



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, optiques
et diélectriques des semiconducteurs
binaires InX ($X= Sb, As, P$ et N)

Préparé par : MEHALI Khadra

Soutenu le : 6 Juillet 2019

Devant le jury :

Président	Dr. Farid MECHOUMA
Encadreur	Dr. Nour El Houda FARES
Examineur	Dr. Yacine SAHNOUNE

Promotion 2018/2019

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire je remercie Allah qui nous adonné la force, le savoir la patience et la santé pour réaliser ce travail.

Je remercié essentiellement mon encadreur pour la réalisation de ce travail

Dr Nour El Houda FARES d'avoir accepté l'encadrement de ce mémoire, pour ces conseils, sa gentillesse, son soutien, sa patience pendant la correction de la thèse. Son aide durant la réalisation de ce mémoire.

Je remercie également tous les membres du jury d'avoir accepté de lire ce manuscrit et d'évaluer ce modeste travail.

Je remercie mes enseignements du primaire jusqu'à aujourd'hui.

Sommaire

Chapitre II	Calcul théorique des structures de bandes	
II.1. Introduction		19
II.2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin		19
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer		21
II.2.2. Approximation de Hartree		23
II.2.3. Approximation de Hartree-Fock		25
II.2.4. Approximation de Hartree-Fock-Slater		26
II.3. Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques		26
II.3.1. Méthodes de calcul des électrons libres		27
II.3.2. Méthodes de calcul des électrons presque libres		28
II.3.3. Méthodes de calcul des ondes planes		30
II.3.4. Méthode de calcul des ondes planes augmentées		30
II.3.5. Méthodes de calcul des ondes planes Orthogonalisées (O.P.W)		32
II.3.6. Méthode multi bandes KP		33
II.4. Conclusion		34
Références bibliographiques		35
Chapitre III	Méthodes des pseudopotentiels	
III.1. Introduction		37
III.2. Le concept du pseudopotentiel		37
III.3. Application de pseudopotentiel		38
III.4. Le formalisme mathématique		38
III.5. Le modèle local		40
III.5.1. Modèle de potentiel		42
III.5.1.a. Modèle de Heine et Abarenkov		42
III.5.1.b. Modèle de Gauss		42
III.6. Le modèle non local		43
III.7. La méthode empirique de pseudopotentiel		43
III.7.1. Méthode empirique locale du pseudo potentiel (E.P.M)		44
III. 8. Conclusion		46
Références bibliographiques		47
Chapitre IV	Résultats et discussions	
IV.1. Introduction		48
IV.2. Etude des propriétés électroniques		50
IV.2.1. Structure de bandes électroniques		50
IV.2.2. Densité de charge électronique		53
IV.2.3. Masse effective des électrons et des trous		58
IV.3. Etude des propriétés optiques		60
IV.3.1. Indice de réfraction		60
IV.4. Etude des propriétés diélectriques		61
IV.4.1. Constantes diélectriques de haute fréquence ϵ_{∞} et statique ϵ_0		61
IV.5. Conclusion		62
Références bibliographiques		63

Conclusion générale

Liste des tableaux

Liste des Tableaux

Tableau IV.1. Les facteurs de formes symétriques V_S et antisymétriques V_A ajustés en (Ryd) des composés binaires semiconducteurs InSb, InAs, InN et InP dans la phase	49
Tableau IV.2. Comparaison des gaps énergétiques calculés et expérimentales des Composés binaire InSb, InAs, InN et InP	49
Tableau IV.3. Ionicité des composés binaires InSb, InAs, InP et InN d'après l'échelle de Phillips	56
Tableau IV.4. Tableaux des masses effectives des électrons des composés binaires InSb, InAs, InP et InN	59
Tableau IV.5. Tableaux des masses effectives des trous des composés binaires InSb InAs, InP et InN	60
Tableau IV.6. Indice de réfraction n des semiconducteurs InSb, InAs, InN et InP	61
Tableau IV.7. Constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) et statique (ϵ_0) des Semiconducteurs InSb, InAs, InP et InN	62

Liste des figures

Liste des Figures

Figure I.1. Les semiconducteurs extrinsèques type N	2
Figure I.2. Les semiconducteurs extrinsèques type P	2
Figure I.3. La structure de bande des semiconducteurs type N et type P	3
Figure I.4. Structures cristallines des semiconducteurs III-V	4
Figure I.5. Structure Zinc-blende (ZB)	5
Figure I.6. Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel	6
Figure I.7. La première zone de Brillouin de la structure Zinc-blende	7
Figure I.8. Structure de bande d'un métal, un semiconducteur et un isolant	10
Figure I.9. Structure de bande d'énergie du : A. Gap indirect et B. Gap direct	11
Figure II.1. La création des gaps énergétiques	29
Figure II.2. Potentiel « Muffin-Tin »	31
Figure II.3. Les conditions initiales de la méthode	34
Figure III.1. Le potentiel d'interactions entre deux atomes en fonction de la distance r	40
Figure III.2. Fonction de Heine-Abarenkov	43
Figure III.3. La Fonction de Gauss	43
Figure III.4. Diagramme de la méthode E. P.M	46
Figure IV.1. Structure de bande électronique du composé binaire InSb	50
Figure IV.2. Structure de bande électronique du composé binaire InAs	51
Figure IV.3. Structure de bande électronique du composé binaire InP	51
Figure IV.4. Structure de bande électronique du composé binaire InN	52
Figure IV.5. Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la Direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire InSb	53
Figure IV.6. Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la Direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire InAs	54
Figure IV.7. Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la Direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire InP	54
Figure IV.8. Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la Direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire InN	55
Figure IV.9. Densité charges électroniques de la première bande de Conduction selon la direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire InSb	56
Figure IV.10. Densité charges électroniques de la première bande de Conduction selon la direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire InAs	57
Figure IV.11. Densité charges électroniques de la première bande de Conduction selon la direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire InP	57
Figure IV.12. Densité charges électroniques de la première bande de Conduction selon la direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire InN	58

Introduction générale

Introduction générale

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (semiconducteurs, alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, ...etc.) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes : conducteurs et diélectriques (isolants). Cependant vers 1830 on a découvert des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants or leurs propriétés électroniques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression ...), de la présence des impuretés, de la lumière,...etc. En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux on les appelés semiconducteurs [2].

La compréhension des propriétés électroniques, optique et diélectrique des métaux, des alliages et semiconducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes [1].

Les matériaux semiconducteurs binaires de la famille d'Indium du groupe III-V InN, InAs, et leurs alliages présentent un très grand intérêt compte tenu de leurs applications en électronique et en optoélectronique [3].

Dans les années 1960, une nouvelle famille est apparue, celle des matériaux III-V come les alliages binaires comme l'InSb, ternaires comme l'InGaP, quaternaires comme l'AlGaAsP. Les composants fabriqués à partir de ces semiconducteurs, surtout les composées binaires come InSb, InAs, InP, InN, qui ont des propriétés physiques remarquables, jouent un rôle majeur dans les applications dans le domaine de l'optoélectronique et microélectronique [4].

En générale, les composés semiconducteurs binaires sont considérés comme une classe importante des matériaux et cela grâce à l'ajustement de leur paramètre du réseau, le gap énergétique, les constantes optiques et diélectriques qui sont des paramètres importants et jouent un rôle important dans les composants optoélectroniques [4].

Le but de ce travail, est d'avoir une connaissance détaillée des travaux faits dans le domaine qui peut aider les chercheurs à tracer leurs chemins de travail pour l'amélioration des composants optoélectronique.

Dans le premier chapitre nous présenterons une généralité sur les semiconducteurs et leurs propriétés électroniques, optiques et diélectriques.

Les différentes approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger, ainsi que les différentes méthodes de calculs des structures de bandes seront décrites dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre, présente en détail la méthode adoptée pour le calcul de la structure de bandes électroniques des semiconducteurs binaires, et qui est la méthode du pseudopotentiel empirique locale.

Nos résultats de calculs des grandeurs physiques, pour les composés binaires InX (X=Sb, As, P et N), par la méthode du pseudopotentiel empirique locale, et à savoir : les gaps d'énergies $E(\Gamma-\Gamma)$, $E(\Gamma-X)$, $E(\Gamma-L)$, la structure de bande électronique, la masse effective des électrons et des trous, l'indice de réfraction (n), la constante diélectriques de haute fréquence ϵ_∞ et statique ϵ_0 , seront présentés au chapitre IV.

Références bibliographiques

- [1] H. Baaziz, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs penternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{Sb}_z\text{As}_{1-y-z}$, Univ Batna, Algérie, 2006.
- [2] N. Baghdadli, Thèse de Doctorat, Evolution du paramètre exciton de Bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V, Algérie, Univ Tlemcen, 2013.
- [3] N. Bouteldja, Thèse Master, étude ab-initio des propriétés électroniques de GaN/InN/AlN: effets de polarisation, Univ D'Oran, 2014.
- [4] O. Bahi, Thèse de Magister, Les semi-conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique, Univ Ouargla, Algérie, 2014.

Chapitre I
Généralités sur les
semiconducteurs

I.1. Introduction

Dans la plus part des matériaux, on trouve que les semiconducteurs constituent une classe bien définie, avec des propriétés physiques particulières qui sont très essentielles pour la connaissance fondamentale et à celui des applications. Ces deux facteurs indissociables font l'importance de ces matériaux, malgré le nombre limité d'éléments et de composés semiconducteurs.

I.2. Notions générales sur les semiconducteurs

Un semiconducteur est un matériau qui se situe entre les métaux (conducteurs) et les isolants (non conducteurs). La résistivité ρ des semiconducteurs varie de 10^{-3} à $10^{+4} \Omega.cm$. Les électrons libres et les trous mobiles sont les porteurs de charges responsables de la conductivité électrique. Un semiconducteur peut être soit intrinsèque (pur) ou extrinsèque (dopé) par des impuretés.

I.2.1. Types des semiconducteurs

I.2.1.a. Semiconducteur intrinsèque

Un Semiconducteur est dit intrinsèque lorsque le cristal n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer la concentration en porteur libre [1]. Il se comporte comme un isolant à très basse température et sa conductivité augmente avec la température [2], pour $T \neq 0$ l'électron passe de la bande de valence vers la bande de conduction, ce départ donne naissance à un trou dans la bande de valence. Donc les électrons de la bande de conduction ne peuvent résulter que de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence [3]. La quantité d'électrons est ainsi rigoureusement égale à la quantité de trous [4].

I.2.1.b. Semiconducteur extrinsèque

Un semiconducteur extrinsèque est un semiconducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage [5]. Ces semiconducteurs sont d'un grand intérêt technique, car leur conductivité électrique peut être fortement modifiée par l'adjonction dans leurs structures cristallines d'impuretés spécifiques. L'adjonction délibérée d'impuretés à l'intérieur d'un semiconducteur intrinsèque est appelée dopage [6,7].

I.2.1.b.1. Semiconducteur extrinsèque de type N

Les dopants de type N sont également connus comme donneurs, car ils sont des éléments ou des composés avec cinq électrons de valence ou plus qui donneront un électron après que les quatre autres forment des liaisons covalentes avec les matériaux intrinsèques dans lequel ils ont été placés. Dans les matériaux de type N les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires [5].

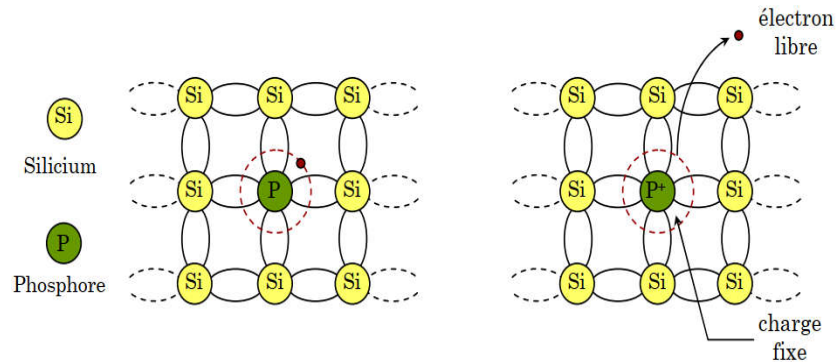


Figure I.1. Les semiconducteurs extrinsèques type N.

I.2.1.b.2. Semiconducteur extrinsèque de type P

Les dopants de type P, ou accepteurs sont des éléments ou des composés ayant trois au moins d'électrons de valence et acceptent des électrons. Les matériaux de type P ont des trous comme porteurs majoritaires et des électrons comme porteurs minoritaires.

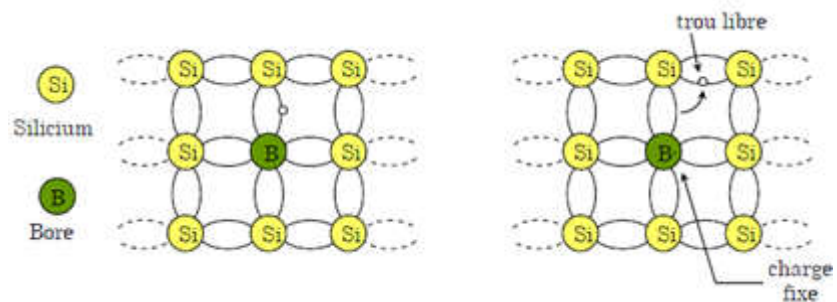


Figure I.2. Les semiconducteurs extrinsèques type P.

La figure ci-dessous présente la structure de bandes des semiconducteurs de type N et type P [5].

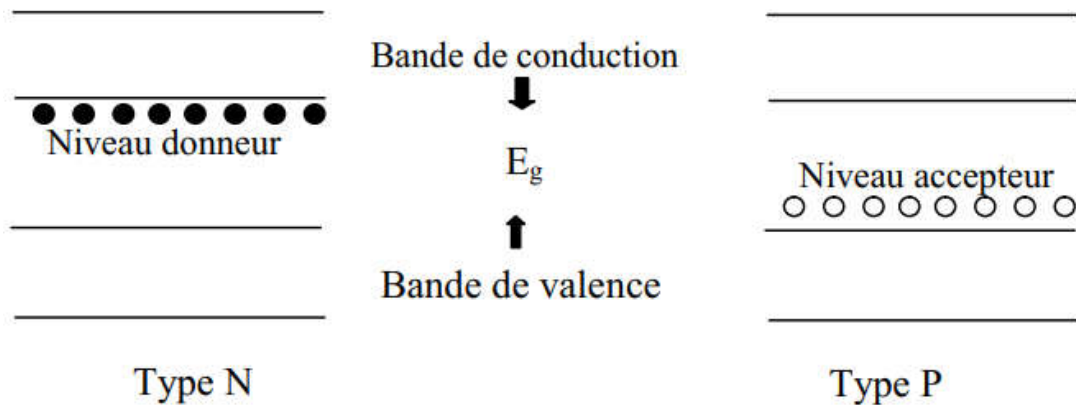


Figure I.3. La structure de bande des semiconducteurs type N et type P.

I.2.2. Classification des semiconducteurs

Les matériaux semiconducteurs les plus connus sont des solides inorganiques cristallins tels que [9].

I.2.2.a. Les semiconducteurs intrinsèques simples

Les semiconducteurs intrinsèques simples constitués d'un seul élément tels que les semiconducteurs de la colonne IV de la classification périodique par exemple : le silicium (Si) et de Germanium (Ge).

I.2.2.b. Les semiconducteurs intrinsèques composés

Ce sont des semiconducteurs constitués d'au moins deux types d'atomes différents.

I.2.2.b.1. Semiconducteurs binaires

- Les semiconducteurs binaires de la classe (II-VI) :

Sulfure de zinc(ZnS), Séléniure de cadmium(CdSe), ... etc

- Les semiconducteurs binaires de la classe (III-V) :

Arséniure de gallium(GaAs), Phosphure d'indium(InP), ... etc

- Les semiconducteurs binaires de la classe (IV-VI) :

Sulfure de plomb(II) (PbS), Sulfure de germanium (GeS), ... etc

I.2.2.b.2. Semiconducteurs ternaires

Il existe aussi d'autres types de semiconducteurs composés de trois atomes différents (ternaires), exemple : Phosphure de gallium-indium (InGaP), Arséniure-nitride de gallium (GaAsN), ... etc.

I.2.2.b.3. Semiconducteurs quaternaires

Ce sont des semiconducteurs composés de quatre atomes différents (quaternaires), exemple : Phosphure de gallium-indium-aluminium (AlGaInP), indium (InGaAsP), ... etc.

I.3. Propriétés structurales des semiconducteurs

Les propriétés structurales sont importantes dans l'étude des différentes propriétés physiques (élastiques, électroniques, optiques, ... etc) d'un matériau du point de vue microscopique [10].

I.3.1. Structures cristallines des semiconducteurs III-V

Les semiconducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines, le schéma ci-dessous présente les structures cristallines les plus utilisées [11].

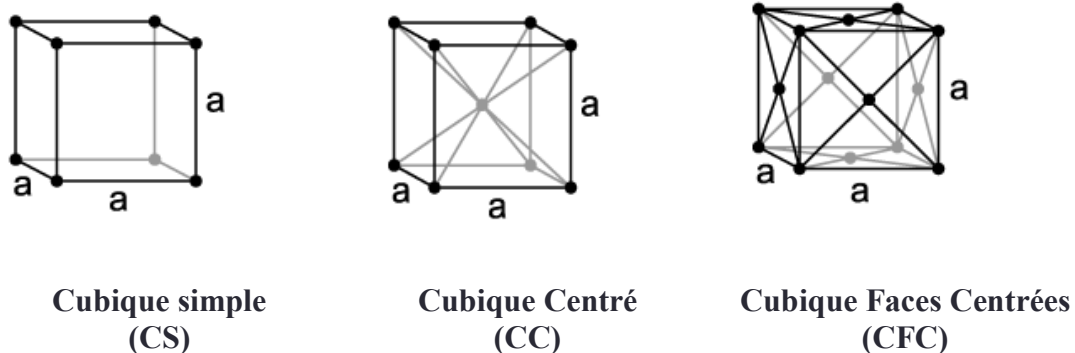


Figure I.4. Structures cristallines des semiconducteurs III-V.

Il existe d'autres structures cristallines telles que : Triclinique, Monoclinique, Monoclinique centré, Orthorhombique, Orthorhombique base centrée, Orthorhombique centré, Orthorhombique faces centrées, Hexagonal Rhomboédrique, Tétraédrique, Tétraédrique centré [12].

I.3.2. Structure Zinc-blende

La plupart des matériaux semiconducteurs binaires III-V et quelques matériaux II-VI ont une structure Zinc-blende (ZB) (Figure I-5). Cette structure est constituée de deux sous-réseaux cubiques faces centrées (CFC) l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale [11,13].

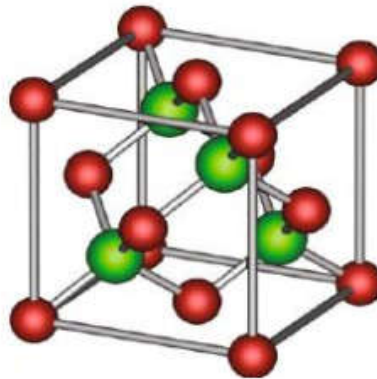


Figure I.5. Structure Zinc-blende (ZB).

I.3.3. Paramètre de maille

Le paramètre de maille est appelé aussi paramètre cristallin utilisé pour décrire la maille d'un cristal. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique, des éléments la constituant, est grand et inversement [14]. On distingue trois longueurs (a, b, c) qui représentent des distances périodiques suivant les trois directions de l'espace [15]. Ces paramètres sont mesurés en angströms, en nanomètre (nm), en pico mètres, et trois angles (α, β, γ) , exprimés en degrés, ces angles déterminent entièrement le parallélépipède qui est la maille, élémentaire ou multiple.

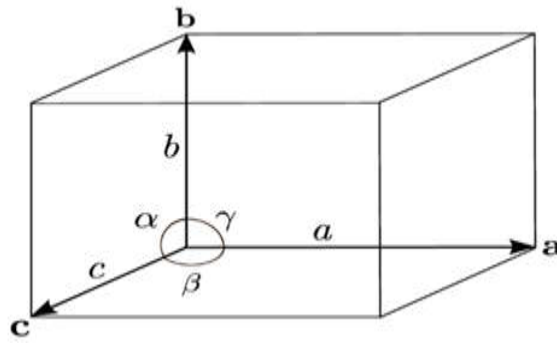


Figure I.6. Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.

I.3.4. La constante de réseau

C'est une grandeur utilisée pour d'écrire la maille d'un cristal [16]. La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard [17], la détermination de la constante du réseau est la première étape à faire pour déterminer la structure d'un cristal [16]. On voit clairement que, la connaissance de cette constante du réseau permet de calculer la densité des atomes et donc également la densité électronique. Néanmoins ces paramètres de réseau ne sont pas constants, ils peuvent varier en fonction de la température et de la pression [16].

I.3.5. Réseau réciproque

Le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est défini comme étant l'ensemble des vecteurs \vec{G} tels que $e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$ pour tout vecteur \vec{R} du réseau de Bravais. Le réseau réciproque du réseau de Bravais correspondant à la structure de Zinc-blende est un réseau cubique centré [13]. Le réseau réciproque prend toute son utilité dans l'étude des phénomènes de propagation électromagnétique dans le réseau cristallin [15]. Il est commode pour représenter les familles de plans réticulaires, simplifie certains calculs géométriques, indispensable pour interpréter les phénomènes de diffraction. La détermination du réseau réciproque nécessite la connaissance de la maille primitive [10].

I.3.6. Première zone de Brillouin

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque ou la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais [19].

Cette zone représente la maille la plus compacte, où les états propres sont caractérisés par un vecteur d'onde \vec{k} dans la maille primitive de l'espace réciproque périodique [10].

De plus, la première zone de Brillouin possède la forme d'un octaèdre tronqué, 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 (Figure I-7) [5]. Cette zone se détermine dans le réseau réciproque. En effet, la zone de Brillouin va correspondre au domaine d'influence d'un atome sur les autres atomes voisins. Il faudra raisonner sur les énergies, et donc en fonction des fonctions d'onde [15].

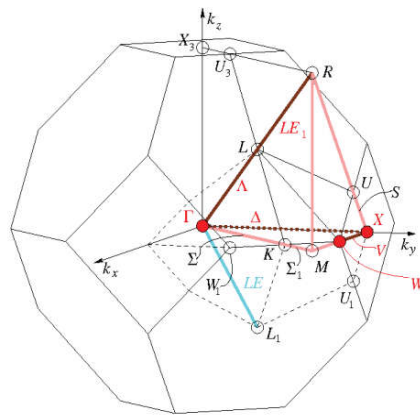


Figure I.7. La première zone de Brillouin de la structure Zinc-blende.

I.3.6.a. Les points de haute symétrie

Les points de haute symétrie sont les suivants [5] :

Γ : Le point G a les coordonnées $k_x = k_y = k_z = 0$. Ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées $k_{\Gamma}(0,0,0)$.

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes k_x, k_y .

k_z : avec l'une des faces carrées, nous avons donc :

$$k_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0, 0) \quad k_y = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1, 0) \quad k_z = \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 1) \quad \text{I-1}$$

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

$$k_l = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1) \quad \text{I-2}$$

W : Ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées dont les coordonnées sont :

$$k_w = \frac{2\pi}{a}(0, \frac{1}{2}, 0) \quad \text{I-3}$$

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

$$k_z = \frac{2\pi}{a}(1, \frac{1}{2}, 1) \quad \text{I-4}$$

I.3.6.b. Les lignes de haute symétrie

Δ : Cette ligne représente la direction **1.0.0**, elle relie le centre Γ au point X .

Σ : C'est un point appartenant au plan de symétrie $kx = ky$ ou $ky = kz$ ou $kx = kz$.

A : Cette ligne est la direction **1.0.0**. Elle relie le centre de la zone (Γ) ou centre d'une face hexagonale qui est le point **L** de l'octaèdre.

I.4. Propriétés électroniques III-V

Les matériaux semiconducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple **In** s'hybrident avec les orbitales des atomes Sb), forment des liaisons covalentes tétraédriques de type sp^3 : 4 orbitales liantes et 4 orbitales anti liantes. Cette bande est pleinement occupée par des électrons à T=0 K, pour un semiconducteur parfait [13].

I.4.1. Structure de bande

Le cristal n'est rien d'autre qu'une gigantesque molécule. Considérons d'abord deux atomes [17], les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace

Réciproque dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction [13].

Dans le cas de plusieurs atomes, cas des cristaux ou des particules à caractère massif, la dégénérescence des niveaux d'énergie forme des bandes d'énergie. Dans les semiconducteurs, ces bandes d'énergie sont appelées bandes de valence (BV) et bande de conduction (BC), elles sont séparées par une bande interdite (BI) de largeur E_g [9].

La bande de valence : C'est La dernière bande complètement remplie cette bande est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons), cette bande contient les états électroniques des couches périphériques des atomes du cristal (c-à-d, les électrons de valence) [9,16].

La bande de conduction : La première bande énergétique permise, elle peut être vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semiconducteur), ou partiellement remplie d'électrons (comme dans le cas des métaux). Les électrons sont quasi-libres, ils ont rompus leur lien avec leur atome d'origine, ils permettent la conduction d'un courant [9].

A température zéro absolue (0K), la bande supérieure (bande de conduction) est vide et la bande inférieure (bande de valence) est complètement pleine [20].

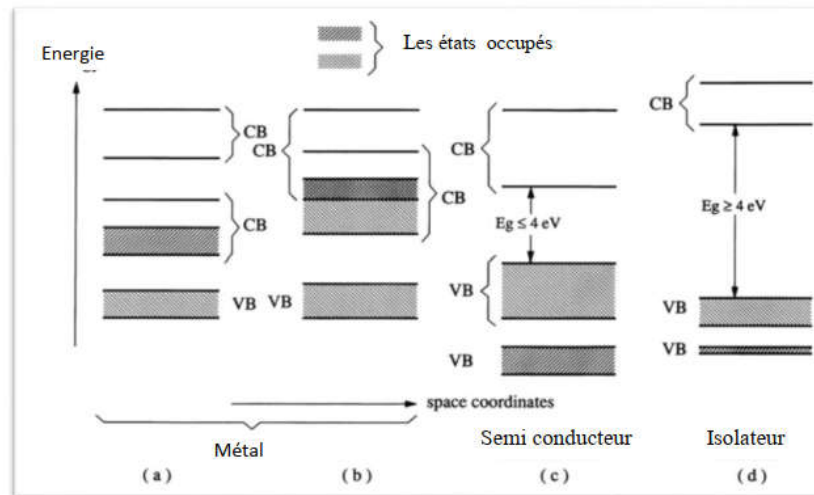


Figure I.8. Structure de bandes d'un métal, un semiconducteur et un isolant.

I.4.2. Gap énergétique

Par définition le gap est la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence [5]. Cette notion de gap est liée à la représentation de la dispersion énergétique $E=f(k)$ d'un semiconducteur, donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde \vec{k} [16].

Dans les semiconducteurs à gap direct le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au même point (même vecteur d'onde k) dans la zone de Brillouin (ZB) [21]. Pour les semiconducteurs à gap indirect le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point Γ [13]. Le gap est indirect lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont localisés en deux points de symétries différents de la première zone de Brillouin [10].

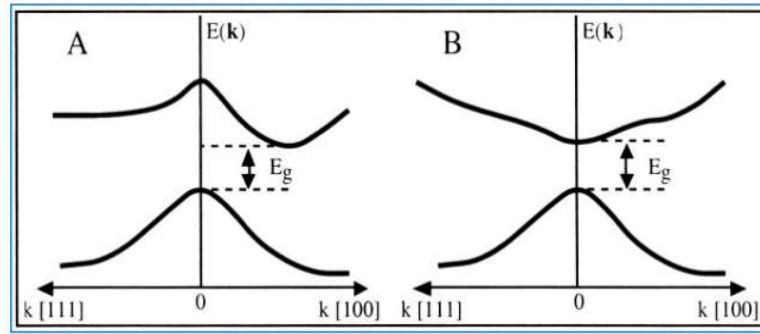


Figure I.9. Structure de bande d'énergie du : A. Gap indirect et B. Gap direct.

I.4.3. Masse effective

La masse effective électronique est un paramètre important à connaître, pour étudier les différentes propriétés physiques, surtout dans les phénomènes de transport dans les solides [22]. Le calcul des masses effectives des électrons et des trous lourds est fortement lié à la mobilité des porteurs de charges qui sont des paramètres importants des matériaux décrivant les propriétés du transport des semiconducteurs [23,24]. Il est connu que pour les semiconducteurs du type III-V, au voisinage du minimum de la bande de conduction au point Γ ($k=0$), la bande de conduction est parabolique et isotropique. La masse effective devient une quantité scalaire et indépendante de la direction [22], et peut être obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad \text{I-5}$$

I.4.4. Densité de charge

La densité de charge est le terme utilisé pour mesurer la quantité de charge électrique par unité d'espace. Elle nous permet de connaître le type de liaisons établies entre les composants du matériau, d'où les propriétés optiques et électroniques. Contrairement aux propriétés électroniques un grand intérêt est apporté récemment sur les propriétés structurales, et en particulier sur les propriétés de liaison des semiconducteurs et des isolants [17,25].

A l'aide de la densité de charge, on peut connaître le type de liaisons qui s'établissent entre les constituants du matériau, l'origine des propriétés optiques électroniques et structurales, donnant ainsi une vue réelle sur le caractère ionique de la liaison [26].

La fonction d'onde d'un électron dans un cristal n'est pas une entité observable. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné [17,25].

$$|\sum_{n,k} |\psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega \quad \text{I-6}$$

La densité de charge totale est La densité électronique totale, c'est le nombre d'états occupés par les électrons ayant une énergie donnée [27]. Cette densité est donné par :

$$\rho(r) = |e| |\psi_{n,k}(r)|^2 \quad \text{I-7}$$

Où :

$\psi_{n,k}$: est la fonction d'onde de l'électron de valence, n le numéro de la bande, et k le

Vecteur d'onde [25].

I.5. Propriétés optiques des semiconducteurs III-V

Les semiconducteurs III-V sont très importants dans les applications optoélectroniques, il est utile de calculer leurs propriétés optiques. Un semiconducteur à bande interdite indirecte est un très mauvais émetteur de lumière. En revanche, un matériau à bande directe comme le InSb, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point $k = 0$, c'est un très bon émetteur de lumière c'est pourquoi c'est un bon matériau pour l'optoélectronique [13]. Chacun sait que les semiconducteurs sont transparents pour les photons d'énergie inférieure au gap. Les semiconducteurs sont donc d'abord des isolants, avec un gap entre les derniers états peuplés et les premiers états vides (si l'on néglige les états d'impuretés). Mais, de même que pour leurs propriétés électriques, les Propriétés optiques des semiconducteurs usuels, reposent sur l'existence d'états électroniques bien délocalisés [28].

I.5.a. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction n est un paramètre physique très important lié aux interactions atomiques microscopiques [13]. Plusieurs approches ont été envisagées pour corréler le gap énergétique des semiconducteurs à leur indice de réfraction [25]. L'estimation de ce paramètre est importante pour les guides d'ondes optiques dans les structures optoélectroniques comme les diodes laser à hétérojonctions, les amplificateurs optiques, les fibres optiques [29].

L'indice (n) est calculé en utilisant différents modèles suivants :

- Modèle de Ravindra et Srivastava [30]

$$n^4 E_g = 108 \quad \text{I-8}$$

- Modèle de Gupta et Ravindra [31]

$$n = 4.084 - 0.62 E_g \quad \text{I-9}$$

- Modèle de Hervé et Vandamme [23]

$$n = \left[1 + \left(\frac{13.6}{E_g + 3.4} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{I-10}$$

- Modèle de Reddy et Anjaneyulu [33]

$$E_g e^n = 36.3 \quad \text{I-11}$$

- Modèle de Ravindra [33]

$$n = 4.16 - 0.85 E_g \quad \text{I-12}$$

- Modèle de Reddy et Ahammed [34]

$$n^4 (E_g - 0.365) = 154 \quad \text{I-13}$$

I.6. Propriétés diélectriques des semiconducteurs III-V

I.6.a. Constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞

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 [16].

Les constantes diélectriques montrent la relation qui relie la polarisation diélectrique et le champ macroscopique induit dans le matériau [27]. Basé sur les valeurs calculées de l'indice n obtenu à partir de la relation de Moss, la constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞ , a été estimée pour différentes compositions x en utilisant l'expression suivante [2] :

$$\epsilon_\infty = n^2 \quad \text{I-14}$$

Elle a été définie pour tenir compte de la contribution du cortège électronique des ions.

I.6.b. Constante diélectrique statique ϵ_0

Nous avons également calculé la constante diélectrique statique ϵ_0 selon les expressions suivantes :

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_\infty - 1} = 1 + \frac{\alpha_p^2 (1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad \text{IV.15}$$

Où : α_p : Polarité définie par Vogl [14] :

$$\alpha_p = -\frac{V_A(z)}{V_S(z)} \quad \text{IV.16}$$

$$\alpha_c = \sqrt{1 - \alpha_p^2} \quad \text{IV.17}$$

La constante diélectrique statique ϵ_0 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 [16].

Autrement dit, les excitations propres d'un matériau sont décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega, \vec{k})$ cette fonction dépend essentiellement de la fréquence et du vecteur d'onde \vec{k} .

I.7. Applications optoélectronique

Les composés binaires InSb, InAs, InP et InN présentent des perspectives très prometteuses, en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables, tel que leur faible bande interdite directe on a : 0.18 eV, 0.36 eV, 1.34 eV et 0.78 eV respectivement. Ces valeurs correspondent aux longueurs d'ondes suivantes : 6.83 μm , 3.42 μm , 1.56 μm et 0.92 μm respectivement. On remarque que ce sont de très bon émetteur dans la gamme Infrarouge du spectre électromagnétique.

Ces propriétés les rendent privilégiés pour la fabrication des dispositifs optoélectronique fonctionnant dans en infrarouge. En médecine, on a les soins du corps, qui utilise des applications de chauffage par émission d'infrarouge, des lampes à émission infrarouge sont utilisées dans la vie quotidienne, des LED nocturnes, des détecteurs de guidage de missiles infrarouges, des détecteurs d'intrusion pour le militaire et bien d'autres applications.

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présentés quelques généralités et quelques notions de bases sur les semiconducteurs, en passant par la définition des différents types de semiconducteurs ainsi que leurs propriétés électroniques, optiques et diélectriques qui vont servir de support théorique à notre étude.

Références bibliographiques

- [1] Kittel Ch., Introduction to Solid State Physics, 7th edn. Wiley, New York, 1995.
- [2] W. Kara Mohamed, Thèse de Doctorat, Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, Univ Biskra, Algérie, 2012.
- [3] H. Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composant électroniques, édition Dunod, Paris, 2009.
- [4] O. Bonnaud, Physique des Solides, des Semiconducteurs et Dispositifs, Ed Université de Rennes, France, 2003.
- [5] S. Khoualdia, Thèse de Magister, Etude des Propriétés Structurales et Electroniques des Semi-conducteurs Binaires CaX ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), Univ Larbi Tébessi, 2016.
- [6] K. Iga, S. Kinoshita, Process Technology for Semiconductor Lasers, Springer, Berlin, 1996.
- [7] M. Quillec, Materials for Optoelectronics, Kluwer Academic Pub, Boston, 1996.
- [8] A. Boumaza, Thèse de Doctorat, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI Univ Annaba, Algérie, 2014.
- [9] O. Bahi, Thèse de Magister, Les semi-conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique, Univ Ouargla, Algérie, 2014.
- [10] Ascroft N.W. ETM ermin N.D, Solid State Physics (Holt-Saunders Int.Ed, Philadelphieà), 1976.
- [11] N. Bedda, Thèse de Magister, Etude des propriétés physique des semi-conducteurs Si, GaAs et GaAlAs . Simulation des cellules solaires à base de Si et GaAs, Univ El-hadjLakhder-Batna, 2011.
- [12] YuP. ETC ardonna M, Fundamental of Semiconductors, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.
- [13] N. Baghdadli, Thèse de Magister, étude des propriétés optoélectroniques des semiconducteurs III-V à base de galium, Univ abou-bakrbelkaid – tlemcen, 2009.

- [14] I. belkadi, Thèse de Magister, étude des propriétés électroniques et positroniums de l'alliage ternaire $\text{GaP}_{1-x}\text{Nx}$, Univ Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA, 2017.
- [15] N. Bouteldja, Thèse de Magister, Etude ab-initio des propriétés électroniques de GaN/InN/AlN : effets de polarisation, Univ d'Oran, 2014.
- [16] N. Baghdadli, Thèse de Doctorat, Evolution du paramètre exciton de Bohr en fonction des propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs III-V, Algérie, Univ Tlemcen, 2013.
- [17] A. Bechiri, Thèse de Doctorat, effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V, Univ Constantine, 2006.
- [18] H. Baaziz, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs pentenaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{Sb}_z\text{As}_{1-y-z}$, Univ Batna, 2006.
- [19] A. Souici, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés optique et structurales de nanoparticules de ZnS et PbS induites par radiolyse, Univ Mentouri-Constantine, 2009.
- [21] M. Bouanani, Thèse de Magister, Prédiction des propriétés structurales et électroniques de phosphure d'indium dopé en manganèse, Univ Moulay Tahar de Saida, 2017.
- [22] F. Benmakhlouf, Thèse de Doctorat, Investigation théorique des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs II-VI à pression normale et sous pression, Univ Constantine, 2006.
- [23] P. Hervé, L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35.1994. 609.
- [24] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, vol.2 World Scientific, 1999.
- [25] R. Mouici, Thèse de Magister, Etude des propriétés électroniques, optiques et élastiques de l'alliage semi-conducteur ZnOxS_{1-x} , Univ de Tébessa, 2012.
- [26] L. Hannachi, Thèse de Doctorat, Propriétés électroniques et élastiques des chalcogenites, Univ Setif, Algérie, 2010.
- [27] S. Bouras, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_6 , (A=K, Rb, Cs), NaXIrH_6 (X= Ca, Sr, Ba) et $\text{BexMg}_{1-x}\text{SyTezSe}_{1-y-z}$ par ab initio, Univ de ferhatabbas-setif 1, 2015.

- [28] Klingshirn C F. Semiconductor Optics (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg),1997.
- [29] F. Mezrag, Thèse de Magister, Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semi-conducteur $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, Univ M'sila, Algérie, 2003.
- [30] N. M. Ravindra, V. K. Srivastava, Infrared Phys. 19, 1979, 603.
- [31] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. B 100, 1980, 715.
- [32] R. R. Reddy, S. Anjaneyulu, Phys. Stat. Sol. B 174, 1992, k91.
- [33] N. M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, Infrared Phys. Technol. 50 (2007) 21.
- [34] R. R. Reddy, Y. N. Ahammed, Infrared Phys. Technol. 36 (1995) 825.

Chapitre II

Calcul théorique des structures de bandes

II.1. Introduction

La théorie quantique des solides a utilisé pour l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques.

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [1].

II.2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

La compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [1]. L'équation de Schrödinger permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes en état stationnaire de toutes les particules en interactions qui forment le cristal [2].

Un cristal est constitué d'électrons et de noyaux en interaction simultanée [3]. En principe, il peut être déterminé à partir des lois de la mécanique quantique à l'aide de la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme [4] :

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

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal. Ainsi, ψ peut être donnée par :

$$\psi = \psi(r_n, R_n) = \psi(r_1, r_2, \dots, r_k; R_1, R_2, \dots, R_k) \quad (\text{II.2})$$

Avec r_n, R_n représentant, respectivement, les coordonnées spatiales des électrons et des noyaux [5]. L'hamiltonien H d'un cristal qui résulte de la présence des

Forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons)) est donné par la relation suivante [4] :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{ne} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} \quad (\text{II.3})$$

Soit

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.4})$$

i et j indiquent les électrons, A et B indiquent les noyaux, M_A et Z_A sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré, R_{Ai} , r_{ij} et R_{AB} sont respectivement les distances noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau. Ces formules utilisées sont exprimées en unités atomiques (u.a.). ($\hbar^2 = e^2 = m = 4\pi\epsilon_0 = 1$).

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

L'énergie cinétique des électrons :

$$\mathbf{T}_e = \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II.5})$$

L'énergie cinétique des noyaux :

$$\mathbf{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (\text{II.6})$$

L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons :

$$\mathbf{V}_{ne} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (\text{II.7})$$

L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons :

$$\mathbf{V}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.8})$$

L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{nn} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{II.9})$$

Les valeurs propres de l'équation (II.1) ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïde [1]. La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. Dans ce cas il faut envisager différents niveaux d'approximations pour contourner ce problème [4].

L'objectif ultime de la plupart des approches de la chimie quantique est de simplifier et approximer la résolution analytique de l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps. Pratiquement, pour les systèmes multi-corps ($N+P$), cette tâche se fera en trois niveaux principaux [6].

1. En première étape, la première approximation adoptée de façon générale afin d'approcher la résolution du problème multi-corps est celle de Born Oppenheimer. Cette dernière constitue le point de départ de toutes les approches de la chimie quantique, elle permet de ramener le problème multi-corps de " $N+P$ " à un problème de " N électrons".

2. Le deuxième niveau d'approximation consiste à employer des approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique résultante de l'approximation de Born-Oppenheimer, on parle souvent de l'approximation de Hartree-Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

3. En troisième niveau d'approximation, on fait appel à un deuxième type d'approximation pour résoudre les équations résultantes du deuxième niveau.

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation [1]. L'approximation de Born-Oppenheimer est dite aussi l'approximation adiabatique [7], est la première à être utilisée pour la résolution de

l'équation de Schrödinger [8], dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) [1] considère que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons [9]. Les électrons étant plus rapides que les noyaux en se basant sur la différence de masse entre les noyaux atomiques et les électrons soit : $M_{\text{noyaux}} \gg M_{\text{électrons}}$ ($M_p = 1836m_e$) [7].

Les noyaux apparaissent comme immobiles [9].

Les noyaux étant supposés fixes à leur position d'équilibre ($R=R_0$), cela simplifie notablement l'équation de Schrödinger du fait que l'énergie d'interaction des noyaux devient constante qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de cette hypothèse, l'hamiltonien total s'écrit [10] :

$$H_e = T_e + V_e + V_{en} \quad (\text{II.10})$$

T_e : étant l'opérateur de l'énergie cinétique ($p^2/2m$).

V_e : L'interaction entre les électrons.

V_{en} : L'interaction entre électron-noyau.

En désignant par ψ_e la fonction d'onde des électrons. Cette fonction d'onde doit dépendre des coordonnées des électrons et celles des noyaux immobiles R. L'équation de Schrödinger peut s'écrire donc [10] :

$$H_e \psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e \psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.11})$$

En portant l'équation (II-2) dans (II-3) et en remplaçant chaque opérateur par son expression, on obtient :

$$\left[\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{ze}{4\pi\epsilon_0} \sum_R \frac{1}{|r_i - R_0|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.12})$$

Le terme représentant l'énergie potentielle négative n'est autre que le potentiel électrostatique attractif de l'ion fixe au point R_0 du réseau de Bravais. Le deuxième terme de l'équation (II-12) représente les interactions entre les électrons. E_e étant l'énergie des électrons. Pour une approximation plus adéquate, il est préférable de tenir compte du mouvement des noyaux.

Soit H_n l'hamiltonien nucléaire défini par [10] :

$$H_n = T_n + U_n + E_\epsilon(R) \quad (\text{II.13})$$

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 [2].

$$\psi_\epsilon(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{R}) \psi_\epsilon(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.14})$$

Où :

$\psi_\epsilon(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ Et $\psi_n(\mathbf{R})$ dans l'équation précédente représentent la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde nucléaire respectivement.

Ces deux fonctions d'ondes sont déterminées à partir des équations suivantes :

$$H_\epsilon \psi_\epsilon = E_\epsilon \psi_\epsilon \quad (\text{II.15})$$

$$H_n \psi_n = E_n \psi_n \quad (\text{II.16})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer impose que la fonction d'onde des électrons soit déterminée par la position instantanée des noyaux (terme V_ϵ dans l'expression H_ϵ), tandis que la fonction d'onde des noyaux soit déterminée par le champ moyen des électrons (terme E_ϵ dans l'expression H_n) [10].

II.2.2. Approximation de Hartree

Cette approximation est due à DOUGLAS HARTREE en 1928 [11], les électrons sont considérés indépendants, chacun se déplace dans le champ moyen des autres électrons et noyaux. L'approximation de Hartree consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée [4, 6] :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.17})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes [6] :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le Principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte [6].

L'équation de Schrödinger relative à une particule, appelée équation de Hartree [12], s'écrit sous la forme :

$$\bar{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.18})$$

Où :

$$\bar{H}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

$V_{ext}(\vec{r})$ Représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système.

$V_i(\vec{r})$ Est le potentiel de Hartree pour le $i^{ième}$ électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons [13].

Ce potentiel est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons $\tilde{\rho}_i$ associée à chaque électron. Cette densité n'est autre que la probabilité de présence de l'électron.

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\tilde{\rho}_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II.20})$$

La densité d'électrons $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ dans l'équation(II.10) est donnée par :

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \sum_{i=j}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.21})$$

Somme étendue aux N_e états monoélectroniques occupés.

En substituant les équations (II.19), (II.20) et (II.21) dans (II.18), s'obtient l'équation de Hartree pour un système mono électronique:

$$\left(-\frac{1}{2m} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) + \sum_{i=j}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par la relation (II.20), qui en détermine les fonctions d'onde mono électroniques $\psi_i(\vec{r})$ est exprimé en terme de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation de (II.21). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ auto cohérent. Pour trouver une solution auto cohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono électroniques Occupés N_e mis en jeu est très grand, la densité mono électronique $\tilde{\rho}_i(\vec{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\tilde{\rho}(\vec{r})$ [6] :

$$\tilde{\rho}_i(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{j=0}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.23})$$

II.2.3. Approximation de Hartree-Fock

C'est une méthode pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation adiabatique. Elle est proposée par Hartree et Fock en 1927 [11]. Cette approximation ramène le problème à N corps au problème à un électron, dont chaque électron se déplace indépendamment dans un potentiel moyen créé par les noyaux et l'ensemble d'autres électrons [7].

Hartree et Fock ont généralisé ce concept tout en respectant le principe de Pauli en écrivant la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [8].

L'Hamiltonien total H du système définit comme la somme d'Hamiltoniens des électrons H_i constituants ce système, où chaque Hamiltonien H_i peut décrire tous le système :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.24})$$

Avec :

$$H_i = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II.25})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E(k) \psi(r) \quad (\text{II.26})$$

Avec $\psi(\mathbf{r})$ et $E(\mathbf{k})$ sont respectivement la fonction d'onde propre et l'énergie propre du système. $V(\mathbf{r})$ est le potentiel cristallin, terme possédant la périodicité du réseau [8]. La détermination de ce potentiel, c'est l'un des problèmes du calcul de la structure de bandes électroniques.

Le caractère non local du potentiel d'échange est le majeur problème dans les approximations de Hartree Fock, en plus elles ne tiennent pas compte des interactions entre électrons de spins anti parallèles [8].

II.2.4. Approximation de Hartree-Fock-Slater

Dans les approximations, Slater a suggéré qu'en présence d'un potentiel périodique de réseau, on pouvait simplifier les équations de Hartree Fock en remplaçant le terme d'échange par une énergie locale en ajoutant un terme supplémentaire exprimant l'effet de l'échange. Tenant compte du caractère non local du potentiel d'échange présent dans l'approximation de Hartree-Fock, en 1951, Slater propose un potentiel d'échange local de la forme [12] :

$$V(r) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(r)}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.27})$$

Avec :

α : Paramètre sans dimension.

Toutefois ces approximations conduisent à des résultats pas toujours satisfaisants. Pour résoudre le système d'équations obtenues par les approximations, plusieurs méthodes de résolution peuvent être appliquées pour obtenir les états électroniques du cristal.

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

L'étude des structures de bandes permet d'interpréter plusieurs phénomènes physiques, qui se déroulent dans les corps solides [10]. Il existe plusieurs méthodes théoriques pour calculer la structure de bandes électroniques, elles se basent toutes sur l'approximation de Hartree Fock [2]. Nous allons décrire dans ce chapitre, les différentes Méthodes du calcul de la structure de bandes électroniques [7].

II.3.1. Méthodes de calcul des électrons libres

Cette méthode explique tout simplement les propriétés des métaux où les électrons de valence sont aussi de conduction et de ce fait possèdent des fonctions d'ondes très étendues, et tous les niveaux d'énergie leurs sont permis [8].

Dans cette approximation, on néglige les interactions entre les électrons de conduction et les cations : tous les calculs sont faits avec l'hypothèse où les électrons de conduction sont libres de se déplacer n'importe où dans le cristal. L'énergie totale ne comprend que l'énergie cinétique, l'énergie potentielle est négligée. L'étude du modèle de Sommerfeld permet d'écrire l'équation de Schrödinger d'une particule sous la forme [10] :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E\psi \quad (\text{II.28})$$

Les fonctions d'onde satisfaisant à l'équation de Schrödinger pour une particule libre et à la condition de périodicité ont la forme d'une onde progressive [10].

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{II.29})$$

Elles représentent des ondes non stationnaires de quantité de mouvement :

$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Dans le modèle des électrons libres les valeurs permises pour l'énergie sont distribuées de façon continue :

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (\text{II.30})$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}_x^2 + \mathbf{k}_y^2 + \mathbf{k}_z^2) \quad (\text{II.31})$$

Ce modèle très simple des électrons libres est tout à fait capable d'expliquer, notamment pour les métaux normaux, un certain nombre de faits expérimentaux. Comme applications, on peut citer :

- La chaleur spécifique électronique.
- Le paramagnétisme de Pauli.

- Les conductivités électriques (loi d'Ohm) et thermiques des métaux ainsi que le pouvoir thermoélectrique des métaux, l'émission thermoïonique, l'émission de champ [8,10]. Le Modèle des électrons libres est cependant incapable d'expliquer pourquoi certains solides sont des semiconducteurs ou des isolants.

Donc présente certaines limitations concernant la distinction entre isolants et semiconducteurs [10]. C'est l'un de ses plus grands défauts.

II.3.2. Méthodes de calcul des électrons presque libres

Dans l'approximation des électrons presque libres, on suppose que l'interaction avec le champ périodique du réseau est beaucoup plus faible que [13]. Dans cette l'approximation les électrons de valence qui forment un gaz des électrons vont plonger dans un potentiel périodique très faible presque libres [7,13], et l'influence de ce potentiel considère comme une perturbation périodique, on suppose que l'interaction avec le champ périodique du réseau est beaucoup plus faible que [13]. Ainsi on peut écrire l'Hamiltonien comme suit [8] :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.32})$$

Avec : $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ exprimant la perturbation [8].

L'énergie propre et la fonction propre pour une particule libre sont données par :

$$E^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (\text{II.33})$$

$$\psi^0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathbf{exp}(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (\text{II.34})$$

Où V est le volume du cristal

Et $\psi^0(\mathbf{r})$ est normée à l'unité.

L'équation de Schrödinger pour un tel système devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^{(0)}(\mathbf{r}) = E^{(0)} \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.35})$$

Le calcul de $E(\mathbf{k})$ et de $\psi(\mathbf{r})$ nécessite une connaissance des éléments de la matrice de perturbation du potentiel périodique $V(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r})$ que l'on imagine être écrite en série de Fourier :

$$V(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (\text{II.36})$$

La théorie des perturbations permet d'évaluer l'énergie et la fonction d'onde du système :

$$E(\mathbf{k}) = E^{(0)}(\mathbf{k}) + E^{(1)}(\mathbf{k}) + E^{(2)}(\mathbf{k}) \quad (\text{II.37})$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \psi^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi^{(2)}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.38})$$

Avec:

- En première approximation :

$$E^{(1)}(\mathbf{k}) = \langle \psi_{\mathbf{k}}^{(0)} | W | \psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \quad (\text{II.39})$$

- En deuxième approximation :

$$E^{(2)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} \frac{|\langle \psi_{\mathbf{k}}^{(0)} | W | \psi_{\mathbf{k}'}^{(0)} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}}^{(0)} - E_{\mathbf{k}'}^{(0)}} \quad (\text{II.40})$$

Les méthodes (A.F.E.M) et (L.C.A.O) peuvent être utilisées pour renforcer le calcul de la structure de bandes électroniques, sauf qu'elles représentent des cas extrêmes [2].

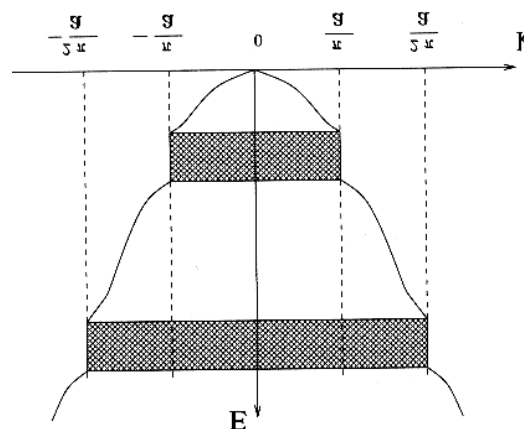


Figure. II.1. La création des gaps énergétiques [10].

Ce modèle s'applique principalement aux métaux qui ont le plus souvent des structures cristallines compactes : cubique centré, cubique à faces centrées et hexagonal compact. Les alcalins, notamment, ont tous la structure cubique centrée [10].

II.3.3. Méthodes de calcul des ondes planes

Cette méthode constitue la base d'un ensemble de méthodes dites des ondes planes telles que la méthode des ondes planes orthogonalisées et celle des ondes planes augmentées [5].

Dans cette méthode on considère que le potentiel V_r du cristal est un potentiel périodique qu'on peut écrire sous la forme d'une série de Fourier.

$$V(r) = \sum_b C_b \exp[i2\pi(b \cdot r)] \quad (\text{II.41})$$

Dans ce cas la fonction d'onde est une fonction périodique qui doit satisfaire la condition de Bloch.

$$\psi(r) = \sum_g \alpha_g \phi(r) = \sum_K \exp(ik \cdot r) \phi(r) \quad (\text{II.42})$$

Avec ϕ est une fonction d'onde périodique qui s'écrit :

$$\phi(r) = \sum_{k'} \exp(ik' \cdot r) \exp[i2\pi(k' \cdot r)] = \sum_{g'} \alpha_{g'} \exp[i2\pi(g' \cdot r)] \quad (\text{II.43})$$

$$\Rightarrow \psi(r) = \sum \alpha_{g'} \exp[i(k + 2\pi g') \cdot r] \quad (\text{II.44})$$

En remplaçant ψ et V_r par leurs expressions dans l'équation de Schrödinger on trouve :

$$\alpha_g \frac{\hbar^2(k + 2\pi g)^2}{2m} + \sum_b C_b \alpha_{g-b} = E_{\alpha_g} \quad (\text{II.45})$$

Ce système d'équation en α_g permet en faisant appel à l'équation de Schrödinger de calculer E_K en supposant que le coefficient C_b sont connus (V_r connu) [5].

II.3.4. Méthode de calcul des ondes planes augmentées

Cette méthode a été imaginée pour pallier au problème des conditions aux limites inhérentes à la méthode cellulaire [13]. Dans cette méthode, les fonctions d'ondes sont sphériques le potentiel est de type atomique et elles sont considérées des ondes planes si le potentiel est constant. De telles fonctions d'ondes sont appelées ondes planes augmentées [8].

Dans cette méthode proposée par J.C Slater, la fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est considérée comme une superposition d'ondes planes dans les régions interatomiques et de fonctions d'ondes atomiques dans la région du cœur ionique [2,5]. Et il considère que l'espace est divisé en deux types de régions, figure (II.1), la région du cœur et la région interstitielle, La région proche du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaires à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme [6] :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{g}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$C_{\mathbf{g}}$: Coefficients de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.47})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

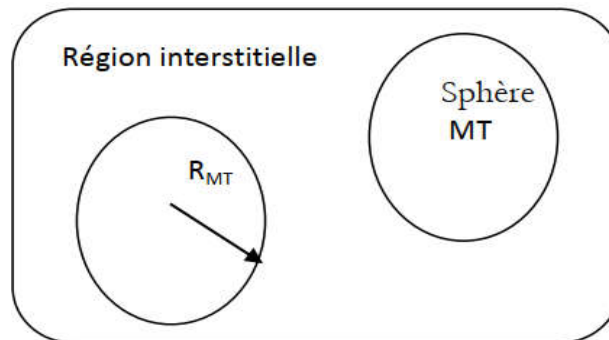


Figure. II.2. Potentiel « Muffin-Tin ».

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.48})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies et respectivement.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_g des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [11], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(r_0)} \sum C_g j_l(|K + g|) \quad (\text{II.49})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère et rl est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW) [6]. Techniquement, cette méthode nécessite un temps de traitement considérable, donc des machines plus performantes [14].

II.3.5. Méthodes de calcul des ondes planes Orthogonalisées (O.P.W)

La méthode O.P.W a été proposée par Hering en (1940) [10], qui note que le fait d'approximer les fonctions d'ondes par des fonctions d'ondes planes n'est pas une bonne solution puisqu'elle ne tient pas compte des oscillations rapides du cœur, d'où le nom d'ondes planes orthogonalisées [15].

$$\Psi_K(r) = \exp(ikr) + \sum_c u_c \phi_K^c(r) \quad (\text{II.50})$$

c : définit le cœur, donc la sommation est sur tous les niveaux du cœur. La constante u_c est calculée par l'orthogonalité de Ψ_K avec chaque niveau du cœur.

La constante μ_c est calculée par la condition d'orthogonalité de $\psi_K(r)$ avec chaque niveau du cœur.

$$\int \phi_k^c \exp(ikr) d^3r = 0 \quad (\text{II.51})$$

$$\mu_c = - \int \phi_k^{c*} \exp(ikr) d^3r \quad (\text{II.52})$$

Les coefficients μ_c sont calculés à partir des conditions de Bloch, et les énergies $E(K)$ sont obtenues en utilisant la méthode variationnelle.

La méthode O.P.W est utilisée pour calculer les bandes de valence et de conduction des semiconducteurs de type IV-IV et III-V. La principale difficulté dans cette méthode réside dans le fait qu'elle nécessite la séparation entre les états de cœur d'une part, et calculer les bandes de valence et de conduction et elle a un grand succès à l'étude des métaux mono (poly) valets (propriétés atomiques, spectre de phonons, etc. ...) de l'autre [10]. Ceci propose que les fonctions d'ondes du cœur sont très localisées à l'intérieur de la cellule élémentaire et que leur niveaux d'énergie sont très séparés de ceux de la bande de valence [15].

II.3.6. Méthode multi bandes KP

La méthode K.P est utilisée pour étudier les structures de bandes et les fonctions d'ondes à proximité des points de haute symétrie [10], utilisée pour la première fois par Bardeen (1937) et Seitz (1940) pour trouver les masses effectives. Puis, elle fût étendue par Shockley pour le calcul des bandes dégénérées [8]. Dresslhaus, Kip et Kittel et Kane ont tenu compte de l'effet de l'interaction spin orbite et ils ont montré que la méthode KP peut être considérée comme une méthode empirique [10].

Le principe de la méthode est comme suit : soit l'équation de Schrödinger [10] :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Phi_{kn}(r) = E \Phi_{kn} \quad (\text{II.53})$$

Les fonctions d'ondes de l'équation de Schrödinger sont de la forme de Bloch :

$$\Phi_{kn}(r) = e^{ikr} \Psi_{nk}(r) \quad (\text{II.54})$$

Où n : désigne l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

On trouve les solutions à proximité d'un état donné k_0 connu. La suite du calcul fait intervenir la symétrie de l'Hamiltonien, en admettant que l'interaction n'est possible

Qu'entre la bande de conduction et la bande de valence dont les fonctions d'ondes correspondent aux fonctions d'ondes atomiques (s, p, d ...). Puis on détermine les niveaux d'énergie pour les bandes de conduction et de valence [8].

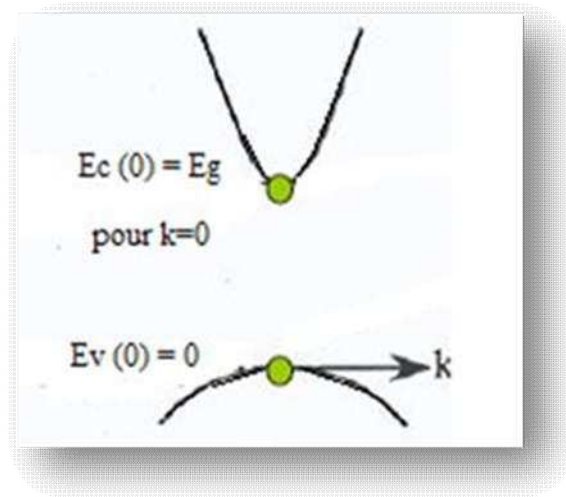


Figure II-3. Les conditions initiales de la méthode.

Parmi les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques la méthode du pseudopotentiel a pris une attention particulière, un détail sur la méthode sera donné dans le chapitre qui suit.

II.4. Conclusion

L'étude des structures de bandes permet d'interpréter plusieurs phénomènes physiques, qui se déroulent dans les corps solides. Dans ces corps, cette structure peut être obtenue en tenant.

Compte de toutes les interactions existant entre les noyaux et les électrons. Les résolutions des équations générales sont impossibles, mais on peut toujours adopter des modèles simplifiés pour pouvoir obtenir des solutions approchées.

Dans ce chapitre, on expose d'une manière générale les différentes méthodes de calcul des structures de bandes.

Références bibliographiques

- [1] S. Lardjane, Thèse de Doctorat, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt Univ Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2013.
- [2] F. Mezrag, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés optoélectroniques et Diélectriques des matériaux semiconducteurs, Univ Mohamedkhider biskra, 2012.
- [3] S. Bouras, Thèse de Doctorat, “Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_6 , ($A=K, Rb, Cs$), $NaXIrH_6$ ($X= Ca, Sr, Ba$) et $BexMg_{1-x}SyTezSe_{1-y-z}$ par ab initio”, Univ de ferhat abbas-setif 1, 2015.
- [4] A. Boumaza, Thèse de Doctorat, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d’éléments II-VI Univ Annaba, Algérie, 2014.
- [5] F. Benmakhlouf, Thèse de Doctorat, Investigation théorique des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs II-VI à pression normale et sous pression, Univ Constantine, Algérie, 2006.
- [6] S. Chelli, Thèse de doctorat, Etude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires $BaxSr_{1-x}S$, $BaxSr_{1-x}Se$ et $BaxSr_{1-x}Te$, Univ badji mokhtar, 2015.
- [7] H. Saheb, Thèse de Magister, Etude des propriétés électroniques, optiques et diélectriques du semiconducteur ternaire $AlxIn_{1-x}As$., Univ de Tébessa, 2012.
- [8] W. Kara Mohamed, Thèse de Doctorat, Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$ Univ Skikda, Algérie, 2012.
- [9] N. Chouit, Thèse de doctorat, Etude ab-intio des différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés ternaires $(CaLiF_3$ et $SrLiF_3)$ par la méthode FP-LAPW. Univ Badji Mokhtar, 2014 .

- [10] A. Bechiri, Thèse doctorat, Effets du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi-conducteurs III-V, Univ Mentouri-Constantineumc (Algérie), 2006.
- [11] M. Bouanani, Thèse de Magister, Prédiction des propriétés structurales et électroniques de phosphure d'indium dopé en manganèse, Univ Moulay Tahar de Saida(Algérie), 2017.
- [12] B.E. Kolli, Thèse de Magister, Etude des propriétés électroniques et optiques des alliages ternaires AlP_xSb_{1-x} , Univ Mohamed El Bachir El Ibrahimi, 2018.
- [13] F. Mezrag, Thèse de Magister, Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semi-conducteur $GaAs_xSb_{1-x}$, Univ Mohamed Boudiaf de M'sila, 2003.
- [14] I. belkadi, Thèse de Magister, étude des propriétés électroniques et positroniums de l'alliage ternaire $GaP_{1-x}N_x$, Univ Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA, 2017 .
- [15] M. Benaïcha,, Thèse de Magister, Etude des matériaux semi-conducteurs III-V Application à la conversion photovoltaïque, Univ Colonel Hadjlakhdarbatna, Algerie, 2007.
- [16] N. Baghdadli, Thèse de Magister, étude des propriétés optoélectroniques des semiconducteurs III-V à base de galium. Univ abou-bakr belkaid – tlemcen, 2009.
- [17]H. Baaziz, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs penternaire $Ga_xIn_{1-x}P_ySb_zAs_{1-y-z}$, Univ Batna, Algérie, 2006.

Chapitre III
Méthode des
pseudopotentiels

III.1. Introduction

Le pseudopotentiel a été introduit pour la première fois par Fermi (1934), Il a été développé par Hellman pour calculer les structures électroniques des métaux alcalins. Bachelet et Hamann ont développé des pseudopotentiels pour un grand nombre d'éléments du tableau périodique. Ce code est utilisé pour calculer les énergies $E_{n, k}$ et d'autres propriétés des semiconducteurs, la vertu majeure de cette approche est seulement les électrons de valence qui sont considérés, les électrons du cœur sont supposés figés dans la configuration atomique et les électrons de valence se meuvent dans un potentiel périodique d'un seul électron [1, 2].

La technique du pseudopotentiel s'est avérée, depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides [2].

Une variante de cette méthode appelée, méthode empirique du pseudopotentiel, utilise les données expérimentales telles que le spectre de réflexion ou encore le spectre de la partie imaginaire du constant diélectrique. Deux variantes de cette méthode ont pris naissance [2,3] :

1. La première, appelée méthode du pseudopotentiel local, qui ne tient pas compte de l'effet du cœur ionique.
2. La seconde, appelée méthode du pseudopotentiel non local, qui prend en considération l'effet du cœur ionique.

III.2. Le concept du pseudopotentiel

La méthode du pseudopotentiel est basée principalement sur des données expérimentales telles que l'analyse des paramètres cristallins au rayon X, la réflexion et l'absorption des cristaux [2].

L'utilisation de ces pseudopotentiels permet de réduire fortement le nombre des fonctions d'ondes planes nécessaire pour décrire la fonction d'onde et rend alors possible l'étude d'un système comprenant un grand nombre d'atomes.

La technique du pseudopotentiel est une authentique révolution dans la théorie de la structure de bandes. Cette méthode s'est avérée qu'elle est très efficace dans les recherches et la compréhension des propriétés électroniques des solides [2,4]. Cette dernière approche permet de présenter la fonction d'onde d'un électron de valence par la fonction suivante :

$$\Psi V_R \Psi = \sum_c (E^v - E^c) \left| \int dr \Psi^c \Psi \right|^2 \quad (\text{III.1})$$

Etant donné que E_v est légèrement supérieur à E_c , donc V_R est toujours positif ainsi $V_p = V_c + V_R$ est très faible, d'où l'utilisation de la théorie des électrons presque libres pour le calcul des niveaux de valences. Si on néglige l'effet du cœur, le pseudopotentiel devient local et dépend explicitement de la position r , il peut être comme suit :

$$V_R = V(r, r') = \sum_c (E - E_c) |\Phi(r)\rangle \langle \Phi_c(r) | \Phi \rangle \quad (\text{III.2})$$

Où la fonction dépend de r .

Si on tient compte de l'effet du cœur, le potentiel devient non local [1].

III.3. Application de pseudopotentiel

Le pseudopotentiel est utilisé dans les méthodes empiriques pour ajuster certains paramètres comme le gap d'énergie. Par contre, la présence de pseudopotentiel dans les méthodes ab-initio fera l'objet de prédiction théorique des propriétés physiques inconnues [5].

III.4. Le formalisme mathématique

Comme dans la méthode O.P.W la fonction Ψ est donnée par la somme d'ondes planes Φ_k^v et des états atomiques occupés du cœur Φ_k^c [6] :

$$\Psi_k = \Phi_k^v = \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (\text{III.3})$$

La fonction d'onde Ψ_k doit être orthogonale aux états du cœur Φ_c [7].

$$\langle \Phi_k^c | \Psi_k \rangle = 0 \quad (\text{III.4})$$

$$\Rightarrow \Psi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (\text{III.5})$$

Ψ_k Vérifie l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (\text{III.6})$$

En remplaçant l'expression (III.5) dans (III.6), nous obtenons [8] :

$$H\Phi_k^v - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (\text{III.7})$$

On sait que :

$$H\Phi_k^c = E_k^c \Phi_k^c \quad (\text{III.8})$$

Donc :

$$\begin{aligned} H\Phi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c &= E_k \Psi_k = E_k [\Phi_k^v + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c] \\ H\Phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c &= E_k \Phi_k^v \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Avec

$$V_R \Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (\text{III.10})$$

On peut écrire l'équation (III.9) d'une façon condensée [9] :

$$(H + V_R) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (\text{III.11})$$

Où

$$\left(\frac{P^2}{2m} + V_c + V_R \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (\text{III.12})$$

On pose :

$V_P = V_c = V_R$ c'est le pseudopotentiel qui est faible [6].

V_c : Potentiel attractif du cœur négatif.

V_R : Potentiel répulsif positif.

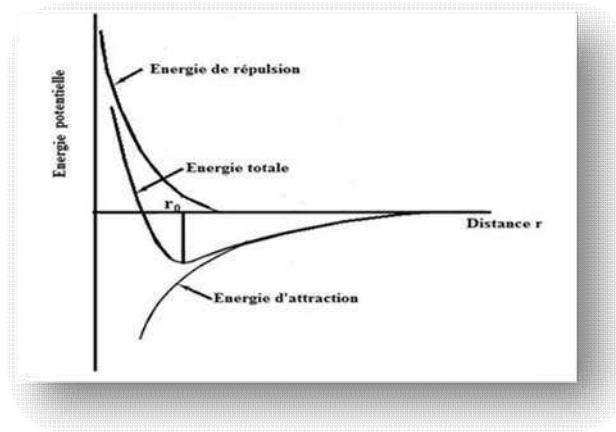


Figure III.1. Le potentiel d'interactions entre deux atomes en fonction de la distance r .

Dans l'équation (III.12) $\Phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{V}}$ est la pseudofonction d'onde, cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon(\mathbf{k})$ n'est pas une pseudo-énergie mais la vraie énergie qui correspond à la fonction d'onde $\Psi_{\mathbf{k}}$ du système. Ce qui permet de dire que, la résolution de l'équation de Schrödinger se base sur la considération de ce pseudopotentiel en termes de perturbation [1,2].

III.5. Le modèle local

La méthode du pseudopotentiel local est basée sur deux types de données : les pseudopotentiels atomiques et les facteurs de structures qui donnent aux potentiels atomiques les positions appropriées dans le cristal [2]. L'E.P.M résout le problème d'ajustement des facteurs de forme expérimentaux $V(\mathbf{G})$ du pseudo potentiel $V_p(\mathbf{r})$ qui représente la superposition linéaire des potentiels atomiques [6].

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}\boldsymbol{\tau}} V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \quad (\text{III.13})$$

Où

\mathbf{R} : est un vecteur du réseau direct.

$\boldsymbol{\tau}$: Est le vecteur de translation du réseau direct.

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

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\alpha}(\mathbf{G}) S(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$$

(III.14)

$S(\mathbf{G})$ est le facteur de structure.

$V(\mathbf{G})$ est le facteur de forme.

On peut se limiter à quelques facteurs de formes, par exemple, pour les structures diamant et zinc blende, on utilise que trois facteurs de formes :

$$V(\mathbf{G}) = 3,8,11 \text{ en unité de } \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \quad (\text{III.15})$$

La fonction d'onde $\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ et les valeurs de la bande d'énergie $E(\mathbf{k})$ sont les solutions de :

$$\left[\frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V_{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{K}) \Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.16})$$

Où n représente l'indice de la bande.

$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$: Est le pseudo potentiel.

$V_{\mathbf{P}}(\mathbf{r})$ Les fonctions de Bloch et peuvent être développées en une série d'onde planes. Le plus important dans ce calcul est la connaissance des facteurs de forme et les facteurs de structure. Pour les semiconducteurs de type diamant ou Zinc-blende :

$$V(\mathbf{G}) = V^s(\mathbf{G}) \cos(\mathbf{G}\boldsymbol{\tau}) + iV^A(\mathbf{G}) \sin(\mathbf{G}\boldsymbol{\tau}) \quad (\text{III.17})$$

Où

$$V^s(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} [V_A(\mathbf{G}) + V_B(\mathbf{G})] \quad (\text{III.18})$$

$$V^A(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} [V_A(\mathbf{G}) - V_B(\mathbf{G})] \quad (\text{III.19})$$

Où $\boldsymbol{\tau} = \pm \frac{1}{8} (1,1,1)\mathbf{a}$

a : est la constante du réseau.

V^s Et V^a sont respectivement les facteurs de forme atomiques symétriques et antisymétriques.

III.5.1. Modèle de potentiel

III.5.1.a. Modèle de Heine et Abarenkov

La forme carrée de la fonction de Heine et Abarenkov, est très utilisée à cause de sa simplicité [9] :

$$f_i(r) = \begin{cases} 1 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (\text{III.20})$$

Où r_c est Le rayon du cœur ionique.

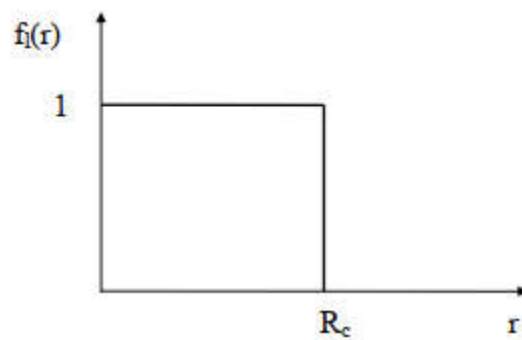


Figure III.2 Fonction de Heine-Abarenkov.

III.5.1.b. Modèle de Gauss

La forme Gaussienne [21] est représentée dans la (Figure III.3) et donnée par l'expression suivante [8] :

$$f_i(r) = \exp(-r^2/R_c^2) \quad (\text{III.21})$$

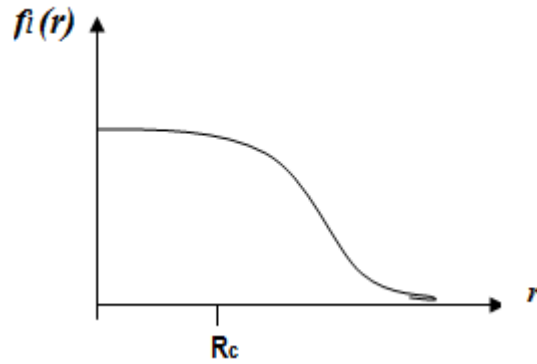


Figure III.3. La fonction de Gauss.

III.6. Le modèle non local

De la même façon, le potentiel (pseudopotentiel) peut être non local en choisissant des constantes différentes dans la région du cœur pour chaque l (l : nombre quantique) la dépendance en énergie peut être ainsi incluse en remplaçant la constante A par $A_l(E)$. On peut donc écrire le pseudopotentiel non local sous la forme suivante [6] :

$$V_{NL}(r) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (\text{III.22})$$

Où:

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

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

$f_l(r)$: est la fonction qui représente l'effet de l'état du cœur, elle a plusieurs formes parmi elle celle d'Ashcroft, Heine-Abarenkov et la forme de Gauss.

$$V(r, E) = A(E) f(r) P \quad (\text{III.23})$$

Où $A_l(r, E)$ est la constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états du cœur, $f_l(r)$ est la fonction simulant les effets des états du cœur et P_l est l'opérateur de projection de la $l^{\text{ème}}$ composante du moment angulaire.

III.7. La méthode empirique de pseudopotentiel

La méthode empirique des pseudopotentiels (E.P.M) n'est pas utilisée extensivement pour étudier tous les métaux mais appliquée avec succès à une douzaine de semiconducteurs de structure diamant et Zinc-blende. La première application de succès est le germanium et le silicium. Elle utilise, pour déterminer les facteurs de forme, les données expérimentales telles que celles obtenues par le spectre de réflexion ou le spectre de la partie imaginaire de la constante diélectrique que l'on calcule en partant du spectre de réflexion [6,9]. Cette méthode est utilisée spécifiquement pour les semiconducteurs à structure diamant ou Zinc-blende [9].

L'EPM présente deux approximations importantes :

- L'approximation empirique locale
- L'approximation empirique non locale.

III.7.1. Méthode empirique locale du pseudopotentiel (E.P.M)

C'est une autre variante de la méthode du pseudo potentiel, elle utilise pour déterminer les facteurs de forme, les données expérimentales telles que celles obtenues par le spectre de réflexion ou le spectre de la partie imaginaire du constant diélectrique que l'on calcule en partant du spectre de réflexion [7].

Les facteurs de forme $V(G)$ du pseudopotentiel $V_p(r)$ sont ajustés par l'EPM comme suit

$$V_p(r) = \sum_{R,\tau} V_a(r - R - \tau) \quad (\text{III.24})$$

Avec :

R : Vecteur du réseau direct

τ : Vecteur de base de translation du réseau direct

En étendant le potentiel dans le réseau réciproque, il aura la forme suivante :

$$V_p(r) = \sum_G S(G) V_a(G) \exp(iG \cdot r) \quad (\text{III.25})$$

Avec

$V_a(\mathbf{G})$: Facteur de forme.

$S(\mathbf{G})$: Facteur de la structure donné par comme suit :

$$S(\mathbf{G}) = \frac{1}{N_a} \sum_r \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III.26})$$

Où :

N_a : le nombre d'atomes de base.

Cette approximation est basée sur l'interpolation des facteurs de forme à partir de données expérimentales. Étant donné que le potentiel $V_p(\mathbf{r})$ est faible, on peut se contenter de trois facteurs de forme symétriques $V_s(\mathbf{G})$ et trois autres antisymétriques $V_A(\mathbf{G})$ avec G^2 qui prend les valeurs 3,4 et 11. Pour le cas de la structure diamant les facteurs antisymétriques $V_A(\mathbf{G})$ sont nuls [9].

Le procédé de calcul de L' E.P.M comme le montre le diagramme suivant est : On choisit les facteurs de forme $V(\mathbf{G})$, l'équation de Schrödinger est résolue pour les valeurs propres $E(\mathbf{k})$ d'énergie et les pseudofonctions d'ondes, $\Psi(\mathbf{n}, \mathbf{k})$. Ces n énergies sont comparés avec l'expérience et $V(\mathbf{G})$ est altéré si on n'obtient pas un bon accord entre l'expérience et la théorie. Le procédé est répété jusqu'à l'obtention d'un bon accord entre l'expérience et la théorie. Généralement un petit nombre d'itération suffit pour concorder entre la théorie et l'expérience. En plus de L'E.P.M, qui constitue la méthode la plus utilisée dans le calcul des structures de bandes [6,8].

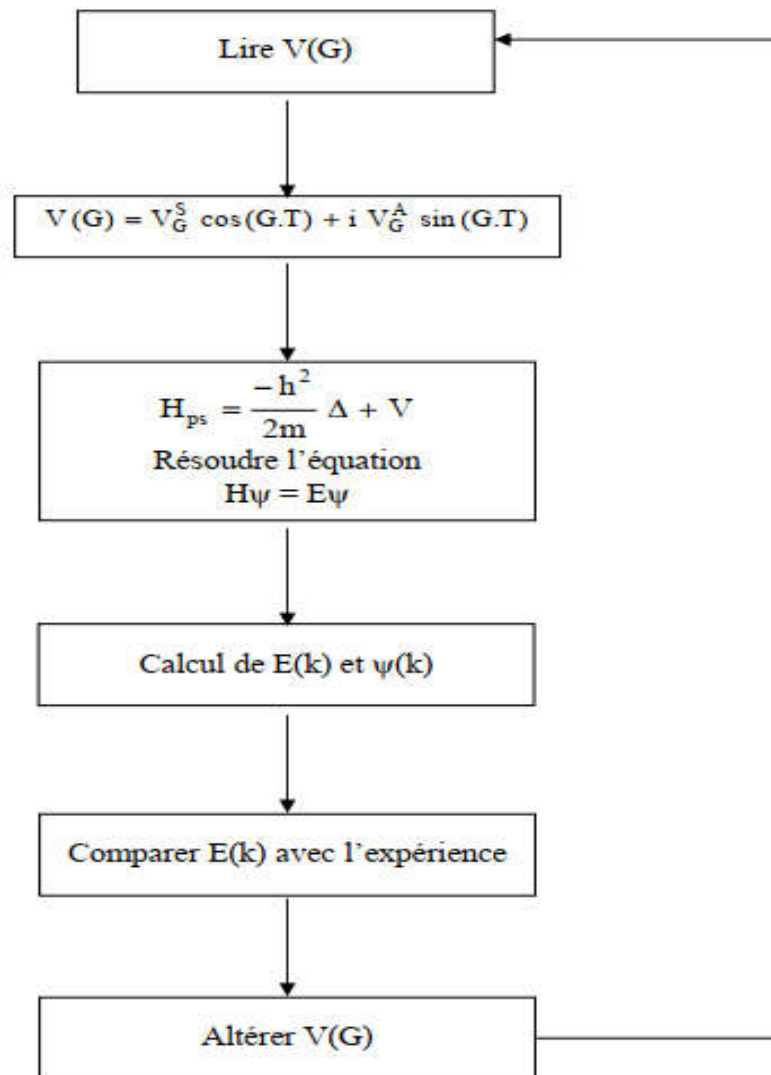


Figure III.4. Diagramme de la méthode E. P.M.

III. 8. Conclusion

Dans ce chapitre on a fait un zoom sur la méthode des pseudopotentiels empirique qui s'avère très efficace pour déterminer et étudier les propriétés électroniques des structures cristallines Zinc-blende [2].

Cette méthode utilise le fait que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par les électrons de valence tandis que les électrons du cœur peuvent être considérés comme gelés. Alors, un potentiel effectif (ou pseudopotentiel) représentant l'influence des électrons du cœur sur les électrons de valence [4].

Références bibliographiques

- [1] F. Mezrag, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs, Univ Mohamedkholder biskra, 2012.
- [2] F. Benmakhlouf, Thèse de Doctorat, Investigation théorique des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs II-VI à pression normale et sous pression, Univ Constantine, Algérie, 2006.
- [3] N. Baghdadli, Thèse de Magister, étude des propriétés optoélectroniques des semiconducteurs III-V à base de galium. Univ abou-bakr belkaid - tlemcen, 2009.
- [4] H. Saheb, Thèse de Magister, Etude des propriétés électroniques, optiques et diélectriques du semiconducteur ternaire $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$. Univ de Tébessa, 2012.
- [5] S. Bouras, Thèse de Doctorat, "Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs A_2PtH_6 , ($A=K, Rb, Cs$), $NaXIrH_6$ ($X= Ca, Sr, Ba$) et $BexMg_{1-x}SyTezSe_{1-y-z}$ par ab initio.", Univ de ferhat abbas-setif 1, 2015.
- [6] H. Baaziz, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs penternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{Sb}_z\text{As}_{1-y-z}$, Univ Batna, Algérie, 2006.
- [7] L. Hannachi, Thèse de Doctorat, Propriétés électroniques et élastiques des chalcogenites, Univ Setif, Algérie, 2010.
- [8] R. Mouici, Thèse de Magister, thème Etude des propriétés électroniques, optiques et élastiques de l'alliage semi-conducteur $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$, Univ de Tébessa, 2012.
- [9] W. Kara Mohamed, Thèse de Doctorat, Les Structures de bandes électroniques et les propriétés relatives aux semi-conducteurs quasi binaires $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, Univ Skikda, Algérie, 2012.

Chapitre IV

Résultats et

discussions

IV.1 Introduction

De nos jours le progrès scientifique et technologique est dans une large mesure déterminé par le niveau de développement de la physique des semiconducteurs et des dispositifs à semiconducteurs. La mise en œuvre de dispositifs à semiconducteurs dans différents domaines d'applications impose un incessant effort d'extension d'un nombre de matériaux semiconducteurs utilisables et d'amélioration de leur qualité. Les propriétés électroniques des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils de mesure [1]. Dans ce chapitre, on va exposer les quelques propriétés des composés semiconducteurs binaires InSb, InAs, InP et InN, en utilisant la méthode des pseudopotentiels.

La méthode pseudopotentielle empirique (EPM) est utilisée pour étudier les propriétés électroniques des composés binaires semiconducteurs III-V, à savoir : l'énergie de gap, la structure de bandes électroniques, la densité de charges électroniques, masse effective des électrons et des trous, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques.

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 [2].

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

Où : $V(G)$: Facteur de forme

Ces facteurs de forme peuvent être déterminés à partir des gaps optiques expérimentaux, d'après Cohen et Bergstresser [3], raison pour laquelle cette méthode est dite empirique. Les facteurs de forme du pseudopotentiel local symétriques et antisymétriques et les paramètres de réseau des composés binaires semi-conducteurs InSb, InAs, InN et InP dans la phase Zinc-blende sont ajustés et illustrés dans le **Tableau (IV.1)**.

Tableau IV.1. Les facteurs de formes symétriques V_S et antisymétriques V_A ajustés en (Ryd) des composés binaires semiconducteurs InSb, InAs, InN et InP dans la phase.

Composés binaires	Les facteurs de forme						a (Å)
	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
InSb ^a	-0.201294	0.01	0.028338	0.064495	0.03	0.015	6.49
InAs ^b	-0.214015	0.00	0.046505	0.045385	0.045	0.01	6.0583
InP ^b	-0.200313	0.00	0.068396	0.106112	0.06	0.03	5.8687
InN ^c	-0.330117	0.003930	-0.031453	0.089383	0.32000	-0.006892	4.98

Zinc-blende avec leurs paramètres de réseau a en (Å°).

^aRef [4], ^bRef [5], ^cRef [6].

En implantant les valeurs des facteurs de forme, illustrées dans le **Tableau (IV.1)** dans le code EPM, et après calcul on obtient les gaps d'énergies des composés binaires InX (X=Sb, As, P et N) qui sont illustrés dans le **Tableau (IV.2)**.

Tableau IV.2. Comparaison des gaps énergétiques calculés et expérimentales des composés binaire InSb, InAs, InN et InP.

	E (Γ-Γ)		E (Γ-X)		E (Γ-L)	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
InSb	0.18 ^a	0.18	1.63 ^a	1.63	0.93 ^a	0.93
InAs	0.36 ^b	0.36	1.37 ^b	1.37	1.07 ^b	1.08
InP	1.34 ^b	1.34	2.19 ^b	2.19	1.93 ^b	1.93
InN	0.78 ^c	0.79	2.51 ^c	2.52	5.82 ^c	5.83

^aRef [4], ^bRef [5], ^cRef [6].

Cette précision des gaps calculés et ceux expérimentaux s'explique par le fait que la méthode des pseudopotential empiriques (EPM) est une théorie bien sollicitée pour l'étude de structure des bandes des semiconducteurs. Ce fait est un avantage bien connu de la (EPM) qui doit être utilisée sous précaution dans l'étude de propriété électronique.

IV.2. Etude des propriétés électroniques

IV.2.1. Structure de bandes électroniques

Dans ce paragraphe, on se propose d'étudier la structure de bande des matériaux considérés dans la phase Zinc-blende, Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde \vec{k} . La structure de bande est calculée pour les différents matériaux selon quatre lignes de haute symétrie incluant les points L, Γ , X, Γ dans la zone de brillouin.

Les **Figures (IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4)** schématisent les structures de bandes des composés binaires InSb, InAs, InP et InN respectivement. Notons que la référence zéro d'énergie est le maximum de la bande de valence.

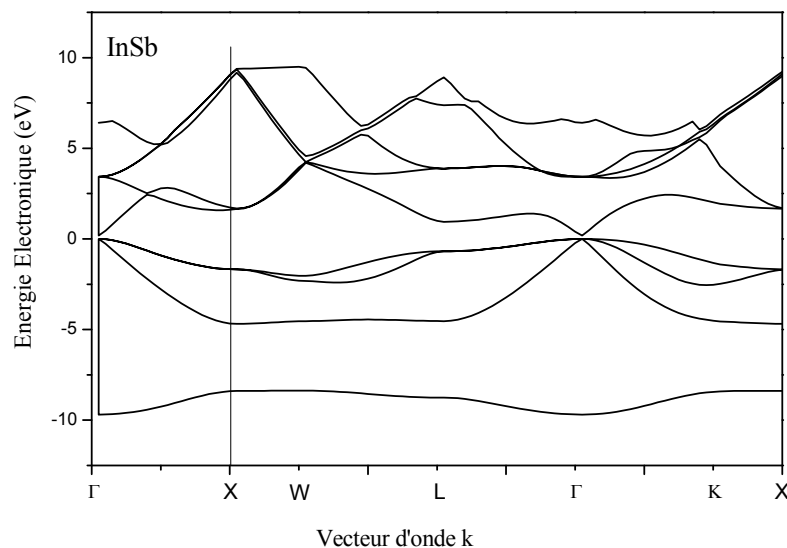


Figure IV.1. Structure de bande électronique du composé binaire InSb.

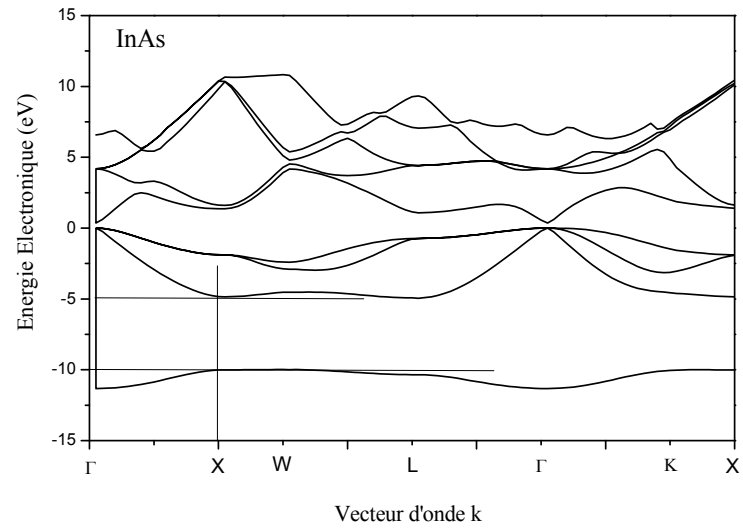


Figure IV.2. Structure de bande électronique du composé binaire InAs.

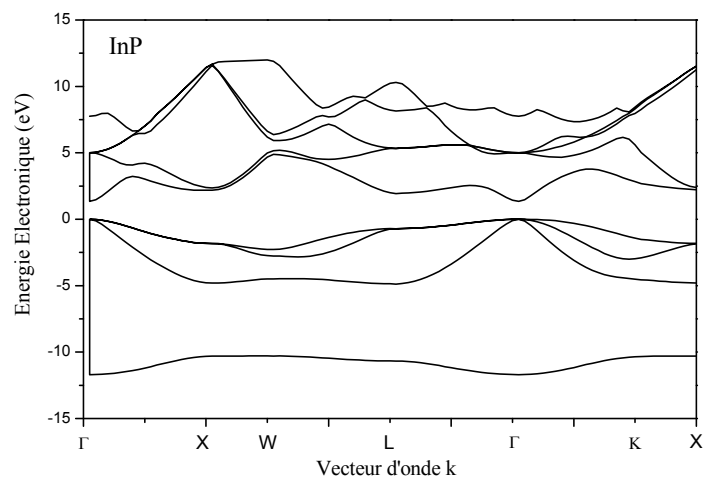


Figure IV.3. Structure de bande électronique du composé binaire InP.

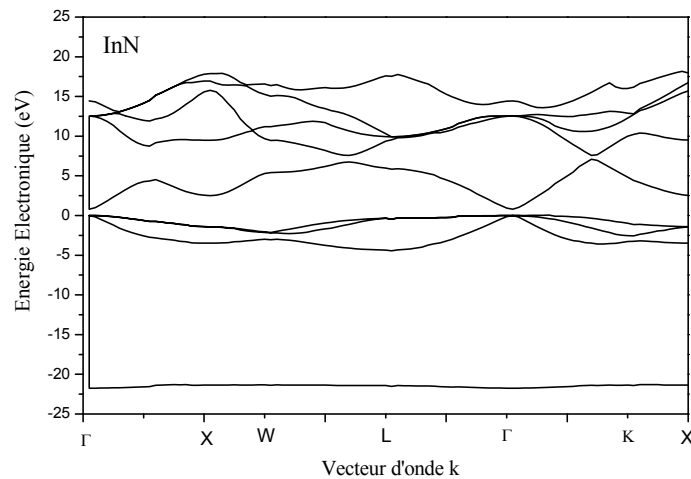


Figure IV.4. Structure de bande électronique du composé binaire InN.

Qualitativement, on remarque que le profil des structures de bandes électroniques est le même pour les quatre courbes, c-à-d que les structures de bandes sont similaires, et ne diffèrent que par leurs largeurs des bandes (gaps).

On constate, pour les quatre courbes, que le maximum de la bande de valence est au point Γ ainsi que le minimum de la bande de conduction est aussi au point Γ , d'où les composés binaires InSb, InAs, InP et InN sont des semiconducteurs à bande interdite directe. Ce résultat est en accord avec les valeurs trouvées aux références [4.6].

On peut relever l'écart entre les deux bandes à savoir la quatrième bande de valence et la première bande de conduction. On trouve les valeurs suivantes : 0.18eV, 0.36 eV, 1.34 eV et 0.78 eV. Cet écart représente le gap énergétique des composés binaires InSb, InAs, InP et InN. Ces valeurs coïncident avec les valeurs reportées par les références [3.5]. Cette constatation est en bon accord avec les données expérimentales et théoriques.

Une autre caractéristique observée à partir de ces spectres, c'est l'écart entre la première et la deuxième bande de valence au point X. Cet écart est lié à la différence des potentiels du cation et de l'anion. Cette différence a été proposée comme mesure de l'ionicité des cristaux [7].

IV.2.2. Densité de charge électronique

La densité de charge électronique est une caractéristique très importante dans l'étude des propriétés physique des semiconducteurs, elle nous informe sur la nature des liaisons cristallines dans les solides. Le calcul de la densité des électrons, dans le semiconducteur, dépend des fonctions d'ondes calculées à partir de la structure de bande du cristal, dans notre cas, la méthode utilisée est la méthode des pseudopotentiels empiriques (E.P.M).

Les **Figures (IV.9, IV.10, IV.11, IV.12)** représentent la densité de charge électronique, au point Γ , de la somme des quatre bandes de valence selon la direction $[111]$ des composés binaires InSb, InAs, InP et InN respectivement.

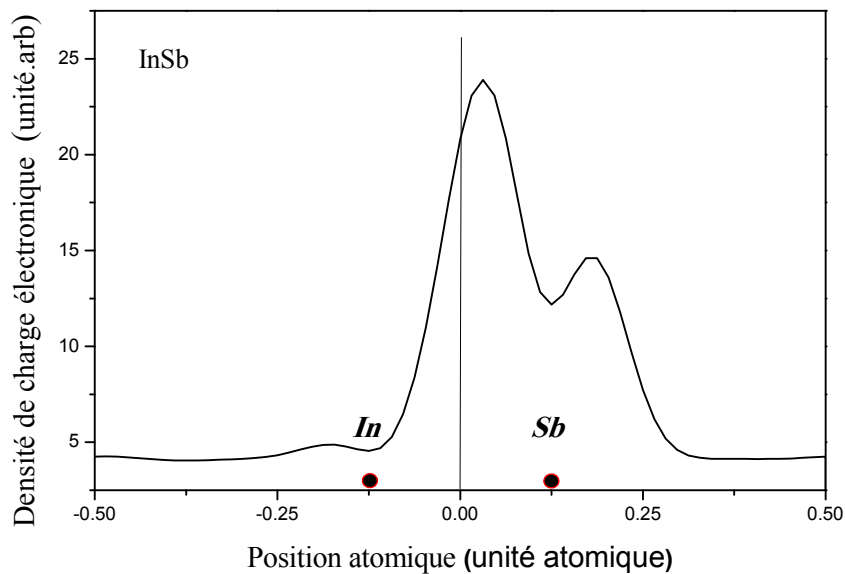


Figure IV.5. Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la direction $[1 1 1]$ du composé binaire InSb.

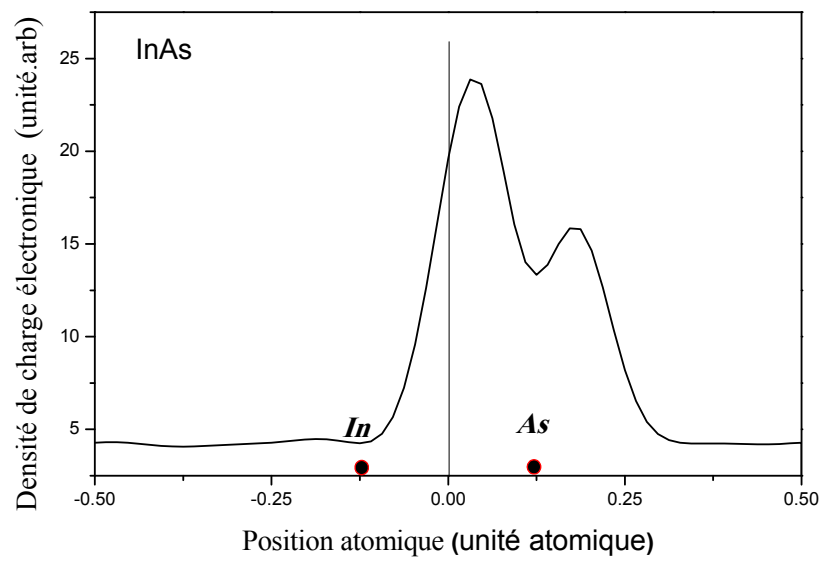


Figure IV.6. Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la direction [1 1 1] du composé binaire InAs.

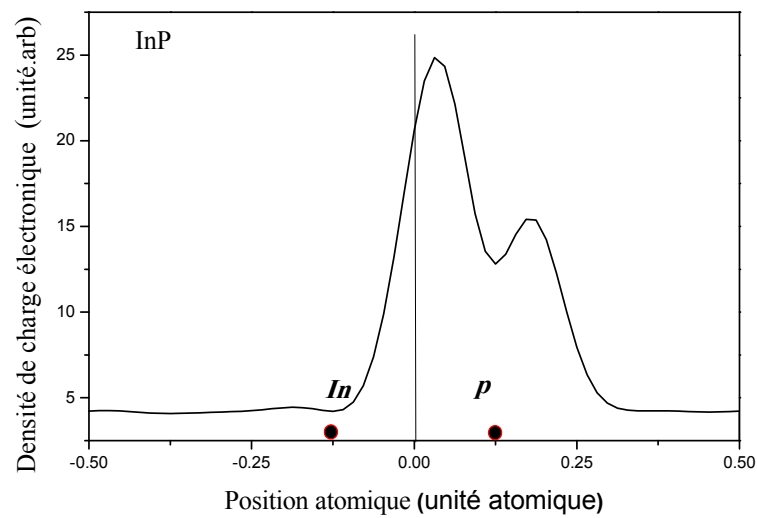


Figure IV.7. Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la direction [1 1 1] du composé binaire InP.

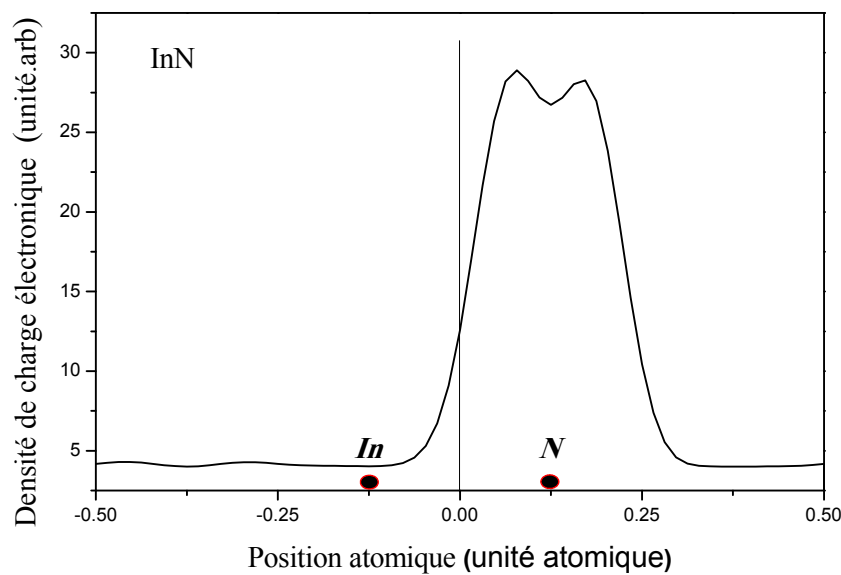


Figure IV.8. Densité totale de charges électroniques de la bande de valence selon la direction [1 1 1] du composé binaire InN.

Qualitativement, On constate le même profil de la densité de charges électroniques de la bande de valence des semiconducteurs binaires InSb, InAs, InP et InN. Une asymétrie de charges se situe entre les sites atomiques, ceci est dû aux liaisons partiellement covalentes et ioniques qui caractérisent les semiconducteurs III-V. Un déplacement du maximum de la densité de charges vers le côté de l'anion, et ceci pour les quatre courbes, à savoir l'Antimoniure (Sb), Arsenic (As), Phosphore (P) et l'azote (N). Cette distribution antisymétrique autour des centres des liaisons, ainsi que le transfert important de charge du cation (In) vers les anions (Sb, As, P et N) indique que ces anions possèdent un potentiel plus fort que le cation, et ceci est dû au fait que les anions (Sb, As, P et N) sont plus électronégatifs que le cation (In). On remarque aussi que pratiquement il n'y a pas de charge dans les régions interstitielles.

La valeur de la densité de charges autour de l'anion, indique que le degré d'ionicité est plus élevé respectivement du composé binaire InSb jusqu'à InN, et ceci confirme l'échelle d'ionicité de Phillips [8] (Tableau IV.3).

Tableau IV.3. Ionicité des composés binaires InSb, InAs, InP et InN d'après l'échelle de Phillips.

	Ionicité de Phillips [8]
InSb	0.321
InAs	0.357
InP	0.421
InN	0.578

Nous avons également calculé les densités de charges électroniques de la première bande de conduction au point Γ selon la direction $[111]$ pour les composés binaires InSb, InAs, InP et InN. Nos résultats sont illustrés sur les **Figures (IV.9, IV.10, IV.11, IV.12)** respectivement.

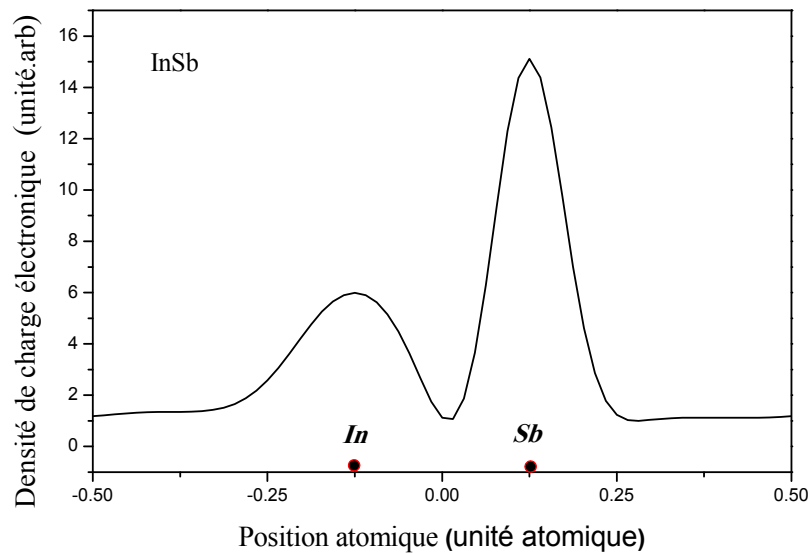


Figure IV.9. Densité charges électroniques de la première bande de Conduction selon la direction $[1 1 1]$ du composé binaire InSb.

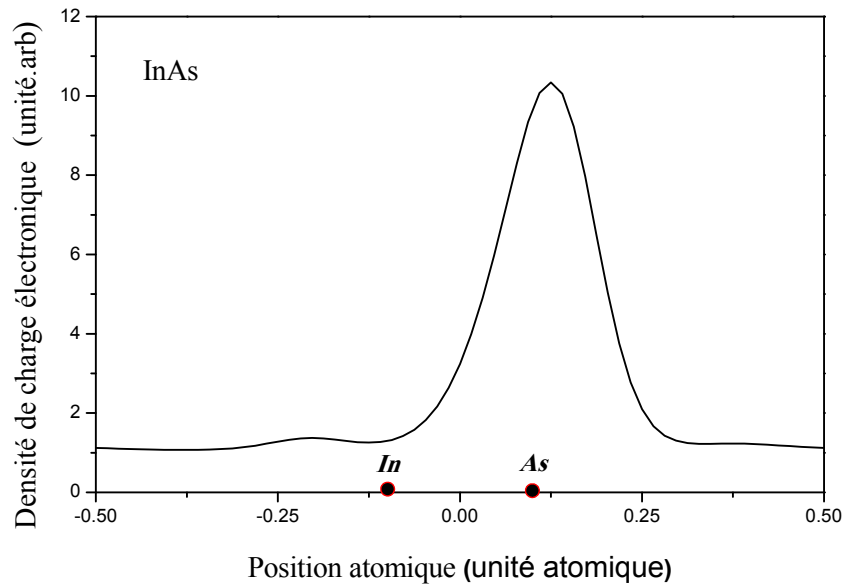


Figure IV.10. Densité charges électroniques de la première bande de Conduction selon la direction [1 1 1] du composé binaire InAs.

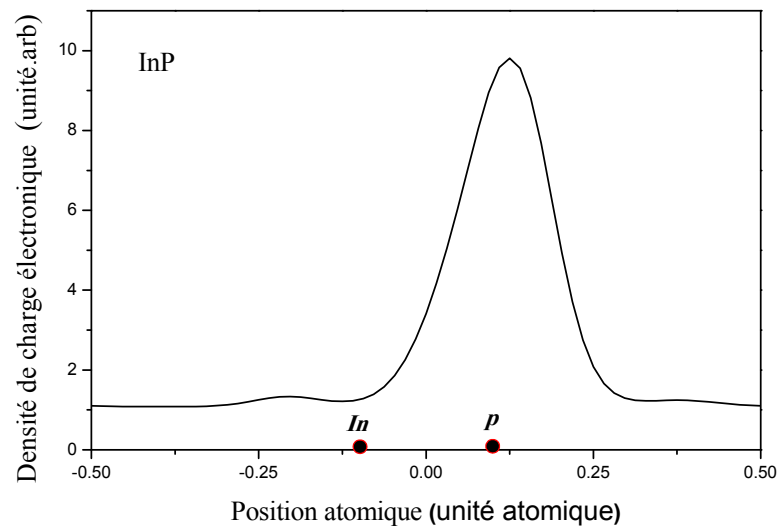


Figure IV.11. Densité charges électroniques de la première bande de Conduction selon la direction [1 1 1] du composé binaire InP.

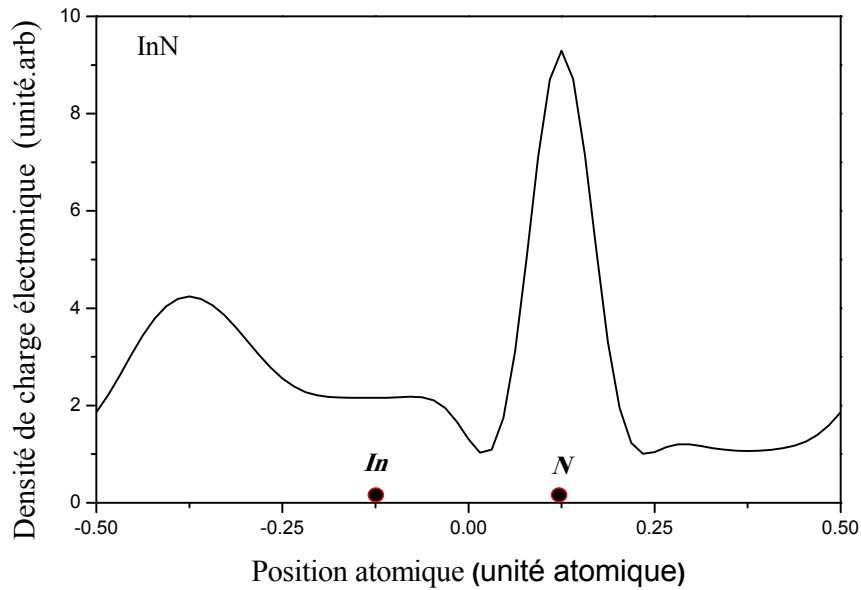


Figure IV.12. Densité charges électroniques de la première bande de Conduction selon la direction $[1\ 1\ 1]$ du composé binaire InN.

Remarquons que pour les quatre **Figures (IV.9, IV.10, IV.11, IV.12)** des composés binaires, InSb, InAs, InP et InN respectivement. La majorité des charges est localisée autour du site des anions (Sb, As, P et N) où ils atteignent son maximum. Par contre la quantité de charges autour du cation (In) est moins prononcée pour les composés InSb et InN et presque inexistante pour le composés InAs et InP. Ceci suggère que la distribution de charge de la première bande de conduction est anti-liante. Une faible quantité de charge peut être observée dans les régions interstitielles dans le cas des composés binaires InAs et InP, par contre elle semble être plus importante du côté du cation pour les composés binaires InSb et InN. On peut conclure que le type de liaison, pour les quatre composés binaires est à caractère ionique.

IV.2.3. Masse effective des électrons et des trous

A partir de la structure de bande électronique, on peut déterminer la masse effective des électrons et des trous, cette notion est fortement liée à la mobilité des porteurs. Elle nous informe sur le phénomène de transport des électrons et des trous, dans les semiconducteurs.

Le calcul des masses effectives des électrons se fait au minimum de la bande de conduction des composés semiconducteurs InSb, InAs, InP et InN. Nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales et présentés dans le **Tableau (IV.4)**.

Tableau IV.4. Tableaux des masses effectives des électrons des composés binaires InSb, InAs, InP et InN.

Composé binaire	m_e^*/m_0	
	Cal	Exp
InSb	0.028	0.015 [9]
InAs	0.036	0.023 [10] 0.026 [9] 0.029 [11] 0.030 [12]
InP	0.078	0.079 [13]
InN	0.063	0.07 [14]

Comme on peut le voir sur le **Tableau (IV.4)**, la valeur calculée de masse effective des électrons pour InSb est de $0.028 m_0$, où m_0 représente la masse effective de l'électron libre, cette valeur est beaucoup plus élevée que celle de la référence [9] qui est de l'ordre de $0.015 m_0$. Malheureusement, nous n'avons pas d'autres valeurs expérimentales disponibles pour la comparaison. Mais on peut qu'elle est en accord raisonnable avec notre valeur calculée.

Pour InAs, Nakwaski [10] a recommandé la valeur de $0,023 m_0$ comme masse effective des électrons, notre valeur calculée est plus grande que celle-ci, elle est de l'ordre de $0.036 m_0$, mais elle reste en un bon accord avec les valeurs mesurées par les références [11,12].

Par contre, pour les deux composés binaires qui restent et qui sont InP et InN, on remarque qu'un très bon accord entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux des références [13,14].

Le calcul des masses effectives des trous se fait au maximum de la bande de valence des composés semiconducteurs InSb, InAs, InP et InN. Nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales et présentés dans le **Tableau (IV.5)**.

Tableau IV.5. Tableaux des masses effectives des trous des composés binaires InSb, InAs, InP et InN.

Composé binaire	m_{hh}^*/m_0	
	Cal	Exp
InSb	0.36	0.34[13]
InAs	0.36	0.41[9]
InP	0.45	0.56 [13]
InN	0.68	0.5 [13]

D'après les résultats exposés au **Tableau (IV.5)** qui montre que nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales des références [9,13]. Cette compatibilité de résultats présente un avantage ajouté à la méthode des Pseudopotentielles empiriques (EPM).

IV.3. Etude des propriétés optiques

IV.3.1. Indice de réfraction

L'indice de réfraction, souvent noté n , est une grandeur sans dimension, La détermination de l'indice de réfraction n des semiconducteurs est primordiale pour la conception des dispositifs optoélectroniques, tels que les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs,...etc [14]

Le **Tableau (IV.6)** suivant présente les résultats obtenus par calcul de l'indice de réfraction (n) selon différents modèles pour les semiconducteurs binaires (InSb, InAs, InN et InP).

Tableau IV.6. Indice de réfraction n des semiconducteurs InSb, InAs, InN, InP.

		Indice de réfraction
InSb	EXP	5.13 ^a
	Cal	5.300
InAs	EXP	4.10 ^a
	Cal	4.16
InP	EXP	3.43 ^a
	Cal	3.54
InN	EXP	3.05 ^b
	Calc	3.4

^aRef [15], ^bRef [16]

Par comparaison des valeurs calculées, pour les quatre composés binaires InSb, InAs, InN et InP, avec ceux de expérimental, rapportées dans les références [15,16], On notes un bon accord entre les deux.

IV.4. Etude des propriétés diélectriques

IV.4.1. Constantes diélectriques de haute fréquence ϵ_{∞} et statique ϵ_0

En se basant sur les valeurs calculées de l'indice de réfraction (n) obtenues à partir des différents modèles, on calcule les constantes diélectriques : de haute fréquence ϵ_{∞} , et statique ϵ_0 , les résultats des valeurs expérimentales et des valeurs calculées pour les semiconducteurs binaires InSb , InAs , InN et InP sont présentés sur le **Tableau (IV.7)** ci-dessous.

Tableau IV.7. Constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_{∞}) et statique ϵ_0 des semiconducteurs : InSb, InAs, InP et InN.

		ϵ_{∞}	ϵ_0
InSb	Exp ^a	15.68	18
	Calc	28.09	31.2
InAs	Exp ^a	12.3	15.15
	Cal	17.30	20.18
InP	Exp ^a	9.61	12.4
	Cal	12.53	12.56
InN	Exp ^a	9.3	
	Calc	11.56	12.50

Réf [15]

IV.5. Conclusion

Une étude théorique a été faite sur les propriétés électroniques et optiques et diélectriques sur les composés binaires semiconducteurs cristallisant dans la phase Zinc-blende à savoir : InSb, InAs, InN et InP. Les quelques propriétés qu'on a exploré sont : la structure de bande électronique, la masse effective des électrons et trous, la densité de charge électronique, l'indice de réfraction (n), les constantes diélectriques ($\epsilon_{\infty}, \epsilon_0$). La méthode de calcul est la méthode des pseudopotentiels empiriques (l'EPM), qui a montré que nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.

Références bibliographiques

- [1] H. Baaziz, Thèse de Doctorat, Etude des propriétés électroniques et structurales des alliages semi-conducteurs penternaire $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{Sb}_z\text{As}_{1-y-z}$, Univ Batna, 2006.
- [2] M. Lannoo, W. Schroter (Ed.), *Electronic Structure and Properties of Semiconductors*, VCH, Weinheim, Berlin, 1991.
- [3] M. L. Cohen and T. Bergstresser *Phys. Rev.* 164, 1069 (1976).
- [4] N. Fares, N. Bouarissa, *Infrared Physics & Technology* 71 (2015) 396–401.
- [5] A. Bechiri, F. Benmakhlouf, N. Bouarissa, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 507–510.
- [6] A. Hafaiedh, N. Bouarissa, *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 122–125.
- [7] J.R. Chel~kowsky, T.J. Wagener, J.H. Weaver and A. Jin, *Phys. Rev.* B40, 1989, 9644.
- [8] J.C. Phillips and J. A. Van Vachten, *Phys. Rev.* B2, 2147, 1970.
- [9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th edn., Wiley, New York, 1976.
- [10] W. Nakwaski, *Physica B* 210 _1995.1.
- [11] Y. I. Ukhanov, Y.V. Mal'tsev, *Sov. Phys. Solid State* 5 _1963. 1124.
- [12] L. A. Kazakova, V.V. Kostsova, R.K. Karymshakov, Y. I. Ukhanov, V.P. Yagup'ev, *Sov. Phys. Semicond.* 5. (1972). 1495.
- [13] O. Madelung, « *Semiconductors Basic Data* », Ed Springer, Berlin (1996).
- [14] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, III, E. E. Haller, Hai Lu, And William J. Schaff, *Phys. Rev. B* 66, 2002, 201403(R).
- [14] F. Mezrag, Thèse de Magister, Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semi-conducteur $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, Univ M'sila, Algérie, 2003.
- [15] M.J. Weber, *Handbook of Optical Materials*, Springer, Berlin, 2003.
- [16] M. Anani, H. Abid, Z. Chama, C. Mathieu, A. Sayede, B. Khelifa *Microelectronics Journal* 38 (2007) 262–266.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail de ce mémoire est réalisé dans le cadre de l'étude des propriétés électroniques, optique et diélectriques des semiconducteurs binaires III-V cristallisant dans la structure Zinc-blende.

Les calculs sont principalement basés sur l'approche du pseudopotentiel empirique. Cette méthode est simple, elle donne des résultats rapides et raisonnablement fiables et sont utiles pour prédire les propriétés des matériaux. La connaissance des propriétés physiques et le comportement de ces matériaux est évidemment essentiel pour l'évaluation de leur domaine d'application.

Les composés binaires ont acquis une importance considérable. Ils sont à la base de tous les composants optoélectroniques directement ou indirectement.

Cette étude théorique est partagée en deux parties comme suit :

La première partie a été consacrée aux calculs des propriétés électroniques des semiconducteurs binaires III-V à savoir InSb, InAs, InP et InN. On a commencé en premier lieu par le calcul des gaps énergétiques des composés binaires de notre choix et on a trouvé que ce sont des semiconducteurs à gap direct, un très bon accord entre nos résultats et les résultats expérimentaux, d'où on peut dire que la méthode utilisée est très sollicitée pour ce genre de calculs. En deuxième lieu, on a schématisé les structures de bandes des quatre semiconducteurs, et à travers notre lecture des résultats on a confirmé, une deuxième fois, que réellement les quatre composés sont à gap direct.

En troisième lieu, on a tracé les densités de charges des électrons et des trous, on a remarqué que le caractère ionique est très prononcé pour les quatre composés binaires, et c'est un trait en commun chez les semiconducteurs III-V.

En quatrième lieu c'était le calcul des masses effectives des électrons et des trous, cette notion de masse découle directement de la structure de bande électroniques. Dans l'ensemble, un bon accord entre nos résultats et les résultats des différentes références, a été visualisé.

Dans la partie de cette étude, on s'est penchés sur les propriétés optiques et diélectriques des semiconducteurs III-V de notre choix, vu leurs intérêt dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes, les diodes lasers, les photodétecteurs pour les communications par fibres optiques aussi que pour les transistors à hétérojonction à vitesse rapide. Un bon accorda été relevé entre nos résultats et les valeurs expérimentales.

Finalement, et selon les résultats obtenus, on peut dire que la méthode des pseudopotentiel empirique, est une méthode très simple, économique, point de vu temps d'exécutions des données, et elle donne des résultats satisfaisants par rapports aux résultats des références.

Comme perspectives, on envisage une étude positronique des mêmes composés binaires à savoir InSb, InAs, InP et InN, sachant que le positron est considéré comme une sonde pour l'étude des massifs des matériaux d'une façon générale.

Résumé

Résumé

Dans ce travail, nous avons fait une étude théorique sur les propriétés électroniques, optiques et diélectriques des composés binaires semiconducteurs III-V à base d'Indium cristallisant dans la phase Zinc-blende à savoir : InSb, InAs, InN et InP. Dans notre étude nous avons utilisés la méthode des pseudopotentielle empirique.

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 des semiconducteurs binaires.

Abstract

In this work, we have made a theoretical study on the electronic, optical and dielectric properties of semiconductor binary compounds III-V. Crystallizing in the Zinc-blende phase, namely: InSb, InAs, InN and INP. In our study we used the empirical pseudopotential method.

Our results are in very good agreement with other 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 binary semiconductors.

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بإجراء دراسة نظرية على الخصائص الإلكترونية والبصرية والعزل الكهربائي للمركبات الثنائية لأشباه الموصلات على أساس تبلور الأنديموم (في حالة Zinc-blende) لمعرفة خصائص للمركبات :

.InSb, InAs, InN, InP

نتائجنا في اتفاق جيد للغاية مع غيرها من النتائج التجريبية و النظرية ، مما أدى إلى استنتاج مفاده أن الطريقة التي تم تكيفها في هذه الدراسة صالحة في وصف الحالات الإلكترونية لأشباه الموصلات الثنائية.