de façon à permettre au modèle de potentiel d'avoir le même spectre d'énergie que le vrai potentiel. Ceci est réalisé en appliquant la méthode du défaut quantique [11].

III.4.2. Modèle de potentiel d'Ashcroft :

Ashcroft [12] a repris le modèle de potentiel de Heine-Abarenkov avec une forme plus simple. Son modèle, pour lequel l'interaction est purement Coulombienne à l'extérieur du cœur et nulle à l'intérieur, son modèle possède un seul paramètre le rayon du cœur R_C

$$V_{PS}(r) \begin{cases} 0 & r < R_C \\ -\frac{Z_e}{r} & r > R_C \end{cases} \quad \text{III} - 21$$

Le modèle de potentiel de Heine-Abarenkov est ainsi simplifié par Ashcroft, il considère que toutes constantes A_l à l'intérieur du cœur ionique sont nulles, cependant c'est un modèle local et ne dépend pas de l'énergie.

III. 5. Méthode empirique du pseudopotentiel (EPM) :

Les pseudopotentiels sont parfois qualifiés d'empiriques, ce qui veut dire qu'ils ne sont pas obtenus par calcul mais paramétrés pour reproduire aux mieux des résultats expérimentaux de références [13]. 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 $V_s(G)$ et $V_A(G)$. Les valeurs de (G) des éléments sont classifiées et représentées graphiquement dans l'article de Cohen et Heine [14]. Ces derniers seront paramétrés pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux.

Le concept de pseudo potentiel empirique fût utilisé pour la première fois pour le calcul des niveaux énergétiques des métaux alcalins [15,16]. Mais l'approche a englobé avec succès une douzaine de semi-conducteurs de structure Diamant et Zinc blende, tels que le silicium et le germanium [3]. Il existe deux approximations Empiriques, locales et non locales.

III.5.1. Approximation Empirique locale :

Cette approximation a été largement utilisée depuis son introduction par Chelikowsky et Cohen [17,18]. L'Hamiltonien total du cristal peut être écrit comme une sommation des Hamiltoniens local et non local, en plus de l'Hamiltonien spin-orbit.

$$\hat{H}_{PK} = \hat{H}_{PK}^L + \hat{H}_{PK}^{NL} + \hat{H}_{PK}^{SP} \quad \text{III} - 22$$

Où l'Hamiltonien local \hat{H}_{PK}^L vérifie l'équation de Schrödinger à un électron de valence.

L'équation de Schrödinger est donnée par :

$$\hat{H}_{PK}^L \psi_k(r) = E_k \psi_k(r) \quad \text{III} - 23$$

$$\hat{H}_{PK}^L = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{PS}(r) \quad \text{III} - 24$$

L'équation II-23 aura la forme:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{PS}(r) \right] \psi_k(r) = E_k \psi_k(r) \quad \text{III} - 25$$

Avec :

$V_{PS}(r)$: Pseudopotentiel périodique, donc il satisfait la relation $V_{PS}(r) = V_{PS}(r + R)$

R : Vecteur du réseau direct.

Selon le théorème de Bloch [19] qui donne les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique. La fonction d'onde de Bloch est de la forme d'un produit d'un facteur périodique $U_i(r)$ par une onde plane.

$$\psi_k(r) = U_i(r) e^{iGr} \quad \text{III} - 26$$

Où :

$U_i(r)$: Fonction périodique qui a la périodicité du réseau cristallin et qui a la forme

$$U_i(r) = \sum_G U_{k,G} e^{iGr} \quad \text{III - 27}$$

Où :

k : Vecteur d'onde.

G : Vecteur du réseau réciproque.

En remplaçant l'équation III-27 dans l'équation III-26, la fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\psi_k(r) = \sum_G U_{k,G} e^{i(k+G)r} = \sum_G U_{k+G} e^{i(k+G)r} \quad \text{III - 28}$$

On substitue l'équation III-28 dans l'équation III-25 :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \left[\sum_G U_{k+G} e^{i(k+G)r} \right] + V_{PS}(r) \sum_G U_{k+G} e^{i(k+G)r} = V_{PS}(r) \sum_G U_{k+G} e^{i(k+G)r} \quad \text{III - 29}$$

En développant le 1er terme de l'équation III-29, on aura :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_G U_{k+G} [\nabla^2 e^{i(k+G)r}] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_G U_{k+G} [|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 e^{i(k+G)r}] \quad \text{III - 30}$$

En remplace l'équation III-30 dans l'équation III-29 :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_G U_{k+G} [|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 e^{i(k+G)r}] + V_{PS}(r) \sum_G U_{k+G} e^{i(k+G)r} = V_{PS}(r) \sum_G U_{k+G} e^{i(k+G)r}$$

III-31

En multipliant les deux côtés de l'équation III-31 par $e^{-i(k+G)r}$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_G U_{k+G} [|k+G|^2 e^{i(G-G')r}] + V_{PS}(r) \sum_G U_{k+G} e^{i(G-G')r} = V_{PS}(r) \sum_G U_{k+G} e^{i(G-G')r}$$

III - 32

En intégrant sur tout le volume du cristal, le premier terme à l'extrême gauche de l'équation III-32 s'écrit:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_G U_{k+G} [|k+G|^2 e^{i(G-G')r}] d^3r = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_G U_{k+G} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(G-G')r}$$

III-33

On passe à la transformée de Fourier :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_G |k+G|^2 U_{k+G} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(G-G')r} d^3r = (2\pi)^3 \frac{\hbar^2}{2m} \sum_G |k+G|^2 U_{k+G} \delta(G-G')$$

III - 34

$$(2\pi)^3 \frac{\hbar^2}{2m} \sum_G |k+G|^2 U_{k+G} \delta(G-G') = (2\pi)^3 \frac{\hbar^2}{2m} |k+G|^2 U_{k+G}$$

III - 35

Le deuxième terme à gauche de l'équation III-32 après intégration sur tout le volume du cristal :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} V_{PS}(r) \sum_G U_{K+G} e^{i(G-G')r} d^3r = \sum_G U_{K+G} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{PS}(r) e^{i(G-G')r} d^3r \quad \text{III - 36}$$

On passe à la transformée de Fourier :

$$\sum_G U_{K+G} \int_{-\infty}^{+\infty} V_{PS}(r) e^{i(G-G')r} d^3r = (2\pi)^3 \sum_G U_{K+G} V_{PS}(G - G') \quad \text{III - 37}$$

On intègre maintenant le second terme de l'équation III-32 sur tout le volume du cristal et par application de la transformée de Fourier :

$$E_k \sum_G U_{K+G} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(G-G')r} d^3r = (2\pi)^3 E_k \sum_G U_{K+G} \delta(G - G') \quad \text{III - 38}$$

$$(2\pi)^3 E_k \sum_G U_{K+G} \delta(G - G') = (2\pi)^3 E_k U_{K+G'} \quad \text{III - 39}$$

En substituant les équations III-35, III-37 et III-39 dans l'équation III-32

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 U_{K+G'} + \sum_G U_{K+G} V_{PS}(G - G') = \delta(G - G') E_k U_{K+G'} \quad \text{III - 40}$$

On multiplie par $\sum_G \delta(G - G')$ le premier terme à gauche de l'équation III-40 et le terme à droite de la même équation :

$$\sum_G \delta(G - G') \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 U_{K+G'} + \sum_G U_{K+G} V_{PS}(r) (G - G') = \sum_G \delta(G - G') E_k U_{K+G'} \quad \text{III - 42}$$

Où :

$$\sum_G \delta(G - G') = \begin{cases} 0 & \text{si } G \neq G' \\ N & \text{si } G = G' \end{cases} \quad \text{III - 42}$$

Avec :

N : Nombre total de cellule dans le volume V

$$\sum_G \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 - E_k \right\} \delta(G - G') + V_{PS}(G - G') \right] = 0 \quad \text{III - 43}$$

L'équation III-43 est une équation linéaire homogène, qui admet une solution non triviale si le déterminant de l'équation séculaire est nul :

$$\text{Det} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 - E_k \right\} \delta(G - G') + V_{PS}(G - G') \right] = 0 \quad \text{III - 44}$$

La périodicité du cristal permet d'écrire le terme $V_{PS}(G - G')$ dans l'équation III-44 sous la forme de la transformée de Fourier :

$$V(G - G') = \frac{1}{V} \int V_{PS}(r) e^{-i(G-G')r} d^3r \quad \text{III - 45}$$

Dans l'approximation locale, le potentiel $V_{PS}(r)$ est représenté par une superposition linéaire de potentiels atomiques :

$$V_{PS}(r) = \sum_n^m \sum_i^l V_\alpha(r - R_n - T_i) \quad \text{III - 46}$$

Avec : m : Nombre de maille élémentaire dans le solide.

l : Nombre d'atomes par maille élémentaire.

R_n : Vecteur de translation dans le réseau réel.

T_i : Vecteur de position liant deux atomes dans la maille élémentaire.

En substituant l'équation III-45 dans l'équation III-44 :

$$V(G - G') = \frac{1}{V} \int \sum_{m,l} V_\alpha(r - R_n - T_i) e^{-i(G-G')r} d^3r \quad \text{III - 47}$$

On pose $r' = r - R_n - T_i$

$$V(G - G') = \frac{1}{V} \int \sum_{m,l} V_\alpha(r') e^{-i(G-G')(r'+R_n+T_i)} d^3r' \quad \text{III - 48}$$

$$V(G - G') = \frac{1}{V} \sum_{m,l} e^{-i(G-G')R_n} e^{-i(G-G')T_i} \int V_\alpha e^{-i(G-G')r} d^3r \quad \text{III - 49}$$

$$V(G - G') = \frac{1}{V} \sum_m e^{-i(G-G')R_n} \sum_l e^{-i(G-G')T_i} \int V_\alpha e^{-i(G-G')r} d^3r \quad \text{III - 50}$$

Or l'intégrale sur V est équivalente à une intégrale sur Ω qui est Volume de la maille élémentaire de Wigner-Seitz (W.S) et qui contient toute l'information physique sur le système

$$\int V_\alpha(r') e^{-i(G-G')r'} d^3r' = \int V_\alpha(r) e^{-i(G-G')r} d^3r \quad \text{III - 51}$$

Sachant que :

$$\sum_m e^{-i(G-G')R_n} = \sum_m 1 = N_{cell} \quad \text{III - 52}$$

Où :

N_{cell} : Nombre de cellule dans le volume V .

$$V(G - G') = \frac{N_{cell}}{V} \sum_l e^{-i(G-G')T_i} \int V_\alpha(r') e^{-i(G-G')r'} d^3r' \quad \text{III - 53}$$

$$V(G - G') = \frac{N_{cell} \Omega}{V} \sum_l e^{-i(G-G')T_l} \frac{1}{\Omega} \int V_\alpha(r') e^{-i(G-G')r'} d^3r' \quad \text{III - 54}$$

$$V(G - G') = \frac{1}{N} \sum_l e^{-i(G-G')T_l} \frac{1}{\Omega} \int V_\alpha(r') e^{-i(G-G')r'} d^3r' \quad \text{III - 55}$$

Finalemment on a :

$$V(G - G') \approx S(G - G') V_\alpha(G - G') \quad \text{III-56}$$

Où $V_\alpha(G - G')$:Facteur de forme atomique, qui représente la transformée de Fourier du potentiel atomique à l'intérieur de la cellule W.S.

$S(G - G')$: Facteur de structure qui ne dépend uniquement que de l'emplacement des ions dans la cellule W.S. On a donc:

$$V_\alpha(G - G') = \frac{1}{\Omega} \int V_\alpha(r') e^{-i(G-G')r'} d^3r' \quad \text{III - 57}$$

$$S(G - G') = \frac{1}{N} \sum_l e^{-i(G-G')T_l} \quad \text{III - 58}$$

Selon Cohen et Bergestresser [19, 20], les facteurs de forme sont déterminés à partir des gaps optiques expérimentaux, d'où le caractère empirique de l'approche.

Appliquons les équations III-57 et III-58 à la structure Diamant ou Zinc-blende qui possède deux atomes par motif. Considérant pour cela les notations suivantes :

Ω_α : Volume atomique

N : Nombre de maille élémentaire.

$\Omega = 2N\Omega_\alpha$:Volume du cristal .

a_0 : Paramètre de réseau.

On a :

$$V(G - G') = V_{GG',1} e^{-i(G-G')T_1} + V_{GG',2} e^{-i(G-G')T_2} \quad \text{III - 59}$$

T_1, T_2 : Position des deux atomes présents dans la maille élémentaire pour la structure Diamant ou Zinc-Blende , les deux atomes sont identiques, d'où $T_1 = -T_2 = T$

$$T_1 = T = \frac{a_0}{8}(1,1,1) \text{ et } T_2 = -T = -\frac{a_0}{8}(1,1,1)$$

L'équation III-59 s'écrit sous la forme :

$$V(G - G') = V_{GG',1}e^{-i(G-G')T} + V_{GG',2}e^{-i(G-G')T} \quad \text{III - 60}$$

$$V(G - G') = V^S(G - G')\text{Cos}[(G - G')T] + iV^A(G - G')\text{Sin}[(G - G')T] \quad \text{III - 61}$$

$$V(G - G') = V^S(G - G')S^S(G - G') + iV^A(G - G')S^A(G - G') \quad \text{III - 62}$$

Avec les facteurs de structure :

$$S^S(G - G') = \text{Cos}[(G - G')T] \quad \text{III-63}$$

$$S^A(G - G') = \text{Sin}[(G - G')T] \quad \text{III - 64}$$

Les facteurs de formes symétrique et antisymétrique :

$$V_{|G-G'|}^S = \frac{1}{2}(V_{GG',1} + V_{GG',2}) \quad \text{III - 65}$$

$$V_{|G-G'|}^A = \frac{1}{2}(V_{GG',1} - V_{GG',2}) \quad \text{III - 66}$$

Le pseudopotentiel des deux ions par maille :

$$V_{GG',i} = \frac{2}{\Omega} \int V_i(r) e^{-i(G-G')r} d^3r \quad \text{III - 67}$$

Où :

$i=1$ et 2 : sont l'anion et le cation pour la structure Zinc-blende ou Diamant. On

substitue l'équation III-62 dans l'équation III-43 :

$$\sum_G \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 - E_K \right\} \delta_{GG'} + V_{GG'}^S S_{GG'}^S + iV_{GG'}^A S_{GG'}^A \right] U_{K+G'} = 0 \quad \text{III - 68}$$

L'équation III-68 est une équation linéaire homogène écrite en fonction des facteurs de forme et facteurs de structure, admet des solutions si le déterminant est nul.

$$\text{Det} \sum_G \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 - E_K \right\} \delta_{GG'} + V_{GG'}^S S_{GG'}^S + iV_{GG'}^A S_{GG'}^A \right] U_{K+G'} = 0 \quad \text{III - 69}$$

Dans l'approche du pseudopotentiel local, on ne peut pas connaître les informations sur les états de la région du cœur, cependant, on peut se baser sur une interpolation des facteurs de forme symétrique et antisymétrique et les comparer avec les données expérimentales afin d'obtenir une structure de bande des électrons de valence exacte. Le potentiel atomique possède une symétrie sphérique ce qui rend les facteurs de forme dépendant de la magnitude (portée) de G [21]. Sachant que le potentiel s'annule pour des grandes valeurs de G , l'équation séculaire II-69 converge à partir des valeurs de

$$|G| < |G'| = \left(\frac{2\pi}{a} \right)^{1/2} \sqrt{11} \quad \text{III-70}$$

Pour satisfaire cette condition, on a besoin de trois facteurs de forme symétriques $V^S(G)$ et de trois facteurs de forme antisymétrique

$$\begin{cases} V^S(111) = V_3^S \\ V^S(220) = V_8^S \\ V^S(311) = V_{11}^S \end{cases} \quad \text{III-71}$$

$$\begin{cases} V^A(111) = V_3^A \\ V^A(220) = V_8^A \\ V^A(311) = V_{11}^A \end{cases} \quad \text{III-72}$$

Les facteurs de forme symétrique , s'obtiennent à partir des structures monoatomiques telles que le Ge, Si, etc.....d'après la méthode de Heine-Abarenkov[22] ,Tandis que les facteurs de forme antisymétrique se déterminent expérimentalement d'après Cohen et Bergstresser[19,20]

La Figure.III.1 ci-dessous décrit les démarches de la procédure de l'approche du pseudopotentiel empirique local [23] .

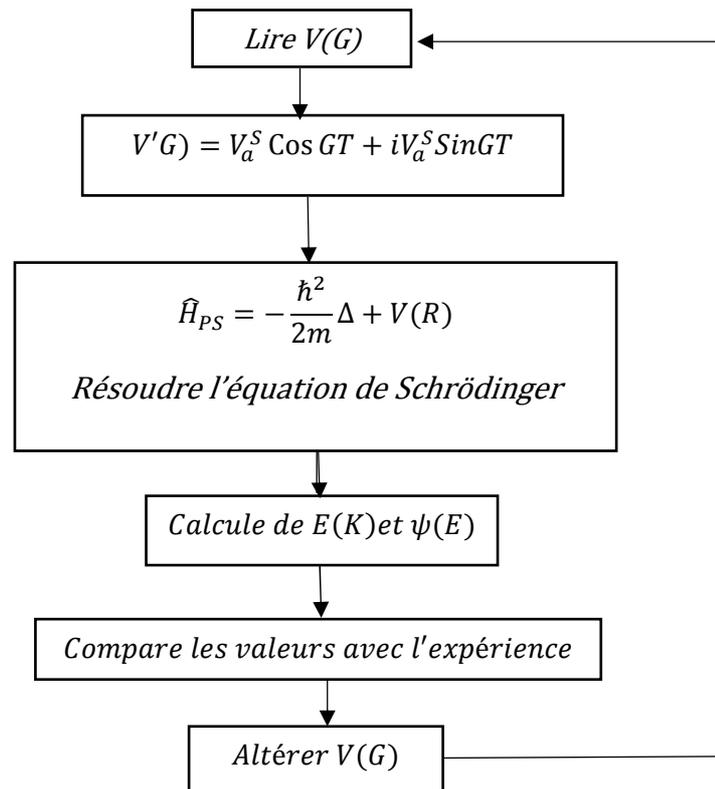


figure.III.1 :L'approche du pseudopotentiel empirique local

L'approximation du pseudopotentiel empirique local se base sur le bon choix des facteurs de forme $V(G)$ de la structure Zinc-blende à étudier et dont on connaît le paramètre de réseau. On injecte ces paramètres $V(G)$ dans l'équation de Schrödinger, les potentiels construits et après résolution de l'équation séculaire par la méthode des électrons presque libres on obtient les valeurs propres des énergies E_k , les coefficients des fonctions d'onde μ_k et les fonctions d'ondes ψ_k

Ces valeurs sont comparées avec ceux de l'expérience si un grand écart se présente, les facteurs de forme sont modifiés et le processus est répété jusqu'à la convergence entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées.

III-6-conclusion :

Lorsque la molécule que l'on étudie contient des atomes lourds, le nombre d'électrons peut devenir très élevé et la résolution de l'équation de Schrödinger s'entrouve alourdie. Par ailleurs, il est bien connu depuis le XIXe siècle que les propriétés chimiques des atomes et des molécules proviennent des électrons les plus externes ou électrons de valence, les électrons les plus internes ou électrons de cœur étant peu impliqués. Dans le but d'alléger les calculs, il est donc possible d'éviter le traitement explicite des électrons de cœur, en les remplaçant par un potentiel effectif agissant sur les électrons de valence. Un tel potentiel est appelé pseudopotentiel. Cette idée fut introduite pour la première fois en chimie quantique en 1959 par Phillips et Kleinmann et s'est surtout développée à partir des années 70. Dans ce chapitre, le calcul de structures électroniques par la méthode des pseudopotentiels empiriques (EPM) a été abordé en équations analytiques détaillées.

Références bibliographiques

- [1] E. Fermi, Nuovo Cimento 11, (1934) 157.
- [2] W.C. Herring , Phys. Rev, Vol. 57, (1940) 1169-1177.
- [3] F. Bassani, Phys. Rev. , vol. 108, (1957) 263-264.
- [4] J.C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev., (1959) 116.
- [5] N. Richard « Actinides et terres rares sous pression : approche pseudopotentiel »
Rapport CEA, France, (2002).
- [6] E. Antoncik , J. Phys. Chem. Solids 10, (1959) 314.
- [7] Ludovic Castro, thèse de doctorat, univ Toulouse, (2012).
- [8] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).
- [9] Jiseok Kim, thèse de doctorat, univ USA, (2011).
- [10] N. Gargour, thèse de doctorat, univ Metz, (1990).
- [11] F. S. Ham, Solid State Physics 1 (1955) 127. Editeur: Seitz et Turnbull
- [12] N. W. Ashcroft, Phys. Lett. 23 (1966) 48.
- [13] N. Bouarissa, Philo. Mag. B 80 (2000) 1743.
- [14] M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. 141, (1966) 789.
- [15] H. Hellmann, The Journal of Chemical Physics, vol. 3, 1935, p. 61.
- [16] H. Hellmann and W. Kassatotschkin (1925) Acta Physicochim. U. R. S. S. 5, 23.
- [17] Chelikowsky, J.R., and Cohen, M.L. Physical Review B 10, 12 (1974), 5095–5107.
- [18] Chelikowsky, J.R., and Cohen, M.L. Physical Review B 14, 2 (1976), 556–582.
- [19] E. P. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 , 1933.
- [20] M. L. Cohen and T. Bergstresser Phys. Rev. 164, 1069 (1976).
- [21] Chelikowsky, J.R., and Cohen, M.L. Physical Review B 10, 12 (1974), 5095–5107.
- [22] I. V. Abarenkov and V. Heine, Phil. Mag. 13, 529 (1965).
- [23] N. Bouarissa, Materials Chemistry and Physics 124 (2010) 336–341.

Chapitre IV

Résultats et discussions



IV.1. Etude des propriétés électroniques

La méthode du pseudopotentiel empirique locale combinée avec l'approximation du cristal virtuel, qui introduit l'effet du désordre comme un potentiel effectif, est utilisée pour étudier les propriétés électroniques des alliages semi-conducteurs : à savoir la structure de bandes, le gap d'énergie, la densité de charge électronique et la masse effective des électrons, ainsi que leurs variations en fonction de la composition x de l'alliage semiconducteur.

Le pseudopotentiel est donné en fonction des paramètres du pseudopotentiel $V(G)$, 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.

$$V_{PS}(r) = \sum_G V(G) e^{iGr} \quad \text{IV - 1}$$

Où :

$V(G)$: Facteur de forme

La nature empirique de la méthode du pseudopotentiel consiste à ajuster les facteurs de forme, afin de réaliser l'accord le plus étroit des niveaux d'énergies calculés avec les valeurs théoriques. Les facteurs de forme des composés binaires semiconducteurs AlSb et AlP sont ajustés et illustrés dans le Tableau. IV.1, ainsi que leurs paramètres de réseau.[1-2].

Tableau. IV.1 Les facteurs de formes symétriques (V_S) et antisymétriques (V_A) ajustés en (Ryd) des composés binaires semi-conducteurs AlSb et AlP et leurs paramètres de réseaux.

Composant Binaire	Les facteurs de forme						a (Å)
	VS(3)	VS(8)	VS(11)	VA(3)	VA(4)	VA(11)	
AlSb	-0.225597	0.028086	0.062230	0.007109	0.058960	0.004544	6.1355
AlP	-0.241305	0.021262	0.249336	0.030061	0.116000	0.232543	5.4635

Connaissant les valeurs des paramètres pseudopotentiels (Facteurs de formes) on peut calculer les gaps d'énergies qui sont illustrés au Tableau. IV.2. On remarque que ces valeurs sont en très bon accord avec l'expérience rapportée par la référence [3,4]:

Tableau.IV.2. Gaps d'énergies calculés et expérimentaux des composés binaires semi-conducteurs AlSb et AlP.

Composant binaire	$E_{\Gamma-\Gamma}$ (eV)	$E_{\Gamma-X}$ (eV)	$E_{\Gamma-L}$ (eV)
AlSb	2.30 ^{a,c}	1.615 ^{a,c}	2.211 ^{a,c}
AlP	3.56 ^{b,c}	2.52 ^{b,c}	3.57 ^{b,c}

^aRef[3], ^bRef[4] et ^cRef[Nos calculs].

Le paramètre de réseau de l'alliage semiconducteur AlP_xSb_{1-x} , suit la loi de Vegard [5], dont les valeurs sont présentées au Tableau.V.3.

$$a_{AlP_xSb_{1-x}} = xa_{AlP} + (1-x)a_{AlSb} \quad \text{IV} - 2$$

Tableau.IV.3. Paramètres de réseau de l'alliage semiconducteur AlP_xSb_{1-x} .

x	a (Å)
0	6.1355
0.1	6.0683
0.2	6.0011
0.3	5.9339
0.4	5.8667
0.5	5.7995
0.6	5.7323
0.7	5.6651
0.8	5.5979
0.9	5.5307
1	5.4635

Les facteurs de forme symétriques et antisymétriques des alliages ternaires AlP_xSb_{1-x} sont donnés par la relation ci-dessous : [6]

$$V_{alloy} = (1-x)V_{AlSb}(G) + xV_{AlP}(G) - p[x(1-x)]^{1/2}(V_{AlP} - V_{AlSb}) \quad \text{IV} - 3$$

Avec p : Paramètre ajustable qui simule l'effet de désordre.

IV.1.1. Structure de bandes électronique :

La structure de bande électronique de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} est calculée aux points de hautes symétries dans la zone de Brillouin, en utilisant la VCA avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

Vu la similitude de ces structures pour différentes valeurs de x , seule la structure de bande électronique de l'alliage $AlP_{0,5}Sb_{0,5}$ est représentée dans la figure. IV.3. Les Figures. (V.1-V.2) illustrent les structures de bandes d'énergies des composés binaires $AlSb$ et AlP respectivement.

Pour l'interprétation de ces structures de bandes, on note que la référence zéro d'énergie est le maximum de la bande de valence. Dans la Figure. IV.1 on constate que le maximum de la bande de valence est au point Γ et que le minimum de la bande de conduction est au point X, d'où le composé binaire $AlSb$ est un semiconducteur à bande interdite indirecte. Ce résultat est en accord avec les valeurs trouvées à la référence [3]. La Figure IV.2 illustre la structure de bande du composé binaire AlP qui est aussi à bande interdite indirect, un résultat qui est aussi en accord avec les valeurs de la référence [4].

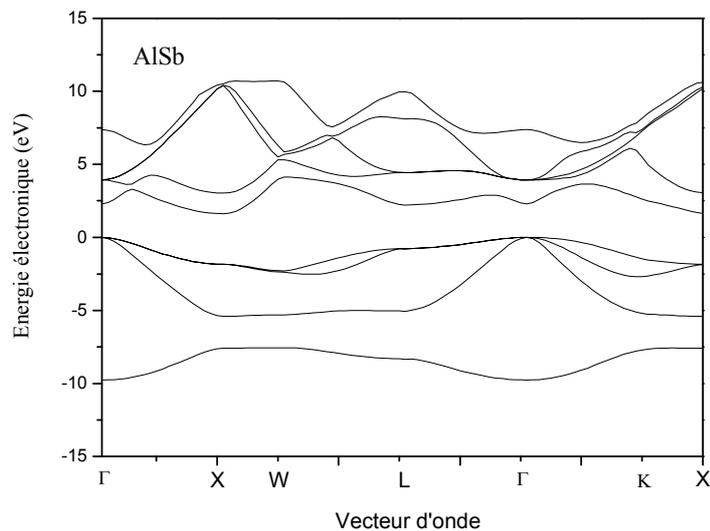


Figure IV.1 Structure de bande électronique du composé binaire $AlSb$

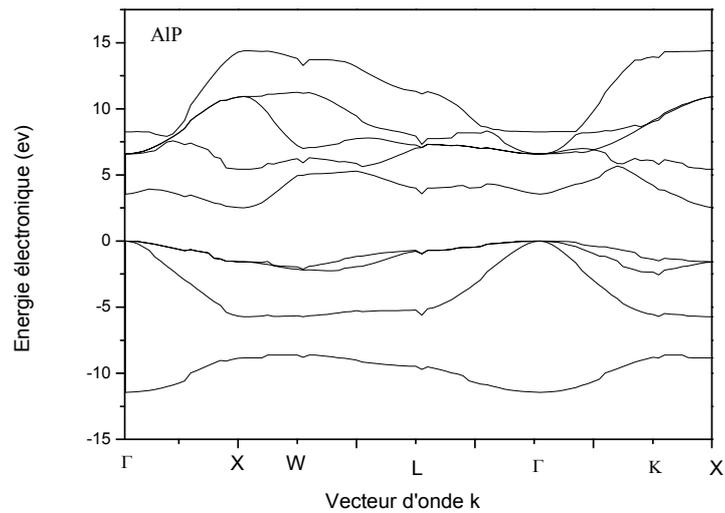


Figure IV.2 Structure de bande électronique du composé binaire AIP

La structure de bande d'énergie de l'alliage ternaire $AIP_{0,5}Sb_{0,5}$ est schématisée sur la Figure. IV.3, on voit clairement que l'alliage est un semiconducteur à gap d'énergie indirect.

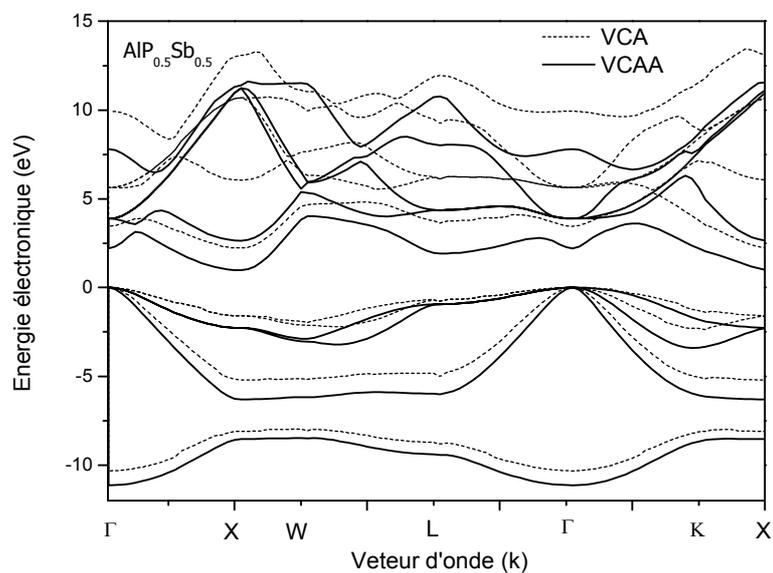


Figure IV.3 Structure de bande électronique de l'alliage ternaire $AIP_{0,5}Sb_{0,5}$

Les trois courbes présentent quatre bandes de valence distinctes, la plus basse des bandes de valence présente la forme habituelle attendue pour les semiconducteurs

Zinc-blende [7]. On note que ces quatre bandes sont moins dispersives que les bandes de conduction, ceci est dû au fait que les électrons de conduction sont délocalisés.

Un gap d'énergie est remarqué 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 [8].

La largeur totale de la bande de valence semble augmenter avec l'augmentation de la teneur en P, ceci reflète le changement dans l'ionicté d'AlSb quand plus d'atomes de P sont ajoutés dedans.

La Figure IV.3 montre un effet de désordre que important sur la structure de bande électronique de l'alliage ternaire au point $x=0.5$, cet effet ne peut être négligé.

IV.1.2 Gap d'énergie

Pour connaître les transitions optiques, l'étude de la dépendance du gap énergétique direct E_{Γ}^{Γ} et indirect E_{Γ}^X en fonction de la composition x avec et sans tenir compte de l'effet du désordre s'avère nécessaire.

La variation de l'énergie du gap direct E_{Γ}^{Γ} en fonction de x est illustrée à la Figure IV.4, la courbe a été tracé en utilisant les deux méthodes la VCA et la VCA améliorée.

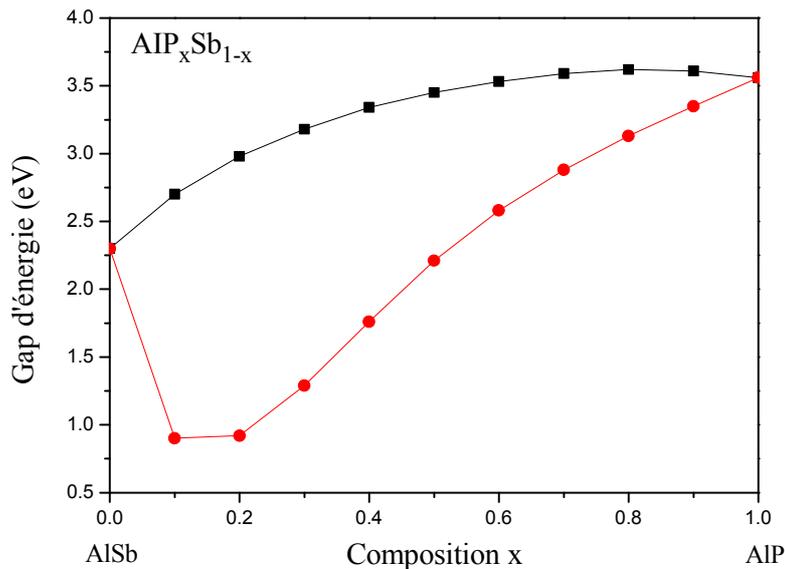


Figure IV.4 Variation du gap d'énergie direct E_{Γ}^{Γ} en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage ternaire AIP_xSb_{1-x}

Notons qu'en partant de AlSb ($x = 0$) à AlP ($x = 1$), la bande interdite directe (Γ - Γ) augmente dans les deux cas (avec et sans tenir compte de l'effet de désordre compositionnel). Les deux courbes présentent le même comportement, qui est non monotone. Cependant, la non-linéarité semble être différente. En conséquence, on s'attend bien entendu à des bowings optiques différents.

Une interpolation quadratique par la méthode des moindres carrés sur les deux courbes nous donne les expressions analytiques de la forme:

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = -2.07x^2 + 3.24x + 2.36 \quad \text{VCA} \quad \text{IV-4}$$

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = 2.7x^2 - 0.27x + 1.45 \quad \text{VCAA} \quad \text{IV-5}$$

En effet, lorsqu'on utilise la VCA seule, c'est-à-dire on a un facteur de désordre nul ($p=0$), on a trouvé un bowing optique de -2,07 eV. Cette valeur n'est pas en accord avec la valeur expérimentale recommandée par Vurgaftman et al. [4], cette valeur est égale à 2.7 eV. Néanmoins, l'utilisation de la VCA amélioré, c'est-à-dire on tient compte de l'effet du désordre comme un potentiel effectif dans le potentiel total du cristal ($p \neq 0$), on note un bowing optique de 2,7 eV, ce résultat est obtenu pour un facteur de désordre égal à $P = 0,973$. Cette valeur du facteur de désordre indique que l'effet du désordre compositionnel sur l'énergie de gap direct E_{Γ}^{Γ} pour alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} est important comparé à d'autres alliages semiconducteurs ternaires III-V à savoir l'alliage ternaire $Al_xIn_{1-x}Sb$ où le facteur de désordre presque négligeable avec une valeur de 0.075 [9].

La Figure IV.5 présente la variation du gap d'énergie indirect E_X^{Γ} en fonction de la composition x avec et sans effet du désordre.

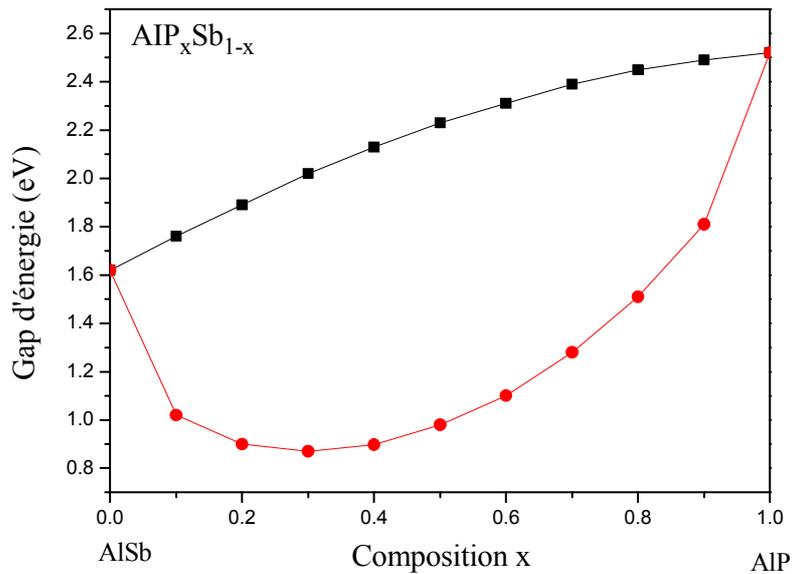


Figure IV.5 Variation du gap d'énergie indirect E_{Γ}^X en fonction de la composition x avec et sans désordre de l'alliage ternaire $\text{AlP}_x\text{Sb}_{1-x}$

Les deux courbes sont interpolées par les deux équations suivantes :

$$E_{\Gamma}^X(x) = -0.64x^2 + 1.55x + 1.61 \quad \text{VCA} \quad \text{IV-6}$$

$$E_{\Gamma}^X(x) = 4.2x^2 - 3.24x + 1.47 \quad \text{VCAA} \quad \text{IV-7}$$

La situation semble être différente pour le gap d'énergie indirect E_{Γ}^X de l'alliage ternaire $\text{AlP}_x\text{Sb}_{1-x}$. Notons que, lorsqu'on utilise la VCA seule, la courbe varie d'une façon monotone avec la composition de l'alliage x et avec un bowing optique de -0,64 eV. Cependant, on observe un comportement non monotone de E_{Γ}^X avec un bowing optique élevé égal à 4,2 eV, et ceci lorsqu'on utilise la VCA amélioré. Encore une fois, ceci montre la grande contribution de l'effet de désordre compositionnel sur les gaps énergétiques de l'alliage considéré.

Les Figures (IV.6-IV.7) schématisent les variations des gaps d'énergies direct E_{Γ}^{Γ} et indirect E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la composition x , avec et sans effet de désordre de l'alliage ternaire $\text{AlP}_x\text{Sb}_{1-x}$.

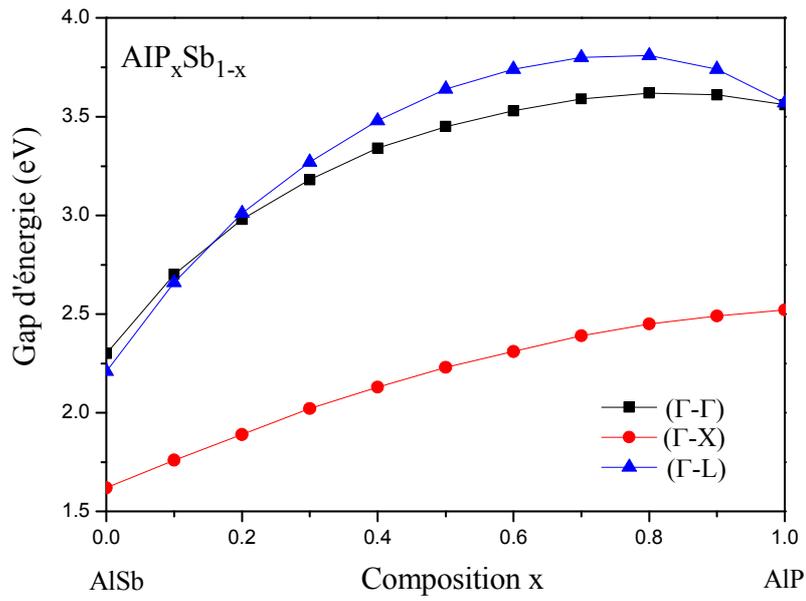


Figure IV.6 Variation des gaps d'énergies direct E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^L et E_{Γ}^X en fonction de la composition x sans désordre de l'alliage ternaire AIP_xSb_{1-x}

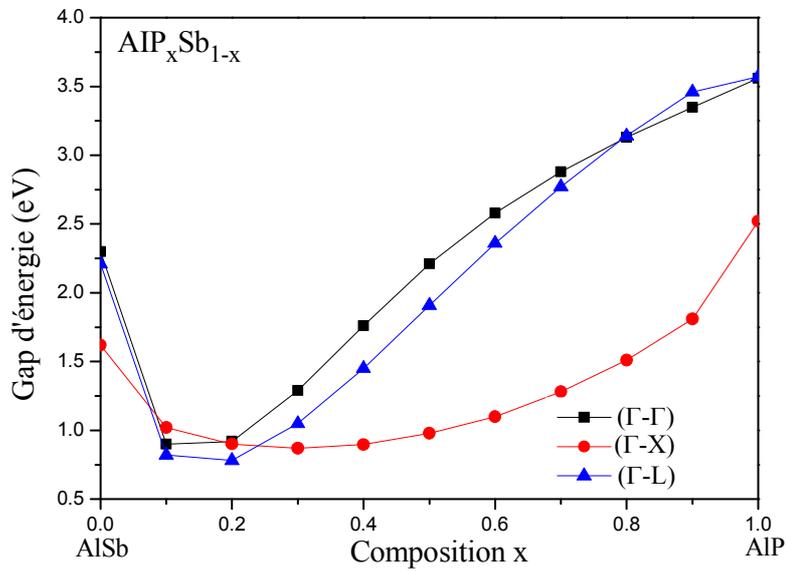


Figure IV.7 Variation des gaps d'énergies direct E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^L et E_{Γ}^X en fonction de la composition x avec désordre de l'alliage ternaire AIP_xSb_{1-x} .

On remarque que dans les trois cas, et en passant du composé binaire $AlSb$ au composé AIP les énergies de gaps direct E_{Γ}^{Γ} , et indirect E_{Γ}^X et E_{Γ}^L ne présentent pas le même comportement en fonction de la variation de la composition x .

Selon notre étude, on peut conclure que l'absorption optique des gaps dans AlP_xSb_{1-x} est indirect pour toutes compositions x .

Pour examiner la transition énergétique les courbes du gap direct E_{Γ}^{Γ} et indirect E_{Γ}^X et E_{Γ}^L de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} sont tracées en fonction de la composition x sur les Figures (IV.6-IV.7) en utilisant la VCA seule et la VCA améliorée.

Nos résultats sur la Figure IV.6 montrent que lorsque l'effet de désordre compositionnel est négligé, aucune transition entre les bandes passantes directes et indirectes n'est possible, donc notre alliage est un semi-conducteur à bande interdite (Γ -X) indirect le long de la composition x .

Néanmoins, la situation semble être complètement différente lorsque le VCA améliorée est utilisée (Figure IV.7) où on note que le matériau est un semi-conducteur à bande interdite indirecte (Γ - X) dans la gamme de composition d'alliage variant entre 0 et 0.076, puis on remarque qu'il y a une double transition de gap d'énergie. La première transition vers le gap indirect (Γ - L) se fait à la composition $x \approx 0,076$ et qui correspond à une énergie de 1,169 eV. La deuxième transition vers le gap indirect (Γ - X) se produit à $x \approx 0,24$ et correspond à énergie de 0,886 eV. En conséquence, alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} peut être à gap indirect (Γ - X) ou indirect (Γ -L) en fonction de la teneur en P.

IV.1.3. Densité de charge électronique

La densité de charge dans les matériaux semi-conducteurs, est une caractéristique très importante, elle nous renseigne sur la nature des liaisons cristallines dans le solide. Son calcul dépend des fonctions d'ondes calculées à partir de la structure de bande. En utilisant, dans notre cas, la méthode des pseudopotentiels (E.P.M).

La Figure IV.8 représente la densité de charge électronique au point Γ de la somme des quatre bandes de valence selon la direction $[111]$ du composé binaire $AlSb$.

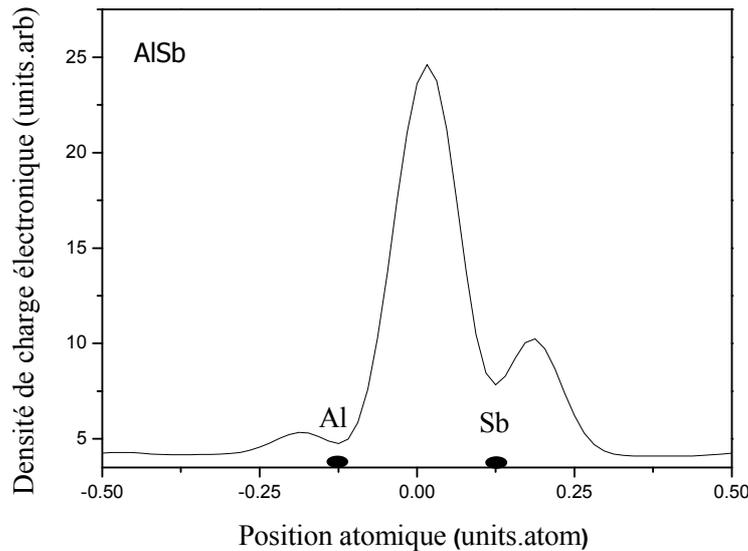


Figure IV. 8 Densité de charge électronique au point Γ de la somme des quatre bandes de valence selon la direction $[111]$ du composé binaire AlSb

Il existe une distribution asymétrique de charges où une quantité importante se situe entre les sites atomiques. Ceci est dû aux liaisons partiellement covalente et ionique qui caractérisent les semiconducteurs III-V.

Le maximum de la densité de charge de valence des électrons semble être légèrement décalé vers l'anion (Sb), ceci indique que l'anion possède un potentiel plus fort que le cation. Ainsi, la principale contribution à la formation de la liaison chimique provient de l'anion. Une petite quantité de charges semble être dans les régions interstitielles.

La Figure IV.9 représente la densité de charge électronique au point Γ de la somme des quatre bandes de valence selon la direction $[111]$, avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel, de l'alliage ternaire $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Sb}$.

Quand la teneur des atomes du phosphore augmente dans le composé binaire AlSb, le profil de la distribution de charge électronique de l'alliage ternaire $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Sb}$, en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel, est identique. Néanmoins, le maximum de la densité de charge de valence des électrons diminue en augmentant la teneur en P dans $\text{AlP}_x\text{Sb}_{1-x}$, affectant ainsi la contribution à la formation de la liaison chimique. L'effet du désordre compositionnel sur la densité de charge de valence totale d'électrons semble être significatif comme on peut l'observer sur la figure. Par

conséquent, cet effet devrait être pris dans tous les calculs de la distribution des charges électroniques de la bande de valence de l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} .

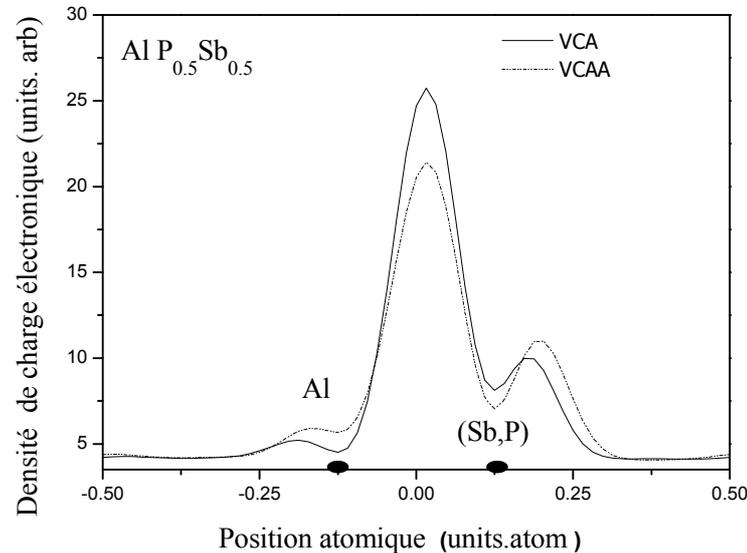


Figure.I V.9 Densité de charge électronique au point Γ de la somme des quatre bandes de valence selon la direction $[111]$ de l'alliage ternaire $Al_{0.5}In_{0.5}Sb$.

Nous avons également calculé les densités de charge électronique de la première bande de conduction au point Γ selon la direction $[111]$ pour le composé binaire $AlSb$, et l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} au point $x=0.5$. Nos résultats sont représentés sur les Figure (IV.10-IV.11) respectivement. Notons que pour $AlSb$ la majorité des charges sont localisées autour du site de l'anion (Sb) où ils atteignent le maximum. Comparé à l'anion, la quantité de charges autour du cation (Al) est moins prononcée.

Dans la région de liaison, nous observons que le minimum de la densité de charge de conduction électronique est localisée presque à mi-chemin. La tendance semble être similaire pour les alliages ternaires semi-conducteurs III-V [9]. Une faible quantité de charge peut être observée dans les régions interstitielles, mais semble être plus importante du côté du cation.

Lorsque la teneur du phosphore augmente dans le composé binaire $AlSb$, la quantité de charges localisées autour du site de l'anion diminue alors que celles situées autour du site cationique augmentent. Ainsi, il semble qu'il y ait un transfert de charges de l'anion vers le cation. Dans la région de liaison, la situation semble être pratiquement constante. L'effet du désordre compositionnel pour l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} est de

nouveau significatif pour la densité de charge électronique de la première bande de conduction.

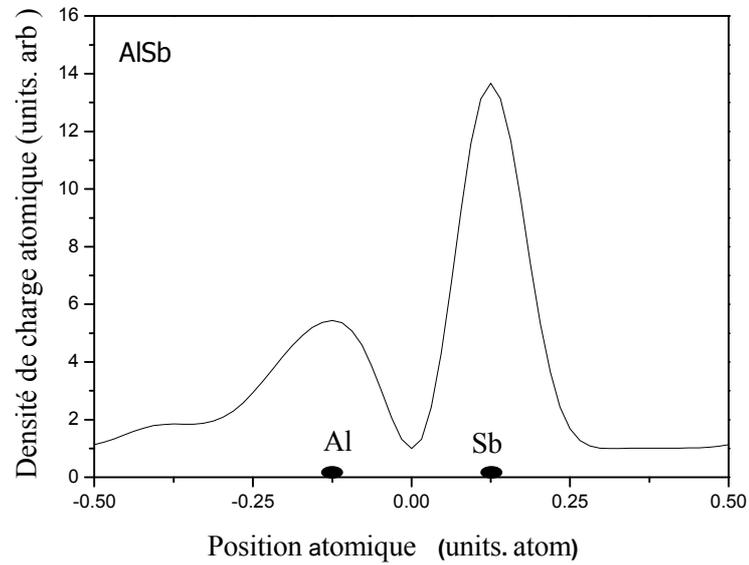


Figure IV.10 Densité totale de charges électroniques de la première bande de conduction selon la direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire AlSb.

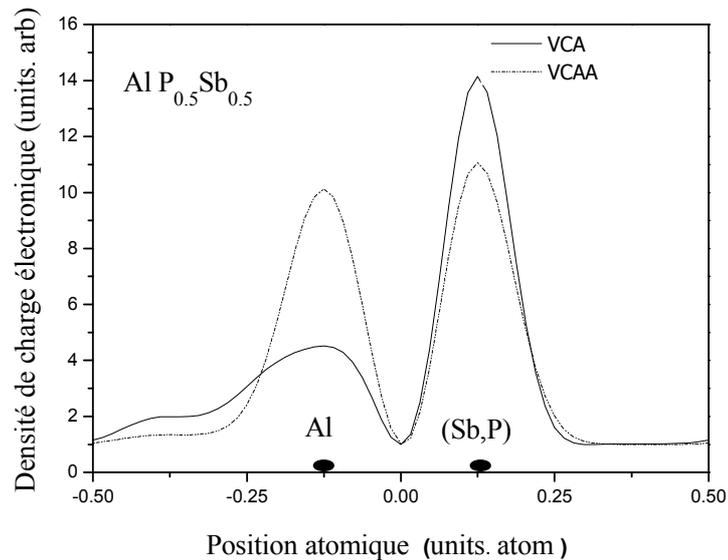


Figure IV.11 Densité totale de charges électroniques de la première bande de conduction selon la direction $[1\ 1\ 1]$ de l'alliage ternaire $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Sb}$.

IV.2. Etude des propriétés optiques :

IV.2.1. Indice de réfraction

La connaissance de l'indice de réfraction (n) des semi-conducteurs est indispensable pour des dispositifs tels que les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs [10].

En tenant compte de l'effet du désordre, on calcule l'indice (n) selon différents modèles pour les semiconducteurs AlSb, $\text{AlP}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ et AlP, les résultats sont dans le Tableau IV.4

Tableau IV.4 Indice de réfraction (n) des semiconducteurs AlSb, et $\text{AlP}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$ AlP en utilisant différents modèles.

Matériau	n calculé à partir de						Expt. [11]
	Moss model	Gupta and Ravindra model	Hervé and Vandamme model	Reddy and Anjaneyulu model	Ravindra model	Reddy and Ahammed model	
AlSb	2.86	3.08	2.89	3.11	2.78	3.33	3.2327
$\text{AlP}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$	3.24	3.48	3.26	3.61	3.33	3.98	-
AlP	2.56	2.52	2.51	2.67	2.02	2.91	2.75

D'après la comparaison des valeurs calculées et des données expérimentales rapportées dans les références [11], On peut dire que, pour AlSb et AlP, la valeur de (n) déterminé en utilisant le modèle Reddyet anjaneyulu est en meilleur accord avec l'expérience [11] que celles calculées à partir des autres modèles. Le modèle de Reddy et Anjaneyulu a déjà validé ses bons résultats par rapport à l'expérience pour les semi-conducteurs III-V [12].

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.12. On constate que pour tous les modèles étudiés, (n) décroît avec la concentration de phosphore. Le comportement des courbes est monotone. Généralement c'est un trait commun pour la plupart des semiconducteurs III-V [13],

où l'énergie minimale correspond à la plus grande valeur de n . La diminution ou l'augmentation de l'indice de réfraction est directement lié à la valeur du gap en fonction de x . Il diminue quand le gap augmente et vice versa.

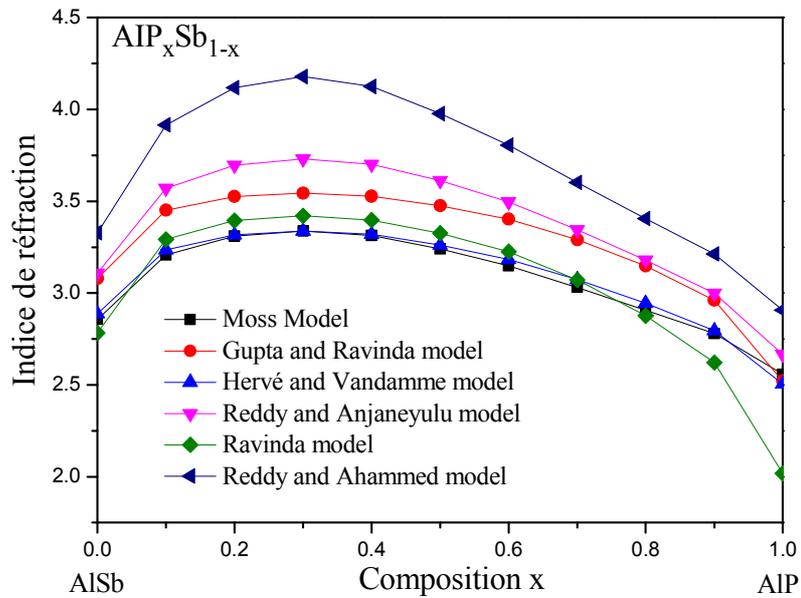


Figure.V.12 La variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition x de l'alliage ternaire AIP_xSb_{1-x}

IV.3. Etude des propriétés diélectriques :

IV.3.1. Constante diélectrique de haute fréquence :

La connaissance de (n) nous permet de calculer la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞ qui est considérée comme un paramètre important dans la conception des dispositifs optiques. Les constantes diélectriques de haute fréquence des composés binaires AlSb et AlP calculées sont 9,67 et 7,12 respectivement. Ces valeurs sont comparées par rapport aux valeurs expérimentales qui sont de 9,88 (pour AlSb) et de 7,4 (pour AlP) citées dans la Réf. [14], un accord à 2-4% est atteint.

Tableau IV.5 Constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) des semiconducteurs AlSb, $AIP_{0.50}Sb_{0.50}$, AlP.

Material	ϵ_∞
AlSb	9.67 ^a
	9.88 ^b

$\text{AIP}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$	13
AIP	7.12 ^a 7.4 ^b

^a Present work

^b [14]

La variation de la constante diélectrique de haute fréquence en fonction de la concentration du phosphore de l'alliage ternaire $\text{AIP}_x\text{Sb}_{1-x}$ est portée sur la Figure IV. 13.

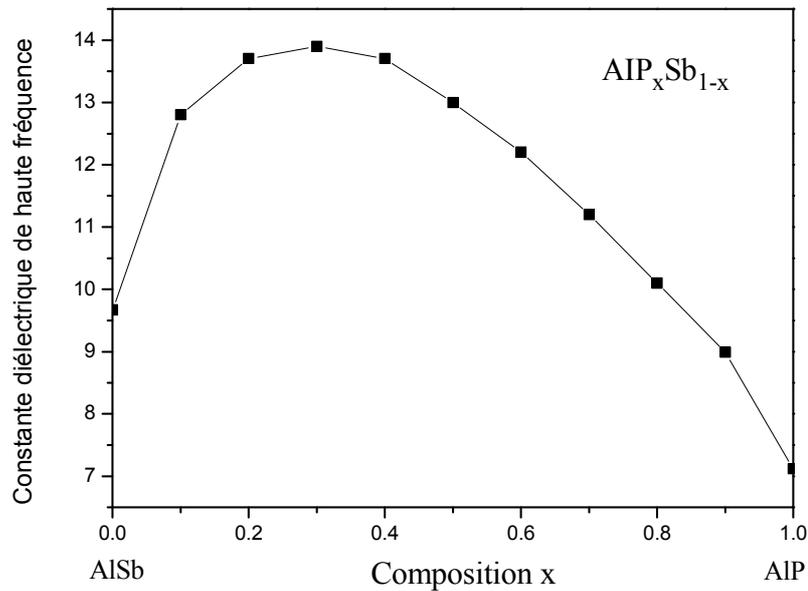


Figure IV.13 La variation de la constante diélectrique de haute fréquence en fonction de la composition x de l'alliage ternaire $\text{AIP}_x\text{Sb}_{1-x}$ (VCAA)

L'augmentation de la composition x en passant de 0 (AlSb) à 1 (AIP) conduit à la décroissance non monotone. Ceci suggère que $\text{AIP}_x\text{Sb}_{1-x}$ devient progressivement un bon isolant en augmentant la teneur en P. La tendance de ϵ_∞ est opposée à celle x et qualitativement semblable à celle de (n).

En raison de l'absence de données concernant la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞ pour $\text{AIP}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$ dans la littérature, notre résultat servira comme référence pour des investigations futures.

IV.4. Conclusion

En résumé, notre étude théorique a été faite sur les propriétés électroniques et optiques de l'alliage semi-conducteur ternaire III-V à base d'Aluminium cristallisant dans la phase Zinc-blende à savoir : $\text{AlP}_x\text{Sb}_{1-x}$. La méthode de calcul est la méthode des pseudopotentiels empiriques (l'EPM) couplée avec la VCA améliorée qui prend en compte l'effet du désordre de la composition x . Les caractéristiques à savoir : la structure de bande, la densité de charge électronique, l'indice de réfraction (n), la constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) ont été étudiés en fonction de la concentration de Phosphore.

Nos résultats sont en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques, sauf que par manque de références théoriques ou expérimentales, d'autres résultats restent prédictifs ou peuvent servir de référence pour les recherches futures.

Références bibliographiques

- [1] C. Kittel, « Physique de l'état solide, Ed Dunod, Paris, (2001).
- [2] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Springer, Berlin, 1988.
- [3] C. Alibert, A. Joullié, A. M. Joullié, C. Ance, Phys. Rev. B 27 (1983) 4946.
- [4] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [5] L. Vegard, Z. Phys. 5 (1921) 17.
- [6] S.J.Lee, T.S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, J. Phys. Condens. Matter, 2 (1990) 3253.
- [7] N. Bouarissa, Phys. Lett. A 245 (1998) 285.
- [8] J.R. Chelikowsky, T. J. Wagner A. Tin, J.H. Weaver, Phys. Rev. B40 (1989) 9644.
- [9] N.E.-H. Fares, N. Bouarissa, Infrared Physics & Technology 71 (2015) 396.
- [10] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [11] M. J. Weber, Handbook of Optical Materials, Springer, Berlin, 2003.
- [12] M.S. Al-Assiri, N. Bouarissa, Superlatt. Microstruct. 59 (2013) 144.
- [13] N. Bouarissa, Mater. Lett. 60 (2006) 2974.
- [14]S. Adachi, Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors, Wiley, Chichester, 2005.

Conclusion Générale

Les composants électroniques mettent à profit les propriétés des électrons dans les semiconducteurs, il est par conséquent nécessaire de préciser les propriétés physiques de ces matériaux semiconducteurs, à savoir les propriétés électroniques optiques et diélectriques qui conditionnent les caractéristiques de ces composants électroniques.

Les calculs sont principalement effectués par l'emploi de la méthode du pseudopotentiel empirique EPM, couplée à l'approximation du cristal virtuel VCA, où l'effet du désordre compositionnel est ajouté comme un potentiel effectif, cette méthode a fait preuve d'une efficacité particulière pour l'estimation des gaps.

L'étude a été faite sur les composés binaires AlS , et AlP ainsi que sur l'alliage ternaire AlP_xSb_{1-x} . Les énergies de gap direct $EG \Gamma$ et indirect $EX \Gamma$ calculées par la méthode des pseudopotentiels pour les différents semiconducteurs cités, coïncident parfaitement avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature.

D'après les tracés des structures de bandes électroniques des composés binaires parents $AlSb$ et AlP de l'alliage AlP_xSb_{1-x} , on remarque clairement que l'effet du désordre est très fort et qu'on ne peut pas le négliger. On remarque aussi que les quatre bandes de valence sont moins dispersives que les quatre bandes de conduction et cela est dû à la délocalisation des électrons de conduction dans leurs orbitales.

D'autres propriétés électroniques ont été calculées à partir de la structure de bandes électroniques telle que la masse effective des électrons des composés binaires AlP et $AlSb$. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. En augmentant la concentration de phosphore on déduit que la mobilité des électrons diminue.

La densité de charge et l'ionicté sont deux grandeurs fondamentales dans la compréhension des liaisons chimiques dans les semiconducteurs, la densité a été tracée au point Γ de la zone de Brillouin, on a remarqué que la distribution des charges n'est pas équitablement répartie dans la région inter-atomique, on peut conclure que les liaisons sont partiellement covalentes et ioniques.

La variation de l'indice de réfraction (n) en fonction de la concentration de phosphor pour différents modèles a été clairement présentée. En comparant nos résultats à ceux de la littérature, on remarque que le modèle de Reddy et Anjaneyulu donne un très bon accord, et ceci nous a permis de conclure que la diminution ou l'augmentation de l'indice de réfraction est étroitement liée à la valeur du gap énergétique.

La connaissance de l'indice de réfraction nous a permis de déterminer la constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_{∞}), qui est une valeur cruciale dans la conception des dispositifs optoélectroniques. La variation de (ϵ_{∞}) en fonction de la concentration de phosphor nous a donné un comportement décroissant et monotone. Néanmoins en l'absence de la référence expérimentale ou théorique, nos résultats restent prédictifs.

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, et 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 en très bon accord avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux.