

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° : .....



DOMAINE : Science De La Matière  
FILIERE : Physique  
OPTION : Sciences Des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par: M'HAMDIA WARDA

Intitulé

**Corrélation entre l'ionicté et les constantes  
optiques et élastiques dans les semi-  
conducteurs**

Soutenu le 07 / 06 /2017 devant le jury composé de:

S.SAIB	Pr	Université de M'sila	Président
N. BOUARISSA	Pr	Université de M'sila	Rapporteur
F.MEZRAG	MCA	Université de M'sila	Examineur

**Année universitaire : 2016/2017**

## REMERCIEMENTS

*Avant tout, je tiens à remercier ALLAH tout puissant qui donné la santé, le souffle, l'énergie et la volonté pour réaliser ce travail jusqu'au bout.*

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail.*

*J'adresse mes remerciements les plus chaleureux au P. Bouarissa Nadir, enseignant à l'Université de M'sila, pour la confiance qu'il m'a accordée et la sympathie qu'il m'a témoigné au cours de cette année. Je le remercie également pour l'honneur qu'il m'a fait en encadrant ce mémoire.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également à:*

*Madame S. Saïb, enseignante au département de Physique à l'université de M'sila, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.*

*Madame F. Mezrag, enseignant au département de Physique à l'université de M'sila, pour avoir accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.*

*Je remercie aussi très sincèrement l'enseignante Zamourî Nahde, pour les encouragements et les conseils qu'elle m'a apporté, et qui m'ont aidé à réaliser ce travail.*

*Aux mes collègues et mes amis.*

*Je voudrais enfin remercier tous les enseignements qui ont contribué à ma formation et l'ensemble des étudiants du MASTER du Département des Sciences Des Physiques de l'Université, avec qui j'ai vécu de bons moments. Que chacun veuille bien trouver ici le témoignage de mon amitié.*

*Je ne saurais aussi oublier de citer mes amis et mes collègues, ainsi que tous ceux qui ont participé de loin ou de près pour l'élaboration de ce mémoire.*

## *Dédicace*

*Avant tout, je tiens à remercier le Dieu tout puissant qui et m'avoir donné la santé, le souffle, l'énergie et la volonté pour réaliser ce travail jusqu'au bout.*

*Je dédie ce modeste travail à mon père et à ma mère*

*Une réserve inépuisable de courage vous a permis d'accomplir votre devoir tous les jours et de vous fier au bon DIEU pour le lendemain.*

*A mes frères: Saad eldine, fayçal.*

*A mon frère Amar et sa petite famille*

*A mon frère Ammar et sa petite famille*

*A mes sœurs: Mebarka, Sabira, Rebh, Saïda.*

*Demain ne sera pas comme hier, il sera nouveau et il dépendra de nous. Notre force résidera toujours dans notre entente. Que notre amour fraternel demeure inébranlable. Infini attachement.*

*A mes oncles, tantes, cousins et cousines.*

*A toute la famille M'hamdia de près ou de loin contribué à ma formation.*

*A tous mes amis*

*Rien au monde, n'a pu ébranler notre amitié. Pour notre amitié et tous les bons moments passés et à venir, Pour votre présence, vos bons conseils et nos fous rires partagés Un très grand merci à tous et à toutes.*

*A tous ceux qui m'ont aidé lors de la réalisation de ce travail, merci à tous*

*Warda.*

---

---

Tables des matières	
Remerciement .....	I
Dédicace .....	II
Tables des matières .....	III
Liste des figures .....	IV
Liste des tableaux .....	V
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>

## Chapitre I : Généralité sur les semi-conducteurs

I-1) Définition d'un semi-conducteur .....	3
I-1-1) Notion de bandes d'énergie .....	3
I-1-2) Gap énergétique .....	4
I-1-2-1) Gap direct .....	4
I-1-2-1) Gap indirect .....	4
I-1-3) Type de semi-conducteur .....	5
I-1-3-1) Semi-conducteur intrinsèque .....	5
I-1-3-2) Semi-conducteur extrinsèque .....	6
I-1-3-2-1) Semi-conducteur extrinsèque de type n.....	6
I-1-3-2-2) Semi-conducteur extrinsèque de type p.....	7
I-2) propriétés des semi-conducteurs .....	8
I-2-1) propriétés électroniques .....	8
I-2-1-1) Structure de bande d'énergie .....	8
I-2-1-2) Masse effective .....	8
I-2-1-3) Densité d'états .....	9
I-2-1-4) Densité de charge .....	9
I-2-1-5) Caractère ionique des semi-conducteurs .....	10
I-2-2) Propriétés optiques .....	11
I-2-2-1) interaction rayonnement matière .....	11
I-2-2-2) Fonction diélectrique .....	12
I-2-2-3) Absorption optique .....	13
I-2-2-4) Indice de réfraction et le coefficient d'extinction .....	13
I-2-2-5) La réflectivité et la fonction de perte optique .....	15

I-2-3) Propriétés élastiques .....	15
I-2-3-1) Introduction .....	15
I-2-3-2) Définition .....	16
I-2-3-2-1) Expression de l'énergie et des tenseurs des constantes élastique ....	16
I-2-3-3) Le tenseur des contraintes .....	17
I-2-3-4) La loi de Hooke.....	17
I 2-3-5) Constants élastiques pour un cristal à symétrie cubique .....	19
I-2-3-5-1) Tenseur des constants élastiques .....	19
I-2-3-5-2) Déformation .....	19
I-4) Application technologique d'un semi-conducteur .....	20

## **Chapitre II : Les liaisons cristallines.**

II-1) Introduction .....	25
II-2) La liaison ionique .....	25
II-2-1) Cristaux ionique .....	26
II-2-2) Exemple .....	27
II-3) La liaison covalente .....	28
II-3-1) Exemple sur la liaison covalent .....	29
II-4) La liaison métallique .....	31
II-4-1) Remarque .....	33
II-4-2) Exemple .....	33
II-5) La liaison hydrogène .....	33
II-5-1) Exemple .....	34
II-6) La liaison de Van der Waals .....	37
II-6-1) Théorie quantique des interactions de Van der Waals (théorie de London) .....	38
II-6-2) Interaction dipôle-dipôle (Keesom) .....	39
II-6-3) Interaction par dipôle induit (Debye) .....	40
II-6-4) Interaction de dispersion (London) .....	40
II-7) La liaison iono- covalente .....	41

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

III-1) Introduction.....	44
--------------------------	----

III-2) Les propriétés électroniques .....	45
III-2-1) Le gap d'énergie .....	45
III-2-2) Facteur d'ionicté .....	45
III-3) Les propriétés optique.....	48
III-3-1) Indice de réfraction.....	48
III-3-2) La fonction diélectrique statique $\epsilon_0$ et a haute fréquence $\epsilon_\infty$ .....	49
III-4) Les propriétés élastiques .....	52
III.4.1) Les Constants élastiques $C_{11}$ $C_{12}$ $C_{44}$ .....	52
III-4-2) Module de Young.....	56
III-4-3) Module de compression.....	57
III-4-4) Facteur d'isotropie .....	58
Conclusion générale.....	60
Références bibliographiques.	

## Liste des figures

- Figure (I- 1) :** Bandes d'énergies pour les matériaux (a, b), semi-conducteur(c), isolateur(d). **4**
- Figure (I-2) :** situation à  $T=0K$  le Silisium est isolant (image à la gauche), situation à  $T K$  le Silisium es mauvais conducteur (image à la droite). **5**
- Figure (I- 3) :** Evolution de le concentration en représentation semi- log pour le silicium, le Germanium et le GaAs. a.En fonction de la temperateur. B. En fonction de l'inverse de la temperateur. **6**
- Figure (I- 4) :** Semi-conducteur de type n. **7**
- Figure (I- 5) :** Semi-conducteur de type p. **7**
- Figure (I- 6) :** Les transitions optiques direct et indirect. **8**
- Figure (I- 7) :** Les composantes du tenseur des contraintes. **17**
- Figure (I- 8) :** Illustration schématique de symbole de diode et la jonction p n. **21**
- Figure (I- 9) :** Les trois régions de transistor : a) transistor NPN, b) transistor PNP **22**
- Figure (I- 10) :** Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas **23**
- Figure (II- 1) :** Illustration schématique de liaison ionique. **26**
- Figure (II- 2) :** Represente la formation de composé ionique  $Na^{1+}F^{1-}, Ca^{+2}(Cl^{1-})_2$  **27**
- Figure (II- 3) :** Structure cristallin de NaCl CsCl. **27**
- Figure (II- 4) :** Représente la liaison covalent dans la molécule  $C_2H_2$  et diatomique. **30**
- Figure (II- 5) :** Structure de graphite et diamant. **31**
- Figure (II- 6) :** Illustration schématique de liaison métallique. **32**
- Figure (II-7) :** Structure cubique centrée, dans laquelle cristallisent les métaux Ba, Fe, Cr V, Mo, W. **33**
- Figure (II- 8) :** Illustration la liaison d'hydrogène dans la molécule de l'eau. **34**

**Figure (II-9) :** a) Structure secondaire en hélice  $\alpha$ . b) Structure secondaire en feuillet plissé  $\beta$ .  
35

**Figure (II- 10) :** a) Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau. b) Structure cristalline de la glace commune, dénommée « phase Ih » de l'eau. 35

**Figure (II-11) :** Composé semi-conducteur GaAs cristallisé dans la structure-type blende de zinc. 41

**Figure (II-12) :** Représentation de la structure pérovskite comme enchaînement d'octaèdres  $BO_6$ . Une grande variété de cations A et B permettent la formation des oxydes pérovskites  $ABO_3$ . 42

**Figure (III-1) :** Variation de gap d'énergie direct  $E(\Gamma-\Gamma)$  en fonction de facteur d'ionocité.47

**Figure (III-2) :** Variation de gap d'énergie indirect  $E(\Gamma-X)$  en fonction de facteur d'ionocité. 47

**Figure (III-3) :** Variation de gap d'énergie indirect  $E(\Gamma-L)$  en fonction de facteur d'ionocité. 48

**Figure (III- 4) :** Variation de l'indice de réfraction en fonction du facteur d'ionocité des composés semi-conducteurs Ge AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe. 49

**Figure (III-5) :** Variation de La constante diélectrique à haute fréquence en fonction du facteur d'ionocité des composés semi-conducteurs Ge AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe. 51

**Figure (III-6) :** Variation de La constante diélectrique statique en fonction du facteur d'ionocité des composés semi-conducteurs Ge,AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP, et ZnSe. 51

**Figure (III-7) :** Variation de la constante élastique  $C_{11}$  en fonction de facteur d'ionocité des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe. 54

**Figure (III-8) :** Variation de la constante élastique  $C_{12}$  en fonction de facteur d'ionocité des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe. 54

**Figure (III-9) :** Variation de la constante élastique  $C_{44}$  en fonction de facteur d'ionocité des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP,et ZnSe. 55

**Figure (III-10) :** Variation de le module de Yong en fonction de facteur d'ionicté des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe. **57**

**Figure (III-11) :** Variation du module de Compression en fonction de facteur d'ionicté des composés semiconducteur Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe. **58**

**Figure (III.12) :** Variation du facteur d'isotropie en fonction de facteur d'ionicté des composés semiconducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe. **59**

## Liste des tableaux

**Tableau (II.1) :** Quelques valeurs de la constante de Madelung de NaCl, CsCl et ZnS.

**Tableau (II.2) :** Exemples de molécules construites par combinaison d'orbitales atomiques hybridées de type  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ .

**Tableau (II.3) :** donne les paramètres  $a$  et  $c$  du matériau, dépendant de la température. Pour les gaz rares.

**Tableau (II.4) :** récapitulatif et comparaison entre les principales forces de la matière.

**Tableau (III.1) :** valeurs des facteurs de Pseudopotential

**Tableau (III.2) :** valeurs des gaps d'énergie direct et indirect.

**Tableau (III.1) :** Facteurs de forme pseudo-potentiels des composés Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdTe, CdSe, InP et ZnSe.

**Tableau (III.2) :** valeurs des gaps d'énergétiques direct et indirect des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

**Tableau (III.3) :** Indice de réfraction des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

**Tableau (III.4) :** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

**Tableau (III.5) :** Module de Young et compression des semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP, et ZnSe.

# **Introduction Générale**

## **Introduction Générale**

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'application considérés (micro-électronique, énergie, etc...). La conception et la fabrication des matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs etc.....) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne [1].

La physique des solides et la science des matériaux présentent un vaste domaine de recherche très important tel que l'étude des semi-conducteurs. Elles jouent un rôle primordial dans les applications technologiques. Les semi-conducteurs se sont développés séparément, ils ont été utilisés dans la fabrication des disques durs et les dispositifs à base des semi-conducteurs pour le stockage des informations [2].

La science des matériaux comporte un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs. Elle constitue à ce titre un domaine très actif de la recherche et technologie modernes [3] telle que l'électronique, les communications, les capteurs et les transducteurs requièrent l'utilisation de matériaux aux propriétés spécifiques qui, à travers leur comportement particulier, vont pouvoir jouer un rôle actif au sein des dispositifs et assurer une certaine fonction. L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux des propriétés uniques ou exacerbées [4]. Dans le domaine des semi-conducteurs, ces dernières années ont été marquées par un effort soutenu dans la croissance et la maîtrise de nouveaux matériaux à fortes potentialités technologiques [1].

Divers paramètres influent sur le comportement des propriétés physiques des matériaux, en particulier la structure cristallographique, les contraintes et la température. La compréhension de ces propriétés dépend du milieu où se déplacent les électrons, de la disposition des atomes dans le cristal et de la structure énergétique correspondante à ce milieu [5].

Le but de ce travail est la connaissance de la relation entre l'ionocité et les constantes optique et élastiques dans les semi-conducteurs. Dans ce mémoire, nous présentons notre travail comme suit, après une introduction générale, le chapitre 1 donne un aperçu général sur les semi-conducteurs et leurs propriétés physique tel que Les propriétés électroniques,

optiques et élastiques. Le deuxième chapitre présente la définition des différents types de la liaison cristalline. Au troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs relatifs et discussion aux différentes propriétés pour les éléments et les composés binaires : Ge, AlSb, InP, InAs, GaAs, ZnTe, CdTe, CdSe, ZnSe obtenus par programme Matlab, Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Généralité sur les semi-conducteurs**

## Chapitre I

### Généralité sur les semi-conducteurs

#### I.1. Définition

Un semi-conducteur est un matériau qui n'est ni tout à fait conducteur d'électricité, ni tout à fait un isolant. Il peut être soit l'un soit l'autre selon diverses conditions. Il y a des propriétés de conductibilité électrique qui sont intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants. Un semi-conducteur serait isolant à une température de 0 kelvin (zéro absolu) et conducteur lorsqu'on augmente la température [6].

#### I.1.2. Notion de bande d'énergie

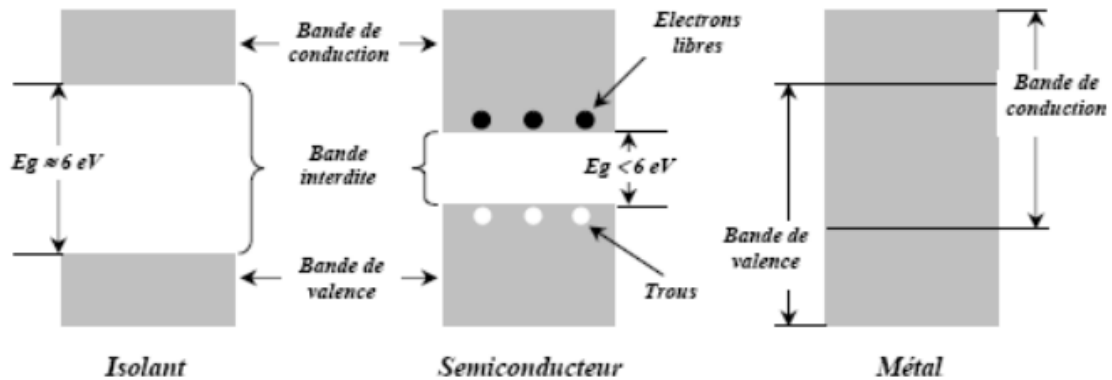
La structure de bande est la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde  $k$  dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bande de valence et bande de conduction. La bande de valence est la plus basse qui est réservée aux électrons participant à la liaison covalent, la bande de conduction est la plus haute est occupée par les électrons de conduction, et les bandes sont séparées par une région inoccupée appelée bande interdite ou (le gap). Ce gap correspond à l'énergie nécessaire au système pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence.

La largeur du gap varie en fonction de la température, généralement, cette variation est donnée par l'équation de Varshni [7] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(T+\beta)} \quad (\text{I- 1})$$

Ou  $E_g(0)$  est l'énergie de bande interdite pour  $T= 0$  K,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres servant à décrire la variation de la bande interdite en fonction de la température.

En générale, les semi-conducteurs ont une bande énergétique entre zéro et 4 eV. Le diamant, par exemple, possède un gap de 5.5 eV, mais encore il est considéré comme un semi-conducteur. Les matériaux qui ont  $E_g = 0$  s'appellent les semi-métaux comme HgS, HgTe. Les semi-conducteurs qui ont  $0 < E_g \leq 0.5$  eV s'appellent les semi-conducteurs étroits d'espace comme PbS, PbSe. Dans la gamme  $0,5 \text{ eV} < E_g \leq 2 \text{ eV}$ , on trouve les semi-conducteurs les plus importants pour le domaine optoélectronique comme GaAs, Ge, Si [7].



**Figure (I-1) :** Bandes d'énergie pour les matériaux (a), (b), semi-conducteur(c), isolateur (d) [1].

### I.1.3. Gap d'énergie

Dans le semi-conducteur il y a deux types gap :

#### I.1.3.1. Les semi-conducteurs à gap direct

Il est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont le même vecteur d'onde K [5], qui correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles [7].

#### I.1.3.2. Les semi-conducteurs à gap indirect

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 [5]. Leur bande de conduction correspond à de grande masse effective des électrons, donc ayant une faible mobilité [7].

## I.1.4. Type de semi-conducteur

### I.1.4.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dite intrinsèque lorsque le cristal n'est pas pollué (volontairement ou non) par des impuretés pouvant changer la concentration en porteur libre, et bien cristallise et ayant un taux d'impuretés très faible (moi de 1 atome d'impureté pour  $10^{13}$  atome de l'élément SC). Pour une température différente de 0k, des électrons peuvent devenir "libres" c'est-à-dire passer de la bande de valence à la bande de conduction, ou leur concentration est noté n, ces électrons laissent des trous dans la BV (avec une concentration notée p) eux-aussi libre de se déplacer avec, de plus, une égalité entre les concentrations n et p. Pour ce cas particulier, on définit une concentration intrinsèque  $n_i$  pour laquelle on montera et donné par la relation [10] :

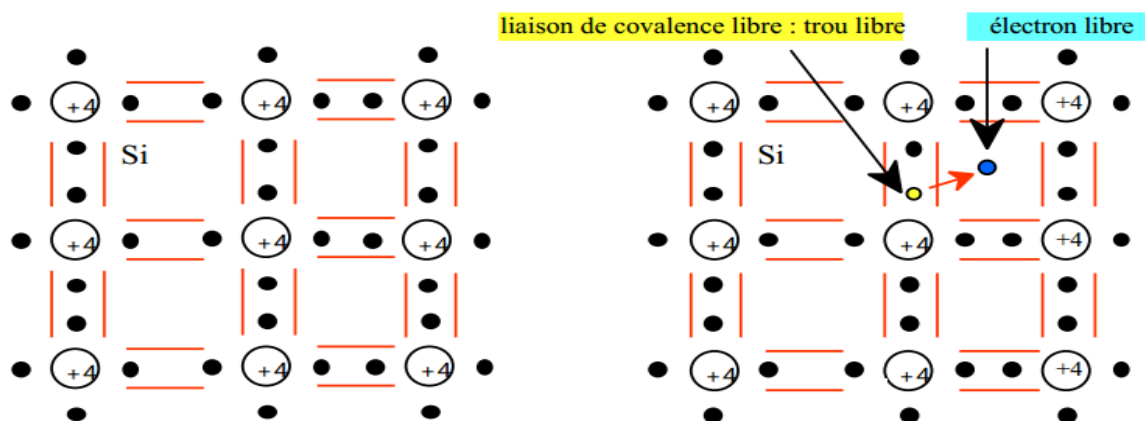
$$n = p = n_i = AT^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{2KT}\right) \quad (\text{I- 2})$$

Ou A est une constante spécifique du matériau.

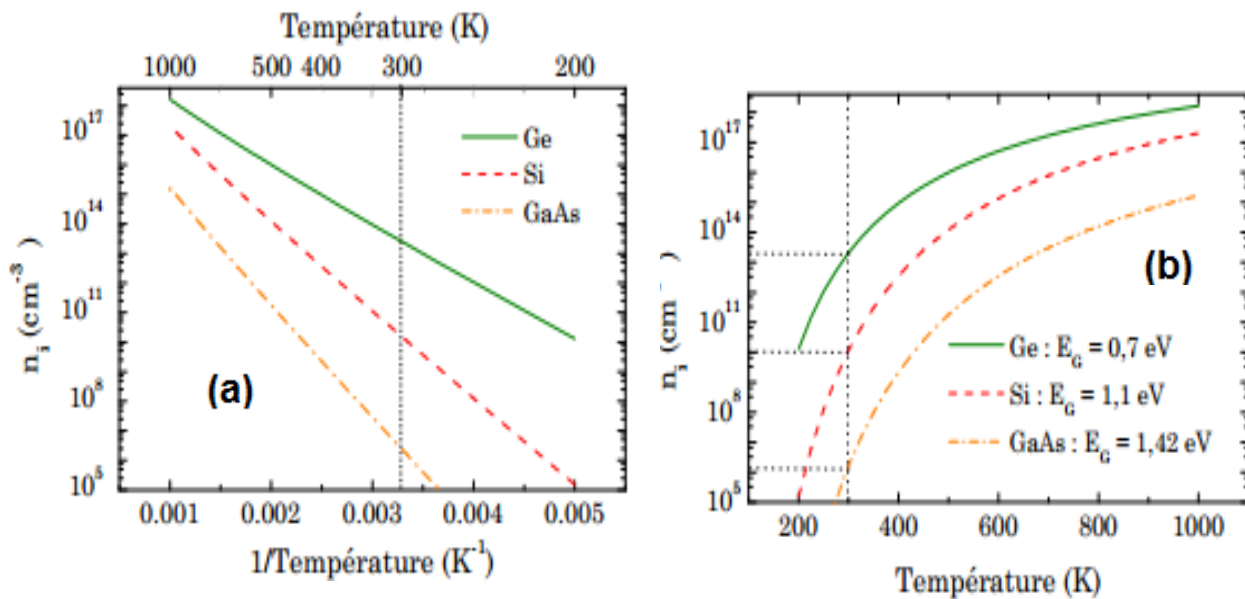
T : la température.

$E_g$  : le gap d'énergie.

K : constante de Boltzmann.



**Figure (I-2)** : situation à  $T=0\text{K}$  le Silisium est isolant (image à la gauche), situation à  $T > 0\text{K}$  le Silisium est mauvais conducteur (image à la droite).



**Figure (I- 3) :** Evolution de la concentration en représentation semi- log pour le silicium, le Germanium et le GaAs. a) En fonction de la température. b) En fonction de l'inverse de la température [10].

### I.1.4.2. Semi-conducteur extrinsèques

Ce sont des semi-conducteurs intrinsèques dans la présence d'impureté qui modifie de façon très sensible les concentrations de porteur de charge. En contrôlant la concentration d'impureté, il devient alors possible d'ajuster aux besoins les propriétés électroniques de semi-conducteur, cette opération s'appelle le dopage et effectuée par diffusion des atomes. Alors dite semi-conducteur dopée. On distingue deux types de semi-conducteurs : semi-conducteur de type n, et semi-conducteur de type p.

#### I.1.4.2.1. Semi-conducteur de type n

C'est le cas où les atomes étrangers sont pentavalents (antimoine, phosphore, arsenic) c.à.d. qu'ils ont un 5 électrons sur la couche périphérique (de valence). Parmi ces 5 électrons, 4 vont être mis en commun avec les atomes voisins pour assurer les liaisons de valence, le 5ème, resté libre, peut se déplacer et participer à la conduction [11]. A cet atome d'impureté est associé un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui se situe juste en dessous de la bande de conduction. L'écart entre ce niveau et la bande de conduction étant faible. Un électron d'un niveau donneur peut facilement passer dans la bande de conduction sous l'action de l'agitation thermique et augmenter la conductivité électrique.

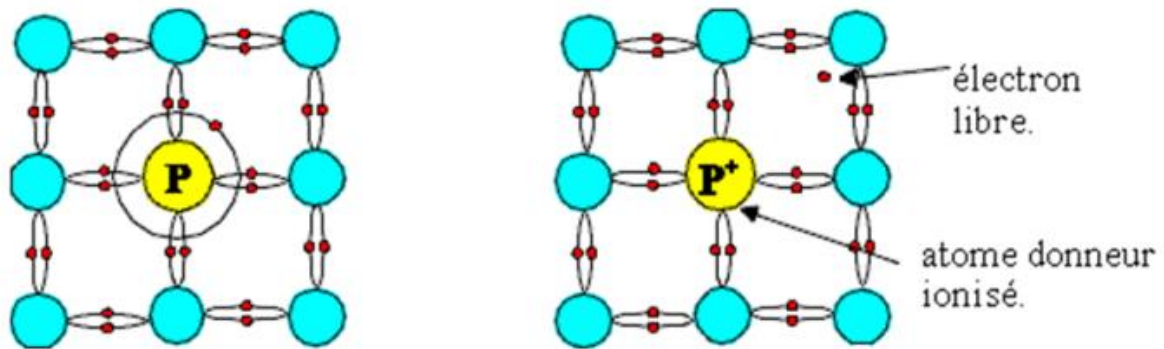


Figure (I-4) : semi-conducteur de type n.

### I.1.4.2.2. Semi-conducteur de type p

Ici, les atomes d'impureté sont des accepteurs (bore, aluminium, gallium, indium), ils ont seulement trois électrons sur la couche de valence. Si on les introduit dans un cristal intrinsèque, ils mettent en commun leurs 3 électrons avec les 4 atomes du semi-conducteur qui les entourent pour former les liaisons de valence. Ils se trouvent à la fin avec 7 (3+4) électrons sur la couche de valence, cette configuration est instable et aura tendance à capter un électron d'un atome voisin pour compléter sa couche à 8 électrons [11]. Il manque une liaison par atome d'impureté au quel correspond un niveau d'énergie situé juste au-dessus de la bande de valence, Ce niveau est appelé niveau accepteur. Au zéro absolu, ces niveaux accepteurs sont vides, lorsqu'on augmente la température, ils peuvent être occupés par des électrons provenant de la bande de valence, les niveaux libres de cette dernière engendrent des trous et la conductivité devient de type p lorsqu'augmente le dopage.

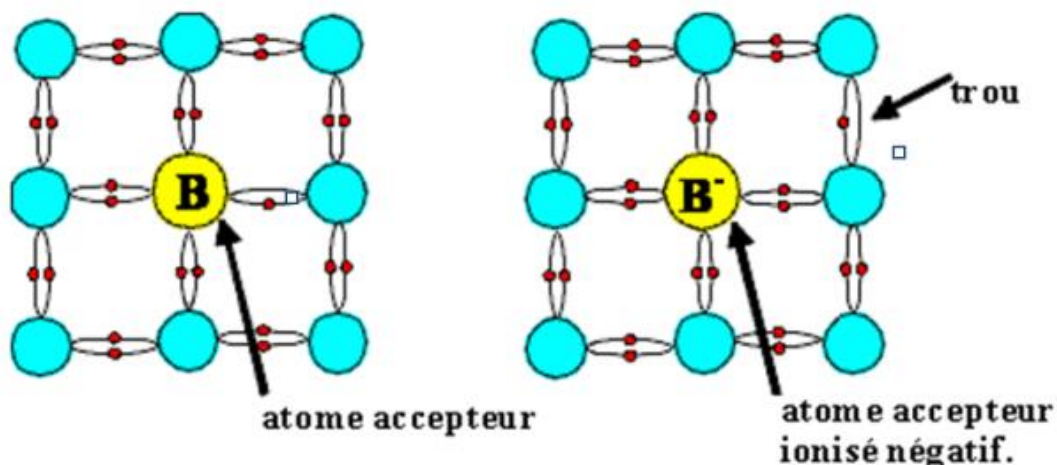


Figure (I- 5) : semi-conducteur de type p.

## I.2. Propriétés des semi-conducteurs

### I.2.1. propriétés électroniques

#### I.2.1.1 Structure de bande d'énergie

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs proviennent de leurs structures électroniques. Un atome d'un élément donné présente donc des niveaux d'énergie aux quels on peut associer des fonctions d'onde bien définies. La description la plus significative des états d'énergies offerte aux électrons s'effectue dans l'espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde  $K$  [12]. Les électrons occupent alors des niveaux d'énergie bien définis correspondant à des modes de propagation également bien définis. Ces niveaux sont extrêmement proches les uns des autres et sont regroupés en bandes appelées bandes d'énergie permise, qui sont séparées par des zones appelées bandes interdites où il n'y a pas de niveau d'énergie permise [4]. On représente l'évolution de l'énergie de l'électron par la courbe  $E(k)$  en forçant le vecteur d'onde  $k$  à demeurer dans une direction remarquable de l'espace des  $k$ , c'est à dire une direction cristallographique du réseau réciproque. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l'énergie  $E(k)$  selon les directions de plus haute symétrie de l'espace réciproque. La structure de bande est la relation qui lie l'énergie de la particule à son vecteur d'onde  $k$   $E(k)$  [12]. La connaissance de la structure de bandes d'un semi-conducteur est essentielle pour l'étude des transitions optiques et les photoémissions ainsi la réalisation des dispositifs en optoélectronique. Ainsi que pour déterminer la nature de gap et sa valeur, la masse effective de l'électron et la densité d'occupation électronique partielle et totale [5].

#### I.2.1.2. Masse effective

La masse effective  $m^*$  est la masse qu'aura un électron placé dans un potentiel périodique et accéléré par un champ électrique ou magnétique. L'électron dans une bande d'énergie peut avoir une masse effective positive ou négative. Les états correspondant à une masse effective positive sont localisés au voisinage de la limite inférieure de la bande et de courbure dirigée vers le haut. Les états correspondant à une masse effective négative se trouvent au voisinage de la limite supérieure de la bande. La signification physique de la masse effective négative est que lors du passage d'un état  $K$  à un état voisin  $K+\Delta K$ , le transfert de quantité de mouvement du réseau à l'électron est supérieur à celui de la force

appliquée sur l'électron. La masse effective est liée à la mobilité des porteurs de charges et a la forme d'un tenseur. Cependant pour une relation parabolique  $E$ , cette grandeur devient un scalaire. Le calcul de la masse effective se fait au minimum de la bande de conduction au voisinage d'un point de symétrie en utilisant la relation :

$$m^* = \pm \hbar^2 \left( \frac{d^2 E_K}{dk^2} \right)^{-1} \quad (\text{I- 3})$$

où  $E$  et  $k$  sont respectivement l'énergie de l'électron et le vecteur d'onde dans un potentiel périodique [5].

### I.2.1.3. Densité d'états

La densité d'états d'un solide peut être définie comme un nombre d'états par unité d'énergie, comme la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Dans un système périodique, les niveaux d'énergie d'un électron sont décrits en termes de fonctions continues  $E_{n,k}$  (ou  $E_n(k)$ ) qui ont la périodicité du réseau réciproque. Ces fonctions  $E_n(k)$  définissent la structure de bande du solide étudié. L'entier  $n$  est un indice discret, appelé indice de bande, et  $k$  est une variable continue de l'espace des  $k$  (espace réciproque), limitée à la première zone de Brillouin. La densité d'états totale d'un solide est directement liée à sa structure de bande du solide. Elle est définie par [12]:

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^3 K}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{I- 3})$$

### I.2.1.4. Densité de charge

La densité électronique totale est le nombre d'états occupés par les électrons ayant une énergie donnée. La projection de cette densité sur l'harmonique sphérique  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$  donne la densité électronique partielle. La densité partielle illustre les niveaux des transitions électroniques possibles et montre la nature des liaisons qui existe entre les éléments constituant le matériau [5].

La densité de charge électronique est un outil pratique pour l'analyse et l'interprétation d'un nombre considérable de propriétés des matériaux [4]. Elle est aussi un outil complémentaire important utilisé pour décrire la redistribution électronique et la nature des liaisons chimiques dominantes entre les atomes du solide. Le caractère ionique est relatif au transfert de charge entre les cations et les anions [13], et pour un semi-conducteur, on

obtient la densité de charge totale en sommant la densité de charge des bandes de valences [14] :

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r) = \sum_k e \Psi_{n,k}(r^2) \quad (\text{I- 4})$$

### I.2.1.5. Caractère ionique des semi-conducteurs

La connaissance de la densité de charges électroniques revêt un intérêt primordial. Elle nous permet de connaître plusieurs propriétés chimiques et physiques des solides. A l'aide de la densité de charge, on peut connaître le type de liaisons qui s'établit entre les constituants du matériau, l'origine des propriétés optiques, électroniques et structurales. Les théoriciens du solide ont consacré leur attention beaucoup plus sur les propriétés électroniques que sur les propriétés structurales. Récemment, avec le développement des moyens de calcul, il y a eu un intérêt pour les propriétés structurales et en particulier les propriétés de liaison des semi-conducteurs et des isolants. A la différence de la structure de bandes qui sont étudiées dans l'espace réciproque, les densités de charge sont traitées dans l'espace direct et peuvent ainsi donner une idée réaliste des distributions de charges électroniques. Ils permettent le calcul, par exemple, de la charge de liaison, qui ne peut être calculée par d'autres méthodes. 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 suivante:

$$f_c + f_i = 1 \quad (\text{I- 5})$$

Dans laquelle:  $f_c$ : désigne le facteur de covalonicité.

$f_i$  : est le facteur d'ionicité.

Pauling a défini l'ionicité d'une façon thermochimique, tandis que Coulson et al ont employé la méthode des liaisons fortes (LCAO) pour la définition de l'ionicité. Le point de vue de Pauling est le suivant : plus la différence d'électronégativité entre les deux constituants dans un composé binaire est élevée, plus la liaison chimique est ionique et plus son énergie de formation est importante. Pauling définit alors l'électronégativité comme étant «le pouvoir d'un atome dans une molécule à attirer les électrons vers lui » [13].

## I.2.2. Propriétés optiques

### I.2.2.1. Interaction rayonnement matière

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Les transitions optiques directes entre les extrêmes des bandes de valence et de conduction apparaissent verticales radiatives dans le diagramme de bande des électrons. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire : transitions obliques (non radiatives). (Figure I.6)

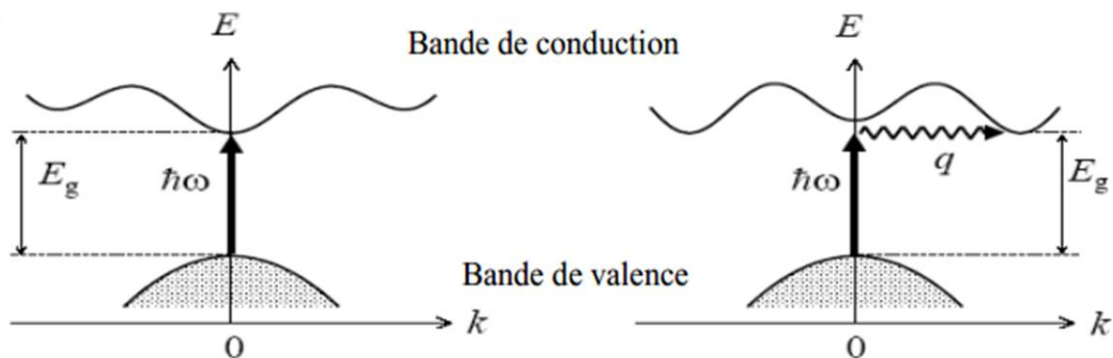


Figure (I- 6) : Les transitions optiques direct et indirect.

-Les caractéristiques optiques des matériaux sont :

Le coefficient de réflexion R

$$R = \frac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2} \quad (\text{I- 6})$$

Où  $\chi$  est le coefficient d'extinction

Et le coefficient de transmission T :

$$T = \frac{4n}{(n+1)^2 + \chi^2} \quad (\text{I- 7})$$

Où n est : l'indice de réfraction En générale, l'indice de réfraction est lié à la constante diélectrique par la relation [7] :

$$n \approx \sqrt{\epsilon_r} \quad (\text{I- 8})$$

Les propriétés optiques des solides fournissent un outil important pour étudier la structure de bande d'énergie, les niveaux d'impuretés, excitons, défauts localisés, les vibrations du réseau, et certaines excitations magnétiques.

Les propriétés optiques d'un matériau changent ou affectent les caractéristiques de la lumière passant par lui en modifiant son vecteur ou son intensité de propagation. L'indice de réfraction  $n$  et le coefficient  $k$  d'extinction sont deux des propriétés optiques les plus importantes, qui s'appellent génériquement *les constantes optiques*; bien que quelques auteurs incluent d'autres coefficients optiques dans cette terminologie du faite que par exemple le coefficient  $k$  d'extinction se trouve lié au coefficient d'atténuation ou d'absorption  $\alpha$ .

Les propriétés optiques d'un matériau sont généralement décrits par certains paramètres physiques tels que la fonction diélectrique, coefficient d'absorption  $\alpha$ , l'indice de réfraction, le coefficient de réflectivité, de la conductivité optique, et ainsi de suite. Tous ces paramètres optiques peuvent être théoriquement calculés à partir de la fonction diélectrique dépendant de la fréquence :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I- 9})$$

En utilisant les formules connues.

### I.2.2.2. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  peut être calculée à partir de la connaissance de la structure de bande électronique du matériau considéré. La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega) = \text{Im}(\varepsilon(\omega))$  de la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est calculée numériquement par une évaluation directe des éléments de matrice entre les états électroniques occupés et inoccupés. La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega) = \text{Re}(\varepsilon(\omega))$  est calculée à partir de  $\varepsilon_2(\omega)$  utilisant les relations de Kramerse-Krönig :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{I- 10})$$

Où P implique la valeur principale de l'intégrale.

La réponse du système linéaire à un champ électromagnétique externe avec un petit vecteur d'onde est mesurée par la fonction diélectrique complexe Dans cette étude, la partie imaginaire de la fonction diélectrique est donnée dans par:

$$\varepsilon_2(\omega) = \hbar e^2 \frac{\hbar e^2}{3\pi m^2 \omega^2} \sum_{l,j} \int_0^\infty d^3 |M_{lj}(k)|^2 \delta(E_l - E_j - \hbar\omega) \quad (\text{I- 11})$$

Où : l'intégrale est au-dessus de la première zone de Brillouin,  $\omega$  la fréquence angulaire de la lumière,  $l$  et  $j$  désignent la bande de conduction et de valence, respectivement,  $e$  et  $m$  sont la charge et la masse de l'électron et  $M_{lj}(k)$  l'élément de matrice de quantité de mouvement avec le vecteur d'onde  $k$ .

### I.2.2.3. Absorption optique

L'absorption de la lumière par un milieu optique est quantifiée par son coefficient d'absorption  $\alpha$ . Cela est défini comme la fraction de la puissance absorbée dans une unité de longueur du milieu. Si le faisceau se propage dans la direction  $z$ , et l'intensité (puissance optique par unité de surface) à la position  $z$  est égal à  $I(z)$ , ensuite la diminution de l'intensité dans une portion d'épaisseur  $dz$  est donnée :

$$dI = -\alpha dz \cdot I(z) \quad (\text{I- 12})$$

Ceci peut être intégré afin d'obtenir la loi de Bér:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha z} \quad (\text{I- 13})$$

où  $I_0$  est l'intensité optique à  $z=0$ .

Le coefficient d'absorption est une fonction de forte fréquence, de sorte que les matériaux optiques peuvent absorber une couleur, mais pas l'autre. Certaines constantes optiques peuvent également être calculées en utilisant la fonction diélectrique. Composantes réelle de la fonction peuvent être obtenues à l'aide de composantes imaginaires de la fonction diélectrique qui sont déterminées par les composantes de tenseur diélectrique:

$$\alpha = \sqrt{2\omega} \cdot \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{I-14})$$

### I.2.2.4. Indice de réfraction et le coefficient d'extinction

La propagation du faisceau à travers un milieu transparent est décrite par l'indice de réfraction  $n(\omega)$ . Ceci est défini comme le rapport de la vitesse de la lumière  $c$  dans le vide à la vitesse de la lumière dans le milieu  $v$  selon la relation suivant:

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{I- 15})$$

L'indice de réfraction dépend de la fréquence du faisceau lumineux. Cet effet est appelé dispersion.

L'absorption et la réfraction d'un milieu peuvent être décrites par une seule quantité appelée l'indice de réfraction complexe. Il est généralement présenté par le symbole  $\tilde{n}$  défini par l'équation:

$$\tilde{n} = n + ik \quad (\text{I- 16})$$

La partie réelle de  $\tilde{n}$ , à savoir  $n$ , est la même que l'indice de réfraction normal défini dans l'équation. La partie imaginaire de  $\tilde{n}$ , à savoir  $k$ , est appelé le coefficient d'extinction. Comme nous allons le voir au-dessous  $k$  est directement liée au coefficient d'absorption du milieu  $\alpha$ .

La relation entre  $\alpha$  et  $k$  peut être obtenue en considérant la propagation des ondes planes électromagnétiques à travers un milieu ayant un indice de réfraction complexe. Si l'onde se propage dans la direction  $z$ , la dépendance de l'espace et du temps au champ électrique est donnée par l'expression :

$$\varepsilon(z, t) = \varepsilon_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{I- 17})$$

Où  $k$  est le vecteur d'onde de la lumière et  $\omega$  est la fréquence angulaire et  $|\varepsilon_0|$  l'amplitude à  $z = 0$ .

Dans un milieu non absorbant d'indice de réfraction  $n$ , la longueur d'onde de la lumière est réduite d'un facteur  $n$  par rapport à la longueur d'onde d'espace libre  $\lambda$ .  $k$  et  $\omega$  sont donc liés les uns aux autres par l'expression :

$$K = \frac{2\pi}{\lambda/n} = \frac{n\omega}{c} \quad (\text{I- 18})$$

Ceci peut être généralisé en cas d'un milieu absorbant en permettant l'indice de réfraction d'être complexe:

$$K = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n + ik) \cdot \frac{\omega}{c} \quad (\text{I- 19})$$

Le modèle de Penn explique le lien existant entre un constant diélectrique statiques  $\varepsilon_1(0)$  d'un composé semi-conducteur et leur gap d'énergie fondamental à travers l'expression suivante:

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \left[ \frac{\hbar\omega}{E_g} \right] \quad (\text{I- 20})$$

Où  $\hbar\omega$  est l'énergie plasma des électrons de la bande de conduction BC et  $E_g$  Gap d'énergie.

### I.2.2.5. La réflectivité et fonction de perte optique

La réflexion sur les surfaces est décrite par le coefficient de réflexion ou de la réflectivité. Ceci est habituellement désigner par le symbole  $R(\omega)$  et est définie comme le rapport de la puissance réfléchié à la puissance incidente sur la surface, qui est donnés comme suit :

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\varepsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right|^2 \quad (\text{I- 21})$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{I- 22})$$

La fonction de perte d'énergie des électrons  $L(\omega)$  est un facteur important qui décrit la perte d'énergie d'un électron traversant dans un matériau [13].

## I.2.3. Propriétés élastiques

### I.2.3.1. Introduction

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques.

Les constants élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du solide face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques [14].

### I.2.3.2. Définitions

#### I.2.3.2.1. Expression de l'énergie et des tenseurs des constantes élastiques

On définit la déformation  $\varepsilon$  de la manière suivante : Soient les  $\mathbf{x}_1$ ,  $\mathbf{x}_2$  et  $\mathbf{x}_3$  avant déformation le long d'axes quelconques et,  $\mathbf{X}_1=\mathbf{x}_1 + \mathbf{u}_1$ ,  $\mathbf{X}_2=\mathbf{x}_2+\mathbf{u}_2$  et  $\mathbf{X}_3=\mathbf{x}_3+\mathbf{u}_3$  et les coordonnées après déformation,  $E$  l'énergie et  $v_0$  le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur de déformation se définit par [14] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{I- 23})$$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{I- 24})$$

Les éléments diagonaux de ce tenseur définissent les déformations d'élongation, et expriment un changement de longueur dans les directions  $x$ ,  $y$  ou  $z$  alors que les déformations notées  $\varepsilon_{xy}$ ,  $\varepsilon_{xz}$  et  $\varepsilon_{yz}$  représentent les variations d'angles entre les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ . Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

L'allongement relatif  $\left(\frac{\delta l}{l}\right)$  mesuré dans une direction quelconque indiquée par le vecteur unitaire  $\vec{d} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  est donné par le calcul ci-dessous :

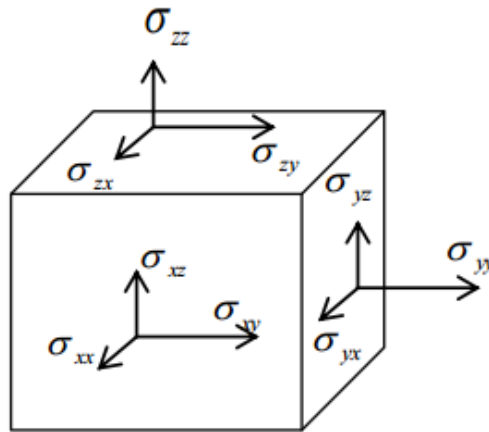
$$\left(\frac{\delta L}{l}\right)_{(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3)} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (\text{I- 25})$$

### I.2.3.2.2. Le tenseur des contraintes

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide. Le tenseur des contraintes noté  $\sigma$ , est également représenté par une matrice  $3 \times 3$  symétrique, comme le tenseur des déformations.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I- 26})$$

Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale à la facette sur laquelle s'applique la force (voir figure, ci-dessous).



**Figure (I- 7) :** les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes  $\sigma_{ij}$  sont appelées contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à une facette de normale Ox, Oy ou Oz. Les éléments  $\sigma_{ij}$  avec  $i \neq j$  sont les contraintes tangentielles puisque elles agissent dans le plan de la surface. Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume

### I.2.3.2.3. La loi de Hooke

Si l'on reste en dessous de la limite élastique, les déformations subies par un cristal sont réversibles. De plus, pour de faibles déformations, on constate que la déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées. Cela implique que le tenseur des déformations d'un cristal peut être relié au tenseur des contraintes par une loi linéaire (*loi de Hooke*). On définit ainsi un tenseur de rang 4, C de composantes  $C_{ijkl}$  où  $i, j, k$  et  $l$ , varient de 1 à 3 tel que:

$$\sigma_{ij} = \sum_{K,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{I- 27})$$

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4  $C_{ijkl}$  se ramène généralement à une matrice 6x6  $C_{\alpha\beta}$  (en notation de Voigt):

Notation tensorielle	XX	YY	ZZ	YZ	XZ	XY
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient un vecteur  $\sigma_\alpha$  tel que:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_\alpha \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \sigma_{zz} = \sigma_3 \\ \sigma_{yz} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{xy} = \sigma_6 \end{bmatrix} \alpha = 1, 2, \dots, 6 \quad (\text{I- 28})$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur  $\varepsilon_\beta$  tel que :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \rightarrow \varepsilon_\beta = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} = \beta_1 \\ \varepsilon_{yy} = \beta_2 \\ \varepsilon_{zz} = \beta_3 \\ 2\varepsilon_{yz} = \beta_4 \\ 2\varepsilon_{xz} = \beta_5 \\ 2\varepsilon_{xy} = \beta_6 \end{pmatrix} \beta = 1, 2, \dots, 6 \quad (\text{I- 29})$$

La loi de Hooke s'exprime alors :

$$\sigma_\alpha = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \varepsilon_\beta \quad (\text{I- 30})$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{54} & C_{64} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix} \quad (\text{I- 31})$$

Les  $C_{\alpha\beta}$  représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui est réduit maintenant à une matrice 6x6, possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6x6 éléments est symétrique).

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Par exemple, pour les matériaux de symétrie cubique, il n'y a que trois éléments indépendants non nul:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ; La matrice s'écrit dans ce cas [15]:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I- 32})$$

### I.2.3.2.4. Constante élastique pour un cristal à symétrie cubique

#### I.2.3.2.4.1. Tenseur des constantes élastiques

Pour les cristaux de symétrie, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie et prend la forme suivante :

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{I- 33})$$

Condition de stabilité :

$$\begin{cases} (C_{11} - C_{12}) \geq 0 \\ (C_{11} + 2C_{12}) \geq 0 \\ C_{44} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{I- 34})$$

#### I.2.3.2.4. Déformation

Déformation par dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1+\delta) \\ X_2 &= x_2(1+\delta) \\ X_3 &= x_3(1+\delta) \\ B_v &= \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \sigma = \begin{bmatrix} (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I- 35})$$

Déformation par allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1(1+\delta) \\
 X_2 &= x_2 \\
 X_3 &= x_3 \\
 E &= \nu C_{11} \frac{\delta^2}{2}
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{bmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{bmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}
 \quad
 \text{(I- 36)}$$

Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) [14]:

$$\begin{aligned}
 X_1 &= x_1 + \delta(x_3 + x_2) \\
 X_2 &= x_2 + \delta(x_3 + x_1) \\
 X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \\
 E &= \nu_0 C_{44} \delta^2
 \end{aligned}
 \quad
 \varepsilon = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 2\delta \end{bmatrix}
 \quad
 \sigma = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \end{bmatrix}
 \quad
 \text{(I- 37)}$$

#### I.4. Applications technologiques d'un semi-conducteur

La grande majorité des dispositifs à semi-conducteur a fait de l'électronique grand public son domaine de prédilection : ordinateurs, lecteurs de DVD, téléphones mobiles, électroménager, consoles vidéo . . . autant de produits qui fonctionnent généralement à des puissances de la gamme des milliwatts et des nanowatts. Leur course à la miniaturisation s'accompagne d'une complexité accrue qui oblige à loger sur des « micropuces » des centaines de millions d'interrupteurs commutant au niveau du nanowatt. La fonction de ces composants est habituellement gravée en surface du matériau semi-conducteur. De plus, de nombreux semi-conducteurs de faible puissance servent aujourd'hui à modifier la forme du courant électrique c'est-à-dire sa tension ou sa fréquence:

- Convertisseurs continu-continu généralisés dans la plupart des appareils nomades (mobiles, MP3, etc.) dont ils maintiennent la tension à une valeur fixe, quel que soit le niveau de charge de la batterie ;
- Convertisseurs alternatif-continu (« redresseurs ») pour raccorder un appareil électronique au secteur (ordinateurs, téléviseurs, consoles de jeu, etc.).
- Convertisseurs alternatif-alternatif, que l'on retrouve dans les adaptateurs de courant, les variateurs d'éclairage . . . pour modifier le niveau de tension ou la fréquence ;

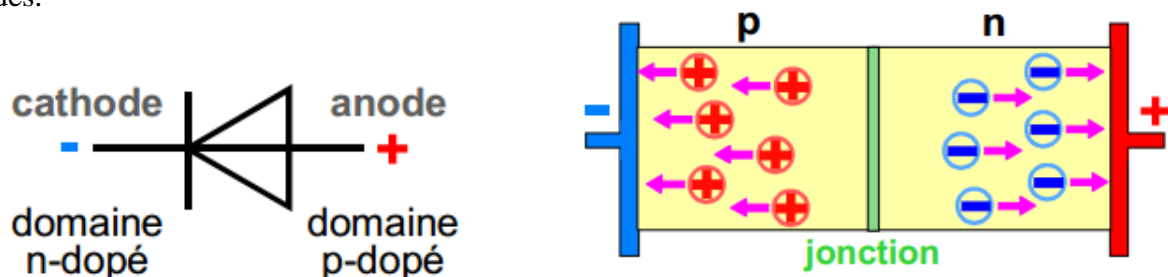
- Convertisseurs continu-alternatif (« onduleurs ») permettant d'alimenter les équipements CA d'une voiture, par exemple, à partir d'une batterie CC [6].

Et autre application :

### 1- Diode

Une diode est un composant électronique obtenu en recouvrant une jonction PN par une couche protectrice en plastique afin d'en faciliter sa manipulation.

Le diode est un dispositif qui laisse passer le courant électrique dans un sens, mais bloque le courant dans l'autre sens. La diode est formée par l'union de 2 semi-conducteurs l'un dopé de type p et l'autre dopé de type n. La zone de contact entre les 2 types de semi-conducteurs dopés s'appelle jonction. Lorsque le pôle positif d'une source de courant est relié au semi-conducteur p et le pôle négatif de la source est relié au semi-conducteur n, les porteurs de charges (électrons et trous) migrent dans les 2 types de semi-conducteurs vers la jonction. Au niveau de la jonction, les électrons se combinent aux trous : le courant électrique passe. Lorsque la source de courant est reliée à la diode en sens inverse, les porteurs de charges s'éloignent des 2 côtés de la jonction qui, alors dépeuplée de charges, devient non-conductrice : le passage du courant est bloqué. Dans les circuits électroniques, la diode est schématisée par le symbole (figure I-11). La flèche traduit le sens du passage du sens conventionnel (de + vers -) du courant électrique. Dans les diodes luminescentes (light emitting diodes LED, Leuchtdioden), l'énergie libérée lors de l'union des électrons et des trous est rayonnée sous forme de photons de lumière dont la couleur dépend du dopage. Le spectre émis est évidemment un spectre de bandes.



**Figure (I-8) :** Illustration schématique de symbole de diode et la jonction p n [16].

### 2-Transistor

Il est constitué de trois couches de semi-conducteurs extrinsèques. On distingue deux types de transistors **bipolaires**, les transistors **NPN** et les transistors **PNP**.

Le transistor **NPN** est constitué par :

- Une couche N fortement dopée constituant l'**émetteur**.
- Une couche P très mince et faiblement dopée constituant la **base**.
- Une couche N faiblement dopée constituant le **collecteur**.

Un transistor est réalisé à partir d'une plaquette semi-conductrice, germanium ou silicium, dans laquelle trois zones de dopage P ou N, telles que nous l'avons déjà décrit pour les diodes, sont créées, ce qui représente la réalisation de deux jonctions P-N. Il est donc possible d'obtenir des transistors PNP ou NPN qui sont complémentaires. Les courants et les tensions d'un transistor PNP sont opposés aux courants et tensions d'un transistor NPN, mais le principe de fonctionnement est exactement le même pour les deux types.

Vu à l'aide d'un microscope, l'intérieur d'un transistor peut se visualiser (en simplifié, bien sûr) selon le dessin ci-dessous.



**Figure (I-9)** : Les trois régions de transistor : a) transistor NPN b) transistor PNP [16].

Le transistor ressemble donc à deux diodes, l'une pouvant être appelée diode collecteur pour la jonction base collecteur, et l'autre diode émetteur pour la jonction base-émetteur. Le transistor peut se comparer de deux diodes dont soient les anodes (cas du NPN) ou les cathodes (cas du PNP) sont reliées et symbolisent la base.

L'effet transistor peut se résumer (et se simplifier) de la manière suivante: Les électrons venant de l'émetteur (cas du NPN) arrivent dans la région de la base. Deux

trajets sont offerts, l'un vers la zone de la base, et l'autre à travers la jonction collecteur et ensuite dans la région du collecteur

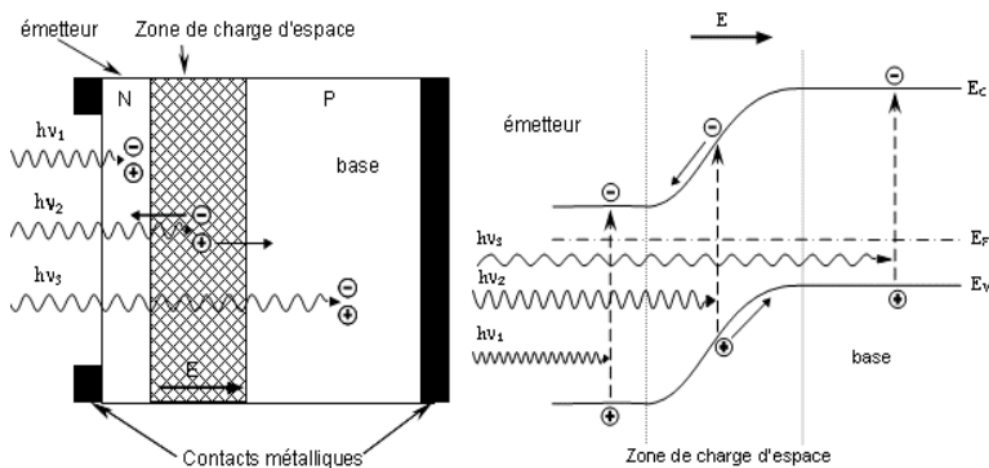
En résumé, pour que l'effet transistor existe, il faut :

- que la diode collecteur soit polarisée en inverse.
- que la diode émetteur soit polarisée dans le sens direct [16].

### 3- La cellule photovoltaïque :

La cellule photovoltaïque est constituée d'une mince plaque de silicium d'environ 0,3 mm d'épaisseur, dopée « p » sur sa face inférieure et « n » sur sa face supérieure exposée à la lumière.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure



**Figure (I- 10) :** Structure (image gauche) et diagramme de bande (image droite) d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées [17].

Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace. Les photoporteurs auront un comportement différent suivant la région :

- dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone p (pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires.

On aura un photocourant de diffusion :

- dans la zone de charge d'espace, les paires électrons / trous créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura un photocourant de génération. Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photocourant résultant  $I_{ph}$ . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse [17].

## **Chapitre II**

### **Les liaisons Cristallines**

## Chapitre II

### Les liaisons Cristallines

#### II.1. Introduction

Tous les corps qui nous entourent sont formés d'atomes provenant d'éléments chimiques du tableau de Mendeleïev. Les différences d'aspect et des propriétés sont dues aux façons dont sont distribuées les électrons et les noyaux de ces matériaux. Pour ce qui nous concerne, on se limitera aux matériaux cristallins et on essayera d'énumérer les différents types de liaison cristalline entre entités formant le cristal [18]. Dans les liaisons les atomes tendent à prendre une configuration électronique plus stable que celle qui existerait s'ils étaient isolés, la structure la plus stable étant celle du gaz noble qui leur est le plus proche dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev. Or, hormis l'hélium, les dernières couches saturées les plus stables contiennent 8 électrons, ce qui justifie la règle de l'octet de Lewis (1919). La mécanique quantique permet, en théorie, de déterminer les orbitales électroniques non saturées qui sont responsables de la liaison chimique entre atomes, en résolvant les équations de Schrödinger et les équations aux valeurs propres des opérateurs moments cinétiques, pour une collectivité d'atomes et d'électrons soumis aux potentiels électrostatiques des noyaux et de leur environnement électronique. Ceci aussi bien pour les structures cristallines que pour les molécules. Malheureusement, la résolution exhaustive devient très vite extrêmement complexe et elle n'est en pratique faisable que pour quelques configurations simples de base. Aussi reste il utile de recourir à des familles de liaisons chimiques qui peuvent être traitées par des outils et des critères expérimentaux spécifiques. Cette classification énonce que les liaisons chimiques sont de l'un des types suivants: ionique (ou hétéropolaire), covalente (ou homopolaire), métallique, auxquelles il faut ajouter la famille des liaisons de Van der Waals pour les interactions entre molécules, famille à laquelle appartient la liaison hydrogène. Signalons également une classe de liaisons dites de coordinence que l'on rencontre dans les complexes (Alfred Werner, 1893). On va voir très rapidement ces différentes liaisons [19].

#### II.2. La liaison ionique (ou hétéropolaire) :

Elle résulte de l'association d'ions positifs (cations) et d'ions négatifs (anions). C'est une liaison non orientée car le champ d'attraction entre les ions à une symétrie sphérique [18], Les électrons d'un atome sont transférés à un atome voisin de telle sorte que les deux atomes

tendent à se rapprocher d'une configuration stable d'énergie. Comme le bilan des charges électriques n'est plus neutre pour chacun de ces atomes à l'issue de ce transfert, les atomes sont devenus des ions de charges opposées. Il apparaît alors entre eux une interaction électrostatique coulombienne qui, à elle seule, est responsable de leur cohésion. On l'appelle liaison ion-ion ou hétéropolaire. Elle a une intensité très élevée, c'est la plus forte des liaisons chimiques, de l'ordre de 6 à 20 eV/atome.

Dans ce type de liaisons il n'y a pas d'orbitales électroniques communes aux atomes: les électrons sont entièrement localisés autour de chaque noyau. Dans le cristal ionique chaque ion est entouré d'un nombre déterminé d'ions de charges opposées (ce nombre est appelé coordination) que la théorie de la cristallographie permet de prévoir. L'ensemble des atomes liés par les liaisons ioniques forment un cristal solide, électriquement neutre, isolant à basse température, et dont la température de fusion est élevée (en effet, les liaisons étant très stables et intenses, il faut un apport important de chaleur, donc une température élevée, pour les casser). Les porteurs de charges positives sont appelés cations, et les porteurs de charges négatives les anions [19].

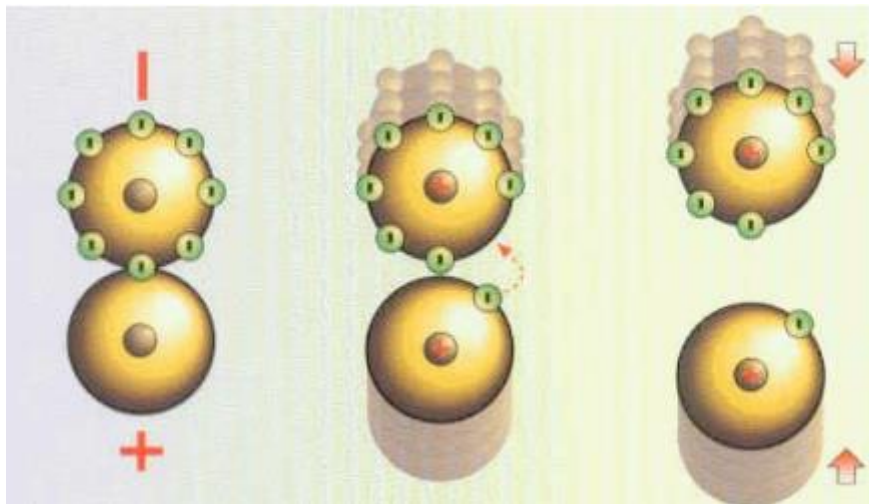


Figure (II- 1) : Illustration schématique de liaison ionique.

### II.2.1. Cristaux ioniques

Les cristaux ioniques sont formés d'ions positifs et négatifs. Pour la formation des noms des composés ioniques, consulter les ouvrages de chimie. Constante de Madelung:

$$E = \frac{\alpha Q^2}{4\pi\epsilon_r} \quad \text{(II-1)}$$

Q est la charge de l'ion considéré, r la distance entre ions, a la constante de Madelung. Cette constante permet de prendre en compte non seulement l'interaction avec les ions voisins, mais aussi avec les ions éloignés du cristal. Elle est donnée par:

$$\alpha = \sum_j \pm \frac{R}{r_j} \quad (\text{II- 2})$$

Où R distance des ions voisins à l'ion de référence,

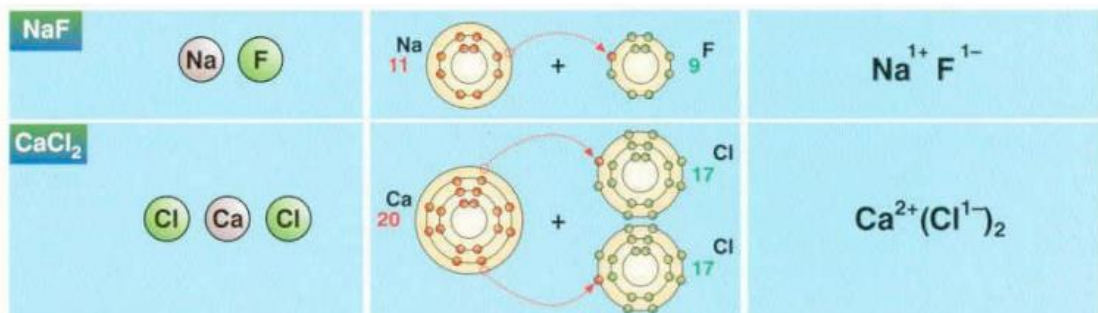
$r_j$  distance de l'ion n°j à l'ion de référence; R est affecté d'un signe + si les ions sont de charge positive, - s'ils sont de charge négative, pour un ion de référence négatif (anion), inversement dans le cas contraire. Quelques valeurs de la constante de Madelung:

Cristal	NaCl	CsCl	ZnS
$\alpha$	1.748	1.748	1.638

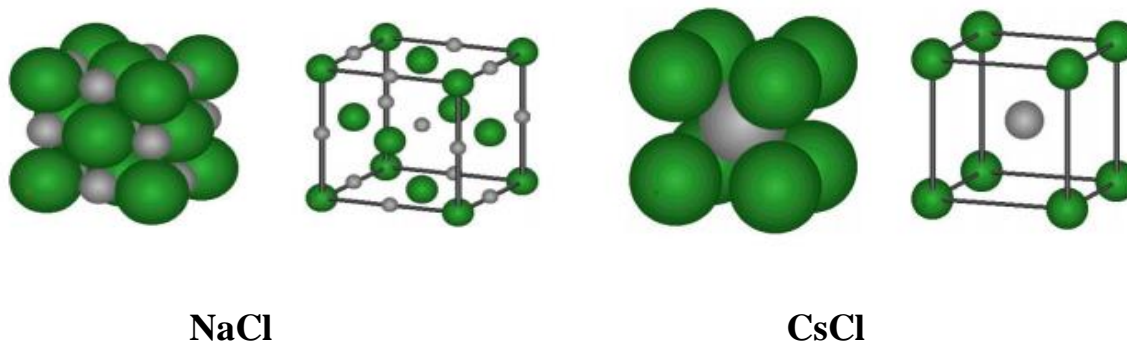
**Tableau (II.1) :** Quelques valeurs de la constante de Madelung de NaCl, CsCl et ZnS [19].

### II.2.2. Exemple :

- ❖ Les liaisons purement ioniques peuvent être observées dans les composés halogénures alcalins liant les éléments des premières colonnes (élément fortement électropositif (Li, Na, K et Rb), et avant-dernière colonnes du tableau périodique (élément électronégatif F, Cl, Br et I). Les structures types de ces composés sont les structures NaCl et CsI [20].
- ❖ Les oxydes :  $\text{Ca}^{2+} \text{O}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+} \text{O}^-$ .



**Figure (II- 2) :** Représente la formation de composé ionique  $\text{Na}^{1+}\text{F}^{1-}$ ,  $\text{Ca}^{+2}(\text{Cl}^{1-})_2$ .



**Figure (II- 3) :** Structure cristallin de NaCl CsCl.

### II.3. La liaison covalente :

La liaison covalente est la classique liaison par pair d'électron, ou liaison homopolaire de la chimie, et tout particulièrement de la chimie organique, c'est une liaison forte [21]. C'est une redistribution des électrons, comme dans la liaison ionique, entraînant aussi une baisse de l'énergie globale du système [18]. La liaison covalente résulte de la mise en commun par deux atomes d'électrons par paires, ou doublets électroniques, de spins opposés. L'orbitale des électrons est rattachée autant à l'un qu'à l'autre atome et est telle qu'elle complète pour chacun d'eux l'octet du gaz noble le plus proche dans la classification périodique, pour les éléments allant de la troisième à la cinquième colonne de cette classification.

La liaison covalente est dite simple ou homopolaire si seulement deux électrons sont mis en commun, et multiple dans le cas de plus de deux électrons mis en commun. Selon les principes de la physique quantique, les orbitales électroniques de valence incomplète (ou ligands) de deux atomes voisins deviennent, par la mise en commun d'électrons, une orbitale pour laquelle la valence est maximale (orbitale liante), cette orbitale résulte du recouvrement des orbitales électroniques incomplètes [19]. Il est à noter que le recouvrement concerne les orbitales dirigées dans l'axe de la liaison aussi bien que les orbitales dirigées perpendiculairement à l'axe de la liaison. Ces liaisons sont appelées liaisons de type  $\sigma$  et liaisons de type  $\pi$ , respectivement. Les deux types de liaisons peuvent coexister le long d'un même axe, permettant l'établissement de liaisons doubles [ $\sigma\pi$ ] ou triples [ $\sigma\pi\pi$ ]. La rotation des groupements atomiques autour de leur axe de liaison n'est possible que dans le cas d'une liaison simple de type  $\sigma$  [20].

Contrairement aux liaisons ioniques, les liaisons covalentes ne sont pas isotropes: elles sont dirigées, ceci en vertu du principe de recouvrement maximal:

- a) pour un atome donné, l'orbitale électronique la plus stable est celle qui peut recouvrir le mieux l'orbitale de l'atome voisin.
- b) si deux atomes se trouvent sur l'axe de symétrie d'une des orbitales le recouvrement maximal a lieu suivant cet axe [19].


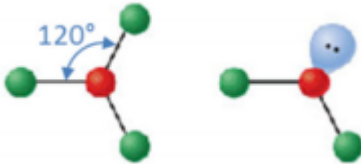
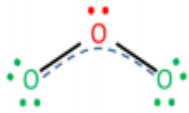
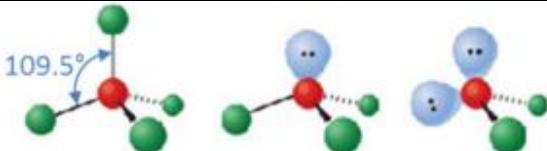
Dans le cas d'une liaison entre deux atomes identiques, il n'y a aucune raison d'avoir un transfert d'électrons préférentiel car les deux atomes ont la même énergie d'ionisation et la même électroaffinité. Dans ce cas, la liaison résulte du partage des électrons périphériques qui se déplacent sur des orbitales communes aux deux atomes.

La liaison covalente est directionnelle, c'est-à-dire qu'elle ne se forme que dans des directions déterminées de l'espace. Cette particularité est liée à la forme des orbitales pour les états p, d, f ... Les orbitales moléculaires (O.M) s'obtiennent par combinaison linéaire d'orbitales atomiques C.L.O.A (L.C.A.O. Linear Combination of Atomic Orbitals) introduite en 1930 par Mulliken et qui est toujours valable.

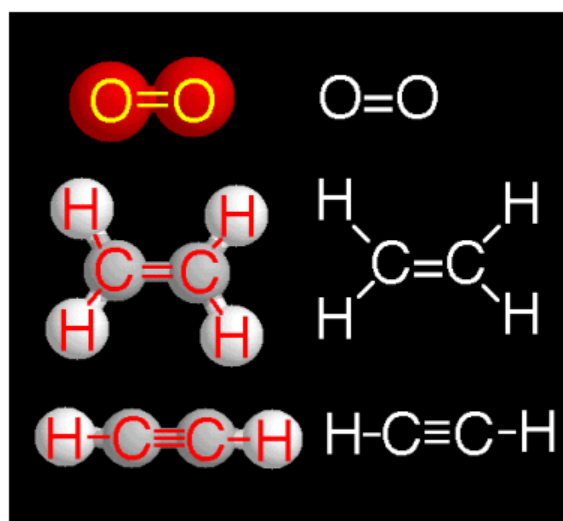
Lorsque la liaison covalente intervient entre deux atomes différents, la répartition électronique n'est pas symétrique en raison des différences d'énergie d'ionisation et d'électroaffinité. D'où l'apparition d'un moment dipolaire qui détermine l'asymétrie de la répartition électronique. Dans ce cas, on a affaire à une liaison iono-covalente. D'une manière générale, les liaisons iono-covalentes ne peuvent se former que si les orbitales atomiques ont approximativement la même énergie [18].

### II.3.1. Exemple sur la liaison covalent

La majorité des molécules de petite taille présente des liaisons covalentes. Les exemples les plus simples sont les molécules diatomiques homonucléaires telles H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>... Des constructions moléculaires de géométrie plus complexe peuvent également être obtenues à partir des orbitaux atomiques hybrides, au sein de molécules de petite taille (Tableau 2) ou de macromolécules (chaines carbonées dans les cristaux liquides et polymères) [18].

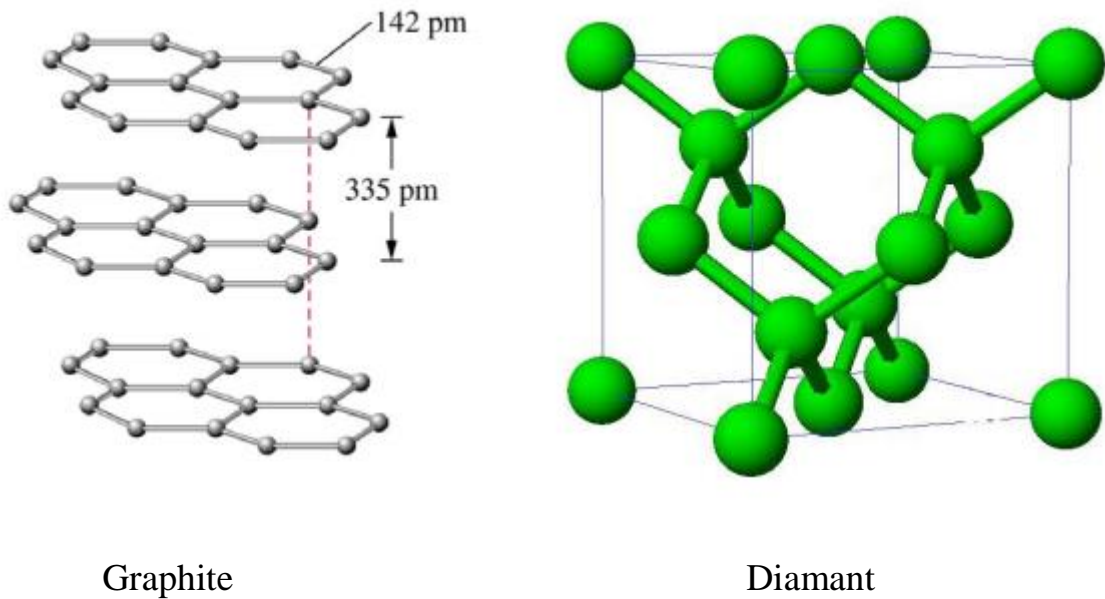
Hybridation	Géométrie des molécules	exemple
Sp		$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ Dioxyde de carbone
Sp <sup>2</sup>		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ //  (éthylène // ozone)
SP <sup>3</sup>		$\text{CHCl}_3$ // $\text{NH}_3$ // $\text{H}_2\text{O}$ (chloroforme // ammoniac // eau)

**Tableau (II.2) :** Exemples de molécules construites par combinaison d'orbitales atomiques hybrides de type sp, sp<sup>2</sup> et sp<sup>3</sup>[20].



**Figure (II- 4) :** Représente la liaison covalent dans la molécule C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et diatomique.

Le diamant, le silicium et le germanium sont les archétypes des cristaux covalents. Ils cristallisent dans une maille cubique.



Graphite

Diamant

**Figure (II-5) :** Structure de graphite et diamant.

#### II.4. La liaison métallique

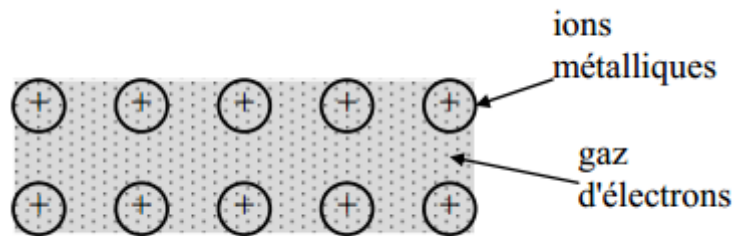
Les métaux, matériaux formant à peu près 75% des éléments du tableau de Mendeleïev, sont caractérisés par une faible énergie d'ionisation et une faible électroaffinité [18].

Dans la classification périodique de Mendeleïev les métaux correspondent aux éléments donateurs d'électrons (les non-métaux sont en général des accepteurs d'électrons et les gaz nobles sont ni accepteurs ni donateurs car leurs orbitales sont saturées). Les atomes des métaux ont donc très peu d'électrons de valence qui leur soient rattachés. Ayant perdu ceux-ci, ils sont généralement des cations (ions positifs). Quant aux électrons de valence qui ont quitté leurs atomes, ils sont mobiles, délocalisés et plus liés à aucun noyau atomique. Ils se déplacent librement parmi les réseaux de cations, à raison d'une vitesse de l'ordre de quelques cm/h [19]. Ce gaz d'électrons assure la liaison entre les ions positifs. C'est une liaison forte. Cependant, elle n'est pas aussi forte que les liaisons covalente et ionique ( $\sim 1$  eV par paire liée), du fait des forces répulsives qui s'exercent entre les électrons libres de charge  $-e$ . Ainsi, les métaux seront en général plus malléables que les cristaux ioniques et covalents, et isotrope. Elle favorise la création de structures cristallines simples, de grande symétrie et très compactes (h.c, cc, c.f.c) [18].

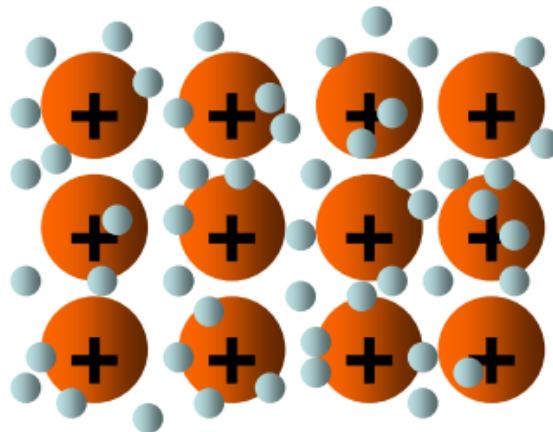
La stabilité de la liaison métallique trouve son origine dans l'abaissement de l'énergie cinétique de localisation des électrons. Il s'agit d'un effet purement quantique, lié au principe d'incertitude d'Heisenberg.

Du fait de la répartition homogène des électrons, la liaison métallique n'est pas directionnelle. L'arrangement structural n'est déterminé que par l'optimisation de la compacité (rapport du volume occupé par les atomes sur le volume total). La coordinence maximale de 12 est souvent atteinte dans les métaux, qu'ils soient liquides ou solides.

Notons par ailleurs que la mobilité des électrons est à l'origine des bonnes propriétés de conduction électrique et thermique dans les métaux [20].



L'énergie de liaison : 70 à 850 K<sub>J</sub>/mole.



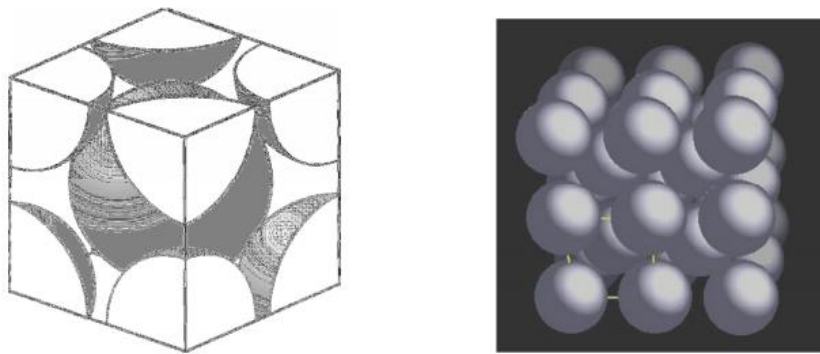
**Figure (II- 6) :** Illustration schématique de liaison métallique.

### II.4.1. Remarque :

- ❖ Dans les métaux de transition, des effets s'ajoutent dus aux interactions entre les couches électroniques profondes, d'où de fortes énergies d'ionisation qui peuvent avoir comme origine des liaisons du type Van Der Waal.
- ❖ Le rayon atomique dépend du type de liaison. En effet, l'ion métallique a toujours un rayon supérieur à celui de l'ion participant à une liaison ionique.

### II.4.2. Exemple

Le sodium possède un électron de valence (colonne IA de la classification périodique). Pour avoir sa dernière couche électronique complète, chaque atome de sodium perd son électron de valence. Tous les électrons de valence des atomes de sodium sont mis en commun. Il s'ensuit que le cristal de sodium métallique peut être représenté par un réseau de cations  $\text{Na}^+$  plongé dans un nuage d'électrons libres et délocalisés. Les cations, ayant leur couche électronique extérieure complète, sont alors aussi stables que les atomes de la dernière colonne (colonne VIII ou 0) de la classification périodique (gaz noble comme le néon) La cohésion cristalline des métaux résultent des forces d'attraction entre cations et électrons, et de répulsion entre cations et entre électrons. La structure obtenue est généralement très symétrique, compacte et assimilée à un empilement de sphères [19].



**Figure (II-7) :** Structure cubique centrée, dans laquelle cristallisent les métaux Ba, Fe, Cr, V, Mo, W [20].

## II.5. La liaison hydrogène

L'hydrogène n'a qu'un seul électron ( $Z = 1$ ), il ne peut à priori avoir qu'une seule liaison chimique. Pourtant, il lui arrive d'être sollicité par deux atomes à la fois. Une des deux

liaisons est appelée liaison hydrogène. En effet, cette liaison hydrogène intervient lorsque H est lié à un atome "petit" et à forte électroaffinité comme (F, O, N) par une liaison ion-covalente très polaire. Il s'ensuit que l'unique électron de l'hydrogène se déplace vers l'atome A, ce qui fait de l'hydrogène un pôle positif capable d'attirer le doublet libre d'un autre atome électro-négatif B d'une molécule voisine. Cette attraction est purement de nature électrostatique, comme on va le voir plus loin. L'atome H assure ainsi, comme un pont, la liaison entre l'atome A et l'atome B d'une autre molécule [18].

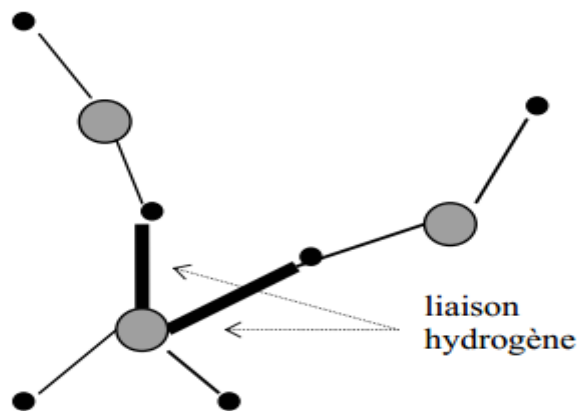
L'axe de la liaison hydrogène est déterminé par l'orientation du segment A-H et, s'il y a lieu, l'axe du doublet non liant de l'atome X. Il s'agit donc d'une liaison directionnelle.

La liaison hydrogène est une liaison faible : le gain en énergie des électrons est de l'ordre de 0.1 eV par paire liée.

Le faible rayon de l'atome d'hydrogène favorise la proximité des atomes A et B. Les atomes liés sont séparés de 2 à 3 Å, soit à peine plus que dans le cas des liaisons fortes [20].

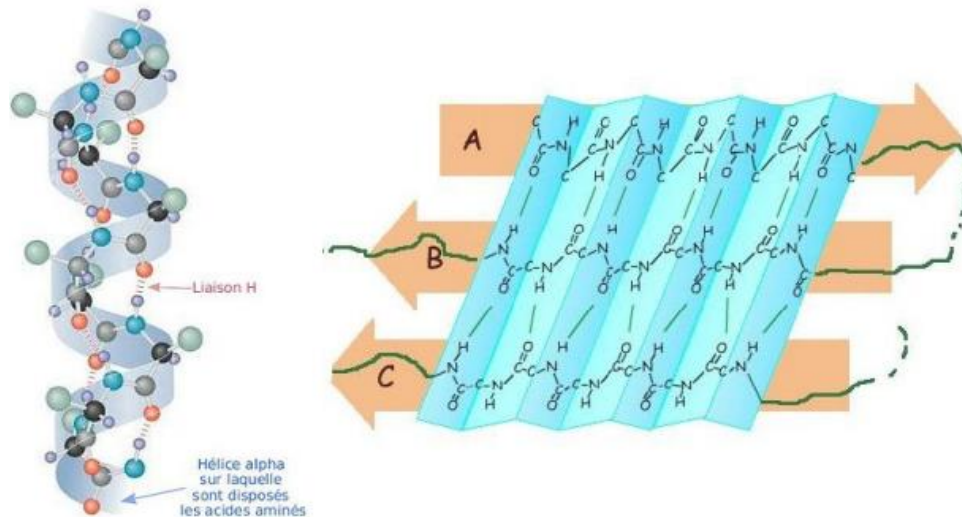
### II.5.2. Exemple :

- ❖ le premier exemple et la plus connu c'est : le H<sub>2</sub>O.



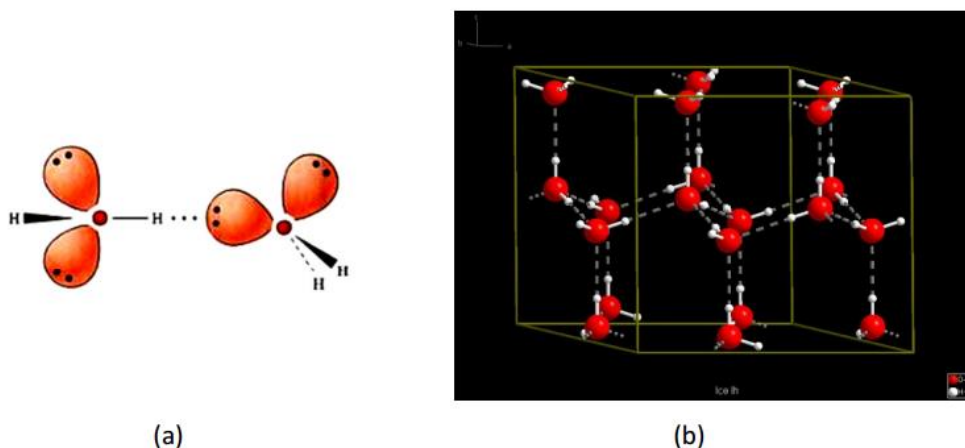
**Figure (II- 8) :** Illustration la liaison d'hydrogène dans la molécule de l'eau.

- ❖ La liaison hydrogène assure la cohésion entre les chaînes nylon (polyamide 6-6) et elle est responsable de son point de fusion important.
- ❖ La liaison hydrogène maintient les molécules de protéines dans leur configuration géométrique normale [18].



**Figure (II- 9) :** Portions de chaînes d'acides aminés entrant dans la composition d'une protéine. (a) Structure secondaire en hélice  $\alpha$ , dans laquelle le squelette carboné de la protéine adopte un repliement hélicoïdal périodique [22]. (b) Structure secondaire en feuillet plissé  $\beta$ , caractérisée par le repliement de la chaîne d'acides aminés en bandes planes parallèles. Les liaisons, hydrogènes sont déterminantes dans l'apparition et le maintien de ces structures.

- ❖ Les molécules contenant un atome d'hydrogène capable d'assurer une liaison de ce type avec une autre molécule sont  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HF}$ . A la température de  $0^\circ\text{C}$ , pour l'eau, la liaison hydrogène s'établit entre toutes les molécules d'eau, ce qui donne la glace [19].

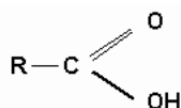


**Figure (II- 10) :** (a) Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau. La force de l'interaction est maximale quand la liaison covalente O-H de la première molécule se trouve dans l'axe d'un doublet d'électrons de l'atome d'oxygène de la deuxième

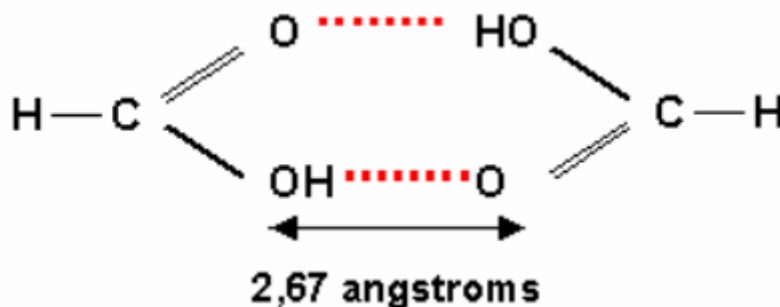
molécule. **(b)** Structure cristalline de la glace commune, dénommée « phase Ih » de l'eau. Les liaisons hydrogène sont indiquées en pointillés gris. Il existe en tout une dizaine de formes de glace cristalline [23].

La liaison hydrogène joue un rôle important dans les solvants, et possède une énergie intermédiaire entre celle des liaisons dipôle-dipôle de Keesom, et celle des liaisons covalentes.

Les liaisons hydrogène ont été observées par diffraction des rayons X ainsi que par les spectres d'absorption infrarouge. Elles existent dans les trois états classiques de la matière: solide, liquide et gazeux, principalement pour les cristaux moléculaires ou les liquides organiques. Dans les composés organiques la liaison hydrogène intervient de façon très marquée entre les monoacides carboxyliques de formule.



Tels que l'acide formique  $\text{H}-\text{COOH}$ , l'acide acétique  $\text{CH}_3-\text{COOH}$ , l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ , l'acide oxalique  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ , etc, pour former des dimères stables aux états solides, liquides voire gazeux. Il en est de même pour les alcools  $\text{R}-\text{OH}$ ... On rencontre également les liaisons hydrogène à l'intérieur même de certaines molécules, entre deux groupements en position ortho l'un par rapport à l'autre (cas de dérivés substitués du benzène), propriété appelée la chélation.



Les liaisons hydrogène conduisent à une élévation des points de fusion et d'ébullition, ainsi que des chaleurs de vaporisation, en comparaison des valeurs auxquelles on s'attendrait compte tenu des masses moléculaires des hydrures non métalliques. Ceci est dû au fait que, à la fusion, les liaisons hydrogène ne sont rompues que partiellement et qu'une partie subsiste à

l'état liquide, à la vaporisation elles finissent par être toutes rompues au prix d'un apport de chaleur et d'une température plus élevés [19].

## II.6. La liaison de Van der Waals

Les liaisons de Van der Waals résultent des interactions attractives entre les molécules électriquement neutres et sont présentes dans les trois états physiques de la matière: solide, liquide, gazeux. Elles sont faibles devant les autres liaisons chimiques. Elles mettent en jeu trois types d'interactions:

- interaction dipôle-dipôle de Keesom (1921): interaction entre deux molécules polaires
- interaction entre une molécule polaire et une molécule non polaire (Debye, 1921): c'est la moins intense des trois.
- interaction entre deux molécules non polaires (London, 1930): son origine est quantique et met en jeu les orbitales moléculaires des électrons Le potentiel des interactions de Van der Waals suivent une loi en  $1/r^6$ , où  $r$  est la distance entre les molécules: son rayon d'action est donc très faible. Il augmente avec le nombre d'électrons présents dans les molécules. Une étude plus approfondie conduit à corriger les interactions de van der Waals par un potentiel répulsif en  $1/r^{12}$ , on obtient alors le potentiel de Lennard-Jones:

$$U(r) = 4a [(c/r)^{12} - (c/r)^6] \quad (\text{II- 3})$$

Où  $a$  et  $c$  sont des paramètres caractéristiques du matériau, dépendant de la température. Pour les gaz rares on a :

Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$a/10^{-23}$ J	14	50	167	225	320
$C/10^{-10}$ m	2,56	2,74	3,40	3,65	3,98

**Tableau (II. 3) :** donne les paramètres  $a$  et  $c$  du matériau, dépendant de la température. Pour le gaz rares. [19].

Les interactions de Van der Waals sont dues à trois effets distincts (dipôle-dipôle, dipôle induit et effet de dispersion) et peuvent être comprises fondamentalement à l'aide de la modélisation quantique d'oscillateurs:

### II.6.1. Théorie quantique des interactions de Van der Waals (théorie de London)

Dans cette théorie, on suppose que l'interaction provient d'oscillations de deux dipôles électriques en vibration séparés d'une distance  $R$ , les charges négatives  $-e$  vibrant autour d'une position d'équilibre. Soient  $r$  et  $r'$  la position de chacun des oscillateurs; on admet que le potentiel de ces oscillateurs est de la forme de celui d'un oscillateur harmonique:

$$U(r) = e^2/a.r^2 \text{ et } U(r') = e^2/a.r'^2. \quad (\text{II- 5})$$

D'autre part les deux oscillateurs interagissent par le champ électrostatique de potentiel de Coulomb:

$$V(R, r, r') = (1/4\pi \epsilon_0) [e^2/R + e^2/(R + r + r') - e^2/(R + r) - e^2/(R + r')] \quad (\text{II- 6})$$

Qui se réduit, si  $R \gg r$  et  $r'$ , au potentiel approché:

$$V(R, r, r') = (1/4\pi \epsilon_0) 2 e^2 r r'/R^3 \quad (\text{II- 7})$$

L'énergie totale des deux oscillateurs est donc:

$$W(R, r, r') = \text{énergie cinétique} + U(r) + U(r') + V(R, r, r') = (p^2 + p'^2)/2m + e^2/2a. (r^2 + r'^2) + (1/4\pi\epsilon_0) 2 e^2 r r'/R^3 \quad (\text{II- 8})$$

Cette énergie peut être mise sous la forme de la somme d'énergies de deux oscillateurs non couplés, l'un symétrique, l'autre antisymétrique:

$$W = W_S + W_a \quad (\text{II- 9})$$

Avec terme symétrique

$$W_S = p_S^2/2m + (e^2/2a + (1/4 \pi\epsilon_0) e^2R^{-3}) r_S^2 \quad (\text{II- 10})$$

et terme antisymétrique :

$$W_a = p_a^2/2m + (e^2/2a - (1/4 \pi\epsilon_0) e^2/R^3) r_a^2 \quad (\text{II- 11})$$

Avec :

$$r_s = (r + r')/\sqrt{2}, r_a = (r - r')/\sqrt{2}, P_s = (p + p')/\sqrt{2} \text{ et } P_a = (p - p')/\sqrt{2}. \quad (\text{II- 12})$$

On montre alors, en physique quantique, que l'énergie de deux oscillateurs non couplés est associée à deux fréquences  $\nu_s$  et  $\nu_a$  telles que:

$$\nu_s = 1/2\pi \cdot [e^2/m \cdot (1/a + 2/4 \pi \epsilon_0 R^3)]^{1/2} \quad (\text{II- 13})$$

et

$$\nu_a = 1/2\pi \cdot [e^2/m \cdot (1/a - 2/4 \pi \epsilon_0 R^3)]^{1/2} \quad (\text{II- 14})$$

$$W = h\nu_s (\nu_s + 1/2) + h\nu_a (\nu_a + 1/2) \quad (\text{II- 15})$$

Où les  $n$  sont des entiers 0, 1, 2, ... A l'état fondamental ( $n = 0$ ), l'énergie zéro des deux oscillateurs est:

$$W = W_{00} = h\nu_s/2 + h/2 \approx h\nu_a/2\pi \sqrt{(e^2/ma) (1 - a^2/8\pi \epsilon_0 R^6 + \dots)} \quad (\text{II- 16})$$

Où s'introduit, dans la partie potentielle, une interaction de potentiel en  $1/R^6$ : les oscillateurs moléculaires s'attirent donc selon une force en  $1/R^7$  (le gradient). Cette force dépend des charges  $e$  et du paramètre  $a$  qui mesure la déformation de la molécule au cours de son oscillation. L'application de ces considérations élémentaires à un système atomique quelconque conduit à un résultat de la même forme.

### II.6.2. Interaction dipôle-dipôle (Keesom)

La force de Keesom s'exerce entre molécules dotées d'un moment dipolaire permanent  $p$  (je rappelle que les quantités soulignées sont vectorielles). De telles molécules sont non symétriques comme les halogénures d'hydrogène (HCl, etc...). La force dépend de l'orientation des dipôles et se traduit toujours par une force attractive. Or l'orientation des dipôles dépend de l'agitation thermique des molécules, par suite la force de Keesom dépend de la température (elle diminue quand la température augmente). Son module est:

$$f = -4 \frac{p^4}{kTr^7} \quad (\text{en unités CGS}) \quad (\text{II- 17})$$

( $T$  température,  $k$  constant de Boltzmann,  $r$  distance entre molécules)

### II.6.3. Interaction par dipôle induit (Debye)

On l'appelle encore force de polarisation. Elle s'exerce entre une molécule polaire et une molécule non polaire (toute molécule symétrique comme par exemple le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ ) et est attractive. L'origine de cette force réside dans la polarisation de la molécule non polaire par le champ de la molécule polaire. Si  $\alpha$  désigne la polarisabilité de la molécule initialement non polaire, le moment dipolaire induit par le champ électrique  $E$  de la molécule polaire est:

$$p' = \alpha E \quad (\text{II- 18})$$

On montre alors que la force de Debye exercée entre la molécule polarisante et la molécule polarisée a pour module:

$$f = - 30 \frac{\alpha P^2}{r^2} \quad (\text{unités CGS}) \quad (\text{II- 19})$$

Où  $p$  est le moment électrique de la molécule polarisante. Cette force est indépendante de la température.

### II.6.4. Interaction de dispersion (London)

Elle intervient pour les molécules non polaires. A priori celles-ci ne devraient pas exercer d'interaction mutuelle d'origine électrique. Cependant, le comportement quantique des orbitales électroniques est tel qu'apparaissent des fluctuations de moments dipolaires à chaque instant, avec une fréquence  $\nu$  (cette fréquence caractérise l'absorption par la molécule d'une radiation électromagnétique incidente). Il s'ensuit qu'à chaque instant cette fluctuation engendre des forces attractives de type dipôle induit dont le module est:

$$f = - 9/2. h\nu \frac{\alpha^2}{r^7} \quad (\text{unités CGS}) \quad (\text{II- 18})$$

Où  $h$  est la constante de Planck.

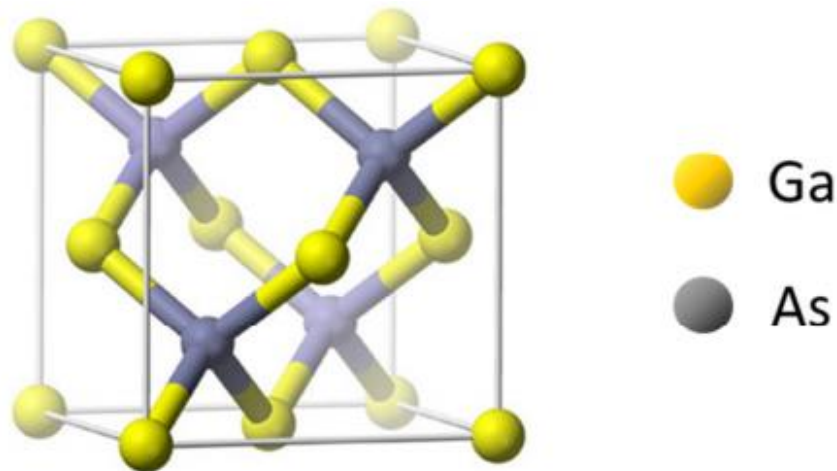
La force de Van der Waals qui s'exerce entre les molécules polaires ou non est la somme des forces identifiées ci-dessus et varie comme  $1/r^7$  (donc dérive d'un potentiel en  $1/r^6$ ). Elle est corrigée par la force de Lennard-Jones dont l'exposé de l'origine sort du cadre de cet article [19].

## II.7. La liaison iono-covalente

Un grand nombre de composés présente des liaisons présentant à la fois des caractères ioniques et covalents. Une liaison covalente impliquant deux atomes de natures chimiques différentes ne peut être parfaitement symétrique, en raison notamment de la différence d'électronégativité. Dans ce cas, la distribution électronique de la liaison est décalée vers l'atome présentant l'électronégativité la plus forte, apportant un caractère ionique à la liaison.

Hormis les éléments alcalins, alcalino-terreux, chalcogènes et halogènes<sup>2</sup>, peu d'atomes peuvent atteindre une configuration de gaz rare par ionisation, car l'énergie requise pour ioniser un grand nombre d'électrons est relativement élevée. Pour ces éléments, la formation de liaisons iono-covalentes avec d'autres atomes permet de constituer un nuage électronique dont la distribution peut s'apparenter à celle d'un gaz rare, tout en limitant les transferts de charge.

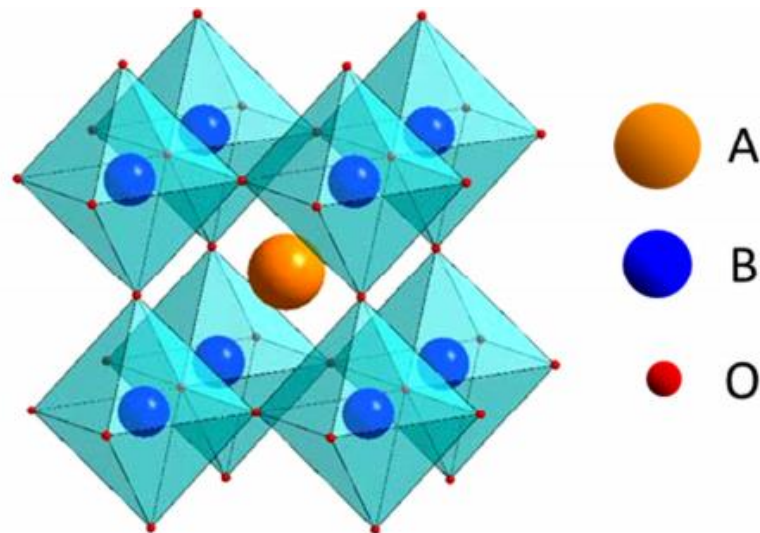
Les composés des colonnes 13 et 15 du tableau périodique (GaAs, InSb...) sont des exemples typiques de composés à liaisons iono-covalentes. Ceux-ci présentent des propriétés des semi-conducteurs et une structure similaires à celles du silicium pur (colonne 14). La structure de GaAs est présentée en la figure ci-dessus [20] :



**Figure (II-11) :** Composé semi-conducteur GaAs cristallisé dans la structure-type blende de zinc.

Parmi les composés iono-covalents, on trouve également la grande famille des oxydes, contenant l'anion  $O^{2-}$ . Une des structures types importante dans ce domaine est la structure pérovskite (Figure 11). La formule générale des pérovskites est  $ABO_3$ , où A et B sont des

cations dont la somme des charges doit égaler +6 pour assurer la neutralité de la structure. La maille cubique contient une formule chimique. La charpente de la structure est formée d'octaèdres d'oxygène reliés par leurs sommets. Les cations B, plus petits que les cations A, prennent place au centre de ces octaèdres. Les cavités cubo-octaédriques, plus grandes et formant l'espace extérieur aux octaèdres, accueillent en leur centre les cations A. représente dans la figure suivant [20] :



**Figure (II-12)** : Représentation de la structure pérovskite comme enchaînement d'octaèdres BO<sub>6</sub>. Une grande variété de cations A et B permettent la formation des oxydes pérovskites ABO<sub>3</sub>, ce qui amène l'observation de propriétés physiques très diverses : ferromagnétisme, ferroélectricité, conduction ionique [20].

	Métallique	covalente	Ionique
Liaison	Métallique Isotrope	Homopolaire directionnelle	Hétéropolaire Isotrope
Saturation des liaisons	Délocalisée	Inter atomique	Locale
Coordination	6 ou plus	4	6 ou plus
Densité	Elevée	Basse	Elevée
T° de fusion	Basse	Elevée	Basse
Energie de cohésion	Petite	Grande	Petite
Conductivité Electrique	Conductivité grande	Semi-conducteur	Isolant
Mécanique	Ductile	Dur	Cassant

**Tableau (II.4)** : récapitulatif et comparaison entre les principales forces de la matière [17].

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussion**

## Chapitre III

## Résultats et discussion

## III.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons analyser et interpréter les résultats obtenus dans notre investigation sur les propriétés électroniques, optiques et élastiques des composés semi-conducteurs à savoir : Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe, se cristallisent dans la structure zinc blende à l'exception de Ge (qui a une structure diamant). Leur réseau cristallin peut se décomposer en deux sous réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un étant constitué des atomes de l'élément III ou II, l'autre des atomes de l'élément V ou VI.

Une connaissance précise de ces propriétés électroniques, optiques et élastiques et des matériaux étudiés est très utile pour l'évaluation de leur domaine d'application ainsi que pour leur fabrication.

**Tableau (III.1) :** Facteurs de forme pseudo-potentiels des composés Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdTe, CdSe, InP et ZnSe.

Matériau	Facteurs de forme (Ry)						Paramètre de réseau (Å)
	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
Ge	-0.299467	0.077585	0.001723	0.0	0.0	0.0	5.658
AlSb	-0.225597	0.028086	0.062230	0.007109	0.058960	0.058960	6.4892
ZnTe	-0.247293	0.021262	0.255724	0.030061	0.116	0.0290414	6.1037
InAs	-0.217669	0.011	0.041633	0.054731	0.039485	0.024	6.058
GaAs	-0.239833	0.0126	0.059625	0.060536	0.05	0.05	5.653
CdSe	-0.404199	0.174645	0.340923	0.1311	0.28	0.0572395	6.052
CdTe	-0.396388	0.198275	0.459548	0.1311	0.28	0.708145	6.48
InP	-2.213870	0.00	0.07109	0.088816	0.06	0.03	5.869
ZnSe	-0.225333	0.007070	-0.007421	0.116490	0.129940	-0.100180	5.668

Dans cette modeste contribution et afin d'étudier les propriétés d'intérêt, nous avons utilisé la méthode empirique du pseudo-potential (EPM). Dans cette méthode le potentiel du cristal est une superposition linéaire des potentiels atomiques, qui sont ajustés afin de reproduire les bandes interdites énergétique mesurée aux points de haute symétrie choisis

dans la première zone de Brillouin. Cela nécessite l'ajustement des facteurs de forme pour réaliser l'accord le plus précis des niveaux d'énergies calculés avec l'expérience. Les facteurs de forme symétriques ( $V_S$ ) et antisymétrique ( $V_A$ ) après ajustement utilisés dans ce présent mémoire pour les composés sur investigation sont donnés dans le tableau (III.1), qui contient aussi les paramètres du réseau de ces composés binaires semi-conducteurs.

## III.2. Les propriétés électroniques

### III.2.1. Le gap d'énergie

Le gap d'énergie est une quantité très importante pour détermination des propriétés des semi-conducteurs. On utilisant les facteurs de forme ajustés cités dans le tableau (III.1), nous pouvons obtenir les valeurs des gaps énergétiques des composés étudiés. Ces gaps peuvent être soit direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) ou indirect ( $\Gamma$ -X) et ( $\Gamma$ -L). Le point  $\Gamma$  représente le point de haute symétrie dans le centre de la zone de Brillouin, tandis que X et L sont des points de haute symétrie dans cette zone. Le tableau (III.2) résume les valeurs des gaps énergétiques directs ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et indirects ( $\Gamma$ -X) et ( $\Gamma$ -L) des composé d'intérêt.

**Tableau (III.2) :** valeur des gaps d'énergétiques direct et indirect des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

Matériau	Gap d'énergie (eV)		
	E ( $\Gamma$ - $\Gamma$ )	E ( $\Gamma$ -X)	E ( $\Gamma$ -L)
Ge	0.87	1.2	0.78
AlSb	2.3	1.615	0.306
ZnTe	2.263	3.05	2.38
InAs	0.36	1.37	1.07
GaAs	1.42	1.81	1.72
CdSe	1.69	3.875	3,612
CdTe	1.5045	3.48	2.47
InP	1.35	2.21	2.05
ZnSe	2.7	3.18	3.31

### III.2.2. Facteur d'ionocité

La liaison ionique est une liaison chimique qui peut être formée par une paire d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité. En effet, une liaison ionique pure n'existe pas. Tous les composés semi-conducteurs présentent un degré de liaison covalente. Plus la différence d'électronégativité entre deux atomes est grande, plus la liaison chimique est ionique. Afin de distinguer entre le caractère ionique des différents composés semi-conducteurs, un facteur d'ionicté ( $f_i$ ) a été défini comme suit [24] :

$$f_i = 1 - \alpha_c^3 \quad (\text{III-1})$$

Où  $\alpha_c$  représente la covalence du composé d'intérêt défini par [25] :

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_p^2 \quad (\text{III-2})$$

$\alpha_p$  est la polarité défini par Vogl [26] comme étant :

$$\alpha_p = - \frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad (\text{III-3})$$

$V_A(3)$  et  $V_S(3)$  sont les facteurs de forme antisymétrique et symétrique à G (111) (G est un vecteur du réseau réciproque), respectivement.

On utilisant les équations (III-1) ..... (III-3) nous avons calculé le facteur d'ionicté pour chaque composé en question. Afin de trouver une corrélation entre les gaps énergétiques direct et indirect et le facteur d'ionicté ( $f_i$ ) nous avons tracé la variation de ces gaps en fonction de  $f_i$ . Nos résultats sont illustrés sur les figures (III-1) ..... (III-3). On remarque que les trois gaps énergétiques, à savoir  $\Gamma$ - $\Gamma$ ,  $\Gamma$ -X,  $\Gamma$ -L varient d'une manière non-monotone en fonction du facteur d'ionicté. Une tentative de corrélation entre les gaps énergétiques et le  $f_i$  à l'aide d'une interpolation polynomiale d'ordre trois a été faite, montrant que cette interpolation n'est pas possible.

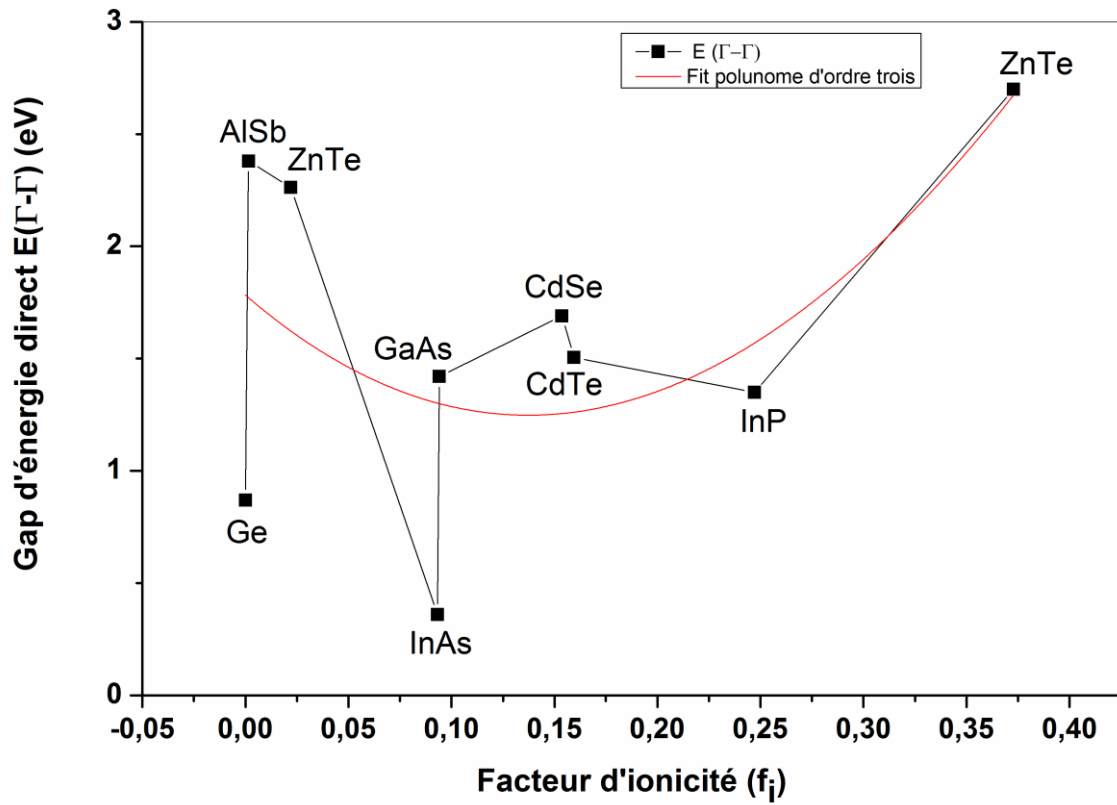


Figure (III-1) : Variation du gap d'énergie direct  $E(\Gamma-\Gamma)$  en fonction de facteur d'ionocité.

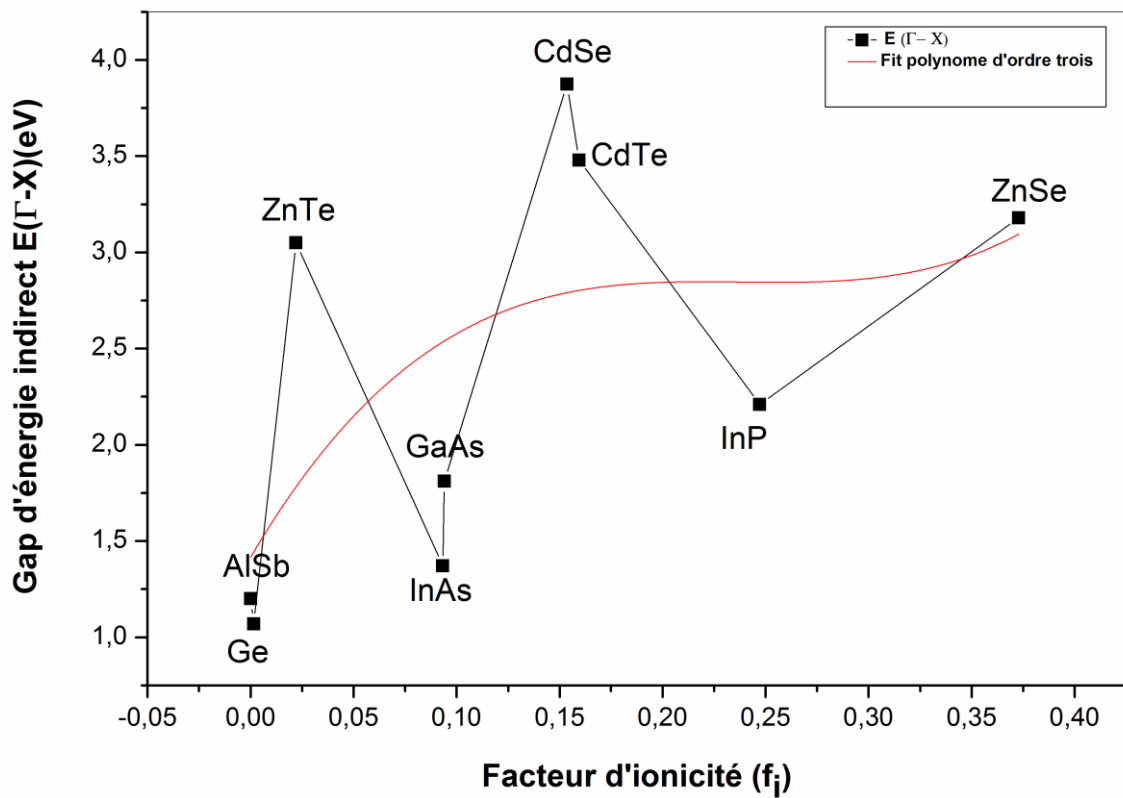


Figure (III-2) : Variation du gap d'énergie indirect  $E(\Gamma-X)$  en fonction de facteur d'ionocité.

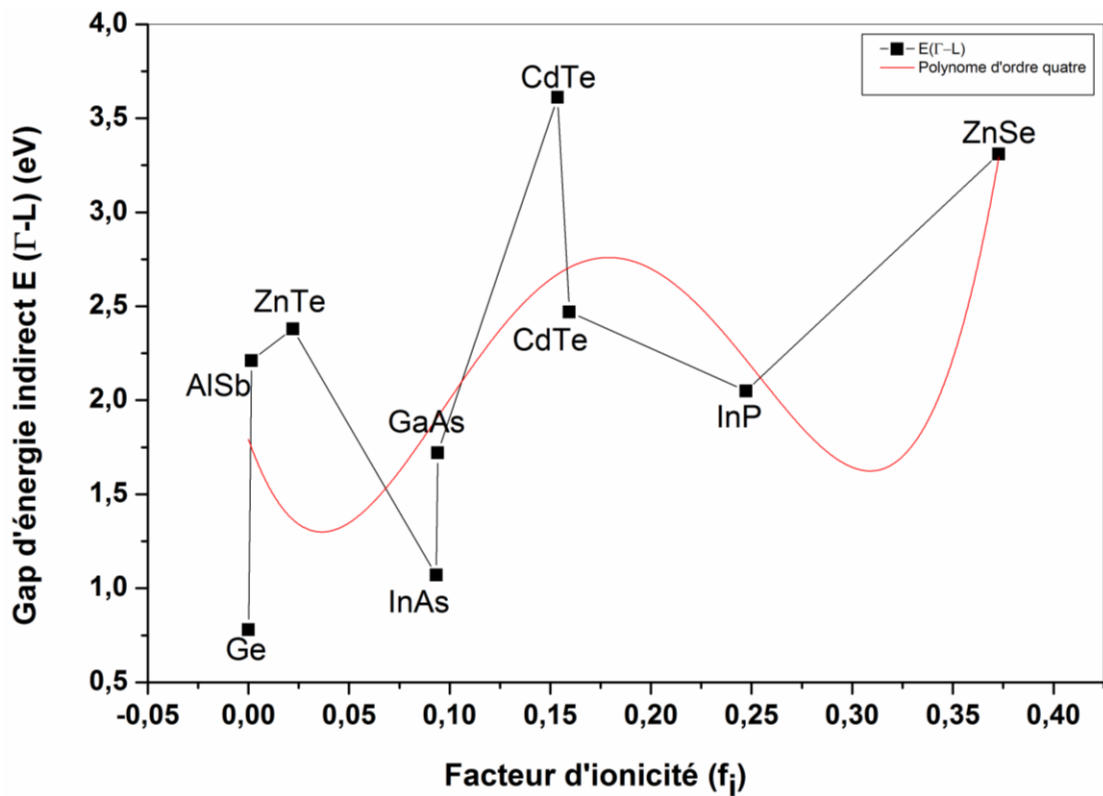


Figure (III-3) : Variation du gap d'énergie indirect E ( $\Gamma$ -L) en fonction de facteur d'ionocité.

### III.3. Les propriétés optique

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission [27]. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques et structure des matériaux [12].

#### III.3.1. Indice de réfraction

L'indice de réfraction  $n$  est un paramètre physique très important lié aux interactions atomiques microscopiques, il est souvent relié à l'énergie du gap.

Plusieurs approches sont envisagées pour corréler le gap énergétique des semi-conducteurs à leur l'indice de réfraction qui peut être calculé par différents modèles.

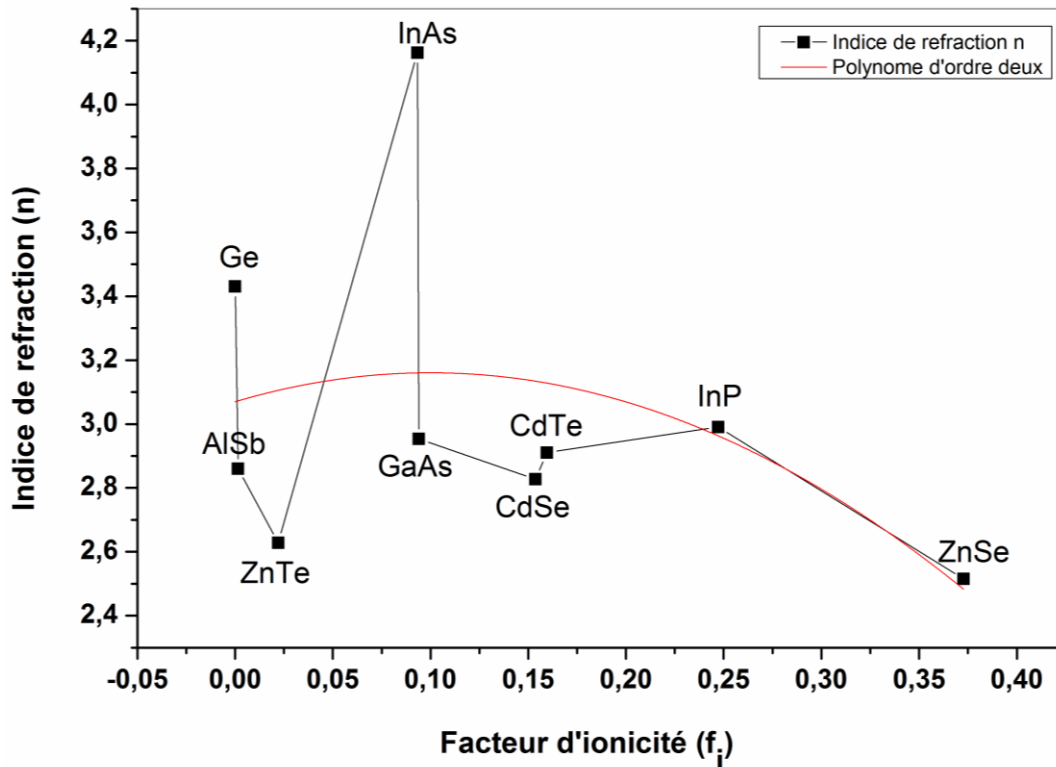
Moss était le premier à trouver une relation entre l'indice de réfraction et le gap énergétique  $E_g$ , sa formule est donnée comme suite [28] :

$$E_g n^4 = k \quad (\text{III -4})$$

Ou :  $k = 108 \text{ eV}$  et  $E_g$  représente le gap fondement.

En utilisant l'équation (III- 4), nous avons calculé l'indice de réfraction  $n$  pour tous les composés en question. Nos résultats sont montrés dans le tableau (III-3). On remarque qu'ils sont en bon accord avec ceux de l'expérience qui sont disponibles dans la référence [29]

Une tentative a été faite afin de corrélérer  $n$  au facteur d'ionicté comme le montre la figure (III- 4). Malheureusement, cela n'est possible.



**Figure (III- 4) :** Variation de l'indice de réfraction en fonction du facteur d'ionicté des composés semi-conducteur Ge AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

### III.3.2. La fonction diélectrique statique $\epsilon_0$ et a haute fréquence $\epsilon_\infty$

Le paramètre optique principal dans un matériau est la fonction diélectrique. Cette grandeur est une caractéristique fondamentale de la réponse linéaire d'un matériau à une onde électromagnétique [5].

Les constantes diélectriques à haute fréquence et statique calculées dans le présent travail sont obtenues respectivement par les relations suivantes :

$$\epsilon_\infty = n^2 \quad \text{(III- 5)}$$

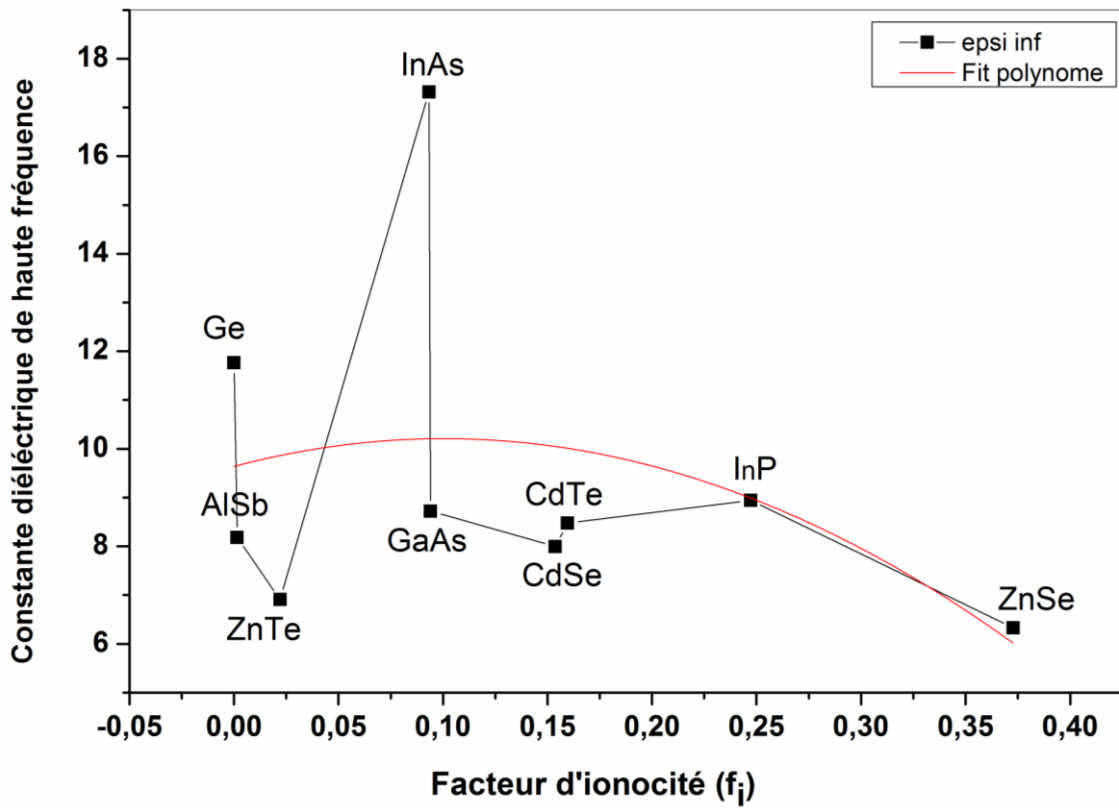
$$\epsilon_0 = \left[ (\epsilon_\infty - 1) \left( 1 + \frac{\alpha_P^2(1 + 2\alpha_C^2)}{2\alpha_C^4} \right) \right] + 1 \quad \text{(III- 6)}$$

Nos résultats concernant,  $\epsilon_{\infty}$  et  $\epsilon_0$  et des composés considérés ici sont présentés dans le Tableau (III.3), et Comparés à l'expérience on remarque d'après le tableau que nos valeurs des constantes optiques  $\epsilon_{\infty}$  et  $\epsilon_0$  sont en bon accord avec les valeurs de l'expérience [30].

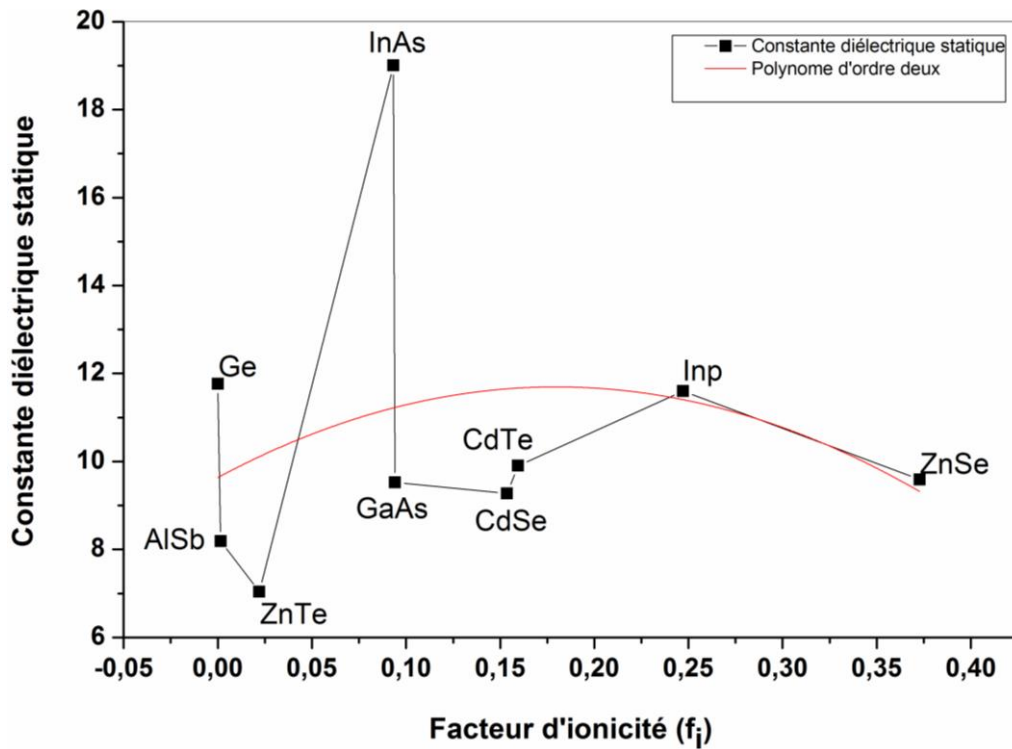
**Tableau (III.3) :** Indice de réfraction des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

Matériau	n	[29]	$\epsilon_{\infty}$	[30]	$\epsilon_0$	[30]
Ge	3.4303	–	11.7670	–	11.7670	16
AlSb	2.8596	–	8.1776	9.88	8.1883	11.21
ZnTe	2.6284	–	6.9083	6.9	7.0419	9.4
InAs	4.1618	3.51	17.3205	11.6	19.0099	14.3
GaAs	2.9531	3.3	8.7210	10.86	9.5270	12.90
CdSe	2.8274	–	7.9941	6.2	9.2758	9.6
CdTe	2.9108	–	8.4726	7.1	9.9056	10.4
InP	2.9907	3.1	8.9443	9.9	11.6001	12.9
ZnSe	2.5149	–	6.3246	5.9	9.5918	8.9

Nous avons aussi essayé de faire une corrélation entre  $\epsilon_{\infty}$  et  $\epsilon_0$  avec le  $f_i$ . Cela est illustré dans la figure (III-5) et (III-6), respectivement. Dans les deux c'est l'interpolation n'est pas possible.



**Figure (III-5) :** Variation de La constante diélectrique à haute fréquence en fonction du facteur d'ionocité des composés semi-conducteurs Ge AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.



**Figure (III-6) :** Variation de la constante diélectrique statique en fonction du facteur d'ionicté des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP, et ZnSe.

### III.4. Les propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des solides ont un grand intérêt pour connaître des informations importantes sur la mécanique et les propriétés dynamiques des matériaux. Les propriétés élastiques sont également liées thermodynamiquement avec la chaleur spécifique, la température de Debye, point de fusion, etc. Elles jouent un rôle très important dans la détermination de la résistance des matériaux [14].

#### III.4.1. Les Constantes élastiques $C_{11}$ $C_{12}$ $C_{44}$

En raison de symétrie, dans les structures Zinc-blende (cubique), il existe uniquement trois constante élastique indépendante, à savoir :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  dans ce présent travail les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  ont été calculé par Bouarissa [31], ou les  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  sont exprimée par :

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}\hbar^2}{4d^5m} (1 - \alpha_p^2)^{1/2} [4.37(5 + \lambda)(1 - \alpha_p^2) - 0.6075] \quad (\text{III-7})$$

$$C_{12} = \frac{\sqrt{3}\hbar^2}{4d^5m} (1 - \alpha_p^2)^{1/2} [4.37(3 - \lambda)(1 - \alpha_p^2) + 0.6075] \quad (\text{III-8})$$

Ou d est la distante entre les plus proches voisin, tel que :  $d = \frac{\sqrt{3}a}{4}$ ,  $\lambda$  est un paramètre sans dimension qui a une valeur de 0,738 [32] et m est la masse de l'électron.

La constante élastique  $C_{44}$  a été déterminée on utilisant l'expression suivante, qui a été obtenue du modèle du champ de la force de valence [33, 34] :

$$C_{44} = \frac{3(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (\text{III-9})$$

Nos résultats concernant,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  de ces composés semi-conducteurs d'intérêt sont présentés dans le tableau (III. 4), qui contient aussi les résultats expérimentaux des semi-conducteurs en question réputés par Adachi [30]. On remarque d'après ce tableau que nos valeurs des constantes élastiques sont en bon accord avec les valeurs de l'expérience [30].

**Tableau (III. 4) :** Les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  des composés semi-Conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

Matériau	$C_{11}$ ( $10^{11}$ dyn / cm <sup>2</sup> )	EXP. ( $10^{11}$ dyn / cm <sup>2</sup> ) [30]	$C_{12}$ ( $10^{11}$ dyn / cm <sup>2</sup> )	EXP. ( $10^{11}$ dyn / cm <sup>2</sup> ) [30]	$C_{44}$ ( $10^{11}$ dyn / cm <sup>2</sup> )	EX. ( $10^{11}$ dyn / cm <sup>2</sup> ) [30]
Ge	10.164	12.87	4.3586	4.77	4.1174	6.67
AlSb	10.154	8.769	4.3545	4.341	4.1131	4.076
ZnTe	10.010	7.15	4.2979	4.08	4.0530	3.11
InAs	9.505	8.329	4.0990	4.526	3.8420	3.959
GaAs	9.510	11.88	4.0970	5.38	3.8399	5.94
CdSe	9.068	6.67	3.9266	4.63	3.6591	2.23
CdTe	9.025	5.35	3.9094	3.69	3.6409	2.02
InP	8.368	10.22	3.6505	5.73	3.3660	4.42
ZnSe	7.380	8.57	3.2612	5.07	2.9526	4.05

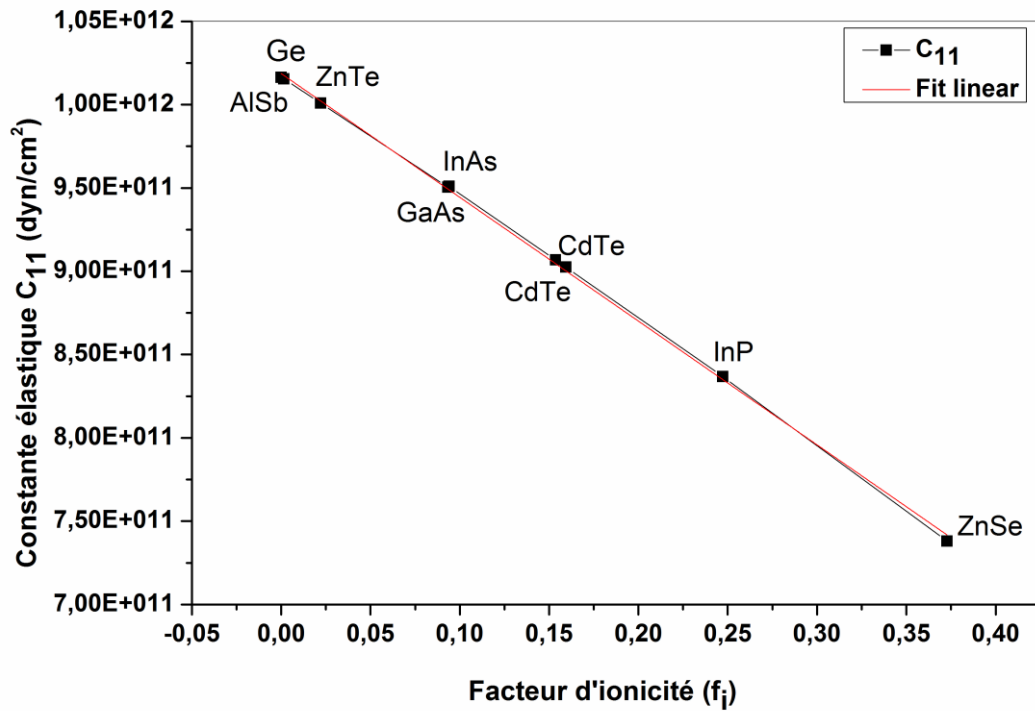
Afin d'essayer de trouver une relation entre les constante élastique et le facteur d'ionicté, nous avons tracé la variation de chaque constante élastique en fonction de  $f_i$  sur les figures (III-7)..... (III-9). On note que lorsque le facteur d'ionicté augmente, toutes les constantes élastiques diminuent. Le comportement est monotone. Cela à permis d'obtenir les relations suivantes en faisant une interpolation linéaire :

$$C_{11} = 1.01868 \cdot 10^{12} - 7.42776 \cdot 10^{11} f_i \quad \text{(III-10)}$$

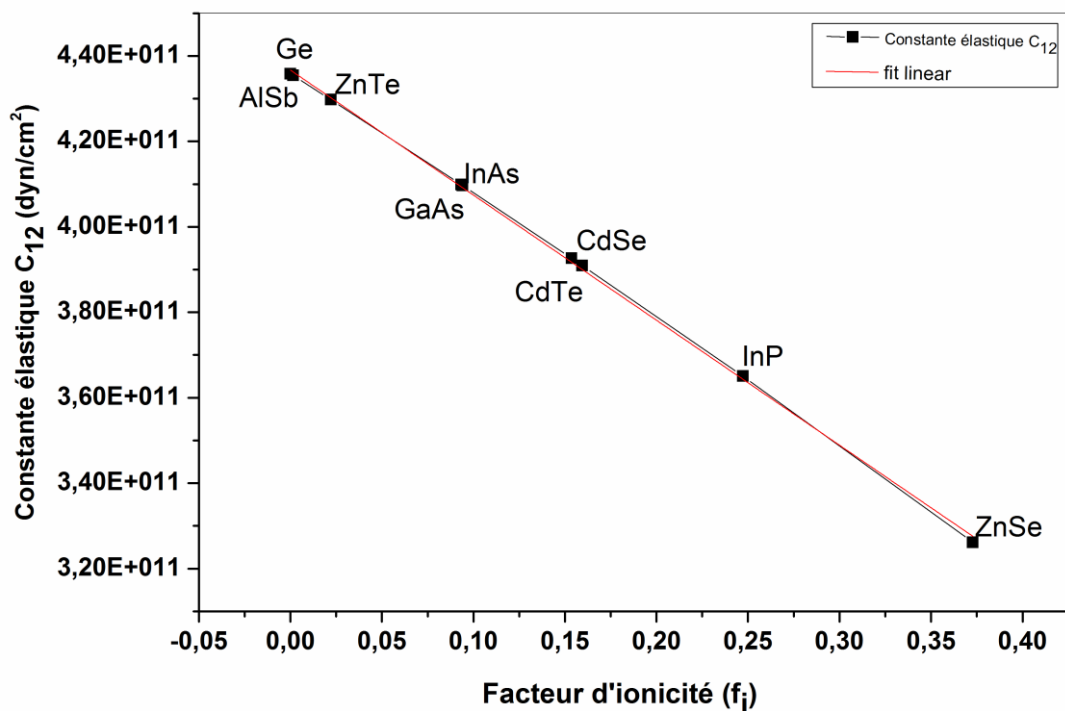
$$C_{12} = 4.36701 \cdot 10^{11} - 2.92694 \cdot 10^{11} f_i \quad \text{(III-11)}$$

$$C_{44} = 4.12643 \cdot 10^{11} - 3.10655 \cdot 10^{11} f_i \quad \text{(III-12)}$$

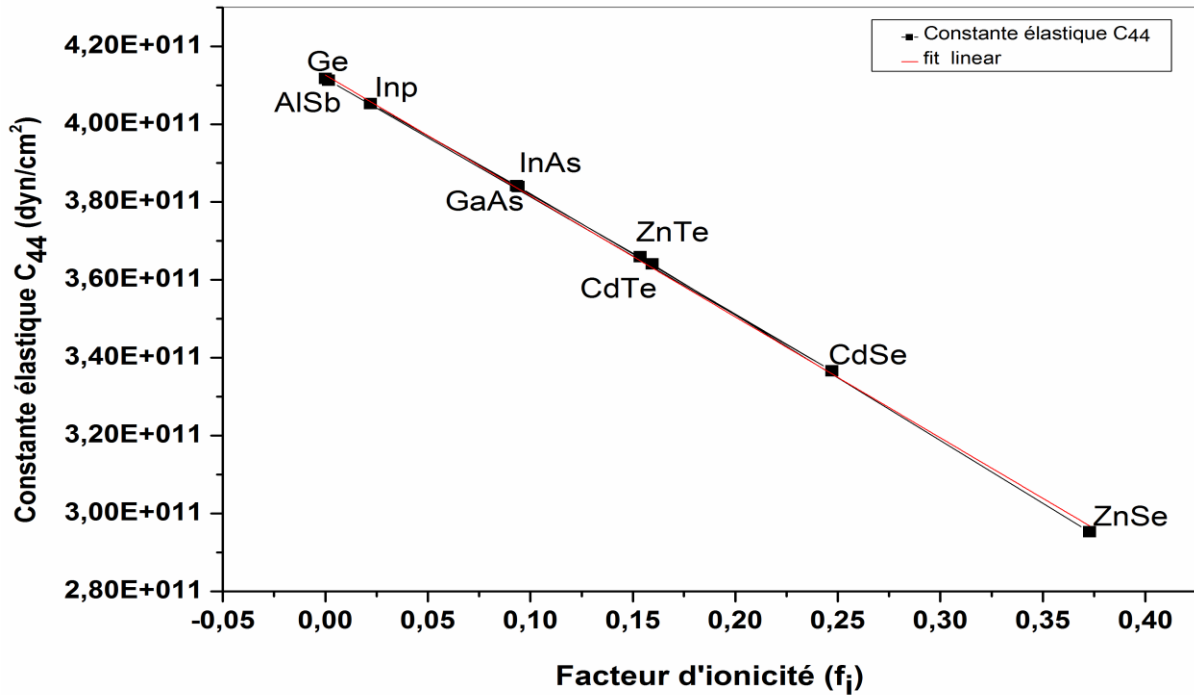
Ces équations peuvent être utilisées afin d'obtenir les constante élastiques d'autre matériaux non considérés ici.



**Figure (III-7) :** Variation de la constante élastique  $C_{11}$  en fonction de facteur d'ionicté des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.



**Figure (III-8) :** Variation de la constante élastique  $C_{12}$  en fonction de facteur d'ionicté des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.



**Figure (III-9) :** Variation de la constante élastique  $C_{44}$  en fonction de facteur d'ionocité des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP, et ZnSe.

### III.3.2. Module de Young

Le module de Young ( $E$ ) ou module d'élasticité caractérise (longitudinale) ou encore module de traction est une constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la formation d'un matériau élastique isotrope. Il caractérise la résistance d'une solide à la déformation axiale. Ce module dépend de : [27]

- L'énergie des liaisons entre atomes.
- La nature des forces élastiques de rappel.
- La structure du matériau (amorphe, cristallin).

Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit rigide. Ce paramètre est bien évidemment extrêmement utilisé en mécanique des structures ou en résistance des matériaux. Sa mesure permet également de quantifier l'avancement de l'état de dégradation de matériaux comme le béton.

Le module de Young est lié aux constantes élastiques par la relation suivante [29]:

$$E = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{(C_{11} + C_{12})} \quad \text{(III-13)}$$

Dans ce présent travail, la relation (III-13) a été utilisée afin de déterminer le module de Young pour tous les semi-conducteurs étudiés dans notre cas, nos résultats sont montrés

sur le tableau (III-5), qui contient aussi les résultats expérimentaux réputés dans la référence [30]. Généralement, nos résultats sont en bon accord avec ceux de l'expérience

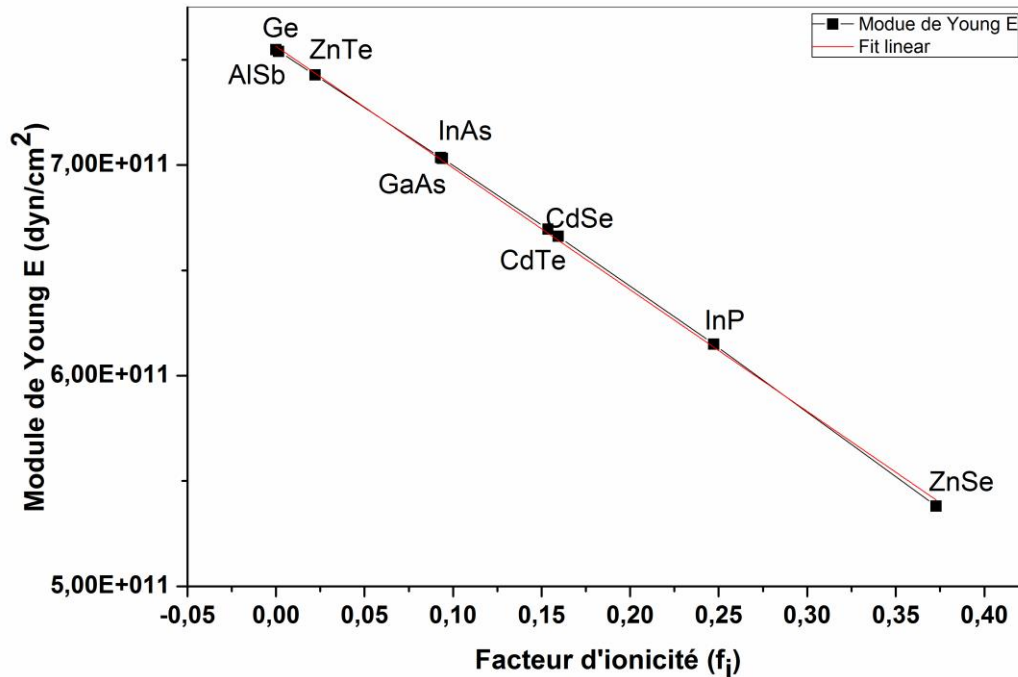
**Tableau (III.5) :** Module de Young E, module de compression B et le facteur d'isotropie A des semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP, et ZnSe.

Matériau	E ( $10^{11}$ dyn/cm <sup>2</sup> ) Nos calculs	EXP. ( $10^{11}$ dyn/cm <sup>2</sup> ) [30]	B ( $10^{11}$ dyn/cm <sup>2</sup> ) Nos calculs	EXP. ( $10^{11}$ dyn/cm <sup>2</sup> ) [30]	A
Ge	7.5477	10.29	6.2937	7.47	0.705
AlSb	7.5396	5.89	6.2876	5.82	0.705
ZnTe	7.4279	4.18	5.2020	5.10	0.7047
InAs	7.0353	5.14	5.9011	5.79	0.7036
GaAs	7.0314	8.53	5.8981	7.55	0.7036
CdSe	6.6951	2.87	5.6405	5.31	0.7026
CdTe	6.6612	3.4	5.6145	4.24	0.7025
InP	6.1499	6.10	5.2228	7.23	0.7007
ZnSe	5.3812	4.78	4.6342	6.24	0.6975

La figure (III.10) montre la variation du module de Young en fonction du facteur d'ionicté des composés semi-conducteurs sous investigation. On remarque qu'il y'a une très bonne corrélation entre le module de Young et le facteur d'ionicté ou il est claire que la variation est linéaire et monotone. Une interpolation linéaire de nos données a permet d'obtenir la relation suivant:

$$E = 7.56415 \cdot 10^{11} - 5.77776 \cdot 10^{11} f_i \quad \text{(III-14)}$$

Cette relation permet la détermination du module de Young pour d'autres composés semi-conducteurs qui n'ont pas été considéré dans ce travail.



**Figure (III-10) :** Variation de le module de Young en fonction de facteur d'ionicté des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

### III.4. 3. Module de compression

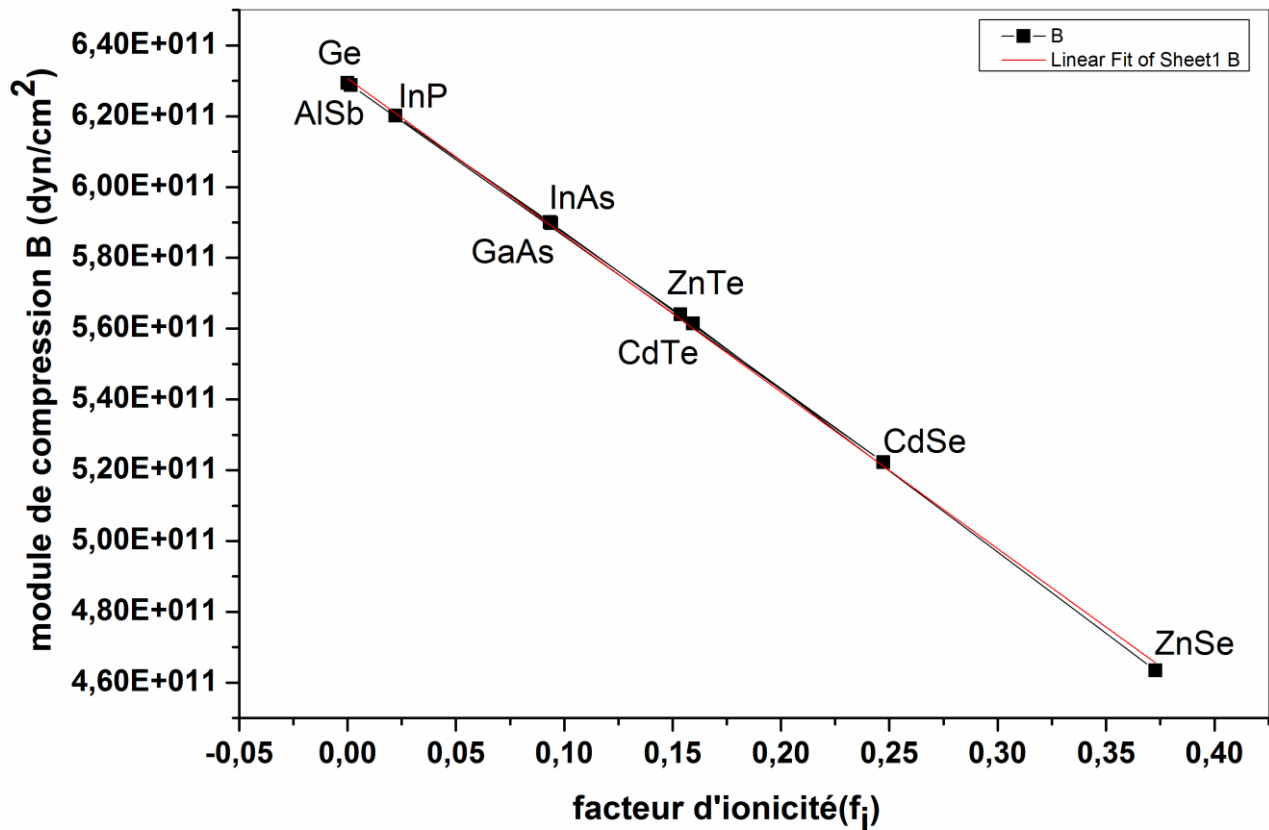
La compressibilité est une caractéristique d'un corps, définissant sa variation relative de volume sur l'effet d'une pression appliqué. C'est une valeur très grande pour les gaz, faible pour les liquides et très faibles pour les solides usuels. L'inverse de la compressibilité est appelé module de compression. Ce dernier est lié aux constantes élastiques à l'aide de la relation suivante [29] :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{III-15})$$

Nos résultats obtenus pour B des composés semiconducteurs en question sont présentés dans le Tableau (III.5) qui contient aussi les résultats expérimentaux réputé dans la référence [30]. On peut observer que nos résultats sont en bon accord avec ceux de l'expérience. Cela reflète la qualité des facteurs de formes utilisés de nos calculs.

La variation du module de compression en fonction du facteur d'ionicté des composés semi-conducteurs d'intérêt est illustrée sur la figure (III-11). On note une bonne interpolation linéaire entre B et  $f_i$ , selon l'équation suivante :

$$B = 6.30648 \cdot 10^{11} - 4.42638 \cdot 10^{11} f_i \quad (\text{III-16})$$



**Figure (III-11) :** Variation du module de Compression en fonction de facteur d'ionocité des composés semi-conducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

#### III.4.4. Facteur d'isotropie

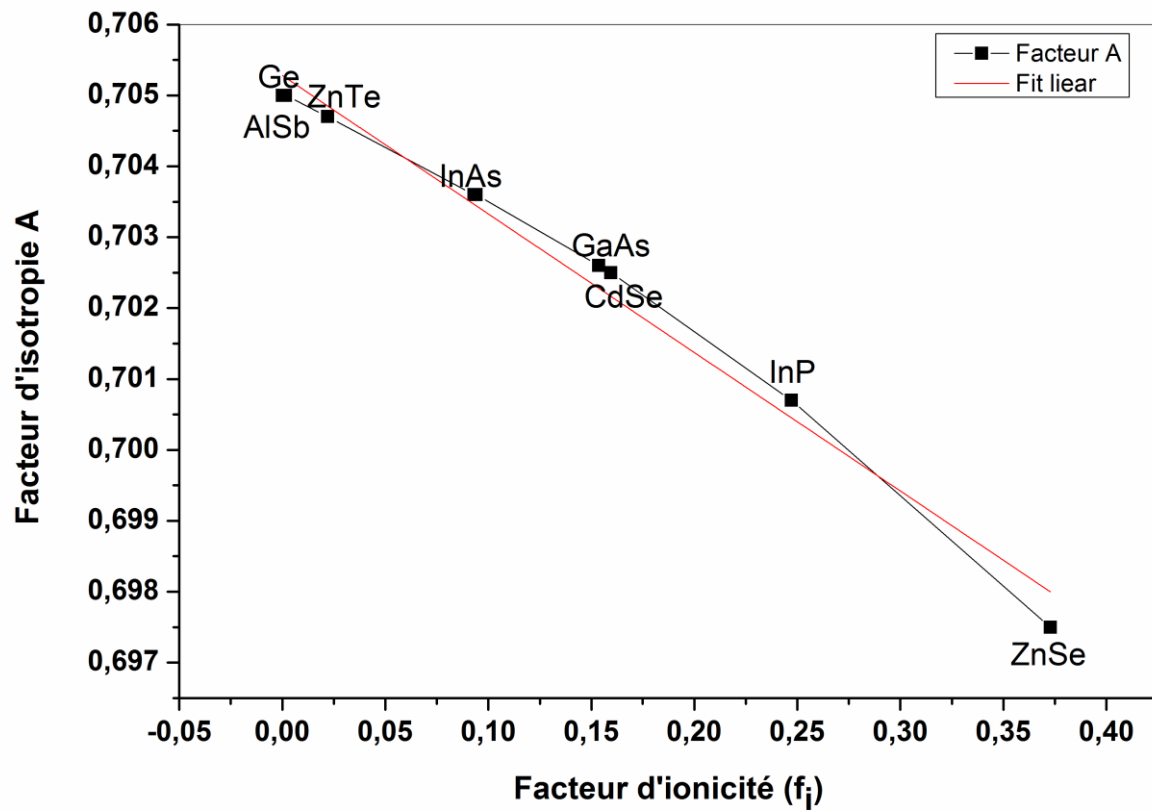
Au sens général du terme, une grandeur physique (macroscopique ou microscopique) est anisotrope, selon qu'elle dépend ou non de la direction suivant laquelle on la mesure. Le facteur d'isotropie est défini par [29] :

$$A = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}} \quad (\text{III-17})$$

On s'est basé sur l'équation (III-17), nous avons calculés le facteur d'isotropie pour les composés semiconducteurs sous investigation. Nos résultats sont montrés sur le tableau (III.5) pour la variation de A en fonction de  $f_i$ . Nos résultats sont illustrés sur la figure (III-12). On note encore une fois une bonne interpolation linéaire entre A et  $f_i$ . Cela est consistant avec les résultats réputés par Adachi [30]. Notre interpolation linéaire est donnée par l'équation :

$$A = 0.70528 - 0.01954f_i \quad (\text{III-18})$$

Qui peut servir comme une référence pour les autres matériaux autres que ceux étudiés dans ce présent travail.



**Figure (III-12) :** Variation du facteur d'isotropie en fonction de facteur d'ionocité des composés semiconducteurs Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdSe, CdTe, InP et ZnSe.

## **Conclusion générale**

Dans ce modeste travail nous avons étudié les propriétés électroniques optiques et élastiques des composés semi-conducteurs binaires à savoir Ge, AlSb, ZnTe, InAs, GaAs, CdTe, CdSe, InP et ZnSe, qui cristallisent dans la phase diamant (pour le Ge) et zinc blende (pour les autres composés) les calculs sont essentiellement effectués par l'utilisation de la méthode du pseudo-potential empirique.

Le but principal de ce présent travail est de trouver une corrélation entre les constantes optiques et élastiques et le facteur d'ionocité.

A cet effet, nous avons calculé les gaps énergétiques direct et indirect, l'indice de réfraction, les constantes diélectriques statique et de haute fréquence, constante élastiques, module de Young, module de compression et le facteur d'isotropie pour tous les composés semi-conducteurs d'intérêt. Nous avons aussi calculé le facteur d'ionocité pour tous ces matériaux.

Nos résultats ont montré qu'une interpolation entre les gaps énergétiques direct et indirect, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques et le facteur d'ionocité ne peut pas être effectuée. Néanmoins, la variation des constantes élastiques, module de Young, module de compression et le facteur d'isotropie en fonction du facteur d'ionocité a montré un comportement monotone et linéaire. Par conséquent toutes ces quantités physiques peuvent être corrélées au facteur d'ionocité par des expressions linéaires (polynôme d'ordre un). Cela peut être utile pour l'obtention de ces paramètres physiques pour d'autres matériaux non considérés dans cette étude par tout simplement connaître leur facteur d'ionocité.

## Références bibliographiques

- [1] M. Labidi; thèse doctorat ; Université de Annaba ; Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires ;(2011).
- [2] M. Mohammed El Amine ; thèse doctorat ; Université de Mascara ; Etude des Propriétés Physico-chimiques des Semi-conducteurs II-VI dopés par un Elément de Transition ;(Octobre 2016)
- [3] A. Boumaza ; thèse doctorat ; Université de Annaba; Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI. (2014)
- [4] S. Ouendadji ; thèse doctorat ; Université de Annaba; Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés binaires semi-conducteurs CdS, CdSe et CdTe et leurs alliages ternaires par la méthode des ondes planes linéarisées (FPLAPW) ; (2010).
- [5] S. Borrás ; thèse doctorat Es-sciences ; Université de Fahat abbas de setif ; 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 ; (2015).
- [6] [https // fr. Wikipedia .Org /Wiki/Semi-conducteur](https://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur).
- [7] O. Bahi ; mémoire de master ; Université de Ouargla ; les semi-conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique ; (2014).
- [8] N. Ben ahmed Ben abdallah ; Thèse de Magister, Université de Tlemcen ; (2006).
- [9] AH. Souici ; Université de Béjaia, Algérie ; E-mail : [abdelhafid.souici@univ-bejaia.dz](mailto:abdelhafid.souici@univ-bejaia.dz).
- [10] A. Chovet, P.Masson « physique des semi-conducteurs », Département Micro-électronique et télécommunications, (2004-2005).
- [11] A. OUMNAD, <<Electronique Numérique

- [12] C. Sifi ; thèse doctorat ; Université de Annaba ; Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages  $Pb(1-x)CaxS$ ,  $Pb(1-x)CaxSe$  et  $Pb(1-x)CaxTe$  ; (2010).
- [13] A. Saoudi ; thèse doctorat ; Université de Fahat abbas de setif ; Étude des Propriétés Structurales, Élastiques, Électroniques, Optiques et Thermodynamiques des Composés  $CaSrTt(Tt = Si, Ge, Sn \text{ et } Pb)$  ; (2014).
- [14] S Aouadi ; thèse doctorat ; Université de Annaba ; calcul ab initio des Propriétés Structurales, Élastiques, Électroniques, Optiques et dynamiques des semi-conducteurs III-V à base de phosphore ; (2009).
- [15] N. LEBGA ; thèse Doctorat Es-Science; Université de Fahat abbas de setif ; Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages  $ZnxCd1-xSe$  et  $ZnSe1-xTex$ , le  $\beta$ -SiC ;(2011).
- [16] ch. Epsic / Site Technique Electronique / Fichiers \*.pdf - Version août 2000 - Date conversion : 20/09/01.
- [17] N. Oleksiy ; thèse doctorat ; L'institut national des sciences appliquées de Lyon ; Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités ; (2005).
- [18] M. Abd-Lefdil ; Liaison cristalline,
- [19] F. Élie ; Liaison hydrogène et autres liaisons chimiques, août 2004 ; Frédéric Élie, juin août 2004 - <http://fred.elie.free.fr>
- [20] C. Laulhé ; L3 Physique et Applications - Structure de la matière, Université de sud paris.
- [21] C.Kittel ; « Physique de l'état solide » ; Ed. Dunod Université ; (1983).
- [22] Wikipédia.
- [23] Extraite du livre « Biochimie » ; par D. Voet et J. G. Voet.
- [24] S. Yu. Davydo, S. K. Tikhonov, semi-conducteurs 30 (1996) 447.
- [25] S. Yu. Davydo, S. K. Tikhonov, semi-conducteurs 32 (1998) 947.

[26] P. Vogl, J. phys. C 11 (1978) 251.

[27] F. Gatt ; Thèse de Master Intitulé ; Université Med Khider Biskra ; Étude ab initio des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés III- P ; (2014).

[28] V. P. Gupta, N.M. Ravindra, Phys.Stat.Sol. (b) 100 (1980) 715.

[29] M. Levinshein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds), Handbook Science and Semiconductor Parameters, Vol.2, Wold Scientific, Singapore, 1999.

[30] S. Adachi, Properties of Groups IV, III-V, and II-VI Semiconductors, Wiley, Chichester, 2005.

[31] N. Bouarissa, Master. Che.Phys. 100 (2006) 41.

[32] J. M. Baranowski, J. Pys. C 17 (1984) 6287.

[33] W.A. Harrison, Electronic Structure and the proprieties of solids, Freeman, NewYork, 1980.

[34] S. G. Shen, J. Phys. Condens. Matter. 6 (1994) 8733.

## الملخص:

قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية للخصائص الالكترونية، الضوئية والمرونية لبعض اشباه النواقل الثنائية التي تم اختيارها، استعملنا طريقة شبه الكمون التجريبي في حساباتنا.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو ايجاد علاقة بين الخصائص الضوئية، المرونية و معامل التأين، لهذا الغرض حاولنا ربط هذه الخصائص ومعامل الايونية، لكن بينت النتائج المتحصل عليها ان هذا الربط غير ممكن بالنسبة للخصائص الالكترونية و الضوئية مع معامل الايونية غير انه وجدت علاقة خطية بين هذا الاخير والخصائص المرونية.

**الكلمات المفتاحية:** معامل التأين، اشباه النواقل الثنائية، الخصائص الضوئية والمرونية، شبه الكمون.

## Résumé

Dans la présente contribution, nous rapportant une investigation théorique des propriétés électroniques et optiques et élastiques de certains semi-conducteurs binaires sélectionnés. Les calculs sont essentiellement basé sur la méthode du pseudo-potentielle empirique. L'objectif principal de ce travail est d'essayer de trouver une corrélation entre les paramètres optiques et élastiques et l'ionicté pour cela, nous avons adapté ces paramètres avec le facteur d'ionicté. Nos résultats ont montré qu'une telle interpolation n'était pas possible pour les paramètres électroniques et optiques. Né au mois, une interpolation liènaire a été obtenue entre les constantes élastiques et leurs paramètres apparentés et le facteur d'ionicté.

**Mots clés :** semi-conducteur, propriété optique, élastique, facteur d'ionicté, pseudo-potentièl.

## Abstract

In the contribution, we report on a theoretical investigation of electronic, optical and elastic properties of some selected binary semi-conductors. The calculations are essentially based on the empirical pseudo potential method. The main objective of this work is to try to find a correlation between optical and elastic parameters and the ionicity. For that purpose, we have tentatively fit these parameters with the ionicity factor. Our results showed that such a fit was not possible for electronic and optical parameters. Nevertheless a linear fit has been obtained between the elastic constant and their related parameters and the ionicity factor.

**Keywords:** semi-conductors, optical, elastic properties, pseudo potential, ionic factors.