

UNIVERSITE FERHAT ABBAS

SETIF

MEMOIRE

Présenté (e) par:

CHARIFI ZOULIKHA

Pour obtenir le grade ou le titre de Magister

de l'institut de **PHYSIQUE**

Option

**Matière et Rayonnement**

Titre du Mémoire

**L'effet de l'alliage sur l'électron et le positron dans le  $Si_{1-x}Ge_x$** 

Date de soutenance le: 03 / 02 / 1998

Devant le jury composé de :

Président	A. Benseghir	M.C	U. de Sétif
Rapporteur	N. Bouarissa	M.C	U. de Sétif
Examineurs	A. Bouabellou	Prof	U. de Constantine
	A. Hachemi	M.C	U. de Sétif
	A. Saoucha	M.R	C.D.T.N Alger

Année 97/98

# سُبْحَانَكَ يَا رَبِّ الْعَالَمِينَ

قيل للإمام الشافعي رحمه الله: كيف حصلت العلم؟

فقال: حصلته بأربع خصال:

بكور كبكور الغراب وحرص كحرص الخنازير وثلق كثلق الهنّة  
و صبر كصبر الحمار.

ثم قال: أما بعد فإن العلم بطيء اللّزامة بعيد المرام لا يدرك بالسهم

ولا يرى في المنام ولا يوترث عن الآباء والأعمام، إنما هو شجرة لا

تصلح إلا بالغرس ولا تعرس إلا فنى النفس ولا تسقى إلا بالدرس ولا

تثبت إلا بإدمان السهر وقلة النوم وصلة الليل باليوم.

## ❧ Dédicaces ❧

---

Je dédie ce modeste travail:

A ma très chère grande mère Aichouche.

A mes très chers parents.

A mon frère Amirouche.

A mes soeurs Abla, Zoubida, Fairouz, Nassima, Zahra, Hassna.

A mes cousins Zakia, Aissa et toute ma famille.

A mes très chères amies et soeurs Noura et Aziza.



## Remerciements

---

*Je tiens à exprimer mes remerciements respectueux les plus distinguées à mon promoteur D' N. Bouarissa, et ma reconnaissance la plus profonde pour sa disponibilité, son aide, ses explications et les précieux conseils qu'il m'a fourni au cours de l'élaboration de ce projet.*

*Je remercie vivement D' A. Benseghir pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.*

*Je suis très reconnaissante à M<sup>me</sup> A. Hachemi et M<sup>rs</sup> A. Bouabellou et A. Saoucha d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

*Je remercie chaleureusement D' M. Henini de l'université de Nottingham (U.K) pour les très récents articles qu'il m'a envoyé et les commentaires stimulés.*

*Je tiens à remercier vivement Pablo Gonzalez Espeso de l'université de Salamanca (Spain) pour l'intérêt qu'il m'a manifesté pour ce travail et les précieuses discussions.*

*Il m'est vraiment difficile d'exprimer en quelques mots tout ce que je dois à ma mère pour son soutien morale et ses encouragements.*

*J'adresse mes vifs remerciements à toute ma famille. Un grand merci à mon père.*

*Je remercie chaleureusement M<sup>rs</sup> Dj. Hamadi, S. Khenfer et M. Hamadi pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus.*

*Que mon amie Saliha ainsi que M<sup>r</sup> k. Kessali trouvent ici l'expression de ma haute gratitude pour leur aide.*

*J'adresse mes vifs remerciements à mes collègues et à mes amies spécialement Adalet, Rebiha, Samira, Nadia, Salima, Yasmina, Guittom, Guerbouss, Louzazna, BelAbbes, Cherbel, Azedine.*

# Sommaire

<b>Chapitre I: Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre II</b>	
<i>II. Méthodes de calcul de la structure de bandes des composés semiconducteurs</i>	
II.1- L'équation de Schrodinger d'un cristal.....	8
II.2- L'approximation adiabatique.....	9
II.3- L'approximation de Hartree-Fock.....	10
II.4- Les méthodes de calcul de la structure de bandes.....	12
II.4.1- La méthode des liaisons fortes (T.B.M).....	12
II.4.2- La méthode des électrons presque libres (N.F.E.M).....	14
II.4.3- La méthode Cellulaire.....	18
II.4.4- La méthode des ondes planes.....	19
II.4.5- La méthode des ondes planes augmentées (A.P.W).....	20
II.4.6- La méthode Kohn-Koring-Rostoker (K.K.R).....	22
II.4.7- La méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W).....	23
II.4.8- La méthode K.P.....	24
II.4.9- La méthode du pseudopotentiel (P.M).....	25
II.4.9.1- Propriétés du pseudopotentiel .....	27
II.4.9.2- Calcul des éléments de matrice du pseudopotentiel.....	29
II.4.9.3- Les modèles du pseudopotentiel .....	32
II.4.9.3.1- Le modèle local.....	32
II.4.9.3.2- Le modèle non local.....	33
a) Le modèle de Heine-Abarenkov.....	34
b) Le modèle de Gauss.....	34
II.4.10- La méthode empirique des pseudopotentiel (E.P.M).....	35
II.4.10.1- L'approximation empirique locale.....	36

## Chapitre III

### *III. La théorie des alliages*

III.1- Notions de base sur les solutions solides .....	39
III.1.1- Facteur de taille.....	40
III.1.2- Facteur d'électronegativité.....	40
III.1.3- Facteur de valence.....	40
III.2- La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semiconducteurs .....	42
III.2.1- Le paramètre du réseau.....	43
III.2.2- L'approximation du cristal virtuel (VCA).....	45
III.2.3- Le bowing optique.....	46
III.2.4- Le potentiel de désordre effectif.....	47
III.2.5- L'approximation du cristal virtuel améliorée (VCAA).....	49

## Chapitre IV

### *IV. Le positron dans les solides*

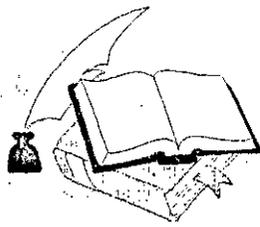
IV.1- Introduction.....	51
IV.2- Aperçu historique.....	51
IV.3- Les sources des positrons.....	53
IV.4- Le comportement du positron dans le matériau.....	53
IV.4.1- Dans le volume.....	54
IV.4.2- A la surface.....	55
IV.4.3- Le piégeage du positron.....	57
IV.4.4- L'annihilation du positron.....	58
IV.5- Technique expérimentales et applications de l'annihilation du positron dans les solides .....	60
IV.5.1- Spectroscopie d'annihilation du positron.....	60
IV.5.2- Techniques expérimentales.....	61
IV.5.2.1- La corrélation angulaire de l'annihilation des positrons (ACAR).....	61

IV.5.2.2- La mesure de la durée de vie.....	63
IV.5.2.3- La mesure du spectre énergétique de l'un des deux $\gamma$ émis.....	63
IV.5.2.4- La diffusion des électrons lents (LEPD).....	64
IV.6- Calcul de la structure de bandes positronique.....	65
IV.6.1- La méthode de la particule indépendante (I.P.M) .....	65

## Chapitre V

### *V. Résultats et discussions*

V.1- Introduction.....	69
V.2- Etude de la structure électronique.....	69
V.2.1- Structure de bandes d'énergie.....	72
V.2.2- Densité de charge électronique.....	89
V.3- Etude de la structure positronique.....	97
V.3.1- La structure de bandes positronique.....	99
V.3.2- La distribution des positrons dans l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	104
<b>Conclusion générale</b> .....	109



# Chapitre I

## *Introduction générale*

# Chapitre I

## Introduction générale

Aujourd'hui, le progrès technologique des moyens de communication est étroitement lié au développement des semiconducteurs qui ont permis la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Ainsi les alliages semiconducteurs sont les matériaux les plus utilisés dans ce domaine vu leurs propriétés électroniques, optiques, thermiques et mécaniques.

Les alliages semiconducteurs binaires de la forme  $A_xB_{1-x}$  ont un intérêt particulier dans la technologie à cause de la modulation de leurs gap en fonction de la fraction molaire  $x$ . La variation du gap d'énergie en fonction du paramètre stoechiométrique est particulièrement intéressante puisque la structure dans les spectres optiques peut être attribuée aux transitions électroniques directes et indirectes à des régions spécifiques de la zone de Brillouin.

Le Germanium (Ge) et le Silicium (Si) appartiennent au groupe IV du système périodique des éléments. Les principales propriétés physiques et chimiques du Ge ont été prévus par Mendéléev dès 1871 [1], bien avant que cet élément ait été isolé en 1886 par Winkler [1]. L'écorce terrestre renferme près de  $7 \cdot 10^{-4}$  % de Ge, presque autant que de Zinc ou de plomb [1]. Il est stable dans les conditions ambiantes mais lorsqu'on l'on porte à 600-700°C, il s'oxyde rapidement non seulement dans une atmosphère d'oxyde pur, mais également à l'air. Tandis que le Si a été découvert en 1824 [1]. Après l'oxygène c'est l'élément le plus répandu sur la terre, il entre pour 26 % dans la composition de l'écorce terrestre. A l'état naturel, on trouve le Si sous forme d'oxydes et de sels d'acides de Silicium [1].

Les études expérimentales ont montré que le Ge et le Si sont complètement solubles l'un dans l'autre en toute proportion aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide [2]. La préparation de lingots de solutions solides homogènes présente de sérieuses difficultés du fait que les phases liquides et solides sont séparés par un régime de coexistence étendu. Pour obtenir ces alliages sous forme de monocristaux, on utilise le procédé de la fusion de zone, ainsi que le procédé de tirage d'un bain fondu [3,4]. Les alliages  $Si_{1-x}Ge_x$  ont été étudiés soit par les procédés radiocristallographiques, soit par des analyses thermiques, ou par d'autres procédés.

Les différentes propriétés de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ont été également déterminées. Par exemple, la magnétorésistance [5], l'influence de la pression hydrostatique sur les propriétés de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  [6]. La mobilité des porteurs [7], les propriétés électriques d'alliages dopés par les impuretés sur les échantillons cristallins [8] et sur des alliages à l'état liquide [2], leurs propriétés optiques [9], la thermoélectromotrice, la conductibilité thermique, et le spectre de phonons [10,11], les propriétés mécaniques [12], la nature des défauts de la structure cristalline [13], les propriétés générales d'hétérojonctions constituées par des alliages de différentes compositions [14].

Les deux éléments Si, Ge se cristallisent dans la structure diamant et forment une série continue de solutions solides  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  [15,16] de sorte que la fraction varie de 0 à 1. L'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  aussi se cristallise dans cette structure qui peut être vue comme deux structures cubiques à face centrées (C.F.C) décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, comme le montre la figure I.1. La maille conventionnelle est cubique, elle contient huit atomes qui occupent les positions suivantes :

$(0\ 0\ 0)$ ;  $(0\ 1/2\ 1/2)$ ;  $(1/2\ 0\ 1/2)$ ;  $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ ;  $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ ;  $(1/4\ 3/4\ 3/4)$ ;  
 $(3/4\ 1/4\ 3/4)$ ;  $(3/4\ 3/4\ 1/4)$ .

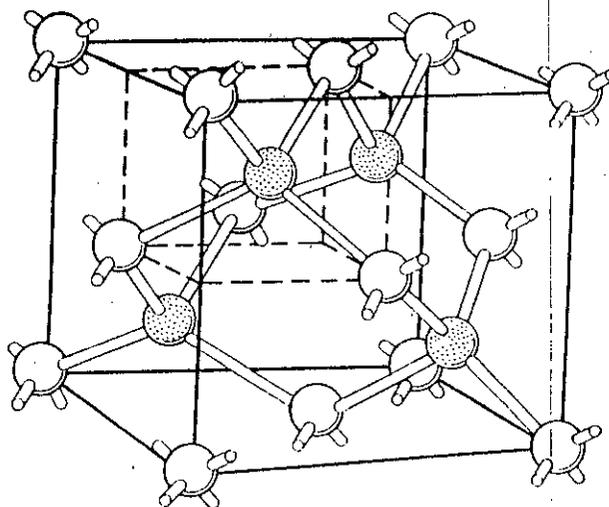


Figure I.1 : Structure cristalline du diamant montrant les liaisons tétraédriques.

Chaque atome à quatre plus proches voisins et douze second plus proches voisins. La structure diamant est la résultante des liaisons tétraédriques covalentes entre les atomes (figure I.1). Le réseau du diamant est relativement vide, la proportion maximale de l'espace qui puisse être remplie par des sphères dures et seulement de 0.34 [17]. D'après les diagrammes de phase des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , les phases stables formées par le Si et le Ge sont les liquides et les solutions solides substitutionnelles de type diamant. A haute pression (au dessus de 150 kbar) la structure tétragonale centré ( body centred tetragonal bct) de la solution solide  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est plus stable que celle du diamant [18].

L'investigation de la dépendance des propriétés électroniques des alliages semiconducteurs en pression [19], en température [20], en composition [21,22] ont été un sujet fertile pour plusieurs études dans ces dernières années.

Les progrès réalisés dans les méthodes de calculs surtout avec l'avènement de l'outil informatique, ainsi que le développement des appareils de mesures ont permis la compréhension des propriétés des alliages semiconducteurs.

Plusieurs méthodes théoriques ont été développées pour le calcul des structures de bandes et l'interprétation de plusieurs propriétés électroniques des matériaux. Parmi elles citons la méthode des liaisons faibles (N.F.E.M), la méthode des liaisons fortes (T.B), la méthode des ondes planes augmentées (A.P.W), la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W), la méthode des pseudopotentiel (P.M). C'est cette dernière que nous allons adopté dans nos calculs.

L'intérêt de cette méthode est que seulement les électrons de valence seront pris en compte. Les électrons du coeur seront supposés <<gelés>>. La propriété d'orthogonalité des états propres engendre un potentiel très faible et même négligeable. Ce pseudopotentiel peut être traité en utilisant la théorie des électrons presque libres. La méthode pseudopotentielle perturbative est le premier principe effectif de la technique de calcul de la structure et des propriétés électroniques et optiques d'un métal ou d'un semiconducteur simple. Pour les alliages semiconducteurs, il a été montré que plusieurs propriétés physiques de l'alliage  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x$

peuvent être convenablement relié à la concentration linéaire  $x$  et calculé en prenant la moyenne de leur propriétés. Il existe néanmoins d'autres méthodes pour étudier les propriétés électroniques des alliages binaires et ternaires. Parmi ces méthodes : l'approximation du potentiel cohérent (C.P.A). L'approximation faite dans la méthode du C.P.A, consiste à faire un découplage d'un site donné des autres sites : C'est l'approximation du site unique qui a été utilisé au début pour l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques et acoustiques dans les milieux désordonnés.

Les premiers travaux basés sur cette dernière approximation sont ceux de Edward [23], Beeby [24] et Sauven [25]. En l'absence d'un ordre à courte distance, les deux constituants de l'alliage sont placés d'une manière aléatoire dans les sites du réseau.

La traditionnelle approximation du cristal virtuel (VCA), à cause de sa simplicité, est restée la méthode la plus préférée pour le traitement du gap énergétique des alliages semiconducteurs. Dans notre travail, nous avons combiné la méthode du pseudopotentiel avec l'approximation du cristal virtuel afin d'étudier la structure électronique de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Dans cette approximation, on considère que les distorsions, dus à la différence entre les potentiels intrinsèques des substituants, sont suffisamment faibles (théorie du perturbation du premier ordre) pour préserver la structure de bandes du cristal parfait, Ce qui permet de définir une nouvelle constante du réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres de l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par une interpolation linéaire entre ceux des composants constituants le cristal. Malheureusement, la VCA est connue de rendre les paramètres du bowing (courbure) du gap principal aussi faible que les résultats trouvés expérimentalement. Pour y remédier à ce défaut, il est nécessaire d'introduire l'effet du désordre dans la VCA. Dans notre étude, l'effet du désordre est inclus par l'introduction d'un potentiel effectif du désordre dans la VCA (VCA améliorée).

La théorie des particules élémentaires prévoit qu'à chaque particule correspond une particule jumelle, de même masse, mais de charge électrique et de moment magnétique opposés, elle prévoit aussi que ces particules s'annihilent en présence de la particule jumelle

pour libérer toute l'énergie stockée sous forme de matière dans les deux particules [26]. Ces particules dont l'existence était prévue par la physique théorique, ont été peu à peu découvertes expérimentalement, parmi celles-ci, on s'intéresse au positron. L'histoire raconte que l'existence de l'anti-électron ou 'positron' a été prédite par Dirac en 1928 [27] et détectée expérimentalement par Anderson en 1932 dans les rayons cosmiques [28].

Les études sur les positrons ont été jusqu'à des années très avancées consacrées seulement aux recherches concernant la physique nucléaire et spécialement la physique des particules. C'est aux années soixante, qu'apparu l'intérêt de l'utilisation des positrons dans le domaine de la physique de la matière condensée.

Le positron est une sonde particulièrement intéressante pour l'étude des massifs et surfaces. Citons également son intérêt en chimie, en métallurgie où l'efficacité du positron est apparue en 1964, lorsque Berko [28] remarqua que la durée de vie du positron dans l'aluminium était augmenté si celui-ci était écroui. On s'est rapidement rendu compte de l'intérêt du positron en physique du solide si l'on ajoute que :

- Le positron n'est pas piégé par les défauts "pleins" tels que les interstitiels et les amas d'interstitiels.

- l'échantillon peut se présenter sous forme industrielle, les informations sont obtenues malgré un fort taux d'écrouissage, une forte teneur en impureté ou en présence d'ordre à courte ou longue distance.

- Les mesures peuvent se faire à n'importe quelle température.

On comprendra pourquoi cette technique s'est répandue en métallurgie, car elle permet l'étude d'échantillons dans des conditions réalistes.

Les études de l'annihilation des positrons dans les solides ont été effectuées d'une façon extensive aux semiconducteurs simples [29] ainsi qu'aux semiconducteurs composés [30] grâce aux techniques récentes. Parmi les méthodes expérimentales développées, pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux, celle de la corrélation angulaire de la radiation d'annihilation (ACAR) de la paire électron-positron dont le principe est similaire à

celui de l'effet Compton. Le grand avantage de cette technique est qu'elle permet de la mesure de la densité de moment des paires d'annihilation à une (1D-ACAR) ou à deux (2D-ACAR) dimensions. Plusieurs études sur les métaux prouvent que l'annihilation du positron fournit un outil précieux pour l'étude de la surface de Fermi du système métallique complexe [31,32]. Par exemple, la topologie de la surface de Fermi du Cu a été déterminée par cette technique [32]. Elle a été utilisée aussi comme un outil pour la détection des défauts dans les métaux et pour obtenir des informations microscopiques des états électroniques dans les semiconducteurs [30]. Quoique l'annihilation du positron dans le Si et le Ge a été étudié par plusieurs auteurs [31, 33-37], à notre connaissance cette étude n'a pas été faite jusqu'ici dans l'alliage semiconducteur  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Notre étude s'est portée sur un semiconducteur composé covalent de structure diamant qui est l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Le but de notre travail est d'étudier l'effet de l'alliage sur l'électron et le positron dans le  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . A cet effet, nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel couplée à l'approximation du cristal virtuel (VCA) avec et sans tenir compte de l'effet de désordre compositionnel et celle de la particule indépendante (I.P.M) où les interactions sont décrites par des champs moyens. Les corrélations entre les deux particules s'annihilant et le nuage électronique sont négligées.

En couplant la méthode E.P.M à la méthode VCA, nous avons étudié l'effet du désordre chimique sur les gaps énergétiques directs et indirects, tout en donnant une grande importance aux gaps fondamentaux. Nous avons aussi étudié l'effet de ce désordre sur les quantités physiques liés à la structure de bandes électronique tels que : l'ionicité, l'intensité de réflexion interdite. les fonctions d'ondes électroniques calculées nous a conduit au calcul de la densité de charge électronique qui nous a renseigné sur la nature des liaisons chimiques. Nos résultats sont en très bon accord avec l'expérience et meilleurs que ceux calculés par d'autres auteurs. Il a été prouvé dans la littérature que la structure de bandes du positron porte des informations complémentaires à celle de l'électron [38]. A cet effet, nous avons examiné l'influence du désordre compositionnel sur la structure de bandes du positron, en utilisant la méthode (I.P.M). A partir de sa structure de bandes, l'énergie de thermalisation du positron ainsi que sa masse effective ont été aussi étudié. Etant donné que La densité de charge du

positron peut nous renseigner sur l'affinité de celui-ci à l'intérieur du matériau étudié, nous avons étudié sa variation en fonction de la composition  $x$  dans l'intervalle  $[0,1]$ . Il est intéressant de noter que l'effet du désordre dans le  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est plus important pour l'électron que pour le positron où il est complètement négligeable.

Le travail de ce mémoire est organisé comme suit:

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons le principe de différentes méthodes de calcul de la structure de bandes électronique des semiconducteurs où on a détaillé la méthode du pseudopotentiel empirique locale adaptée à nos calculs.

le troisième chapitre a été l'objet d'un rappel de la théorie des alliages en exposant la méthode du cristal virtuel VCA en tenant compte de l'effet du désordre comme un potentiel effectif qui a été utilisé pour calculer la dépendance compositionnelle du gap énergétique de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

le chapitre quatre a été l'objet d'un aperçu sur l'historique du positron et son comportement dans le solide. De plus, on a exposé la méthode de calcul de la structure de bandes positronique utilisée dans nos calculs et qui est la méthode de la particule indépendante (I.P.M).

Le cinquième chapitre résume les résultats obtenus lors de notre étude, leur interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux.

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

*<< Une théorie qui a donné de tels résultats  
doit contenir une grande part de vérité. >>*

H.A. Lorentz

## **Chapitre II**

# **Méthodes de calcul de la structure de bandes des composés semiconducteurs**

## Chapitre II

### Méthodes de calcul de la structure de bandes des composés semiconducteurs

#### II.1- L'Equation de schrodinger d'un cristal:

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. L'état stationnaire de toutes les particules est décrit par l'équation:

$$H\Psi = E\Psi \quad (II.1)$$

tel que:

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} = T + V$$

$\Psi = \Psi(R_k, r_i)$  fonction d'onde du cristal.

$E = E(k)$  : L'énergie totale du système.

$T$  : L'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

$V$  : L'énergie d'interaction électron-électron et électron-noyau et noyau-noyau.

donc:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_k \frac{-\hbar^2}{2M_k} \Delta_k + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,l \\ k \neq l}} \frac{Z_k Z_l e^2}{|R_k - R_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|r_i - R_k|} \quad (II.2)$$

$e$  : la charge de l'électron

$m$  : masse de l'électron

$M_k$  : masse du noyau

$r$  : définit la position de l'électron

$R$  : définit la position du noyau

$Z_k, Z_l$  : les nombres atomiques des noyaux  $k, l$ .

Les énergies propres et les fonctions d'ondes propres sont données par la résolution de l'équation de Schrodinger (II.1).

La solution générale de l'équation (II.1) est impossible et cela revient à:

\* Les difficultés de calcul d'ordre technique ( l'équation (II.2) contient  $3(Z+1)N$  variable,  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Prenons par exemple pour  $N = 5 \cdot 10^{22}$ ,  $Z = 14$  le nombre de variable sera donc  $\cong 10^{24}$  [39]).

\*\* La mécanique quantique moderne ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules, Pour cela il faut faire des approximations.

## II.2- L'approximation adiabatique:

L'approximation de Born-oppeneimer (dite adiabatique) tient compte de la différence de masse entre les électrons et les noyaux  $M_k \gg m_e$  et par conséquent le mouvement des noyaux est lent par rapport aux électrons.

L'approximation adiabatique permet de découpler l'hamiltonien total du cristal en une partie électronique et une partie du noyaux [39]. Le problème de la structure de bandes ne s'intéresse qu'au comportement des électrons dans le cristal qui est décrit par l'hamiltonien de la partie électronique c'est pourquoi elle ignore les vibrations des noyaux qui sont considérés immobiles.

Donc:

l'énergie cinétique des noyaux est égale à zéro  $T_N = 0$ .

L'énergie d'interaction noyau-noyau est égale à une constante qui est par un choix convenable de l'origine égale à zéro.

nous pouvons définir un nouveau hamiltonien, l'hamiltonien des électrons  $H_e$  :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (II.3)$$

$$H_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,k} \frac{-Z_k e^2}{|r_i - R_k^0|} \quad (II.4)$$

Dans ce qui suit on pose  $H = H_e$

Cet hamiltonien contient l'énergie cinétique des électrons, leurs interactions mutuelles et l'interaction entre les électrons et les noyaux.

Et l'équation de Schrodinger:

$$H\Psi_e(r_i, R_k^0) = E_e \Psi_e(r_i, R_k^0) \quad (II.5)$$

Telle que  $\Psi_e(r_i, R_k^0)$  dépend des coordonnées des électrons  $r_i$  et de celle des noyaux immobiles

$R_k^0$ , décrit le mouvement des électrons dans un champs de noyau au repos.

Cette nouvelle équation représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue avec les connaissances mathématiques actuelles. Pour simplifier la résolution, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

### II.3- L'approximation de Hartree-Fock:

Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champs moyen crée par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron [40], donc le problème à N corps en interaction se réduit à un problème d'électrons indépendants. L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron:

$$H = \sum_i H_i \quad (II.6)$$

avec:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + \mu_i(r_i) \quad (II.7)$$

tel que :

$$U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{|r_i - R_k^0|}$$

L' énergie potentiel de l'électron i dans le champ de tous les noyaux k.

$$\mu_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

C'est le Champ effectif de Hartree

L'équation (II.7) s'écrit:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (II.8)$$

où

$V(r)$  est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient

le potentiel périodique du aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3)\dots\Psi_n(r_n) \quad (\text{II.9})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_N \quad (\text{II.10})$$

avec:

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II.11})$$

$$H \Psi_e = E \Psi_e \quad (\text{II.12})$$

Le Champ de Hartree permet de ramener l'équation d'un électron multiple à un système d'équations à un seul électron.

L'équation (II.9) est bien une solution de l'équation (II.12) mais il ne respecte pas le principe de Pauli.  $\Psi_e$  doit être antisymétrique donc elle s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [40].

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1) & \dots & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Pour trouver une solution pour (II.11), on fait un calcul self consistant: on choisit  $V(r) = U_0(r)$  puis on résolve l'équation (II.11), on trouve  $\Psi_0$  puis on remplace  $\Psi_0$  dans (II.11), on trouve  $U_1(r)$  et ainsi de suite jusqu'à ce que  $U_{n-1} = U_n$ .

Un des problèmes majeur dans le calcul de la structure de bandes est la détermination du potentiel du cristal  $V(r)$ . Pour résoudre ce problème, il existe plusieurs méthodes.

## II.4- Les méthodes de calcul de la structure de bandes:

Partant de l'approximation de Hartree-Fock, il existe plusieurs méthodes théoriques qui servent à simplifier le problème et de calculer la structure de bandes.

### II.4.1- La méthode des liaisons fortes (T.B.M):

Cette approche théorique adopte en première approximation - d'ordre zéro - l'état d'un électron dans un atome isolé et le champ cristallin périodique comme une perturbation [40].

Dans cette méthode, les niveaux d'énergie électroniques et les fonctions d'onde correspondantes ainsi que le potentiel du solide sont de nature atomique avec des corrections exigées par le cristal [39].

L'hamiltonien d'un électron dans un atome isolé:

$$H_a = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_a(r) \quad (\text{II.14})$$

Où  $V_a(r)$  est l'énergie potentielle de l'électron lié à l'atome considéré. Les valeurs propres et les fonctions d'ondes sont déterminées par la résolution de l'équation de Schrodinger:

$$H_a \Psi_a(r) = E_a \Psi_a(r) \quad (\text{II.15})$$

$E_a$  étant l'énergie de l'électron d'un certain niveau énergétique et  $\Psi_a(r)$  la fonction d'onde de l'électron correspond à ce niveau et elle est normée à l'unité.

On cherche une solution à l'équation de Schrodinger d'un électron:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.16})$$

tel que:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$$

avec:

$$V(r) = V(r + R)$$

La fonction d'onde  $\Psi$  doit être formée à partir des fonctions d'ondes atomiques  $\Psi_n(r - R_n)$  qui est la fonction d'onde d'un électron appartenant à la  $n^{\text{ième}}$  atome.

$$\Psi(r) = \sum_n C_n \Psi_n(r - R_n) \quad (\text{II.17})$$

Les coefficients  $C_n$  sont choisis de manière que  $\Psi(r)$  satisfasse à la condition de translation de Bloch.

$$\Psi(r + R) = \exp(ikR)\Psi(r) \quad (\text{II.18})$$

donc:

$$C_n = \exp(ikR_n)$$

et

$$\Psi(r) = \sum_n \exp(ikR_n) \Psi_n(r - R_n) \quad (\text{II.19})$$

L'énergie  $E(k)$  en première approximation s'obtient à partir de:

$$H\Psi(r) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_n V_n(r - R_n) + W(r) \right] \Psi(r) = E(k)\Psi(r) \quad (\text{II.20})$$

$\sum_n V_n(r - R_n)$  représente le potentiel périodique dus aux atomes.

Dans le cas où on néglige les interactions entre les atomes. Dans ce cas le champ potentiel périodique du cristal se présente comme une répétition périodique du champ potentiel d'un atome isolé.

$W(r)$  : représente le potentiel d'interaction des atomes

Ce qui donne:

$$E(k) = \frac{\int \Psi^*(r) H \Psi(r) d^3r}{\int \Psi^*(r) \Psi(r) d^3r}$$

ou:

$$E(k) = \frac{\int \Psi^*(r) \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_n V_n(r - R_n) + W(r) \right] \Psi(r) d^3r}{\int \Psi^*(r) \Psi(r) d^3r} \quad (\text{II.21})$$

Le développement de l'intégrale conduit à:

$$E(k) = E_s + C + \sum_p \exp(ikR_p) A(p) \quad (\text{II.22})$$

avec:

$$C = \int \Psi_s^*(r) \left\{ \sum_{n \neq 0} V_n(r - R_n) + W(r) \right\} \Psi_s(r) d^3r$$

$$A(p) = \int \Psi_s^*(r) \left[ \sum_{n \neq p} V_n(r - R_n) + W(r) \right] \Psi_s(r - R_p) d^3r$$

C: La valeur moyenne de l'énergie potentielle de l'électron d'un certain atome soumis à l'influence de tous les autres atomes.

A(p): L'énergie d'échange (l'électron peut être trouvé auprès de n'importe quel noyau avec une certaine probabilité).

En première approximation (d'ordre zéro), l'énergie d'un électron d'un solide est égale à celle d'un électron appartenant à un atome isolé. Lorsqu'on rapproche les atomes (on tient compte des interactions des électrons avec les électrons des autres atomes). Les niveaux énergétiques baissent d'une valeur C et se scindent en une bande qui possède une certaine largeur qui dépend de l'énergie d'échange A(p) (largeur  $\propto A(p)$ ).

#### II.4.2- la méthode des électrons presque libres : (N.F.E.M)

Dans l'approximation de l'électron presque libre, on suppose que l'interaction de l'électron avec le champ périodique est beaucoup plus faible que l'énergie cinétique de l'électron et que l'influence du potentiel du réseau est analogue à une perturbation périodique[39,40].

Cette approximation reflète mieux l'état des électrons périphériques faiblement liés aux noyaux :

$$H = T + V(r) \quad (II.23)$$

avec:

$$V(r) = W(r) \text{ perturbation}$$

La théorie des perturbations permet de déterminer les corrections portées sur l'énergie  $E^{(0)}$  et la fonction d'onde  $\Psi^{(0)}$  d'un système d'électrons libre, quand on lui impose une perturbation:

$$E(k) = E^{(0)}(k) + E^{(1)}(k) + E^{(2)}(k) \quad (II.24)$$

$$\Psi(r) = \Psi^{(0)}(r) + \Psi^{(1)}(r) + \Psi^{(2)}(r) \quad (II.25)$$

L'équation de Schrodinger d'une particule libre:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi^{(0)}(r) = E^{(0)} \Psi^{(0)}(r) \quad (II.26)$$

A l'approximation d'ordre zéro l'énergie d'un électron du solide est:

$$E^{(0)}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (II.27)$$

et une fonction d'onde

$$\Psi_k^{(0)}(r) = V^{-1/2} \exp(ikr) \quad (II.28)$$

avec:

V: volume du cristal.

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

Pour calculer  $E(k)$ , il faut connaître les éléments de matrices de la perturbation.

$$E^{(1)}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} | W | \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \quad (\text{II.29})$$

$$E^{(2)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{|\langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} | W | \Psi_{\mathbf{k}'}^{(0)} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}}^{(0)} - E_{\mathbf{k}'}^{(0)}} \quad (\text{II.30})$$

Puisque  $W$  est périodique, on peut le mettre sous forme de série de Fourier:

$$V(\mathbf{r}) = W(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (\text{II.31})$$

$$E^{(1)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

$$E^{(1)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

$$E^{(1)}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \int \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \langle V \rangle \quad (\text{II.32})$$

on calcule,

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(0)} | W | \Psi_{\mathbf{k}'}^{(0)} \rangle \quad (\text{II.33})$$

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \int \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' + \mathbf{G}} \quad (\text{II.34})$$

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} V(\mathbf{G}) & \mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{G} \\ 0 & \mathbf{k} \neq \mathbf{k}' + \mathbf{G} \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

En première approximation  $E^{(1)}(k) = \langle V \rangle$  la moyenne de l'énergie potentielle qui ne dépend pas de  $k$ .

En deuxième approximation:

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

$$E(k) = E^{(0)} + \langle V \rangle + \sum_G \frac{|V(G)|^2}{E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k-G)} \quad (\text{II.37})$$

Et la fonction d'onde à la forme suivante:

$$\Psi(r) = \Psi_k^{(0)}(r) + \sum_{k \neq k'} \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_{k'}^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \Psi_{k'}^{(0)}(r) \quad (\text{II.38})$$

$$\Psi(r) = \Psi_k^{(0)}(r) + \sum_G \frac{V(G)}{E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k-G)} \Psi_{k+G}^{(0)}(r)$$

Lorsque  $E^{(0)}(k) \neq E^{(0)}(k-G)$  La correction portée sur l'énergie est négligeable et le spectre d'énergie  $E(k)$  n'est pas fortement modifié.

Pour  $E^{(0)}(k) = E^{(0)}(k-G)$ , le spectre énergétique est fortement modifié et il apparaît ce qu'on appelle bandes interdites « gaps d'énergie » de largeur  $2|V(G)|$  à la frontière de chacune des zones de Brillouin, séparant deux bandes d'énergie permises [17].

Les méthodes N.F.E.M et T.B.M peuvent être utilisés pour performer les calculs de la structure de bandes mais elles représentent des cas extrême de la structure électronique du solide. Le problème exposé dans le calcul de la structure de bandes est de trouver un potentiel qui est à la fois presque atomique à proximité du coeur ionique et faible dans les régions interstitielles. Ainsi, les techniques modernes tendent à résoudre ce problème.

### II.4.3- La méthode cellulaire:

C'est la première tentative de calcul de la structure de bandes introduite par Wigner et Seitz [40]. En observant la relation de Bloch:

$$\Psi(r + R) = \exp(ikR)\Psi(r) \quad (\text{II.39})$$

La résolution de l'équation de Schrodinger à l'intérieur d'une cellule unitaire peut être généralisée et déterminée dans n'importe quelle autre maille primitive en vérifiant les conditions de Bloch suivantes:

$$\Psi(r) = \exp(-ikR)\Psi(r + R) \quad (\text{II.40})$$

et

$$n(r)\nabla\Psi(r) = -\exp(-ikR)n(r + R)\nabla\Psi(r + R) \quad (\text{II.41})$$

$r$  et  $r+R$  déterminent deux points sur la surface de la maille.

$n$  : vecteur normal à la surface.

La première approximation dans cette méthode est de remplacer le potentiel périodique  $V(r)$  à l'intérieur de la maille primitive de Wigner-seitz par un potentiel sphérique  $U(r)$ .

$U(r)$  peut être choisi comme un potentiel d'un seul ion à l'origine (centre de la maille de Wigner-Seitz) en ignorant la contribution des ions voisins. (Voir figure II.1)

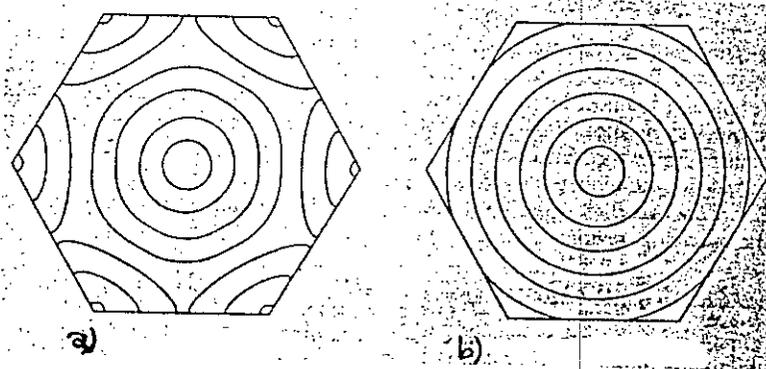


Figure II.1: Les équipotentiels à l'intérieur d'une maille primitive.

a) Le vrai potentiel.

b) Le potentiel sphérique approximatif.

La solution de l'équation de Schrodinger à la forme suivante:

$$\Psi_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r) \quad (\text{II.42})$$

où:

$Y_{lm}$  : sont les harmoniques sphériques.

$\chi_l(r)$  : les fonctions radiales qui satisfont l'équation différentielle suivante:

$$\chi_l'' + \frac{2}{r} \chi_l'(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} \right) \chi_l(r) = 0 \quad (\text{II.43})$$

Donc n'importe quelle combinaison linéaire de  $\Psi_{lm}(r)$  est aussi solution de l'équation de Schrodinger:

$$\Psi(r, E) = \sum_{l,m} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{l,E}(r) \quad (\text{II.44})$$

Cette équation doit obéir aux conditions aux limites. Ces dernières donnent un système d'équations en  $A_{lm}$  qui sert à calculer l'énergie  $E(k)$  en annulant le déterminant du système.

L'application fameuse de la méthode cellulaire c'était le calcul du niveau énergétique le plus bas dans la bande de valence du sodium, faite par Wigner et Seitz.

Les difficultés de cette méthode :

- Les difficultés de calcul impliquées par les conditions aux limites sur la surface de la maille de Wigner-Seitz [complex polyhedral structure].
- Le potentiel utilisé dans les calculs à une dérivée discontinue entre deux mailles aux frontières tandis que le vrai potentiel est presque plat (constant) (quite flat).

#### II.4.4- La méthode des ondes planes:

Dans cette méthode on considère que le potentiel  $V(r)$  du cristal est un potentiel périodique qu'on peut l'écrire sous la forme d'une série de Fourier [39].

$$V(r) = \sum_G V(G) \exp(iGr) \quad (\text{II.45})$$

La fonction d'onde est une fonction périodique:

$$\Psi(r) = \sum_K \exp(iKr)C(K) \quad (\text{II.46})$$

Doit satisfaire l'équation de Schrodinger:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(r) + V(r)\Psi(r) = E(k) \Psi(r) \quad (\text{II.47})$$

En remplaçant (II.45) et (II.46) dans (II.47) et en multipliant par  $e^{-iK'r}$  et intégrons sur  $d^3r$  on trouve:

$$\frac{\hbar^2}{2m} C(K')K'^2 + \sum_G C(K'-G)V(G) = E(k) C(K') \quad (\text{II.48})$$

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

#### II.4.5- La méthode des ondes planes augmentées (A.P.W):

La méthode A.P.W considère le solide un ensemble d'atomes. Chaque atome est constitué par un coeur sphérique de rayon  $r_0$ , régi par un potentiel sphérique et une région interstitielle dont le potentiel régissant est constant (égale à zéro).

Ce type de potentiel est appelé le potentiel de muffin-tin (nid d'abeille) [40]. Au contraire au potentiel cellulaire, le potentiel muffin-tin est plat dans la région interstitielle et conduit aux conditions aux limites sphériques plutôt que polyédrale.

Le potentiel de muffin-tin est représenté par:

$$V(r) = \begin{cases} U(|r-R|) & \text{Si } |r-R| < r_0 & \text{(région du coeur)} \\ U(r_0) = 0 & \text{Si } |r-R| > r_0 & \text{(région interstitielle)} \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

La méthode A.P.W proposée par Slater [40] présente  $\Psi_k(r)$  comme une superposition d'un nombre fini d'ondes planes dans la région interstitielle et de fonction d'ondes atomiques dans la région du coeur.

donc:

$$\begin{cases} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Phi_k(r) = E \Phi_k(r) & |r - R| > r_0 \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Phi_k(r) + U(|r - R|) \Phi_k(r) = E \Phi_k(r) & |r - R| < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

La fonction d'onde d'un électron est alors représentée par:

$$\Phi_k(r) = \theta(r - r_0) A \exp(ikr) + \sum_n \theta(r_0 - r) \Psi_n^*(r) A_n \quad (\text{II.51})$$

Cette fonction d'onde est dite fonction d'onde d'A.P.W.

$$\theta(r - r_0) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r > r_0 \\ 0 & \text{pour } r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.52})$$

La méthode A.P.W essaye d'approximer la solution la plus correcte de l'équation de Schrodinger du cristal par la combinaison linéaire d'A.P.W. Elle est représentée par l'équation:

$$\Psi_k(r) = \sum_K C_K \Phi_{k+K}(r) \quad (\text{II.53})$$

$K$  : Vecteur du réseau réciproque.

$\Sigma$  : est portée sur les vecteurs du réseau réciproque.

L'énergie est calculée par le principe variationnel.

$$E[\Psi(r)] = \frac{\int \left( \frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \Psi(r)|^2 + V(r) |\Psi(r)|^2 \right) dr}{\int |\Psi(r)|^2 dr} \quad (\text{II.54})$$

avec:

$$V(r) = \sum_R U(|r - R|)$$

La méthode d'A.P.W a été utilisée dans le calcul des structures de bandes des métaux (Fer, Cuivre, Zinc) par Matheis (1964) [40], ainsi que d'autres propriétés, spécialement les métaux de transition car le potentiel utilisé dans cette méthode est une approximation raisonnable de ces systèmes.

#### II.4.6- La méthode Kohn- Koring-Rostoker (K.K.R):

Comme la méthode précédente, on considère le potentiel de muffin-tin, et la forme intégrale de l'équation de Schrodinger [39,40]:

$$\Psi_k(r) = \int dr' G_{E(k)}(r-r')V(r')\Psi_k(r') \quad (II.55)$$

∫ sur tous l'espace

où:

$V(r')$ : est le potentiel de Muffin-tin

et  $G_E(r-r')$  est la fonction de Green définit comme:

$$G_E(r-r') = \frac{-e^{iK|r-r'|}}{4\pi|r-r'|} \quad (II.56)$$

où:

$$K = \begin{cases} \sqrt{2mE/\hbar^2} & E > 0 \\ i\sqrt{2m(-E)/\hbar^2} & E < 0 \end{cases}$$

Sur une sphère de rayon  $r_0$ , la fonction  $\Psi_k(r)$  doit satisfaire l'équation suivante:

$$\int d\Omega' \left[ g_{k,E(k)}(r_0\theta\varphi, r_0\theta'\varphi') \frac{\partial}{\partial r} \Psi(r\theta'\varphi') \Big|_{r=r_0} - \Psi(r_0\theta'\varphi') \frac{\partial}{\partial r} g_{k,E(k)}(r_0\theta\varphi, r\theta'\varphi') \Big|_{r=r_0} \right] = 0 \quad (II.57)$$

où

$$g_{k,E}(r-r') = \sum_R G_E(r-r'-R) \exp(ikR) \quad (II.58)$$

La solution générale de l'équation de Schrodinger sera:

$$\Psi(r) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r) \quad (\text{II.59})$$

En remplaçant  $\Psi(r)$  dans l'intégrale et en multipliant par  $Y_{lm}^*$  et en intégrant sur  $d\theta d\varphi$  pour tous les  $l, m$  on obtient une série d'équations linéaires de  $A_{lm}$  dépendant de  $E$  et de  $k$  et en annulant le déterminant on trouve  $E(k)$ .

#### II.4.7- La méthode des ondes planes orthogonalisée (O.P.W):

Cette méthode proposée par Hering [40] qui note que le fait d'approximer les fonctions d'ondes par des fonctions d'onde planes n'est pas une bonne solution puisque elle ne tiens pas compte des oscillations rapides du coeur. Il a résolu le problème par la définition des ondes planes orthogonales aux niveaux du coeur.

Ainsi il définit l'onde orthogonalisée O.P.W par:

$$\Psi_k(r) = \exp(ikr) + \sum_c b_c \Phi_k^c(r) \quad (\text{II.60})$$

$C$  : définit le coeur.

$\sum$  : est sur tous les niveaux du coeur  $C$ .

$\Phi_k^c$  : généralement c'est une fonction atomique.

La constante  $b_c$  est calculée par l'orthogonalité de  $\Psi_k$  avec chaque niveau du coeur.

$$\int dr \Phi_k^{c*} \Psi_k(r) = 0 \quad (\text{II.61})$$

$$\Rightarrow b_c = - \int dr \Phi_k^{c*} \exp(ikr) \quad (\text{II.62})$$

La fonction  $\Psi_k$  vérifié la condition de Bloch, comme dans la méthode A.P.W, on choisit la solution de l'équation de Schrodinger comme une combinaison linéaire d'ondes planes orthogonalisées.

$$\Psi_k(r) = \sum_K C_K \Psi_{k+K}(r) \quad (\text{II.63})$$

Les coefficients  $C_K$  et l'énergie  $E(k)$  sont calculés par la méthode variationnelle.

#### II.4.8- La méthode k.p:

Cette méthode fut établie par Keyne [39]. Elle est basée sur la théorie de perturbation. Le principe de cette méthode est le suivant : En admettant que l'on connaisse la solution de l'équation de Schrodinger pour un état donné  $k_0$ , on est en mesure de trouver une solution à proximité de cet état donné.

La fonction d'onde:

$$\Psi_{nk}(r) = \exp(ikr) U_{nk}(r) \quad (\text{II.64})$$

avec:

$$U_{nk}(r) = U_{nk}(r + R) \quad (\text{II.65})$$

Satisfait l'équation de Schrodinger:

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(r) \right] \Psi_{nk}(r) = E(k) \Psi_{nk}(r) \quad (\text{II.66})$$

Après développement des calculs on trouve:

$$\frac{p^2}{2m} \exp(ikr) U_{nk}(r) = \exp(ikr) \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{2\hbar k p}{2m} + \frac{p^2}{2m} \right\} U_{nk}(r) + V(r) \Psi_{nk}(r) = E(k) \exp(ikr) U_{nk}(r)$$

L'équation peut se mettre sur la forme suivante:

$$\left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar k p}{m} + \frac{p^2}{2m} \right\} U_{nk}(r) = E(k) U_{nk}(r) \quad (\text{II.67})$$

Puisque on connaît la solution pour toutes les bandes  $n$  à un état bien définie  $k_0$ :

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + V(r) \right\} U_{nk_0}(r) = E(k) U_{nk_0}(r) \quad (\text{II.68})$$

on pose:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (\text{II.69})$$

donc:

$$H_0 U_{nk_0}(r) = E(k) U_{nk_0}(r) \quad (\text{II.70})$$

En remplaçant (II.69) dans (II.67) on trouve:

$$\left( H_0 + \frac{\hbar k p}{m} \right) U_{nk}(r) = \left( E(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) U_{nk}(r) \quad (\text{II.71})$$

on traite le terme  $\frac{\hbar k p}{m}$  comme une perturbation portée sur l'état  $k_0$ .

Il est nécessaire d'utiliser la théorie de perturbation pour calculer les corrections:

$$E^{(1)}(k) = \left\langle U_{nk_0} \left| \frac{\hbar k p}{m} \right| U_{nk_0} \right\rangle \quad (\text{II.72})$$

$$E^{(2)}(k) = \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \left\langle U_{nk_0} \left| \frac{\hbar k p}{m} \right| U_{n'k_0} \right\rangle \right|^2}{E_n(k_0) - E_{n'}(k_0)} \quad (\text{II.73})$$

et l'énergie peut s'écrire:

$$E(k) = E^{(0)}(k) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E^{(1)}(k) + E^{(2)}(k) \quad (\text{II.74})$$

#### II.4.9- La méthode des pseudopotentiels (P. M):

La méthode des pseudopotentiels a été introduite par Fermi en 1934 lors de ses études sur les états atomiques des couches minces (high lying atomic states) [40,41]. Des années plus

tard, Hellman [41] proposa une approche pseudopotentiel pour le calcul des niveaux d'énergie des atomes des métaux alcalins et c'est en 1950 que cette théorie s'étend d'une façon très rapide pour le calcul des  $E_n(k)$  et les autres propriétés des semiconducteurs. La méthode des pseudopotentiels est une extension de la méthode O.P.W. Cette méthode ne considère que les électrons de valence, les électrons du coeur sont supposés figés dans la configuration atomique et les électrons de valence se meuvent dans un potentiel faible à un seul électron. C'est le pseudopotentiel. Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode N.F.E.M ou autre technique pour résoudre l'équation de Schrodinger.

Voici le formalisme mathématique de cette méthode:

Comme dans la méthode O.P.W la fonction  $\Psi$  est donnée par la somme d'ondes planes  $\Phi_k^v$  et des états atomiques occupés du coeur  $\Phi_k^c$ .

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (\text{II.75})$$

La fonction d'onde  $\Psi_k$  doit être orthogonale aux états du coeur  $\Phi_k^c$ :

$$\langle \Phi_k^c | \Psi_k \rangle = 0 \quad (\text{II.76})$$

$$\Rightarrow \Psi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (\text{II.77})$$

$\Psi_k$  vérifie l'équation de Schrodinger:

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (\text{II.78})$$

En remplaçant l'expression (II.77) dans (II.78), nous obtenons:

$$H\Phi_k^v - H\sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (\text{II.79})$$

On sait que:

$$H\Phi_k^c = E_k^c \Phi_k^c \quad (\text{II.80})$$

donc:

$$H\Phi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k = E_k \left[ \Phi_k^v + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \right]$$

$$H\Phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (\text{II.81})$$

avec:

$$V_R \Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (\text{II.82})$$

On peut écrire l'équation (II.81) d'une façon condensée:

$$(H + V_R) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (\text{II.83})$$

ou

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V_c + V_R \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (\text{II.84})$$

on pose:

$V_p = V_c + V_R$  : C'est le pseudopotentiel qui est faible.

$V_c$  : potentiel attractif du coeur négatif.

$V_R$  : potentiel répulsif positif.

Dans l'équation (II.84)  $\Phi_k^v$  est la pseudofonction d'onde, cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie  $E_k = E(k)$  n'est pas une pseudoénergie mais la vraie énergie correspond à la fonction d'onde  $\Psi_k$ .

Dans ce cas pour résoudre l'équation de Schrodinger, on peut considérer le pseudopotentiel comme une perturbation.

#### II.4.9.1- propriétés du pseudopotentiel:

1- Le pseudopotentiel est considéré comme une perturbation  $V_c$  est négatif (potentiel attractif près du coeur) et les éléments de matrice du potentiel  $V_R$  sont donnés par:

$$\Phi_k^v V_R \Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \left| \int dr \Phi_k^{c*} \Phi_k^v \right|^2 \quad (\text{II.85})$$

Etant donné que:

$E_k$  est largement supérieur à  $E_k^c$  donc  $V_R$  est toujours positif ainsi  $V_p = V_c + V_R$  est très faible, d'où l'utilisation de la théorie des électrons presque libres pour le calcul de  $E(k)$ .

2 - L'opérateur  $V_p$  n'a pas, comme  $V_c$  une forme locale  $V_p(r)$ . Alors que  $\langle r | V_c \rangle = V_c(r)$ .

Calculons le résultat au point  $r$  de l'action de l'opérateur  $V_p$  sur  $|\Phi_k^v\rangle$

$$\langle r | V_p | \Phi_k^v \rangle = V(r) \Phi_k^v(r) + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle r | \Phi_k^c \rangle \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \quad (\text{II.86})$$

avec:

$$\langle r | \Phi_k^c \rangle \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle = \chi_n(r-R) \int_{\Omega} \chi_n^*(r'-R) \Phi_k^v(r') d^3r'$$

L'expression du second terme de  $\langle r | V_p | \Phi_k^v \rangle$  montre que le résultat au point  $r$  de l'action de l'opérateur  $V_p$  sur  $\Phi_k^v$  dépend en fait des valeurs que prend  $\Phi_k^v$  en tous les points  $r'$  de l'espace.

Le pseudopotentiel est non local  $V(r, r') = V_p$ .

3 - Le pseudopotentiel dépend de  $E_k = E(k)$ .

Cette difficulté peut être omise en posant  $E(k) = E_F$  (l'énergie de Fermi) puisqu'il est le niveau le plus important. Cette approximation est bonne auprès de  $E_F$  mais mauvaise au bas de la bande.

4- La pseudo-fonction d'onde est normalisée à l'unité.

Si la fonction d'onde  $\Psi_k$  est normée à l'unité  $\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = 1$ .

base, l'élément de matrice  $V_p$  entre deux ondes planes de vecteurs d'onde respectifs  $k$  et  $k+q$  sera noté  $\langle k+q|V_p|k\rangle$ .

Par définition:

$$V_p = V_c + \sum_c (E_k - E_c) |\Phi_k^c\rangle \langle \Phi_k^c|$$

$$\langle k+q|V_p|k\rangle = \langle k+q|V_c|k\rangle + \sum_c (E_k - E_c) \langle k+q|\Phi_k^c\rangle \langle \Phi_k^c|k\rangle \quad (\text{II.90})$$

Le vrai potentiel  $V_c$  a une expression locale  $V_c(r) = \sum_R V(r-R)$  et il est facile de voir que chacun de ses éléments de matrice  $\langle k+q|V_c|k\rangle$  ne dépend en fait pas du vecteur  $k$ , mais seulement du vecteur  $q$ , soit:

$$\begin{aligned} \langle k+q|V_c|k\rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_c(r) \exp(-iqr) d^3r \\ &= \frac{1}{\Omega_0} \frac{1}{N_m} \sum_R \exp(-iqR) \int_{\Omega} V_c(r-R) e^{-iq(r-R)} d^3r = \tilde{S}_q V_q \end{aligned} \quad (\text{II.91})$$

Où nous avons introduit le facteur de forme de chacun des potentiels atomiques.

$$V_q = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega} V(r) \exp(-iqr) d^3r \quad (\text{II.92})$$

Ainsi que le facteur de structure du système formé par l'ensemble des ions dans la configuration quelconque où chacun des ions occupe une position  $R$  qui ne coïncide pas nécessairement avec un site périodique  $R^{(0)}$  du réseau de Bravais du cristal. Ce facteur de structure ne doit pas être confondu avec le facteur de structure  $S_q$  du motif cristallin.

$$\tilde{S}_q = \frac{1}{N_m} \sum_R \exp(-iqR) \quad (\text{II.93})$$

Dans le cas particulier où les ions sont supposés occuper exactement les sites périodiques  $R^{(0)}$  du réseau de Bravais, c'est à dire où  $R = R^{(0)}$  pour chacun des ions.

On aura:

$$\tilde{S} = \tilde{S}_q^{(0)} = \begin{cases} 0 & \text{Si } q \notin \text{au réseau réciproque} \\ 1 & \text{Si } q \in \text{au réseau réciproque} \end{cases} \quad (\text{II.94})$$

Par ailleurs:

$$\langle \Phi_k^c | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} \Phi_k^{c*}(r - R) \exp(ikr) d^3r \quad (\text{II.95})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ikR) \int_{\Omega} \Phi_k^{c*}(r - R) e^{iK(r-R)} d^3r$$

$$\langle k + q | \Phi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp - i(k + q)R \int_{\Omega} \Phi_k(r - R) \exp - i(k + q)(r - R) d^3r \quad (\text{II.96})$$

$$\langle k + q | \Phi_k^c \rangle \langle \Phi_k^c | k \rangle = \frac{1}{N_m} \exp(-iqR) f_{n,k}^* f_{n,k+q} \quad (\text{II.97})$$

Où on pose:

$$f_{n,k} = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int_{\Omega} \Phi_k^c(r) \exp(-ikr) d^3r \quad (\text{II.98})$$

L'élément de matrice  $\langle k + q | V_p | k \rangle$  est donc égal au produit du facteur de structure  $\tilde{S}_q$  par l'expression:

$$\tilde{W}_q(k) = V_q + \sum_c (E_k - E_k^c) f_k^* f_{k+q} \quad (\text{II.99})$$

Qui est appelée le facteur de forme du pseudopotentiel, soit:

donc:

$$\langle k+q | V_p | k \rangle = \tilde{S}_q \left\{ V_q + \sum_c (E_k - E_k^c) f_k^* f_{k+q} \right\} \quad (\text{II.100})$$

d'où:

$$\langle k+q | V_p | k \rangle = \tilde{S}_q \tilde{W}_q(k) \quad (\text{II.101})$$

Et toutes les difficultés du calcul du pseudopotentiel sont contenues dans le calcul de son facteur de forme  $\tilde{W}_q$ .

Le fait que  $\langle k+q | V_p | k \rangle$  dépend en général aussi bien du vecteur  $k$  que du vecteur  $q$  provient de ce que, contrairement au vrai potentiel  $V_c$ , le pseudopotentiel  $V_p$  n'a pas une expression locale  $V_p(r)$ , mais un opérateur de forme plus compliquée. Mais cette dépendance de  $k$  disparaît si l'on se contente d'un modèle phénoménologique local  $V_p(r)$  pour  $V_p$ . Lorsque le pseudopotentiel exact  $V_p$  est remplacé par une forme approchée locale  $V_p(r)$ . La transformée de Fourier de celle-ci est égale au produit  $V_q = \tilde{S}_q \tilde{W}_q$ , donc la transformée de Fourier réciproque est égale au produit de convolution:

$$V_p(r) = \tilde{W}(r) * \sum_R \delta(r-R) = \sum_R \tilde{W}(r-R) \quad (\text{II.102})$$

où  $\tilde{W}(r)$  est définie comme la transformée de Fourier réciproque du facteur de forme  $\tilde{W}_q$ . La relation (II.102) montre que la forme approchée locale  $V_p(r)$  d'un pseudopotentiel peut toujours être considérée comme une somme de pseudopotentiels atomiques  $\tilde{W}(r-R)$  centrés sur les différents sites atomiques  $R$ .

### II.4.9.3- Les modèles des pseudopotentiels:

#### II.4.9.3.1- Le modèle local:

Le modèle le plus simple consiste en un potentiel local dépendant de la variable  $r$ , et pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées:

Le premier modèle [41] consiste en un potentiel de coulomb à une distance large et un potentiel constant dans la région du coeur. Une forme de ce potentiel est:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ \frac{-Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.103})$$

où

$Z$  : est le nombre d'électrons de valence.

$r_c$  : le rayon du coeur.

Une autre forme de potentiel similaire et qui est beaucoup utilisée est the empty core potentiel ( le modèle du coeur vide).

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.104})$$

Heine et Aberenkov ont introduit plus de flexibilité pour cet ajustement par l'introduction d'un potentiel  $A$  considéré comme constant dans la région du coeur. Dans ce cas la forme du potentiel sera:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{II.105})$$

#### II.4.9.3.2- Le modèle non local:

Le pseudopotentiel est essentiellement non local et dépend de  $r$  et de l'énergie  $E$ . En tenant compte de l'effet de la non localité, la correction apportée au potentiel local [42] est donnée par:

$$V_{NL}(r) = \sum_1 A_1(E) f_1(r) P_1 \quad (\text{II.106})$$

où

$A_l(r, E)$  est la constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états du coeur.

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

$f_l(r)$  est la fonction qui représente l'effet de l'état du coeur, elle a plusieurs formes parmi elle celle d'Aschroft, Heine-Abarenkov et la forme de Gauss. Ces deux derniers sont les plus utilisées.

### a) Le modèle de Heine-Abarenkov:

La forme carré de la fonction de Heine-Abarenkov est très utilisée à cause de sa simplicité.

$$f_l(r) = \begin{cases} 1 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (\text{II.107})$$

Où

$r_c$  : Le rayon du coeur ionique.

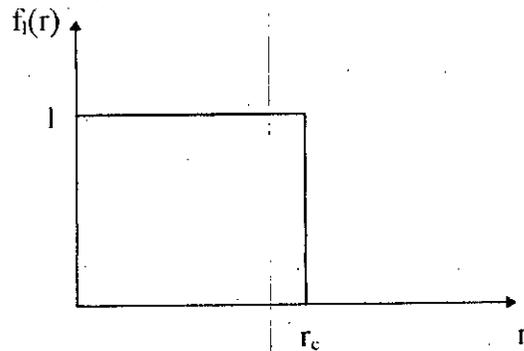


Figure II.2: Fonction de Heine-Abarenkov.

### b) Le modèle de Gauss:

La forme Gaussienne est représentée dans la figure II.3 et donnée par l'expression suivante:

$$f_l(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{r_c^2}\right) \quad (\text{II.108})$$

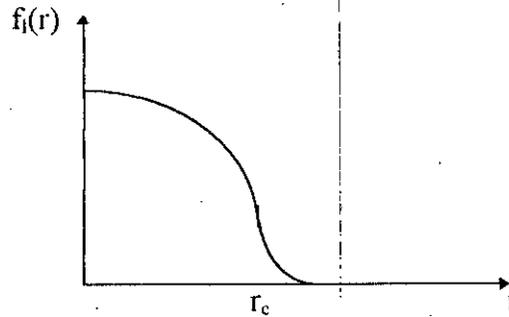


Figure II.3: Fonction de Gauss.

A cause de la nature non locale du pseudopotentiel, les facteurs de formes  $V(G)$  sont non seulement fonction de  $G$  mais aussi dépendent du vecteur d'onde  $k$  comme nous l'avons illustré dans le paragraphe précédent.

Pour les formes carrées et Gaussienne, les expressions analytiques de ces éléments de matrices ont été déjà faites. Les corrections non locaux sont négligeables pour les semiconducteurs, mais elle peuvent changer la topologie de la relation de dispersion de quelques structures de bandes et de la dimension des gaps.

#### II.4.10- La méthode empirique des pseudopotentiels (E.P.M):

C'est une autre variante de la méthode pseudopotentiel, elle n'est pas utilisée extensivement pour étudier les métaux mais appliquée avec succès à une douzaine de semiconducteurs de structure diamant et zincblende. La première application de succès est le germanium et le silicium.

Dans la méthode empirique des pseudopotentiels qui s'est révélée très fructueuse, la structure de bandes est calculée en utilisant seulement quelques termes  $V(G)$  que l'on obtient par des ajustements théoriques aux observations sur la réflexion et l'absorption des cristaux. Les valeurs de  $V(G)$  des éléments sont classifiées et représentées graphiquement dans l'article de Cohen et Heine [17].

L'E.P.M à deux approximations importantes qui sont:

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

#### II.4.10.1- L'approximation empirique locale:

L'hamiltonien d'un électron dans le cristal est donné par:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_p(r) \quad (\text{II.109})$$

Dans l'approximation locale, le potentiel  $V_p(r)$  est représenté par une superposition linéaire de potentiels atomiques.

$$V_p(r) = \sum_{R,\tau} V_a(r - R - \tau) \quad (\text{II.110})$$

où

$R$  : vecteur du réseau direct.

$\tau$  : vecteur de base.

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

$$V_p(r) = \sum_G V(G) S(G) e^{iGr} \quad (\text{II.111})$$

où

$$S(G) = \frac{1}{N_a} \sum_{\tau} e^{-iG\tau} \quad (\text{II.112})$$

est le facteur de structure.

$V(G)$  : facteur de forme.

$N_a$  : nombre d'atomes de base.

L'approximation locale se base sur l'interpolation des facteurs de formes à partir des expériences de la réflectivité, de la photonémission des rayons X (XPS) et de la photoémission des ultraviolets (UPS) et pour la raison que le potentiel soit faible pour les  $G$  grand. On peut se limiter à quelques facteurs de formes, par exemple, pour les structures diamant et zincblende,

on utilise que trois facteurs de formes  $V(G)$  :  $G^2 = 3, 8, 11$  en unité de  $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$ .

Sachant que les facteurs de formes antisymétriques sont nulles dans le cas des composées ayant la structure diamant.

Une fois le potentiel déterminé, le calcul des pseudofonctions d'onde et le spectre d'énergie est direct et peut être accompli par la méthode de N.F.E.M:

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V_p(r) \right] \Psi_{n,k}(r) = E_n(k) \Psi_{n,k}(r) \quad (\text{II.113})$$

$n$  : l'indice de bande.

$V_p(r)$  : est le pseudopotential  $\Psi_{n,k}(r)$  Les fonctions de Bloch et peuvent être développées en une série d'onde planes.

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

Pour les semiconducteurs de type diamant ou zincblende:

$$V(G) = V^s(G) \cos(G\tau) + iV^a(G) \sin(G\tau) \quad (\text{II.114})$$

où

$$V^s(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) + V_B(G)] \quad (\text{II.115})$$

$$V^a(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) - V_B(G)] \quad (\text{II.116})$$

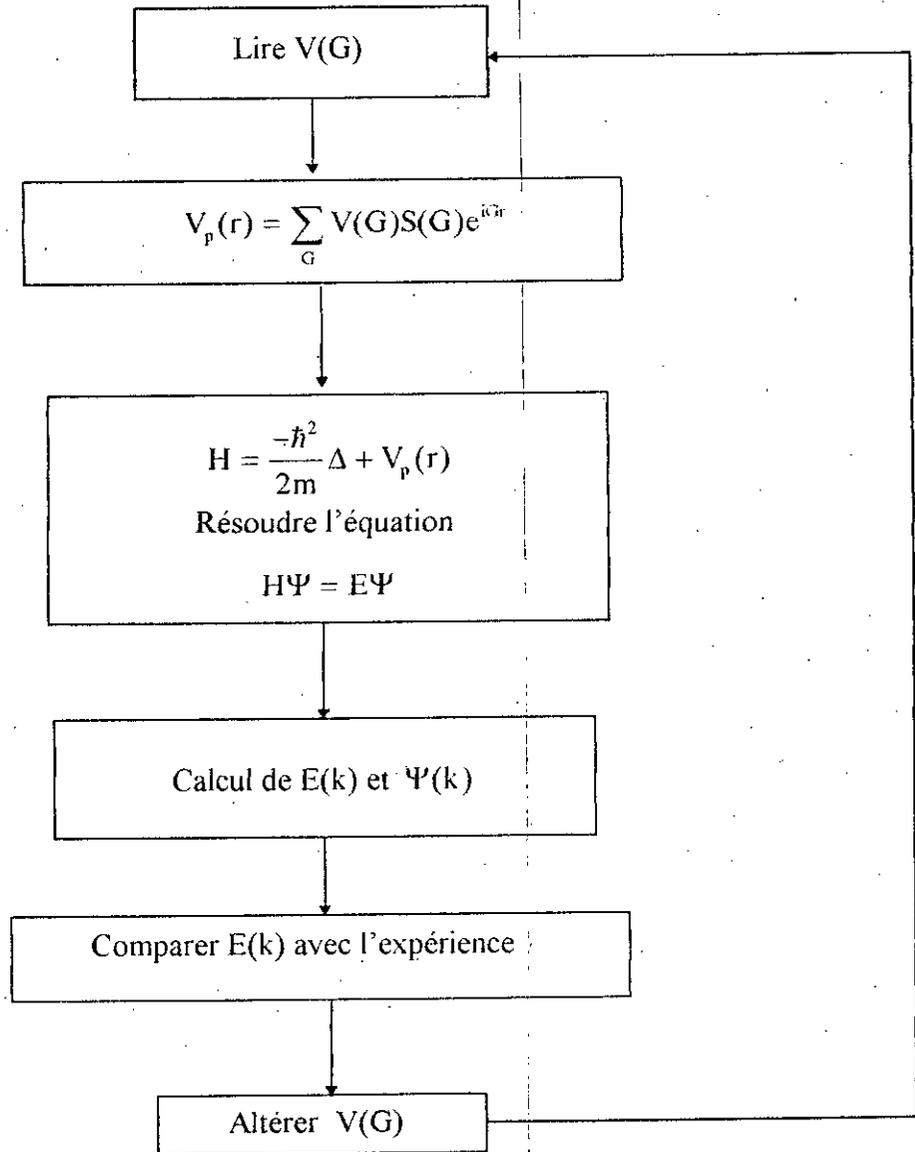
où  $\tau = \pm \frac{1}{8}(1,1,1) a$ .

$a$  est la constante du réseau.

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

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

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



*Diagramme bloc de la méthode E.P.M locale.*

En plus de L'E.P.M, qui constitué la méthode la plus utilisée dans le calcul des structures de bandes, d'autres variétés de la méthode pseudopotentiel ont été développées. Ce sont notamment la méthode Self-consistante et Ab initio.

# Chapitre III

## *La théorie des alliages*

## Chapitre III

### La théorie des alliages

#### III.1- Notions de base sur les solutions solides:

On désigne sous le terme de solutions solides les phases solides d'alliage dont on peut faire varier les concentrations relatives des constituants sans porter atteinte à leur homogénéité (au niveau macroscopique) [1]. Nous nous restreindrons ici aux alliages binaires (à deux composants):  $A_xB_{1-x}$  ou  $x$  représente la proportion d'atomes A (concentration) et  $1-x$  celle d'atomes B.

On distingue les solutions solides de substitution, d'insertion, les solutions solides lacunaires et les alliages amorphes [1,43].

Dans une solution solide de substitution, les atomes du solvant B sont remplacés dans les noeuds de son réseau par des atomes du soluté A.

Dans les solutions solides d'insertion, les atomes du soluté se répartissent dans les sites interstitiels du réseau du solvant, l'insertion d'atomes étrangers dans les sites interstitiels d'un réseau provoque une augmentation de l'énergie du réseau, et ceci limite la solubilité. Les solutions solides d'insertion n'apparaissent que lorsque les atomes du soluté sont beaucoup plus petit que les atomes du solvant.

Les solutions solides lacunaires, la dissolution du constituant A dans le composé ne peut s'effectuer qu'en créant des lacunes dans le sous-réseau B.

Les alliages amorphes : quand les atomes ne sont pas situés aux noeuds du réseau régulier (cas des verres) et qui ont tendance à cristalliser à partir d'une certaine température.

Les solutions solides se présentent sous deux systèmes différents [17,44].

- Les systèmes ordonnés : possèdent une structure qui est déterminée par l'occupation périodique des noeuds du réseau cristallin par les atomes de chacune des espèces. Les alliages ordonnés n'existent donc que dans des domaines de concentration très étroits afin d'assurer la stoechiométrie adéquate (figure III.1).

Les solutions solides désordonnées: existent dans des plages de concentration plus étendues et sont caractérisées par l'occupation aléatoire des sites du réseau sous-jacent par un atome de l'une ou l'autre espèce (figure III.2).

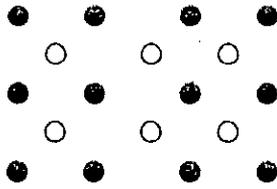


Figure III.1: Réseau ordonné.

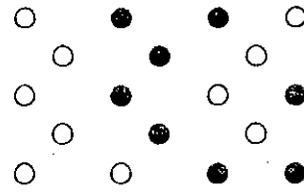


Figure III.2: Réseau désordonné.

L'apparition des solutions solides n'est pas un phénomène aléatoire, Hume-Rothery a discuté empiriquement les conditions de cette apparition, chaque condition est nécessaire mais n'est pas suffisante [17, 43, 45].

### III.1.1- Facteur de taille:

Si les rayons atomiques de A et de B diffèrent de plus de 15%, la solubilité de A dans B est réduite. A titre d'exemple, ce facteur est favorable pour les solutions de Si, Be, Al, Ga, Zn, dans le Cu dont les solubilités atomiques maximales vont de 11.6 à 38.3 %, défavorable pour Cd et Mg dont précisément les solubilités ne sont que 2.1 % et 7% respectivement.

### III.1.2- Facteur d'électronégativité:

Lorsque les deux éléments A et B ont des électronégativités très différentes, ils ont une forte tendance à former des composés stables de composition chimique définie avec une liaison forte. Si A est fortement électronégatif et B est fortement électropositif, il y a de fortes chances que l'on précipite un composé AB ou  $A_2B$  (phase intermédiaire stable). Comme un exemple : Le Sb dans le Mg, la solubilité de Sb dans le Mg est très faible malgré que le rapport de taille est favorable.

### III.1.3- Facteur de valence:

Ce facteur est très favorable si A et B ont la même valence, moins si celle de A est plus forte que celle de B, encore moins si celle de A est plus faible c'est pourquoi dans les alliages de deux constituants, celui de forte valence est toujours plus soluble dans celui de faible valence que l'inverse. Par exemple: la solubilité du silicium (valence 4) dans le cuivre (valence 1) est de l'ordre de 10 atome %, alors que celle de Cu dans le Si < 1 atome %.

Quelques-uns des principaux effets observés lorsqu'on réalise un alliage d'éléments de valence différentes proviennent de la variation de la concentration en électron  $n$  ( $n$  nombre moyen des électrons de conduction par atome ex: la valeur de  $n$  dans un alliage de 50 % de Cu et de 50 % Zn est 1.50). Hume-Rothery fut le premier à attirer l'attention sur l'influence déterminante de la concentration moyenne en  $e$  sur les changements de structures de certains alliages. A titre d'exemple, le système cuivre-zinc passe par la structure c.f.c jusqu'à la concentration en électron atteigne 1.38, une structure c.c apparaît pour une concentration minimale en électron de 1.48 environ, hexagonale au voisinage de  $n = 1.75$  [17].

Le système Ge-Si satisfait à toutes ces conditions et forme donc une suite continue de solutions solides.

La structure de bandes des solides est basée sur l'hypothèse de la périodicité du cristal par translation du réseau primitif. Est ce que les conséquences de la théorie de bandes, comme la surface de Fermi et les bandes interdites cessent d'être valable lorsque la symétrie de translation du réseau n'est pas parfaite (cas d'un alliage). Les fonctions d'onde d'un alliage désordonné ne sont plus en toute rigueur des fonctions de Bloch, puisque les potentiels des deux types d'atomes ne sont pas égaux et que le cristal n'est pas invariant par translation. Néanmoins l'expérience et la théorie s'accordent pour montrer que les conséquences de la destruction de cette périodicité sont faibles dans la plus part des cas : En particulier les notions de bandes interdites et permises subsistent [43].

Un modèle fréquemment utilisé pour décrire les solutions solides est celui dit bandes rigides. Dans un tel modèle, la bande est seulement globalement décalée en énergie et sa forme n'est pas modifiée. Il n'y a pas de preuve expérimentale que le désordre associé à l'alliage provoque une réduction de la largeur de la bande interdite [17].

Le degré d'ordre peut être étudié expérimentalement par diffraction des rayons x. La structure ordonnée présente des raies de diffraction supplémentaires. Ces raies sont appelées raies de sur structure non présent dans le réseau désordonné.

Stöhr et Klemm [46] ont montré que le Si et le Ge forment des solutions solides en toute proportion. Il est difficile de préparer des cristaux quand le taux Si/Ge est entre à peu

près 15 et 95%. Les solutions solides formées sont des solutions solides substitutionnelles. Les arrangements des atomes dans les sites du réseau est au hasard. Les travaux (les mesures) de Amick ont montré que le nombre d'atomes de Ge ou Si qui occupent les sites interstitiels dans les solutions solides est très petit de sorte qu'ils ne sont pas observables par les méthodes des rayons x [47].

Les solutions solides existent pour les systèmes dont les constituants ont une structure cristalline de même type, le cas du Si et Ge. Plusieurs paramètres des solutions solides tels que la constante du réseau, le coefficient de dilatation thermique, les propriétés dynamiques du réseau, la structure de bandes électronique, la masse effective, le potentiel de déformation, la susceptibilité magnétique, la constante piézoélectrique, les propriétés optiques ...etc varient avec la composition  $x$ . Quelques propriétés, comme la densité du cristal, coefficient de dilatation thermique, la constante diélectrique, les constantes élastiques suivent la loi de Vegard, par contre d'autres comme l'énergie électronique et la température de Debye montrent une dépendance quadratique avec la composition molaire  $x$  (cas de l'alliage  $Al_xGa_{1-x}As$ ) [48].

### III.2- la dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semiconducteurs:

Il a été trouvé que plusieurs paramètres physiques  $T(x)$  d'un alliage semiconducteur peut être représentés par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [48,49].

Les paramètres physiques du semiconducteur binaire  $A_xB_{1-x}$  peuvent être reliés linéairement aux concentrations stoechiométriques  $x$  des composés binaires de l'alliage [48].

$$T_{A_xB_{1-x}}(x) = x T_A + (1-x) T_B \equiv a + b x \quad (III.1)$$

Où

$$a \equiv T_B$$

$$b = T_A - T_B$$

T: le paramètre physique.

x: La composition molaire.

### III.2.1- Le paramètre du réseau:

Les premières études concernant la variation du paramètre du réseau en fonction de la fraction molaire x ont été faites par Stöhr et Klemm qui montrent d'après les analyses des rayons x que la constante du réseau  $a(x)$  suit la loi de Vegard [47]. Quelques années plus tard, Johnson et Christian ont fait des mesures où ils ont montré que le paramètre du réseau cristallin des solutions solides  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  varie presque linéairement en fonction de la composition x [2].

$$a(x) = \overline{a(x)} = x a_{\text{Ge}} + (1 - x) a_{\text{Si}} \quad (\text{III.2})$$

$a_{\text{Ge}}$ : La constante du réseau du cristal Ge.

$a_{\text{Si}}$ : La constante du réseau du cristal Si.

Les expériences faites par Dismukes et al [50] sur les solutions solides  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  révèlent que la constante du réseau  $a(x)$  ne suit pas la loi de Vegard mais une loi quadratique. Cette déviation expérimentale de la loi de Vegard a été aussi confirmée théoriquement par les simulations de Monte-Carlo sur les alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  [51,52].

Dans le tableau 1, le paramètre du réseau des alliages  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est listé pour des intervalles de composition de 5 at % Ge [50].

X (at % Ge)	a(x) (Å°)	Δ (Å°)
0	5.4310	.....
5	5.4410	-0.004
10	5.4522	-0.014
15	5.4624	-0.026
20	5.4722	-0.041
25	5.4825	-0.051
30	5.4928	-0.062
35	5.5038	-0.065
40	5.5149	-0.067
45	5.5261	-0.068
50	5.5373	-0.069
55	5.5492	-0.063
60	5.5609	-0.060
65	5.5727	-0.055
70	5.5842	-0.053
75	5.5960	-0.048
80	5.6085	-0.027
90	5.6325	-0.019
100	5.6575	.....

La déviation  $\Delta$  de cette loi linéaire (loi de Vegard) est donnée par:

$$\Delta = a_{SiGe} - [a_{Si}(1 - x) + a_{Ge}x] \quad (III.3)$$

Le paramètre du réseau du Si  $a_{Si} = 0.5431$  nm est confirmé par des mesures récentes de haute précision sur le cristal pur (pure single cristal) [53], par contre pour le Ge, il est rangé de 0.56573nm [54] à 0.56579 nm [55]. On note que les paramètres des réseaux des éléments Si et Ge se diffèrent par approximativement 4.2%.

### III.2.2 - L'approximation du cristal virtuel (VCA):

La VCA est la plus traditionnelle approche et reste la plus préférée à cause de sa simplicité.

Dans cette approximation l'identité des éléments A et B dans l'alliage est abandonnée, et remplacée par un élément virtuel moyen  $\langle Ab \rangle$  [49].

La VCA postule que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel atomique moyen [56].

Le semiconducteur est supposé macroscopiquement uniforme, cependant les fluctuations microscopiques de la composition  $A_x B_{1-x}$  sont inévitables et elles viennent du fait que la substitution d'un atome B est plus probable qu'un atome A.

l'hamiltonien H considéré dans la VCA est donné par [49]:

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_B(r) \right] + x [V_A(r) - V_B(r)] \quad (\text{III.4})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + [x V_A(r) + (1-x) V_B(r)] \quad (\text{III.5})$$

où

$V_A$  et  $V_B$  sont respectivement les potentiels périodiques des éléments A et B.

Cette approximation couplée avec la méthode du pseudopotentiel empirique (E.P.M), le modèle diélectrique de deux bandes (the dielectric two band model) (D2BM) [49] et la méthode des liaisons fortes empirique (tight-binding method) [57] a été appliqué pour l'étude des alliages semiconducteurs.

La méthode du pseudopotentiel empirique (E.P.M) avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) reste le moyen le plus simple et le plus acceptable d'obtenir la structure de bandes de l'alliage [58]. malheureusement, Quelques propriétés (paramètres) physiques dévient fortement de la loi linéaire et possède approximativement une dépendance quadratique de la fraction molaire x.

$$T_{A_x B_{1-x}} = x T_A + (1-x) T_B + C_{A-B} x(1-x) = a + b x + c x^2 \quad (\text{III.6})$$

où

$$a \equiv T_B$$

$$b \equiv T_A - T_B + C_{A-B}$$

$$C \equiv -C_{A-B}$$

C: est souvent nommé «le paramètre de courbure» 'Bowling' ou le paramètre «non linéaire». A titre d'exemple le gap d'énergie est donné par une formule similaire:

$$\varepsilon_g(x) = \overline{\varepsilon_g(x)} - bx(1-x) \quad (\text{III.7})$$

$$\overline{\varepsilon_g(x)} = x\varepsilon_A + (1-x)\varepsilon_B \quad (\text{III.8})$$

$\varepsilon_A$  : gap d'énergie de l'élément A.

$\varepsilon_B$  : gap d'énergie de l'élément B.

b : bowing.

Il faut noter que le bowing b est souvent positif pour les gaps d'énergie fondamentaux.

La VCA donne un paramètre de bowing du gap fondamental très différent de celui fourni par l'expérience ceci est dû fait d'avoir négliger l'effet du désordre.

### III.2.3- Le bowing optique:

Le paramètre de « courbure » ou « non linéaire » ou « bowing » est une contribution qui vient du désordre du réseau qui se génère dans l'alliage binaire  $A_x B_{1-x}$  par la distribution des atomes A et des atomes B dans les sites des deux sous réseau [48].

Van Vechten et Bergstresser [59] ont développé un modèle physique pour le calcul du bowing basé sur la théorie diélectrique de Phillips d'électronégativité (Phillip's dielectric theory of electronegativity) [60]. D'après eux, le bowing expérimental est donné par [48,49].

$$b_{\text{exp}} = b_i + b_e$$

$b_i$  : paramètre de bowing intrinsèque dû à l'approximation VCA.

$b_e$  : paramètre de bowing extrinsèque dû au désordre dans le réseau.

Le terme extrinsèque  $b_e$  est considéré comme étant proportionnel au carré de la différence des électronégativités des atomes formant l'alliage  $A_x B_{1-x}$  [48].

$$b_c = \frac{C_{AB}^2}{A'} \quad (\text{III.9})$$

$A'$  : facteur de proportionnalité .

$C_{AB}$  : La différence entre les électronégativités des atomes A et B.

$b_i$  : est calculé par la méthode VCA, et généralement il ne compte que faiblement dans  $b_{exp}$ , par contre la grande contribution revient au paramètre  $b_c$  qui est:

$$b_c = b_{exp} - b_i = b_{exp} - b_{VCA}$$

d'où la nécessité d'introduire le potentiel de désordre effectif.

### III.2.4- Le potentiel de désordre effectif:

On considère l'alliage semiconducteur  $A_x B_{1-x}$  composé des atomes A avec une fraction molaire  $x$  et des atomes B avec une fraction  $(1-x)$ .

pour une distribution particulière des atomes A et B le potentiel de désordre ( $V_{dés}$ ) s'écrit (Baldereschi et Maschke) [61].

$$V_{dés}(r) = (1-x) \sum_{j_A} \Delta(r - R_j) - x \sum_{j_B} \Delta(r - R_j) \quad (\text{III.10})$$

où

$$\Delta(r) = V_A(r) - V_B(r) \quad (\text{III.11})$$

$J_A, J_B$ , indiquent que la sommation est sur les sites des atomes, respectivement A et B.

La VCA considère les approximations suivantes:

$$\sum_{j_A} \Delta(r - R_j) = x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III.12})$$

$$\sum_{j_B} \Delta(r - R_j) = (1-x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III.13})$$

Ainsi  $V_{dés}$  devient nul, dans ce cas on a négligé l'effet du désordre. Ce qui donne une mauvaise concordance entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées par la VCA. Pour cela

on introduit l'effet du désordre par l'intermédiaire du potentiel  $v_{dés}$ . En considérant les approximations suivantes [62].

$$\sum_{j_a} \Delta(r - R_j) = \alpha x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III.14})$$

$$\sum_{j_b} \Delta(r - R_j) = \beta(1-x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III.15})$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des fonctions du désordre et dépendent des concentrations  $x$  et de l'énergie potentielle. Dans ce cas, le potentiel du désordre devient:

$$V_{dés} = (\alpha - \beta)x(1-x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III.16})$$

D'une façon simple, la dépendance en concentration de  $\alpha - \beta$  est négligée et de considérer ce terme  $(\alpha - \beta)$  comme un paramètre ajustable. Ce type d'approximation couplée avec la méthode des liaisons fortes empirique a été utilisé par Porod et Ferry [63]. Bien que leur méthode donne les bowings des semiconducteurs ternaires et quaternaires avec une grande réussite, elle n'est pas supportée par aucune justification physique concernant la négligence de la dépendance en concentration de  $(\alpha - \beta)$ .

Dans notre cas, on tient compte de ce fait. on suppose que tous les sites du réseau sont occupés par des atomes virtuel  $\langle AB \rangle$  ayant l'énergie  $V_{VCA}$  excepté les  $N$  sites plus proches voisins qui sont occupés par une combinaison quelconque des atomes A et B. Ainsi par un calcul de probabilité [64], on trouve:

$$\alpha - \beta = -\frac{1}{N[x(1-x)]^{1/2}} \left( N^2 \frac{(1-x)}{x} + \sum_{n=0}^N C_n^N x^{N-n-1} (1-x)^{n-1} [n^2 - 2nN(1-x)] \right)^{1/2} \quad (\text{III.17})$$

où  $C_n^N$  : représente la combinaison d'occupation des  $N$  sites par les atomes A et B.

Ainsi après développement des calculs on trouve:

$$\alpha - \beta = -[x(1-x)N]^{-1/2} \quad (\text{III.18})$$

et par conséquent, le potentiel de désordre effectif:

$$V_{\text{dés}}(r) = -\left[\frac{x(1-x)}{N}\right]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III.19})$$

Si on inclut tous les sites du cristal qui peuvent être occupés par n'importe quelle combinaison d'atomes, on trouve le potentiel du désordre effectif aura l'expression suivante:

$$V_{\text{dés}}(r) = -P [x(1-x)]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III.20})$$

où

$$P = \frac{\left(\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)^2\right)^{1/2}}{\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)} \quad (\text{III.21})$$

P est un facteur d'ajustement produisant le meilleur bowing.

i : indiquent le i<sup>ème</sup> plus proche voisin.

n : peut être étendu pour inclure tous les sites du cristal.

d<sub>i</sub> : La distance entre i<sup>ème</sup> plus proche voisins.

### III.2.5- L'approximation du cristal virtuel améliorée (VCAA):

En 1975, Baldereschi et Masckhe [61] ont traité l'effet de désordre compositionnel comme une perturbation et ils ont fait le calcul jusqu'au deuxième ordre. Cette approche perturbative n'était pas complètement satisfaisante dans l'explication du bowing [63], ainsi, elle demande des efforts computationnels substantiels, cela laisse cette méthode difficile à appliquer.

Dans l'approximation du cristal virtuel améliorée (VCCA), nous additionnons le potentiel du désordre au potentiel périodique du cristal, donc le pseudopotential devient:

$$V(r) = V_{VCA}(r) - P [x(1-x)]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{III.22})$$

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

$V_{\text{dés}}$  : Le potentiel non-périodique dû au désordre compositionnel.

Sous une forme plus étendue:

$$V(r) = xV_A(r) + (1-x)V_B(r) - P [x(1-x)]^{1/2} [V_A(r) - V_B(r)] \quad (\text{III.23})$$

En termes de séries de Fourier  $V$  devient:

$$V(r) = \sum_G V(G) \exp(iGr) \quad (\text{III.24})$$

avec  $V(G)$  est le facteur de forme donné par:

$$V(G) = xV_A(G) + (1-x)V_B(G) - P[x(1-x)]^{1/2} (V_A(G) - V_B(G)) \quad (\text{III.25})$$

$V_A(G)$ ,  $V_B(G)$  sont respectivement les facteurs de formes des éléments A et B.

Ce sont ces facteurs de formes qui ont été utilisés pour le calcul du gap fondamental de l'alliage semiconducteur  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , en variant la valeur de  $P$  jusqu'à avoir un bon accord avec les valeurs expérimentales.

*<< On peut cependant émettre l'hypothèse d'une équipartition  
de la matière usuelle et de l'antimatière dans l'univers, puisque  
les lois de la physique respectent cette symétrie >>*

Annie. Baglin

# Chapitre IV

*Le positron dans*

*les solides*

# Chapitre IV

## Le positron dans les solides

### IV.1- Introduction:

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

### IV.2- Aperçu historique:

En 1928, et dans le cadre de la théorie de l'électron relativiste [26,65], Dirac obtenait quatre solutions de l'équation de propagation d'un électron. Deux de ces solutions de l'équation sont à énergie positive:  $E = c(p^2 + m_0^2 c^2)^{1/2}$ . Elles sont associées aux deux états de spin possible de l'électron  $\frac{\hbar}{2}$ ,  $-\frac{\hbar}{2}$ . Les deux autres sont parfaitement symétriques n'en diffèrent que par une énergie négative figure IV.1. Dans des spéculations initiales (1930) [26,66], Dirac pensait que ces états devaient être associées au proton, particule de spin  $\frac{1}{2}$  comme l'électron mais de charge opposée. C'est une interprétation peu satisfaisante dans la mesure où la symétrie des solutions réclamait également pour l'antiparticule une masse égale à la particule conjuguée. Néanmoins, en 1928, Le proton et l'électron étaient les seules particules observées et ceci explique en partie ce premier choix. Une année plus tard (1931) à la suite d'une critique d'oppenheimer, il les décrit comme des anti-électrons de même masse que l'électron, mais de charge opposée [66].

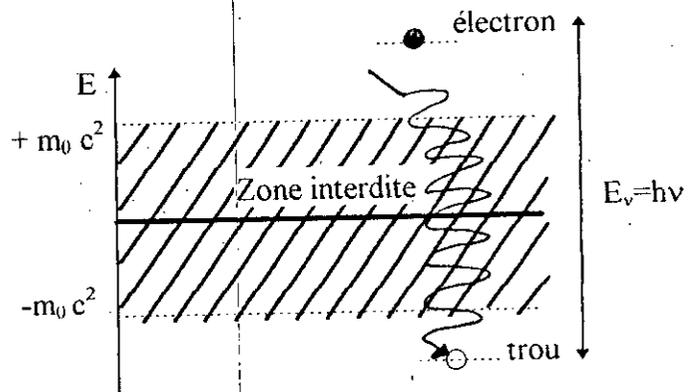


Figure IV.1 : Un photon d'énergie  $h\nu > 2m_0 c^2$  interagit avec un électron de la mer des états à énergie négative et le conduit dans le domaine des énergies positives. On observe un électron et « un trou » interprété comme anti-électron.

A l'époque les études sur le rayonnement cosmique sont devenues plus précises grâce à l'emploi des chambres de Wilson placées dans un champ magnétique intense (figure IV.2) [26].

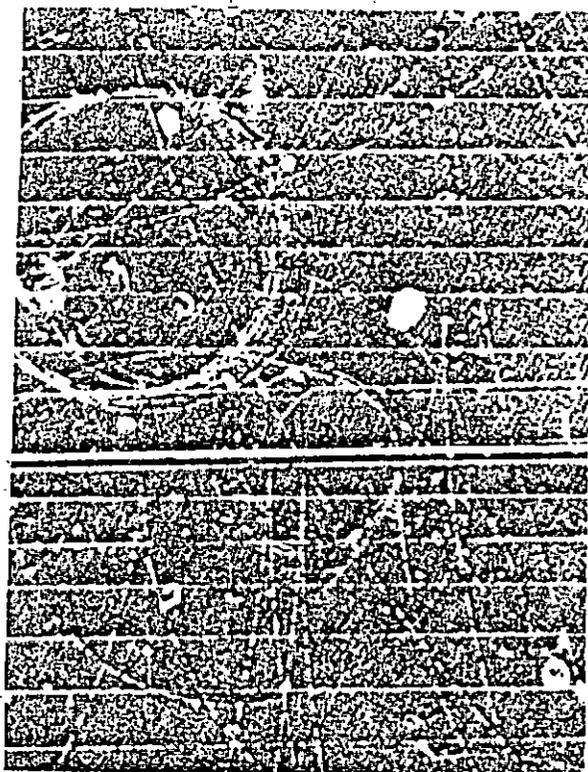


Fig IV.2; Cloud-chamber photograph showing the creation of electron-positron pairs. Photons of approximately 200 MeV, producing no tracks, appear from the top. Some photons are annihilated, and electron-positron pairs are created in the thin, horizontal lead foil; above the foil and to the right is a pair produced by the collision of a photon and a gas molecule. The external magnetic field, of flux density  $1 \text{ Wb/m}^2$ , bends the paths of the electrons and positrons into opposite curvatures. (From Cloud Chamber Photographs of the Cosmic Radiation, G. D. Rochester and J. G. Wilson, Pergamon Press, Ltd., 1952. Courtesy of Pergamon Press, Ltd.)

Le positron n'a été mis en évidence qu'en 1932 par Anderson au California Institute of Technology [67]. Anderson étudiait les rayonnements émis par le dépôt actif du Thb, il observa dans une chambre de Wilson des traces (trajectoires anormales) (voir figure IV.2). Elles semblaient provenir de particules de charge positive et de masse beaucoup plus faible que celle du proton. Il s'agissait effectivement d'une particule positive. Sa masse semblait voisine de celle de l'électron - c'était la nouvelle qui confirme la théorie relativiste de Dirac - c'était 'le positron'. Ces positrons provenaient de la matérialisation (création de paires  $e^- - e^+$ ), au voisinage des noyaux des atomes de la chambre de Wilson, de rayonnement  $\gamma$  d'énergie élevée émis par la source radioactive. Le positron, comme l'électron est une particule stable dans le vide, son comportement dans la matière est en tout point identique à celui de son antiparticule, mais sa durée d'existence dans notre univers est extrêmement brèves.

### IV.3- Les sources des positrons:

Le positron peut être émis par différentes sources radioactives dont on cite:

- Le carbone 11 ( $^{11}\text{C}$ ) : émet des positrons avec une énergie max = 0.96 MeV et une durée de vie de 20 min [68].

- Le sodium 22 ( $^{22}\text{Na}$ ) : le positron dans ce cas, est émis avec une énergie de 0.54 MeV et de 2.6 années [68]. La réaction est donnée par l'équation suivante:



- Le cobalt 58 ( $^{58}\text{Co}$ ) : émet des positrons avec une énergie max de 0.47 MeV et de période 71 jours [68].

- le cuivre 64 ( $^{64}\text{Cu}$ ) : Cette source produit des positrons d'énergie d'environ de 0.65 MeV et de durée de vie de 12.8h [68].

- la source de Gallium 68 ( $^{68}\text{Ga}$ ) : Les positrons produits par cette source ont une énergie de 1.88 MeV et d'une durée de vie de 0.13 années [69].

Les sources les plus utilisées sont ( $^{22}\text{Na}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{58}\text{Co}$ ). Le sodium  $^{22}\text{Na}$  a une grande période (environ 3 ans) et un grand taux de positron émis simultanément (90 %) durant la désintégration mais une faible intensité (20 $\mu\text{Ci}$ ). Le cuivre  $^{64}\text{Cu}$  est une source plus intense que le  $^{22}\text{Na}$  (1mCi) mais d'une période très faible (13h).

Les sources du positron utilisées pour étudier les solides doivent avoir une faible activité, de telle sorte qu'en tenant compte de la durée de vie du positron dans le solide (la durée de vie du positron dans le métal est de l'ordre de  $10^{-10}$  s, on peut considérer l'existence d'un seul positron à la fois dans l'échantillon [28]).

### IV.4- Le comportement du positron dans le matériau:

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

Le comportement du positron dans la matière condensée a été le sujet des études expérimentales et théoriques intenses pendant les dernières décades. L'utilisation du positron

comme une sonde dans la détermination de la structure électronique du solide a été bien examinée et documentée [70].

Depuis 1988, la spectroscopie de l'annihilation du positron (PAS) dans le solide a été divisé en deux catégories.

\* Les études du massif : utilisent essentiellement les positrons rapides de la source radioactive  $\beta^+$ .

\*\* Les études des surfaces et au voisinage de la surface: utilisent les plus récents développement des faisceaux monochromatiques des positrons, d'énergie variable « more recently developed monochromatic, variable energy positrons beams ».

#### IV.4.1- Dans le volume:

Quand les positrons rapides heurtent la matière différents processus physiques se produisent.

Les collisions de positrons rapides avec les électrons du solide se manifestent sous forme d'excitation ou d'ionisation suivant l'énergie transférée aux électrons au cours de la collision. Les excitations électroniques peuvent être sous forme de production de paire électron-trou ou d'excitation de plasmon collective des électrons de valence [69,70].

Avant que l'annihilation ait lieu, le positron peut s'associer avec un électron du milieu traversé pour former un système transitoire : Le positronium particule qui avait été prédite par la théorie de l'électrodynamique quantique [68,71] et observée pour la première fois aux années cinquantes [69,72]. Cet état est semblable à celui de l'atome d'hydrogène. Le positron joue le rôle du noyau autour duquel vient graviter l'électron négatif [67]. L'état fondamental de ce système est un état S (où  $l = 0$ ) et possède une énergie de liaison de 6.7 eV [68].

Deux états du positronium sont possibles [72]:

Le parapositronium (état singulet  $^1S_0$ ): Les spins du positron et électron sont antiparallèles.

L'orthopositronium (état triplet  $^3S_1$ ): Les spins du positron et électron sont parallèles. Il est une sonde particulièrement intéressante pour l'étude des surfaces [28]. Citons également

l'intérêt de positronium en chimie où il donne des informations sur tous les problèmes liés à l'hydrogène[28].

Dans les collisions inélastiques avec les noyaux, un positron peut perdre son énergie par émission de radiation, par création de phonons ou par des déplacements atomiques[69,70].

Quand une particule chargée-positron dans notre cas- passe auprès d'un noyau, sa vitesse change rapidement le long de sa trajectoire courbée à cause de la répulsion électrostatique entre le noyau et le positron. Ce dernier émit par suite, un rayonnement électromagnétique appelé « le bremsstrahlung » ou « rayonnement de freinage ». Le rayonnement de freinage est inversement proportionnel au carré de la masse de la particule incidente. Ce phénomène important dans le cas des positrons, est absolument négligeable dans celui des particules lourdes. Les photons produits peuvent avoir toutes les énergies possibles entre zéro et une valeur maximale  $h\nu_{\text{Max}}$  égale à l'énergie cinétique initiale du positron.

La production des phonons correspond aux excitations des modes de vibrations du réseau et les déplacements atomiques correspondent aux déplacements ou aux recules que subit l'atome par suite, à une absorption d'une quantité d'énergie permettant ce phénomène.

On note que si l'énergie des positrons est supérieure à 10 MeV le mécanisme dominant de la perte d'énergie est les radiations de « Bremsstrahlung » et il persiste jusqu'à 1 MeV, et il disparaît au dessous de 0.5 MeV. Au dessous de cette énergie (1 MeV), Les mécanismes dominants sont l'ionisation et l'excitation électronique qui persistent jusqu'à 20 eV. Et pour atteindre la thermalisation (équilibre thermique) complète, la création des phonons devient le processus le plus dominant. Le temps de thermalisation total est  $\tau_{\text{th}} \approx 10^{-11}$  s néanmoins petit comparé avec la durée de vie du positron dans la matière  $\tau_{\text{p}} \geq 10^{-10}$  s.

#### IV.4.2- A la surface:

Pendant la dernière décade, le progrès des faisceaux monochromatiques intenses des positrons à basse énergie et lents a permis une variété d'expériences liés aux phénomènes physiques surfaciques grâce aux travaux de Canter « Brandeis university », Lynn « The brook haven National laboratory (BNL) » et Mills « Bell Laboratories » [70].

Les conséquences de l'interaction d'un faisceau incident de positrons avec des énergies d'ordre (KeV) avec la surface du solide sont schématisées sur la figure IV.3 [68]:

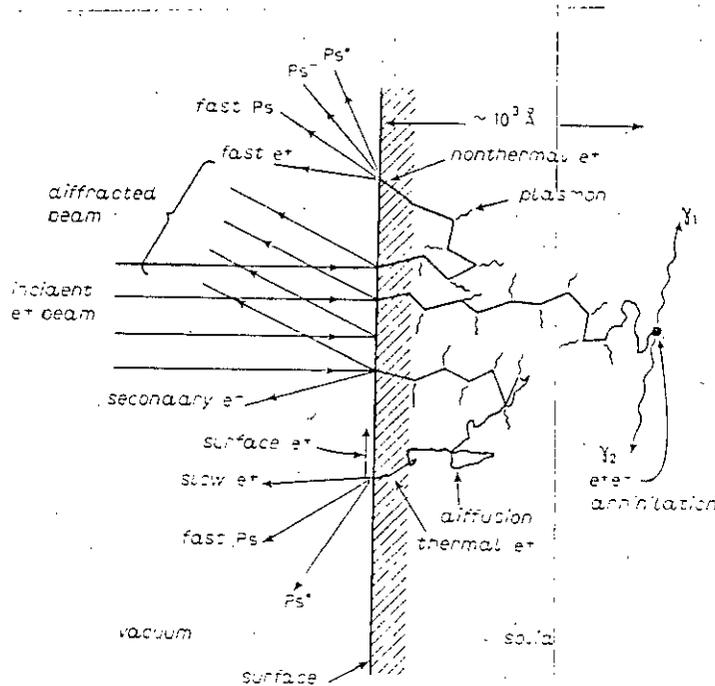


Figure IV.3: Les interactions du positron à la surface.

- Le faisceau subit une réflexion élastique par les premières couches atomiques et se forme par conséquent des faisceaux cohérents diffractés dans le cas d'un cristal singulier.

- La majorité du faisceau incident pénètre dans le solide où les positrons perdent leurs énergie dans différents processus inélastiques.

Ces processus inélastiques ralentissent les positrons jusqu'à des énergies proches de celle du réseau, ainsi, le positron est dans un état de thermalisation. Les positrons thermalisés diffusent dans le solide où ils peuvent être annihilés ou capturés par des types vacants qui prolongeront leurs durées de vie et s'annihilent à la fin.

Les positrons peuvent être retrodiffusés (backscattered) [73] pendant les chocs et sortir par la surface d'entrée. Ceux qui diffusent proche de la surface peuvent être réemis, même au derniers stades de la thermalisation contrairement a ceux qui ont gagné en profondeur.

Pour la fraction retrodiffusée, multitude d'émission est possible:

- Les positrons peuvent être éjectés spontanément dans le vide (slow positrons). Ce mécanisme est utilisé pour avoir des faisceaux de positrons lents.

- Formation et émission spontanée de positronium (fast P.S.) dans son état fondamental (1S) ou dans un état excité (Ps\*).

- Formation et émission du positronium négatif (positronium négative ion).

- Capture du positron dans un état de surface (surface state).

Aujourd'hui les positrons lents sont bien exploités et avec succès pour l'étude des états de surface positronique auprès des défauts de la surface ou à l'interface [70, 74, 75]

#### IV.4.3- Le piégeage du positron:

Après émission, le positron est implanté dans l'échantillon à des profondeurs de quelques dixièmes de millimètres. Son énergie se dégrade rapidement, et dans un temps petit, il est en équilibre thermique avec le réseau.

Si le solide contient des défauts lacunaires -un ou plusieurs atomes manquent- la zone correspondante attire fortement le positron et il en résulte piégeage irréversible car l'énergie de liaison positron-cavité est élevée comme il est montré sur le tableau [28, 76].

Nombre de lacunes	Fe		Ni	
	$\tau_1$ (ps)	$E_b$ (eV)	$\tau_1$ (ps)	$E_b$ (eV)
1	190	3.20	184	2.64
2	197	4.01	203	3.80
3	262	6.57	271	5.94
4	304	7.73	296	6.75

où

$\tau_T$  : durée de vie du positron.

$E_b$  : énergie de liaison.

Le positron est donc 'localisé' jusqu'à la fin de son existence.

La mesure du temps de vie des positrons va permettre de mesurer la densité électronique au point où le positron a été annihilé. Si la densité est élevée, ce temps sera court. Mais si le positron est piégé dans une lacune, ou une cavité, cette densité électronique est considérablement réduite.

Le temps de vie augmente dans des proportions d'autant plus importante que la cavité est plus vaste.

#### V.4.4- L'annihilation du positron:

L'information concernant les électrons dans le solide en utilisant le positron comme outil est acquise par l'étude et l'analyse de différentes propriétés de l'annihilation du quanta, où par la détection directe des positrons diffusés, le cas du faisceau des positrons lents.

Dans le vide, le positron est indéfiniment stable. Mais dans la nature il n'existe pas de façon durable. Son interaction avec un milieu contenant des électrons conduit fatalement à la réaction d'annihilation qui se produit en général au repos lorsque le positron s'est complètement ralenti à la suite des collisions qu'il subit dans la matière. Selon la structure électronique du milieu (métal, semiconducteur, isolant...) où le positron se trouve, l'annihilation peut être soit dans un état libre ou dans un état lié (positronium). Comme il a été déjà mentionné dans le paragraphe précédent (IV.4.1), on distingue deux états d'annihilation.

Le parapositronium qui a une durée de vie de l'ordre de grandeur de  $10^{-10}$ s, il s'annihile en émettant deux photons de 511 eV. L'orthopositronium qui a une probabilité d'annihilation 1000 fois plus faible. C'est à dire une vie moyenne 1000 fois plus longue ( $\approx 10^{-7}$ s), il ne peut s'annihiler qu'en émettant trois photons. Le calcul montre que la possibilité d'émission de trois photons est de 370 fois plus faible que celle de deux photons [72]. Ce système peut, par collision atomique se convertir en parapositronium dans certaines conditions. Et avoir ainsi une vie moyenne observable sensiblement plus courte. La réaction du parapositronium se traduit par émission de photons qui emportent l'énergie de la paire positron-électron.

**Electron + positron → énergie**

Dans plus de 99% des cas, l'énergie est émise sous forme de deux photons. Lorsque l'annihilation a lieu au repos, ce qui est le cas général. Les deux rayons  $\gamma$  ont des énergies égales à 511 KeV - l'équivalent en énergie  $m_0 c^2$  de la masse d'un électron au repos est de 511 KeV - et sont émis dans des directions opposées (figure IV.4) pour satisfaire à la loi de conservation de la quantité de mouvement et l'énergie suivant l'équation [77].

$$m_0^+ c^2 + m_0^- c^2 = h\nu_1 + h\nu_2$$

$m_0^+, m_0^-$  : masse du positron et de l'électron respectivement.  $m_0^+ = m_0^- = m_0$

$\nu_1, \nu_2$  : Les fréquences des photons émis (1) et (2) respectivement.

$$\nu_1 = \nu_2 = \nu_{\min}$$

on note que l'énergie minimale nécessaire pour créer un photon est de  $m_0 c^2 = h \nu_{\min}$

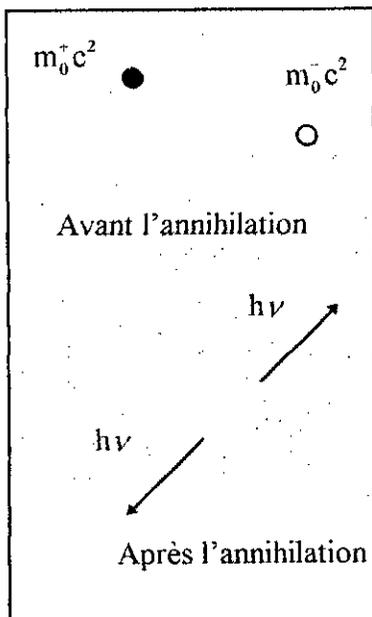


Figure IV.4: L'annihilation du paire ( $e^-e^+$ ) et création de deux photons.

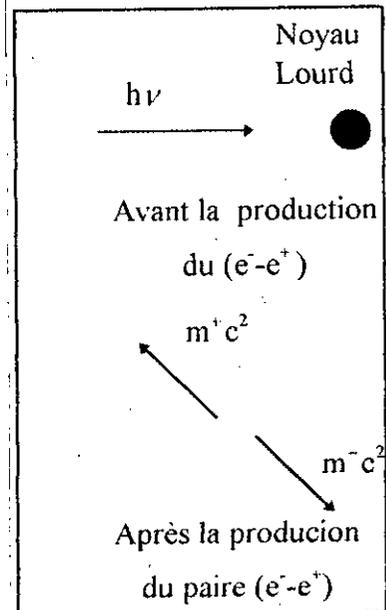


Figure IV.5: La production du ( $e^-e^+$ ).

Le processus inverse, la réaction de paire ( $e^-e^+$ ) comme le montre la figure IV.5, se produit lorsqu'un rayonnement électromagnétique (photons  $\gamma$ ) d'énergie supérieure à 1.022 MeV (deux fois l'équivalent en énergie de la masse d'un électron) passe au voisinage d'un noyau. La paire ( $e^-e^+$ ) créée se partage alors l'excès d'énergie du photon par rapport à 1.022 MeV suivant l'équation :

$$h\nu = m^+c^2 + m^-c^2 = (m_0c^2 + E_k^+) + (m_0c^2 + E_k^-) = 2m_0c^2 + (E_k^+ + E_k^-)$$

$\nu$  : fréquence du photon incident.

$E_k^+$ ,  $E_k^-$  : Les énergies cinétiques du positron et de l'électron créés.

Le positron observé en 1932 par Anderson provenait d'une création de ce type.

## IV.5- Techniques expérimentales et applications de l'annihilation du positron dans les solides:

### IV.5.1- Spectroscopie d'annihilation du positron:

La technique « spectroscopie d'annihilation du positron (PAS) » ' Positron annihilation spectroscopy' est un outil précieux utilisé dans l'investigation de plusieurs propriétés du solide. L'étude des surfaces de Fermi pour plusieurs métaux Al, Cu ... etc a été faite par cette méthode. Aussi l'étude de l'annihilation du positron en fonction de la température est utilisée pour l'investigation de l'équilibre des vacances et de tester la validité des modèles théoriques de la structure électronique autour des sites des vacances. Elle est utilisée d'une façon extensive en métallurgie particulièrement avec la technique de la durée de vie et le profil de Doppler appliquées à l'étude des défauts, tel que l'énergie de formation des vacances, dislocations et la radiation de l'endommagement (dégâts). Les composants intermétalliques sont aussi un sujet d'étude par cette technique. Les études des surfaces de Fermi des matériaux magnétiques montrent l'existence d'une différence dans la topologie de la surface de Fermi dans les deux phases paramagnétique et antiferromagnétique. Mais l'étude de la structure électronique des alliages reste l'application la plus importante du PAS. Plusieurs expériences PAS dans ce champ ont été faites. A titre d'exemple, les expériences performées dans les différentes phases

de l'alliage de cuivre (Cu) qui ont pour but l'investigation de la variation de la surface de Fermi avec l'augmentation de la concentration de l'alliage. Dans la phase  $\alpha$ , le changement suit le comportement de la bande rigide (Cu-Zn). Dans le cas où l'alliage contient les métaux de transition (Cu-Ni par exemple) un grand écart du comportement de la bande rigide a été trouvé comme le prédit la théorie de l'approximation du cristal cohérent (C.P.A). Les études du système Nb-Mo montrent aussi la réussite de la technique d'obtenir des détails concernant la surface de Fermi dans les systèmes les plus complexes et les informations obtenues sont en bon accord avec celles données par la méthode Kohn-Koring-Rostoker (K.K.R) couplée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA).

### IV.5.2- Techniques expérimentales:

Pour étudier les propriétés des différents matériaux, en utilisant le positron comme une sonde, il existe plusieurs techniques expérimentales citons:

Les expériences de corrélation angulaires « 2  $\gamma$  angular correlations experiments », la mesure du spectre énergétique de l'un des  $\gamma$  - s de la désintégration 2  $\gamma$  « The measurement of energy spectrum of one of the  $\gamma$  - s from 2  $\gamma$  decay », les expériences de la durée de vie du positron (positron life time experiments) et la diffraction des positrons lents « LEPD ».

#### IV.5.2.1- La corrélation angulaire de l'annihilation des positrons (ACAR):

Nous avons vu que l'annihilation de la paire électron-positron entraîne l'émission de deux photons de 0.511 MeV dans deux directions opposées, si les deux particules ont une énergie cinétique négligeable.

Les lois de la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement sont:

$$\frac{p^2}{2m_0} + 2m_0c^2 = hv_1 + hv_2 \quad (IV.1)$$

$$p = \hbar k_1 + \hbar k_2 \quad (IV.2)$$

$P$ : désigne la quantité de mouvement de la paire ( $e^+$ ,  $e^-$ ) et  $(\hbar k_i, hv_i)$  est le quadrivecteur « impulsion-énergie » du photon  $i$ .

La relation (IV.2) montre que si la quantité de mouvement  $p$  est nulle, les deux photons sont émis à  $180^\circ$  l'un de l'autre et ils emportent l'énergie d'un électron au repos qui est exactement  $m_0 c^2 = 511 \text{ KeV}$ . Comme le montre la figure IV.6:

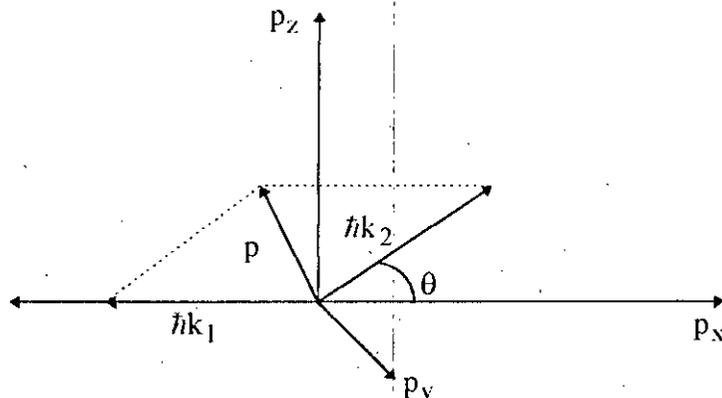


Figure IV.6: quantité de mouvement de la paire positron-électron.

Par contre, si la paire ( $e^+$ ,  $e^-$ ) a une quantité de mouvement non nulle, les énergies des gammas n'auront pas la valeur 511 KeV.

L'angle  $\theta$  pour  $p \ll m_0 c$  et  $\theta$  petit, s'écrit:

$$\theta = \frac{p_z}{m_0 c} \quad (\text{IV.3})$$

L'ACAR est une technique expérimentale qui a pour but la mesure de l'angle entre les deux photons émis lors de l'annihilation. L'angle  $\theta$  est de l'ordre de milliradians [78]. En terme de probabilité, la détection d'une particule émise dépend, en général, de l'angle entre l'axe sur lequel est aligné l'appareil de détection et l'axe d'émission. Ces notations d'émission de rayonnement et de détection sont aussi utilisées dans la technique d'annihilation des positrons. L'émetteur de rayonnement dans notre cas est le positronium qui, par sa désintégration, donne naissance à deux photons, qui sont émis à un certain angle.

Afin de tirer le profit du produit de l'annihilation, on doit détecter ces deux photons qui seront ensuite envoyés vers un circuit de coïncidence. L'étude du taux de coïncidence en

fonction de l'angle entre les directions de deux photons émis, nous permet de déterminer la fonction de corrélation angulaire de rayonnement, où tout simplement la corrélation angulaire [78]. La technique ACAR nous informe sur la distribution de la quantité de mouvement des photons émis d'où on peut conclure la distribution de la quantité de mouvement des électrons de l'échantillon étudié.

#### IV.5.2.2- La mesure de la durée de vie:

La durée de vie du positron dépend sensiblement de la densité électronique dans le site du positron. Dans les solides, la durée de vie du positron est de l'ordre de  $10^{-10} - 10^{-9}$  s.

Dans le cas d'une installation utilisant le  $^{22}\text{Na}$  [28], la durée de vie est accessible facilement puisqu'il suffit de mesurer le temps écoulé entre les détections d'un photon de 1.28 MeV puis d'un photon de 0.511 MeV. Des installations classiques de spectrométrie 'start-stop' sont aussi disponibles. En résumé, la durée de vie donne accès à la densité locale au point où le positron s'est annihilé. Cette propriété est utilisée pour étudier le processus de création et d'agglomération lacunaire. Dans des conditions bien définies, la technique de la durée de vie donne à la fois des informations sur la taille et la concentration des défauts.

#### IV.5.2.3- La mesure du spectre énergétique de l'un des deux $\gamma$ émis:

Cette technique se base sur l'élargissement de la raie 0.511 MeV par effet Doppler. Expérimentalement, on sait mesurer la quantité de cet élargissement  $2\text{ dE}$ . Il suffit de mesurer l'énergie d'un des deux photons avec un cristal hyperpur de Ge ou d'autres dispositifs électroniques. On réalise dès maintenant l'intérêt d'une mesure de l'effet Doppler: Si la raie observée est fine, les positrons correspondants ont été annihilés par des électrons de conduction. Un élargissement de la raie signifie que les positrons ont été annihilés en partie par des électrons liés aux noyaux. A titre d'exemple, dans le cuivre bien recuit, 50 % des annihilations se produisent par des électrons liés [28]. Si le positron est piégé dans une lacune ou cavité. Nous avons dit que sa durée de vie augmente car la densité électronique locale

décroît, Plus la raie 0.511 MeV s'affine ces annihilations se produisent essentiellement par des électrons de conduction, étant donné que les électrons liés ont peu de chance de pénétrer dans les lacunes. Elle permet de préciser l'environnement du positron au moment de son annihilation. La facilité de mise en œuvre, la très grande sensibilité et la rapidité d'acquisition ont fait que cette technique s'est développée à travers le monde plus rapidement que la technique de la mesure de la durée de vie.

#### IV.5.2.4- La diffusion des électrons lents (LEPD):

Dès sa découverte en 1927 par Davison et Germer, la diffraction des électrons lents (low energy electron diffraction (LEED) ) devient un outil très important dans la détermination de structure atomique de la surface [79]. Malgré les nombreuses progressions dans la théorie de LEED, les analyses des taches des intensités diffractées qui en principe contiennent des informations concernant l'arrangement des atomes dans la maille conventionnelle ne sont pas simple à interpréter à cause des phénomènes complexes concernant l'électron du moment que la diffraction est souvent accompagnée par une forte diffusion près des coeurs ioniques. Ces effets restreignent l'exactitude de LEED comme une technique pratique pour analyser la structure de la surface. Ces limitations peuvent être moins pour la diffraction des positrons lents « Low energy positrons diffraction LEPD) [79]. LEPD est une méthode complémentaire très utile de LEED. Théoriquement, Feder en effet a trouvé que le temps d'exécution du calcul (computing time) pour W(100) en utilisant LEPD est approximativement la moitié que pour LEED. Les travaux de Weiss montrent que l'étude de la surface en utilisant la technique LEPD est plus simple que LEED [79].

Donc, on peut dire que la diffraction des positrons lents (LEPD) est un outil très efficace pour étudier les surfaces, les couches minces et les interfaces. Son avantage est que le positron tend à éviter les coeurs ioniques et donc la diffusion élastique est faible comparée avec le cas de l'électron. L'autre avantage de la diffraction du positron à basse énergie est que le potentiel intense du positron est faible par rapport à celui de l'électron, il est seulement de quelques eV.

## IV.6- Calcul de la structure de bandes positronique:

### IV.6.1- La méthode de la particule indépendante (I.P.M):

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

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

$$V(r) = V_i(r) + V_c(r) + V_{e-p}(r) + V_{p-p}(r) \quad (IV.4)$$

où

$V_i(r)$  : est le potentiel du coeur.

$V_c(r)$  : est le potentiel attractif de Hartree.

$V_{e-p}(r)$  : est le potentiel qui caractérise la corrélation électron-positron.

$V_{p-p}(r)$  : est le potentiel d'échange positron-positron.

Etant donné que la durée de vie du positron est courte, nous assumons qu'il n'a y a qu'un seul positron, à la fois présent dans le matériau c.a.d qu'il n'y a pas d'interaction positron-positron et par conséquent le terme d'échange  $V_{p-p}$  disparaît. D'autre part le potentiel de corrélation électron-positron qui est un terme correctif additionnel supplémentaire est une fonction qui varie lentement avec la densité de charge électronique. Il est généralement plat (constant) dans la région interstitielle donc il n'est pas considéré dans nos calculs. En plus, il est toujours négligeable devant les autres termes du potentiel total où le potentiel de Hartree est dominant. Donc, le potentiel positronique est purement coulombique, et il s'écrit,

$$V(r) = V_i(r) + V_c(r) \quad (IV.5)$$

Le potentiel  $V(r)$  vu par le positron étant périodique, ayant la périodicité du cristal, il peut être exprimé comme suit [38]:

$$V_i(r) = \sum_{\alpha, R_j} \sum_{R_u} v_i^\alpha(r - R_u - R_j^\alpha) \quad (\text{IV.6})$$

où

$V_i(r)$  est le potentiel atomique de l'atome  $i$  situé dans la  $n^{\text{ième}}$  cellule.

$R_N$  représente l'ensemble des vecteurs de réseau de bravais.

$R_j^\alpha$  est un vecteur non primitif avec une base de deux atomes.

Dans l'approximation du coeur ponctuel (point core), la charge nucléaire  $Z_\alpha$  de chaque atome  $\alpha$ , dans une structure zincblende, est supposée concentré au centre de l'atome.

$$v_i^\alpha(r) = \frac{Z_\alpha e^2}{r} \quad (\text{IV.7})$$

où

$Z_\alpha$  est le nombre des électrons de valence.

D'autre part, le potentiel coulombique électron-positron, est exprimé en terme de densité de charge par [40].

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

où

$\rho(r')$  désigne la densité de charge électronique à la position  $r'$

$\rho(r')$  peut s'écrire,

$$\rho(r') = e \sum_i |\Psi_i(r')|^2 \quad (\text{IV.9})$$

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

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

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

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

Où

$\Omega$  est le volume de la cellule unitaire.

Ceci nous mène aux expressions transformées suivantes:

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

Les composantes de Fourier du potentiel sont exprimées en terme de la densité de charge.

La densité de charge électronique est calculée en utilisant la méthode des pseudopotentiels empirique. Même chose pour le potentiel ionique, on peut l'exprimer en fonction de la densité de charge nucléaire au centre de chaque cellule (coeur potentiel).

$$\rho^+(G) = \frac{Ze}{\Omega_c} \quad (\text{IV.13})$$

Où

$\Omega_c$  : désigne le volume de la cellule unitaire.

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

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

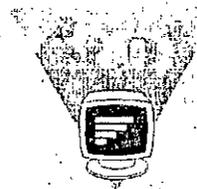
$$\Psi_{e^+}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} A(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (\text{IV.14})$$

où

$\Omega$  : représente le volume du cristal et les coefficients  $A(\mathbf{G})$  sont obtenus par la résolution de l'équation séculaire suivante:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \left( \frac{\hbar^2 \mathbf{G}^2}{2m} - E \right) \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] A(\mathbf{G}') = 0 \quad (\text{IV.15})$$

La solution de cette équation, pour différents point  $\mathbf{K}_+$  dans la zone de Brillouin, nous donne les bandes d'énergie  $E(\mathbf{k}_+)$  qui forment la structure de bandes du positron.



# Chapitre V

## *Résultats et discussions*

# Chapitre V

## Résultats et discussions

### V.1- Introduction:

De nos jours le progrès scientifique et technologique est dans une large mesure déterminé par le niveau de développement de la physique des semiconducteurs et des dispositifs à semiconducteurs. La mise en oeuvre de dispositifs à semiconducteurs dans différents domaines d'application impose un incessant effort d'extension d'un nombre de matériaux semiconducteurs utilisables et d'amélioration de leur qualité. Les propriétés électroniques des solides sont largement mises à profit pour la réalisation de nombreux dispositifs et de différents appareils de mesure. Les propriétés du germanium et du silicium étant les plus connues, par contre peu de résultats sont disponibles pour l'alliage semiconducteur  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

### V.2- Etude de la structure électronique:

La méthode du pseudopotentiel empirique locale combinée avec l'approximation du cristal virtuel qui introduit l'effet du désordre comme un potentiel effectif, est utilisée pour étudier les propriétés électroniques à savoir le gap d'énergie, la structure de bandes, la densité de charge ainsi que leurs variations en fonction de la composition  $x$  de l'alliage semiconducteur binaire  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Le pseudopotentiel empirique est définie comme étant la superposition des pseudopotentiels atomiques qu'on écrit sous la forme:

$$V_p(r) = V_L(r) + V_{NL}(r, E) \quad (\text{V.1})$$

où  $V_L(r)$  et  $V_{NL}(r, E)$  sont respectivement les parties locales et non locales du pseudopotentiel.

Dans notre travail on se contente de la partie locale de telle sorte qu'on a:

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

où  $V(G)$  sont les paramètres du pseudopotentiel ou facteurs de formes. Ces derniers ont été, au départ tirés de la littérature, ensuite ajustés par la méthode non linéaire des moindres carrés dans laquelle tous les paramètres sont optimisés sous un critère bien défini de minimisation de la moyenne de la racine carrée de l'écart qu'on note (rms).

La structure de bandes expérimentale est utilisée afin d'ajuster les facteurs de formes du pseudopotentiel  $V_p(r)$ .

La méthode des moindres carrés non linéaire nécessite que l'écart (rms) des gaps des niveaux d'énergies calculés par la méthode des pseudopotentiels par rapport à ceux trouvés expérimentalement définit par:

$$\delta = \left[ \sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{ij})^2}{m - N} \right]^{1/2} \quad (V.3)$$

doit être minimale.

$$\text{Où: } \Delta E_{ij} = E_{\text{exp}}^{ij} - E_{\text{cal}}^{ij} \quad (V.4)$$

$E_{\text{exp}}^{ij}$  et  $E_{\text{cal}}^{ij}$  sont respectivement les énergies observées et calculées entre le  $i^{\text{ème}}$  état au vecteur d'onde ( $k=k_i$ ) et le  $j^{\text{ème}}$  état ( $k=k_j$ ) dans les  $m$  paires choisies ( $i,j$ ).

$N$  étant le nombre des paramètres du pseudopotentiel empiriques.

Les valeurs de départ de ces paramètres sont modifiées par itération jusqu'à minimisation de  $\delta$ .

Les facteurs de forme ajustés des matériaux semiconducteurs Si et Ge sont illustrés dans le tableau 1:

$V(G^2)$ (Ryd)	Si	Ge
$V_s(3)$	-0.238000	-0.299514
$V_s(8)$	0.057294	0.077450
$V_s(11)$	0.066031	0.001723

Tableau 1: Les facteurs de forme symétriques ( $V_s$ ) locaux ajustés du pseudopotentiel en (Ryd) des matériaux semiconducteurs Si et Ge.

On note que les facteurs de forme antisymétriques sont tous nuls, parce qu'il s'agit d'une structure diamant.

En utilisant nos paramètres dont les valeurs sont mentionnées dans le tableau 1, on trouve des gaps d'énergie qui sont en très bon accord avec l'expérience et meilleurs que ceux trouvés par d'autres méthodes théoriques (tableau 2).

a)

Gap d'énergie en (eV)	E.P.M [80]	C.P.A [81]	nos calculs	Exp
$\Gamma_{25'}^v - \Gamma_{15}^c$	3.40	3.43	3.37	3.37 [82]
$\Gamma_{25'}^v - X_1^c$	1.17	1.34	1.29	1.3 [82]
$\Gamma_{25'}^v - L_1^c$	2.23	2.24	2.01	2.01 [83]
$\Gamma_{25'}^v - \Delta_1^c$	—	1.11	1.16	1.15 [82]

b)

Gap d'énergie en (eV)	E.P.M [80]	C.P.A [81]	nos calculs	Exp
$\Gamma_{25'}^v - \Gamma_{15}^c$	0.99	0.99	0.87	0.89 [82]
$\Gamma_{25'}^v - X_1^c$	1.16	0.95	1.20	1.26 [9]
$\Gamma_{25'}^v - L_1^c$	0.76	0.76	0.78	0.74 [82]

Tableau 2: Comparaison entre les gaps d'énergie calculés et observés a) dans le Si b) dans le Ge.

E.P.M: Méthode des pseudopotentiels empirique.

C.P.A: Approximation du potentiel cohérent.

Le paramètre du réseau de l'alliage semiconducteur  $Si_{1-x}Ge_x$  varie avec la concentration  $x$ . Cela a un effet important sur la structure de l'alliage étudiée. En première approximation la constante du réseau de l'alliage binaire suit la loi de Vegard [84],

$$a_{\text{SiGe}}(x) = xa_{\text{Ge}} + (1-x)a_{\text{Si}} \quad (\text{V.5})$$

où

$a_{\text{Ge}} = 5.6575 \text{ \AA}^0$  [54, 55] est la constante du réseau du Ge.

$a_{\text{Si}} = 5.4310 \text{ \AA}^0$  [53] est la constante du réseau du Si.

Mais comme il est mentionné dans le chapitre III, dans les alliages semiconducteurs la violation de la loi de Vegard a été observée. Pour tenir compte de ce fait, nous exprimons la déviation de la loi de Vegard par:

$$a_{\text{SiGe}}(x) = xa_{\text{Ge}} + (1-x)a_{\text{Si}} + \Delta a(x) \quad (\text{V.6})$$

En utilisant les valeurs expérimentales de  $\Delta a(x)$  données dans la référence [50], nous avons trouvé une variation non linéaire (parabolique) de la constante du réseau de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la composition  $x$  selon l'équation suivante:

$$a(x) = 0.551 x^2 - 0.114 x + 10.3 \quad (\text{V.7})$$

Cette variation est représentée sur la figure (1).

La déviation quadratique du paramètre du réseau de la loi de Vegard est dû essentiellement à la relaxation du réseau qui est négligée dans cette loi [85].

Il est important de voir par la suite quelle est l'effet de la violation de la loi de Vegard sur les propriétés physiques étudiées.

### V.2.1- Structures de bandes d'énergie:

On sait bien que le Si et le Ge sont tous les deux des semiconducteurs à gap d'énergie indirect  $E_{\Gamma\Delta}$  et  $E_{\Gamma L}$  respectivement. A cet effet, nous avons étudié la structure de bandes électronique de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  calculée le long des principales lignes de symétrie pour quelque valeurs de  $x$ . Afin de voir quel est l'effet de l'alliage sur cette structure, nous avons utilisé la VCA et la VCA améliorée. Nos résultats pour  $x = 0.5$  sont présentées par la figure (2). A partir de cette figure, on constate que la valeur minimale de la bande de valence est au point  $\Gamma$  et que la valeur minimale de la bande de conduction est au point  $\Delta$ . Cela signifie que l'alliage équimolaire est à gap indirect ( $\Gamma$ - $\Delta$ ). Cela n'est pas vrai pour la valeur  $x = 0.9$

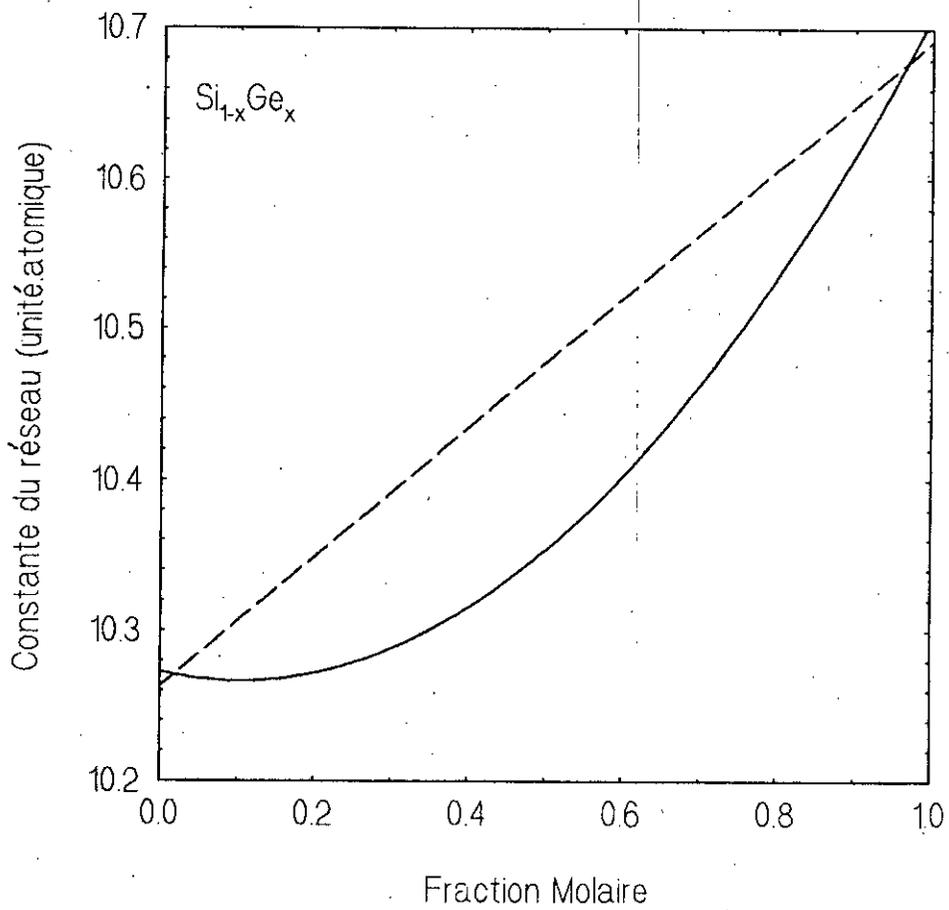


Figure 1 : La variation de la constante du réseau en fonction de la composition  $x$ .

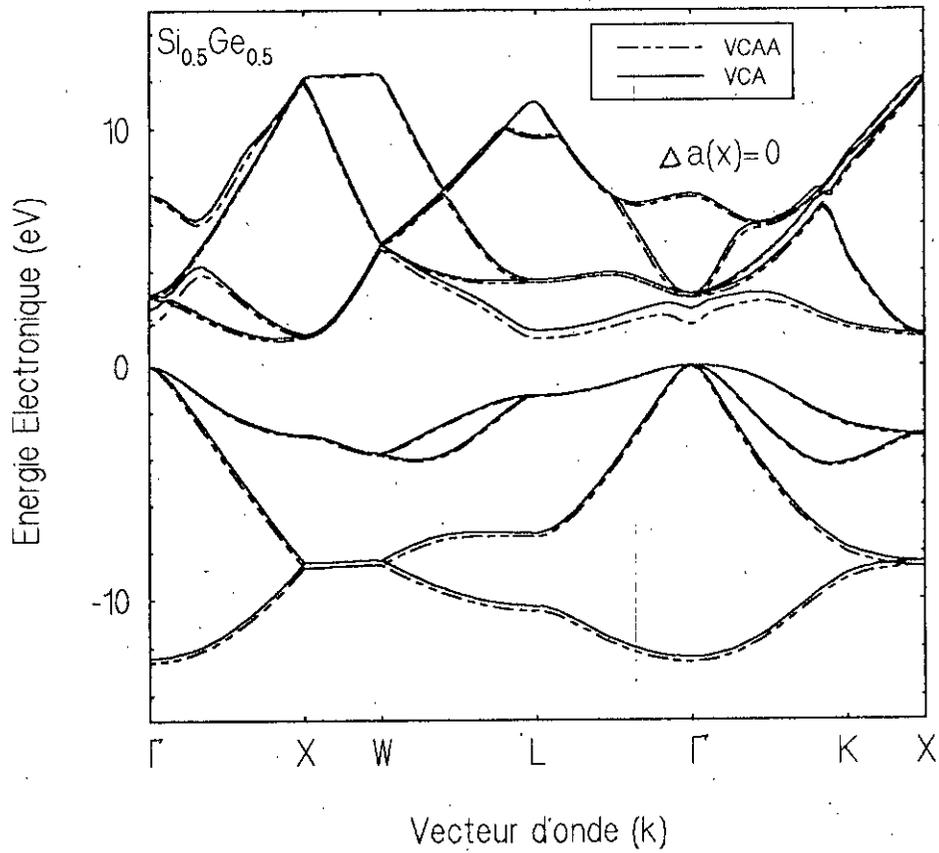


Figure 2 : La structure de bandes électronique de l'alliage semiconducteur  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ .

(figure 3). Où on constate que l'alliage  $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$  est passé du gap indirect  $\Gamma\Delta$  au gap indirect  $\Gamma\text{L}$ . D'autre part, on remarque, que l'effet de l'alliage (désordre compositionnel) pour différentes valeurs de  $x$  est important et ne doit pas être négligée.

Il est intéressant alors de voir comment les gaps directs et indirects varient en fonction de la composition  $x$ , et quelle est l'effet de la relaxation et du désordre sur ces derniers. Pour cela on a étudié la variation des gaps d'énergie indirect  $E_{\Gamma\Delta}$ ,  $E_{\Gamma\text{L}}$  et  $E_{\Gamma\text{X}}$  ainsi que le gap direct  $E_{\Gamma\Gamma}$  de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la fraction molaire  $x$ .

La variation du gap énergétique indirect  $E_{\Gamma\Delta}$  de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la fraction molaire  $x$  est illustrée sur la figure (4).

Nous avons performé une interpolation quadratique des moindres carrés des valeurs calculées en utilisant la VCA avec et sans tenir compte de l'effet du relaxation du réseau. On a trouvé les relations suivantes pour le gap indirect  $E_{\Gamma\Delta}$  [85].

$$E_{\Gamma\Delta}(\text{eV}) = 1.16 + 0.19x - 0.28x^2 \quad \Delta a(x) = 0 \quad (\text{V.8})$$

$$E_{\Gamma\Delta}(\text{eV}) = 1.16 - 0.32x + 0.25x^2 \quad \Delta a(x) \neq 0 \quad (\text{V.9})$$

où :

Les termes quadratiques représentent pour nous les bowings optiques. On note que lorsque  $\Delta a(x) = 0$ , la valeur du bowing est trouvée égale à  $-0.28$  qui est complètement en désaccord avec la valeur expérimentale qui est  $0.21$  [83]. Mais lorsque  $\Delta a(x) \neq 0$ , la valeur du bowing est beaucoup améliorée et devient égale à  $0.25$  qui est en accord raisonnable avec les données expérimentales. Cela montrent clairement l'effet du paramètre du réseau sur le bowing optique, donc on peut conclure que dans le calcul de la structure de bandes électronique des alliages semiconducteurs IV-IV qu'il est indispensable d'introduire l'effet de la relaxation du réseau.

Le paramètre de courbure (bowing) trouvé par la VCA avec et sans tenir compte de l'effet de la relaxation du réseau est en désaccord avec la valeur expérimentale. Nos résultats

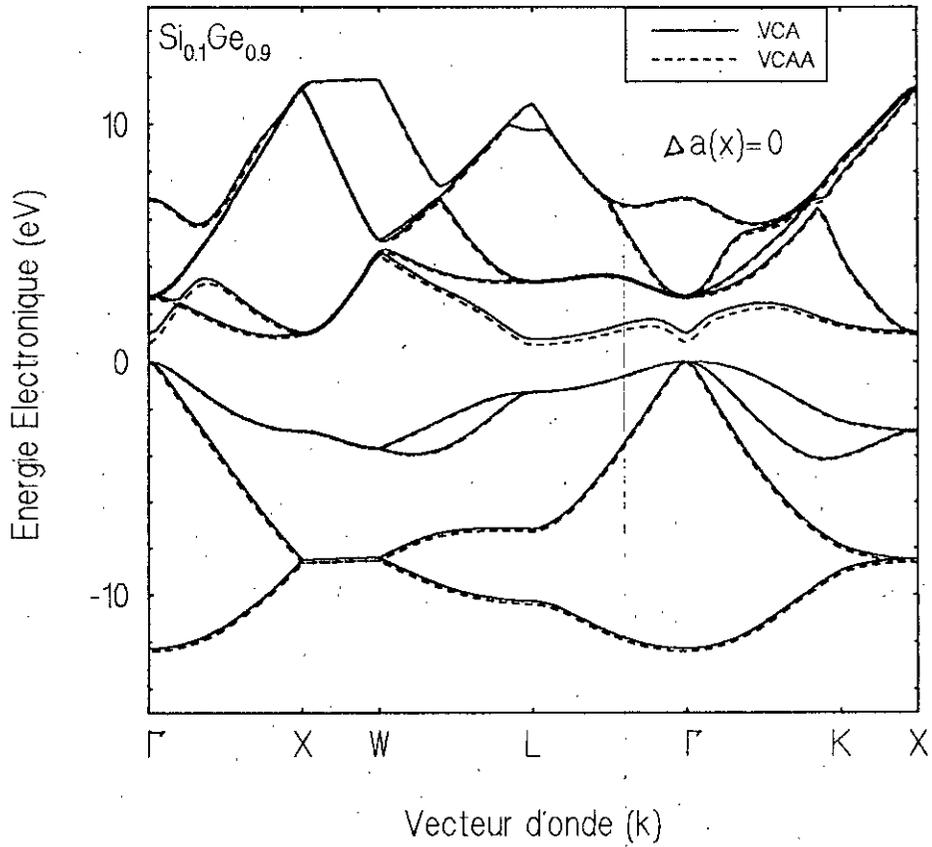


Figure 3 : La structure de bandes électronique de l'alliage semiconducteur  $\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}$ .

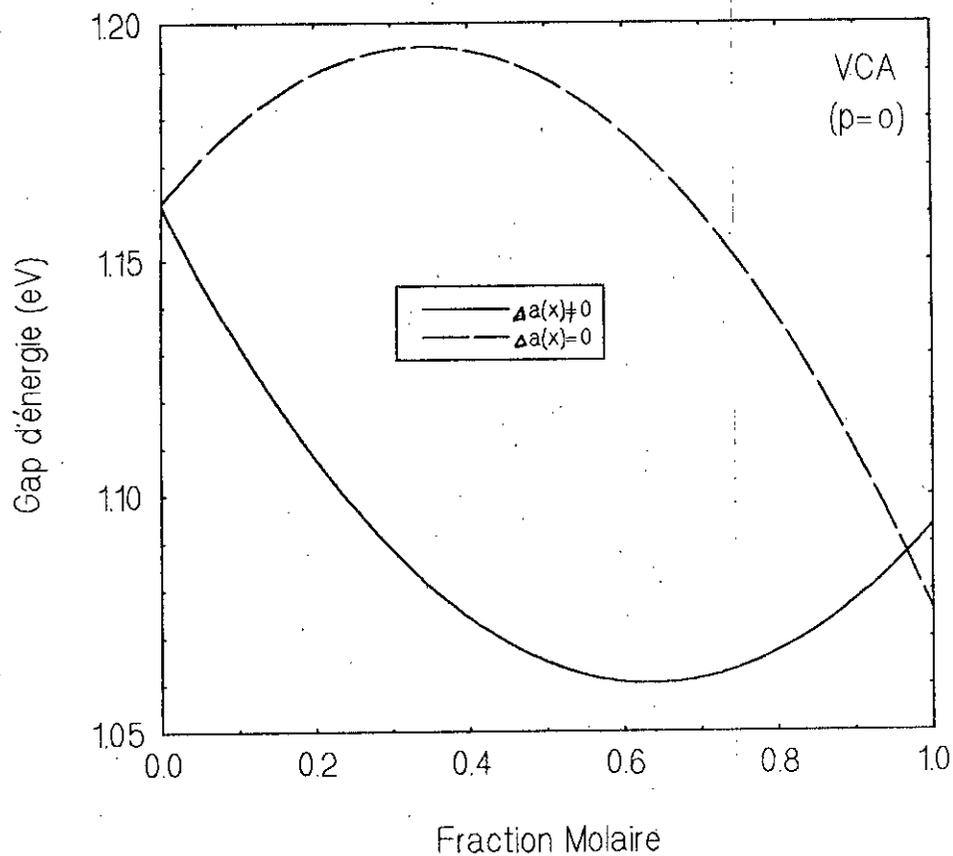


Figure 4 : La variation du gap d'énergie indirect gamma-delta en fonction de la fraction molaire  $x$  sans tenir compte du désordre compositionnel avec  $\Delta a(x)=0$  (ligne discontinue) et  $\Delta a(x) \neq 0$  (ligne continue).

ont prouvé, qu'en dehors du potentiel du désordre ( $p = 0$ ), notre approximation ne donne pas la valeur exacte du bowing. Nous avons pensé alors d'introduire des termes correctifs en utilisant la VCA améliorée ( $p \neq 0$ ) où on a tenu compte du désordre compositionnel comme potentiel effectif dans le potentiel total du cristal (voir chapitre III). Un bon accord est trouvé avec le bowing expérimental pour les valeurs de  $p = -0.459$  et  $p = 0.044$  pour  $\Delta a(x) = 0$  et  $\Delta a(x) \neq 0$  respectivement. La variation du gap d'énergie  $E_{\Gamma\Delta}$  en fonction du fraction molaire  $x$  en tenant compte du désordre compositionnel est représentée sur la figure (5). Les relations obtenues de l'interpolation quadratique des valeurs calculées par la méthode des moindres carrées sont:

$$E_{\Gamma\Delta}(\text{eV}) = 1.16 - 0.33x + 0.21x^2 \quad \Delta a(x) = 0 \quad (\text{V.10})$$

$$E_{\Gamma\Delta}(\text{eV}) = 1.16 - 0.27x + 0.21x^2 \quad \Delta a(x) \neq 0 \quad (\text{V.11})$$

Il est clair que même lorsqu'on tient compte du désordre compositionnel l'effet du paramètre du réseau sur le bowing optique persiste. Le paramètre ajustable est de  $p = 0.044$  quand la loi de Vegard est violée, qui est petit par rapport à  $P = -0.459$  quand la loi de Vegard est utilisée[85].

Il est intéressant de séparer le paramètre de courbure observé  $b_{\text{exp}}$  en une contribution  $b_I$  dû à l'effet d'ordre qui existent souvent fictivement dans l'alliage périodique et une contribution  $b_{II}$  dû à l'effet du désordre (voir chapitre III).

$$b_{\text{exp}} = b_I + b_{II}$$

où  $b_I$  est aussi appelé bowing dû à l'effet du désordre structural est calculé par le modèle VCA, dans notre cas  $b_I = -0.28, 0.25$  respectivement pour  $\Delta a(x) = 0$  et  $\Delta a(x) \neq 0$ . Tandis que  $b_{II}$  est appelé bowing dû à l'effet du désordre compositionnel qui est dans notre cas  $b_{II} = 0.49, -0.044$  respectivement pour  $\Delta a(x) = 0$  et  $\Delta a(x) \neq 0$ .  $b_I$  est inférieur à  $b_{II}$  quand la constante du réseau de l'alliage est calculée par la loi de Vegard, nous pouvons alors conclure que pour l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  le désordre compositionnel est plus important que le désordre

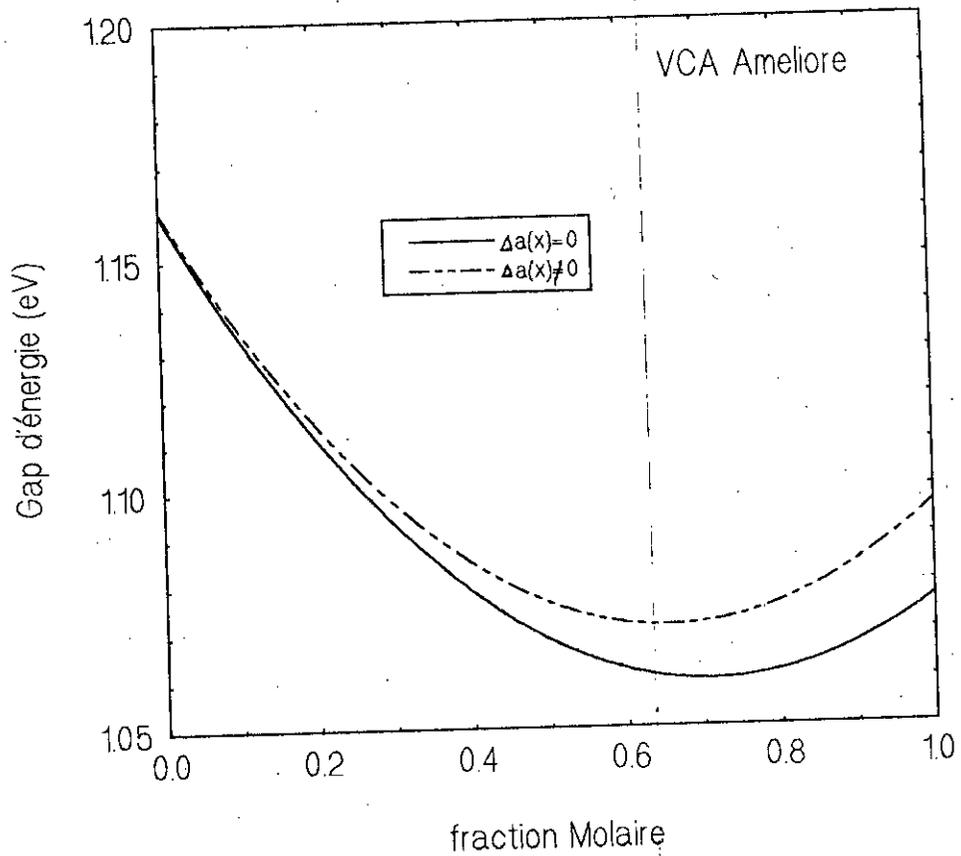


Figure 5 : La variation du gap d'énergie gamma-delta en fonction de la fraction molaire  $x$  en tenant compte du désordre compositionnel avec  $\Delta a(x)=0$  (ligne continue) et  $\Delta a(x)\neq 0$  (ligne discontinue).

structural (la contribution de la VCA améliorée au bowing est plus important que celle due à la VCA). L'inverse est trouvé quand la loi de Vegard est violée, on conclut alors que la contribution de l'effet de la relaxation du réseau au désordre compositionnel est très important [85].

La connaissance de la transition optique directe et indirecte est une donnée importante pour certaines applications technologiques, à cet effet nous avons étudié ces transitions optiques principales de l'alliage semiconducteur  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  par la VCA et la VCA améliorée.

Le tableau 3 donne les relations obtenues pour les gaps d'énergie fondamentaux de l'interpolation des valeurs calculées par la méthode des moindres carrés :

gap d'énergie (eV)	p = 0 $\Delta a(x) = 0$	p = 0 $\Delta a(x) \neq 0$	p = -0.459 $\Delta a(x) = 0$	p = 0.044 $\Delta a(x) \neq 0$
$E_{\Gamma^v-\Delta^c}$	$-0.277x^2 + 0.191x$ +1.16	$0.251x^2 - 0.319x$ +1.16	$0.210x^2 - 0.331x$ +1.16	$0.21x^2 - 0.274x$ +1.16
$E_{\Gamma^v-\Gamma^c}$	$-0.304x^2 - 0.927x$ +2.01	$-5.3710^{-4}x^2 -$ $1.22x + 2.01$	$1.06x^2 - 2.33x$ +2.00	$-0.125x^2 - 1.09x$ +2.01
$E_{\Gamma^v-x^c}$	$-0.307x^2 + 0.212x$ + 1.29	$0.229x^2 - 0.304$ $x + 1.29$	$0.185x^2 -$ $0.278x + 1.29$	$0.187x^2 - 0.258$ $x + 1.29$
$E_{\Gamma^v-\Gamma^c}$	$-1.27x^2 - 1.39x$ +3.46	$-1.25x^2 + 1.4x$ +3.46	$1.63x^2 - 4.45x$ +3.52	$-1.52x^2 - 1.11x$ +3.44

Tableau 3: La variation des gaps d'énergie en fonction de la fraction molaire x.

Afin de voir clairement l'effet de l'alliage sur les différents gaps énergétiques, nous avons représenté les variations des gaps  $E_{\Gamma\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma x}$  et  $E_{\Gamma L}$  en fonction de la composition x

calculées par la VCA et la VCA améliorée sur les figures (6), (7), (8) respectivement, où on remarque que l'effet du désordre est très important pour tous les gaps énergétiques fondamentaux. Nous avons vu que l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  passe du gap indirect  $E_{\Gamma\Delta}$  pour  $x = 0.5$  au gap fondamental  $E_{\Gamma L}$  pour  $x = 0.9$ . Il est important alors de déterminer le point de croisement des deux gaps  $E_{\Gamma\Delta}$  et  $E_{\Gamma L}$ . A cet effet nous avons tracé la variation de ces derniers en fonction de la concentration  $x$  en utilisant la VCA et la VCA améliorée avec et sans tenir compte de l'effet de la relaxation du réseau. Nos résultats sont présentés sur les figures (9), (10), (11), (12) et le point de croisement est donné dans le tableau 4.

méthode utilisée	Point d'intersection	
nos calculs	0.75	( $p = 0, \Delta a(x) = 0$ )
	0.78	( $p = 0, \Delta a(x) \neq 0$ )
	0.54	( $p = -0.459, \Delta a(x) = 0$ )
	0.79	( $p = 0.044, \Delta a(x) \neq 0$ )
expérience	0.85	[86]
d'autres calculs	0.75	[22]
	0.87	[87]

Tableau 4: Le point de croisement des gaps d'énergie  $E_{\Gamma\Delta}$  et  $E_{\Gamma L}$  ainsi que leur comparaison avec certains travaux expérimentaux et théoriques.

On peut conclure que la valeur du point de croisement montre un bon accord avec celle de l'expérience quand la déviation du paramètre du réseau  $a(x)$  de la loi de Vegard ainsi que le désordre chimique sont inclus. On peut dire alors que pour  $p = 0.044$  et  $\Delta a(x) \neq 0$  le gap d'énergie fondamental indirect  $E_{\Gamma\Delta}$  dans l'intervalle  $0.0 \leq x \leq 0.79$  se transforme au gap fondamental indirect  $E_{\Gamma L}$  pour  $0.79 \leq x \leq 1$ .

Une autre propriété importante observée dans la structure de bande (figure 2,3) est l'absence du gap entre la première et la deuxième bande de valence au point X. Ce gap antisymétrique a été proposé par Chelikowsky et al [88] comme une mesure qualitative de

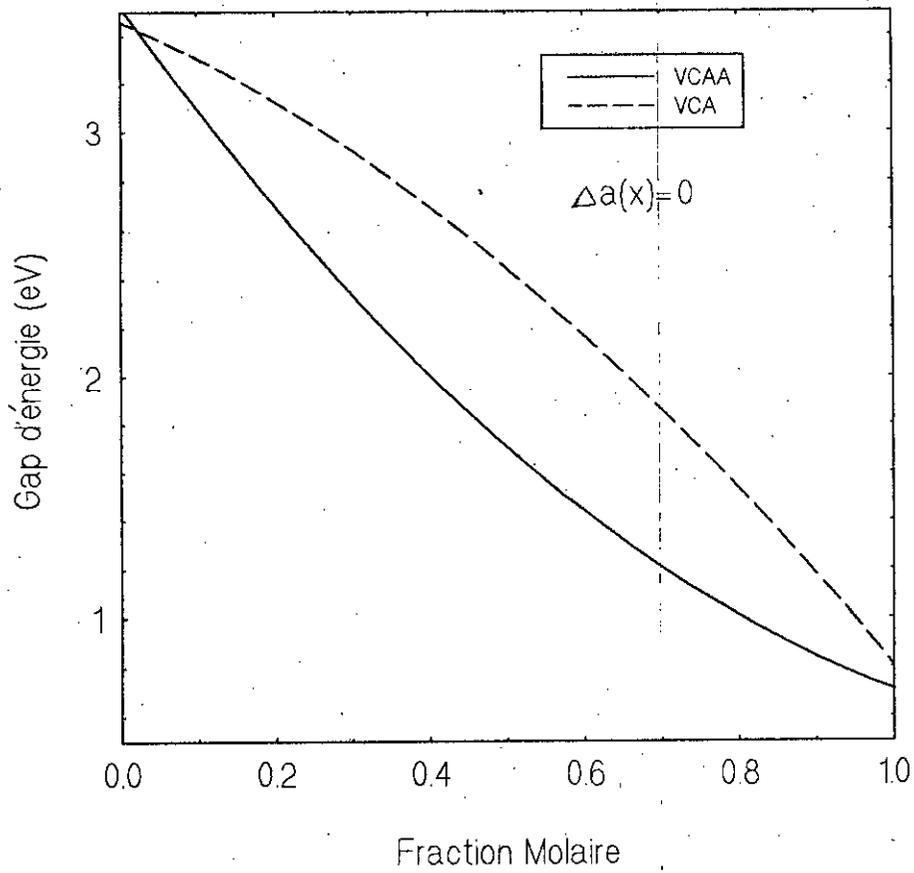


Figure 6 : La variation du gap d'énergie gamma-gamma en fonction de la composition x.

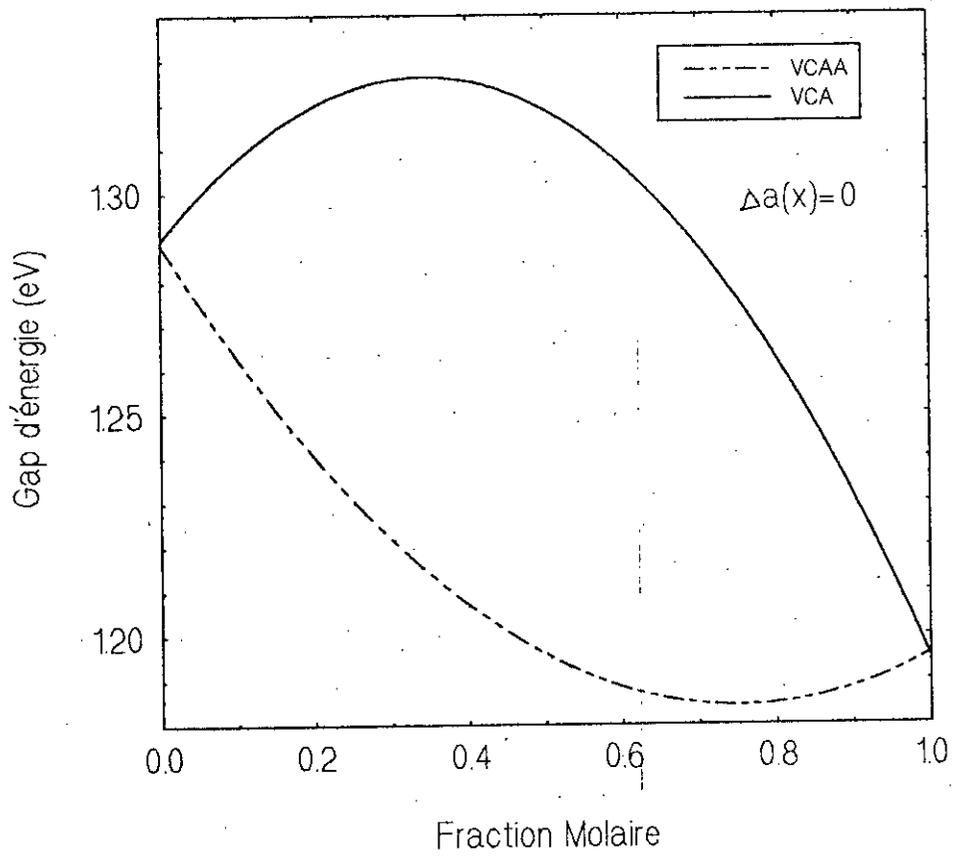


Figure 7 : La variation du gap d'énergie gamma-x en fonction de la composition x.

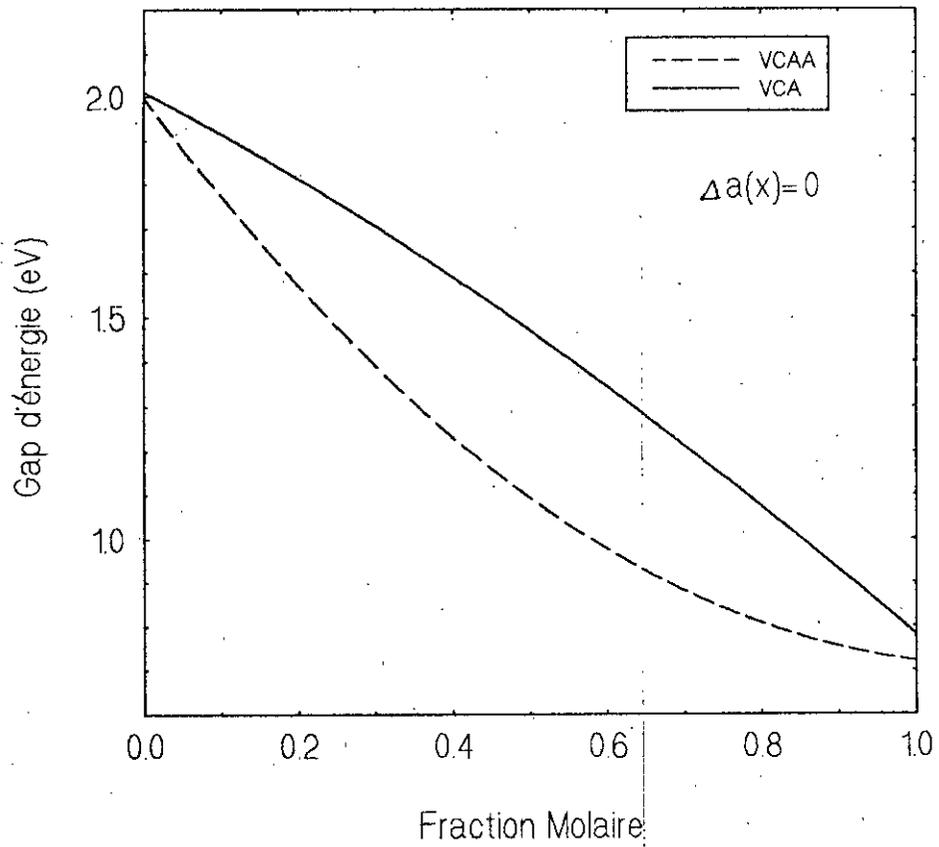


Figure 8 : La variation du gap d'énergie gamma-L en fonction de la composition x.

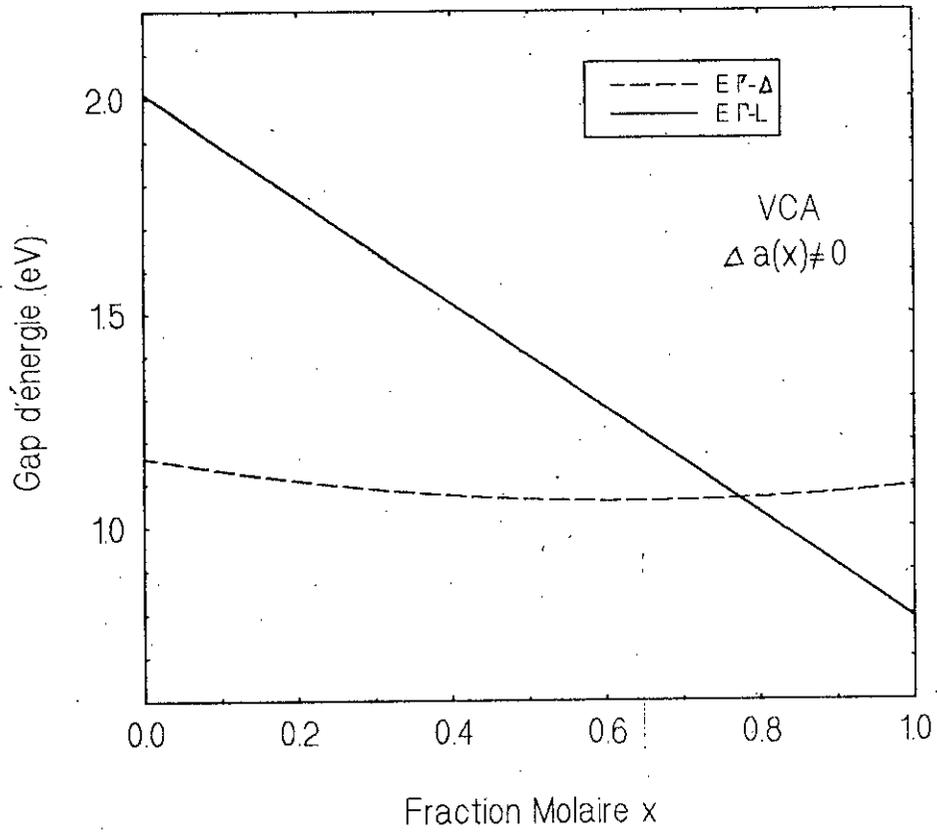


Figure 9 : Le point de croisement des gaps d'énergie gamma-delta et gamma-L.

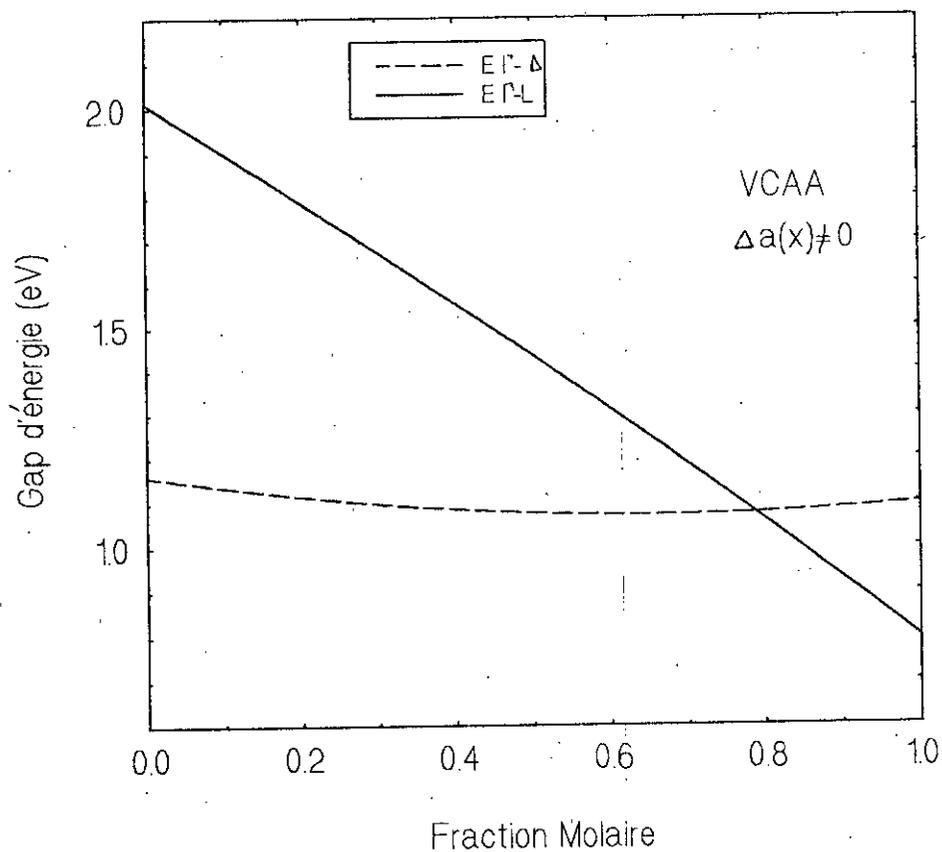


Figure 10 : Le point de croisement des gaps d'énergie gamma-delta et gamma-L.

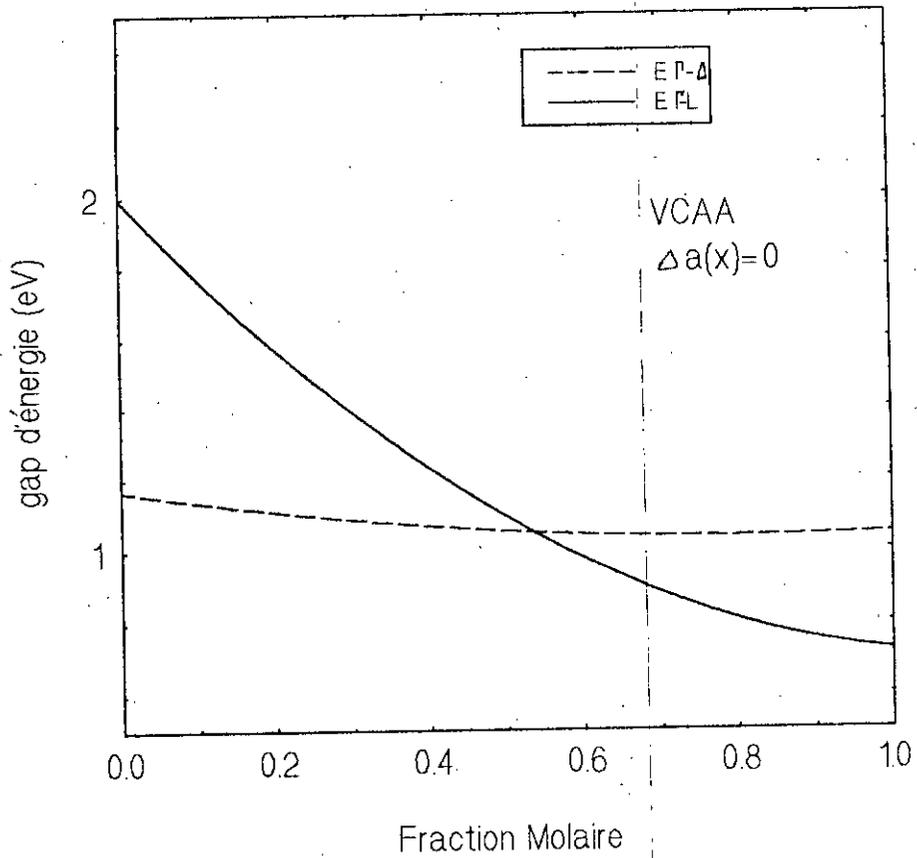


Figure 11 : Le point de croisement des gaps d'énergie gamma-delta et gamma-L.

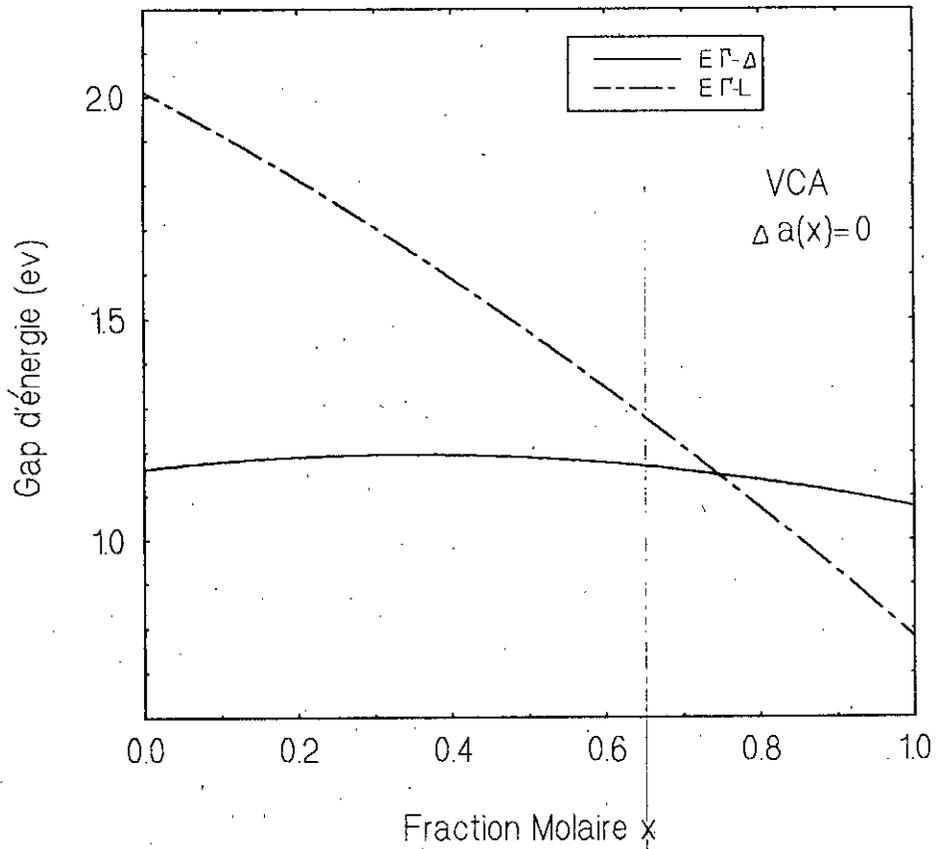


Figure 12 : Le point de croisement des gaps d'énergie gamma-delta et gamma-L.

l'ionicité du cristal et confirmé par les calculs de N. Bouarissa et ses collaborateurs [20,78] dans leurs études sur les semiconducteurs IV, III-V, II-VI. Il est important de vérifier cette proposition sur l'alliage semiconducteur (IV-IV)  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Nous avons trouvé que ce gap pour différentes compositions  $x$  est égale à zéro. Ceci signifie que  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est purement covalent. Ce résultat est en bon accord avec l'échelle de Phillips [17].

### V.2.2- Densité de charge électronique:

Une des caractéristiques intéressante qui découle de la structure de bandes est l'étude de la topologie de la densité de charge des électrons le long des niveaux de bandes du matériau.

Le calcul de la densité de charge a été fait grâce aux pseudofonctions d'onde obtenues lors de la résolution de l'équation d'onde. Ce calcul a été fait en utilisant l'expression:

$$\rho_n(r) = e \sum_{n,k} |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{V.12})$$

Où:

$e$ : est la charge électronique et  $\Psi_{n,k}(r)$  est la fonction d'onde à l'état  $k$  dans la  $n^{\text{ème}}$  bande. Et comme, on ne s'intéresse pas à la densité de charge totale dans la zone de Brillouin, mais seulement à certain point de haute symétrie de cette zone et à des bandes bien spécifique, donc:

$$\rho_n(r) = e |\Psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{V.13})$$

avec  $k = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$ , position du point  $\Gamma$ ,  $k = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$  pour le point  $X$ ,  $k = \frac{2\pi}{a}(0,5,0,5)$ , position du point  $L$  et  $k = \frac{2\pi}{a}(0,8,0,0)$  pour le point  $\Delta$ .

$a$ : est la constante du réseau.

Dans cette partie, on s'est intéressé à la variation de la densité de charge électronique en fonction de la position atomique des alliages semiconducteurs  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  pour  $x$  allant de 0.0 à 1.0. Notre intérêt s'est porté essentiellement sur l'évolution de la densité de charge électronique de la somme des quatre bandes de valence aux points de haute symétrie  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $\Delta$  et  $L$  en fonction de la composition  $x$  en ignorant l'effet du désordre compositionnel (on utilise la VCA seulement) et en tenant compte de ce désordre (VCA améliorée). Pour avoir le caractère global de la liaison interatomique de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , nous devons tenir compte des contributions de toutes les bandes de valence.

La figure (13) représente la densité de charge de la somme des quatre bandes de valence suivant la direction  $[111]$  calculée par la VCA avec et sans la contribution de l'effet du désordre compositionnel dans l'alliage  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  au point  $\Gamma$ . On note que l'allure de la densité de charge n'est pas modifiée par la présence de l'effet du désordre.

Comme il apparaît clairement sur la figure de la densité électronique le maximum de la densité de charge est accentué au centre de la liaison. La présence d'un maximum de charge au centre de la liaison indique le degré élevé du caractère de covalence caractérisant la liaison entre les deux atomes présents dans la cellule unitaire. Sa distribution est symétrique autour du centre de la liaison, autrement dit, la tendance à saturer la liaison interatomique extérieure fait que, le partage d'électrons entre les deux atomes soit égale.

L'étude du caractère contribuant le plus dans les liaisons atomiques, en utilisant la densité de charge, a toujours donné de bon résultats comparativement à celle de l'expérience [89,90]. L'aspect qualitatif des courbes de la densité de charges peuvent nous renseigner sur le caractère dominant dans les liaisons atomiques. Ainsi dans notre cas, l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est un semiconducteur purement covalent. Ceci est en bon accord avec notre résultat trouvé à partir de la structure de bandes au point  $x$ .

Une autre remarque à faire est que les distributions de charges sont concentrées surtout entre l'atome du Si et celle du Ge. Ceci explique que les électrons se trouvent presque tous entre les deux atomes pour contribuer à la formation de la liaison covalente.

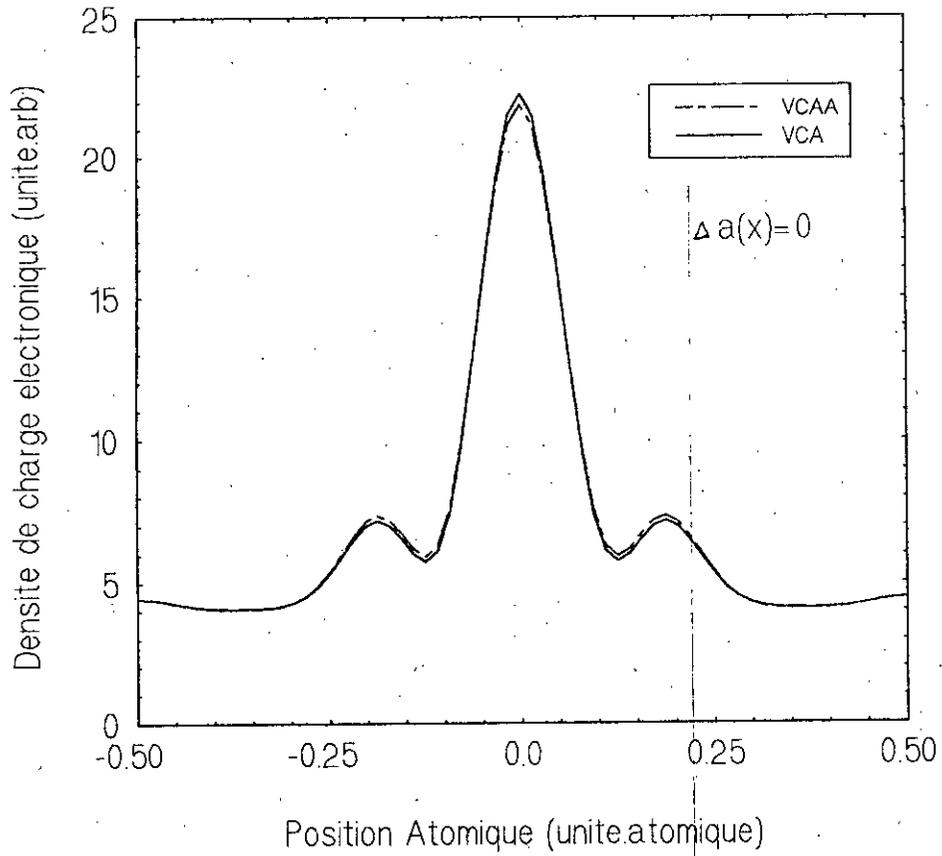


Figure 13 : La densité de charge de la somme des quatre bandes de valence au point gamma suivant la direction [111]

Les figures (14) et (15) représentent la variation de la densité de charge au point  $\Gamma$  pour la somme des quatre bandes de valence en fonction de la composition  $x$ , au centre de la liaison et au niveau des sites atomiques respectivement. La première remarque qu'on peut faire est la diminution de la densité de charge au centre de la liaison en allant de  $x = 0$  à  $x = 1$  (figure 14) cette diminution est accompagnée par un transfert de charges de la région du centre de liaison vers les sites atomiques où en remarque une augmentation de cette charge en allant du Si vers le Ge. Cela peut être expliquée, par le fait que le Ge est plus métallique que le Si, sachant que les gaps d'énergie pour ces structures sont 1.17 eV et 0.75 eV respectivement pour le Si et Ge.

Les matériaux covalents peuvent être caractérisés par leurs densités de charge largement non-sphériques qui sont associées avec une agglomération de charge dans les liaisons. La première [91] et peut être la preuve expérimentale la plus directe de ces charges était l'observation de la réflexion interdite des rayons X  $I_R$  comme la réflexion (222) dans les matériaux de structures diamant.

Nous avons calculé la variation de  $I_R$  (222) en fonction de la fraction molaire pour l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Cette intensité est donnée par [92]:

$$I_R(222) = \left| \frac{\rho_x(r)}{\rho_0(r)} \right|^2 \quad (\text{V.14})$$

où

$\rho_x(r)$  est la densité des coefficients de Fourier à une concentration  $x$  et  $\rho_0(r)$  est la densité des coefficients de Fourier à une concentration  $x = 0$ .

Cette intensité est schématisée sur la figure (16). On remarque que la variation de  $I_R$  en fonction de la fraction molaire  $x$  est non linéaire et présente un comportement quadratique:

$$y = 0.152 x^2 - 0.332 x + 0.999 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{V.15})$$

$$y = 0.126 x^2 - 0.306 x + 1.00 \quad (\text{VCAA}) \quad (\text{V.16})$$

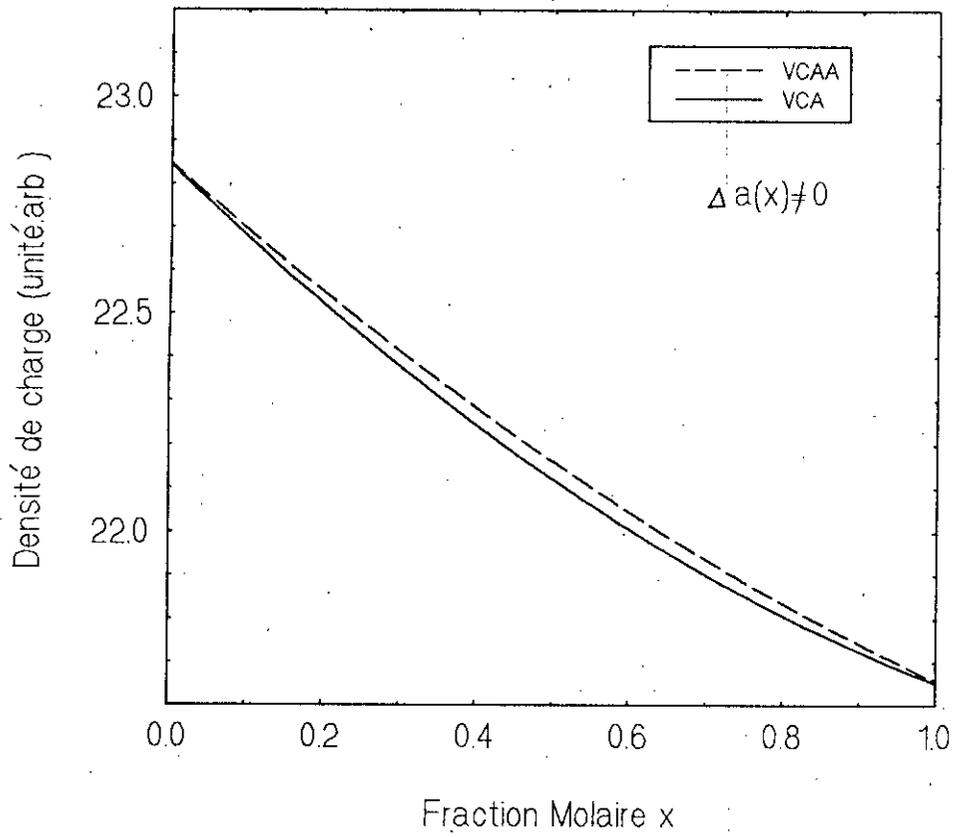


Figure 14 : La variation de la densité de charge électronique de la somme des quatre bandes de valence au centre de la liaison en fonction de la composition au point gamma.

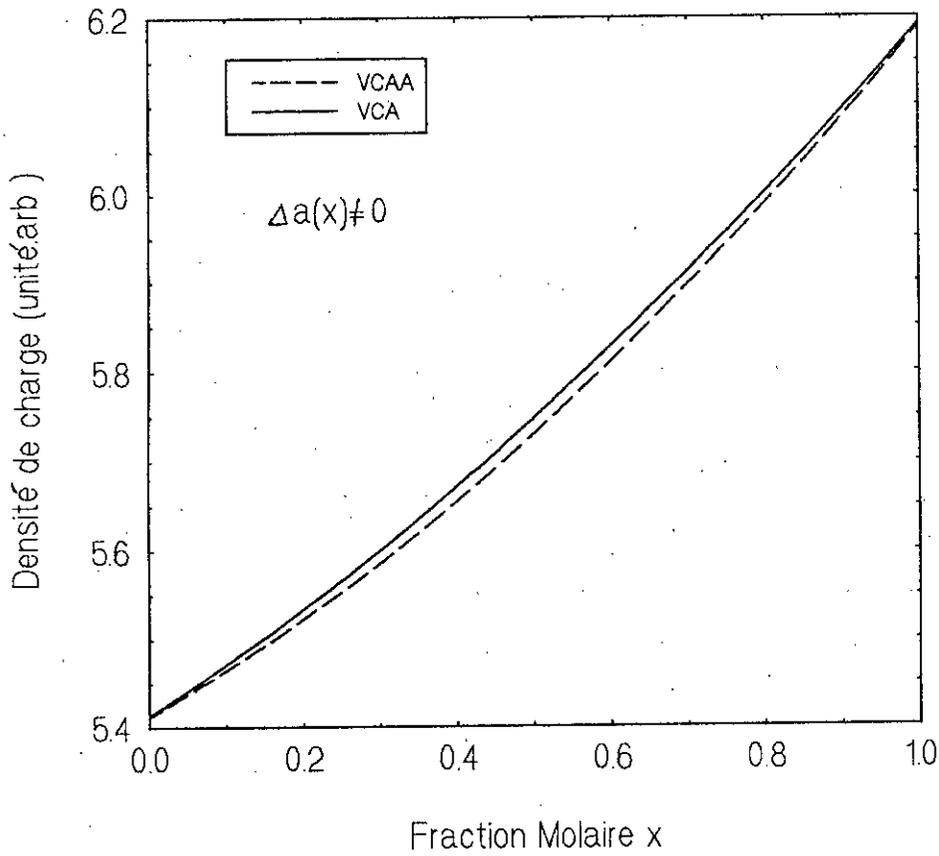


Figure 15 : La variation de la densité de charge électronique de la somme des quatre bandes de valence en fonction de la composition au point gamma au niveau des sites atomiques.

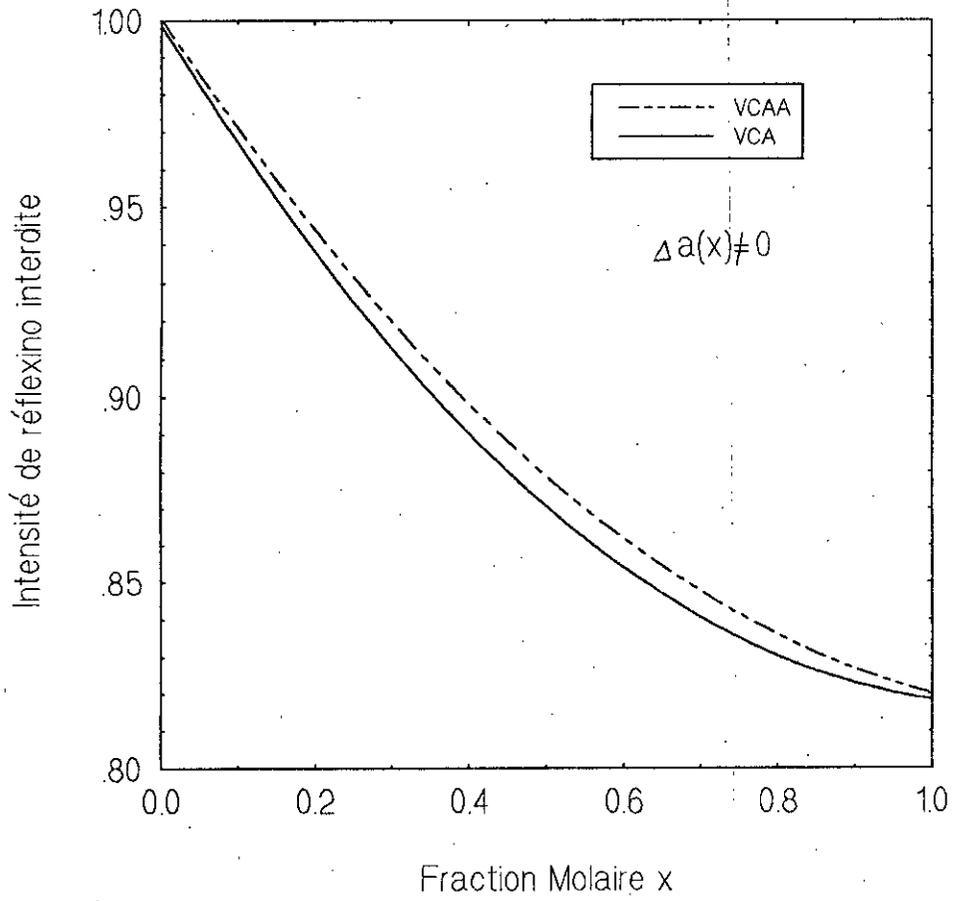


Figure 16 : La variation de l'intensité de réflexion interdite du plan (222) en fonction de la composition x.

On constate clairement de la figure (16) que l'inclusion de l'effet du désordre affecte  $I_R$  (222). Par conséquent, dans n'importe quelle tentative d'étudier la variation de l'intensité des rayons X qui est un paramètre utile pour la transition de phase semiconducteur-métal dans les alliages semiconducteurs, nous devons tenir en compte de l'effet de désordre.

De nos calculs nous avons constaté que l'effet de la fraction molaire  $x$  sur la réflexion interdite  $I_R$  est plus remarquable dans l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$  que l'effet de la pression sur cette dernière dans le Ge [78].

Les bandes de conduction et de valence du Si et Ge présentent des extrémités dans la zone de Brillouin. L'énergie au voisinage d'une extrémité sera exprimée par un développement en série des puissances de  $k$ .

$$E_n(k) = E_n(0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k^2} \right)_{k=k_0} (k - k_0)^2 + o(3) \quad (V.17)$$

On peut réécrire ce développement sous la forme condensée:

$$E_n(k) - E_n(0) = \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2m^*} \quad (V.18)$$

où

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} \quad (V.19)$$

$m^*$  est la masse effective. Connaissant le minimum de la bande de conduction et les énergies  $E(k)$  au voisinage de ce minimum, nous ajustons la relation de dispersion  $E(k)$  par une loi parabolique. Nos résultats de calcul des masses effectives des électrons sont:  $0.0023 m_0$  et  $0.95 m_0$  pour le Ge et le Si respectivement. Alors que ceux de l'expérience sont pour la masse transversale  $m_t = 0.082 m_0$  [17] et la masse longitudinale  $m_l = 1.59 m_0$  pour le Ge et  $m_t = 0.19 m_0$  [17] et  $m_l = 0.92 m_0$  [17] pour le Si. On note qu'il y a un désaccord entre nos calculs et les résultats expérimentaux cela est dû au fait que dans le cas du Ge, la limite de la bande de conduction se trouve au point L dans la zone de Brillouin qui a une surface d'énergie

ellipsoïdale orientée selon l'axe [111] du cristal. Même chose pour le Si avec les extrémités des bandes correspondent à des ellipsoïdes orientés suivant la direction [100]. Alors que dans nos calculs de la masse effective de l'électron on a supposé une forme sphérique de l'énergie au voisinage du minimum. On sait bien que l'exactitude de l'approximation du calcul est reliée à la forme de la bande et au point de calcul dans l'espace réciproque, c'est pourquoi on trouve pas les mêmes résultats que l'expérience.

D'une autre part, connaissant aussi le minimum de la bande de valence ainsi que les énergies au voisinage de ce point, nous pouvons faire une interpolation quadratique, afin de calculer les masses effectives des trous. Nos résultats pour les trous lourds montrent que  $m_{hh}^* = 0.1966 m_0$  pour le Ge, tandis que pour le Si elle est égale à  $0.2298 m_0$ . Les résultats de l'expérience montrent que la masse effective des trous lourds est  $0.34 m_0$  [17] pour le Ge et  $0.52 m_0$  pour le Si [17].

On remarque aussi qu'il y a un désaccord entre nos résultats et ceux de l'expérience. Ce désaccord revient à la négligence des effets de non-parabolicité de l'énergie aux extrémités des bandes de valence (les surfaces d'énergie sont déformées).

Pour remédier cet Handicap nous sommes entrain de développer un programme qui calcul la masse effective à n'importe quel point dans la zone de Brillouin et dans toutes les directions et qui tient compte des effets négligés dans ce présent calcul.

### V.3- Etude de la structure positronique:

Pour déterminer et comprendre mieux les propriétés électroniques de l'alliage  $Si_{1-x}Ge_x$ , nous avons utilisé le positron comme une sonde. La fonction d'onde du positron est calculée en utilisant l'approximation de la particule indépendante (IPM), où nous supposons que la partie nucléaire du potentiel du positron peut s'exprimer en terme de charge ponctuelle située aux sites du réseau (voir chapitre IV).

Les valeurs des coefficients de Fourier de la densité de charge des électrons de valence qui sont utilisées dans le calcul pour générer les fonctions d'ondes du positron pour différentes compositions de  $x$  allant de 0 à 1 sont listées dans le tableau (5).

x	000	111	220	311	222	400	331
0.0	8	-0.540	-0.025	-0.048	-0.200	0.023	0.002
	0	0	0	0	0	0	0
0.1	8	-0.542	0.024	-0.047	0.047	0.198	0.022
	0	0	0	0	0	0	0
0.2	8	-0.543	0.023	-0.045	-0.194	0.021	-0.001
	0	0	0	0	0	0	0
0.3	8	-0.544	0.022	-0.044	-0.191	0.020	-0.000
	0	0	0	0	0	0	0
0.4	8	-0.548	0.020	-0.043	-0.189	0.019	0.000
	0	0	0	0	0	0	0
0.5	8	-0.552	0.019	-0.042	-0.187	0.018	0.000
	0	0	0	0	0	0	0
0.6	8	-0.0557	0.017	-0.041	-0.186	0.017	0.000
	0	0	0	0	0	0	0
0.7	8	-0.563	0.015	-0.039	-0.185	0.017	0.000
	0	0	0	0	0	0	0
0.8	8	-0.570	0.013	-0.038	-0.185	0.016	0.001
	0	0	0	0	0	0	0
0.9	8	-0.576	0.011	-0.037	-0.182	0.015	0.001
	0	0	0	0	0	0	0
1.0	8	-0.583	0.008	-0.035	-0.180	0.014	0.001
	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5 : Les coefficients de Fourier de la densité de charge des électrons de valence.

La première valeur représente la partie réelle et la deuxième représente la partie imaginaire.

### V.3.1- Structure de bandes positronique:

Pour illustrer l'effet du désordre compositionnel sur la structure de bandes de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  on a calculé celle-ci pour différentes valeurs de  $x$ . Vu la similarité de ces structures, nous avons présenté seulement la structure pour  $x = 0.5$ . La structure de bandes du positron de l'alliage équimolaire  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  est présentée sur la figure (17) [93]. A partir de cette figure, on constate que le désordre compositionnel n'a aucun effet sur la structure de bandes du positron. La deuxième observation qu'on peut faire est la ressemblance qualitative de la structure de bandes positronique à celle de l'électron (voir figure 2) avec l'exception que le spectre énergétique du positron ne présente pas une bande interdite (gap) au point  $\Gamma$ . Ce qui signifie que pour le positron toutes les bandes sont des bandes de conduction. Donc, on peut dire que le positron voit le solide comme étant un semimétal. L'absence du gap énergétique dans la structure de bandes du positron reflète sa nature, la ressemblance entre les deux structures de bandes est attribuée d'une part aux états que prend le positron dans les sites interstitiels dû au phénomène de répulsion par les coeurs ioniques et d'une autre part à la nature de leurs potentiels. Celui du positron est positif et électrostatique à cause de sa charge et l'absence du terme d'échange, tandis que celui de l'électron est électrostatique mais négatif en tenant compte de sa charge. Cependant, le potentiel électronique utilisé dans nos calculs est aussi positif puisque nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel. Ainsi, le positron voit la même symétrie que l'électron au sein de la matière. La structure de bandes du positron est presque semblable à celle d'une particule libre. Qualitativement, elle est similaire à celle du Ge et Si [36,94].

Une autre caractéristique qu'on peut observer de la figure (17) est le gap entre la première et la deuxième bande de valence au point  $x$  qui est égale à zéro, cette même observation a été tiré de la structure de bandes de l'électron. Ce gap qui a été proposé dans le cas de l'électron comme une mesure qualitative de l'ionicté du cristal a été aussi proposée par N.Bouarissa et al. [38] pour le positron dans les semiconducteurs III-V. Dans notre cas, on remarque que ce gap antisymétrique est nul, ce qui signifie que le  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  est purement covalent, ceci est en bon accord avec l'échelle d'ionicté de phillips, ce qui confirme la validité de l'utilisation de ce gap dans le cas du positron comme une mesure qualitative de l'ionicté même pour les semiconducteurs IV-IV. On remarque aussi à partir de cette figure, que l'état

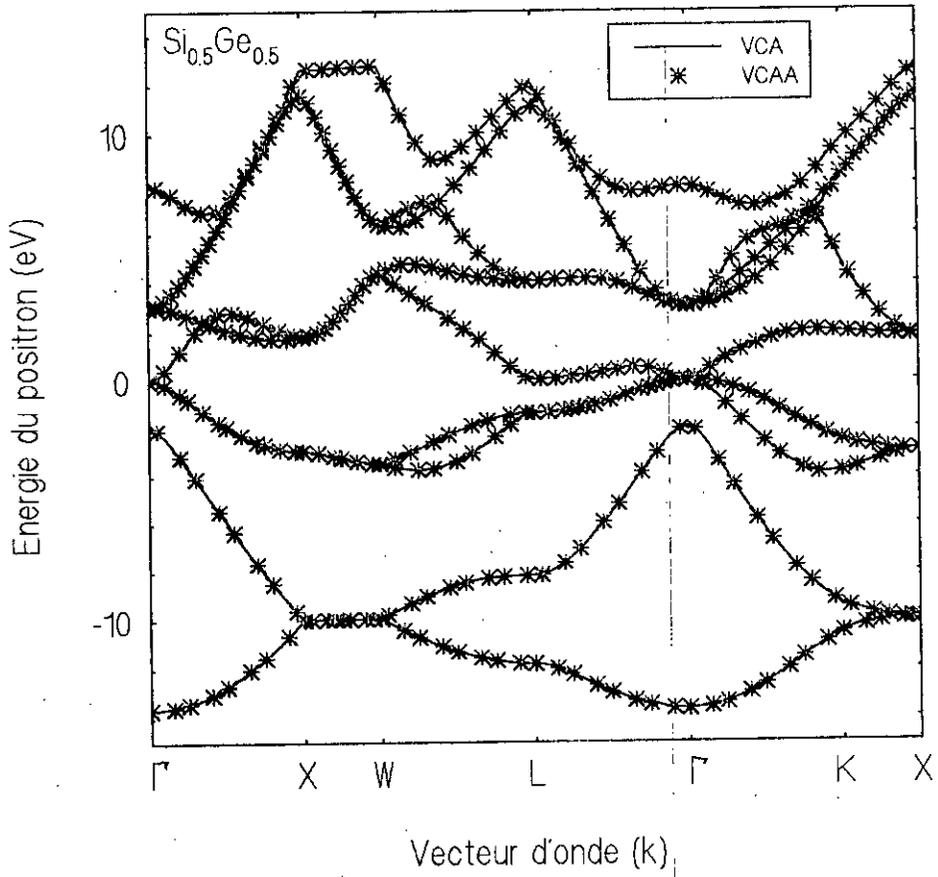
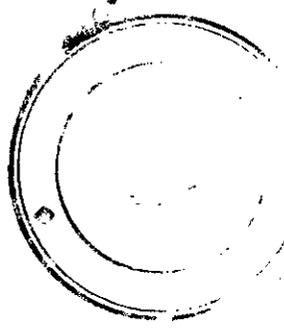


Figure 17 : La structure de bandes positronique de l'alliage semiconducteur  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ .

d'énergie positronique le plus bas est l'état  $\Gamma_1$  à  $k = 0$ , où le positron est complètement thermalisé (en équilibre thermique avec le milieu où il se trouve). La valeur d'énergie correspondante à cet état est de quelque eV.

La variation de l'énergie de thermalisation en fonction du fraction molaire  $x$  est montrée sur la figure (18) [93]. On note que, l'état le plus bas en énergie du positron qui correspond à l'énergie de thermalisation (état  $\Gamma_1$ ) dans le Si ( $x = 0$ ) se trouve au dessous de celui du positron dans le Ge. Cela signifie que le positron atteint l'équilibre thermique dans l'échantillon du Ge dans un temps petit comparé avec celui met pour atteindre la thermalisation dans le Si. Cela peut être attribué au fait que le Si est moins métallique que le Ge, puisque les gaps d'énergie sont 1.17 et 0.75 eV respectivement pour le Si et le Ge. On note aussi que, l'énergie de thermalisation est presque constante entre la fraction molaire  $x = 0$  et  $x = 0.15$ , mais elle augmente d'une façon continue, en augmentant la concentration du Ge en allant de  $x = 0.15$  à  $x = 1.0$ , donc on peut conclure que le positron diffuse mieux dans l'intervalle  $0.15 \leq x \leq 1.0$ . Nous avons fait une interpolation (fit) quadratique des moindres carrées des données présentées sur la figure (18), et nos valeurs se présentent sous forme polynomiale comme suit:

$$E_{th} = 0.338 x^2 - 0.029 x - 7.95 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{V.20})$$

$$E_{th} = 0.341 x^2 - 0.032 x - 7.95 \quad (\text{VCA améliorée}) \quad (\text{V.21})$$

Ce qui montre une non-linearité. Ce comportement n'est pas similaire à celui de l'énergie de thermalisation du positron dans  $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{Sb}$ . Où il a été trouvé que cette variation est linéaire [92].

Le positron dans un semiconducteur est similaire à un trou, il peut être considéré comme porteur de charge positive, les études du diffusion qui ont été faites montrent que le positron est considérablement moins mobile que le trou. Cela provient du fait que le positron possède une masse effective plus grande. La masse effective est un paramètre important pour l'étude de la diffusion du positron dans les semiconducteurs. Ce paramètre peut être obtenu de

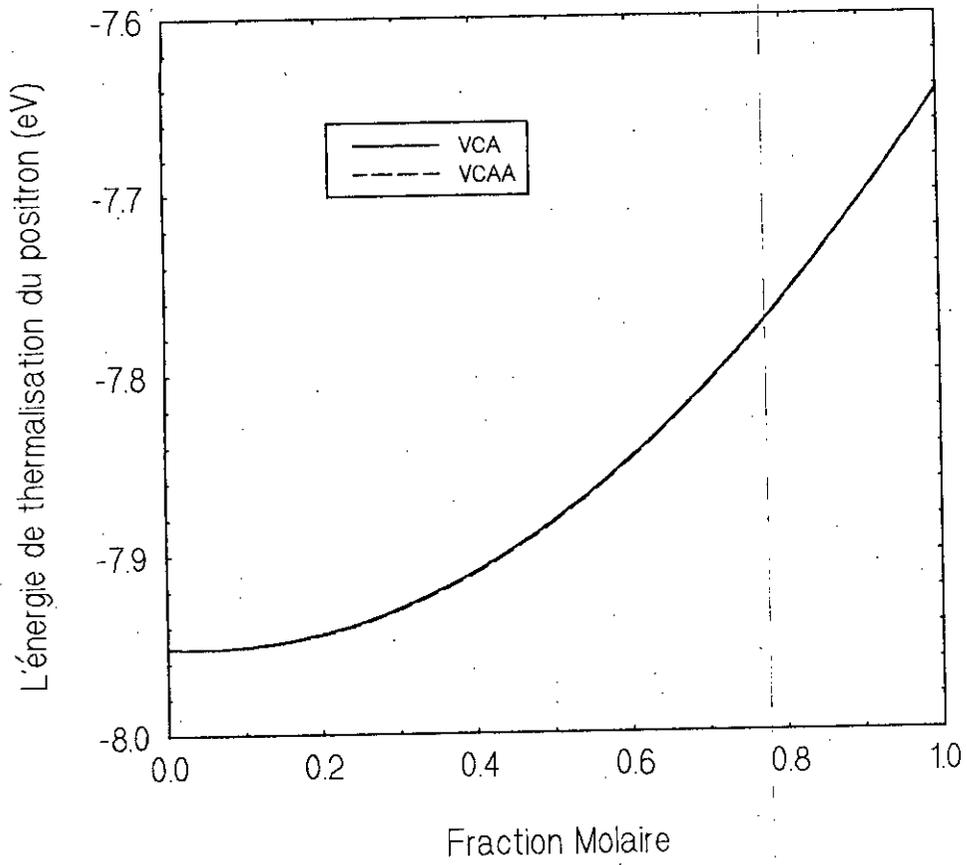


Figure 18 : La variation de l'énergie de thermalisation du positron en fonction de la fraction molaire.

la structure de bandes du matériau étudié. Au voisinage du point de haute symétrie  $\Gamma_1$ , La première bande du positron dans l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est presque parfaitement parabolique et isotropique. Donc La masse effective de la bande devient un scalaire et sa valeurs est indépendante des directions. La masse effective du positron a été déterminée en calculant l'énergie du positron pour quelques points  $k$  au voisinage du minimum de la première bande dans la structure énergétique du positron et en utilisant la relation:

$$m_b^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (\text{V.22})$$

La masse effective de la bande du positron pour différentes compositions  $x$  de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  avec  $0 \leq x \leq 1$  a été calculée par une interpolation parabolique des énergies calculées au voisinage de  $\Gamma_1$  (l'état le plus bas en énergie du positron). Notre résultat montre que La masse effective de la bande du positron est de  $1.302 m_0$  et  $1.306 m_0$  pour le Si et le Ge respectivement où  $m_0$  est la masse du positron libre [93]. Cette masse pour le Ge a été mesurée par Shullman et al, en utilisant la corrélation angulaire à une dimension [33]. Ces auteurs ont trouvé une valeur de  $(1.23 \pm 0.17) m_0$ . Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée dans nos calculs bien sûr dans les limites des erreurs expérimentales. Tandis que, dans le cas du Si, il apparaît que notre valeur calculée est plus petit que celle de  $(1.5 \pm 0.1) m_0$  estimée par Makinen (des données de la diffusion du positron) [95]. La masse effective déduite des données de mobilité peut être l'objet de plusieurs erreurs systématiques. L'estimation théorique direct du masse effective du positron devient complètement essentielle pour l'étude du diffusion du positron dans les semiconducteurs. Panda et al. ont obtenu la masse effective du positron dans le Si des calculs du premier principe [ab initio] [94]. Ces résultats montrent que la masse effective du positron calculée avec l'inclusion du potentiel de corrélation selon les différentes directions sont presque les mêmes et possède une valeur de l'ordre de  $1.33 m_0$ . Cela montre que la masse effective est isotrope. Cette valeur est presque la même que celle calculée dans ce présent travail. De l'autre part Panda et al. ont expliqué que le désaccord entre la masse effective du positron obtenue directement de la structure de bandes du positron et celle issue des données de la mobilité du positron (positron mobility data) revient à la négligence de la contribution de l'interaction positron-phonon et positron-plasmon. Malheureusement, en

absence des données expérimentales pour la masse effective du positron dans le Si, on ne peut rien dire sur l'exactitude de nos résultats.

La variation de la masse effective de la bande du positron en fonction de la fraction molaire  $x$ , tirée de la structure de bandes qui est calculée par la VCA avec et sans tenir compte de l'effet du désordre est représentée sur la figure (19), on voit clairement que la valeur de cette masse diminue en allant de  $x = 0$  à  $x = 0.5$ , mais elle augmente du  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  au Ge. Cette variation est non-linéaire où une vaste courbure est observée. Une interpolation des moindres carrées pour ces deux courbes, donne les expressions analytiques suivantes:

$$\frac{m_b^*}{m_0} = 0.124 x^2 - 0.116 x + 1.3 \quad (\text{VCA}) \quad (\text{V.23})$$

$$\frac{m_b^*}{m_0} = 0.134 x^2 - 0.126 x + 1.3 \quad (\text{VCA améliorée}) \quad (\text{V.24})$$

Il est à signaler aussi que la masse effective de la bande du  $e^-$  n'est pas sensible à l'effet du désordre.

### V.3.2- La distribution des positrons dans l'alliage $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ :

Si le calcul de la densité de charge électronique nous permet d'avoir une idée sur les propriétés de liaisons, celui du positron est aussi utile pour analyser son affinité dans les semiconducteurs.

La densité de charge positronique calculée le long de la direction  $[111]$  pour l'alliage équimolaire  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  au point de haute symétrie  $\Gamma_1$  est montrée sur la figure (20). La densité de charge est presque symétrique dans l'alliage  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ . Cela n'est pas le cas dans le  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ , où la distribution est plus marquée autour de l'anion [96]. Ces différences dans la densité de charge sont essentiellement attribuées aux effets des coeurs ioniques et aussi au nombre d'électrons de valence. On remarque bien l'exclusion du positron des régions du coeur,

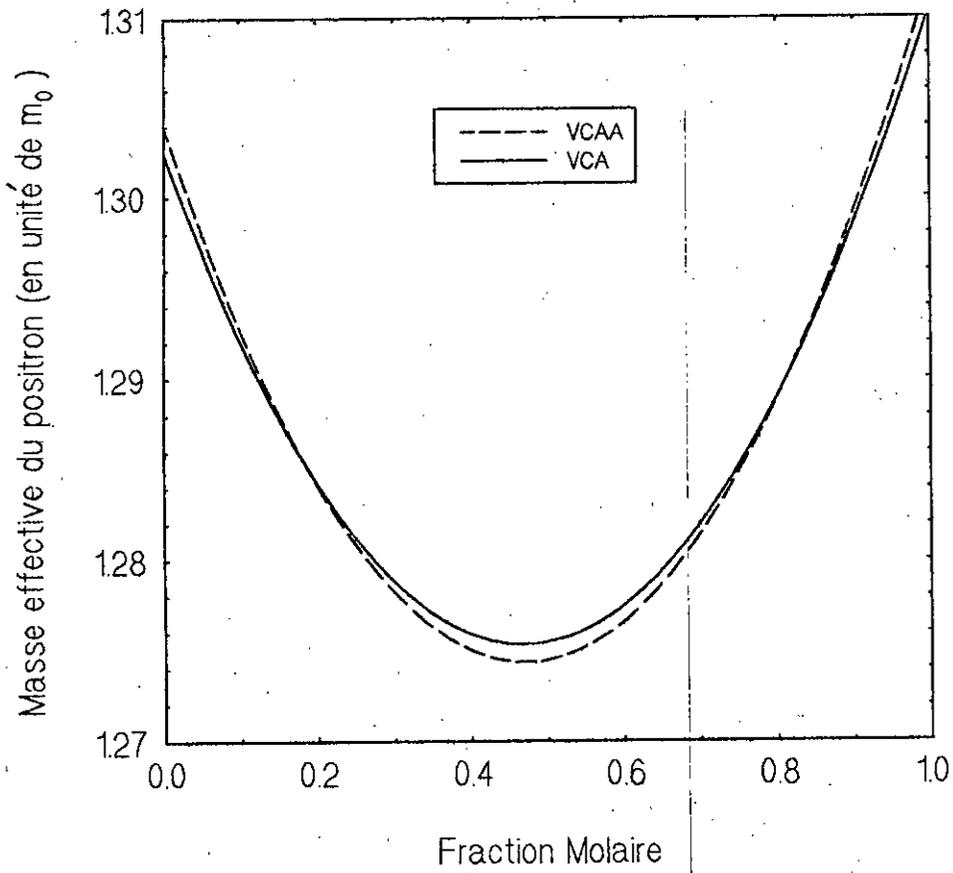


Figure 19 : La variation de la masse effective du positron en fonction de la composition  $x$ .

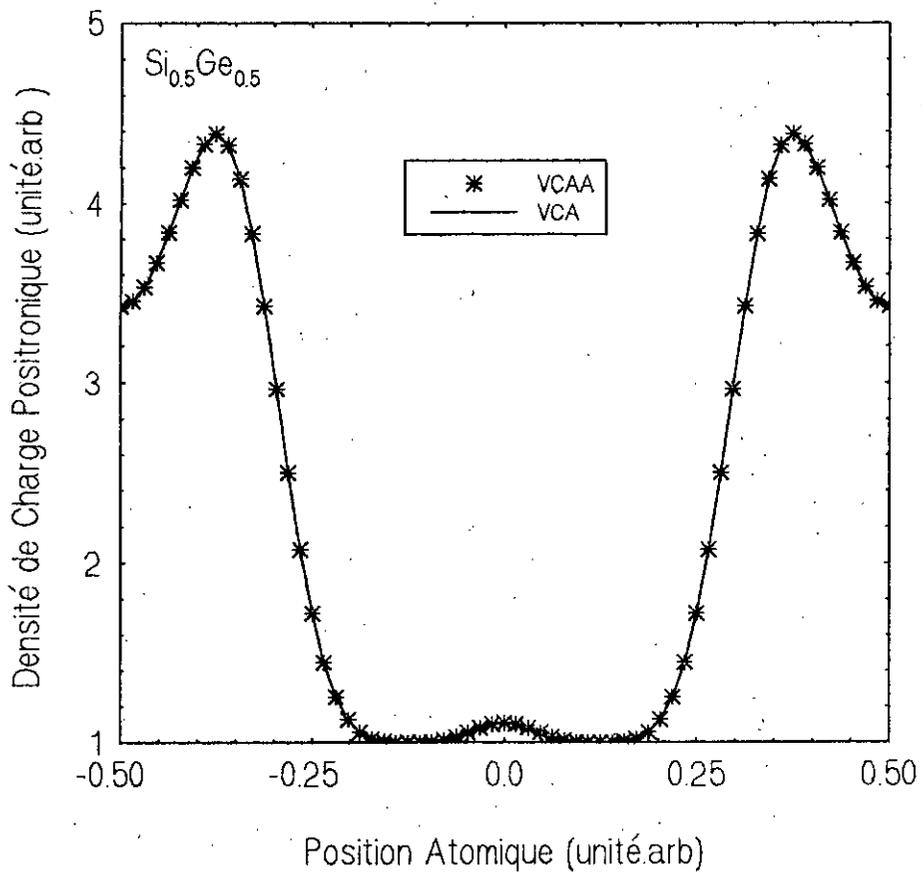


Figure 20 : La densité de charge de la première bande du positron au point gamma suivant la direction [111].

où il est attiré par les densités électroniques vers les régions interstitiels, cela est dû au fait que la charge du positron est positive. Donc on peut conclure que le positron s'annihile de préférence avec les électrons de valence.

L'évolution de la densité de charge maximale du positron pour différentes fractions molaires a été examinée dans la région interstitielle de l'anion au point  $\Gamma_1$ . Comme il est montré sur la figure (21). A Partir de cette figure, on constate que, la densité de charge augmente avec l'augmentation de la fraction molaire en allant du Si au Ge à travers l'alliage équimolaire  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ , la deuxième observation qu'on peut faire c'est l'effet de la différence entre les coeurs ioniques des parents des alliages possédant la même valence comme le cas du Si et du Ge où le positron est exclu du région du coeur du Ge d'une façon remarquable que dans celle du Si. Cela peut être expliquée par l'affinité du positron dans les deux semiconducteurs. Elle est plus grande dans le Ge que dans le Si. Donc on peut conclure que le positron a une préférence pour telle sorte d'atome.

Il est a noter que tous les calculs ont été fait séparément avec la VCA et La VCA améliorée. Le résultat le plus intéressant dans cette étude est que toutes les courbes concernant l'étude du positron sont insensible à la méthode utilisée, étant donnée que celles du VCA et du VCAA (où l'effet du désordre est inclu) sont superposées. On conclu donc que le fait d'introduire l'effet du désordre comme un potentiel effectif dans la VCA n'influ pas sur le positron dans l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et qu'il est suffisant d'utiliser seulement la méthode du cristal virtuel pour étudier les propriétés positroniques dans l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  contrairement à l'électron qui est très sensible à l'effet du désordre.

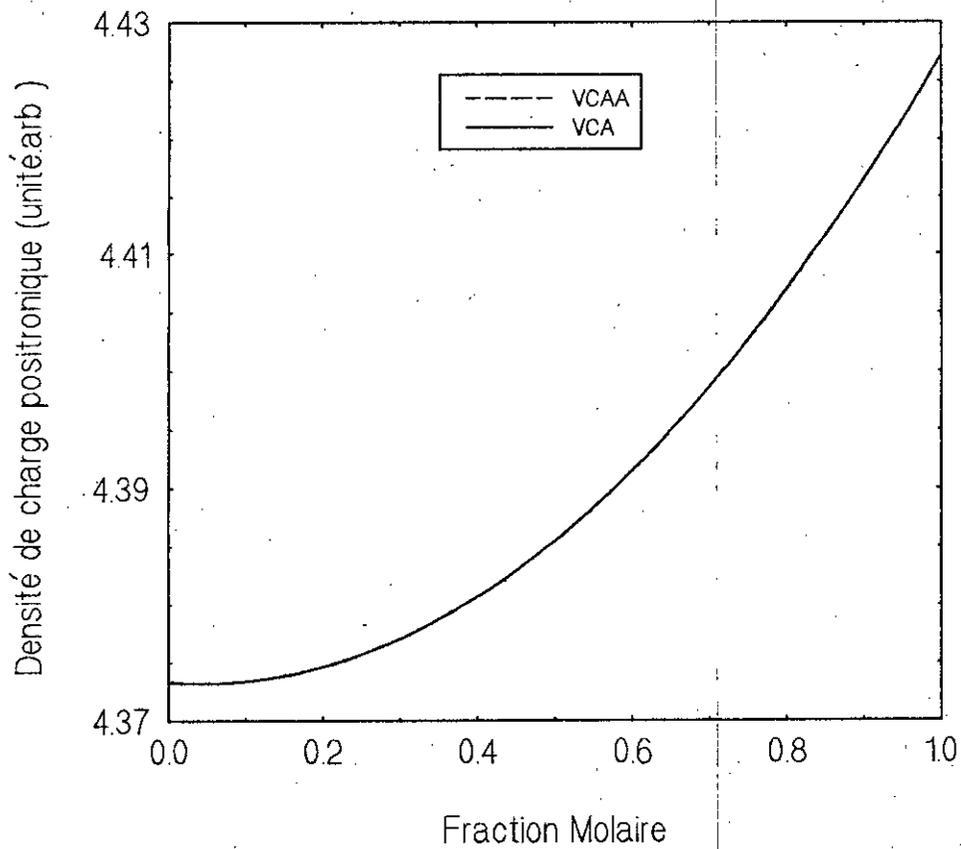


Figure 21 : La variation de la densité de charge positronique en fonction de la composition x.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Dans ce modeste travail, nous avons étudié les propriétés électroniques de l'alliage semiconducteur  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ainsi que l'effet du désordre sur l'électron et le positron dans cet alliage. Afin d'accomplir cette étude nous avons combiné la méthode des pseudopotentiels empirique locale et l'approximation du cristal virtuel avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel et du mismatch du paramètre du réseau dans le cas de l'électron. Dans le cas du positron, nous avons couplée la méthode de la particule indépendante.

Les principaux résultats de notre travail pour l'électron montrent que:

La relaxation du réseau de l'alliage a un effet très important sur les propriétés étudiées et ne peut pas être négligé.

La structure de bandes électronique est affectée par la présence du désordre compositionnel en particulier les gaps fondamentaux.

Dans l'alliage semiconducteur  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , le désordre compositionnel est plus important que le désordre structural lorsque la constante du réseau de l'alliage est calculée par la loi de Vegard. L'inverse est trouvé quand la loi de Vegard est violée. Ce qui signifie que la contribution de l'effet de la relaxation du réseau au désordre compositionnel est très important.

La valeur du point de croisement montre un bon accord avec celle de l'expérience (l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est un semiconducteur de gap indirect  $E_{\Gamma \rightarrow \Delta}$  pour  $0 \leq x \leq 0.79$  et  $E_{\Gamma \rightarrow L}$  pour  $0.79 \leq x \leq 1$ ) quand la déviation du paramètre du réseau  $a(x)$  de la loi de Vegard ainsi que le désordre chimique sont inclus.

La prédiction de Chelikowsky et al., reliant l'ionocité du cristal au «gap antisymétrique» entre la première et la seconde bande de valence dans le cas de l'électron est vérifiée pour l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Le Calcul de la densité de charge électronique nous révèle que le désordre a un effet négligeable sur cette dernière et que l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  est un semiconducteur purement covalent.

La variation de l'intensité de réflexion interdite  $I_R$  en fonction de la fraction molaire est non linéaire et sensible à l'effet du désordre.

Pour déterminer et comprendre mieux les propriétés électroniques de l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  et après avoir utilisé l'électron comme outil, nous avons utilisé le positron comme une sonde. Les résultats montrent que:

Il y a ressemblance qualitative de la structure de bandes positronique avec celle de l'électron, bien que la structure de bandes du positron ne présente pas un gap

Le désordre compositionnel n'a aucun effet sur la structure de bandes du positron.

L'hypothèse de Bouarissa et al., concernant l'ionicté du semiconducteur dans le cas du positron dans les semiconducteurs III-V a été aussi vérifié pour notre alliage IV-IV.

L'énergie de thermalisation du positron diminue d'une façon non linéaire en allant du Ge ( $x = 1$ ) au Si ( $x = 0$ ) et elle est plus importante pour le Ge que pour le Si.

Le positron diffuse mieux dans l'intervalle  $0.15 \leq x \leq 1.0$ .

L'absence de l'effet du désordre compositionnel sur l'énergie de thermalisation du positron.

La masse effective de la bande du positron dans le Ge est en bon accord avec celle mesurée par Shullman et al. Dans le cas du Si, cette masse diffère légèrement de celle estimée des données de la diffusion du positron, mais elle est en bon accord avec celle obtenue par Panda et al. Des calculs du premier principe (ab initio).

La masse effective du positron montre une dépendance quadratique de la fraction molaire  $x$ . Cette masse n'est pas sensible à l'effet du désordre.

La distribution des positrons dans l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  montrent que ces derniers sont complètement exclus des régions du coeur, et sont fortement repoussés vers les régions interstitielles.

L'affinité du positron est plus grande dans le Ge que dans le Si, ce qui signifie que le positron a une préférence pour telle sorte d'atome.

La densité de charge positronique n'est pas sensible à la méthode utilisée.

Donc d'une manière générale il est important de conclure que toutes les propriétés du positron sont insensibles à la méthode utilisée et que l'approximation du cristal virtuel est suffisante pour l'étude de ces derniers dans l'alliage  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , contrairement à l'électron qui est sensible à l'effet du désordre, où l'inclusion du désordre compositionnel est indispensable.

Ce travail n'est qu'une petite contribution dans le monde de la science qui n'a pas de fin.

# Références

## Références

---

- [1] P. Baranski, V. Klotchkov and I. Potykévitch, 'Electronique des semiconducteurs', Ed. Mir, Moscou, (1978) and references therein.
- [2] E. R. Johnson and M. Christian, *Phys. Rev*, 95, 560, (1954).
- [3] R. Klement and H Sandmann, *Naturwissenschaften*, 44, 349, (1957).
- [4] W. H. Dietz and H. A. Hermann, *Kristall und Techn*, 4, 413, (1969).
- [5] M. Glickman, *Phys. Rev*, 102, 1496, (1956).
- [6] T. Slykhause and H. Drickamer, *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 210, (1958).
- [7] E. F. Steiemeier and B. Abeles, *Phys. Semicond*, Paris, 701, (1964).
- [8] G. Bush and O. Vogt, *Helv. Phys. Acta*. 33, 437, (1960).
- [9] R. Braunstein, A. Moore and F. Herman, *Phys. Rev*, 109, 695, (1958).
- [10] A. Amith, *Phys. Rev*, 139, 624, (1965).
- [11] D. M. Rowe and R.W. Bunce, *J. Phys*, D2, 1497, (1969).
- [12] R. W. Keys, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 102, (1957).
- [13] A. J. Goss, R. E. Benson and W. G. Pfann, *Acta Metallurg*, 4, 332, (1956).
- [14] Masahino Nunoshira et al, *J. Appl. Phys*, 8, 1133, (1969).
- [15] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 5, 180, (1984).
- [16] Landolt-Borenstein [Numerical data and Fundamental Relationships in science and Technology, 17 a (1982) and 17 c (1984) (Springer Verlag, Berlin)].
- [17] C. Kittel, 'Physique de l'état solide', Ed. Dunod Université, (1983).
- [18] T. Shoma, *Phys. Status. Solidi B*, 111, 23, (1982).
- [19] N. Bouarissa, A. Tanto, H. Aourag and T. Bent Meziane, *Comp. Mat. Sci*, 3, 430, (1995).
- [20] K. Kassali, Thèse de Magister, Université de Sétif, Algeria, (1996).
- [21] W. J. Fan, M. F. Li and T. C. Chong, *J. Appl. phys*, 79, 188, (1996).
- [22] K. E. Newman and D. Dow. John, *Phys. Rev.*, B30, 1929, (1984).
- [23] S. F. Edwards, *Phil. Mag*, 6, 617, (1961).

- [24] J. L. Beeby, Phys. Rev, 135, 4130, (1964).
- [25] P. Sauven, Phys. Rev, 156, 809, (1967).
- [26] Luc. Valentin, 'Physique subatomique', Tome I, Ed. Herman, (1975).
- [27] Jean Marc Richard Encyclopaedia Universalis, 2, 309, (1985).
- [28] M. Moumen, Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Grenoble, France, (1984).
- [29] B. K. Panda and D P Mahapatra, J. Phys : Condes Matter, 5, 3475, (1993).
- [30] M Saito, A oshiyania and S Tanigawa, phys. Rev. B44, 10601, (1991).
- [31] H. Aourag, A. Belaidi, T. Kobayasi, R. N. West and B. Khelifa, Phys. Stat. Sol (b) 155, 191, (1989).
- [32] H. Kondo, T. Kubota, H. Nakashima, Y. Murakami, and S. Tanigawa, Phys. Stat. Sol (b) 177, 345, (1993).
- [33] M. A. Shullman, G. M. Beardsley and S. Berko, Appl. Phys, 5, 367, (1975).
- [34] R. N. West, J. Mayers and P. A. Walters, J. Phys, E14, 478, (1981).
- [35] T. Chiba and T. Akahane, positron annihilation, World Scientific, Singapore p 674, (1989).
- [36] H. Aourag, R. N. West, J. H. Kaiser and T. Kobayasi, Positron annihilation, World Scientific, Singapore, p 680, (1989).
- [37] N. Bouarissa, T. Kobayasi, H. Nara and H. Aourag, Solid State Commun, 96, 689, (1995).
- [38] N. Bouarissa, R. N. West and H. Aourag, Phys stat sol (b), 188, 723, (1995).
- [39] P. Kiréev, 'La physique des semiconducteurs', Ed. Mir. Moscou, (1975).
- [40] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Ed. Holt, Rinehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [41] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, 'In electronic structure and optical properties of semiconducteurs', Springer series in solid-state sciences, Ed Springer, New-York, (1988).
- [42] H. Aourag, Pseudopotential Method theory and practice, Winter College on Computational Condensed Matter Physics, University of Sidi-Bel-Abbes, 23-31 decembre (1995).
- [43] Génard Lesoult Technique de l'ingénieur, M 58.
- [44] Hachette, Le dictionnaire des sciences, 28-29, (1990).
- [45] J. L. Robert and E. Makovicky Universalis, 5, 752, (1985).
- [46] Z. Arrorg, Chem. 241, 305, (1939).

- [47] R. A. Smith, 'Semiconductors', Ed Cambridge University Press, (1961).
- [48] S. Adachi, J. Appl. Phys, 58, 3, (1985).
- [49] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199 (1987).
- [50] J. P. Dismukes, L. Ekstrom and R. J. Poff, J. Phys. Chem, 68, 3021, (1964).
- [51] R. Fabbri, F. Cembali and M. Servidori and A. Zani, J. Appl. phys. 74, 2359, (1993).
- [52] S. De Gironcoli and P. Giannozzi, Phys. Rev. Lett, 66, 2116, (1991).
- [53] D. Windisch and P. Becker, Phys. Status Sol A, 118, 379, (1990).
- [54] O. Brummer, V. Alex and G. Schulze. Ann Phys, 28, 118, (1972).
- [55] J. F. C. Boker and M. Hart, Acta crystallogr. A, 31, 364, (1975).
- [56] J. Mycielsky and A. M. Witowski, Phys. Stat. Sol (b) 134, 675, (1986).
- [57] D. J. Chadi, Phys. Rev. B16, 790, (1977).
- [58] H. Aourag, N. Bouarissa, N. Amrane and B. Khalifa, Comp. Mater. Sci. 3, 393, (1995).
- [59] J. A. Van Vechten and T. K. Begstresser, Phys. Rev. B1, 3351, (1970)
- [60] J. C. Phillips and J. A. Van Vechten, Phys. Rev. Lett 22, 705, (1969).
- [61] A. Baldereschi and K. Masckhe, Solid State Commun, 16,99, (1975).
- [62] S. J. Lee, T. S. Kwon, K. Nahm and C. K. Kim, J. Phys. Condens. Matter, 2, 3253 (1990).
- [63] W. Porod and D K Ferry, Phys. Rev, B27, 2587, (1983).
- [64] A. Baldereschi, E. Hense, K. Maschke, H. Newmann, K-R. Schulze and K. Unger, J. Phys. C : Solid State Phys, 10,4709 (1977).
- [65] José Leite Lopes, Universalis Encyclopaedia, 2, 1085, (1985).
- [66] J. Richard, Eden et Edwardo Derofael, Encyclopaedia universalis, 6, 268, (1985).
- [67] Héleine and Jean-Pierre Briand, Encyclopaedia universalis, 6, 867, (1985).
- [68] A. P. Mills Jr, Positron Solid State Physics, Ed Compositori-Bologna, (1983).
- [69] R. Paulin, Inst. Nat. Sci and Tec. Nu-Saclay- France.
- [70] S. Berko, Momentum Distribution Ed. by R. N. Silver and P. E. Sokol, 273, (Plenum) (1989).
- [71] Jean Marc Richard, Encyclopaedia universalis , 2, 309, (1985).
- [72] D. Blanc, ' Physique nucleaire', 2 Ed Masson, (1980).
- [73] Z. Chaoui, Thèse de Magister, Université de Sétif, Algeria, (1996) .
- [74] K.O.Jensen, A. B. Walker and N. Bouarissa, positron beams for solids and surfaces, Eds. P. J. Schultz, G. R. Massoumi and P. J. Simpson ( American Institute Of Physics, New-York ), 19, (1990).

- [75] N. Bouarissa, A. B. Walker and H. Aourag, Phys. Rev. Lett, (1997), submitted.
- [76] R. M. Nieminen and M. J. Puska, Positron annihilation, Ed P. G. Colman, S. C. Sharma and L. M. Diana, 395, (1982).
- [77] T. Richard. Weidner and Robert L. Sells, 'Elementary Modern Physics', 2 Ed alternate, (1978).
- [78] A. Tanto, Thèse de Magister, Université de Sétif, Algeria, (1996).
- [79] Alex H. Weiss, I. J. Rosenberg and K. F. Canter, Phys. Rev. B27, 867, (1983).
- [80] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556, (1976).
- [81] S. Krishnamurthy, A. Sher and A. B. Chen, Phys. Rev. Lett. 55, 320, (1985).
- [82] O. Madelung (editor), in numerical data and functional relationships in science and technology, group III, Springer, (1982).
- [83] J. Weber and M. I. Alonso, Phys. Rev. B40, 5683, (1989).
- [84] L. Vegard, Z. Phys. 5, 17, (1921).
- [85] Z. Charifi and N. Bouarissa, Phys. Lett. A, (1997), (accepted for publication).
- [86] P. E. Batson and J. F. Mraz, Appl. Phys. Lett. 5, 3285, (1991).
- [87] S. Krishnamurthy, A. Sher and A. B. Chen, Phys. Rev. B33, 1026, (1986).
- [88] J. R. Chelikowsky, T. J. Wagner, A. Jin and J. H. Weaver, Phys. Rev. B40, 9644, (1989).
- [89] S. Laoui, Thèse de Magister, Université de Sétif, Algeria, (1996) and references therein.
- [90] S. Laoui, N. Bouarissa, 5<sup>ème</sup> journées Maghrébines sur les sciences des matériaux, Hammamet, Tunisie, 8-10 novembre, (1996).
- [91] R. Collela, Phys. Scr., 15,43, (1977) and references therein.
- [92] N. Bouarissa, H. Aourag, Solid State Commun, 101, 205, (1997).
- [93] N. Bouarissa, Z. Charifi, J. Phys. Condens. Matter, (1997), Submitted.
- [94] B. K. Panda, Y. Y. Shan, S. Fung, and C. D. Berling, Phys. Rev. B 52, 5690, (1995).
- [95] J. Makinen, Mater. Sci. Forum 105-110, 369, (1992).
- [96] N. Bouarissa and H. Aourag, Mat. Sci. Eng. B34. 58, (1995).