

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF DE M'SILA**

**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**MEMOIRE DE SOUTENANCE DE THESE DE**

**MAGISTERE**

**EN PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX**

**Option : Chimie des Matériaux Inorganiques**

**Présenté par**

**Mme. Yousfi Samia**

**THEME**

**ETUDE DE LA NATURE DE LA LIAISON CHIMIQUE PAR  
L'INTERMEDIAIRE DE LA STRUCTURE DE BANDE DANS  
LES SEMICONDUCTEURS**

**Soutenu le : 08/07/ 2004**

**Devant le jury composé de :**

Mr . D.OUALI	Maître de conférence	Président	U.M.B. M'sila
Mr . N. BOUARISSA	Professeur	Rapporteur	U.M.B. M'sila
Mr . N. BENOUATTAS	Maître de conférence	Examineur	U.F.A SETIF .
Mr .Y. BEN ARIOUA	Maître de conférence	Examineur	U.M.B. M'sila .
Mr. N. BOUCHIBI	Chargé de cours	Examineur	U.M.B. M'sila
Mr. C. FARSI	Chargé de cours	Examineur	U.M.B. M'sila

نظرا للأهمية الكبرى التي تتمتع بها أنصاف النواقل في شتى ميادين العلوم و التكنولوجيا، كان لمعرفة هذه المواد و دراسة خصائصها فائدة عظيمة و خاصة تلك التي تتعلق بالروابط الكيميائية. الهدف من هذا العمل هو دراسة الميول الكيميائي والروابط لأنصاف النواقل :

IV-IV: Ge, Si

III-V: GaAs, GaSb, InSb, InAs, AlAs, AlSb, InP, Gap, InN, AlN

II-VI: ZnS, ZnSe, MgS, MgSe

وهذا من خلال دراسة بنية العصابة والتي أصبحت طريقة عملية و ناجعة لتحليل و معرفة العديد من الخصائص. تمت هذه الدراسة باستعمال التقريب شبه الكموني التجريبي المحلي E.P.M. المقارنة مع النتائج النظرية لأعمال أخرى أوضحت التوافق الجيد مع نتائجنا، مما يسمح لنا بالقول أن التقريب المطبق في هذا العمل صالحا لوصف الحالات الإلكترونية و البنوية بالنسبة لمركباتنا. الكلمات الدليلية: بنية العصابة ، الكثافة الشحنة، الكمون الكاذب. الروابط الكيميائية، أنصاف النواقل

## Abstract

Due to the importance that semiconductors play in science and technology, a great interest has been brought to the knowledge of these materials.

In particular to the study of their electronic and structural properties, more particularly those of chemical bonds.

The purpose of this work is to study the chemical tendency as well as the bonds in the semiconductors crystallizing in the diamond and zinc blend (Sphalite) phase:

IV-IV: Ge, Si

III-V: GaAs, GaSb, InSb, InAs, AlAs, AlSb, InP, Gap, InN, AlN

II-VI: ZnS, ZnSe, MgS, MgSe,

This, by calculating the band structure which became a practical and judicious way to the interpretation and analysis of a large number of properties.

This study was applied by using the method called Local Empirical PseudoPotential (E.P.M).

The comparison between the obtained results and those of the available literatures has revealed a good concordance. This let us to conclude that the adopted method in this study is very successful in describing the electronic states of the materials studied in this work.

Key words: band structure, charge density Pseudopotential, chemical bonds, Semiconductors

## Résumé

Du fait de l'importance des semi-conducteurs dans la science et la technologie, un immense intérêt a été apporté à la connaissance de ces matériaux, notamment à l'étude de leurs propriétés électroniques et structurales, en particuliers celles des liaisons chimiques.

Le but de ce travail est l'étude de la tendance chimique ainsi que les liaisons dans les semi-conducteurs cristallisant dans la phase diamant et zinc blende:

IV-IV: Ge, Si

III-V: GaAs, GaSb, InSb, InAs, AlAs, AlSb, InP, Gap, InN, AlN

II-VI: ZnS, ZnSe, MgS, MgSe

Cela par le biais du calcul de la structure de bande qui est devenu un moyen pratique et judicieux pour l'interprétation et l'analyse d'un nombre considérable de propriétés.

Cette étude a été appliquée en utilisant la Méthode

dite de Pseudo potentiel Empirique local (E.P.M). La

confrontation des résultats obtenus avec ceux disponibles

dans les différentes littératures révèle une bonne concordance. Ce qui nous permet de conclure que la méthode adoptée dans cette étude est très valide dans la description des états électroniques des matériaux étudiés dans le cadre de ce travail.

Les mots clés: structure de bande, densité de charge, Pseudopotentiel, liaisons chimiques, Semiconducteurs.

## ***REMERCIEMENTS***

Je tiens à présenter mes remerciements les plus distinguées et ma profonde reconnaissance à mon promoteur Mr : N bouaissa d'avoir accepté de diriger ce travail et pour ses fructueux conseils .

J'exprime ma gratitude à Mr : D.Ouali pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de se jury .

J'adresse mes plus sincères remerciements aux membres de jury : Mr :N.Benouattas, Mr :Y.BenArioua, Mr:N.Bouchibi, Mr:C.Farsi qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce modeste travail .

J'adresse mes vifs remerciements à mon mari pour son soutien moral et son encouragement ainsi à Mer et Mme Baaziz et à mon amie F.Barka pour leur aide.

## *SOMMAIRE*

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### **Chapitre I**

<b>Les états du solide et les liaisons chimiques.....</b>	<b>5</b>
---	----------

I-1 . Introduction .....	5
I-2. L'état amorphe.....	5
I-3 . L'état cristallin .....	5
I-3.1 . Les cristaux covalents .....	6
I-3.2 . Les cristaux ioniques .....	8
I-3.3 . Les cristaux métalliques .....	9
I-3.4. Les cristaux à liaison hydrogène .....	11
I-3.5 . Les cristaux moléculaires.....	11
I-4. La structure Zinc-blende .....	12
I-5 . le réseau réciproque. ....	13
I-6 . la zone de Brillouin.....	14

### **Chapitre II**

<b>La méthode de calcul de la structure de bandes des composés semiconducteurs .....</b>	<b>15</b>
--	-----------

II-1. Introduction .....	15
II-2. Hamiltonien total du cristal .....	15
II-3.L'approximation adiabatique .....	16
II-4.L'approximation de Hartree - Fock.....	17
II-5.Les méthodes de calcul de la structure de bande .....	17
II-5.1.La méthode des électrons presque libres.....	17

II-5.2. La méthode des liaisons fortes (T.B.M).....	20
II-5.3. La méthode des ondes planes .....	21
II-5.4. La méthode A.P.W .....	22
II-5.5. La méthode des ondes orthogonalisées .....	23
II-5.6. La méthodes des pseudopotentiels .....	24

## **Chapitre III**

### **Théorie des pseudopotentiels .....**

III-1. Introduction.....	25
III-2. Notion mathématique.....	26
III-3. la méthode empirique des pseudopotentiels .....	27
III-3.1. La méthode du pseudopotentiel local .....	28.
III-3.2. La méthode non local .....	32
III-3.2.1. Le modèle de Heirne Aberenkov.....	33
III-4. La méthode de calcul .....	35

## **Chapitre IV**

### **Résultats et discussions.....**

IV-1. Introduction .....	37
IV-2. Densité de charge .....	40
IV-2.1. Calcul de la densité de charge .....	40
IV-3. L'ionicité .....	41
IV-4. Les facteurs d'ionicité à partir de la structure de bande Electronique.....	67.

IV-5. calcul de facteur d'ionicté en utilisant le gap  $E_g^z$  .....69

**Conclusion général** .....73

**Références**.....75

## *Introduction générale*

Les semi-conducteurs ont fait depuis ces dernières décennies l'objet de très importantes recherches à cause des intérêts propres qu'ils représentent et surtout à cause des applications de plus en plus nombreuses dans lesquelles ils sont utilisés

Les semi-conducteurs sont des isolants dont la bande interdite est suffisamment faible pour que l'excitation thermique permette à un nombre d'électrons de peupler la bande de conduction.

Bien que certaines de leurs propriétés aient déjà été mises en évidence expérimentalement, dès le courant du XIX<sup>e</sup> siècle, la compréhension de ces matériaux n'a été saisie qu'après des recherches très approfondies. Le développement de la physique des semi-conducteurs est la conséquence directe des progrès de la mécanique quantique, de la chimie des solides, et des techniques de calcul.

Le progrès qui a été réalisé en physique des semi-conducteurs dépend principalement des matériaux de quatrième groupe et les composés III-V.

le premier rapport qui a décrit la formation des composés III-V a été publié en 1910 par Theil et Koelsch, qui ont synthétisé un composé à partir de l'Indium de Phosphore. Il en est de même pour l'antimoniure de l'Indium qui a été réalisé par Bolann et all en 1950.

En 1970 de nombreux de chercheurs ont travaillé sur l'application Hetero-epitaxci pour la production de grandes quantités du film GaN sur saphir Substrats [1].

Les semi-conducteurs III-V cristallisant dans la structure zinc blende ont subi un progrès assez important à cause de leurs applications potentielles dans la réalisation et le développement des dispositifs optiques et optoélectroniques, tel que la "haut électron mobilité", les transistors bipolaires à hétérojonction,

les modulateurs électro-optiques, les photo détecteurs diodes laser et diodes électroluminescentes [2] en faisant ainsi l'objet de plusieurs conférences, ainsi que de nombreuses publications en particulier les semi-conducteurs (III-V) à base de nitrogène [3-6]. Ces derniers, à cause de leur large gap énergétique et leur forte énergie de liaison ont été utilisés pour la fabrication des dispositifs électroluminescents violet, bleu et vert, une transition à haute température et les lasers à semi-conducteur [7-8].

D'autres composés binaires tels que GaAs, GaSb, AlAs, AlSb, GaP ont été utilisés dans de nombreuses productions des dispositifs photo luminescents avec une bande interdite directe minimale et dans une fenêtre très étroite dans le domaine du visible .

Les composés du groupe [IV-IV] , en particulier le Si et Ge ont été également l'objet de nombreuse études bien avant qu'ils ait été isolé [9],ils sont la base de l'industrie de la microélectronique dont les principaux avantages sont: la miniaturisation des circuits et l'accroissement de la vitesse de fonctionnement. La simplicité et l'importance technologique du Si et du Ge ont fait que ces matériaux jouent un rôle essentiel dans la physique des semi-conducteurs en se caractérisant par des nouvelles structures et des propriétés inattendues [10-11].

Ainsi que les composés II-VI à large bande interdite qui sont utilisés dans la réalisation des composants optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes ( L.E.D ) et les lasers à semi-conducteurs [12-14] couvrant la bande spectrale bleu verte, spécialement les composés ZnS, ZnSe .

Une connaissance précise de la structure de bande du matériau étudié est nécessaire pour l'évaluation de son domaine d'application.

Plusieurs méthodes théoriques ont été développées pour le calcul des structures de bande et la compréhension des propriétés électroniques et

structurales des matériaux [15,16]. Parmi elles, la méthode dite pseudo potentiel empirique, qui s'est révélée remarquablement efficace.

Une des propriétés qui découle de la structure de bande est la densité de charge des bandes d'énergie de valence, qui n'est autre que la distribution des électrons dans un volume bien défini lors de la formation d'une liaison.

Le caractère ionique ou covalent d'un solide est lié à la répartition de la charge entre les constituants. Ces deux caractères sont reliés par la relation:

$$f_c + f_i = 1$$

$f_c$ : désigne le facteur de covalonicité

$f_i$  : est le facteur d'ionocité

Pauling a défini l'ionocité d'une façon thermodynamique en étudiant la différence d'électronégativité entre les deux constituants d'un composé binaire.

L'étude de la topologie de la distribution de charge électronique est une méthode assez fructueuse pour caractériser les liaisons chimiques des composés semi-conducteurs.

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel empirique (E.P.M) afin de calculer des quantités physiques liées à la structure de bande tels que les gaps antisymétriques et les densités de charge des matériaux de différents groupes à savoir :

**IV-IV:** Ge, Si,

**III-V:** AlSb, AlAs, GaAs, GaSb, InAs, InSb InN, AlN , Inp,

**II-VI:** Mgs, MgSe, ZnS, ZnSe cristallisant dans la phase zinc blende.

En calculant le rapport de l'aire de la densité de charge anionique sur l'aire totale de la densité de charge nous avons obtenus les facteurs d'ionocité, ces derniers ont été comparés à d'autres valeurs d'ionocité calculés à l'aide des différentes méthodes qui seront décrites ultérieurement.

Le travail de ce mémoire est organisé comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des différents types de liaisons chimiques existant dans les cristaux.
- Le deuxième chapitre comporte la présentation des différentes méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux des électrons dans un volume bien défini lors de la formation des électrons.
- Le troisième chapitre est concentré sur la méthode de pseudopotentiel utilisé dans la présente étude.
- Le quatrième chapitre résume les résultats obtenus dans notre étude, ainsi que leurs interprétations et leurs comparaisons avec d'autres travaux théoriques.

Enfin une conclusion générale est présentée à la fin de cette étude.

## Chapitre I

### Les états du solide et les liaisons chimiques

#### I-1. Introduction

Il existe deux types d'états solides, l'état dans lequel l'arrangement des atomes est aléatoire, dit amorphe et celui dans lequel les atomes sont arrangés régulièrement aux nœuds d'un réseau.

#### I-2. L'état amorphe

C'est l'état où les atomes sont disposés d'une manière désordonnée à l'échelle macroscopique. La distance entre deux atomes proches varie peu à travers le solide : ordre à courte portée.

Les corps amorphes typiques étant des verres de silicate, leur état est dit vitreux, par conséquent les matériaux qui se solidifient dans un état amorphe sont appelés des verres.

Le passage du corps amorphe de l'état solide à l'état liquide ne s'accompagne-t-il pas de modifications de propriétés par saut brusques ; distinguant ainsi le solide amorphe du solide cristallin.

#### I-3. L'état cristallin.

Un cristal est construit à partir d'un groupe de  $N$  particules, qui constituent la cellule de base. Ce groupe est répété périodiquement en assurant un arrangement ordinaire à long porté

C'est un réseau tridimensionnel d'atomes dont l'ensemble ordonné de noyaux et d'électrons est lié entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Ces forces sont en principe connues mais leurs interactions sont tellement complexes que l'on ne peut pas les calculer en détail. En fait on associe les électrons des couches internes des atomes avec leur noyaux, ce qui

représente un ion positif et on traite les électrons de valence comme des particules quasi-libres dans le champ des ions [17].

### I-3.1. Les cristaux covalents

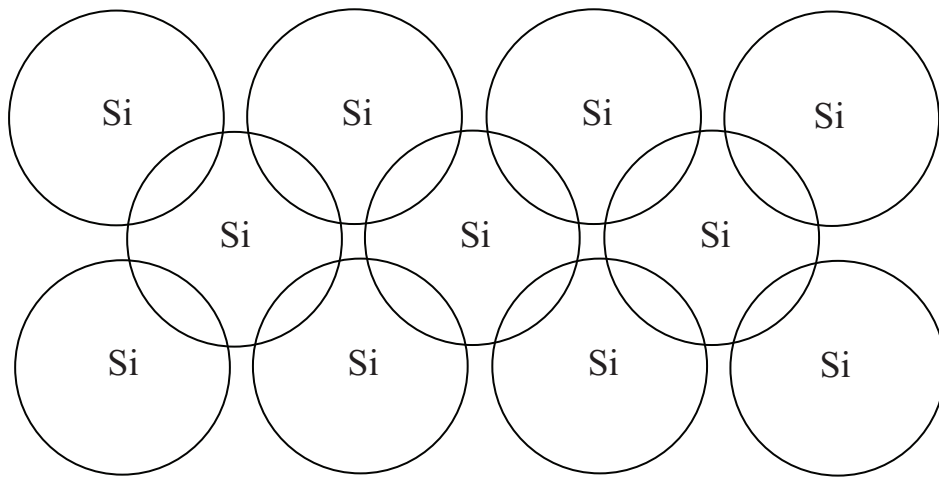
Entre 1916 et 1918, les Américains Lewis et Langmuir émirent l'hypothèse que la liaison covalente est assurée par la mise en commun de paire (doublet) d'électrons appartenant aux deux atomes qui contribue par un électron localisé dans un orbital entre les ions isolés, dont les spins sont opposés respectant ainsi le principe d'exclusion de Pauli, dans lequel dans un état deux électrons ne peuvent occuper le même point dans l'espace dans le même temps et dans la même direction de spin. [17-18].

Les cristaux covalents sont construits avec les électrons de couche IV du tableau périodique ( C , Si , Ge , Sn ) . Ces éléments ont quatre électrons périphériques, l'état **Sp** est à moitié remplie, qu'ils mettent en association avec quatre voisins proches pour établir la liaison covalente [17 ]. Les électrons sont liés mais leur énergie de liaison est beaucoup plus faible que dans les cristaux ioniques. Cette énergie de liaison est importante dans ce carbone diamant, qui est en effet un isolant, elle est nulle dans l'étain donc c'est un conducteur.

Dans le Silicium et le Germanium, cette énergie a une valeur intermédiaire qui fait de ces matériaux des semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs III-V possèdent en général une liaison covalente et typiquement la structure Zinc blende avec ces quatre voisins de pourcentage d'atome.

En exclut les molécules covalents  $A_2$  qui se limitent au nombre d'espèce d'atomes du tableau périodique, toutes les autres molécules covalentes se caractérisent par un certain déplacement (plus ou moins grand) des paires électroniques vers l'un des atomes vu qu'elle sont constituées d'atomes ayant des différentes électronégativité (figI-1).



**Figure I.1** : La liaisons cristalline type covalent

### I-3.2. Les cristaux ioniques

Les cristaux ioniques sont formés d'ions positifs et négatifs créés lors de l'association d'un élément fortement électro-négatif et d'un élément fortement électro-positif (Fig I-2).

L'élément électro-positif a généralement un seul électron périphérique qu'il cède facilement pour devenir un ion positif, avec une configuration électronique stable de couche saturée. L'élément électro-négatif a généralement sept électrons périphériques, il accepte facilement un huitième électron pour devenir un ion négatif avec une configuration électronique stable.

La liaison ionique résulte de l'interaction électrostatique de ces ions de charge opposées, d'où le nom de cristaux ioniques que l'on donne aux cristaux tels que LiF, NaCl, [17].

La configuration électronique d'un cristal ionique simple correspond à des couches électroniques complètes, comme pour les gaz inertes, les atomes de gaz inertes ont des couches électroniques complètes et la distribution des charges a une symétrie sphérique. Nous attendons donc que la distribution des charges sur chaque ion d'un cristal ionique ait approximativement une symétrie et avec une certaine distribution près de la région de contact entre les deux atomes voisins. Cette hypothèse est confirmée par les études par rayons X.

Les cristaux ioniques sont des isolants vu que l'inexistence d'électrons libres, en outre, l'énergie de liaison entre les atomes est très importante de sorte qu'ils sont généralement très durs.

### I-3.3. Les cristaux métalliques

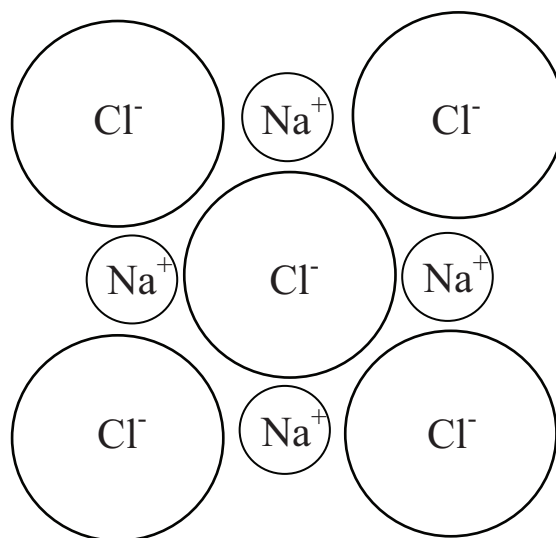
Les métaux sont construits avec des éléments électropositifs c'est-à-dire ayant un seul électron périphérique. Cet électron périphérique est libre de se déplacer lors de la réalisation du cristal. Ces matériaux sont caractérisés par une forte conductivité électrique (Fig I-3).

Dans certains métaux, l'interaction entre les atomes ionisés et les électrons de conduction fournit une grande part de l'énergie de liaison ; mais par rapport à l'atome libre, la caractéristique essentielle de la liaison métallique est de réduire l'énergie des électrons de valence dans le métal, les électrons de valence de l'atome deviennent les électrons de conduction de métal [18].

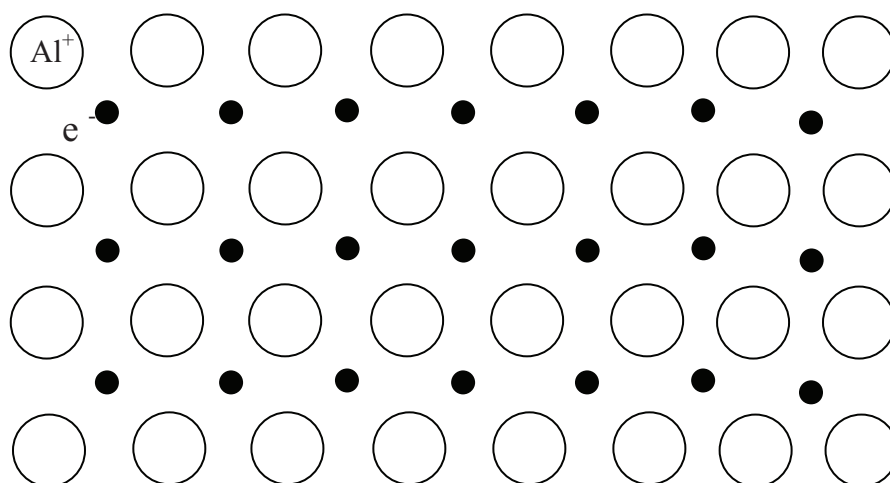
Dans le cas des matériaux de transition, il peut y avoir des effets additionnels dus aux interactions entre les couches électroniques internes. Les éléments de transition et les métaux qui les suivent immédiatement dans la classification périodique ont des couches *d* incomplètes, et ils sont caractérisés par de fortes énergies de liaison. Ceci est peut-être dû partiellement à la liaison covalente et partiellement à l'interaction de Vander-Waals entre les ions.

Contrairement aux métaux de transition, la liaison due à un électron de conduction n'est pas très forte.

Les cristaux métalliques se caractérisent par des liaisons plus faibles que celles dans les cristaux ioniques ou covalents. Ces matériaux sont moins durs et fondent à basse température.



**Figure I.2 :** la liaison cristalline type ionique



**Figure : I.3 :** La liaison cristalline type métallique.

### **I-3.4. Les cristaux à liaison hydrogène.**

La capacité de l'atome d'hydrogène d'associer deux atomes a été établie pour la première fois par les chimistes Russes Ilinski et Bekctov dans les années quatre vingt du siècle dernier. Plusieurs dizaines d'années se sont écoulées avant que la notion de cette liaison intermédiaire entre les liaisons chimiques et intermoléculaires soit définitivement consacrée. Elle a reçu le nom de liaison hydrogène [19].

La liaison hydrogène a un caractère largement ionique, car on ne la trouve qu'entre H et les atomes très électronégatifs en particulier F, O et N.

Dans la forme la plus ionique de la liaison hydrogène, l'atome hydrogène échange son électron avec un autre atome de la molécule ; la liaison hydrogène est alors formé du seul proton [18]. La perte de l'électron par l'atome d'hydrogène le transforme en particule douée de propriétés uniques. Elle n'est pas repoussée par les enveloppes électroniques d'autre particules et possédant aussi des dimensions infinies.

La liaison hydrogène se manifeste d'autant plus fortement que l'électronégativité de l'atome partenaire est grande et que plus petites sont ses dimensions.

Le voisinage d'atome électronégatif peut également stimuler les atomes des groupements CH à l'établissement de la liaison d'hydrogène.

### **I-3.5. Les cristaux moléculaires.**

Les cristaux moléculaires sont bâtis sur une unité de base qui n'est plus l'atome, mais la molécule.

Les forces de liaison sont grandes à l'intérieur de la molécule mais de type de Vander-Waals entre molécules et par conséquent faible.

Ces matériaux sont peu résistants et fondent à basse température [17]

### I-4. La structure Zinc blende

La structure zinc blende est composée de deux réseaux cubiques à faces centrées (C.F.C) décalés par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale (Fig I-4).

La maille élémentaire conventionnelle est cubique, elle contient deux types différents d'atomes, Zn et S dont des coordonnées sont :

Les atomes Zn :  $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ .

Les atomes S :  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ .

Tous les semi-conducteurs III-V forment généralement un cristal avec un arrangement zinc blende où chaque atome trivalent (III) a une coordination tétraédrique avec quatre atomes pentavalents (V).

Les liaisons sont partiellement covalentes et partiellement ioniques avec une forte prédominance covalente.

La structure zinc blende est une structure ouverte avec un taux de remplissage d'ordre 0.34 d'où la possibilité d'insertion d'atomes légers [20].

Dans la structure diamant les deux structures cubiques sont constituées des mêmes atomes Si, Ge, Sn.

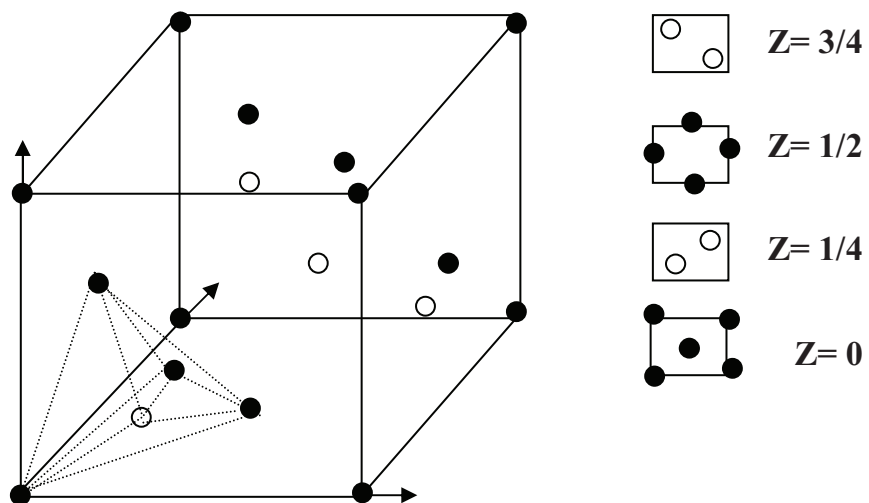


Figure I-4 : La structure Zinc-blende.

### I-5. Le réseau réciproque

Afin de simplifier certains calculs de la cristallographie-géométrie et d'exprimer commodément de nombreuses propriétés des cristaux (propriété optique électrique, magnétique, ...), un réseau dit réciproque a été associé au réseau direct.

Le réseau de Bravais correspond à l'espace réel au physique où les vecteurs ont la dimension d'une longueur. Tandis que le réseau réciproque correspond à l'espace des vecteurs d'onde. Dans cet espace les vecteurs du réseau ont la dimension de l'inverse d'une longueur [21]

Une image au microscope d'un cristal est une image de réseau réel contrairement à celle faite par diffraction des rayons X ou des électrons, qui est une image de réseau réciproque.

Les vecteurs fondamentaux de ces deux réseaux sont reliés par :

$$\vec{A} = 2\pi (\vec{b} \times \vec{c}) / (\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c})$$

$$\vec{B} = 2\pi (\vec{c} \times \vec{a}) / (\vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{a})$$

$$\vec{C} = 2\pi (\vec{a} \times \vec{b}) / (\vec{c} \cdot \vec{a} \times \vec{b})$$

La maille élémentaire du réseau réciproque est le parallélépipède formé par les vecteurs  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{C}$ . Son volume est le module du produit mixte :

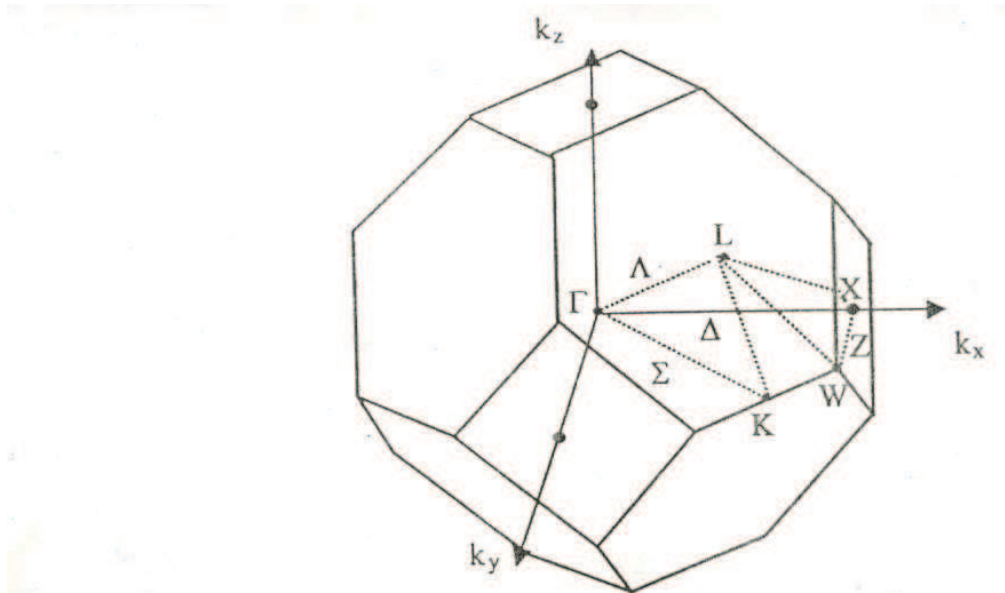
$$V_r = | \vec{A} \cdot \vec{B} \times \vec{C} |$$

Une autre maille élémentaire peut être construite, c'est la maille de Wigner – Sitz du réseau réciproque

## I-6. Zone de Brillouin

Une zone de Brillouin est par définition la maille de Wigner – Seitz (Fig I-5) du réseau réciproque [22], et satisfaisant à la condition de diffraction de Bragg. Construisons les plans médiateurs des différents vecteur  $G$  du réseau réciproque à partir de l'origine. Ces plans divisent l'espace de Fourier du cristal de façon complexe. La maille centrale est une maille élémentaire du réseau réciproque, celle-ci a une importance particulière dans la théorie des solides et nous l'appellerons première zone de Brillouin. La première zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des Vecteurs du réseau réciproque tracé à partir de l'origine .

Historiquement les zones de Brillouin ne font pas partie du folklore de l'analyse des structures cristallines par diffractions des rayons X, mais elles sont une des bases de l'analyse de la structure de bande d'énergie électronique.



**Fig 1-5** : la zone de Brillouin

## Chapitre II

### Méthode de calcul de la structure de bandes des composés

#### Semi-conducteurs

##### II-1.Introduction :

La détermination des structures de bandes est indispensable pour connaître les propriétés des semi-conducteurs. Cependant elle demeure un problème crucial de la physique moderne

La solution générale de la relation de dispersion est difficile à résoudre, vu l'absence d'une expression analytique du potentiel cristallin. Pour cela plusieurs approximations ont été introduites lors de calcul des niveaux énergétiques des fonctions d'ondes.

##### II-2.Hamiltonien total du cristal

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules (noyaux, électrons) en interaction. Ses propriétés quantiques peuvent être décrites en résolvant l'équation de Schrödinger

$$H \psi_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{k}) \quad (\text{II-1})$$

L'hamiltonien total d'un solide s'écrit :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{II-2})$$

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \Delta_i, \text{ Energie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha \left( \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \right) \Delta_\alpha, \text{ Energie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}, \text{ Interaction électron - électron.}$$

$$V_{\text{en}} = \sum_{i,\alpha} -\frac{1}{2} \frac{Z_{\alpha} \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|}, \text{ Interaction électron -noyau.}$$

$$V_{\text{nn}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_{\alpha} \cdot Z_{\beta} \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_{\alpha} - R_{\beta}|}, \text{ Interaction noyau -noyau.}$$

La résolution de l'équation de Shrödinger reste difficile a faire avec les outils mathématiques présents, Cependant l'appelle a des approximations est indispensable.

### II-3. L'approximation adiabatique

L'approximation de Born-oppeneiner permet de découpler l'Hamiltonien total en une partie électronique et une partie cœur (noyaux) considérée figée [23], tenant compte ainsi de leur mouvement lent par rapport aux électrons cela dû à la différence de leur masses, donc les vibrations du cœur supposée fixes.

L'Hamiltonien résultant est de la forme :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II-3})$$

$$H = \sum_i^N \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \Delta_i + \sum_{i,i \neq j}^N \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{-Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} \quad (\text{II-4})$$

$$H = \sum \frac{P_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \sum_{i,\alpha}^N V_{\alpha}(r_i - R_{\alpha}) \quad (\text{II-5})$$

Qui représente respectivement l'énergie cinétique des électrons, leur interaction mutuelle coulombienne  $V_{ee}$  et l'interaction coulombienne  $V_{\alpha}$  entre les électrons et leur cœur. Ce problème à plusieurs particules est encore très difficile à résoudre. Pour le simplifier, une autre approximation est introduite.

#### II-4. L'approximation de Hartree Fock.

Cette approximation consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électrons et à supposer que chaque électron se meut dans un champ moyen créé par les autres électrons [24-25]. Donc le problème à N corps en interaction se réduit à un problème d'un électron indépendant.

L'équation de Shrodinger est décomposée donc à un système d'équation dont chaque un ne décrit que le mouvement d'une seule particule. L'Hamiltonien s'écrit donc comme suit :

$$H_i = \sum_{2i} H_i \quad (\text{II-6})$$

$$H_i = \frac{P_i^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II-7})$$

$V(r)$  : Potentiel moyen cristallin, possédant la symétrie du réseau et contient les deux interaction, électron – électron, électron - cœur (construit à partir des potentiels atomiques associés à chaque atome constituant le réseau cristallin, en tenant compte des particules de symétrie du cristal [17], il existe différentes méthodes pour résoudre cette équation et obtenir les états électroniques du cristal

#### I-5. Les méthodes de calcul de la structure de bande:

##### I-5.1. la méthode des électrons presque libres (N.F.E.M).

Dans la méthode des électrons presque libre, l'énergie d'interaction de l'électron avec le champ périodique du réseau cristallin est considérée beaucoup plus faible que l'énergie cinétique de l'électron et que l'influence du potentiel cristallin est analogue a une perturbation périodique.

$$H = T + V(r) \quad (\text{II-8})$$

Avec  $V(r) = W(r)$  : perturbation

La théorie des perturbations permet la détermination des corrections portées sur l'énergie  $E^\circ$  et la fonction  $\Psi^\circ$  d'un système non perturbé quand on lui impose une perturbation.

$$H = H_0 = T = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \quad (\text{II-9})$$

L'Hamiltonien d'une particule libre est :

$$H_0 \Psi^0(r) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \right] \Psi^0(r) = E^\circ(k) \Psi^0(k) \quad (\text{II-10})$$

En approximation d'ordre zéro, les électrons presque libres ont une énergie :

$$E^\circ(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{II-11})$$

Et une fonction d'onde :

$$\Psi^\circ(r) = V^{1/2} \exp(ikr) \quad (\text{II-12})$$

Avec

$V$  : volume total du cristal. Les fonctions d'ordre  $\Psi^\circ(r)$  sont orthonormées.

Pour trouver les  $E(k)$  et  $\Psi(r)$  de la première approximation, le calcul nécessite la connaissance des éléments de matrice de la perturbation.

Celle-ci est périodique, on peut alors la mettre en terme de série de Fourier.

$$V(r) = \sum_G V_G \exp\left(iG \frac{2\pi}{a} r\right) \quad (\text{II-13})$$

En première approximation, la correction est donnée par les éléments de matrice de la perturbation:

$$E^1 = \langle \psi_{k'}^0(r) | V(r) | \psi_k^0(r) \rangle = \int \psi_{k'}^0(r) \cdot V(r) \cdot \psi_k^0(r) d\tau = W_{kk'}, \quad (\text{II - 14})$$

$$E^1 = \begin{cases} 0 \dots \dots \dots \text{pour } k \neq \frac{n\pi}{a} \\ \pm V_G \dots \dots \dots \text{pour } k = \frac{n\pi}{a} \end{cases} \quad (\text{II - 15})$$

Ainsi :

$$E(k) = E^0(k) + E^1 = E^0(k) + \begin{cases} 0 \dots \dots \dots \text{pour } k \neq \frac{n\pi}{a} \\ \pm V_G \dots \dots \dots \text{pour } k = \frac{n\pi}{a} \end{cases} \quad (\text{II - 16})$$

En seconde approximation, la théorie des perturbations donne :

$$E^2 = \sum_{k'} \frac{W_{kk'}^2}{E^0(k) - E^0(k')} = \sum_{k'} \frac{\langle \psi_{k'}^0(r) | V(r) | \psi_k^0(r) \rangle}{E^0(k) - E^0(k')} \quad (\text{II - 17})$$

Ainsi l'énergie totale du système s'écrit :

$$\Theta(r) = E(k) = E^0(k) + W_{kk'} + \sum \frac{W_{kk'}^2}{E^0(k) - E^0(k')} \quad (\text{II - 18})$$

Le troisième terme est très négligeable par rapport aux autres termes.

Donc :

$$E(k) = E^0(k) + \Theta(r) + W_{kk'} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \begin{cases} 0 \\ \pm V_G \end{cases} \quad (\text{II - 19})$$

Physiquement, ce terme signifie que les états en  $k = \pm \frac{n\pi}{a}$  sont des états dégénérés.

### II-5.2. La méthode des liaisons fortes (T.B.M).

Cette méthode porte également le nom de **Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (L.C.A.O)**. Elle permet de déduire les propriétés du cristal en se basant sur les états propres des atomes séparés, Conçue pour la première fois par le savant Bloch [26] qui a supposé que l'énergie d'interaction de l'électron avec le noyau est supérieure que l'énergie cinétique.

L'hamiltonien total du cristal peut être approximé à l'hamiltonien de l'atome isolé.

$$H = H_a = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_a(r) \quad (\text{II -20})$$

$V_a(r)$  : l'énergie potentielle de l'électron lié à l'atome considéré.

Les fonctions propres et les valeurs propres sont déterminées par l'équation de Schrödinger

$$H\Psi_a(r) = E_a\Psi_a(r) \quad (\text{II -21})$$

$E_a$  : l'énergie de l'atome isolé

$\Psi_a(r)$  : Fonction d'onde correspondant à cette énergie

$\Psi_a(r)$  est normée à l'unité

La fonction d'onde du cristal est écrite sous la forme d'une somme de Bloch d'orbitales atomique

$$\Psi_{(r)} = \sum_n c_n \Psi_n(r - n) \quad (\text{II - 22})$$

Où

$\Psi_n(r - n)$  La fonction d'onde de l'électron appartenant à n<sup>ème</sup> atome

$C_n$ : coefficients choisis de telle sorte que  $\Psi_n(r)$  vérifie la condition de périodicité de Bloch.

$$C_n = \exp(ikn)$$

Cette méthode est peu adaptée au calcul des bandes de conduction et de valence, mais donne de bon résultats lorsque les orbitales atomiques sont très localisées autour des noyaux et changent peu lorsque les atomes sont rapprochés dans le cas du cristal, d'où la bonne adaptation au calcul des états du cœur

Un compromis entre les deux méthodes, N.F.E.M et T.B.M est réalisé pour résoudre le problème de trouver un potentiel à la fois presque atomique à proximité du cœur ionique et faible dans les régions interstitielles, car ces deux méthodes représentent des cas extrêmes de la structure de bandes.

### II-5.3. La méthode des ondes planes.

Dans cette méthode on considère que le potentiel  $V(r)$  du cristal est un potentiel périodique qu'on peut l'écrire sous la forme d'une série de Fourier[27]

$$V(r) = \sum_G V(G) \exp(ikr) \quad (\text{II - 23})$$

La forme d'onde est périodique donc :

$$\Psi = \sum_k C(k) \exp(ikr) \quad (\text{II - 23})$$

L'équation de Shrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(r) + V(r)\Psi(r) = E(k)\Psi(r) \quad (\text{II-25})$$

En substituant les équations: (II-23) (II-23) dans l'équation (II-25) et en multipliant par  $\exp(ikr)$  et en intégrant sur  $d^3r$ , on trouve :

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

Ce système d'équation en  $C(k')$  permet de calculer  $E(k)$  en supposant que les coefficients  $V(G)$  sont connus.

#### II.5.4. La méthode A.P.W.

Cette méthode a été imaginée pour pallier au problème des conditions au limites, inhérentes à la méthode cellulaire. Le potentiel cristallin est supposé sphérique à l'intérieur de sphère de rayon  $r_s$  entourant les atomes et constant à l'extérieur de ces sphères. Ce type de potentiel est appelé le potentiel de muffin tin (nid d'abeille) [28].

Les fonctions d'ondes sont développées en ondes sphériques où le potentiel est de type atomique et en ondes planes dans les régions où le potentiel est constant.

Ces fonction d'ondes sont appelées ondes planes augmentées, elle sont continues en  $r = r_s$  et ne présentent de se fait aucun problème de condition aux limites [28].

La méthode A.P.W a été utilisée dans le calcul des structures de bandes des métaux (Fe , Cu , Zn ) par Mathies, ainsi que d'autre propriétés, en particulier les métaux de transitions car le potentiel utilisé dans cette méthode est une approche raisonnable de ces systèmes [17] .

### II-5.5. La méthode des ondes orthogonalisées.

La méthode O.P.W (Orthogonalized Plane Waves) est basée sur l'idée que les états électroniques dans le cristal sont essentiellement les états de l'électron libre, plus ou moins perturbés par la nature périodique du cristal. Les fonctions d'onde des électrons dans le cristal sont alors développées sur la base des fonctions d'onde des électrons libres, c'est-à-dire d'ondes planes dans l'espace compris entre les ions [29]. Ceci pose d'importants problèmes vu le nombre infini d'ondes planes décrivant les états du cœur

Hering a pu simplifier cette difficulté en calculant les états propres et les fonctions d'ondes du cœur par la méthode des liaisons fortes (T.B.M), tandis qu'une base d'ondes planes constituée de combinaison Orthogonales aux états du cœur est considérée pour le calcul des états de valence et de conduction [30-31].

Ainsi il définit l'O.P.W par :

$$\Psi_k(r) = \exp(ikr) + \sum_c b_c \Phi_k^c(r) \quad (\text{II -27})$$

$C$  : définie le cœur.

$b_c$  : est calculée par l'orthogonalité de  $\Psi_k$  avec chaque niveau du cœur.

$$\int dr \Phi_K^c(r) \Psi_K(r) = 0 \quad (\text{II -28})$$

$$b_c = - \int dr \Phi_K^c(r) \exp(ikr) \quad (\text{II -29})$$

$\Psi_k$  satisfait la condition de Bloch donc on peut chercher les états propres de l'équation de Schrödinger comme une combinaison linéaire d'ondes planes orthogonalisées (O.P.W)

$$\Psi(r) = \sum_k c_k \Psi_k(r) \quad (\text{II -30})$$

Les coefficients :  $C_k$  et l'énergie  $E(k)$  sont calculées en insérant l'expression de  $\Psi_k$  dans l'expression variationnelle .

### II-5.6. La Méthode pseudopotentiel

La méthode pseudopotentiel comme la méthode OPW utilise les propriétés d'orthogonalités des états de valence et de conduction avec les états de cœur, mais l'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudopotentiel.

Cette dernière méthode, qui est celle utilisée dans nos calculs, sera mieux détaillée dans le chapitre suivant.

## Chapitre III

### Théorie des pseudopotentiels

#### III-1. Introduction

En 1934, Fermi a introduit pour la première fois le pseudo potentiel pour l'étude des niveaux atomiques des couches minces [32]. Dans les années qui succédèrent Hellman proposa une approche du pseudo potentiel qui a été utilisée dans la détermination des niveaux énergétiques dans les métaux alcalins.

Depuis, plusieurs autres suggestions ont vu l'apparition dans la littérature des états solides, et la théorie de la matière condensée continua à s'évaluer rapidement à partir de la fin des années cinquante et jusqu'à nos jours [33].

La méthode du pseudo potentiel est une extension de la méthode O.P.W ou Philips Kleinman [34] a démontré, avec son théorème d'annulation, que les électrons de valence présentent expérimentalement un potentiel répulsif lorsqu'ils sont proche du cœur ionique. Ce potentiel répulsif agit pour retenir les électrons de valence en dehors du cœur, où en d'autres termes, les fonctions d'ondes des électrons sont contraintes à être orthogonalisées aux états du cœur.

Une fois le potentiel répulsif sommé avec le potentiel attractif des électrons du cœur, ceci engendre un potentiel très faible, c'est le pseudopotentiel

Ce pseudo potentiel peut être traité en utilisant la théorie des électrons libres N.F.E.M ou d'autre technique pour résoudre l'équation de Schrödinger .

### III-2. Notion mathématique

La méthode O.P.W a permis de définir la fonction d'onde comme suit :

$$\Psi_K(r) = \Phi_K^V(r) - \sum \langle \Phi_K^C(r) / \Phi_K^V(r) \rangle \Phi_K^C(r) \quad (\text{III-1})$$

Avec :

$$\Phi_k^V(r) = \sum_C B_{K-G} \exp[(i - G)r]$$

$B_{K-G}$  : déterminé par une méthode variationnelle de façon à rendre l'énergie  $E_K$  de l'état minimale.

$\Phi_k^C(r)$  : Fonction d'onde de Bloch

La fonction d'onde  $\Psi_K$  vérifie l'équation de Schrödinger

$$H\Phi_K^V = E\Psi_K \quad (\text{III-2})$$

En remplaçant (III-1) dans (III-2) on obtient :

$$H\Phi_K^V - \sum \langle \Phi_K^C / \Phi_K^V \rangle H\Phi_K^C = E_K \Phi_K^V - \sum \langle \Phi_K^C / \Phi_K^V \rangle \Phi_K^C \quad (\text{III-3})$$

Les fonctions d'onde  $\Phi_K^C$  sont les fonctions propres de même Hamiltonien  $H$  pour un vecteur propre  $E_K$ . On peut vérifier l'équation comme :

$$H\Phi_K^V = E_K \Phi_K^C \quad (\text{III-4})$$

$$H\Phi_K^V + \sum (E_K - E_C) \langle \Phi_K^C / \Phi_K^V \rangle \Phi_K^C = E_K \Phi_K^V \quad (\text{III-5})$$

Où :

$$\sum (E_K - E_C) \langle \Phi_K^V / \Phi_K^C \rangle = V_r$$

$V(r)$ : opérateur répulsif.

$$(H + V_r)\Phi_K^V = E\Phi_K^V \quad (\text{III-6})$$

On sait que :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V_C$$

$$\left( \frac{P^2}{2m} + V_C + V_r \right) \Phi_K^V = E \Phi_K^V \quad (\text{III-7})$$

On pose que  $V_p = V_r + V_C$

Où:

$V_p$ : pseudopotentiel faible

$V_c$  : potentiel attractif du cœur négatif.

$V_r$ : potentiel répulsif positif.

L'équation de Shrödinger devient :

$$\left( \frac{P^2}{2m} + V_p(r) \right) \Phi_K^V = E \Phi_K^V \quad (\text{III-8})$$

### III-3. La méthode empirique des pseudopotentiels

La méthode empirique des pseudo potentiels est un important outil dans les calculs de la structure des bandes électroniques [33]. En premier lieu, les informations de la surface de Fermi ont été utilisées pour les métaux, mais les résultats obtenus par la photon-émission et la réflexion seront une source essentielle au plus tard.

La structure de bande électronique d'un cristal est calculée, en faisant intervenir seulement quelques valeurs de coefficients  $V(G)$ . Ces coefficients sont par fois calculés et ajustés à partir des modèles basés sur les observations expérimentales de réflexion où d'absorptions des cristaux [35] d'ou l'appellation de la méthode empirique des pseudopotentiels .

Cette méthode a été appliquée avec succès aux semi-conducteurs Ge et Si pour la première fois [36] et fut par la suite un succès à une dizaine de semi-conducteurs ayant la structure diamants et zinc blende.

On distingue deux modèles de la méthode empirique des pseudo-potentiels :

- modèle local
- modèle non local.

### III-3.1. La méthode du pseudopotentiel local.

Cette approche admette que le pseudopotentiel comme étant local ; donc indépendant de l'effet du cœur est négligeable.

La pseudofonction d'onde d'un électron de valence dans le solide est représentée comme suit :

$$H_{PS} \Psi_{nK}(r) = \sum_{n,K} ( \Psi_{n,K}(r) ) \quad (\text{III-9})$$

$$\Psi_{nK}(r) = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G K(G) \exp(i(K+G)r) \quad (\text{III-10})$$

$$= \sum_G C_{n,K}(G) \Phi_G(r) \quad (\text{III-11})$$

Où la convergence est déterminée par G, on a alors

$$\sum_G [ \langle \Phi_G | H | \Phi_G \rangle - E_{n,K} \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle ] = 0 \quad (\text{III-12})$$

$E_{n,K}$  : des solutions de l'équation des Shrodinger

On pose

$$\langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = \delta_{G,G'}$$

L'hamiltonien est donnée comme :

$$H = T + V_{p.s}$$

D'où :

$$\langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{P.S} | \Phi_{G'} \rangle \quad (\text{III-13})$$

$$\langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (K + G')^2 \delta_{G,G'} \quad (\text{III-14})$$

$G$  : est un vecteur du réseau réciproque.

$K$  : est un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin.

$$\langle \Phi_G | V_{P.S} | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{P.S}^{NL} | \Phi_{G'} \rangle \quad (\text{III-15})$$

$$\langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int \exp(-i(K + G)r) V(r) \exp(i(K + G')r) d^3r \quad (\text{III-16})$$

$$\langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V(r) \exp(-i(G - G')r) d^3r \quad (\text{III-17})$$

$$= V(G - G') \quad (\text{III-18})$$

Posons:

$$G - G' = q$$

$$V_{PS}^L = \frac{1}{\Omega} \int V(r) \exp(-iqr) d^3r \quad (\text{III-19})$$

Dans cette approche le pseudopotentiel total du cristal est supposé comme la superposition des pseudopotentiels atomiques  $V_i$  à des sites  $R_n$ . Ces pseudopotentiels possèdent une symétrie sphérique.

$$V_{PS}^L(r) = \sum_n^m \sum_i^L V_i(r - R_n - T_i) \quad (\text{III-20})$$

$m$ : nombre de mailles élémentaires dans le solide.

$L$  : nombre d'atomes par maille élémentaire.

$R_n$  : représente la position liant aux deux atomes dans la maille unitaire.

Le pseudopotentiel est une simple fonction de position ce qui caractérise sa localité, par ailleurs la périodicité du cristal nous a permis d'écrire la transformation de Fourier sous la forme :

$$V(G) = \frac{1}{\Omega} \int V_{PS}^L(r) \exp(-iGr) d^3r \quad (\text{III-21})$$

$N \Omega_0$  : volume du réseau cristallin.

$\Omega_0$ : volume de la maille élémentaire.

La structure zinc blende est caractérisée par deux atomes par maille élémentaire on a alors :

$$\Omega = N \Omega_0 = 2N \Omega_{a3} = Na^3$$

$a$ : la constante du réseau cristallin .

$\Omega a$  : Volume atomique.

Pour la recherche de  $V(G)$ , on suppose :  $\Omega_0$

$$r' = r - R_n - T$$

$$V(G) = \frac{1}{2} \sum_i \exp(-iGT_i) V_i(G) \quad (\text{III-22})$$

$V_i(G)$  : facteurs de formes atomique définis par :

$$V_i(G) = \int_{\Omega a} V_i(r') \exp(-iGr) d^3r'$$

Dans la structure diamant ou zinc blende

$$T_1 = -\eta = T = \frac{a}{8} \quad (1.1.1)$$

$$T_2 = +\eta = T = \frac{a}{8} \quad (1.1.1)$$

$T_1, T_2$  : positions des deux ions présents dans la maille primitive .

$$V(G) = \frac{1}{2} [\exp(-iGT_1)V_1(G) + \exp(-iGT_2)V_2(G)] \quad (\text{III-23})$$

$$V(G) = \frac{1}{2} [\exp(-iGT)V_1(G)T_1 - \exp(-iGT_2)V_2(G)] \quad (\text{III-24})$$

On introduit les notions de facteurs de formes symétriques et antisymétriques

$$V^S(G) = \frac{1}{2} [V_1(G) + V_2(G)] \quad (\text{III-25})$$

$$V^A(G) = \frac{1}{2} [V_1(G) - V_2(G)] \quad (\text{III-26})$$

D'où

$$V_1(G) = V^S(G) + V^A(G) \quad (\text{III-27})$$

$$V_2(G) = V^S(G) - V^A(G) \quad (\text{III-28})$$

Avec :

$$V_1(G) = \frac{2N4\pi Z_1 e^2}{\Omega_c |G|^2}$$

$$V_2(G) = \frac{2N4\pi Z_2 e^2}{\Omega_c |G|^2}$$

$\Omega_c = \Omega / N$  : le volume de la maille élémentaire

L'expression (16) en tenant compte de l'expression de facteurs de forme s'écrit :

$$V(G) = V^S(G)\cos(GT) + V^A(G)\sin(GT) \dots \quad (\text{III-29})$$

On pose

$$V^S(G) = \cos(GT)$$

$$S^A(G) = \sin(GT)$$

$s^S(G)$  : facteurs de structure .

D'où on s'exprime les facteurs de forme comme suit :

$$V(G) = \sum_{\alpha} S^{\alpha}(G) V^{\alpha}(G) \quad (\text{III-30})$$

En remplaçant dans l'équation (III-22) on trouve

$$V_{PS}^L(r) = \sum_G V(G) \exp iGr \quad (\text{III-31})$$

### III-3.2. La méthode non local

Cette approche apparaît en 1976 pour apporter une correction de la dépendance énergétique du potentiel répulsif [37].

Le pseudo potentiel est à l'origine non local, il dépend de  $r$  et de l'énergie  $E$ , cette non localité traduit la différence d'énergie existant entre les électrons du cœur et celles de valence. Elle est calculée pour chaque moment angulaire.

Une correction non locale qui simulerait les effets répulsifs à l'intérieur du cœur doit être apporté au potentiel local. Le pseudo potentiel non local est donné par [38].

$$V_{NL} = \sum_1 A_1(E) f_1(\mathbf{r}) p_1 \quad (\text{III-32})$$

Où :

$A_1(E)$ : est une énergie des états profond, une fonction dépendante de l'énergie des états du cœur.

$P_l$  : l'opérateur de  $l^{\text{ème}}$  composante des moments angulaire.

$f_l(r)$  : fonction représentant l'effet de l'état du coeur.

La fonction  $f_l(r)$  peut prendre plusieurs formes, parmi elle celle d'Ashcroft de Heine Abrenkov et la forme Gaussienne dont les deux derniers sont les plus importants [28]

### III-3.2.1 Le modèle de Heine Abrenkov

Le modèle est très utilisée vue sa simplicité [ 39]

$$f(r) = \begin{cases} 1 & \dots r \leq R_c \\ 0 & \dots r > R_c \end{cases}$$

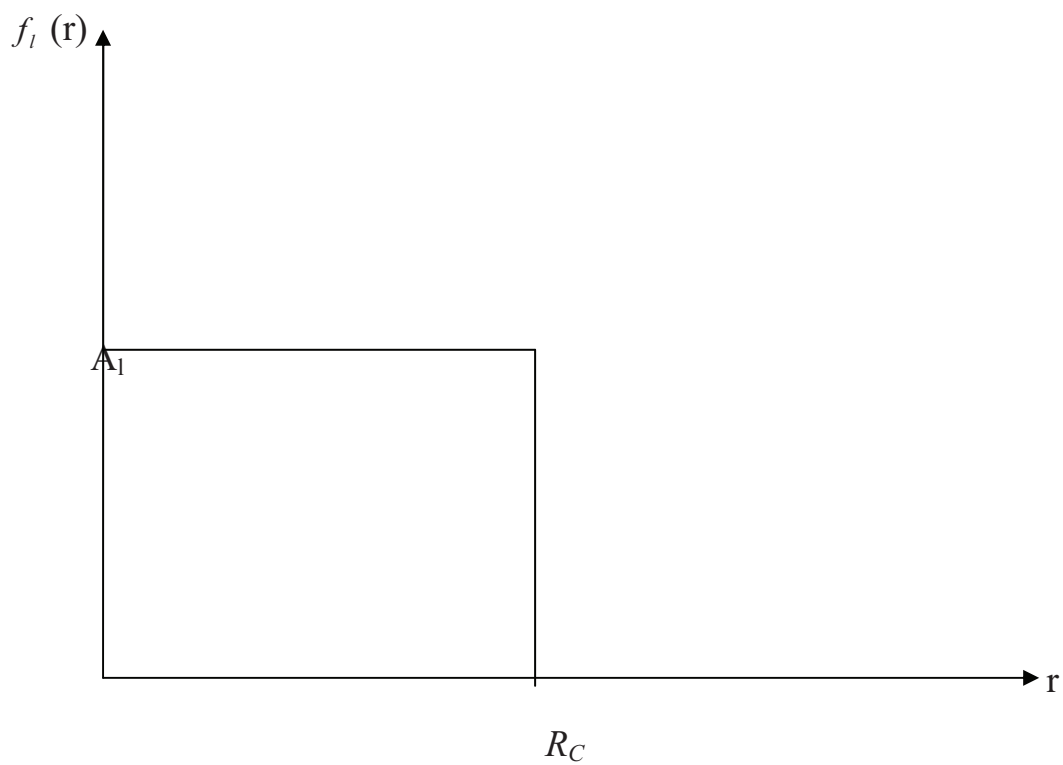
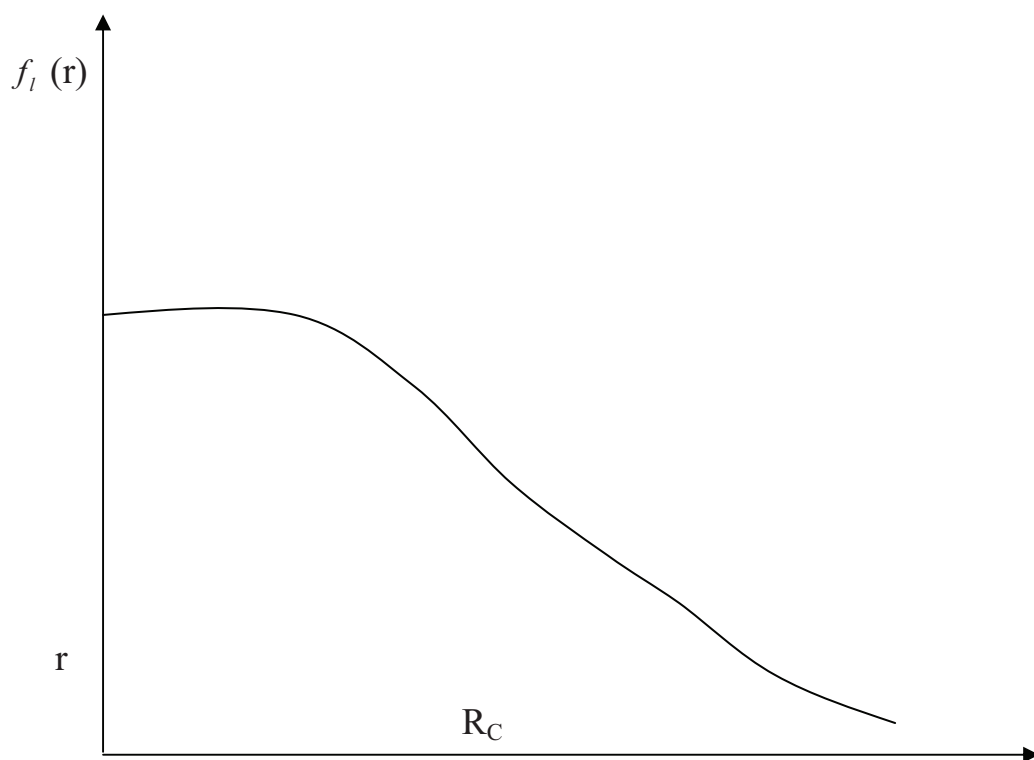
$R_c$  : le rayon du cœur ionique. ( Fig III-2)

### III-3.2.2- Le modèle de Gauss

Les résultats de ce modèle sont les plus réalistes, et qui s'accordent avec les résultats empiriques [39] .

La fonction de Gauss est donnée par:

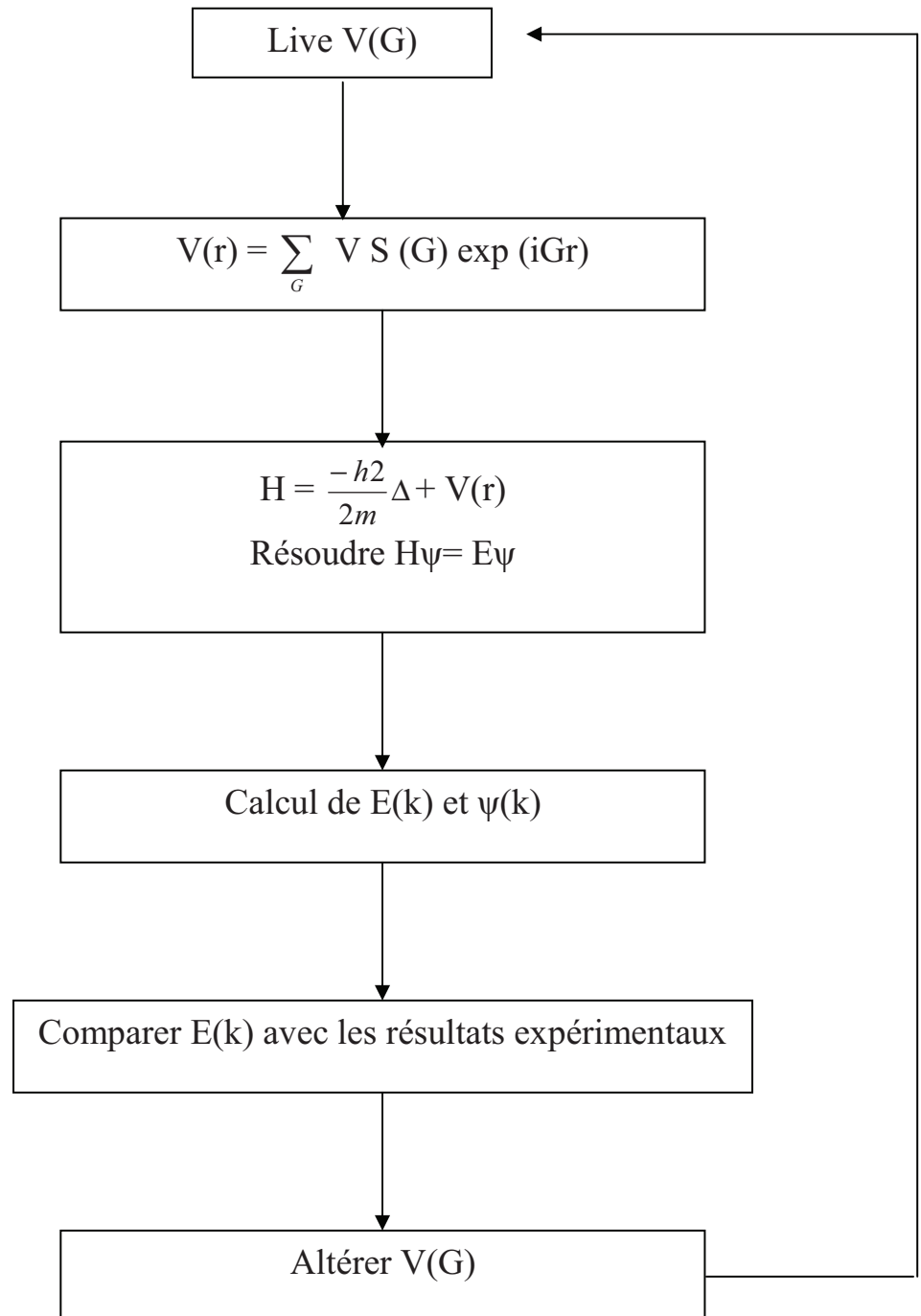
$$f_l(r) = \exp(-r^2/R_c)$$

**Fig III-1** : fonction de Heine - Abarenkov**Fig III- 2** : Fonction de Gauss

**III-4. La méthode de calcul :**

Sur la figure (III-3) on présente le diagramme logique de cette méthode résumant ainsi les différentes étapes de calcul. La première étape consiste à choisir les facteurs de forme  $V(G)$ , la structure est incluse par les facteurs de structure  $S(G)$  et l'équation de Schrödinger est résolue pour les valeurs propres de  $E(k)$  d'énergie et les fonctions d'ondes  $\psi_n(r)$ .

Les valeurs retrouvées seront comparées par la suite aux valeurs expérimentales,  $V(G)$  est ajusté par un nombre d'altération généralement petit, jusqu'à l'obtention d'un accord entre les valeurs expérimentales et calculées



**Figure III-3** : Diagramme bloc de la méthode E.P.M

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

#### IV-1. Introduction

Plusieurs méthodes théoriques ont été développées pour l'étude des propriétés chimiques et physiques des matériaux. Cependant la méthode empirique des pseudopotentiels reste la méthode la plus simple qui offre les résultats les plus compatibles à l'expérience.

Le pseudopotentiel empirique est définie comme étant la superposition des pseudopotentiels atomiques de la forme:

$$V_p(\mathbf{r}) = V_L(\mathbf{r}) + V_{NL}(\mathbf{r}) \quad (\text{IV- 1})$$

Où:

$V_L(\mathbf{r})$  et  $V_{NL}(\mathbf{r})$  sont respectivement la partie locale du pseudopotentiel et la partie non local .

Dans notre travail, on a pris en considération que la partie locale de telle sorte que la relation (IV- 1) devient :

$$V_p(r) = V_L(r) = \sum_G V(G) S(G) \exp(iGr) \quad (\text{IV-2})$$

Avec:

$S(G)$  sont les facteurs de structure et  $V(G)$  les facteurs de forme, ces derniers ont été au départ tirés de la littérature, ensuite ajustés par la méthode non linéaire des moindres cares [40], dont tous les paramètres sont optimisés sous un critère consistant à minimiser la moyenne de la racine carrée de l'écart des

gaps des niveaux d'énergie calculés par la méthode des pseudopotentiels par rapport à ceux trouvés expérimentalement, définie par:

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

Où:

$$\Delta E_{i,j} = E_{i,j}^{\text{exp}} - E_{i,j}^{\text{cal}}$$

$E_{i,j}^{\text{exp}}, E_{i,j}^{\text{cal}}$  Sont respectivement les énergies observées et calculées entre l' $i^{\text{ème}}$  état correspondant au vecteur d'onde ( $k = k_i$ ) et le  $j^{\text{ème}}$  état en ( $k = k_j$ ) du  $m^{\text{ème}}$  paire choisi ( $i,j$ ),  $N$  est le nombre des paramètres du pseudo potentiel empirique à déterminer.

Les valeurs des paramètres induits au départ seront améliorées par itérations successives jusqu'à ce que  $\delta$  soit minimale.

Les facteurs de formes symétriques et antisymétriques ajustés en (Ryd) ainsi que leurs paramètres du réseau des semi-conducteurs étudiés dans la Phase diamant et zinc-blend sont présentes dans le tableau (IV-1).

Comps	V <sub>s</sub> (3)	V <sub>s</sub> (8)	V <sub>s</sub> (11)	V <sub>a</sub> (3)	V <sub>a</sub> (4)	V <sub>a</sub> (11)	Paramètre réseau (Å°)
Si	-0.231074	0.05656	0.068254	0	0	0	10.263
Ge	-0.294588	0.074802	0.001723	0	0	0	10.692
Alsb	-0.225597	0.028086	0.062230	0.007109	0.05896	0.004544	6.1355
GaSb	-0.191206	0.005	0.043533	0.045340	0.03	0.00	6.118
AlAs	-0.212694	0	0.09275	0.068833	0.05	-0.0075	5.6611
GaAs	-0.239833	0.0126	0.059625	0.06536	0.05	0.01	5.653
InSb	-0.201822	0.01	0.028443	0.064645	0.03	0.015	6.49
GaP	-0.210510	0.03	0.072244	0.132668	0.07	0.02	5.451
InP	-0.213862	0.00	0.0704999	0.088818	0.06	0.03	5.869
InAs	-0.182147	0.00	0.047107	0.094714	0.05	0.03	6.058
ZnS	-0.312933	0.021262	0.170554	0.030061	0.116000	0.129269	5.409
MgSe	-0.241454	0.026	0.05	0.15	0.089	-0.03	5.89
MgS	-0.209338	0.04	0.06	0.19	0.12	-0.03	5.62
AlN	-0.309603	0.112783	0.067538	0.28	0.33	0.015	8.2582
ZSe	-0.207808	-0.008	0.036046	0.342762	0.099	0.022	5.668
InN	-0.172195	-0.01555	0.044698	0.238742	0.23210	-0.03143	9.411

**Tableau IV-1** : les facteurs de forme symétrique et antisymétrique ajustés en (Ryd) des matériaux semi-conducteurs étudiés, dans la phase zinc- blende.

L'utilisation de ces paramètres dont les valeurs mentionnées dans le tableau (IV-1) nous a permis de calculer les structures de bandes, ainsi que les densités de charge dont elles sont des outils efficaces pour prédire les tendances chimiques et liaisons de nos matériaux.

La tendance chimique et liaison dans les semi-conducteurs et l'une des propriétés essentiellement recommandées à connaître dans certaines applications. De ce fait, de nombreuses études ont été effectuées dans ce domaine, bien que d'importantes progrès on été réalisés l'accord entre la théorie et l'expérience reste encore loin d'être atteint.

L'étude de la structure de bande ainsi que la topologie de la densité de charge des électrons le long des niveaux de ces bandes nous renseigne sur le caractère de la liaison dans les conditions normales ou sous l'effet d'une perturbation extérieure qui permet de prédire la transition de phases structurales correspondantes.

#### IV-1. Densité de charge

La densité de charge électronique est l'une des caractéristiques qui découle de la structure de bande, elle est d'une utilité primordiale, lorsque les propriétés chimiques et physiques présentent un intérêt dans les matériaux semiconducteur. Elle nous permet de connaître le type de liaisons établit 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.

Une idée réaliste sur la distribution de charge électronique est obtenue lors d'un traitement des densités de charges qui s'effectue dans l'espace direct, donnant ainsi une vue réelle sur le caractère ionique de la liaison.

##### IV-1.1. Calcul de la densité de charge

Après avoir résolu l'équation de Shrödinger pour les fonctions d'ondes  $\psi(\mathbf{r})$

$$H \psi_{n,k}(\mathbf{r}) = E_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (\text{IV-4}).$$

$\psi_{n,k}(\mathbf{r})$  : pseudo fonction d'onde.

$n,k$ : sont respectivement le numéro de la bande et le vecteur d'onde de l'état.

La densité de charge électronique peut être calculée comme une fonction positionnelle dans le cristal en élevant au carré la fonction d'onde pour chaque états sommant par la suite la contribution de tous les états.

$$\Psi_I(r) = e \sum_{n,k} (\psi_{n,k}(r))^2 \quad (\text{IV-5}).$$

Dans le cas, où on s'intéresse à une certaine région spatiale de la zone de Brillouin :

$$\Psi(r) = e (\psi_{n,k}(r))^2 \quad (\text{IV-6}).$$

J.P Walter et All ont pu calculer la densité de charge en utilisant un modèle de 3360 points de coordonnées.

$$\frac{1}{16} (2s + 1, 2m + 1, 2n + 1) \text{ unité de } \frac{2\pi}{a}$$

s.m.n : sont des entiers.

Tandis que Balderschkin a utilisé la technique du point moyen (mean-point), pour la structure zinc blende et rocksalt. Ce point est de coordonnées :

$$\frac{2\pi}{a} (0, 63223, 0.231, 0.00)$$

Chadi et Cohen ont développé le modèle des points spéciaux en démontrant qu'en utilisant uniquement deux points spéciaux, la possibilité de calculer la densité de charge est très grande. Les deux points sont :

$$K_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right), K_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right).$$

### IV -3. L'IONICITE

En utilisant la densité de charge, l'étude du caractère contribuant dans les liaisons atomiques des composés étudiés peut être effectuée en calculant les facteurs d'ionocité comme étant le rapport de l'aire de la densité de charge anionique sur l'aire totale selon l'expression suivante [41]:

$$F_i = \left[ \frac{S_A}{S_A + \lambda S_C} \right]^2 \quad (\text{IV-7}).$$

Où

$S_A$ : la surface anionique

$S_C$ : la surface cationique

$\lambda$  : le paramètre qui sépare les éléments de forte ionicité des éléments de faible ionicité.

$\lambda = -1$  pour les éléments des groupes III – V

$\lambda = +1$  pour les éléments des groupes II – VI

Ces deux caractéristiques ont été considérées comme un moyen d'étude, qualitative et quantitative pour les propriétés de liaison des matériaux semi-conducteurs de type IV-IV, III-V, II-VI

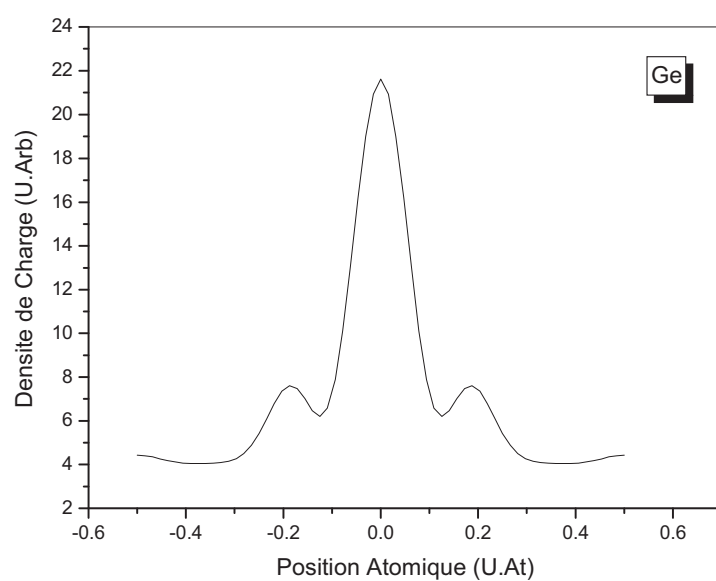
Le calcul de la densité de charge a été fait grâce aux pseudofonctions d'onde obtenue lors de la résolution de l'équation d'onde. Nous avons calculé la densité de charge électronique de la somme des quatre bandes de valence, au point de haute symétrie  $\Gamma$  pour le Ge et le Si respectivement, suivant la direction [111] qui est celle de la liaison inter atomique. Les profils sont présentés par les figures (IV-1.a) et (IV-2.a), sur lesquels plusieurs constatations se font :

Le maximum de la densité de charge est accentué au centre de la liaison indiquant ainsi le caractère de covalence très élevé qui caractérise la liaison entre les deux atomes présents dans la cellule unitaire.

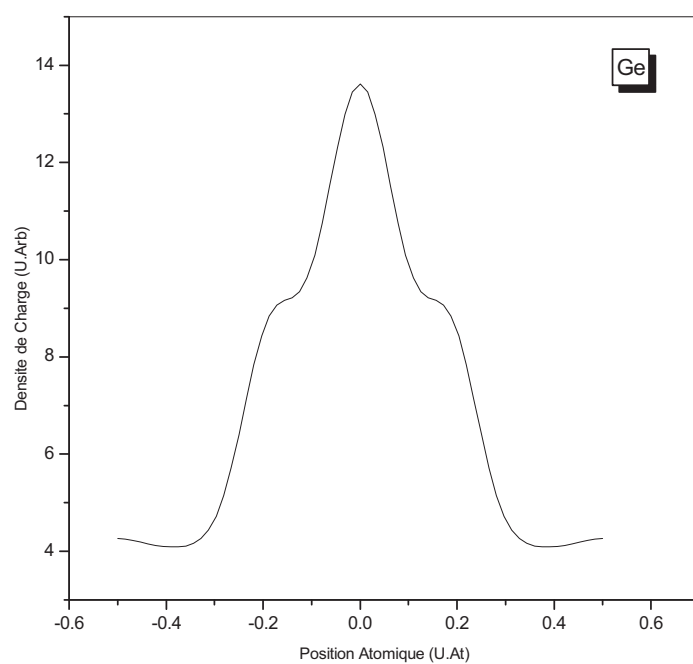
Une distribution symétrique autour du centre de la liaison due à l'égalité de partage d'électrons entre les deux atomes, une fois la liaison est saturée. Sachant que les matériaux covalents se distinguent par une agglomération de charge dans la liaison.

La densité de charge de Ge est plus faible comparée par celle de Si. Cela peut être expliqué par le fait que le Ge est plus métallique que le Si [42].

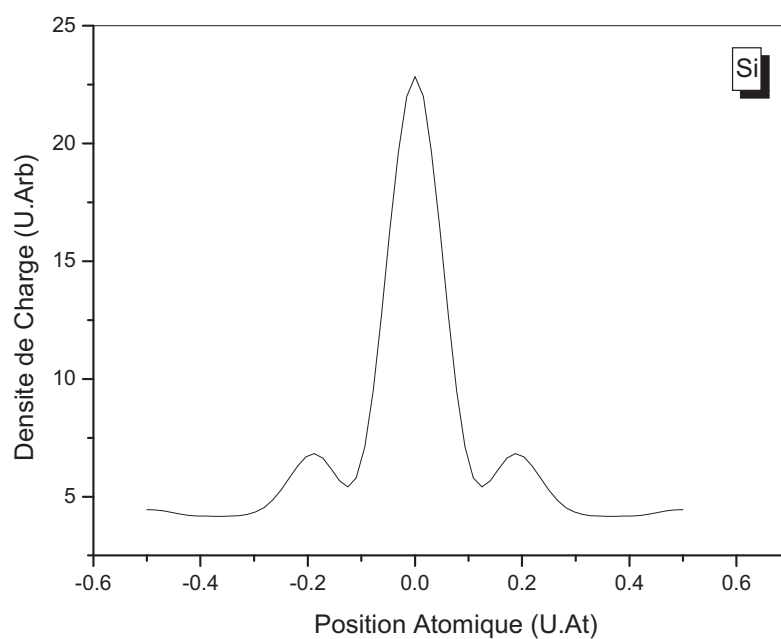
Comme nous l'avons déjà mentionné Chadi et Cohen ont démontré que l'utilisation de deux points spéciaux peut nous donner une très bonne estimation de la densité de charge totale au lieu de calculer l'intégral sur toute la zone de Brillouin. Nous avons utilisé cette procédure pour tracer les profils de la densité de charge le long de la direction [111] figure (IV-1.b) et (IV-2.b)



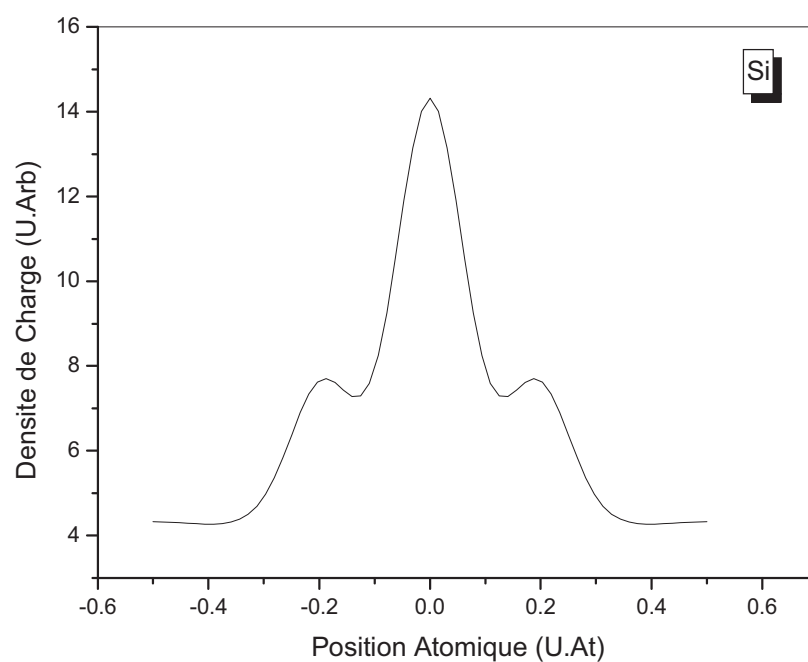
**Figure IV-1.a** : La densité de charge de Ge au point  $\Gamma$



**Figure IV-1.b** : La densité de charge de Ge au point Chadi-Cohen



**figure IV-2.a** : La densité de charge de Si au point  $\Gamma$



**figure IV-2.b** : La densité de charge de Si au point de Chadi-Cohen

Pour confirmer le caractère de covalonicité présent dans le Ge et le Si, les facteurs d'ionicité ont été calculés suivant la relation (IV-7).

Composes	Nos calculs <sup>a</sup>	Nos calculs <sup>b</sup>	[43]	[44]	[45]
Ge	0	0	0	0	0
Si	0	0	0	0	0

**Tableau IV-2** : Valeurs d'ionicité calculées par l'E.P.M de Si et Ge

a: Les calculs effectués au point de haute symétrie  $\Gamma$

b: Les calculs effectués au point de haute symétrie Chadi-Choen

[43] Philips

[44] Christensen et all

[45] Garacia et Cohen

Comme il apparaît clairement sur le tableau (IV-2) nos résultats sont en bon accord avec ceux de Philips, Christensen et all ainsi que ceux de Garacia et Cohen .

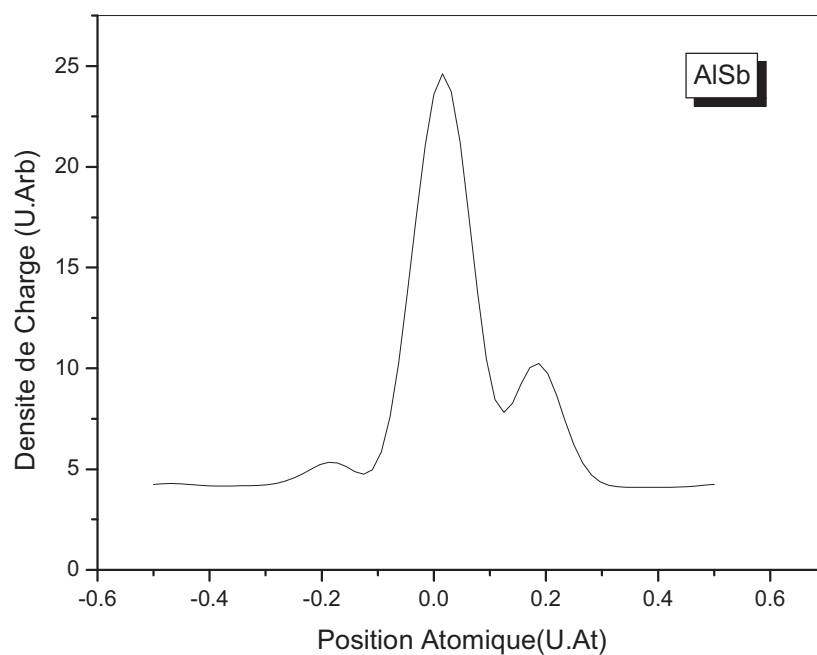
Comme les composés III-V sont potentiellement utiles dans la réalisation des composants électroniques et optoélectroniques, nous avons ainsi essayé d'avoir une idée sur leur tendance chimique.

Les figures (IV-3.a – IV-10.a ) représentent les profils de la densité de charge électronique au Point  $\Gamma$  pour la somme des quatre bandes de valence des corps binaires: AlSb, GaSb, AlAs, GaAs, InSb, GaP, InP, InAs respectivement. Leur densité de charge correspondante présente à peu près les mêmes caractéristiques avec un maximum de charges qui se trouve légèrement déplacé vers le côté de l'anion. Une autre partie de charge significative se trouve localisée au voisinage de l'anion .Au niveau du cation ; il existe une charge très faible . Par ailleurs une autre constatation se fait; c'est qu'il y a Presque aucune charge au niveau des régions interstitielles .

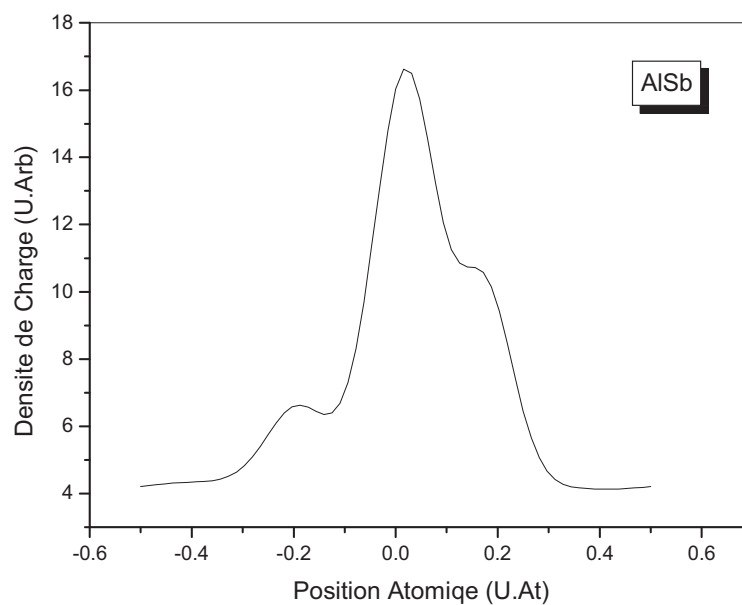
La distribution de charge entre l'anion et le cation est le partage des électrons induit par l'effet de la mécanique quantique .La raison pour que la densité de charge des semi-conducteurs covalents est ainsi faible et que les proches voisins sont liées à travers un recouvrement des orbitales de type  $sp^3$  .

Le déplacement du maximum de la densité de charges vers le côté de l'anion est dû à une différence de potentiel du cation et de l'anion dans chaque cas du composé binaire. Cependant, la densité de charge électronique est légèrement asymétrique autour du centre de la liaison, ainsi le transfert important de charge du cation, vers l'anion indique que l'anion possède un potentiel plus fort que celui du cation. Cette différence de potentiel est responsable du caractère de l'ionicté présent dans la liaison, mais avec un degré variant d'un matériau à un autre.

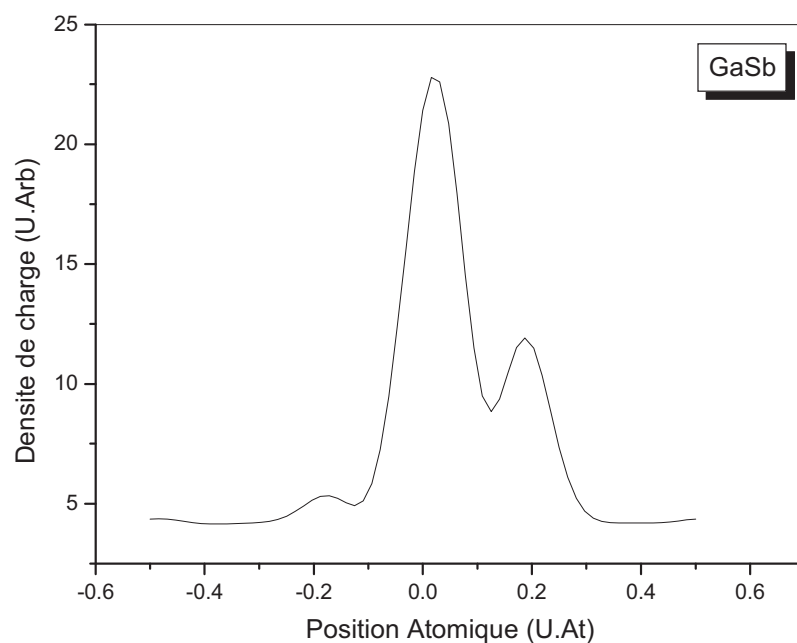
Le même comportement est observé pour la densité de charge moyenne de la somme des quatre bandes de valence calculées aux points de Chadi-Cohen, Fig (IV-3.b , - IV-10.b )



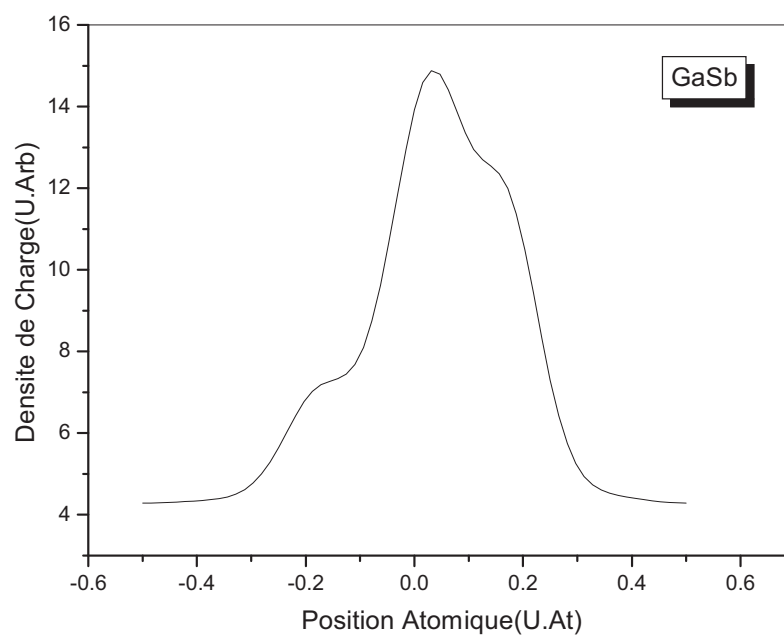
**Figure IV-3.a** : La densité de charge de AlSb au point  $\Gamma$



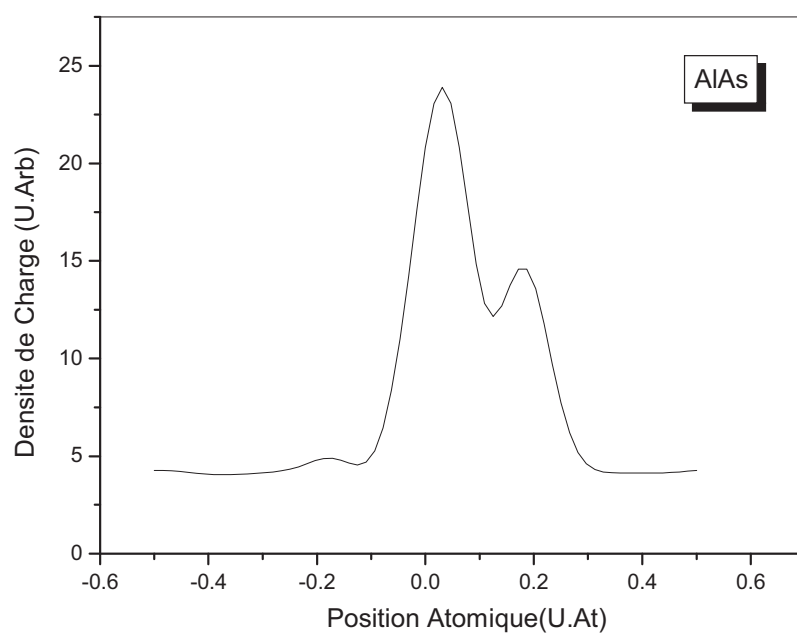
**Figure IV-3.b** : La densité de charge de AlSb au point de Chadi-Cohen



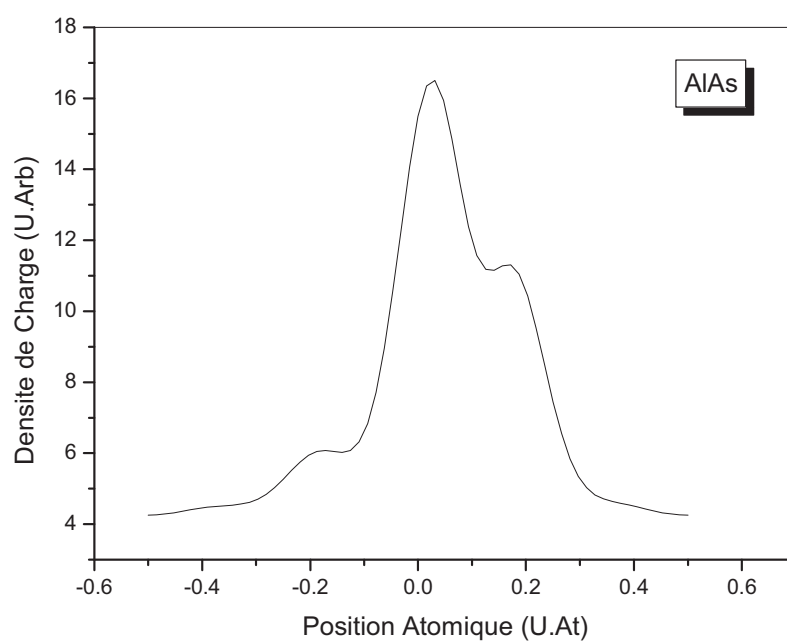
**Figure IV-4.a :** La densité de charge de GaSb au point  $\Gamma$



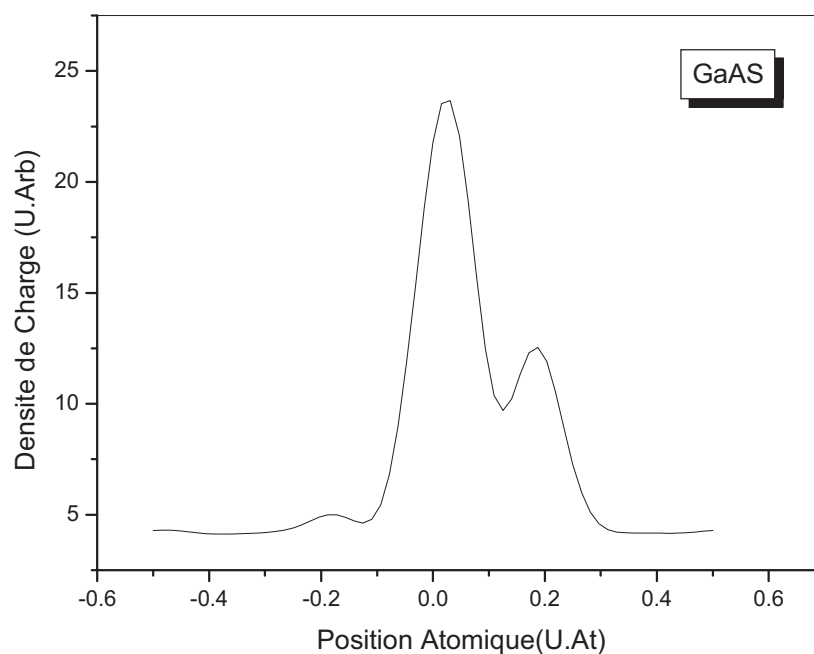
**Figure IV-4.b :** La densité de charge de GaSb au point de Chadi-Cohen



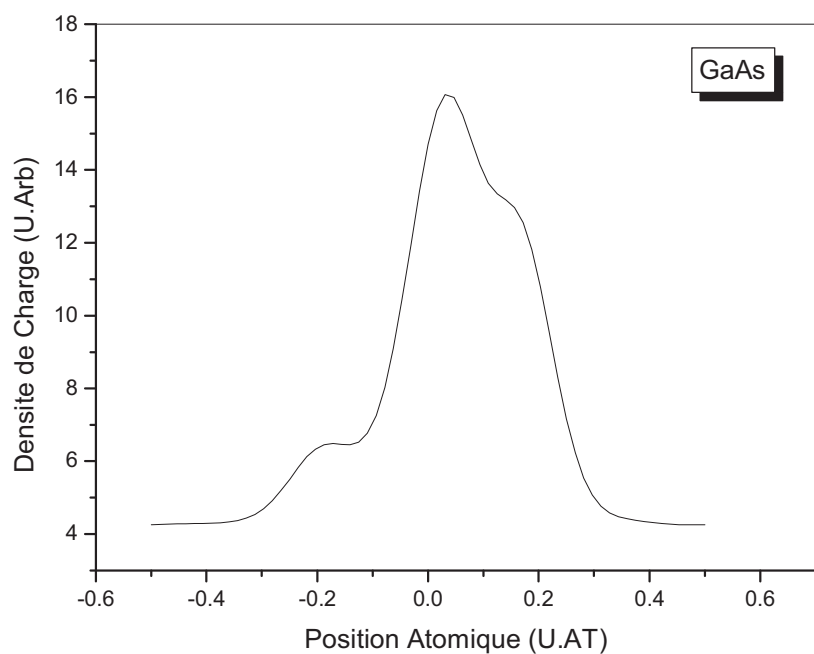
**Figure IV-5** : La densité de charge de AlAs au point  $\Gamma$



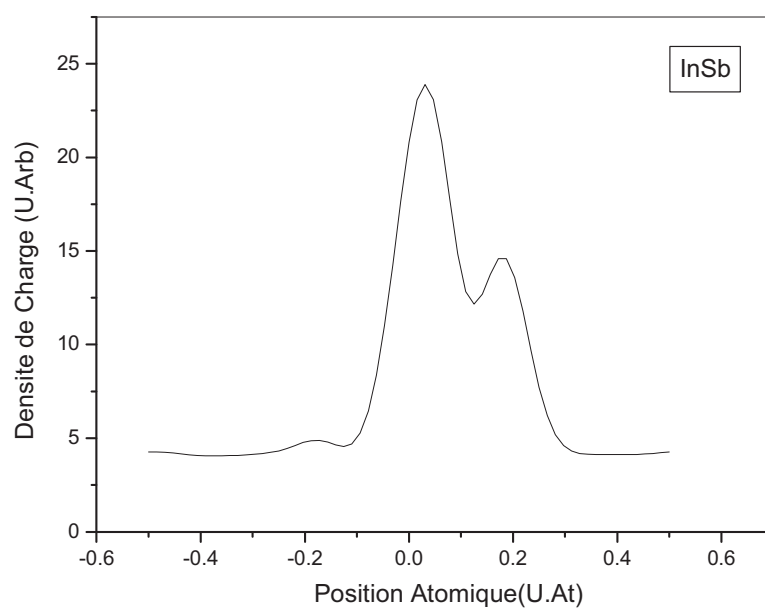
**Figure IV-5** : La densité de charge de AlAs au point de Chadi-Cohen



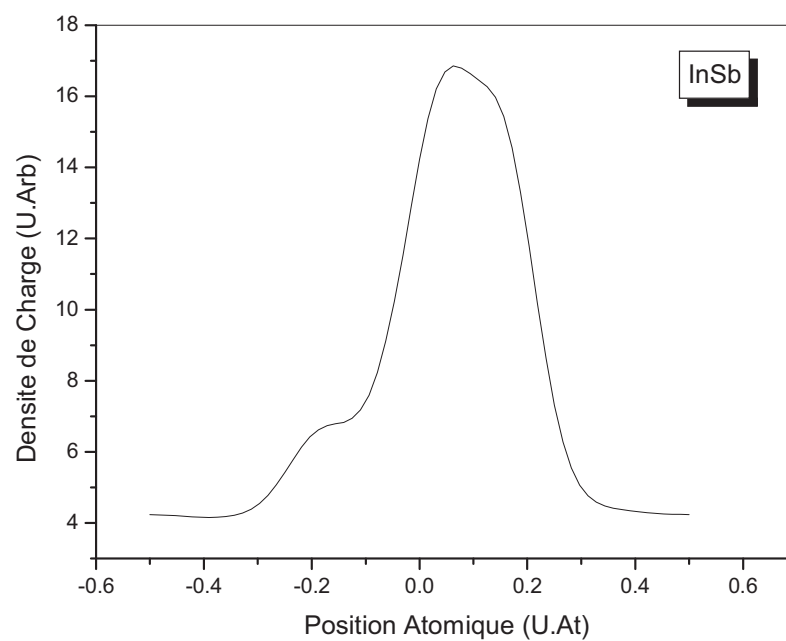
**Figure IV-6.a :** La densité de charge de GaAs au point de  $\Gamma$



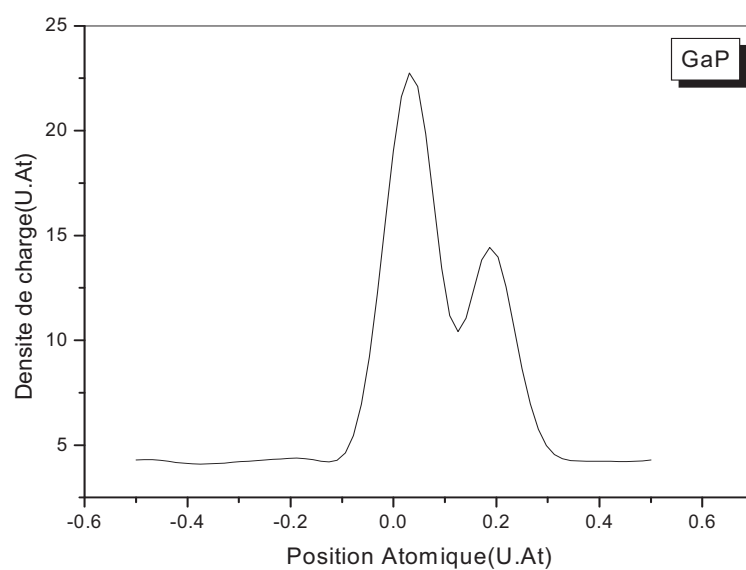
**Figure IV-6.b :** La densité de charge de GaAs au point de Chadi-Cohen



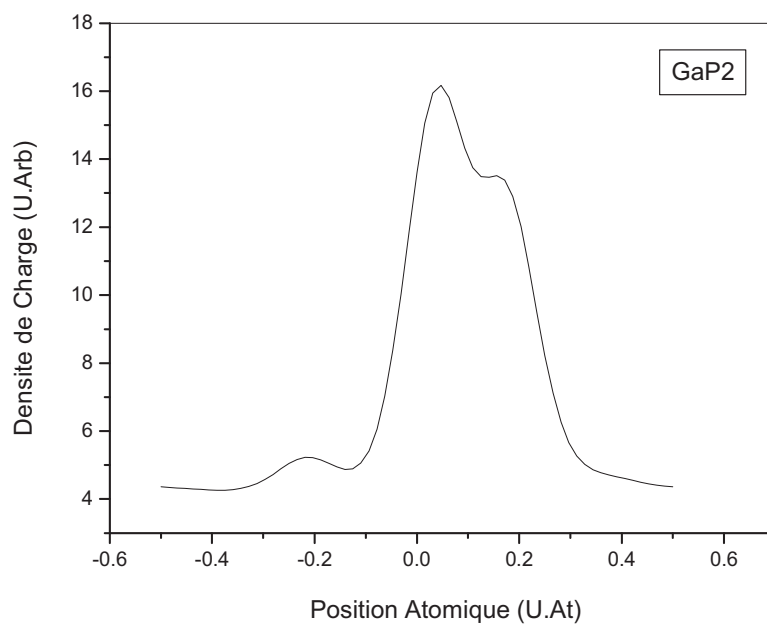
**Figure IV-7.a** : La densité de charge de InSb au point de  $\Gamma$



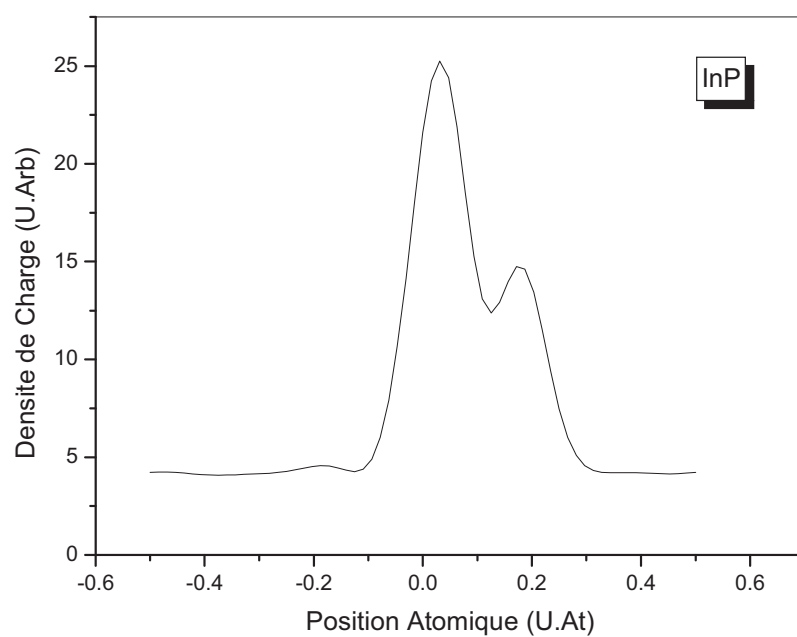
**Figure IV-6.b** : La densité de charge de InSb au point de Chadi-Cohen



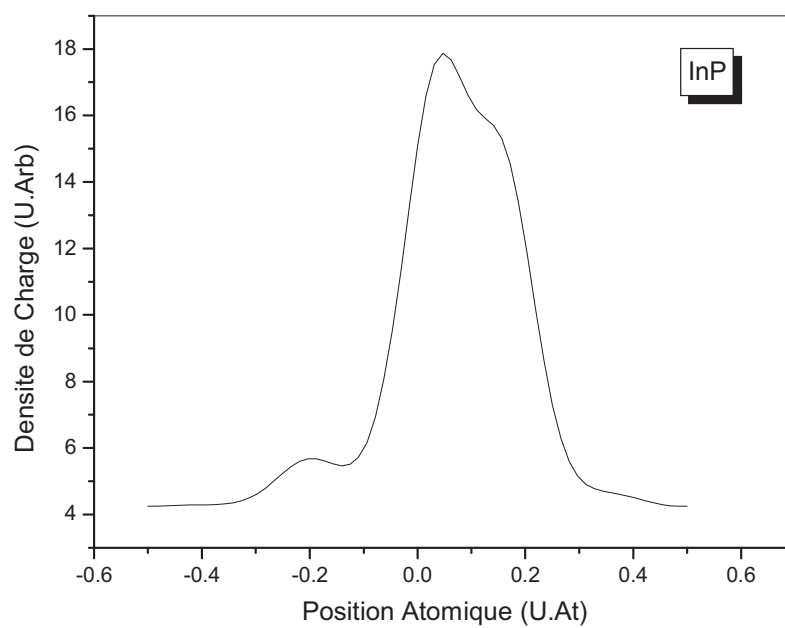
**Figure IV-8.a** : La densité de charge de GaP au point  $\Gamma$



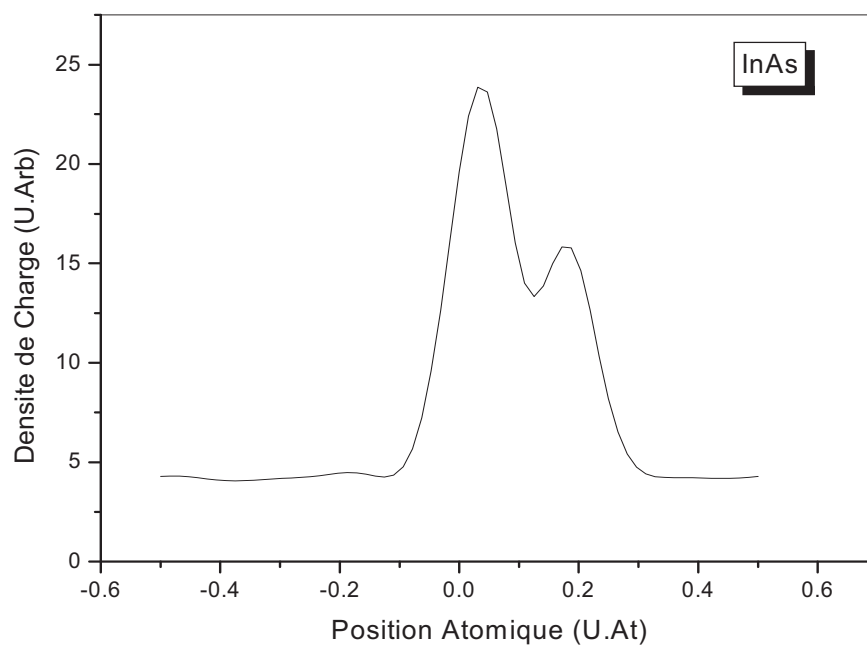
**Figure IV-8.b** : La densité de charge de GaP au point de Chadi-Cohen



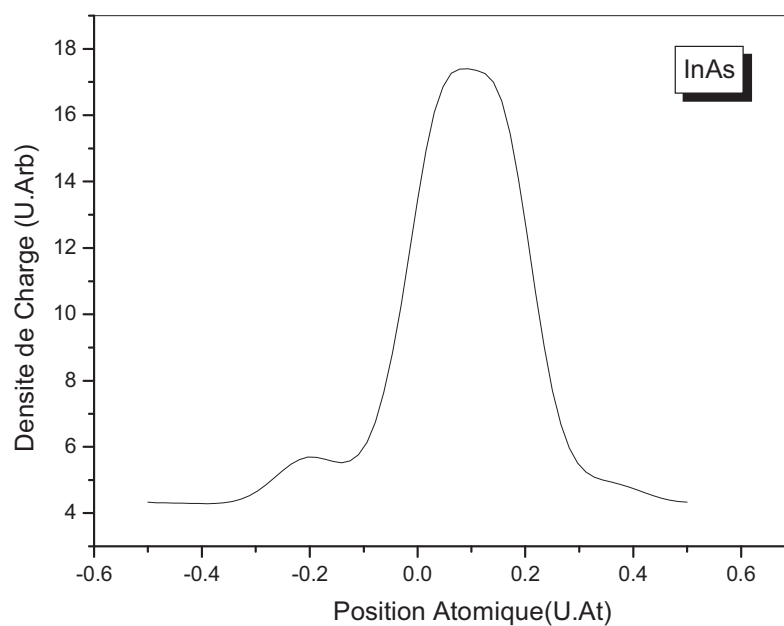
**Figure IV-9.a** : La densité de charge de InP au point  $\Gamma$



**Figure IV-9.b** : La densité de charge de InP au point de Chadi-Cohen



**Figure IV-10.a** : La densité de charge de InAs au point  $\Gamma$



**Figure IV-10.b** : La densité de charge de InAs au point de Chadi-Cohen

Le calcul de l'ionicté nous indique que le caractère covalent est légèrement prononcé que le caractère ionique.

Le tableau (IV-3) résume les facteurs d'ionicté des éléments étudiés. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux de la littérature

Composés	Nos calculs <sup>a</sup>	Nos calculs <sup>b</sup>
AlSb	0.266 <sup>a</sup> 0.250 [43]	0.342 <sup>b</sup> 0.250 [43]
GaSb	0.296 <sup>a</sup> 0.261 [43]	0.393 <sup>b</sup> 0.261 [43]
AlAs	0.336 <sup>a</sup> 0.367 [44]	0.410 <sup>b</sup> 0.375 [43]
GaAs	0.348 <sup>a</sup> 0.316[45]	0.432 <sup>b</sup> 0.316 [45]
Insb	0.397 <sup>a</sup> 0.321 [43]	0.493 <sup>b</sup> 0.321 [43]
GaP	0.457 <sup>a</sup> 0.371 [45]	0.511 <sup>b</sup> 0.371[45]
InP	0.449 <sup>a</sup> 0.506 [45]	0.514 <sup>b</sup> 0.506 [45]
InAs	0.524 <sup>a</sup> 0.553 [44]	0.539 <sup>b</sup> 0.553 [44]

**Tableau IV-3** : Valeurs d'ionicté calculées par l'E.P.M pour les composés III-V.

a : Les calculs effectués au point de haute symétrie Chadi-Cohen

b : Les calculs effectués au point de haute symétrie  $\Gamma$

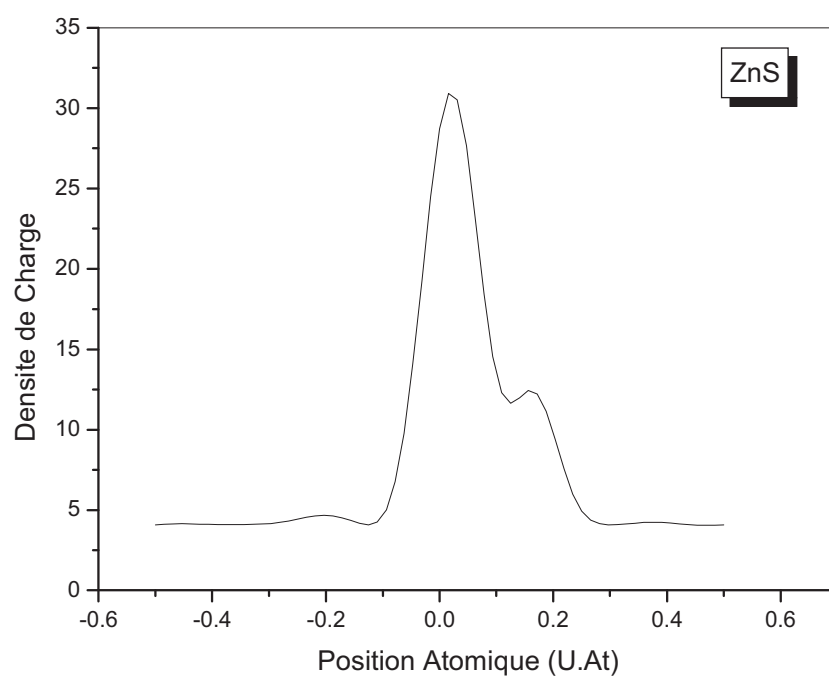
[43] Phillips

[44] Christensen et al

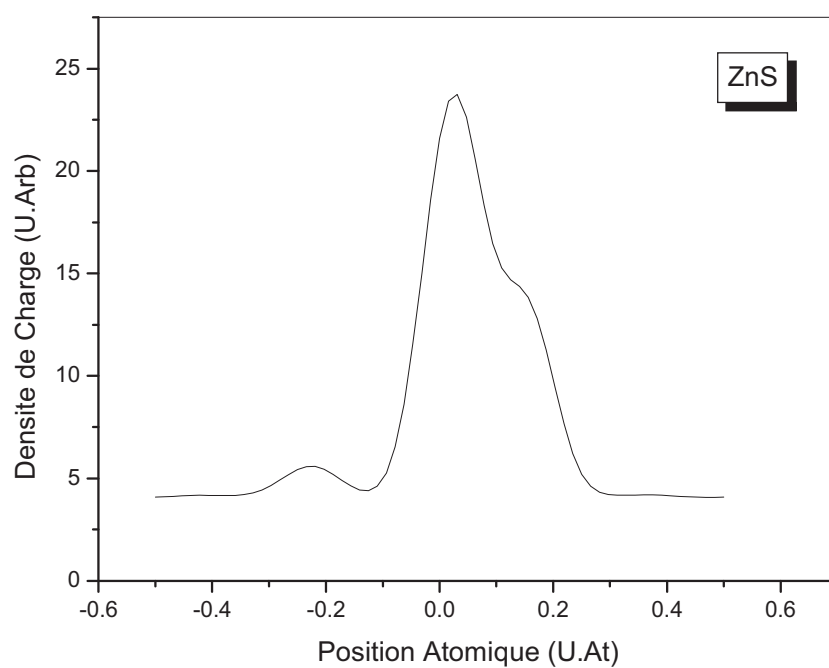
[45] Garacia et Cohen

Plus récemment, les composés (II-VI) ont attiré une attention considérable. Ils présentent un intérêt important en technologie surtout pour la réalisation des diodes électroluminescentes en particulier ZnS et ZnSe.

Leurs densité de charge électronique de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  et Chadi-Cohen, sont représentées par les figure (IV-11.a – b , IV-12.a-b ) respectivement .



**Figure IV-11.a** : La densité de charge de ZnS au point  $\Gamma$



**Figure IV-11.b** : La densité de charge de ZnS au point de Chadi-Cohen

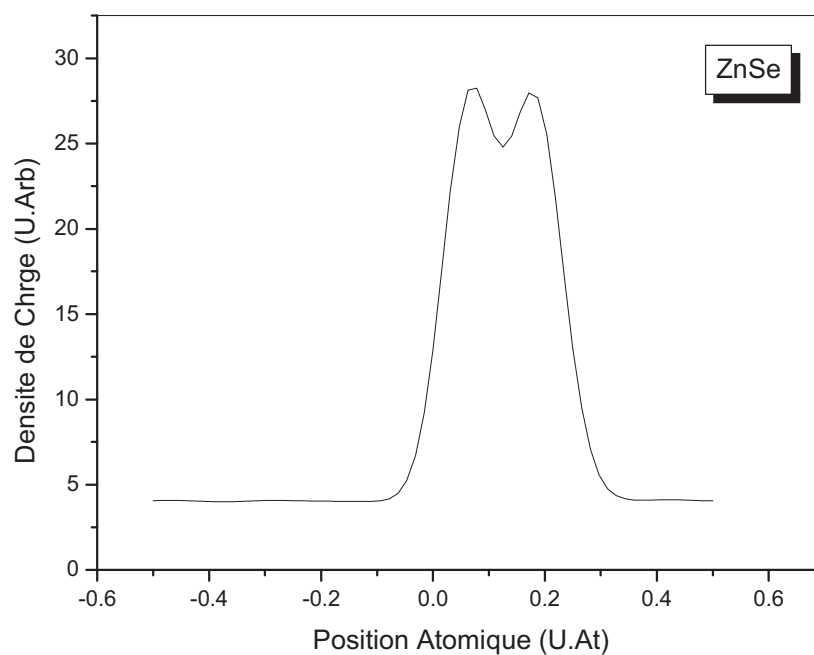


Figure IV-12.a : La densité de charge de ZnS au point  $\Gamma$

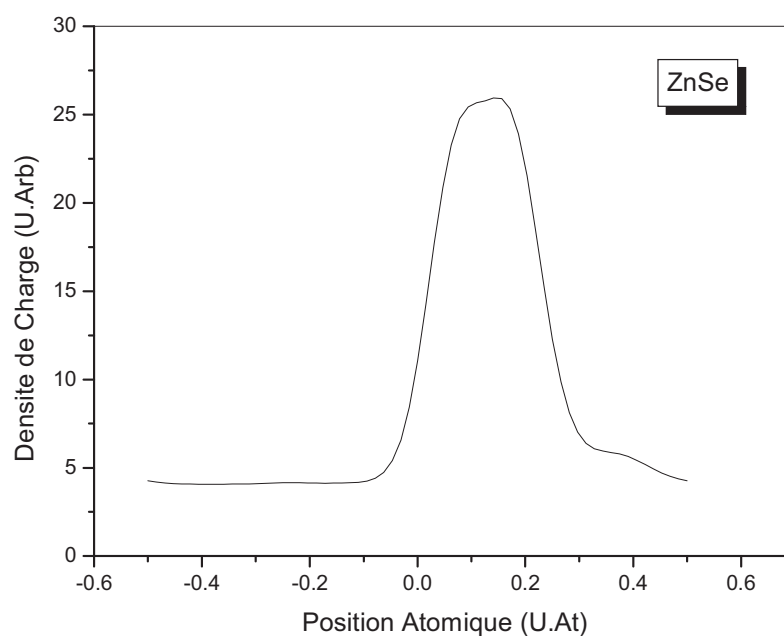


Figure IV-12.b : La densité de charge de ZnSe au point de Chadi-Cohen

Le maximum de la densité de charge est localisé du côté des anions mais avec une grande importance pour ZnSe que pour ZnS. Ainsi qu'une quantité de la charge est localisé autour de côté cationique (Zn) et Presque aucune charge dans les régions interstitielles n'est enregistrée. Cela du à la différence entre le potentiel de l'anion qui est plus fort que celui du cation, ce qui explique le caractère ionique dominant dans la liaison.

Le caractère ionique est bien confirmé par nos calculs de l'ionicté (tableau IV-4).Ce qui est en bon accord avec la littérature.

Composes	Nos calculs <sup>a</sup>	Nos calculs <sup>b</sup>
ZnS	0.642 <sup>a</sup>	0.648 <sup>b</sup>
	0.623 [43]	0.623 [43]
ZnSe	0.767 <sup>a</sup>	0.778 <sup>b</sup>
	0.740 [44]	0.740 [44]

**Tableau IV-4:** Valeurs d'ionicté calculées par l'E.P.M de ZnS et ZnSe

a : Les calculs effectués au point de haute symétrie Chadi-Cohen

b: Les calculs effectués au point de haute symétrie  $\Gamma$   
[43] Phillips

[44] Christensen et all

[45] Garacia et Cohen

Nous constatons que ZnSe est plus ionique que ZnS. Ceci est en bon accord avec l'aspect qualitatif des courbes précédentes

Deux autres composés de type II-VI ont été étudiés :

MgS et MgSe . Ils présentent les mêmes caractéristiques que ceux de ZnSe (figure IV-13.a.b , IV-14.a.b) avec un maximum déplacé vers l'anion (S, Se) mais en se distinguant d'une charge importante autour de l'anion. Cette distribution asymétrique autour de centre de la liaison ainsi que le transfert de cation vers l'anion nous indique que le caractère ionique est dominant dans cette liaison chimique.

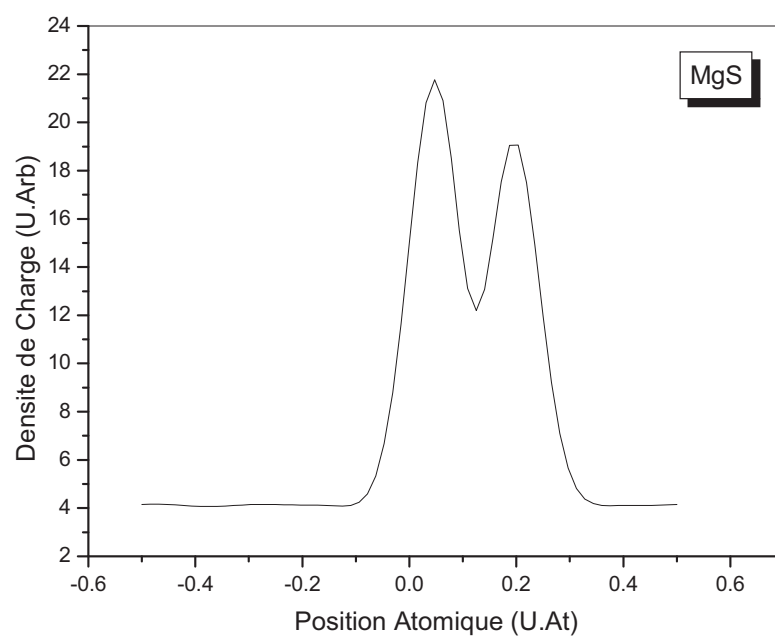
Les facteurs d'ionicté sont en bon accord avec ces constatations, ils nous révèle ainsi que MgS est plus ionique que MgSe tableau (IV-5).

Composé	Nos calculs <sup>a</sup>	Nos calculs <sup>b</sup>
MgS	0.692	0.714
MgSe	0.683	0.711

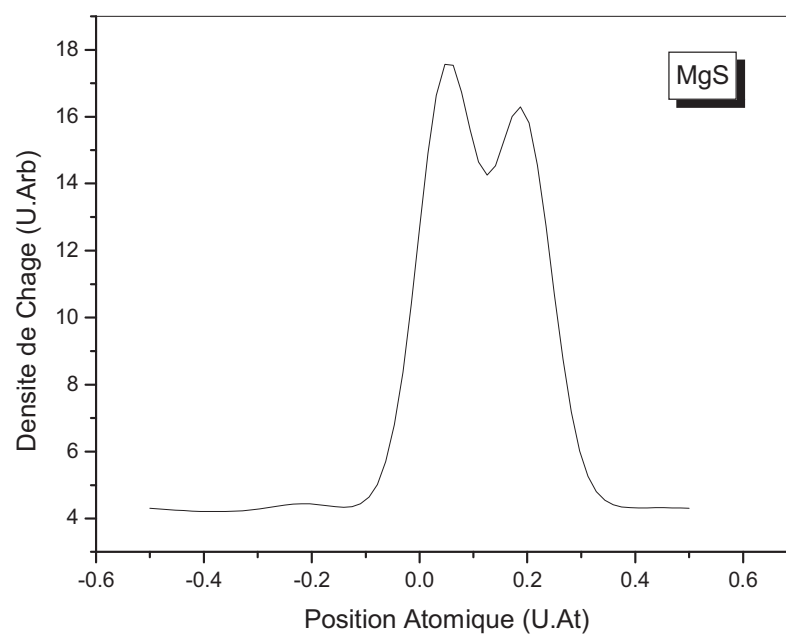
**Tableau IV-5:** Valeurs d'ionicté calculées par l'E.P.M de MgS et MgSe

a : Les calculs effectués au point de haute symétrie Chadi-Cohen

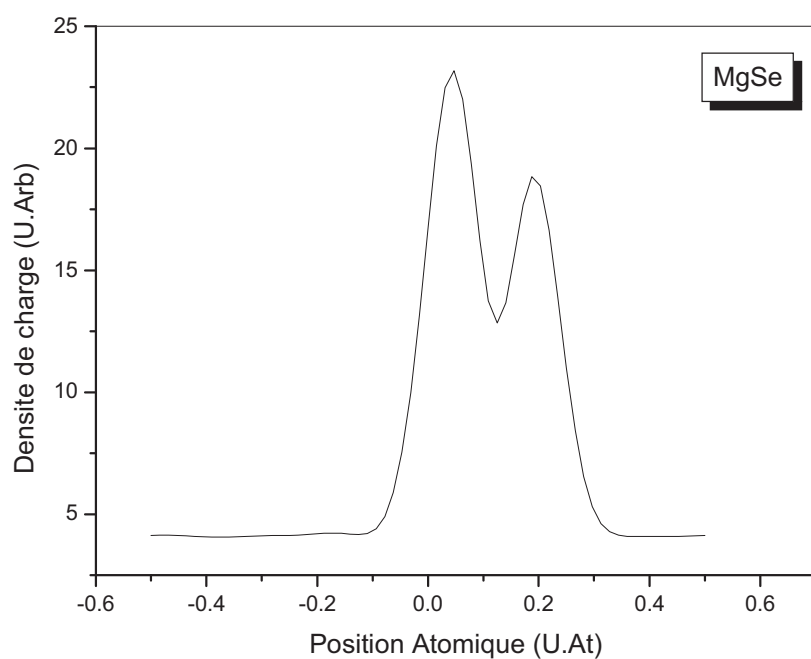
b: Les calculs effectués au point de haute symétrie  $\Gamma$



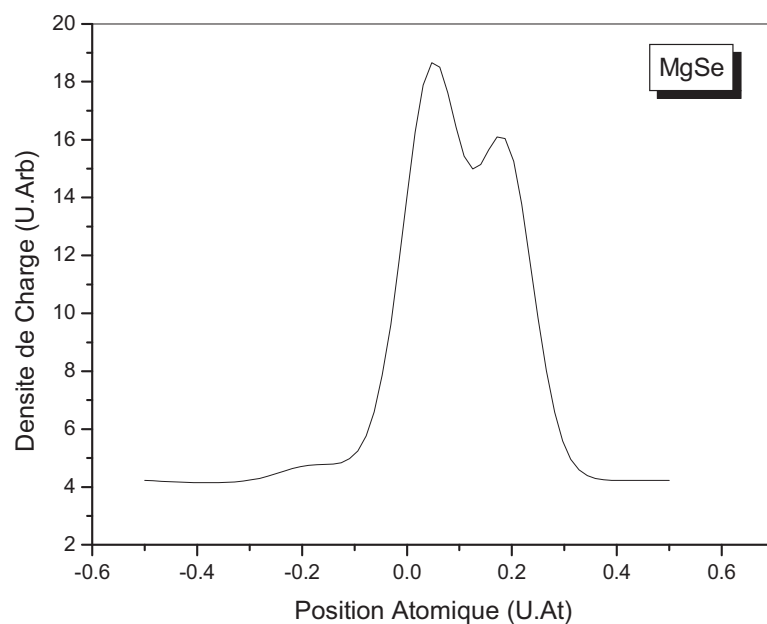
**Figure IV-13.a :** La densité de charge de MgS au point  $\Gamma$



**Figure IV-13.b :** La densité de charge de MgS au point de Chadi-Cohen



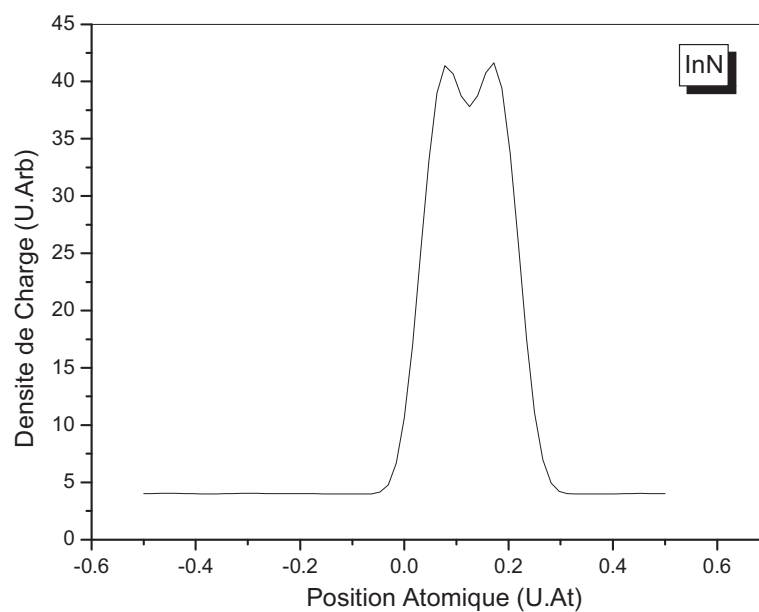
**Figure IV-14 :** La densité de charge de MgSe au point  $\Gamma$



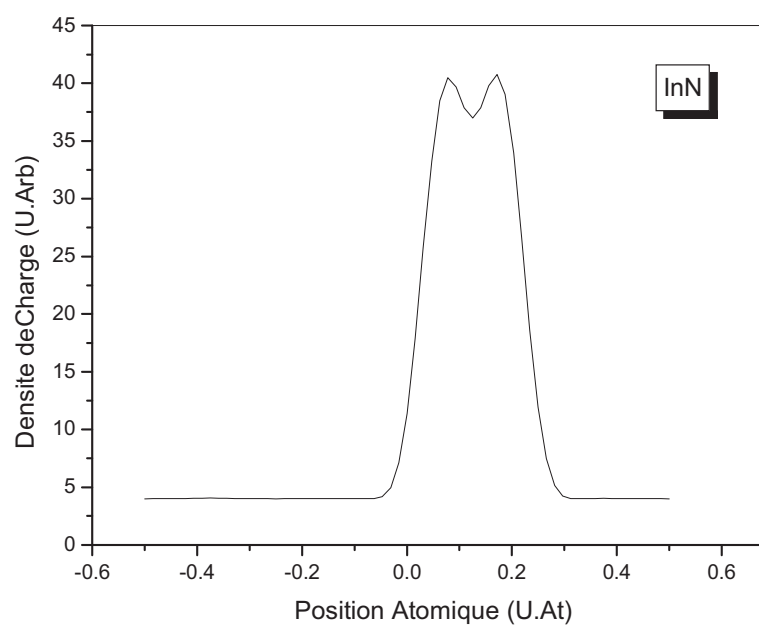
**Figure IV-14.b :** La densité de charge de MgSe au point de Chadi-Cohen

Lors de notre étude nous avons constaté que deux composés de type III-V présentent les mêmes caractéristiques que celle de type II-VI, il s'agit de InN et AlN

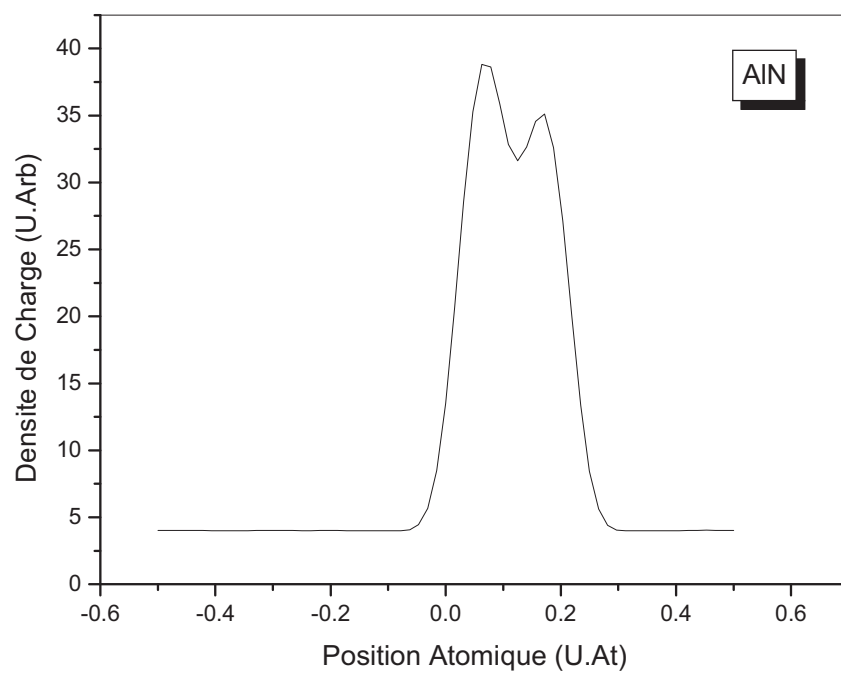
Leurs distributions de charge et presque similaire à celle de ZnSe (figure IV-15.a-b, IV-16.a-b)



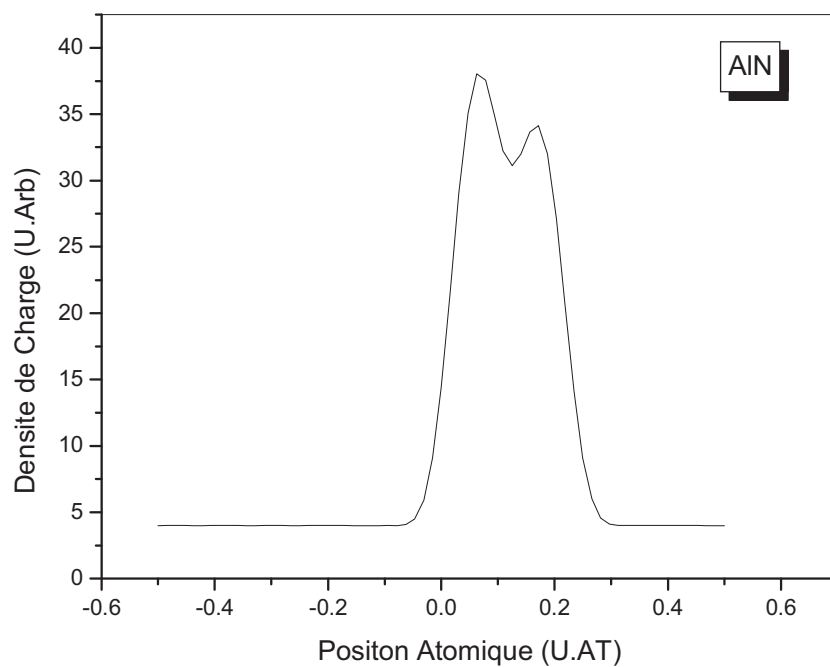
**Figure IV-15.a** : La densité de charge de InN au point  $\Gamma$



**Figure IV-15.b** : La densité de charge de InN au point de Chadi-Cohen



**Figure IV-16.a** : La densité de charge de AlN au point  $\Gamma$



**Figure IV-16.b** : La densité de charge de AlN au point de Chadi-Cohen

Les facteurs d'ionicté nous confirme l'aspect ionique de ces deux matériaux qui présentent également une ionicté considérée comme la plus grande, comparant les autres composés, tableau(IV-6)

Composés	Nos calculs <sup>a</sup>	Nos calculs <sup>b</sup>
InN	0.784	0.786
AlN	0.758 <sup>a</sup>	0.760 <sup>b</sup>
	0.794 [45]	0.794 [45]

**Tableau IV-6:** Valeurs d'ionicté calculées par l'E.P.M de InN et AlN

a : Les calculs effectués au point de haute symétrie Chadi-Cohen

b: Les calculs effectués au point de haute symétrie  $\Gamma$

[45] Garcia et Cohen

#### IV-4. Les facteurs d'ionicté à partir de la structure de bande électronique.

Plusieurs propriétés essentielles du solide peuvent être déterminées à partir de la structure de bande électronique fig ( IV – 17-19 ). De cet effet et pour élargir notre étude sur le type de la liaison de nos matériaux nous avons calculé les facteurs d'ionicté a partir de deux modèles [46-47].

##### Le premier modèle:

$$F_i = \left[ \left[ \frac{E_g^x}{E_g^x - l} \right]^{-1} - 0.75 \right] - \left[ \frac{l}{E_g^x} - 0.66 \right] \quad (\text{IV} - 8)$$

où :

$E_g^x$  : Le gap antisymétrique au point x ( le gap entre la première et la deuxième bande de valence au point X ) .

$l = 1$  eV.

##### Le deuxième modèle :

Contrairement à la relation (IV- 8) qui se base sur le gap antisymétrique au point X , le deuxième modèle prend en considération le gap indirect  $E_{\Gamma-X}$  [48-54] et l'énergie de cohésion  $E_{coh}$  [55] comme suit :

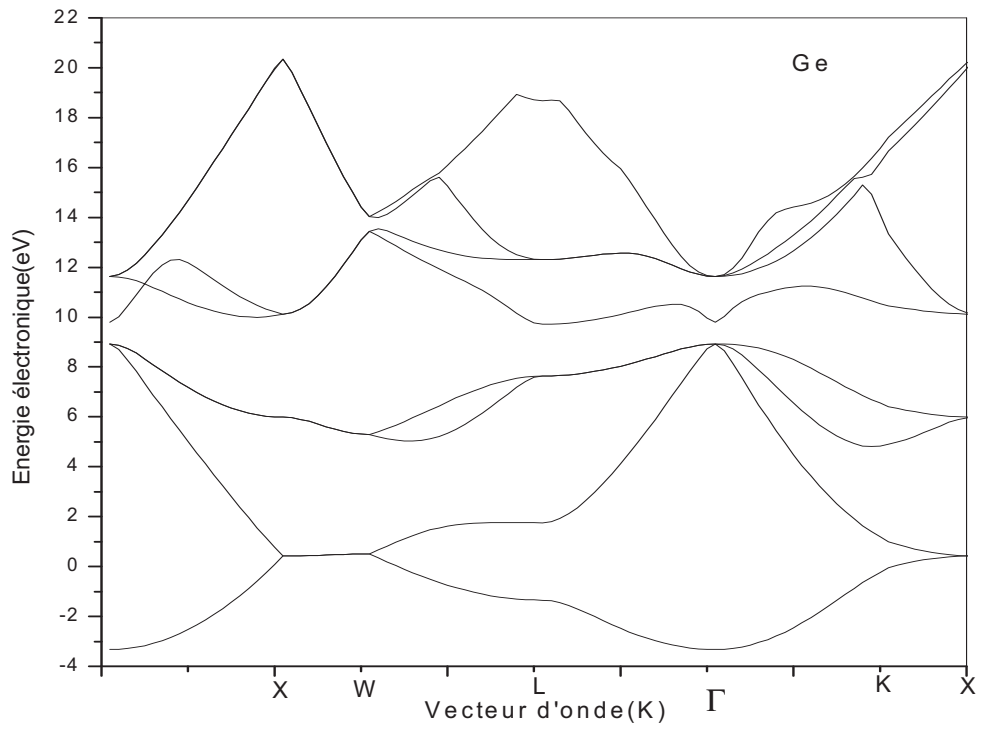
$$F_i = \left[ \frac{E_{coh}}{2.E_{\Gamma-X}} \right] \lambda \quad (\text{IV-9})$$

Où:

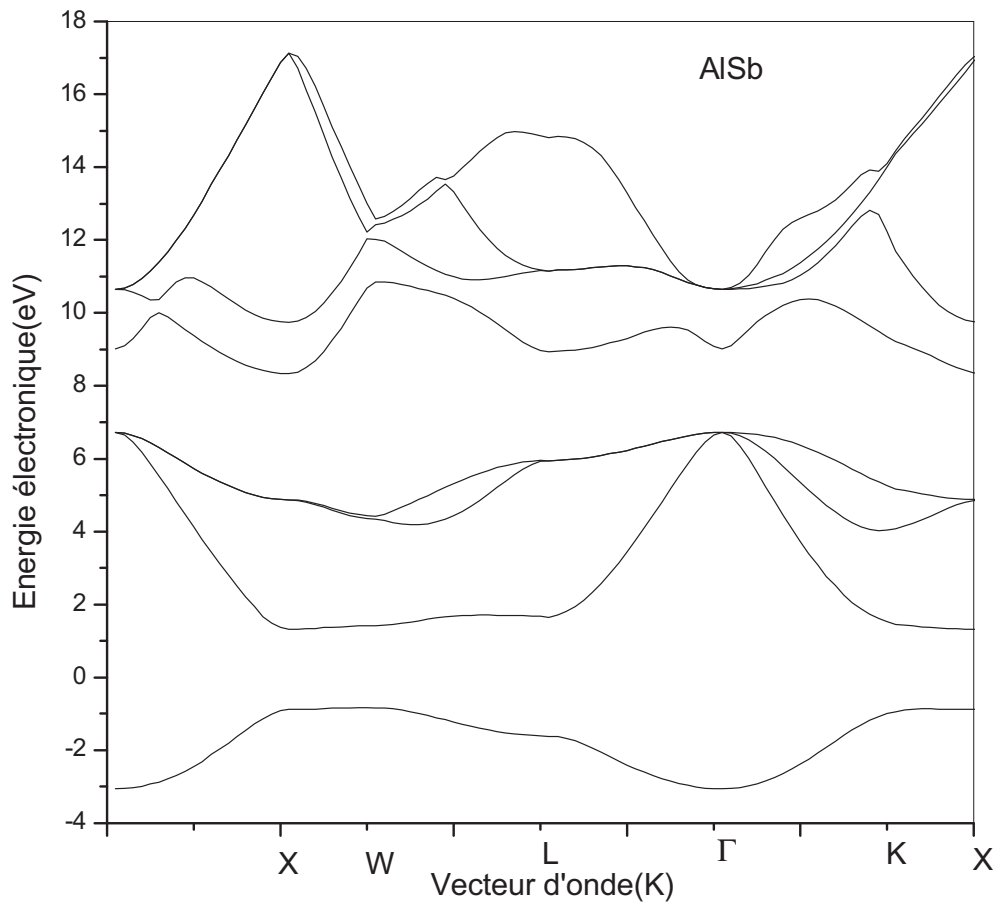
$\lambda = 0$  : pour les éléments du groupe IV- IV

$\lambda = 1$  : pour les éléments des groupes III-V

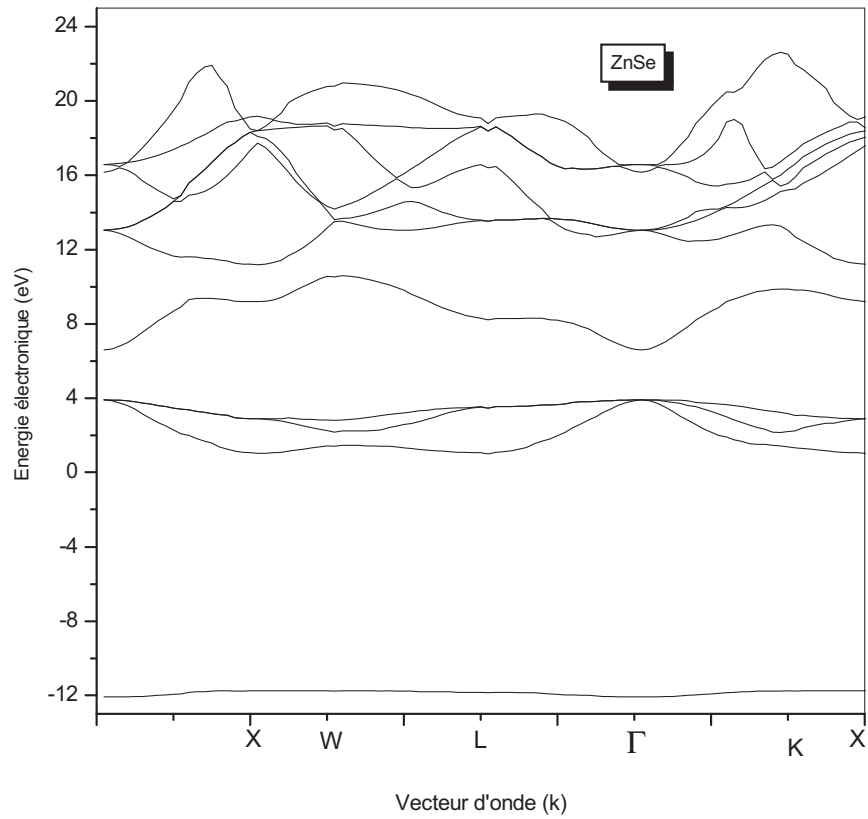
$\lambda = 6$  : pour les éléments des groupes II-VI



**Figure IV-17 : La structure de bande électronique de Ge**



**Figure IV.18 : La structure de bande electronique de AISb**



**Figure IV-19** : La structure de bandes électronique de ZnSe

Les facteurs d'ionicté calculés en utilisant les deux méthodes précédentes sont regroupés dans le tableau (IV-7)

Matériaux	$f_i$ (1 <sup>er</sup> Modèle )	$f_i$ (2 <sup>eme</sup> Modèle )
Si	-	0
Ge	-	0
AlSb	0.002 , 0.266 <sup>a</sup> 0.136 [44]	-
GaSb	0.139, 0.269 <sup>a</sup> 0.169 [45]	0.718 , 0.393 <sup>b</sup> 0.261 [43]
AlAs	0.330 , 0.336 <sup>a</sup> 0.367 [44]	0.437 , 0.410 <sup>b</sup> 0.375 [45]
GaAs	0.384 , 0.348 <sup>a</sup> 0.316 [45]	0.450 , 0.432 <sup>b</sup> 0.316 [45]
InSb	0.369 , 0.397 <sup>a</sup> 0.321 [43]	0.429 , 0.493 <sup>b</sup> 0.321 [43]
Gap	0.547 , 0.511 <sup>b</sup> 0.371 [45]	-
InP	0.521 , 0.511 <sup>b</sup> 0.506 [45]	0.394 , 0.449 <sup>a</sup> 0.421 [43]
InAs	0.522 , 0.524 <sup>a</sup> 0.553 [44]	0.566 , 0.524 <sup>a</sup> 0.553 [44]
ZnS	0.477 , 0.642 <sup>a</sup> 0.764 [44]	0.806 , 0.648 <sup>b</sup> 0.764 [44]
ZnSe	0.754 , 0.767 <sup>a</sup> 0.740 [44]	0.733 , 0.767 <sup>a</sup> 0.740 [44]
MgS	0.635 , 0.692 <sup>a</sup>	-
MgSe	0.609 , 0.683 <sup>a</sup>	-
InN	0.695 , 0.784 <sup>a</sup>	0.384 , 0.784 <sup>a</sup>
AlN	0.689 , 0.758 <sup>a</sup> 0.794 [45]	0.294 , 0.794 [45]

**Tableau IV-7** : Les facteurs d'ionicté calculés et comparés avec les résultats précédents

[43] Phillips

[44] Christensen et al

[45] Garcia et Cohen

Il est évident que la première méthode exhibe les mêmes tendances chimique que celles illustrées par la littérature [43 - 44 - 45] ainsi que celles dérivées du méthode des pseudopotentiels E.P.M. Cela n'est pas le cas pour la deuxième méthode étant donné que AlN et InN cristallisant dans la phase zinc-blende sont les plus covalents, contrairement au calculs précédents, il est du même pour le composé GaSb qui présente un caractère ionique alors qu'il est covalent d'après l'E.P.M et la littérature.

#### **IV-5. Le calcul du facteur d'ionicté en utilisant le gap $E_g^x$**

Comme il a été rapporté dans la littérature que le gap antisymétrique  $E_g^x$  (le gap entre la première et la deuxième bande de valence au point x) est relié à l'ionicté du matériaux [56-58] et d'après des remarque effectuées lors de déroulement de nos calculs, on peut le considérer comme une mesure qualitative de l'ionicté du cristal. Le tableau (IV-8) résume les gaps antisymétriques des semi-conducteurs de type (IV-IV), (III-V), et (II-VI) et les facteurs d'ionicté selon l'échelle de philips et al, Christensen et al, Garcia et Cohen.

Semi-conducteurs	$E_g^x$ (ev)	$f_i$ [43]	$f_i$ [44]	$f_i$ [45]
Ge	0	0	0	0
Si	0	0	0	0
AlSb	2.20374	0.250	0.163	0.230
GaSb	2.59464	0.261	0.108	0.169
AlAs	3.45062	0.274	0.367	0.375
GaAs	3.80541	0.31	0.31	0.316
InSb	3.69996	0.321	0.303	0.294
GaP	4.62546	0.327	0.361	0.371
InP	5.14561	0.421	0.534	0.506
InAs	5.15716	0.357	0.553	0.450
ZnS	4.62546	0.623	0.764	0.673
ZnSe	12.79756	0.630	0.740	0.597
MgS	7.29105	-	-	-
MgSe	6.65447	-	-	-
InN	9.31492	-	-	-
AlN	9.04696	0.449	-	0.794

**Tableau IV-8:** Les valeurs de  $E_g^x$  comparées par ceux de la littérature

## *Conclusion générale*

Dans le cadre de ce sujet nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) pour étudier la tendance chimique et liaison dans les semi-conducteurs:

IV-IV : Ge, Si

III-V : GaAs, GaSb, InSb, InAs, InP, AlSb, AlAs, AlN, InN

II-VI: ZnS, ZnSe, MgS, MgSe

L'aspect qualitatif des courbes de la densité de charge des quatre bandes de valence aux points de haute symétrie  $\Gamma$  et Chadi-Choen nous renseigne sur le caractère dominant dans les liaisons atomiques.

Les résultats obtenus lors de notre étude nous révèle la forte covalonicité des composes IV-IV (Ge, Si), tandis que les composés III-V (GaAs, GaSb, InSb, InAs, InP, GaP, AlSb, AlAs) présentent une liaison covalente avec une tendance à un caractère ionique variant d'un matériaux a un autre et qui augmente dans le cas de AlN et InN en se comportant ainsi comme les éléments II-VI (ZnS,ZnSe, MgS,MgSe) où le caractère ionique est dominant

Le calcul de la densité de charge des quatre bandes de valences nous a permis de calculer les facteurs d'ionité des matériaux étudiés. Nos résultats ont été comparés à ceux obtenus par Philips, Christensen, Garcia et Cohen. Un bon accord à été enregistré, montrant ainsi la puissance de cette méthode à étudier la tendance chimique et liaison des semi-conducteurs

Pour élargir notre étude nous avons calculé les facteurs d'ionité en utilisant les structures de bande électronique. Deux modèles ont été appliqués, le premier est basé sur le gap antisymétrique  $E_g^x$  où les résultats obtenus sont en parfait accord avec les notre. Tandis que le deuxième où l'énergie de cohésion

et le gap d'énergie indirect sont pris en considération .Un désaccord qualitatif est observé dans le cas des composés AlN, InN ainsi que GaSb.

Ces constatations nous ont permis de déduire que le gap antisymétrique  $E_g^x$  peut être considéré comme une mesure qualitative de l'ionocité du cristal. Cela est prouvé par la comparaison des valeurs des gaps antisymétriques avec les valeurs d'ionocité de la littérature.

## *Références*

- [1] Compte rendu du G R D, Rapport d'activité, 1996-1997, Nitrures d'éléments ( Bn,AlN,GaN). txt.
- [2] G.J.Ackland, Rep.Prog.Phys.64 (2001)438
- [3] N.Bouarissa, Material .Chemistry and Phys.65 (2000)107-112
- [4] Matter.Res.Soc.Sump. Proc.482 (1998)875.
- [5] S.C.Jain, M.Willander, J.Narayan and R.Van.Overstraeten, J.Appl.Phys.87 (2000)965 and references cited there in.
- [6] I.Vurgaftman, J.R.Meyer, L.R.Ram-Mohan, J.Appl.Phys.89 (2001)5815 and references cited there in.
- [7] S.C.Jain, M.Willander, J.Narayan and T.D.Moustakas (Academic, New york,1998)vol.1
- [8] D.Vogel,Pkrager and J.Polmnn, Phys.Rev.B (1997) 12836.
- [9] P. Baranski, V.Koltchkov and I.Potykévitch, Electronique des semi-conducteurs, Ed.Mir, Moscou, (1978 ) and references cited there in.
- [10]N.Bouarissa, Infrared,Phys.Technol. 39 (1998) 265.
- [11]N.Bouarissa, Phys.Lett.A 245 (1998) 285.
- [12] B.Ittelrmann, G.Welker,Fkroll,F.Mai,K.Marbacn, and D.Peters.Phys.rev.1999
- [13] B.Freytag,P.Pavone and U.Rossler,Soli State.Commun.103 (1995)
- [14] H.Stanzel, T.Reisunger,K.Wolf,M.kaasstner,B.Hachn and W.Gebhardt,Pys.Stat.Sol(b)187,303 (1995)
- [15] N.Bouarissa and M.Abu-jafar,Phys.Rev.B (2000).
- [16] J.R.Chelikowsky,Y.Saad, S.Ogut, I.Vaasilieu and A.Stathopoulos, Phys.Stat.Sol.(b)217 (2000) 173.

- [17] H.Mathiew, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Ed. Masson (1998).
- [18] C.Kittel, Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université (1983).
- [19] M.Karapetiantz, S.Drakine, Constitution de la matière, Ed. Mir. Moscou (1980).
- [20] A.Rgoni, K.Strusser, K.Syassen, and M.Cardona, Phys.Rev.B36 (1987) 1581.
- [21] A.Saidane, physique des semi-conducteurs, Tome 1, Ed OPU, Alger.
- [22] M.Sahnoun, Thèse de Magister, Université de Sidi-Bel-Abbès (1995).
- [23] A.W.Aschroft and N.D.Mermin, Solid State Commun, Ed.Holt, Rinehart and Winston Philadelphia,(1976).
- [24] Z.Charifi, Thèse de Magistère, Université de Setif, Algérie (1997), and references cited there in
- [25] P.Kiréev, la physique des semi-conducteurs, Ed.Mir. Moscou (1975). [26] S.Drablia, Thèse de Magistère, Université de Annaba, Algérie (2001) and références cited there in.
- [27] A.Kan.Garlu, Phys.Rev.B38 (1988)9790.
- [28] S.Bouneb, Thèse de Magistère, université de Constantine, Algérie (2002) and références cited there in
- [29] H.Abid, thèse de doctorat, Université de Sidi-Bel-Abbès, Algérie (1997).
- [30] M.T.Yin and M.L.Cohen, phy.Rev.B26, 5668 (1982).
- [31] S.Froyen and M.L.Cohen, Solid state commun, 43,447 (1998).
- [32] S.Laoui, Thèse de Magister, Univ.Setif , Alegria (1996).
- [33].M.L.Collen, J.R.Chelikowsky, Electronic structure and optical proprieties of semiconductors 1988.
- [34] B.J.Austin, V.Heine and L.I.Shen, phys.Rev.127,2765 (1998) . .
- [35] A.Zinger, M.L.Cohen, Phy.Kev.B19.568 (1976).
- [36] J.R.CheliKowsky and M.L.Cohen, phy.Rev.11.2669 (1978).

- [37] P.K.Lamand, M.L.Cohen, *phys. Rev.*B26.5668 (1982).
- [38] C.S.Wang,B.M.Klein,*Phys.Rev.*B24 (1981)3417.
- [39] H.Aourag thèse de doctorat, Université d'Oran, Algérie (1990).
- [40] N.Bouarissa, T.kobayasi,and Nara.*Solid State Commun.*96 (1995) 689.
- [41] N,Bouarissa, *Phys.Lett.A* 245 (1998) 285.
- [42] Na.Amrane ,S.Ait.Abderrahmane.H.Aurag.*Infrared.Phys.Technol.* 36(1995) 843 , 848 .
- [43] J.C.Phillips.*Bond and Bands in semiconductors*; Academic Press,New York 1973.
- [44]N.E.Christensen,S.Satphathy,andZ.Pawlowska. *Phy.Rev.*B.36, 1032 (1987).
- [45] A.Garcia and M.L.Cohen, *Phy.Rev.*B47.4215 (1993).
- [46] Y.Al.Douri et all, *Physica.* B324 (2002)173.
- [47] Y.Al.Douri et all, *Mat.Chem.Phys.*(2002).
- [48] F.Benzid, H.Mejri, M.Said, N.Bouarissa, J.L.Lazzari, F.Derrien, *Physica.* B 322 (2002)117.
- [49] N.Bouarissa, R.Bachirri, *Physica.*322 (2002)193.
- [50] N.Bouarissa, *Phys.Stat.Sol.(b)* 213 (2002)391.
- [51] N.Bouarissa, *Europ.Phys.J.B* 32 (2003) 139.
- [52] K.kassali, N.Bouarissa, *Solid.Stat, Electronic*, 44(2000)501.
- [53] N.Bouarissa, *Europ.Phys.J.B* 32 (2003) 421.
- [54] Z.Charifi, H.Baaziz, N.Bouarissa, *Mat.Chem.Phys* 76 (2002)255.
- [55]W.A.Harisson, *Electronic structure and the proprieties of solids*, general publishing company; Toronto, (1989).
- [56] T.kobayasi and H.Nara, *Bull.coll.Med.Sci.Tohkyo.Univ.*2 (1999)7.
- [5 7] N.Bouarissa, R.N.West and H.Aoureg, *Phys. Stat. Solid (b)* 188.723 (1995).
- [58] J.R.Chelikowsky, T.J.Wagner, A.Jin and H.Weaver,*Phys. Rev.*B40. 9644 (1989)