

50376
1985
167

50376
1985
167
N° D'ORDRE : 25

THESE DE DOCTORAT

de l'Université des Sciences et Techniques de Lille
mention PHYSIQUE

présentée par

Pierre-Emmanuel LIPPENS

Ingénieur ISEN

DEUX ASPECTS THEORIQUES DE LA PHYSIQUE DES SEMI-CONDUCTEURS :

- *Tension acoustoélectrique transverse*
- *Propriétés électroniques des agrégats de CdS et ZnS en solution*

Soutenu le 12 Décembre 1985, devant la commission d'examen :



Président : M. DUBOIS

Membres : M. BENSOUSSAN

M. LANNOO

Melle LELEYTER

M. POULIQUEN

A LA MEMOIRE DE MA MERE

Cette thèse a été préparée au Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces (L.A. 253) sous la direction de Monsieur M. LANNOU. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, sa disponibilité et les précieux conseils dont il m'a fait bénéficier.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à Madame G. DALMAI et à Monsieur J.F. POULIQUEN pour l'aide qu'ils m'ont apportée concernant la première partie de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur H. DUBOIS d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie également Monsieur M. BENSOUSSAN et Melle M. LELEYTER d'avoir accepté de participer à mon jury.

Monsieur G. ALLAN et Madame C. PRIESTER m'ont fait profité de leurs compétences scientifiques. Je les remercie vivement du temps qu'ils m'ont consacré.

Je remercie l'Institut Supérieur d'Electronique du Nord pour l'aide matérielle qu'elle m'a apportée.

Toute ma sympathie va à l'égard des membres du laboratoire pour leur amical soutien.

Enfin je tiens à remercier Mesdames M.T. LEMAN et E. BARBASSO pour le remarquable travail de dactylographie qu'elles ont effectué.

SOMMAIRE

| | <u>Page</u> |
|--|-------------|
| INTRODUCTION | 1 |
| <u>PARTIE I : CALCUL DE LA TENSION ACOUSTOELECTRIQUE TRANSVERSE</u> | |
| Introduction | 4 |
| <u>Chapitre I : CALCUL DU POTENTIEL A LA SURFACE DU SEMI-CONDUCTEUR</u> | 6 |
| I.1. Calcul rigoureux | 7 |
| I.1.1. Calcul du déplacement électrique et du potentiel élec- trique | 7 |
| I.1.2. Conditions aux limites | 8 |
| I.2. Calcul approché | 9 |
| I.2.1. Calcul basé sur la linéarisation de l'équation (2) | 10 |
| I.2.2. Application de la méthode des perturbations | 13 |
| <u>Chapitre II : CALCUL DE LA TENSION ACOUSTOELECTRIQUE TRANSVERSE.</u> | 16 |
| II.1. Modèle unipolaire | 17 |
| II.1.1. Calcul de la tension acoustoélectrique transverse | 17 |
| II.1.2. Calcul de la puissance acoustique maximale | 22 |
| II.1.3. Modèle unipolaire simplifié | 24 |
| II.1.4. Comparaison avec les modèles existants | 27 |
| II.2. Modèle bipolaire | 31 |
| II.2.1. Calcul de la tension acoustoélectrique transverse | 31 |
| II.2.2. Comparaison avec le calcul de P. Das et al | 35 |
| II.2.3. Comparaison des modèles unipolaire et bipolaire | 35 |
| II.2.4. Influence du gap d'air | 38 |
| II.2.5. Evaluation de la zone d'interaction du champ électrique avec les porteurs de charge | 38 |
| II.2.6. Variations des grandeurs dynamiques à l'intérieur du semi-conducteur | 40 |
| II.2.7. Caractérisation d'un semi-conducteur par la mesure de la T.A.T. | 44 |

| | |
|---|----|
| II.3. Modèles incluant la courbure des bandes d'énergie près de la surface | 46 |
| II.3.1. Introduction | 46 |
| II.3.2. Premier calcul simplifié | 47 |
| II.3.3. Second calcul simplifié | 47 |
| II.3.4. Conclusion | 52 |
| | |
| <u>Chapitre III</u> : COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX | 52 |
| III.1. Influence de la puissance acoustique | 53 |
| III.2. Influence de la conductivité de volume | 54 |
| III.3. Conclusion | 55 |
| | |
| Conclusion | 56 |
| Annexe 1 | 58 |
| Annexe 2 | 58 |
| Annexe 3 | 59 |
| Bibliographie | 60 |
| | |
| <u>PARTIE II</u> : <u>PROPRIETES ELECTRONIQUES DES AGREGATS DE CdS et ZnS</u> <u>EN SOLUTION</u> | |
| | |
| Introduction | 62 |
| | |
| <u>Chapitre I</u> : RESULTATS EXPERIMENTAUX | 64 |
| I.1. Introduction | 64 |
| I.2. Synthèse des microcristaux de ZnS et de CdS | 64 |
| I.3. Structure cristalline des microcristaux de ZnS et de CdS ... | 66 |
| I.4. Mise en évidence des phénomènes quantiques par absorption optique | 67 |
| I.5. Conclusion | 69 |
| | |
| <u>Chapitre II</u> : Méthode de calcul des niveaux d'énergie d'un agrégat | 70 |
| II.1. Simplification de l'équation de Schrödinger | 71 |

| | |
|--|-----|
| II.1.1. Equation de Schrödinger pour un système quelconque | 71 |
| II.1.2. Approximation adiabatique | 72 |
| II.1.3. Hamiltonien monoélectronique | 73 |
| II.1.4. Approximation des liaisons fortes | 74 |
| II.1.5. Intégrales à deux centres | 77 |
| II.1.6. Limitation des interactions extra-atomiques | 78 |
| II.1.7. Choix d'une base d'orbitales atomiques | 79 |
| II.1.8. Application de la méthode des liaisons fortes aux agrégats | 80 |
| II.2. Résolution de l'équation de Schrödinger par la méthode de récursion | 80 |
| II.2.1. La méthode de récursion | 80 |
| II.2.2. Signification physique des coefficients de récursion | 81 |
| II.2.3. Cas des cristaux finis et infinis | 82 |
| II.2.4. Problèmes posés par la précision du calcul numérique | 83 |
| II.2.5. Limitation du nombre de coefficients | 84 |
| II.2.6. Notion de densité d'états locale | 85 |
| II.2.7. Conclusion | 85 |
| | |
| <u>Chapitre III</u> : Niveaux d'énergie d'une chaîne linéaire de dimension finie | 86 |
| III.1. Chaîne linéaire constituée d'orbitales s | 87 |
| III.1.1. Equation de Schrödinger | 87 |
| III.1.2. Chaîne linéaire infinie | 88 |
| III.1.3. Chaîne linéaire finie | 90 |
| III.1.4. Répartition des niveaux d'énergie | 91 |
| III.1.5. Densité d'états locale | 94 |
| III.1.6. Cas particuliers | 99 |
| III.2. Chaîne covalente avec orbitales pendantes | 100 |
| III.2.1. Equation de Schrödinger | 100 |
| III.2.2. Chaîne infinie | 102 |
| III.2.3. Modèle simplifié de la chaîne finie | 104 |
| III.2.4. Modèle simplifié de la chaîne infinie | 107 |
| III.2.5. Variations des largeurs du gap et des bandes : modèle simplifié | 108 |

| | |
|--|-----|
| III.2.6. Chaîne linéaire finie | 109 |
| III.2.7. Variations des largeurs du gap et des bandes | 111 |
| III.2.8. Conclusion | 113 |
| III.3. Chaîne covalente sans orbitale pendante | 113 |
| III.3.1. Equation de Schrödinger | 113 |
| III.3.2. Variations des largeurs du gap et des bandes : modèle simplifié | 114 |
| III.3.3. Chaîne linéaire finie | 115 |
| III.3.4. Variation des largeurs du gap et des bandes | 117 |
| III.3.5. Conclusion | 118 |
| III.4. Approximation de la masse effective | 119 |
| III.4.1. Intérêt de l'approximation de la masse effective | 119 |
| III.4.2. Puits de potentiel unidimensionnel infini | 119 |
| III.4.3. Niveaux d'énergie dans l'approximation de la masse ef- fective | 120 |
| III.4.4. Comparaison avec la chaîne linéaire constituée d'orbi- tales s | 121 |
| III.4.5. Comparaison avec la chaînes covalentes | 121 |
| | |
| <u>Chapitre IV</u> : Evolution des bords de bandes d'un cristal de struc- ture zinc-blende en fonction de sa taille | 123 |
| IV.1. Cristal cubique simple de dimensions finies | 124 |
| IV.1.1. Cristal cubique constitué d'orbitales s | 124 |
| IV.1.2. Structure électronique | 124 |
| IV.1.3. Variation de la largeur de bande | 126 |
| IV.1.4. Masses effectives équivalentes | 126 |
| IV.1.5. Cristal cubique avec orbitales p et interactions de sur- face | 128 |
| IV.2. Cristal de structure Zinc-Blende : modèle sp^3 | 131 |
| IV.2.1. Structure des agrégats de ZnS et de CdS | 131 |
| IV.2.2. Structure Zinc blende | 131 |
| IV.2.3. Equation de Schrödinger | 133 |
| IV.2.4. Intégrales à deux centres | 134 |

| | |
|---|-----|
| IV.2.5. Paramètres du calcul en liaisons fortes | 135 |
| IV.2.6. Calcul des paramètres | 136 |
| IV.2.7. Structure de bandes du silicium | 138 |
| IV.2.8. Structure de bandes du ZnS et du CdS | 140 |
| IV.2.9. Améliorations du modèle sp^3 | 141 |
| IV.3. Cristal de structure de zinc blende : modèle $sp^3 s^*$ | 142 |
| IV.3.1. Description et avantages du modèle $sp^3 s^*$ | 142 |
| IV.3.2. Paramètres du calcul en liaisons fortes | 143 |
| IV.3.3. Calcul des paramètres | 144 |
| IV.3.4. Structure de bandes du silicium | 145 |
| IV.3.5. Structure de bandes du ZnS et du CdS | 148 |
| IV.3.6. Conclusion | 149 |
| IV.4. Structure électronique d'un cristal de dimension finie | 149 |
| IV.4.1. Introduction | 149 |
| IV.4.2. Méthode de récursion et densité d'états | 149 |
| IV.4.3. Forme des agrégats | 150 |
| IV.4.4. Influence des orbitales pendantes | 152 |
| IV.4.5. Saturation des orbitales pendantes par des orbitales de type s | 152 |
| IV.4.6. Saturation des orbitales pendantes par des orbitales hy- bridées de type s | 153 |
| IV.4.7. Influence du nombre de coefficients | 155 |
| IV.4.8. Choix des orbitales de départ pour la méthode de récur- sion | 158 |
| IV.4.9. Evolution de la densité d'états locale au centre d'un agrégat | 160 |
| IV.4.10. Variation des bords de bandes | 162 |
| IV.4.11. Approximation de la masse effective | 165 |
| IV.4.12. Puits cubique et sphérique | 166 |
| IV.4.13. Variation des largeurs du gap et de la bande de valence.. | 167 |
| IV.4.14. Discussion | 168 |
| IV.4.15. Conclusion | 171 |

| | |
|---|-----|
| <u>Chapitre V</u> : INTERPRETATION DES COURBES D'ABSORPTION OPTIQUE | 172 |
| V.1. Coefficient d'absorption optique | 173 |
| V.2. Allure générale des courbes d'absorption optique | 175 |
| V.3. Interprétation de la forme du pic d'absorption | 177 |
| V.4. Conclusion | 178 |
| Conclusion | 180 |
| Annexe 1 | 182 |
| Annexe 2 | 185 |
| Annexe 3 | 189 |
| Annexe 4 | 193 |
| Annexe 5 | 196 |
| Bibliographie | 198 |

INTRODUCTION

Les propriétés physiques liées aux surfaces des semi-conducteurs ont pris une importance considérable. En effet l'utilisation des semi-conducteurs de petites dimensions : composants électroniques, catalyseurs etc ... ont rendu nécessaire leur compréhension. Celle-ci est devenue possible grâce au développement des moyens expérimentaux et informatiques. Deux aspects théoriques de ce domaine de la physique ont été étudiés :

- La Tension Acoustoélectrique Transverse
- Les propriétés électroniques des agrégats de CdS et de ZnS en solution

La propagation d'un champ électrique à la surface d'un semi-conducteur crée à l'intérieur de celui-ci un potentiel continu décroissant à partir de la surface. L'origine physique de ce phénomène est liée au couplage non linéaire entre le champ électrique et la charge d'espace qu'il crée. La mesure de ce potentiel pourrait nous renseigner sur les propriétés électriques de surface du semi-conducteur sans en modifier l'état. D'où l'idée d'une technique de caractérisation basée sur cette mesure.

Expérimentalement le champ électrique est engendré par une onde acoustique se propageant à la surface d'un matériau piézoélectrique. Il apparaît aux bornes du semi-conducteur posé sur ce matériau une tension continue dans la direction de propagation de l'onde : Tension Acoustoélectrique Longitudinale (T.A.L.) et une tension continue perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde : Tension Acoustoélectrique Transverse (T.A.T.)

La mesure de la T.A.T. en fonction de certains paramètres expérimentaux (résistivité du semi-conducteur, puissance acoustique etc...) a montré l'intérêt de cette technique. En particulier l'illumination du semi-conducteur a permis la localisation de défauts dont les niveaux se situent dans le gap. Cependant, les calculs de la T.A.T. existants apparaissent contradictoires et ne permettent pas d'interpréter les résultats expérimentaux.

Nous avons effectué un calcul de la T.A.T. et réalisé une étude critique des modèles théoriques publiés. Nous montrons que leur diversité est liée à la présentation des calculs, aux différences d'approximations et à une utilisation abusive des résultats. Nous développons différents modèles incluant les porteurs minoritaires et la courbure des bandes d'énergie à la surface du semi-conducteur. Enfin nous comparons ces calculs à quelques résultats expérimentaux.

Des agrégats de CdS et de ZnS dont le diamètre est compris entre 20 Å et 60 Å ont été récemment synthétisés par réaction chimique. Ils possèdent une structure cristalline de type zinc-blende analogue à celle du cristal infini et leur forme bien que mal définie est quasi sphérique.

Des expériences de fluorescence et surtout d'absorption optique indiquent que les propriétés électroniques de ces cristaux sont fonction de leur taille. Nous montrons que ce phénomène est attribuable à la quantification des niveaux d'énergie causée par l'existence des surfaces.

Nous étudions la répartition des niveaux d'énergie d'une chaîne linéaire finie. Nous obtenons ainsi des expressions analytiques que nous pouvons exploiter simplement. Nous mettons en évidence l'évolution régulière des niveaux d'énergie discrets vers la densité d'états.

Nous déterminons les variations du gap des cristaux de CdS et de ZnS en fonction de leur taille. Nous utilisons l'approximation des liaisons fortes et la théorie de la masse effective. Les résultats obtenus coïncident avec la position des pics d'absorption observables expérimentalement. Enfin nous interprétons les caractéristiques générales de la courbe d'absorption optique.

PARTIE I

TENSION ACOUSTOÉLECTRIQUE TRANSVERSE

INTRODUCTION

Une onde acoustique se propageant à la surface d'un cristal piézoélectrique tel que le niobate de lithium (LiNbO_3) génère un champ électrique situé dans le plan sagittal. Ce champ électrique interagit avec les porteurs de charge d'un semi-conducteur situé à proximité et provoque l'apparition d'une tension continue perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde : la T.A.T. Nous calculons la T.A.T. en supposant que la présence du semi-conducteur ne perturbe quasiment pas la propagation de l'onde acoustique. Il est alors possible de séparer le calcul de l'amplitude du potentiel électrique se propageant à la surface du semi-conducteur (chapitre I) de celui de la T.A.T. (chapitre II).

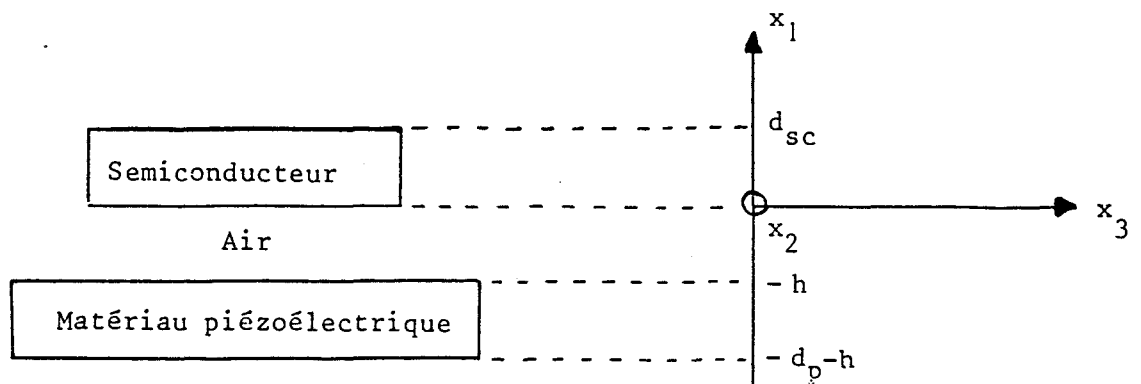
Dans le premier chapitre nous montrons que le calcul rigoureux du potentiel se propageant à la surface du cristal piézoélectrique nécessite une résolution numérique self-consistante. En supposant que la propagation de l'onde acoustique n'est pas perturbée par le semi-conducteur nous développons deux calculs analytiques approchés. Nous obtenons une même expression de l'amplitude du potentiel en fonction des paramètres physiques du système "cristal piézoélectrique/air/semi-conducteur".

Dans le second chapitre nous calculons la T.A.T. pour différents états du semi-conducteur. Nous supposons d'abord que son potentiel de surface en absence d'onde acoustique est nul. Nous développons deux modèles sans et avec porteurs minoritaires : modèles unipolaire et bipolaire. Nous comparons nos résultats aux théories existantes afin de comprendre leur "apparente diversité". Enfin nous envisageons un calcul simple de la T.A.T.

lorsqu'un potentiel existe à la surface du semi-conducteur en absence d'onde acoustique.

Pour le troisième chapitre nous comparons quelques résultats expérimentaux aux calculs précédents : influence de la conductivité du semi-conducteur et de la puissance acoustique. Nous verrons ainsi la difficulté de comparer quantitativement ces résultats compte tenu des conditions expérimentales.

Dans la suite de cette étude nous utilisons la configuration suivante :



Le système d'axes $(0, x_1, x_2, x_3)$ est équivalent au système d'axes cristallographiques $(0, \bar{Y}, X, Z)$ du niobate. Les valeurs numériques utilisées dans les calculs sont répertoriées en annexe III.

CHAPITRE I

Calcul du potentiel à la surface du semi-conducteur

Nous montrons que le calcul rigoureux du potentiel à la surface du semi-conducteur nécessite un traitement numérique self-consistent. Afin d'obtenir une solution analytique simple nous utilisons les approximations suivantes :

- a) approximation quasi-statique : la vitesse de propagation des ondes acoustiques est négligeable devant la vitesse de la lumière ($v \approx 3,5 \text{ km/s}$)
- b) l'onde se propageant à la surface du matériau piézoélectrique est peu perturbée par le semi-conducteur
- c) le matériau piézoélectrique a une épaisseur très grande devant la longueur d'onde ($d_p \approx 1 \text{ mm} \gg \lambda = 35 \text{ } \mu\text{m}$).

Nous développons deux calculs aboutissant à la même expression du potentiel se propageant à la surface du semi-conducteur.

I.1. CALCUL RIGoureux

I.1.1. Calcul du déplacement électrique et du potentiel électrique

Le déplacement \vec{u} d'un volume élémentaire de masse ρ du matériau piézoélectrique est lié au potentiel ϕ par la relation :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl}^E \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j \partial x_k} \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

avec :

C_{ijkl}^E : éléments du tenseur des rigidités élastiques à champ électrique constant

e_{kij} : éléments du tenseur des constantes piézoélectriques.

L'induction \vec{D} est donnée par la relation :

$$D_j = e_{jkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} - \epsilon_{jk}^S \frac{\partial \phi}{\partial x_k} \quad (2)$$

où les ϵ_{jk}^S sont les éléments du tenseur des permittivités diélectriques à déformation constante.

Le matériau piézoélectrique étant isolant, l'induction \vec{D} vérifie l'équation de Poisson :

$$e_{jkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} - \epsilon_{jk}^S \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \quad (3)$$

Les équations (1) et (3) forment un système de quatre équations différentielles à quatre inconnues u_1, u_2, u_3, ϕ . On considère la propagation d'une onde plane de pulsation ω se propageant à la surface du matériau piézoélectrique dans la direction x_3 à la vitesse v .

$$\begin{aligned} u_l &= u_{0l} e^{j(\omega t - kn_i x_i)} & l &= 1, 2, 3 \\ \phi &= \phi_0 e^{j(\omega t - kn_i x_i)} \end{aligned} \quad (4)$$

k est le vecteur d'onde complexe lié à la vitesse v de l'onde acoustique par la relation $k = \omega/v$. Les coefficients n_i ont pour valeurs :

$$n_1 = j\zeta \quad n_2 = 0 \quad n_3 = 1 \quad (5)$$

ζ représente l'amortissement de l'onde acoustique à travers le matériau piézoélectrique dans la direction x_1 .

En substituant ces solutions dans (1) et (3), on obtient un système homogène de quatre équations à quatre inconnues u_{0l} ($l=1,2,3$) et ϕ_0 . Ce système admet des solutions non triviales si son déterminant est nul :

$$\det_1 (v, \zeta) = 0 \quad (6)$$

Puisque v est complexe, la relation (6) est un polynôme du 8ème degré en ζ à coefficients complexes. A chaque mode ζ_r est associée une solution $(u_{0l}^{(r)}, \phi_0^{(r)})$. La solution générale est :

$$\begin{aligned} u_l &= \sum_r A_r u_{0l}^{(r)} e^{j(\omega t - kn_i^{(r)} x_i)} \\ \phi &= \sum_r A_r \phi_0^{(r)} e^{j(\omega t - kn_i^{(r)} x_i)} \end{aligned} \quad (7)$$

I.1.2. Conditions aux limites

Les coefficients A_r sont déterminés par les conditions aux limites :

1. matériau piézoélectrique semi-infini : $\text{Re}(\zeta) > 0$ où $\text{Re}(\zeta)$ est la partie réelle de ζ .

2. contrainte nulle en $x_1 = -h$:

$$\sum_r A_r T_{il}^{(r)} = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (8)$$

avec

$$T_{il}^{(r)} = (C_{ilk1} n_1^{(r)} u_{ok}^{(r)} + e_{kil} n_k^{(r)} \phi_0^{(r)}) e^{-\zeta_r h}$$

3. continuité de l'impédance électromagnétique en $x_1 = -h$.

L'impédance électromagnétique à la surface du matériau piézoélectrique est définie par :

$$Z_p(-h) = \frac{E_3(x_1 = -h)}{H_2(x_1 = -h)} = \frac{jk}{v} \frac{\phi(x_1 = -h)}{D_1(x_1 = -h)} \quad (9)$$

Si Z_A est l'impédance du milieu adjacent, la continuité du potentiel et de la composante normale de l'induction électrique en $x_1 = -h$ impose la condition :

$$Z_p(x_1 = -h) = Z_A(x_1 = -h) \quad (10)$$

soit pour l'équation (9)

$$\sum_r A_r (\phi_o(r) + D_1(r) \frac{jv}{k} Z_A(x_1 = -h)) = 0 \quad (11)$$

avec $D_1(r) = jk(\epsilon_{1l} \phi_o(r) n_k(r) - e_{1kl} u_{ol}(r) x_k(r)) e^{-\zeta_r h}$

Les équations (8) et (11) forment un système homogène d'inconnues A_r dont le déterminant doit vérifier :

$$\text{dét}_2(v_1, \zeta_r) = 0 \quad (12)$$

La vitesse v de l'onde acoustique doit vérifier simultanément les équations (6) et (12) d'où la nécessité d'un calcul self-consistent.

Cette méthode est applicable lorsque Z_A s'exprime simplement : vide, métal [1]. Dans le cas d'un semiconducteur, Z_A est fonction de plusieurs paramètres et l'exploitation des résultats nécessite un traitement informatique important. Celui-ci peut être évité par la recherche d'une solution approchée.

I.2. CALCUL APPROCHE

Pour obtenir une expression analytique du potentiel à la surface du semi-conducteur, nous supposons que la propagation des ondes acoustiques à la surface du matériau piézoélectrique est peu perturbée. Le couplage matériau piézoélectrique/semiconducteur étant de nature électromagnétique, le potentiel sera fonction de l'impédance à la surface du semiconducteur. Il sera aussi fonction de la variation relative de la vitesse de l'onde acoustique causée par la métallisation du matériau piézoélectrique (coefficient de couplage électromécanique $K^2/2$). Ainsi la perturbation inconnue créée par le semiconducteur sera déterminée à partir de l'effet perturbateur du métal connu rigoureusement [1].

Nous avons développé deux calculs aboutissant à un même résultat. Le premier reprend les travaux de K.A. Ingebrigtsen [2] basés sur la linéarisation de l'équation (12). Le second calcul est une application de la méthode des perturbations [3.4].

I.2.1. Calcul basé sur la linéarisation de l'équation (12)

a) Linéarisation de l'équation (12)

L'équation (12) peut s'écrire :

$$\det_2 (v, \zeta) = \det_3 (v, \zeta) + vZ_p (-h) \det_4 (v, \zeta) \quad (13)$$

Pour éviter de calculer $\det_3(v, \zeta)$ et $\det_4(v, \zeta)$ on considère les deux cas extrêmes suivants :

$$Z_A = 0 : \det_3 (v_0) = 0 \quad Z_A = \infty : \det_4 (v_\infty) = 0 \quad (14)$$

v_∞ et v_0 sont respectivement les vitesses de l'onde acoustique lorsque le milieu adjacent au matériau piézoélectrique est le vide ou un conducteur parfait. La signification physique de v_∞ est justifiée en annexe 1.

K.A. Ingebrigtsen définit un coefficient de couplage électromécanique $K_1^2/2 = (v_\infty - v_0)/v_0$. Pour un matériau fortement piézoélectrique comme le niobate de lithium $K_1^2/2$ est voisin de 0,03. La variation relative de vitesse est très faible et l'équation (13) peut être développée au premier ordre par rapport à v_0 et v_∞ :

$$\det_2 (v, \zeta) = a(v - v_0) + bvZ_p (-h) (v - v_\infty) \quad (15)$$

avec :

$$a = \left(\frac{\partial \det_3 (v)}{\partial v} \right)_{v_0} \quad b = \left(\frac{\partial \det_4 (v)}{\partial v} \right)_{v_\infty}$$

L'impédance à la surface du matériau piézoélectrique, est :

$$Z_p (-h) = \frac{-a}{bv} \cdot \frac{v - v_0}{v - v_\infty} \quad (16)$$

Le coefficient $\frac{-a}{bv}$ représente l'impédance du matériau piézoélectrique lorsque le coefficient de couplage électromécanique est nul (absence de

piézoélectricité). En calculant $Z_p(-h)$ à l'aide de l'équation (9) et en identifiant le résultat à (16), on obtient :

$$a/b = j/\epsilon_p \quad (17)$$

$$\text{avec } \epsilon_p = (\epsilon_{11}\epsilon_{33} - \epsilon_{13}^2)^{1/2}$$

L'équation (12) linéarisée s'écrit :

$$(v - v_o) - jv\epsilon_p Z_p(-h) (v - v_\infty) = 0 \quad (18)$$

b) Calcul du potentiel à la surface du matériau piézoélectrique

Le vecteur d'onde peut s'écrire :

$$k = k_\infty + \beta - i\alpha \quad (19)$$

avec :

k_∞ : vecteur d'onde associé au matériau piézoélectrique non perturbé

β : déphasage dû à la perturbation

α : atténuation due à la perturbation ($\alpha > 0$)

Le potentiel à la surface du matériau piézoélectrique est fonction de la valeur moyenne du flux de puissance acoustique S par unité de longueur suivant x_2

$$|\phi_p(x_1 = -h)|^2 = \frac{-4\alpha S}{|k|^2 \text{Re}(Z_p^{*-1})} \quad (20)$$

Le coefficient d'atténuation est obtenu à partir des équations (18) et (19):

$$\alpha = -\text{Im}(\Delta k) \approx -k_\infty \frac{K_2^2}{2} \text{Im}[(1 - jv\epsilon_p Z_p)^{-1}] \quad (21)$$

On pose $K_2^2/2 = (v_\infty - v_o)/v_\infty$.

$\text{Im}(\Delta k)$ est la partie imaginaire de Δk .

Le potentiel à la surface du matériau piézoélectrique est :

$$|\phi_p(x_1 = -h)|^2 = \frac{2SK_2^2}{k_\infty} \frac{\text{Im}[(1 - jv\epsilon_p Z_p)^{-1}]}{\text{Re}(Z_p^{*-1})} = \frac{2SK_2^2}{\omega\epsilon_p} \left| 1 - \frac{1}{jv\epsilon_p Z_p(-h)} \right|^{-2} \quad (22)$$

c) Calcul du potentiel à la surface du semiconducteur

Dans la configuration du système que nous avons choisie existe un gap d'air qui assure l'absence de contact mécanique. Nous devons donc calculer le potentiel à la surface du semiconducteur $\phi_{\text{air}}(x_1 = 0)$ en fonction de $\phi_p(x_1 = -h)$.

Le potentiel se propageant dans l'air vérifiant la loi de Laplace, on a :

$$\phi_{\text{air}}(x_1, x_3, t) = A_1 e^{k_\infty x_1} + A_2 e^{-k_\infty x_1} e^{j(\omega t - k_\infty x_3)} \quad (23)$$

Les coefficients A_1 et A_2 sont déterminés par les conditions aux limites en $x_1 = -h$ et $x_1 = 0$. Si ϕ_{sc} et D_{lsc} sont respectivement le potentiel et la composante suivant x_1 de l'induction électrique à l'intérieur du semiconducteur, on peut définir l'impédance :

$$Z_{\text{sc}}(x_1 = 0) = \frac{jk_\infty}{v_\infty} \frac{\phi_{\text{sc}}(x_1 = 0)}{D_{\text{lsc}}(x_1 = 0)} \quad (24)$$

On obtient :

$$Z_p(x_1 = -h) = \frac{1}{jv_\infty \epsilon_0} \frac{jv_\infty \epsilon_0 Z_{\text{sc}}(0) - \text{th}(k_\infty h)}{1 - jv_\infty \epsilon_0 Z_{\text{sc}}(0) \text{th}(k_\infty h)} \quad (25)$$

$$\phi_{\text{air}}(0, x_3, t) = \frac{-jv_\infty \epsilon_0 Z_{\text{sc}}(0) \phi_p(-h)}{\text{sh}(k_\infty h) - jv_\infty \epsilon_0 Z_{\text{sc}}(0) \text{ch}(k_\infty h)} \quad (26)$$

soit en utilisant (22) :

$$|\phi_{\text{air}}(x_1 = 0)|^2 = \frac{2SK_2^2 \epsilon_p}{\omega} x \left| \frac{jv_\infty \epsilon_0 Z_{\text{sc}}(0)}{\epsilon_0 \text{ch}(k_\infty h) + \epsilon_p \text{sh}(k_\infty h) - jv_\infty \epsilon_0 Z_{\text{sc}}(0) [\epsilon_0 \text{sh}(k_\infty h) + \epsilon_p \text{ch}(k_\infty h)]} \right|^2 \quad (27)$$

I.2.2. Application de la méthode des perturbations

a) Variation du vecteur d'onde

En appliquant les équations de la piézoélectricité à la propagation d'une onde acoustique non perturbée et à celle d'une onde acoustique perturbée, on met en évidence la relation de réciprocité : [4].

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (-v_i^{\ddot{}} T_{ij}^{\ddot{}} - v_i^{\dot{}} T_{ij}^{\ddot{}} + j\omega (\phi^{\ddot{}} D_j^{\dot{}} - \phi^{\dot{}} D_j^{\ddot{}})) = 0 \quad (28)$$

où $v_i^{\dot{}}$, $T_{ij}^{\dot{}}$, $D_j^{\dot{}}$ et $\phi^{\dot{}}$ sont les grandeurs associées à l'onde perturbée.

Considérons un matériau piézoélectrique semi-infini, en absence de contact mécanique en $x_1 = -h$ l'intégration de (28) suivant x_1 donne la variation du vecteur d'onde :

$$\Delta k = k' - k = \frac{\omega (\phi^{\ddot{}}(0) D_1^{\dot{}}(0) - \phi^{\dot{}}(0) D_1^{\ddot{}}(0))}{\int_{-\infty}^{-h} [-v_i^{\ddot{}} T_{i3}^{\ddot{}} - v_i^{\dot{}} T_{i3}^{\ddot{}} + j\omega (\phi^{\ddot{}} D_3^{\dot{}} - \phi^{\dot{}} D_3^{\ddot{}})] dx_1 + j\omega \int_{-h}^0 (\phi^{\ddot{}} D_3^{\dot{}} - \phi^{\dot{}} D_3^{\ddot{}}) dx_1} \quad (29)$$

Lorsque le couplage électromécanique est faible, le dénominateur de (29) peut être relié directement à la valeur moyenne du flux de puissance acoustique S par unité de longueur suivant x_2 :

$$\Delta k = \frac{\omega}{4S} (\phi^{\ddot{}}(x_1=0) D_1^{\dot{}}(x_1=0) - \phi^{\dot{}}(x_1=0) D_1^{\ddot{}}(x_1=0)) \quad (30)$$

Pour une faible atténuation on a $\Delta k \ll k$, les vecteurs d'onde k' et k pourront être confondus.

b) Calcul du potentiel

Le potentiel et la composante suivant x_1 de l'induction électrique à l'intérieur du semiconducteur sont :

$$\begin{aligned} \phi_p(x_1, x_3, t) &= \phi_a(x_1, x_3, t) + \phi(-h) e^{\frac{\epsilon_p + j\epsilon_{13}}{\epsilon_{11}} k(x_1 + h) + j(\omega t - kx_3)} \\ D_{1p}(x_1, x_3, t) &= D_{1a}(x_1, x_3, t) - k\epsilon_p \phi(-h) e^{\frac{\epsilon_p + j\epsilon_{13}}{\epsilon_{11}} k(x_1 + h) + j(\omega t - kx_3)} \end{aligned} \quad (31)$$

avec : $\epsilon_p = (\epsilon_{11}\epsilon_{33} - \epsilon_{13}^2)^{1/2}$

$$D_{1a} = -\epsilon_{11} \frac{\partial \phi_a}{\partial x_1} - \epsilon_{13} \frac{\partial \phi_a}{\partial x_3} + d_{1k\ell} \cdot T_{k\ell}$$

Le potentiel électrique d'origine "acoustique" ϕ_A est fonction de la contrainte $T_{k\ell}$, et n'est pas modifié par la présence du semi-conducteur.

Dans le vide le potentiel vérifie la loi de Laplace, en absence de perturbation on a :

$$\phi_{air}(x_1, x_3, t) = \phi_p(-h) e^{-k(x_1+h) + j(\omega t - kx_3)} \quad (32)$$

$$D_{1air}(x_1, x_3, t) = k\epsilon_o \phi_{air}(x_1, x_3, t)$$

En présence du semiconducteur :

$$\phi'_{air}(x_1, x_3, t) = (A_1 e^{kx_1} + A_2 e^{-kx_1}) e^{j(\omega t - kx_3)}$$

$$D'_{air}(x_1, x_3, t) = -k\epsilon_o (A_1 e^{kx_1} - A_2 e^{-kx_1}) e^{j(\omega t - kx_3)}$$

Les coefficients A_1 et A_2 sont déterminés par les conditions aux limites ($x_1 = 0, x_1 = -h$) en fonction de $\phi_p(-h)$

On montre que :

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\omega \epsilon_o (\epsilon_o + \epsilon_p)}{2S} \frac{[1 + jv\epsilon_o Z_{sc}(o)] e^{-kh} |\phi_p(-h)|^2}{(\epsilon_o - \epsilon_p)(1 + jv\epsilon_o Z_{sc}(o)) e^{-kh} + (\epsilon_o + \epsilon_p)(1 - jv\epsilon_o Z_{sc}(o)) e^{kh}} \quad (34)$$

Lorsque le matériau piézoélectrique est métallisé, on a :

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\omega (\epsilon_o + \epsilon_p)}{4S} |\phi_p(-h)|^2 = \frac{K^2}{2} \quad (35)$$

où $K^2/2$ mesure la variation relative de vitesse lorsque le matériau piézoélectrique est métallisé. On en déduit l'expression du potentiel à la surface du semiconducteur :

(36)

$$|\phi'_{\text{air}}(0, x_3, t)| = \frac{2SK^2 \epsilon_p}{\omega} \left(1 + \frac{\epsilon_o}{\epsilon_p}\right) \left| \frac{jv \epsilon_o Z_{sc}(o)}{[\epsilon_o \text{ch}(kh) + \epsilon_p \text{sh}(kh)] - jv \epsilon_o Z_{sc}(o) [\epsilon_o \text{shkh} + \epsilon_p \text{chkh}]} \right|$$

Dans l'annexe 2 nous démontrons que $\epsilon_o/\epsilon_p \ll 1$ et $K^2 \approx K_2^2$ dans le cas du niobate de Lithium, nous pouvons donc considérer que les expressions (27) et (36) sont identiques.

Nous avons donc déterminé l'amplitude du potentiel à la surface du semiconducteur situé à une distance h du matériau piézoélectrique lorsque l'atténuation qu'il engendre est faible.

CHAPITRE II

Calcul de la tension acoustoélectrique transverse

Dans ce chapitre nous calculons la T.A.T. en fonction des paramètres du semiconducteur et de l'amplitude du potentiel se propageant à sa surface. Aux approximations précédentes concernant la propagation de l'onde acoustique s'ajoutent des considérations propres au semiconducteur :

- 1) Le semiconducteur est "semi-infini" ($d_{sc} \approx 500 \mu\text{m} \gg \lambda \approx 35 \mu\text{m}$), homogène et isotrope. En raison de la longueur d'onde acoustique il peut être considéré comme un milieu continu.
- 2) On considère une puissance acoustique faible pour développer en série les grandeurs dynamiques (potentiel, champ électrique, concentrations de porteurs).

Afin d'évaluer l'influence des différentes propriétés du semiconducteur sur la T.A.T. nous utilisons plusieurs modèles. Les deux premiers supposent l'absence de potentiel de surface (bandes plates) et négligent tout phénomène de génération et de recombinaison des porteurs de charge :

- 1) le modèle unipolaire où n'interviennent que les porteurs majoritaires est applicable aux semiconducteurs extrinsèques. Il permet de comprendre l'origine physique du phénomène acoustoélectrique et d'évaluer la T.A.T. en fonction de la conductivité du semiconducteur et de la fréquence de l'onde acoustique.
- 2) Le modèle bipolaire met en évidence l'influence limitée des porteurs mineurs. Il nous permettra d'analyser les variations des grandeurs dynamiques à l'intérieur du semiconducteur (potentiel, champ électrique, concentrations des porteurs et densité de courant) et de mesurer l'influence du "gap" d'air.

A partir de ces deux modèles nous analyserons qualitativement la possibilité théorique de caractériser la surface des semiconducteurs.

Un modèle incluant la courbure de bandes a été développé. Face à la complexité des équations à résoudre nous avons envisagé une solution simple qui permet d'apprécier qualitativement l'influence du potentiel de surface.

II.1. MODELE UNIPOLAIRE

II.1.1. Calcul de la tension acoustoélectrique transverse

1. Modélisation du phénomène acoustoélectrique

La densité de courant \vec{J} à l'intérieur d'un semiconducteur extrinsèque de concentration électronique n soumis à un champ électrique \vec{E} est :

$$\vec{J} = \mu_n e n \vec{E} + e D_n \vec{\nabla} n \quad (1)$$

où μ_n et D_n sont respectivement les mobilité et coefficient de diffusion électronique.

En négligeant les phénomènes de génération et de recombinaison des porteurs de charge, l'équation de continuité du courant s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = e \frac{\partial n}{\partial t} \quad (2)$$

En utilisant l'approximation quasi-statique définie au chapitre précédent on peut écrire :

$$\vec{E} = - \vec{\nabla} \phi \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = - \frac{e}{\epsilon} (n - n_0) \quad (4)$$

où n_0 est la concentration électronique en absence d'onde acoustique et ϕ le potentiel à l'intérieur du semiconducteur.

Le système (1) - (4) peut se mettre sous la forme d'une équation différentielle non linéaire en ϕ :

$$\Delta(\Delta\phi) - \frac{\mu_n}{D_n} \vec{\nabla}(\Delta\phi) \cdot \vec{\nabla}\phi - \frac{\mu_n e n_0}{\epsilon D_n} \Delta\phi - \frac{\mu_n}{D_n} (\Delta\phi)^2 - \frac{1}{D_n} \frac{\partial}{\partial t} (\Delta\phi) = 0 \quad (5)$$

Le matériau piézoélectrique impose à la surface du semiconducteur un potentiel périodique de pulsation ω et de vecteur d'onde k . En raison du faible couplage électromécanique la réponse du semiconducteur à cette exci-

tation ne perturbe pas la propagation des ondes acoustiques. Nous pouvons développer en série le potentiel à l'intérieur du semiconducteur :

$$\phi(x_1, x_3, t) = \sum_{i, \ell < i} \text{Re}(\phi_{i, \ell}(x_1) e^{j\ell(\omega t - kx_3)}) \quad (6)$$

avec :

$\phi_{i, 0}$: amplitude à l'ordre i de la composante continue du potentiel

$\phi_{i, 1}$: amplitude à l'ordre i de la composante fondamentale du potentiel

$\phi_{i, \ell > 2}$: amplitude à l'ordre i de l'harmonique de rang $\ell - 1$

De même pour le champ électrique et la concentration électronique :

$$\vec{E}(x_1, x_3, t) = \sum_{i, \ell < i} \text{Re}(\vec{E}_{i, \ell}(x_1) e^{j\ell(\omega t - kx_3)}) \quad (7)$$

$$n(x_1, x_3, t) = \sum_{i, \ell < i} \text{Re}(n_{i, \ell}(x_1) e^{j\ell(\omega t - kx_3)}) \quad (8)$$

En substituant ces expressions dans (1) :

$$\vec{J} = \sum_{i, \ell < i} \text{Re}[\mu_n e \vec{E}_{i, \ell}(x_1) e^{j\ell(\omega t - kx_3)} + e D_n \vec{\nabla}(n_{i, \ell}(x_1) e^{j\ell(\omega t - kx_3)})] \\ + \mu_n e \sum_{\substack{i, \ell < i \\ p, q < p}} \text{Re}[\vec{E}_{i, \ell}(x_1) e^{j\ell(\omega t - kx_3)}] \text{Re}[n_{p, q}(x_1) e^{jq(\omega t - kx_3)}] \quad (9)$$

Cette expression montre que le couplage entre le champ électrique \vec{E} et la concentration de charge d'espace $n - n_0$ crée un courant $\mu_n e (n - n_0) \vec{E}$ dont les composantes d'ordre $(i + p)$ sont de pulsation nulle ou multiples de ω .

La composante continue de ce courant est appelée "Courant acousto-électrique" [1]:

$$\vec{J}_{ae}^n = \mu_n e \left\langle \sum_{\substack{i, \ell < i \\ p, q < p}} \text{Re}(\vec{E}_{i, \ell} e^{j\ell(\omega t - kx_3)}) \text{Re}(n_{p, q} e^{jq(\omega t - kx_3)}) \right\rangle \quad (10)$$

La forme la plus simple de ce courant est obtenue à l'ordre deux :

$$\vec{J}_{ae}^n = \mu_n e \langle \text{Re}(E_{1,1} e^{j(\omega t - kx_3)}) \text{Re}(n_{1,1} e^{j(\omega t - kx_3)}) \rangle \quad (11)$$

L'expression (9) montre que l'existence du courant acoustoélectrique d'ordre 2 \vec{J}_{ae}^n défini par (11) suppose l'existence d'un champ $\vec{E}_{2,0}$ et d'une concentration électronique $n_{2,0}$ d'ordre (2) et de pulsation nulle. La description la plus simple du phénomène acoustoélectrique nécessite donc un développement à l'ordre deux des expressions (6) à (8) :

$$\begin{aligned} \phi(x_1, x_3, t) &= \phi_{1,1}(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)} + \phi_{2,0}(x_1) \\ \vec{E}(x_1, x_3, t) &= \vec{E}_{1,1}(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)} + \vec{E}_{2,0}^n(x_1) \\ n(x_1, x_3, t) &= n_0 + n_{1,1}(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)} + n_{2,0}(x_1) \end{aligned} \quad (12)$$

Pour simplifier l'écriture nous omettrons le second indice.

Au second ordre le phénomène acoustoélectrique a pour origine physique le couplage non linéaire entre le champ électrique $E_1 e^{j(\omega t - kx_3)}$ se propageant à l'intérieur du semiconducteur et la charge d'espace $n_1 e^{j(\omega t - kx_3)}$ qu'il crée. La "Tension Acoustoélectrique Transverse" est la différence de potentiel continue apparaissant aux bornes du semiconducteur suivant x_1 , lorsque celui-ci est soumis au champ électrique créé par le matériau piézoélectrique. Le calcul de la T.A.T. nécessite donc la résolution de l'équation (5) au premier et au second ordre.

2. Termes du premier ordre

Au premier ordre l'équation (5) s'écrit :

$$\phi_1^{(4)}(x_1) - k^2(1 + \gamma^2) \phi_1^{(2)}(x_1) + k^4 \gamma^2 \phi_1(x_1) = 0 \quad (13)$$

avec :

$$\gamma^2 = 1 + \frac{\omega C_n \omega D_n}{\omega^2} + j \frac{\omega D_n}{\omega}$$

$$\omega C_n = \frac{\sigma}{\epsilon} : \text{pulsation de relaxation}$$

$\sigma_n = \mu_n e n_0$: conductivité électronique

$\omega_{Dn} = \frac{v^2}{D_n}$: pulsation de diffusion

L'équation (13) admet pour solution :

$$\phi_1(x_1) = \sum_{i=1}^4 A_i e^{-k\eta_i x_1} \quad (14)$$

avec

$$\eta_1 = -\eta_2 = 1, \quad \eta_3 = -\eta_4 = \gamma$$

Les coefficients A_i sont déterminés par les conditions aux limites :

a) semiconducteur semi-infini : $\lim_{x_1 \rightarrow \infty} \phi_1(x_1) = 0$: $A_2 = 0$ et $A_4 = 0$

b) courant nul en $x_1 = 0$: $A_1 = \frac{j\omega\gamma}{\omega_{Cn}} A_3$

c) continuité du potentiel en $x_1 = 0$: $A_1 + A_3 = \phi_A(0)$ où $\phi_A(x_1)$ est le potentiel calculé au chapitre précédent (ϕ'_{air})

On en déduit la relation entre le potentiel à l'intérieur du semiconducteur : $\phi_1(x_1, x_3, t)$ et le potentiel à sa surface créé par le matériau piézoélectrique $\phi_A(x_1, x_3, t)$:

$$\phi_1(x_1, x_3, t) = \frac{\frac{j\omega\gamma}{\omega_{Cn}} e^{-kx_1} + e^{-k\gamma x_1}}{1 + \frac{j\omega\gamma}{\omega_{Cn}}} \phi_A(0, x_3, t) \quad (15)$$

Le courant acoustoélectrique transverse peut s'écrire :

$$J_{aex_1}^n = -\frac{\mu_n \epsilon k^3}{4} \sum_{i,j=1}^4 A_i A_j^* (\eta_i + \eta_j^*) (1 - \eta_i \eta_j^*) e^{-(\eta_i + \eta_j^*) k x_1} \quad (16)$$

3. Termes du second ordre

A l'ordre deux pour une pulsation et un vecteur d'onde nuls, il est plus simple de considérer l'équation (2) :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_2 = 0 \quad (17)$$

En absence de courant en $x_1 = 0$, il résulte de (17) :

$$J_{2x_1}(x_1) = 0 \quad (18)$$

soit :

$$E_2^{(2)}(x_1) - \frac{1}{\ell_{Dn}^2} E_2(x_1) = \frac{J_{ae}^{(n)} x_1}{\epsilon_{Dn}} \quad (19)$$

où $\ell_{Dn} = \left(\frac{\epsilon_{KT}}{2e n_0} \right)^{1/2}$ est la longueur de Debye extrinsèque pour un semiconducteur de type n.

Les solutions de (17) sont :

$$E_2(x_1) = B_1 e^{-x_1/\ell_{Dn}} + B_2 e^{x_1/\ell_{Dn}} + \sum_{ij} B_{ij} e^{-(\eta_i + \eta_j) k x_1} \quad (20)$$

avec :

$$B_{ij} = - \frac{\mu_n k^3}{4D_n} \frac{A_i A_j^{**} (\eta_i + \eta_j^{**}) (1 - \eta_i \eta_j^{**})}{(\eta_i + \eta_j^{**})^2 k^2 - 1/\ell_{Dn}^2}$$

Les coefficients B_1 et B_2 sont déterminés par les conditions aux limites :

a) Semiconducteur semi-infini : $B_2 = 0$

b) Absence d'induction électrique continue en $x_1 = 0$: $B_1 = - \sum B_{ij}$

L'expression (18) devient :

$$E_2(x_1) = \sum B_{ij} (e^{-(\eta_i + \eta_j^{**}) k x_1} - e^{-x_1/\ell_{Dn}}) \quad (21)$$

La tension acoustoélectrique transverse aux bornes du semiconducteur semi-infini est :

$$V = V(x_1 = \infty) - V(x_1 = 0) = - \int_0^{\infty} E_2(x_1) dx_1 \quad (22)$$

soit :

$$V = \frac{\mu_n k^2 l_{Dn}^2}{4Dn} \left[\frac{2\gamma'' \frac{\omega}{\omega_{Cn}} [k l_{Dn} (2\gamma' - \gamma'^2 - \gamma''^2) + 1]}{(k l_{Dn} (1 + \gamma') + 1)^2 + (\gamma'' k l_{Dn})^2} - \frac{1 - (\gamma'^2 + \gamma''^2)}{1 + 2k\gamma' l_{Dn}} \right] \frac{|\phi_A(x_1 = 0)|^2}{(1 - \frac{\omega}{\omega_{Cn}})^2 + (\frac{\omega\gamma}{\omega_{Cn}})^2} \quad (23)$$

avec

$$\gamma' = \text{Re}(\gamma) ; \gamma'' = \text{Im}(\gamma)$$

Pour comparer cette expression aux résultats expérimentaux, il est intéressant de tracer V en fonction de la conductivité σ_n à fréquence fixée (Fig.II.1). La forme de la courbe peut s'expliquer par l'effet conjugué de la concentration électronique proportionnelle à σ et de la profondeur de pénétration du champ électrique proportionnelle à $1/\sqrt{\sigma}$. Dans la zone des faibles conductivité et à 100 MHz ($\sigma_n < 3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} m^{-1}$) γ'' devient comparable à γ' et la T.A.T. devient négative. Cependant, le modèle unipolaire appliqué à un échantillon de silicium de type n n'est valide que pour des conductivités supérieures à $3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} m^{-1}$ ($n_0 > 1,5 \cdot 10^{17} m^{-3}$). On ne peut donc affirmer à l'aide de ce modèle que la T.A.T. change de signe. L'effet acoustoélectrique apparaît comme une "accumulation de porteurs majoritaires à la surface".

En modifiant le système (1) - (4) on montre aisément que l'expression analytique de la T.A.T. pour un semiconducteur de type p est identique au signe près (Fig.II.2).

II.1.2. Calcul de la puissance acoustique maximale

La concentration électronique $n(x_1, x_3, t)$ peut être développée en fonction de la puissance acoustique S par unité de longueur suivant x_2 :

$$n(x_1, x_3, t) = n_0 + \alpha\sqrt{S} + \beta S$$

où α et β sont respectivement les termes du premier et du second ordre :

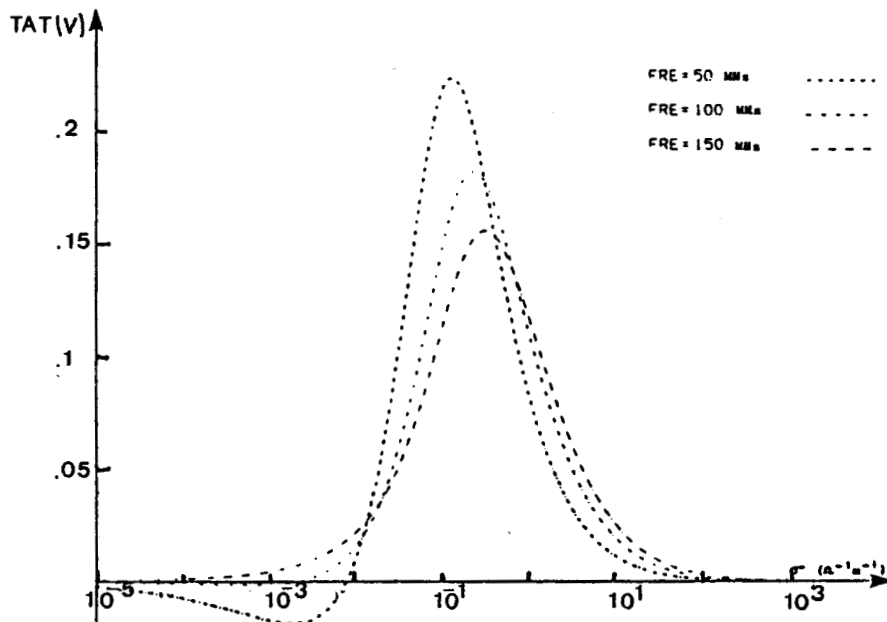


Fig. II.1 : variations de la TAT en fonction de la conductivité pour le Silicium de type n.

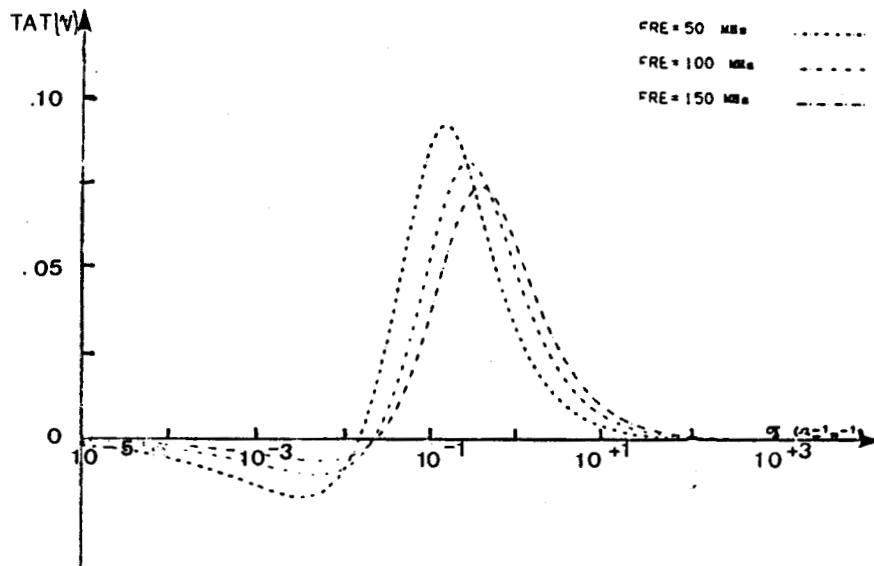


Fig. II.2 : variations de la TAT en fonction de la conductivité pour le Silicium de type p.

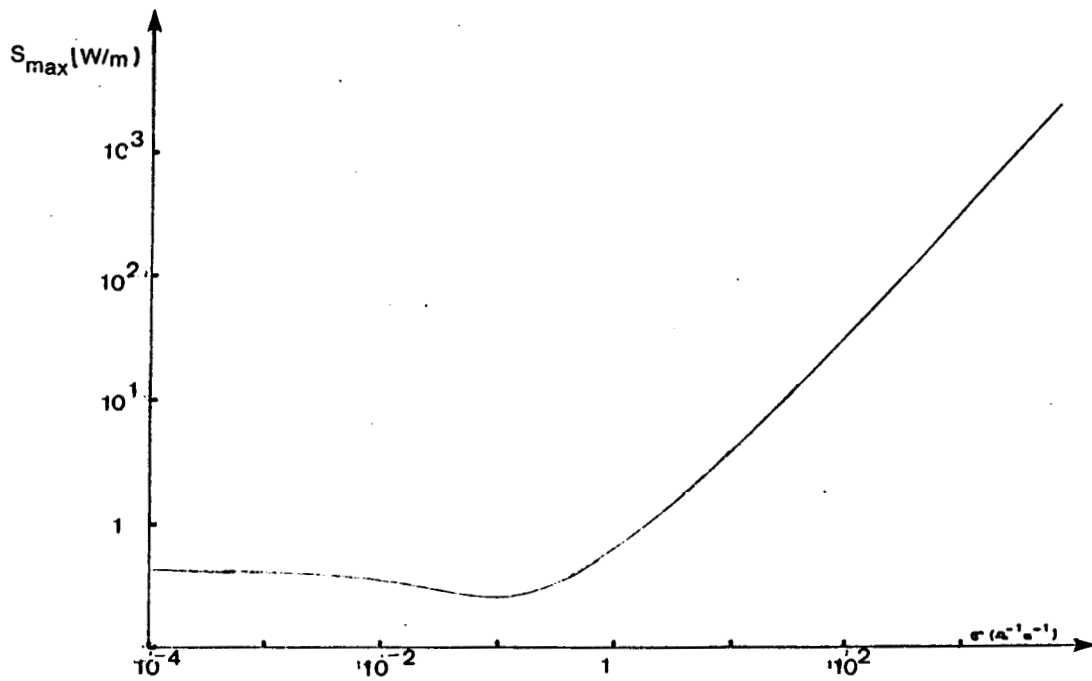


Fig. II.3 : variations de la puissance acoustique en fonction de la conductivité pour le Silicium de type n.

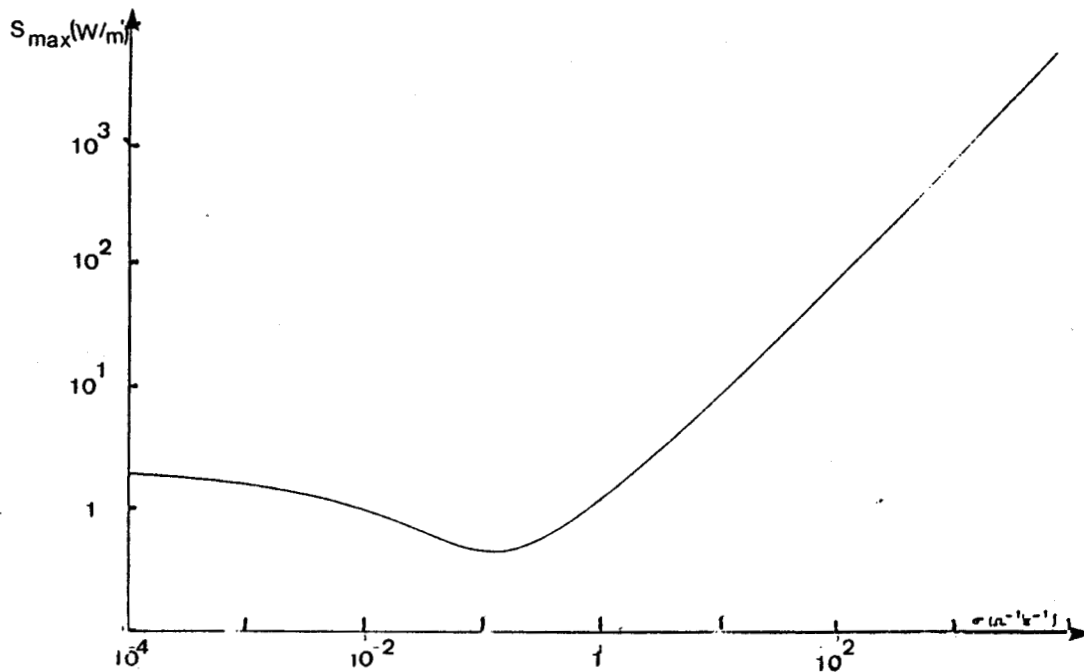


Fig. II.4 : variations de la puissance acoustique en fonction de la conductivité pour le silicium de type p.

$$\alpha = \frac{n_1(x_1)}{\sqrt{S}} e^{j(\omega t - kx_3)}$$

$$\beta = \frac{n_2(x_1)}{S}$$

Ces termes sont indépendants de S. Pour évaluer la puissance acoustique maximale au delà de laquelle l'approximation des faibles signaux ne peut être utilisée, nous avons considéré :

$$n_2(x_1) = \text{Re}(n_1(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)})$$

soit :

$$S_{\max} = [\text{Re}(\alpha)/\beta]^2 \quad (24)$$

Nous avons tracé $S_{\max}(\sigma)$ à la fréquence de 100 MHz pour le silicium (Fig. II.3 et 4), nous pouvons remarquer la nécessité d'utiliser une faible puissance acoustique.

$$\text{exemple } n_0 = 1,5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3} \quad \sigma \approx 3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad S_{\max} \approx 1 \text{ W/cm}$$

II.1.3. Modèle unipolaire simplifié

Pour un semiconducteur de forte conductivité ($\omega_C \gg \omega$) on a :

$$\gamma \approx \left(\frac{\omega_C \omega_D}{\omega} \right)^{1/2} = (k l_D)^{-1} \gg 1 \quad (25)$$

L'expression analytique de la T.A.T. se simplifie :

$$V = \frac{\mu S K^2 \omega_D}{6 v^2 \epsilon_p \omega} \left[\frac{\omega_D}{\omega_C} (1 + \epsilon_1)^2 + (\epsilon_1 / k l_D + 1)^2 \right]^{-1} \quad (26)$$

$$\text{avec } \epsilon_1 = \epsilon_S / \epsilon_p$$

La comparaison graphique des expressions (23) et (26) calculées pour le silicium (Fig. II.5 et 6) montre un accord excellent pour les fortes conductivités ($\sigma \gg 6,10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$). L'absence de changement de signe dans la région des faibles conductivités est due à la condition $\gamma'' = 0$

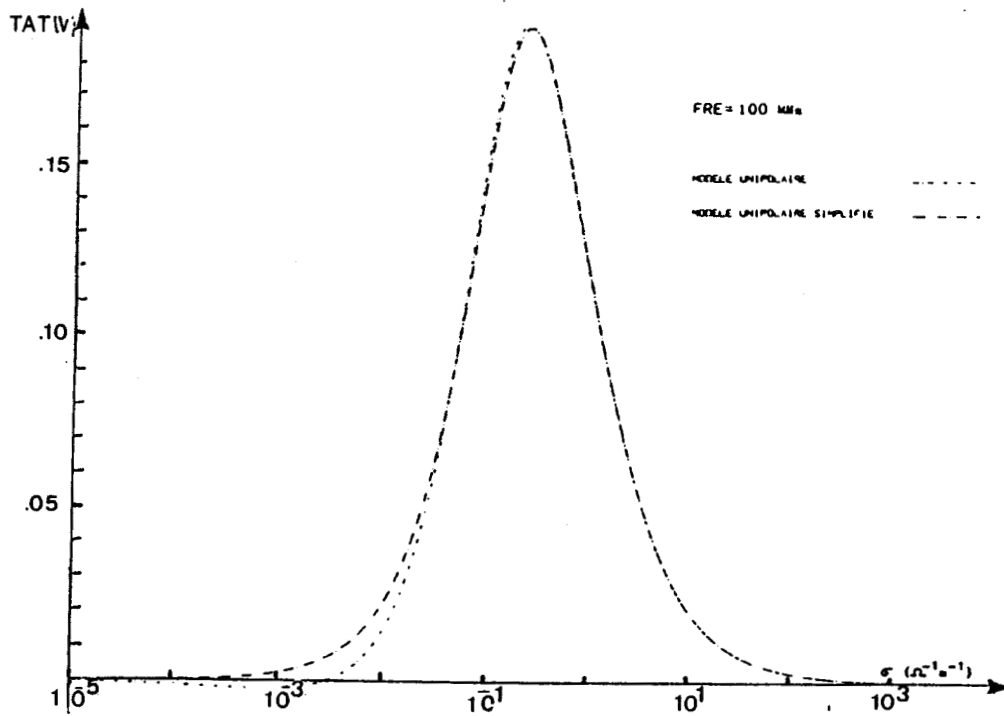


Fig. II.5 : comparaison des modèles unipolaire et unipolaire simplifié pour le Silicium de type n.

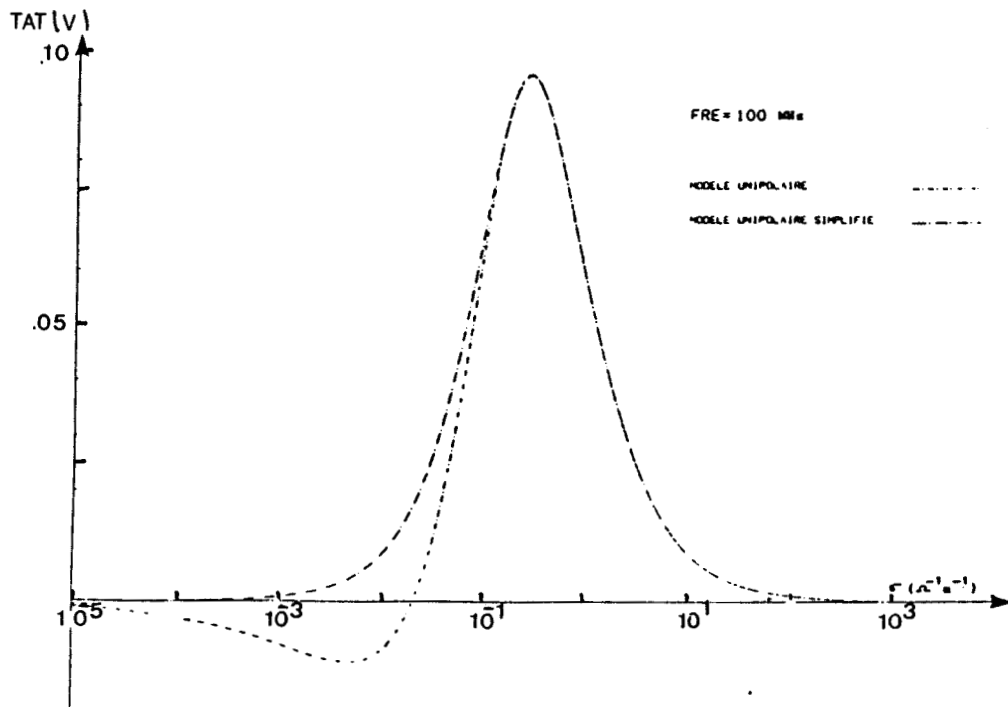


Fig. II.6 : comparaison des modèles unipolaire et unipolaire simplifié pour le Silicium de type p.

Le champ électrique se propageant à l'intérieur du semiconducteur a pour amplitudes :

$$|E_{1x_1}| \sim |e^{-kx_1} - \frac{j\omega_C}{\omega} e^{-x_1/\ell_D}|, |E_{1x_3}| \sim |e^{-kx_1} - j\sqrt{\frac{\omega_C}{\omega_D}} e^{-x_1/\ell_D}| \quad (27)$$

Si $\omega \approx \omega_D$ on a $\omega_C/\omega \gg (\omega_C/\omega_D)^{1/2}$ et $|E_{1x_1}| \gg |E_{1x_3}|$. On peut considérer que le champ électrique est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde acoustique. En adaptant le calcul du paragraphe 1 au cas unidimensionnel on obtient exactement l'expression (26). Celle-ci peut encore se simplifier :

$$V = \frac{SK^2\omega}{6v^2 \epsilon_1 \epsilon_0} \quad (28)$$

On a une approximation hyperbolique de la T.A.T. applicable aux semiconducteurs de fortes conductivités ($\sigma > 1\Omega^{-1}m^{-1}$ pour le silicium à 100 MHz).

II.1. 4. Comparaison avec les modèles existants

1. Calculs de V. Gulyaev et I.J. Fritz

Le premier calcul de la T.A.T. a été effectué par V. Gulyaev en 1971 [1]. En raison d'une erreur algébrique, ce calcul a été repris par I.J. Fritz en 1981 [2]. Les approximations utilisées sont plus restrictives mais la démarche est analogue à celle que nous avons développée précédemment.

Les auteurs se limitent aux semiconducteurs dont la longueur de Debye est négligeable devant la longueur d'onde : $k\ell_D \ll 1$ ou $\frac{\omega_C\omega_D}{\omega} \gg 1$

On a ainsi :

$$\gamma^2 = \frac{\omega_C\omega_D}{\omega^2} + \frac{j\omega_D}{\omega} \quad (29)$$

La T.A.T. s'écrit simplement :

$$V = \frac{\mu k^2 \omega_C}{4\omega^2} |A_1|^2 \frac{1 + 4(1 + \omega^2/\omega_C^2)^{1/2} - k\ell_D \gamma' (1 + \omega^2/\omega_C^2)^{1/2}}{1 + 2(1 + \omega^2/\omega_C^2)^{1/2}} \quad (30)$$

Nous avons vu précédemment que :

$$|A_1|^2 = \frac{2SK^2 \left| \frac{\omega\gamma}{\omega_C} \right|}{\omega\epsilon_p \left| (1 + \epsilon_1) \frac{i\omega\gamma}{\omega_C} + (1 + \epsilon_1\gamma) \right|^2} \quad (31)$$

I.J. Fritz utilise l'expression du potentiel calculé par K.A. Ingebrigtsen [3]:

$$|A_1|^2 = \frac{2SK^2}{\omega\epsilon_p} \frac{(\omega/\omega_C)^2}{\epsilon_1 + (1 + \epsilon_1)^2 \left(\frac{\omega}{\omega_C}\right)^2} \quad (32)$$

A la condition (28) il faut ajouter une condition plus restrictive :

$$\gamma'\epsilon_1 \gg 1 \quad (33)$$

Les expressions (21) et (30) ont été comparées dans le cas du silicium (Fig. II.7 et 8). La condition (33) limite le domaine de validité de (30) :

$$\sigma_n \gg 0,2 \Omega^{-1} m^{-1} \quad \sigma_p \gg 0,1 \Omega^{-1} m^{-1}$$

L'approximation (33) surévalue γ'' par rapport à γ' dans la zone des faibles conductivités ($\sigma < 0,1 \Omega^{-1} m^{-1}$). Il en résulte une valeur exagérée de la "T.A.T. inversée". Les résultats expérimentaux où apparaît une " T.A.T. inversée " de forte amplitude ne peuvent être interprétés par l'expression (30) comme l'a fait I.J. Fritz dans son article [2]. Avec le modèle bipolaire nous mettrons en évidence une " T.A.T. inversée " de plus faible amplitude au voisinage des concentrations intrinsèques.

5. Calcul de S. Morita et al

Morita et al [3] ont développé en 1976 un calcul simultané de la T.A.T. et de la tension de convolution basé sur un modèle identique à celui du paragraphe 1 mais utilisant un formalisme plus compliqué. Ce calcul a été refait dans le cas de la T.A.T., l'expression obtenue est identique à (23).

En considérant l'approximation des faibles signaux, les auteurs développent le potentiel à l'intérieur du semiconducteur au second ordre en fonction du potentiel

$$\psi_r \propto e^{-k\eta_r x_1 + j(\omega t - kx_3)}$$

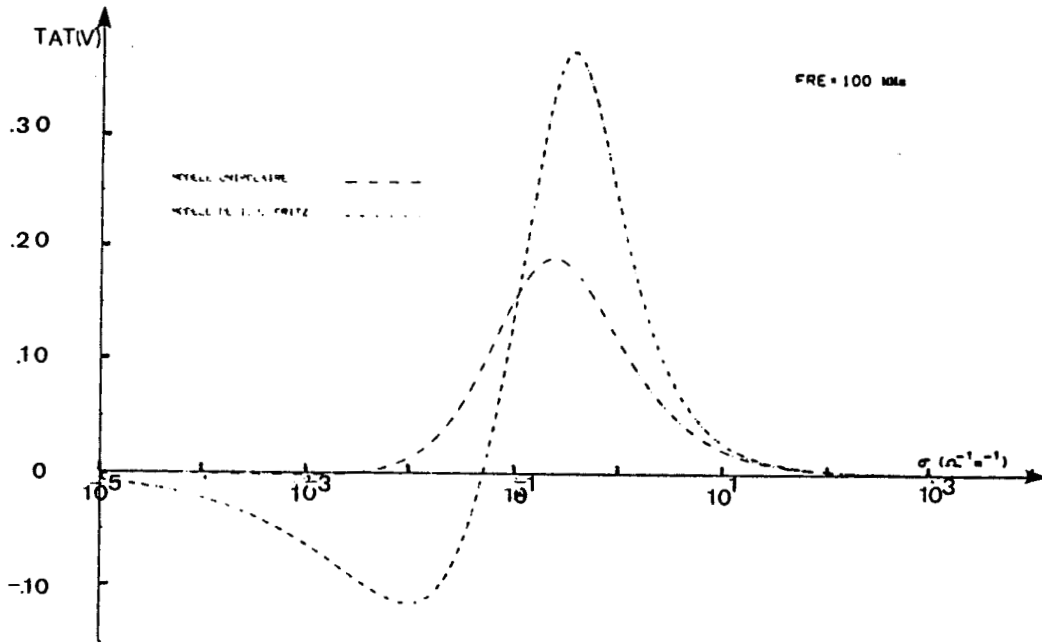


Fig. II.7 : comparaison de notre modèle unipolaire au modèle de I.J. FRITZ pour le Silicium de type n.

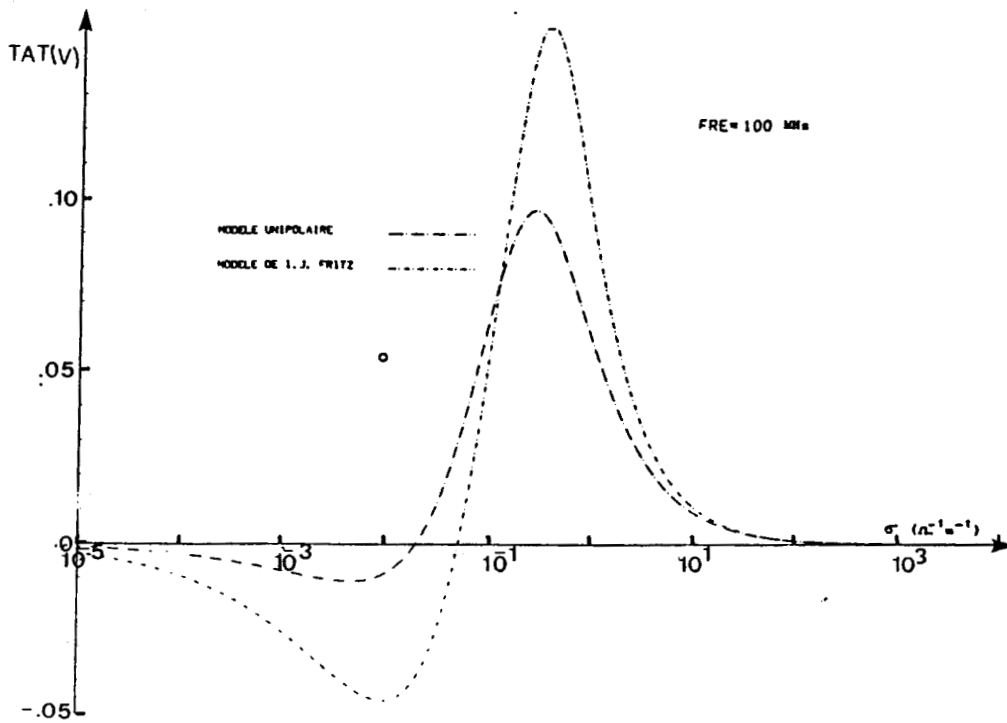


Fig. II.8 : comparaison de notre modèle unipolaire au modèle de I.J. FRITZ pour le Silicium de type p.

pour calculer la T.A.T. ils utilisent :

$$\phi(x_1, x_3, t) = \frac{1}{2} \sum_{\omega, k, r} (a_r \psi_r + a_r^* \psi_r^*) + \frac{1}{4} \sum_{\omega, k} (A_{r,u} \psi_r \psi_u^* + A_{r,u}^* \psi_r^* \psi_u) \quad (34)$$

A l'aide de ce potentiel, des équations (1) à (4) et des conditions aux limites adéquates ils obtiennent l'expression de la T.A.T. :

$$V = \frac{\mu \eta_D}{4D} |a_3 \psi_3|^2 \left\{ \frac{1 + j \frac{\omega}{\omega_C} \frac{\eta_3^* - \eta_3}{\eta_3^* + \eta_3}}{\eta_3^* + \eta_3 + \eta_D} + j \frac{\omega}{\omega_C} \left[\frac{(1 - j \frac{\omega}{\omega_C}) \eta_2}{(1 + \eta_3^*)(1 + \eta_3^* + \eta_D)} - \frac{(1 + j \frac{\omega}{\omega_C}) \eta_2^*}{(1 + \eta_3)(1 + \eta_3 + \eta_D)} \right] \right\} \quad (35)$$

où $\eta_D = 1/k\ell_D$

$\eta_3 = \gamma$

Comme $|A_3|^2 = |a_3 \psi_3|^2$ les expressions (23) et (35) sont identiques.

6. Calcul de V. Kunigelis

Un calcul de la T.A.T. basé sur le modèle unipolaire a été effectué par V. Kunigelis en 1978 [4]. La présentation du calcul est différente de la nôtre mais le résultat est rigoureusement identique à l'expression (35). Pour exploiter cette expression l'auteur considère deux cas :

$$\omega_C \gg \omega \quad V = \frac{\mu}{12D} |A_3|^2 \quad (36)$$

$$\omega_D \gg \omega \gg \omega_C \quad V = -\frac{\mu}{D} \left(\frac{\omega^3}{8\omega_C} \right)^{1/2} |A_3|^2 \quad (37)$$

Il en déduit un changement de signe en $\omega_C = \omega$ qui n'est pas justifié. En se basant sur la condition (37), il propose une interprétation des résultats expérimentaux où apparaît un changement de signe de la T.A.T., sans en évaluer l'amplitude. Il apparaît qu'en pratique la condition (37) est à la limite de la validité du modèle unipolaire :

Silicium de type n : $\omega_D \approx 3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$; ω_C intrinsèque $\approx 4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$; $\omega \approx 6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$

Conclusion

Les différents calculs effectués dans le cadre d'un modèle unipolaire simple donnent une expression unique de la T.A.T., excepté dans le cas de I.J. Fritz qui utilise des approximations supplémentaires. La diversité apparente des théories est liée à la présentation des calculs et à une exploitation abusive des résultats. C'est pourquoi nous avons développé et analysé plus rigoureusement ce modèle.

II.2. MODELE BIPOLAIRE

II.2.1. Calcul de la tension Acoustoélectrique Transverse

1. Modélisation du phénomène acoustoélectrique

La densité de courant à l'intérieur du semiconducteur est :

$$\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p \quad (38)$$

avec

$$\vec{J}_n = \mu_n e n \vec{E} + e D_n \vec{\nabla} n \quad (39)$$

$$\vec{J}_p = \mu_p e p \vec{E} - e D_p \vec{\nabla} p \quad (40)$$

En négligeant les phénomènes de génération et de recombinaison des porteurs les équations de continuité sont :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{J}_n}{e} \quad (41)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{J}_p}{e} \quad (42)$$

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{e}{\epsilon} ((p - p_0) - (n - n_0)) \quad (43)$$

$$\vec{E} = - \vec{\nabla} \phi \quad (44)$$

On obtient le système différentiel :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \mu_n \vec{\nabla}_n \vec{\nabla} \phi + \mu_n n \Delta \phi - D_n \Delta n = 0 \quad (45)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} - \mu_p \vec{\nabla}_p \vec{\nabla} \phi - \mu_p p \Delta \phi - D_p \Delta p = 0 \quad (46)$$

Les solutions de ce système peuvent être développées au second ordre. On prendra les expressions (12) et :

$$p(x_1, x_3, t) = p_0 + p_1(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)} + p_2(x_1) \quad (47)$$

A l'équilibre thermodynamique on a :

$$n_0 \cdot p_0 = n_i^2 \quad (48)$$

où n_i est la concentration intrinsèque du semiconducteur.

2. Termes du premier ordre

Au premier ordre les équations (45) et (46) permettent de déterminer $n_1(x_1) = \sum n_i(x_1)$ et $p_1(x_1) = \sum p_i(x_1)$:

$$n_i(x_1) = \frac{\mu_n n_0 k^2 (1 - \eta_i^2) \phi_i}{j\omega + k^2 D_n (1 - \eta_i^2)} \quad p_i(x_1) = \frac{\mu_p p_0 k^2 (\eta_i^2 - 1) \phi_i}{j\omega + k^2 D_p (1 - \eta_i^2)} \quad (49)$$

En posant $\phi_1(x_1) = \sum A_i e^{-\eta_i k x_1}$ l'équation de Poisson s'écrit :

$$(1 - \eta_i^2) \left(1 + \frac{\omega_{Cn}}{j\omega + k^2 D_n (1 - \eta_i^2)} + \frac{\omega_{Cp}}{j\omega + k^2 D_p (1 - \eta_i^2)} \right) = 0 \quad (50)$$

C'est une équation du 6ème degré en η_i ayant pour solutions :

1) $\eta_i^2 = 1$: $\eta_1 = 1$ et $\eta_4 = -1$

2) $\eta_i^4 - \eta_i^2 + a + b = 0$ où a et b sont fonction de ω , ω_{Dn} , ω_{Cn} , ω_{Dp} , ω_{Cp} .

On obtient 4 modes complexes qui diffèrent suivant la nature du semiconducteur :

. semiconducteur dopé n : $\eta_{2n}, \eta_{3n}, \eta_{5n} = -\eta_{2n}, \eta_{6n} = -\eta_{3n}$

. semiconducteur dopé p : $\eta_{2p}, \eta_{3p}, \eta_{5p} = -\eta_{2p}, \eta_{6p} = -\eta_{3p}$

Dans le cas d'un semiconducteur semi-infini on aura trois modes η_1, η_2, η_3 . Les constantes A_i sont déterminées par les conditions aux limites :

. Continuité du potentiel en $x_1 = 0$:
$$\sum_{i=1}^3 A_i = \phi_A(x_1 = 0)$$

. Courants nuls en $x_1 = 0$

$$J_{1x_1}^n(x_1 = 0) = 0 \quad \sum_{i=1}^3 \frac{\eta_i A_i}{j\omega + k^2 D_n (1 - \eta_i^2)} = 0$$

$$J_{1x_1}^p(x_1 = 0) = 0 \quad \sum_{i=1}^3 \frac{\eta_i A_i}{j\omega + k^2 D_p (1 - \eta_i^2)} = 0$$

Connaissant les modes η_i et les constantes A_i on peut déterminer les grandeurs dynamiques du premier ordre et le courant acoustoélectrique :

$$\vec{J}_{ae} = \vec{J}_{ae}^n + \vec{J}_{ae}^p \quad (51)$$

avec

$$\vec{J}_{ae}^n = \mu_n e \langle \text{Re} (n_1 e^{j(\omega t - kx_3)}) \text{Re} (\vec{E}_1 e^{j(\omega t - kx_3)}) \rangle \quad (52)$$

$$\vec{J}_{ae}^p = \mu_p e \langle \text{Re} (p_1 e^{j(\omega t - kx_3)}) \text{Re} (\vec{E}_1 e^{j(\omega t - kx_3)}) \rangle$$

1.3. Termes du second ordre

Le courant continu du second ordre vérifie les équations de continuité :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_2^n = 0 \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_2^p = 0 \quad (53)$$

Le courant étant nul en $x_1 = 0$

$$J_{2x_1}^n(x_1) = 0 \quad J_{2x_1}^p(x_1) = 0 \quad (54)$$

Soit :

$$\mu_n e n_o E_{2x_1}(x_1) + e D_n n_2(x_1) + J_{aex_1}^n(x_1) = 0 \quad (55)$$

$$\mu_p e p_o E_{2x_1}(x_1) - e D_p p_2(x_1) + J_{aex_1}^p(x_1) = 0$$

Comme $E'_{2x_1}(x_1) = \frac{e}{\epsilon} (p_2(x_1) - n_2(x_1))$, le système (55) se ramène à l'équation différentielle du second ordre :

$$E''_{2x_1}(x_1) - \frac{1}{\ell_D^2} E_{2x_1}(x_1) = \frac{J_{aen}^{x_1}}{\epsilon D_n} + \frac{J_{aep}^{x_1}}{\epsilon D_p} \quad (56)$$

avec $\ell_D = \frac{KT\epsilon}{e^2(n_o + p_o)^{1/2}}$ la longueur de Debye "effective".

Les courants acoustoélectriques transverses ont pour expressions :

$$J_{aex_1}^n = \sum_{ij} B_{nij} e^{-(\eta_i + \eta_j^{**}) kx_1}$$

$$J_{aex_1}^p = \sum_{ij} B_{pij} e^{-(\eta_i + \eta_j^{**}) kx_1} \quad (57)$$

Pour un semiconducteur semi-infini et en absence d'induction continue en $x_1 = 0$ l'équation (56) admet pour solution :

$$E_{2x_1}(x_1) = \sum B_{ij} (e^{-k(\eta_i + \eta_j^{**}) x_1} - e^{-x_1/\ell_D}) \quad (58)$$

avec :

$$B_{ij} = \frac{B_{nij}/\epsilon D_n + B_{pij}/\epsilon D_p}{k^2(\eta_i + \eta_j^{**})^2 - 1/\ell_D^2}$$

La T.A.T. a pour expression :

$$V = - \int_0^{\infty} E_{2x_1} dx_1 = \sum_{i,j=1}^3 B_{ij} \frac{k\ell_D(\eta_i + \eta_j^{**}) - 1}{k(\eta_i + \eta_j^{**})} \quad (59)$$

Les variations de V en fonction de n_o ont été tracées pour différentes fréquences dans le cas du Silicium et de l'arséniure de Gallium (Fig. II.9 et II.10). Pour le silicium la T.A.T. est positive pour un substrat de type n et négative dans le cas contraire. Au voisinage de la concentration intrinsèque ($10^{14} \text{ m}^{-3} < n_o < 10^{17} \text{ m}^{-3}$) et pour une fréquence de 100 MHz la T.A.T. est inversée mais son amplitude est faible.

Nous pouvons comparer les variations de la T.A.T. pour l'arséniure de gallium et le silicium, nous remarquons :

- . l'amplitude plus élevée et l'absence d'inversion de la T.A.T. pour le GaAs de type n liées à la forte mobilité des électrons dans GaAs : $\mu_n = 0,85 \text{ m}^2/\text{Vs}$.
- . l'amplitude analogue (car $\mu_p(\text{GaAs}) \approx \mu_p(\text{Si})$) pour des concentrations 10^6 fois plus faibles pour le GaAs de type p . Le décalage est dû aux valeurs différentes des concentrations intrinsèques. En effet pour un semiconducteur de type p la T.A.T. est fonction de $p_o = n_i^2 / n_o$. Comme $n_i(\text{Si}) \approx 10^3 n_i(\text{GaAs})$ on a un décalage d'environ 10^6 m^{-3} .

II.2.2. Comparaison avec le calcul de P. Das et al

Le seul calcul de la T.A.T. utilisant un modèle bipolaire a été publié par P. Das et al en 1979 [5]. Afin de simplifier les expressions arithmétiques apparaissant dans leur calcul, les auteurs utilisent des approximations qui ne se justifient pas expérimentalement. En particulier ils supposent que la pulsation de diffusion ($\omega_{Dn} \approx 3 \cdot 10^9 \text{ S}^{-1}$) est négligeable devant la pulsation de l'onde acoustique ($\omega \approx 3 \cdot 10^8 \text{ S}^{-1}$). A titre indicatif nous avons comparé l'expression (59) à leur résultat dans le cas du silicium à la fréquence de 100 MHz (Fig. II.11).

II.2.3. Comparaison des modèles unipolaire et bipolaire

Les expressions (23) et (59) ont été comparées dans le cas du silicium (fig. II.12). L'accord est excellent sauf au voisinage de la concentration intrinsèque ($5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3} < n_o < 10^{17} \text{ m}^{-3}$). L'effet acoustoélectrique est essentiellement un phénomène lié aux porteurs majoritaires. Le modèle unipolaire donne une variation quasi-exacte de la T.A.T. pour l'ensemble des conductivités usuelles.

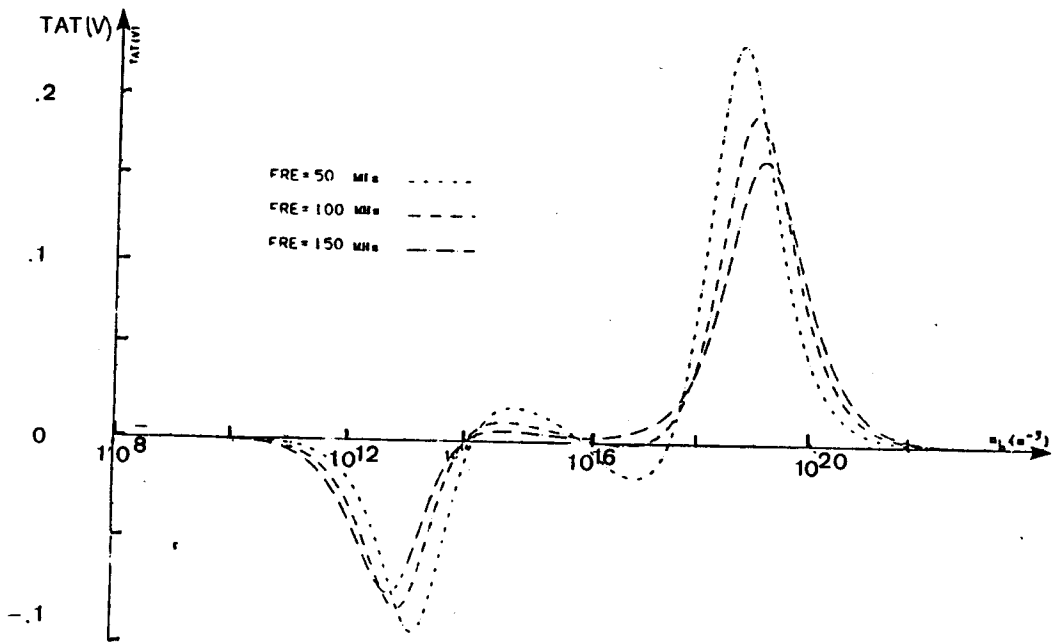


Fig. II.9 : variations de la TAT en fonction de la concentration électronique pour le Silicium.

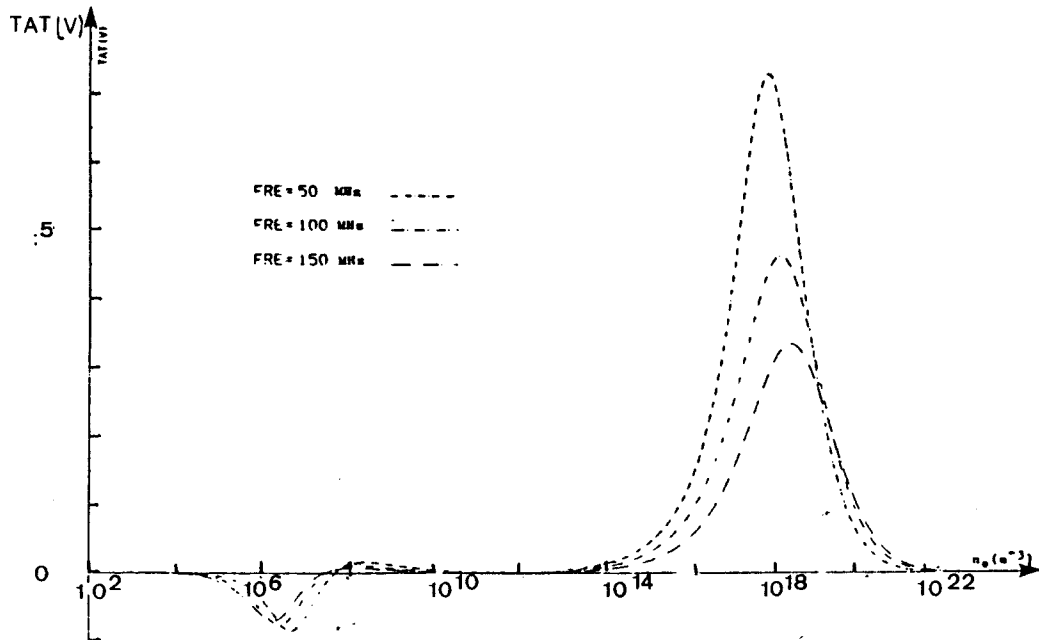


Fig. II.10 : variations de la TAT en fonction de la concentration électronique pour l'Arséniure de Gallium.

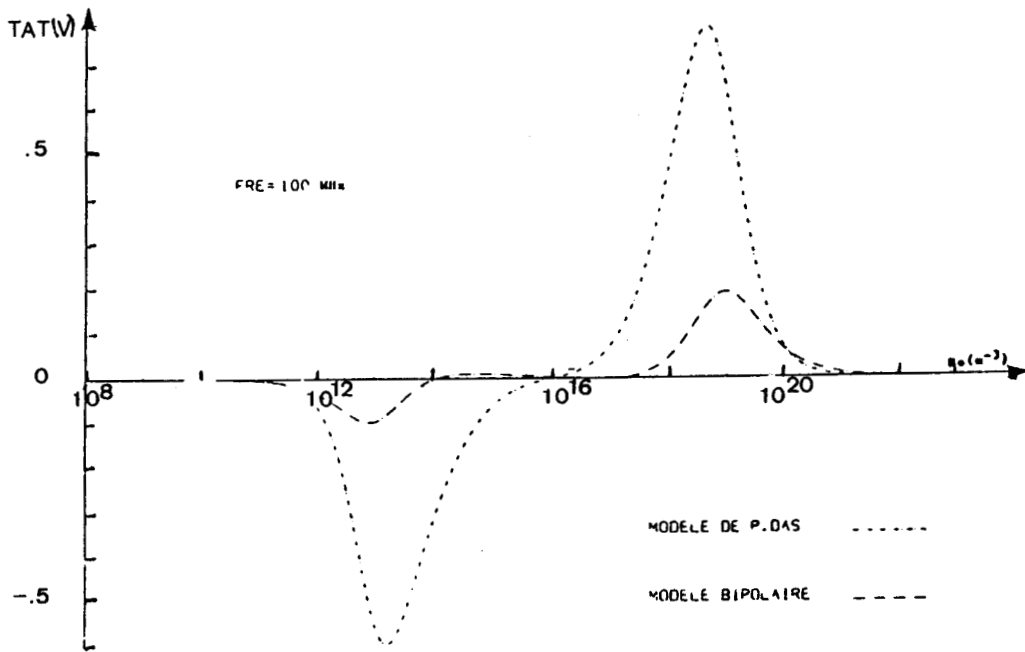


Fig. II.11 : comparaison de notre modèle bipolaire au modèle de P. DAS pour le Silicium.

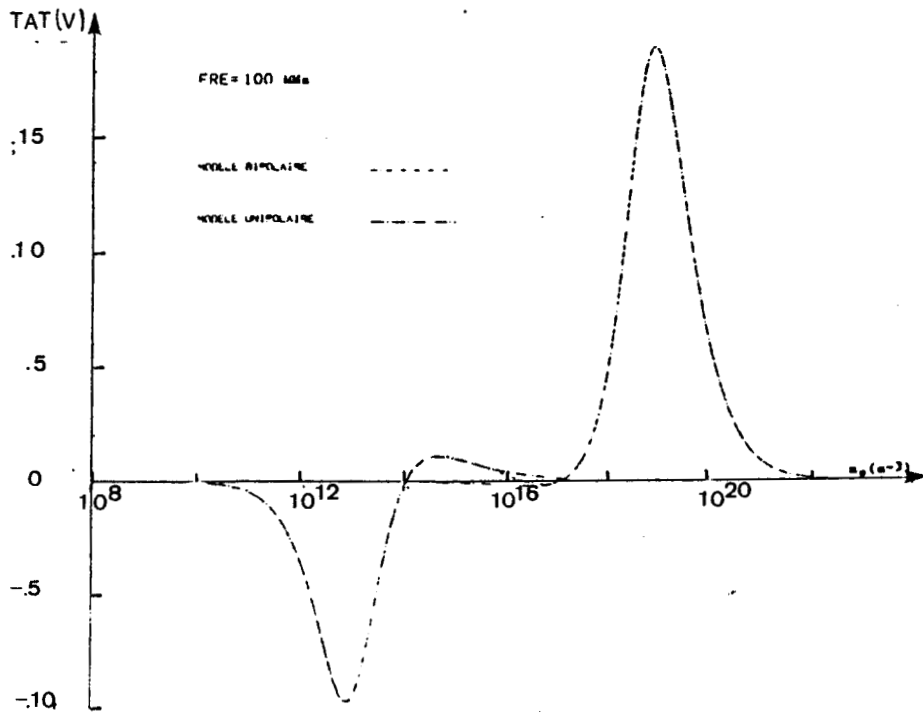


Fig. II.12 : comparaison des modèles unipolaire et bipolaire.

II.2.4. Influence du "gap" d'air

L'absence de contact mécanique entre le matériau piézoélectrique et le semiconducteur est obtenue par un intervalle d'air. Comme le montre l'expression (36) du chapitre II.1., le potentiel à la surface du semiconducteur est lié au potentiel à la surface du matériau piézoélectrique par une fonction de nature exponentielle. Afin de mesurer l'effet de cet intervalle d'air, nous avons tracé les variations de la T.A.T. en fonction de la concentration électronique dans le cas du silicium pour différentes valeurs de la distance (DPS) entre le matériau piézoélectrique et le semiconducteur (Fig. II.13 à II.15).

Ces figures montrent que des faibles variations de DPS provoquent des fortes modifications de la T.A.T. Il est donc nécessaire de réaliser un gap d'air de faible épaisseur ($\approx 0,1 \mu\text{m}$) et relativement homogène.

II.2.5. Evaluation de la zone d'interaction du champ électrique avec les porteurs de charge

La T.A.T. résulte de l'interaction non linéaire entre un champ électrique se propageant à la surface d'un semiconducteur et les porteurs libres à l'intérieur de ce semiconducteur. Afin d'évaluer approximativement la zone d'interaction, on considère la composante suivant x_1 du champ électrique. Dans le cas du modèle unipolaire, son amplitude a pour expression :

$$|E_{x_1}(x_1)|^2 = |kA_1|^2 \left\{ \left(e^{-kx_1} + \frac{\omega_C}{\omega} e^{-k\gamma'x_1} \sin k\gamma''x_1 \right)^2 + \left(\frac{\omega_C}{\omega} e^{-k\gamma'x_1} \cos k\gamma''x_1 \right)^2 \right\} \quad (60)$$

Pour un semiconducteur de forte conductivité ($\omega_C/\omega \gg 1$) on a :

$$k\gamma' \approx 1/\ell_D \quad k\gamma'' \approx 0$$

le champ électrique pénètre à l'intérieur du semiconducteur sur environ une longueur de Debye. Pour un semiconducteur extrinsèque dont la conductivité est plus faible ($\omega_C \approx \omega$), $k\gamma'$ et $k\gamma''$ sont du même ordre de grandeur et le champ électrique décroît plus lentement à l'intérieur du semiconducteur.

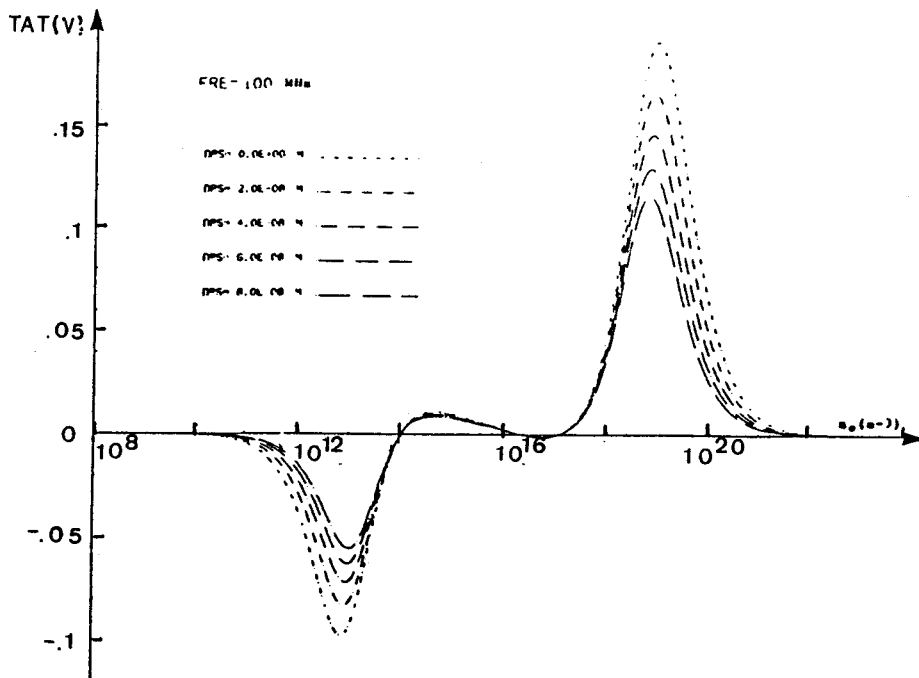


Fig. II.13 : influence du "gap" d'air à l'interface LiNbO_3 / Si.

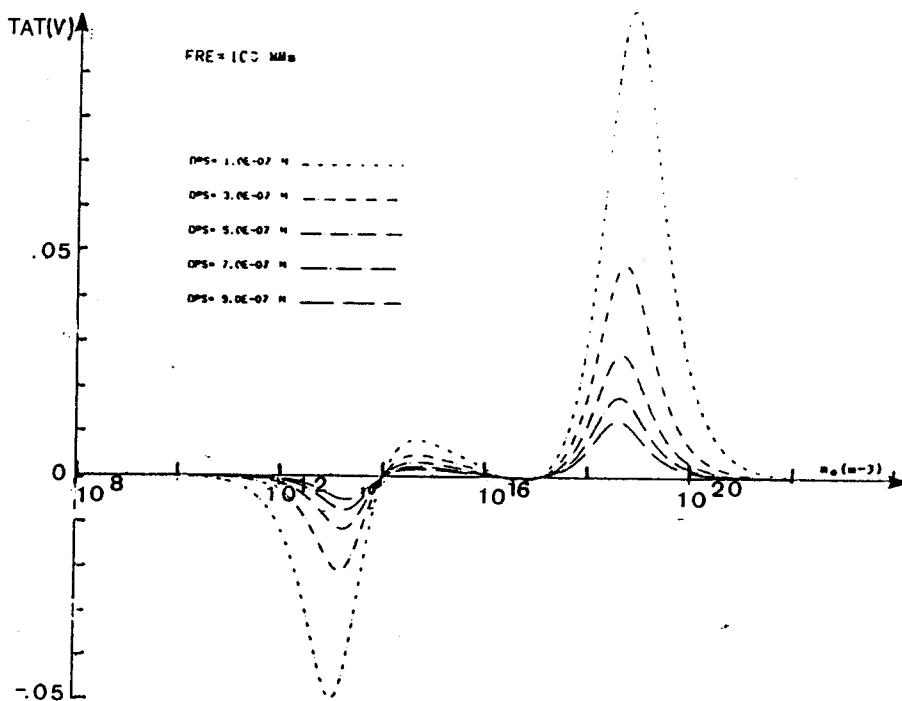


Fig. II.14 : influence du "gap" d'air à l'interface LiNbO_3 / Si.

II.2.6. Variations des grandeurs dynamiques à l'intérieur du semiconducteur

Pour illustrer ces propos et pour mieux comprendre le phénomène acoustoélectrique, il nous a semblé intéressant de tracer les variations des grandeurs dynamiques en fonction de x_1/ℓ_D . Dans le cas du silicium et pour une fréquence de 100 MHz nous pouvons distinguer trois cas (cf. fig. II.9) suivant la concentration électronique n_o :

- 1er cas : Si_n $n_o > 10^{19} m^{-3}$ Si_p $n_o < 10^{13} m^{-3}$
- 2ème cas : Si_n $10^{17} m^{-3} < n_o < 10^{19} m^{-3}$ Si_p $10^{13} m^{-3} < n_o < 10^{14} m^{-3}$
- 3ème cas : Si_n $10^{16} m^{-3} < n_o < 10^{17} m^{-3}$ Si_p $10^{14} m^{-3} < n_o < 10^{16} m^{-3}$

Pour les deux premiers cas on considère un échantillon de silicium de type n

1er CAS : $n_o = 1.5 \cdot 10^{20} m^{-3}$ (fig. II.16 à II.19)

Le champ électrique E_{x_1} pénètre sur environ une longueur de Debye ($\ell_D \approx 0,3 \mu m$). La concentration électronique n_1 décroît exponentiellement à partir de la surface, il s'ensuit une variation analogue de $J_{aex_1}^n$. Il y a accumulation d'électrons n_2 près de la surface et la T.A.T. est positive.

2ème CAS : $n_o = 1.5 \cdot 10^{18} m^{-3}$ (fig. II.20 à II.23)

Le champ électrique E_{x_1} pénètre sur plusieurs longueurs de Debye ($\ell_D \approx 3 \mu m$). La concentration électronique n_1 décroît puis s'inverse, il s'ensuit une légère inversion de $J_{aex_1}^n$. Au second ordre il y a une forte accumulation d'électrons près de la surface suivie d'une déplétion sur quelques longueurs de Debye. L'excès de charge qui en résulte étant globalement négatif la T.A.T. est positive.

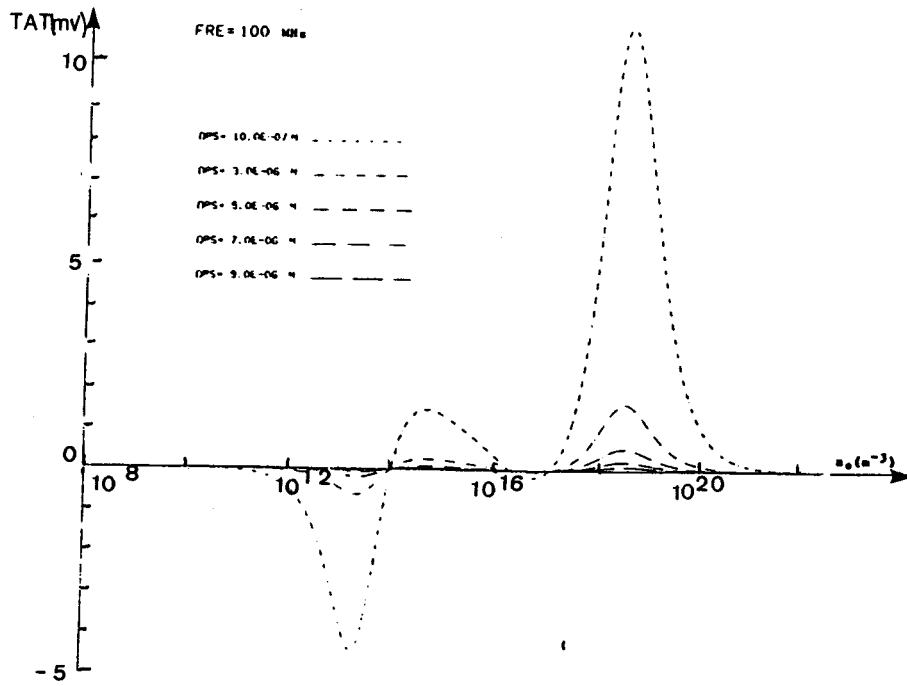


Fig. II.15 : influence du "gap" d'air à l'interface $\text{LiNbO}_3 / \text{Si}$.

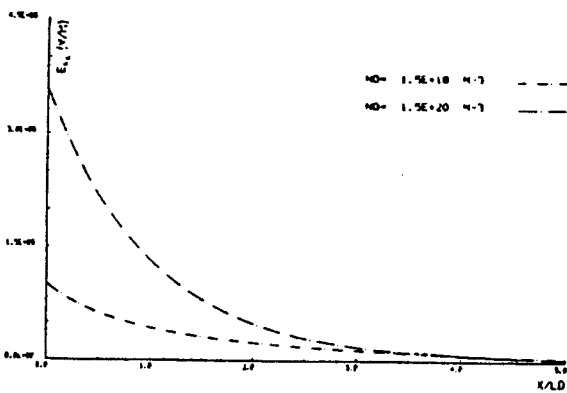


Fig. II.16 : variation de E_{x1} en fonction de x_1/L_D

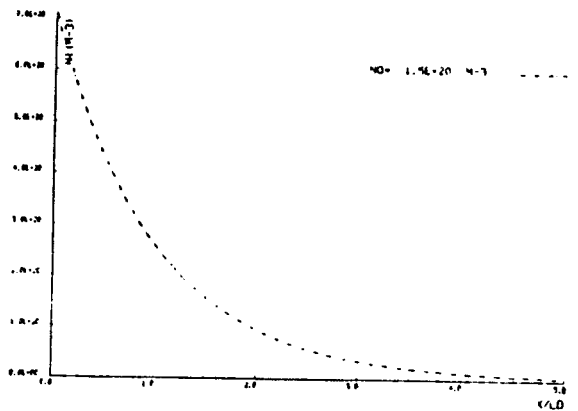


Fig. II.17 : variation de n_1 en fonction de x_1/L_D

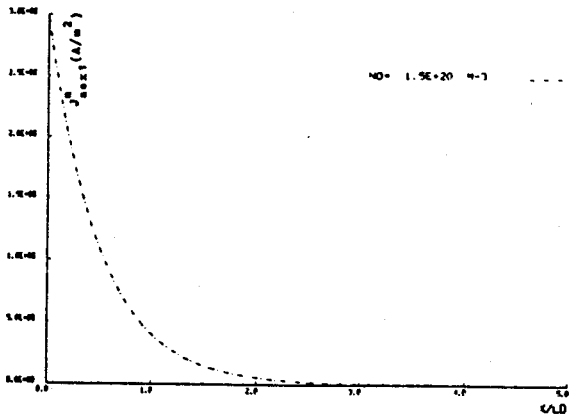


Fig. II.18 : variation de J_{aex1}^2
en fonction de x_1/L_D

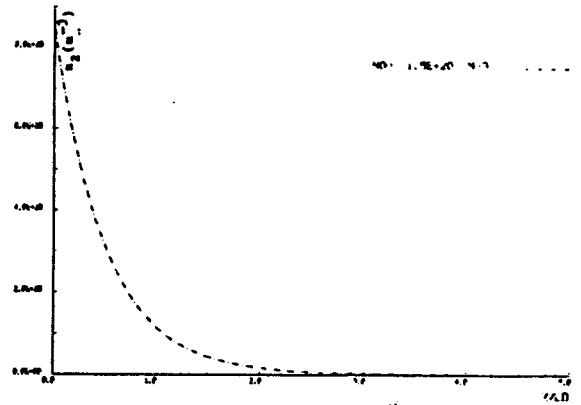


Fig. II.19 : variation de n_2
en fonction de x_1/L_D

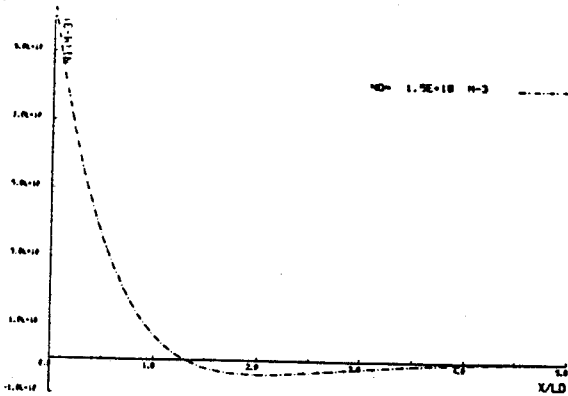


Fig. II.20 : variation de n_1
en fonction de x_1/L_D

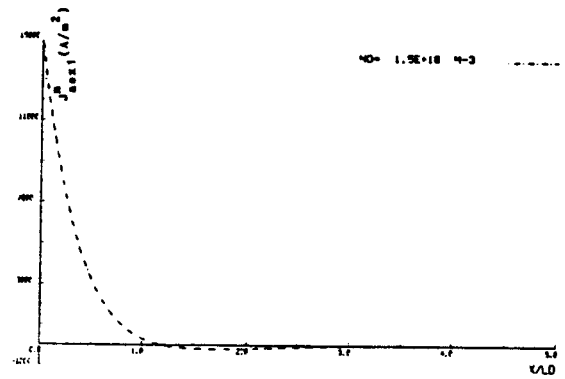


Fig. II.21 : variation de J_{aex1}^2
en fonction de x_1/L_D

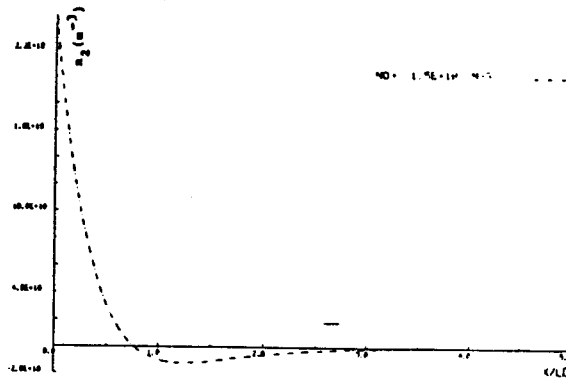


Fig. II.22 : variation de n_2
en fonction de x_1/L_D

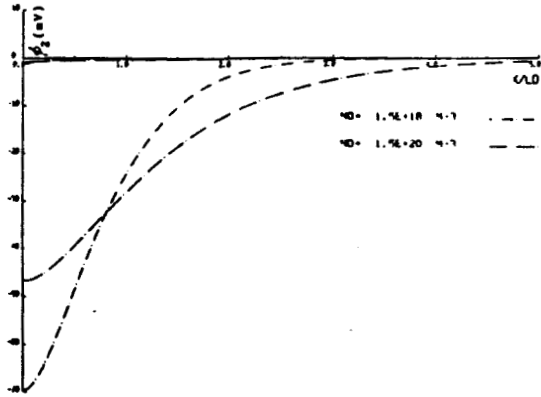


Fig. II.23 : variation de ϕ_2
en fonction de x_1/L_D

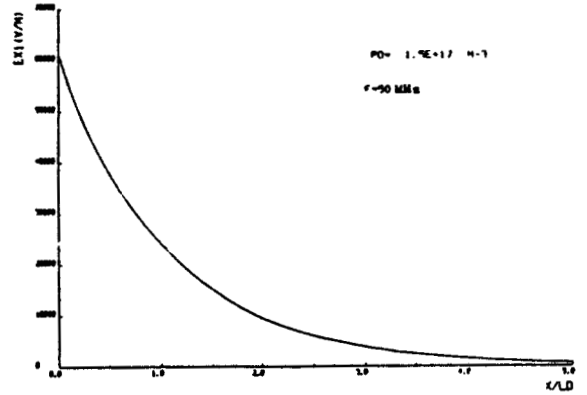


Fig. II.24 : variation de E_{x1}
en fonction de x_1/L_D

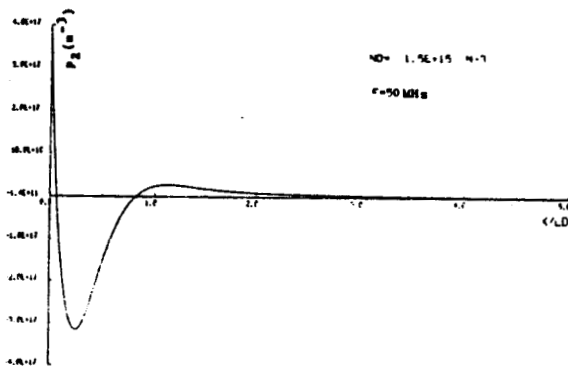


Fig. II.25 : variation de p_2
en fonction de x_1/L_D

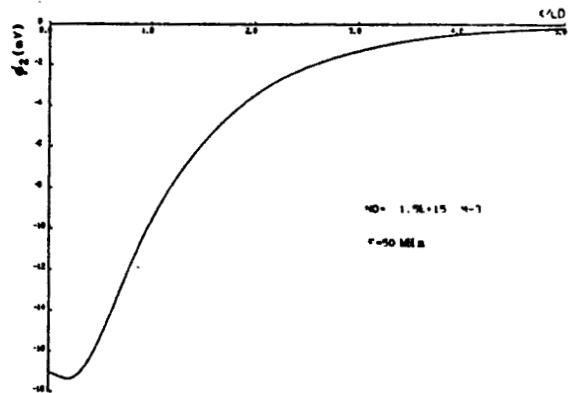


Fig. II.26 : variation de ϕ_2
en fonction de x_1/L_D

3ème CAS : $n_0 = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ (fig II.24 à II.26)

Le troisième cas correspond au semiconducteur "quasi intrinsèque" où la T.A.T. est "inversée". On considère un échantillon de silicium de type p et une fréquence 50 MHz car l'inversion est particulièrement marquée (Fig. II.24 à II.26). Le champ électrique E_{x_1} pénètre sur environ une longueur de Debye. Au second ordre, il y a une accumulation de trous près de la surface ($\approx 0,1 \lambda_D$) suivie d'une déplétion sur environ une longueur de Debye et d'une faible accumulation. La charge en excès étant globalement négative, la T.A.T. est positive donc de signe opposé aux cas des semiconducteurs extrinsèques de type p.

Dans ce paragraphe nous avons caractérisé la zone d'interaction du champ électrique : environ une longueur de Debye pour les semiconducteurs extrinsèques de fortes conductivités ou quasi-intrinsèques (cas 1 et 3), plusieurs longueurs de Debye pour les autres (cas 2).

II.2.7. Caractérisation d'un semiconducteur par la mesure de la T.A.T.

A l'aide des résultats précédents nous pouvons déterminer les paramètres du semiconducteur susceptibles d'être obtenus par la mesure de la T.A.T. Aucune des propriétés de surface n'étant incluse dans les modèles utilisés, les paramètres caractériseront le volume du semiconducteur. Ceci requiert en pratique l'annulation du potentiel de surface et un faible taux de génération et de recombinaison des porteurs. Le modèle unipolaire peut être utilisé pour la quasi totalité des conductivités usuelles. Les expressions (36) du chapitre II.1. et (23) de ce chapitre montrent que la T.A.T. est fonction :

- des grandeurs fixées par le système : $v_1, \epsilon_p, \epsilon_s, K^2$
- des grandeurs fixées par l'expérimentateur : ω, S, h
- des paramètres du semiconducteur : μ, D, n_0

Nous pouvons déterminer simplement :

- le type de dopage par le signe de la T.A.T.

- la concentration des porteurs libres par l'amplitude de la T.A.T. Les figures II.9 et II.10 montrent que pour un niveau de T.A.T. donné, correspondent deux concentrations différentes. L'indétermination peut être levée en détectant le sens d'évolution de la T.A.T. en fonction de la fréquence.

Pour des semiconducteurs de conductivité élevée la caractérisation est immédiate (cf. expression 28) :

$$\text{Semiconducteur de type n : } V = \frac{SK^2 \epsilon_p}{6v^2 \epsilon_s e} \frac{\omega}{n_0}$$

$$\text{Semiconducteur de type p : } V = - \frac{SK^2 \epsilon_p}{6v^2 \epsilon_s e} \frac{\omega}{p_0}$$

La T.A.T. est indépendante de la mobilité des porteurs. Elle n'est liée à la nature du semiconducteur que par la permittivité diélectrique ϵ_s . Ainsi, pour des échantillons de silicium et d'arséniure de gallium on a quasiment le même niveau de T.A.T.

II.3. MODELES INCLUANT LA COURBURE DES BANDES D'ENERGIE PRES DE LA SURFACE

II.3.1. Introduction

La T.A.T. est fortement liée à la concentration des porteurs de charge près de la surface du semiconducteur. Aussi, l'existence d'une région de charge d'espace près de la surface créée par un champ électrique continu suivant x_1 , doit en modifier la valeur. Ce champ électrique peut être appliqué extérieurement ou créé par des charges situées en surface.

On notera ϕ_{CE} et \vec{E}_{CE} le potentiel électrique et le champ électrique à l'intérieur du semiconducteur en absence d'onde acoustique, n_{CE} et p_{CE} les concentrations d'électrons et de trous en excès dans la région de charge d'espace créée par ϕ_{CE} . Le calcul de la T.A.T. est basé sur les mêmes équations que le modèle bipolaire, mais les "grandeurs dynamiques" développées au second ordre auront pour expressions :

$$\begin{aligned}
 \phi(x_1, x_3, t) &= \phi_{CE}(x_1) + \phi_1(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)} + \phi_2(x_1) \\
 \vec{E}(x_1, x_3, t) &= \vec{E}_{CE}(x_1) + \vec{E}_1(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)} + \vec{E}_2(x_1) \\
 n(x_1, x_3, t) &= n_0 + n_{CE}(x_1) + n_1(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)} + n_2(x_1) \\
 p(x_1, x_3, t) &= p_0 + p_{CE}(x_1) + p_1(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)} + p_2(x_1)
 \end{aligned}
 \tag{61}$$

Au premier ordre les équations (45) et (46) ne peuvent se résoudre facilement. Afin d'éviter, dans un premier temps, l'utilisation de méthodes numériques compliquées, nous développons deux calculs simples basés sur l'expression (59) de la T.A.T.

Nous considérons un semiconducteur dont la répartition des porteurs de charge en absence d'onde acoustique est uniforme et fonction du potentiel de surface. Il est alors possible d'utiliser le modèle bipolaire en "bandes plates" qui suppose l'homogénéité des porteurs. La substitution des concentrations n_0 et p_0 par les "concentrations équivalentes en surface" n_{eq} et p_{eq} fournit la T.A.T. en fonction du potentiel de surface. Nous avons effectué deux calculs utilisant deux définitions différentes des concentrations n_{eq} et p_{eq} .

II.3.2. Premier calcul simplifié

A l'équilibre thermodynamique et en absence d'onde acoustique les concentrations de porteurs sont liées au potentiel $\phi_{CE}(x_1)$ par les relations :

$$\begin{aligned} n_o + n_{CE}(x_1) &= n_o e^{v(x_1)} \\ p_o + p_{CE}(x_1) &= p_o e^{-v(x_1)} \end{aligned} \quad (62)$$

où $v(x_1) = \frac{e\phi_{CE}(x_1)}{KT}$

La démarche la plus simple est d'identifier les concentrations équivalentes aux concentrations de surface :

$$\begin{aligned} n_{eq} &= n_o + n_{CE}(x_1=0) = n_o e^{v_s} \\ p_{eq} &= p_o + p_{CE}(x_1=0) = p_o e^{-v_s} \end{aligned} \quad (63)$$

où $v_s = \frac{e\phi_{CE}(x_1=0)}{KT}$

Cette méthode a été utilisée pour les calculs du champ acoustoélectrique longitudinal [6] et de la tension acoustoélectrique longitudinale [9].

Nous avons tracé les variations de la T.A.T. en fonction du potentiel de surface v_s dans le cas du silicium, pour une fréquence de 100 MHz (Fig. II.27). Ces variations sont analogues à celles de la T.A.T. en fonction de la concentration n_o (Fig. II.9). En effet, la substitution de n_o et p_o par n_{eq} et p_{eq} est équivalent à la transformation de l'axe des abscisses " $\log(n_o)$ " par " $\log(n_o) + v_s \log(e)$ ".

II.3.3. Second calcul simplifié

Le potentiel ϕ_{CE} vérifie l'équation de Poisson :

$$\phi_{CE}''(x_1) = \frac{e}{\epsilon_s}(p_{CE} - n_{CE}) \quad (64)$$

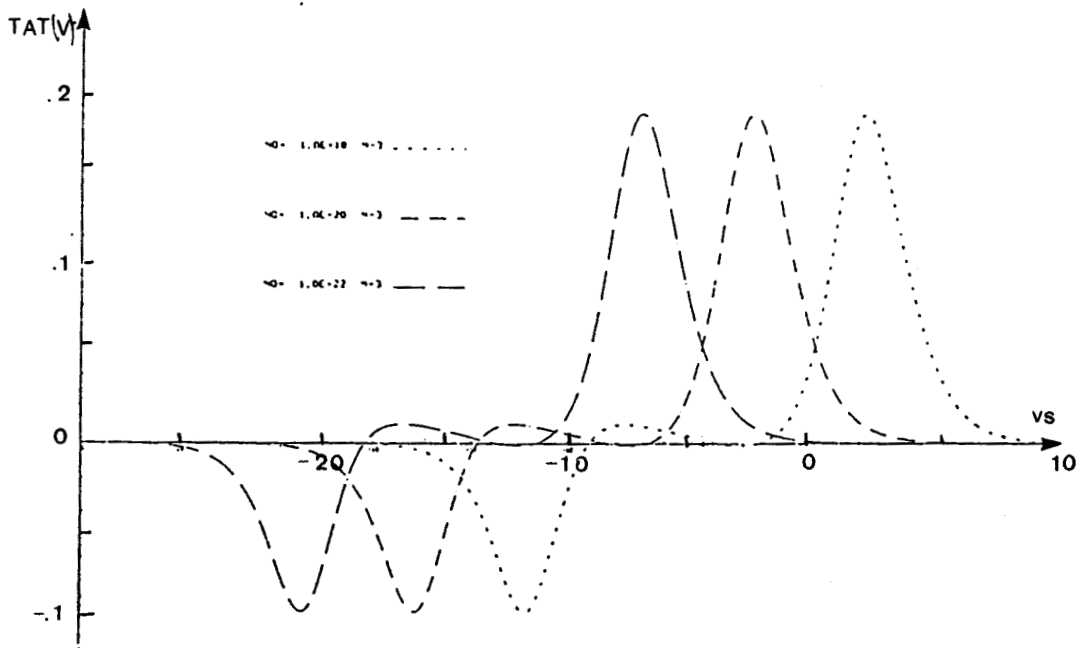


Fig. II.27 : variations de la TAT en fonction du potentiel de surface pour le Silicium de type n.

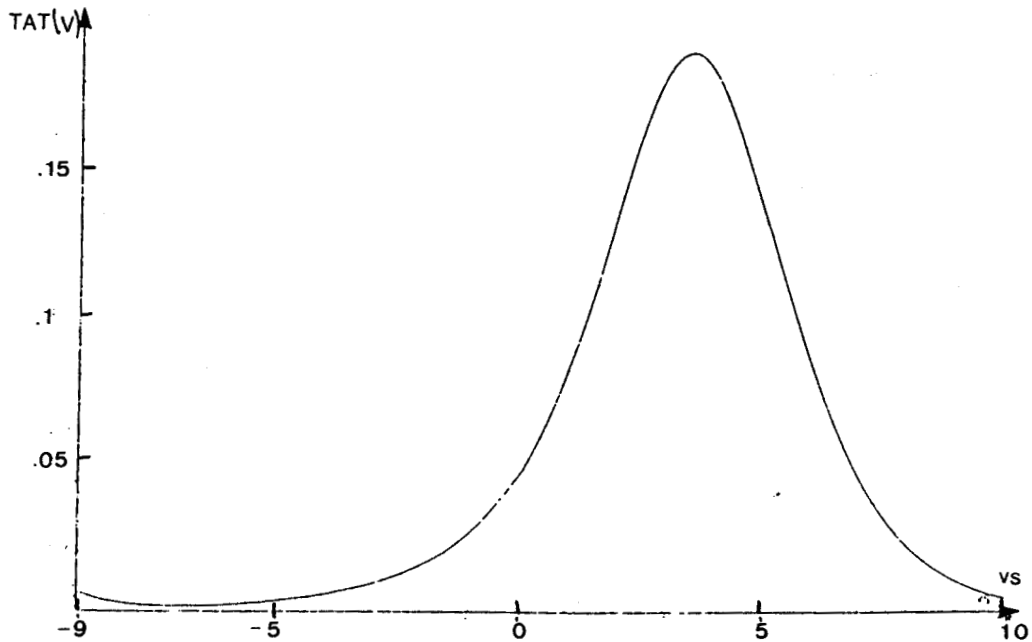


Fig. II.28 : variations de la TAT en fonction du potentiel de surface pour un échantillon de Silicium de concentration $n_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

En substituant les expressions (62) on obtient l'équation différentielle :

$$\phi_{CE}''(x_1) = \frac{e}{\epsilon_s} (p_o (e^{-v} - 1) - n_o (e^v - 1)) \quad (65)$$

Cette équation se résout numériquement [7-8] . On peut définir la charge d'espace totale par unité de surface Q_{CE} et les concentrations de porteurs en excès dans la région de charge d'espace par unité de surface ΔN et ΔP :

$$\begin{aligned} Q_{CE} &= e \int_0^{\infty} [p_{CE}(x_1) - n_{CE}(x_1)] dx_1 \\ \Delta N &= \int_0^{\infty} n_{CE}(x_1) dx_1 \\ \Delta P &= \int_0^{\infty} p_{CE}(x_1) dx_1 \end{aligned} \quad (66)$$

La position du "centre de charge" est définie comme la distance moyenne entre la surface et un plan dont la charge est équivalente à Q_{CE} [8] :

$$L_C = \frac{\int_0^{\infty} (p_{CE} - n_{CE}) x_1 dx_1}{\int_0^{\infty} (p_{CE} - n_{CE}) dx_1} \quad (67)$$

On peut définir une région homogène de charge d'espace Q_{CE} par unité de surface suivant (x_2, x_3) et de longueur $2L_C$ suivant x_1 . La densité de charge en excès dans cette région est :

$$\rho_{CE} = \frac{Q_{CE}}{2L_C} = e \frac{\Delta P - \Delta N}{2L_C} \quad (68)$$

Les concentrations équivalentes en électrons et en trous libres sont :

$$\begin{aligned} n_{eq} &= n_o + \frac{\Delta N}{2L_C} \\ p_{eq} &= p_o + \frac{\Delta P}{2L_C} \end{aligned} \quad (69)$$

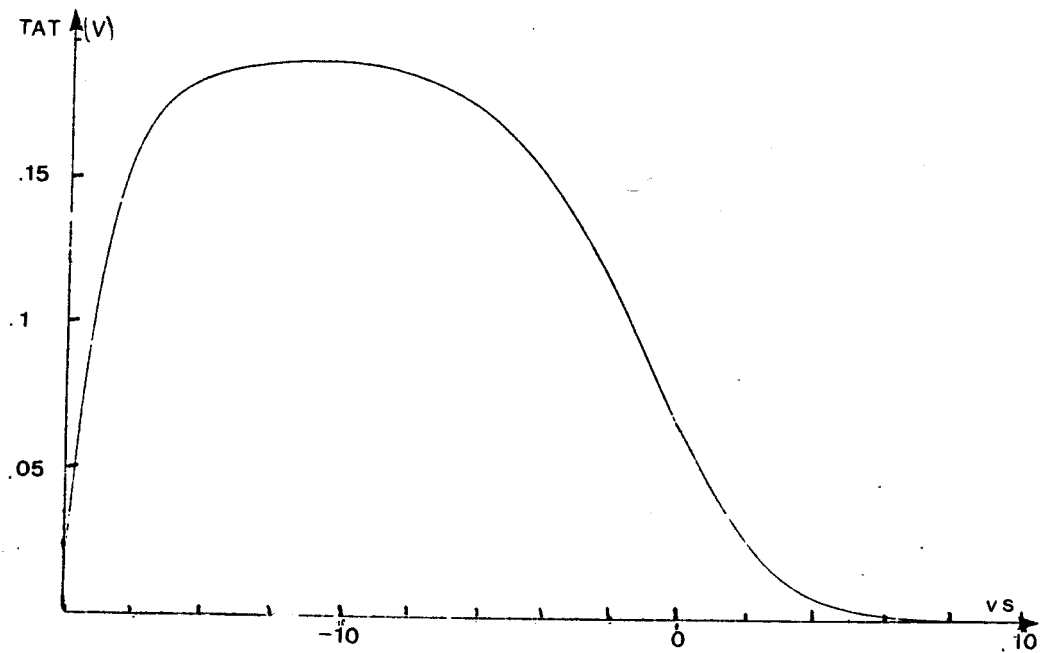


Fig. II.29 : variations de la TAT en fonction du potentiel de surface pour un échantillon de Silicium de concentration $n_0 = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

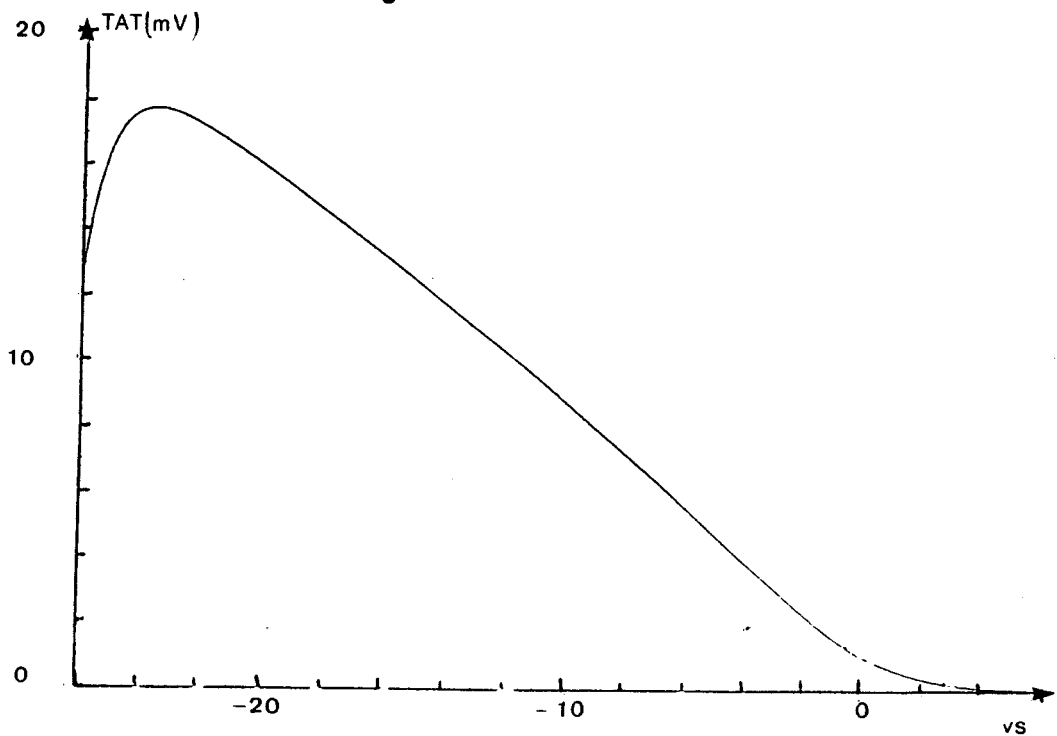


Fig. II.30 : variations de la TAT en fonction du potentiel de surface pour un échantillon de Silicium de concentration $n_0 = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Nous avons tracé les variations de la T.A.T. en fonction de v_s dans le cas du silicium de type n à 100 MHz pour une accumulation et une déplétion de porteurs majoritaires près de la surface (fig. II.28 à II.30). Le cas de l'inversion n'a pas été considéré car la région déplétée qui suit la couche d'inversion n'est pas prise en compte par n_{eq} et p_{eq} . Comme précédemment les résultats peuvent être retrouvés à partir de la figure II.9 en substituant n_0 par n_{eq} sur l'axe des abscisses :

- 1) Accumulation : ΔN augmente et L_C diminue rapidement en fonction de v_s .
Pour une faible variation de v_s on a donc une forte variation de n_{eq} (p_{eq} étant négligeable devant n_{eq}).
- 2) Déplétion : ΔN et ΔP varient peu en fonction de v_s , comme L_C est quasiment constant on a une faible variation de n_{eq} et p_{eq} en fonction de v_s .

Cette courte analyse explique les différences existant entre les deux calculs pour le régime déplété. Bien que le second soit plus rigoureux, il est difficile d'évaluer la validité des résultats obtenus car la profondeur de pénétration du champ électrique $\vec{E}_1(x_1) e^{j(\omega t - kx_3)}$ est supérieure ou comparable à L_C . Toutefois celui-ci devrait nous donner une variation correcte de la T.A.T. lorsque la surface du semiconducteur est déplétée ($L_C \approx$ quelques longueurs de Debye).

CONCLUSION

Les modèles précédents ne sont pas satisfaisants car ils supposent que le champ électrique se propageant à la surface du semiconducteur interagit avec une région de concentration uniforme infinie (de longueur très grande devant la longueur de Debye). Pour prendre en compte la largeur finie de la région de charge d'espace, il nous semble nécessaire de résoudre le problème plus rigoureusement.

CHAPITRE III

Comparaison avec les résultats expérimentaux

Nous comparons brièvement les calculs précédents aux résultats expérimentaux obtenus en laboratoire [1] ou publiés dans la littérature. Nous ne détaillons pas l'étude expérimentale qui a fait l'objet d'une précédente thèse [2]. Notons cependant que certaines conditions expérimentales sont souvent mal définies et que cette comparaison s'avère délicate. Remarquons par exemple que le semi-conducteur est directement posé sur le matériau piézoélectrique. En raison de l'état de surface de ces deux matériaux la distance qui les sépare est généralement inconnue. Or nous avons vu au paragraphe II.2.4 que la T.A.T. est particulièrement sensible à cette distance. Une comparaison quantitative devra prendre en compte ce paramètre.

Nous reportons les variations expérimentales de la T.A.T. en fonction de la puissance acoustique. La zone linéaire où l'approximation des faibles signaux est valable coïncide approximativement avec celle prévue par la théorie. La différence peut être attribuée à la distance séparant le semi-conducteur du matériau piézoélectrique.

Nous analysons l'influence de la conductivité de volume du semi-conducteur sur la T.A.T. Les résultats théoriques et expérimentaux coïncident correctement sauf pour les semi-conducteurs de fortes conductivités. L'écart est attribué à l'influence de la conductivité de surface sur la T.A.T.

En raison de la diversité des résultats expérimentaux obtenus nous n'avons pas reporté l'influence d'un champ électrique appliqué perpendiculairement à la direction de propagation. Pour une telle étude une maîtrise expérimentale de l'état de surface s'avère nécessaire (manipulation sous atmosphère contrôlée).

III.1. INFLUENCE DE LA PUISSANCE ACOUSTIQUE

Les calculs précédents ont été développés dans l'approximation des faibles signaux. Il en résulte que la T.A.T. est une fonction linéaire de la puissance acoustique. Nous avons déterminé précédemment (page 22) la puissance acoustique maximale au-delà de laquelle l'approximation des faibles signaux n'est plus applicable. Nous comparons la valeur de cette puissance acoustique à divers résultats expérimentaux.

Nous avons reporté les résultats obtenus en laboratoire pour des échantillons de silicium de type n ($\tau \approx 0.5 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$) et de type p ($\sigma \approx 2 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$) (fig 1). La zone linéaire s'étend jusqu'à une valeur d'environ 100 mW/cm. Les valeurs théoriques pour ces deux échantillons sont respectivement 5mW/cm (type n) et 20 mW/cm (type p). Pour une puissance acoustique de 100 mW/cm la valeur théorique de la T.A.T. est : 1,7 V pour l'échantillon de type n et 0.3 V pour l'échantillon de type p. Expérimentalement nous obtenons respectivement 40 mV et 25 mV. Cette différence peut s'expliquer si nous supposons que la distance entre le matériau piézoélectrique et le semi-conducteur est d'environ 1 μm . Notons cependant que la mesure de la T.A.T. pour des puissances acoustiques faibles est très imprécise.

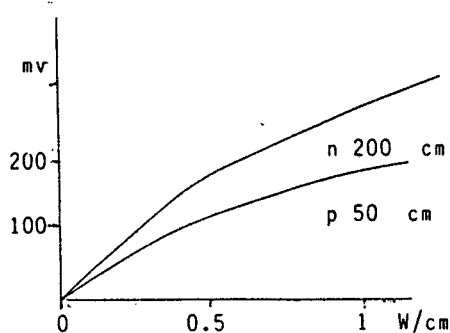


Figure 1 : Variations de la T.A.T. en fonction de la puissance acoustique [1]

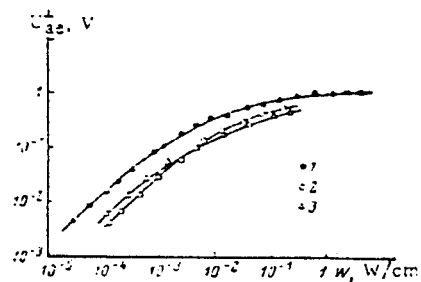


Figure 2 : Variations de la T.A.T. en fonction de la puissance acoustique [3]

Nous avons aussi reporté les résultats obtenus par Gulyaev et al [3] pour un échantillon de silicium de type n ($6 \approx 0.2 \text{ } \Omega \text{ m}^{-1}$) (fig 2). La zone linéaire limitée à environ 3 mW/cm est du même ordre de grandeur que la valeur théorique : 4 mW/cm.

En conclusion nous pouvons affirmer que la puissance acoustique maximale pour laquelle l'approximation des faibles signaux est valable doit être faible : quelques mW/cm. La comparaison des résultats expérimentaux et des valeurs théoriques s'avère très délicate car nous ne connaissons pas la distance entre le semi-conducteur et le matériau piézoélectrique.

III.2. INFLUENCE DE LA CONDUCTIVITE DE VOLUME

L'influence de la conductivité de volume a été étudiée en laboratoire [2]. Pour des puissances acoustiques faibles, les courbes de la T.A.T. en fonction de la conductivité ont la même allure générale. Nous avons comparé une courbe caractéristique au modèle théorique unipolaire pour des échantillons de Si de type n et de type p (fig 3,4).

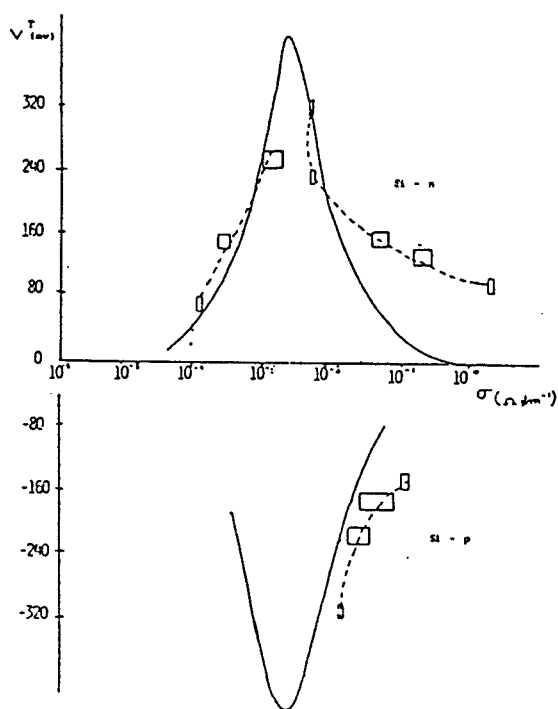


Figure 3 :

Variations de la T.A.T. en fonction de la conductivité de volume [2]

Nous observons que les valeurs théoriques et expérimentales coïncident pour des échantillons de faibles conductivités. Pour des échantillons de fortes conductivités les valeurs expérimentales sont sous-estimées. L'écart observé est attribué à la différence entre les conductivités de surface et de volume. En effet le champ électrique se propageant à la surface du matériau piézoélectrique pénètre à l'intérieur des semi-conducteurs de faibles conductivités sur plusieurs longueurs de Debye et à l'intérieur des semi-conducteurs de fortes conductivités sur environ une longueur de Debye (page 40). Dans ce dernier cas la T.A.T. est particulièrement sensible à la conductivité de surface. Nous pouvons obtenir l'ordre de grandeur de cette conductivité en déterminant les valeurs théoriques de la conductivité qui donneraient les valeurs observées de la T.A.T. Nous trouvons que la conductivité de surface est comprise entre $1 \text{ } \Omega\text{m}^{-1}$ et $10 \text{ } \Omega\text{m}^{-1}$ ce qui indique que la surface est déplétée.

III.3. CONCLUSION

Cette rapide comparaison a mis en évidence un relativement bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux sur l'influence de la puissance acoustique et de la conductivité de volume. Une maîtrise plus poussée des conditions expérimentales (distance semi-conducteur/matériau piézoélectrique, état de la surface du semi-conducteur etc ...) est nécessaire à une comparaison de nature quantitative et à une meilleure compréhension des phénomènes liés à la présence d'une zone de charge d'espace en surface.

CONCLUSION

Nous avons développé deux calculs de la T.A.T. aux bornes d'un semi-conducteur dont le potentiel de surface en absence d'onde acoustique est nul. Les résultats obtenus montrent que l'effet acoustoélectrique transverse est un phénomène lié aux porteurs de charges majoritaires. Nous avons déterminé l'influence des grandeurs physiques pouvant intervenir lors des mesures. Il apparaît que certaines conditions expérimentales telle que la distance entre le cristal piézoélectrique et le semi-conducteur modifient fortement la valeur de la T.A.T. La comparaison avec les résultats expérimentaux s'avère délicate mais un accord relativement bon est obtenu par l'influence de la puissance acoustique et celle de la conductivité du semi-conducteur.

Ces modèles montrent que le type de porteurs et leur concentration sont obtenus respectivement par le signe et l'amplitude de la T.A.T. Ils montrent aussi que la zone d'interaction du champ électrique se propageant à la surface du semi-conducteur avec les porteurs de charge peut s'étendre sur quelques longueurs de Debye.

Un calcul simplifié a été effectué lorsque le potentiel à la surface du semi-conducteur, en absence d'onde acoustique, est non nul. Ce potentiel peut être causé par l'existence de charges en surface ou imposé extérieurement. En raison de la diversité des résultats expérimentaux intimement liés à l'état de surface du semi-conducteur nous n'avons pu tester la validité des modèles. Il semble cependant nécessaire de prendre en compte la largeur finie de la région de charge d'espace et un calcul plus rigoureux serait nécessaire.

L'influence de la génération et de la recombinaison des porteurs de charge n'a pas été envisagé dans cette étude. Elle serait nécessaire pour interpréter les expériences de "spectroscopie acousto-électrique" (mesure de la T.A.T. lorsque le semi-conducteur est soumis à un faisceau lumineux) et l'apparition de certains phénomènes transitoires.

ANNEXE 1

Signification de v_{∞}

L'impédance du vide est :

$$Z_v = j / v \epsilon_0$$

L'équation (18) fournit la variation de vitesse :

$$v - v_0 = (v_{\infty} - v_0) (1 + \epsilon_0 / \epsilon_p)^{-1}$$

Si $\epsilon_0 / \epsilon_p \ll 1$ on a :

$$v \approx v_{\infty}$$

La vitesse v_{∞} représente la vitesse des ondes se propageant à la surface d'un matériau piézoélectrique (si la permittivité diélectrique ϵ_p est grande par rapport à ϵ_0) lorsque le milieu adjacent est le vide. Dans le cas du niobate de lithium on a $\epsilon_0 / \epsilon_p \approx 0,02$.

ANNEXE 2

Coefficients de couplage

Différents coefficients de couplage électromécanique ont été définis dans ce chapitre :

$$K_1^2 / 2 = \frac{v_{\infty} - v_0}{v_0} \quad K_2^2 / 2 = \frac{v_{\infty} - v_0}{v_{\infty}} \quad K^2 / 2 = \frac{v_{\text{air}} - v_{\text{métal}}}{v_{\text{métal}}}$$

Seul le coefficient $K^2 / 2$ peut être calculé rigoureusement [], pour le niobate de lithium $K^2 / 2 = 2,42 \cdot 10^{-2}$. L'erreur réalisée par l'utilisation des autres coefficients est faible :

$$\Delta K_1^2 / K^2 \approx 0,05 \quad \Delta K_2^2 / K^2 \approx 0,02$$

Lorsque $\epsilon_0 / \epsilon_p \ll 1$ on peut considérer que les trois coefficients ont la même valeur.

ANNEXE 3

Valeurs numériques

Pour tracer les courbes nous avons utilisé les valeurs numériques suivantes :

- Matériau piézoélectrique : LiNbO_3 coupe Y propagation suivant Z

$$v_{\text{air}} = 3488 \text{ m/s}$$

$$v_o = 3404 \text{ m/s}$$

$$\epsilon_p = 44 \cdot 10^{-11} \text{ F/m}$$

- Semiconducteurs :

| | Si | GaAs |
|--------------|---|---|
| n_i | $1,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$ |
| μ_n | $0,15 \text{ m}^2/\text{vs}$ | $0,85 \text{ m}^2/\text{vs}$ |
| D_n | $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ | $2,13 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ |
| μ_p | $6 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{vs}$ | $4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{vs}$ |
| D_p | $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ | $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ |
| ϵ_s | 10^{-10} F/m | $9,7 \cdot 10^{-11} \text{ F/m}$ |

Les mobilités et les coefficients de diffusion sont considérés constants et indépendants de la concentration en porteurs de charge. La puissance acoustique est fixée à 1 w/m .

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I

1. J.J. Campbel and W.R. Jones,
IEEE Trans. Sonics-Ultrasonics, (1968)
2. K.A. Ingebrigtsen,
J. of Appl. Phys., 40, (1969), p. 2681.
3. B.A. Auld,
IEEE Trans on Microwave Theory and Techniques, (1969), p. 800
4. K.M. Lakin,
J. of Appl. Phys., 42, (1971), p.899

Chapitre II

1. Yu. V. Gulyaev, A. Yu. Karabanov, A.M. Kmita, A.V. Medved' et
Sh. S. Tursunov,
Sov. Phys. Solid State, 12, 9, (1971) p. 2085
2. I.J. Fritz,
J. Appl. Phys., 52, (1981), p. 6749
3. S. Morita, K. Tsubouchi, U.N. Mikoshiba,
Jpn. J. Appl. Phys., 15, (1976)
4. V. Kunigelis,
Sov. Phys. Solid State, 20, (1978), p. 1973
5. P. Das, M.K. Roy, R.T. Webster et K. Varahramyan,
Ultrasonics Symposium Proceedings, Sept. 1979, p. 278

6. S. Takada, K. Hoh, H. Hayakawa et N. Nikoshiba,
J. Jap. Appl. Phys., 42, (1973), p.21.
7. R. Kingston, S.F. Neustadter,
J. of Appl. Phys., 26, (1955), p. 718
8. A. Many, Y. Goldstein et N.B. Grover,
Semiconductor Surfaces (North Holland, New-York)
9. T. Shiosaki, T. Kuroda, A. Kawabata,
Appl. Phys. Lett., 26 (1975), p. 360

Chapitre III

1. G. Dalmai, J.F. Pouliquen
"Caractérisation des états de surface de Si et GaAs par la méthode
des ondes acoustiques de surface". Rapport final contrat CNET
2. K. Nougaoui
Thèse de 3ème cycle Villeneuve d'ascq
3. V.V. Gulgaev
Sov Phys. Solid State, 17, 1976, 2285
4. P. DAS et al
Ultrasonics Symposium Proceedings, 278, (1979)

PARTIE II

PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES AGRÉGATS
DE CDS ET ZNS EN SOLUTION

INTRODUCTION

Les agrégats de CdS et de ZnS en solution présentent des propriétés électroniques différentes de celles des cristaux infinis. Les expériences d'absorption optique ont mis en évidence l'existence d'un pic à proximité du seuil d'absorption dont l'amplitude et la position en énergie sont fonctions de la taille des agrégats [1,2]. Dans cette étude nous montrons que ces phénomènes sont attribuables à la quantification des niveaux causée par la taille finie des agrégats.

Dans le premier chapitre nous résumons les résultats expérimentaux. Nous distinguons les différents types de cristaux obtenus par réaction chimique en fonction des constituants initiaux. Nous reportons leur diamètre moyen et la position des niveaux d'énergie caractéristiques apparaissant sur les courbes d'absorption optique.

Le calcul des niveaux d'énergie d'un agrégat possédant plus de mille atomes nécessite de nombreuses approximations. Au chapitre II nous montrons que pour résoudre l'équation de Schrödinger dans l'approximation des liaisons fortes nous devons déterminer les valeurs propres de la matrice de l'Hamiltonien. La taille de cette matrice étant trop importante nous indiquons une méthode pour la tridiagonaliser sans en stocker les éléments.

Au chapitre III nous étudions l'évolution des niveaux d'énergie d'une chaîne linéaire en fonction de sa taille en utilisant l'approximation des liaisons fortes et la théorie de la masse effective. Ce modèle simple permet d'obtenir les expressions analytiques des bords de bande. Nous pourrions ainsi interpréter certains résultats numériques obtenus pour le cristal tridimensionnel.

Au chapitre IV nous étudions les variations des "bords de bandes" des agrégats de CdS et de ZnS en fonction de leur taille. Dans ce but nous utilisons la méthode de récursion exposée au chapitre I et un modèle simplifié en masse effective. Les valeurs du gap obtenues par ces calculs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Au chapitre V nous interprétons simplement les courbes d'absorption optique. En particulier nous expliquons la forme du pic observée au voisinage du seuil d'absorption en utilisant les résultats du chapitre IV.

CHAPITRE I

Résultats expérimentaux

I.1. INTRODUCTION

La synthèse des microcristaux peut se faire par évaporation sous vide ou en gaz inerte [1], par matrices [2], par réaction chimique [3] etc ... Cette dernière méthode présente différents avantages :

- faible coût et manipulation simple
- contrôle des phénomènes d'agrégation par champs électrostatiques
- cristaux de taille homogène
- caractérisation "in-situ" aisée

C'est actuellement la seule technique qui permette la synthèse des microcristaux semi-conducteurs suffisamment petits pour qu'apparaissent des phénomènes quantiques. Elle a permis la réalisation de microcristaux de Z_nS et de C_dS par une équipe de Bell Telephone [3, 4, 5] et par quelques autres laboratoires. Nous résumons leurs résultats expérimentaux.

I.2. SYNTHÈSE DES MICROCRISTAUX DE Z_nS ET DE C_dS

Les microcristaux de C_dS et de Z_nS sont obtenus par réaction contrôlée. Leurs propriétés physiques dépendent des conditions expérimentales : température, durée de l'expérience, choix des constituants initiaux etc ...

C'est sur ce dernier critère que nous avons classé les différents cristaux recensés dans la littérature (tableau 1).

| | | | | |
|----|------------------------------|----------------------------|--------------|-----|
| 1 | $\text{Cd} (\text{SO}_4)_2$ | $(\text{NH}_4)_2 \text{S}$ | eau | [3] |
| 2 | $\text{Cd} (\text{NO}_3)_2$ | $(\text{NH}_4)_2 \text{S}$ | acetonitrile | [3] |
| 3 | $\text{Cd} (\text{ClO}_4)_2$ | Na_2S | méthanol | [4] |
| 4 | CdCl_2 | Na_2S | méthanol | [4] |
| 5 | | | propanol | [6] |
| 6 | | | eau | [6] |
| 7 | $\text{Cd} (\text{ClO}_4)_2$ | Na_2S | méthanol | [7] |
| 8 | $\text{Cd} (\text{NO}_3)_2$ | Na_2S | acetonitrile | [7] |
| 9 | $\text{Zn} (\text{ClO}_4)_2$ | Na_2S | eau | [4] |
| 10 | $\text{Zn} (\text{ClO}_4)_2$ | Na_2S | méthanol | [4] |

Tableau 1

Nous ne détaillons pas les raisons et les conséquences (souvent mal connues) du choix de ces constituants. Nous pouvons cependant remarquer que :

- suivant le type de solution, différents ions pourront interagir avec la surface des microcristaux
- divers solvants ont été utilisés : eau, acétonitrile, etc ... Leur constante diélectrique définit la stabilité des cristaux. La durée de vie des cristaux de petite taille est d'autant plus grande que la constante diélectrique du solvant est faible [3].
- on ajoute généralement un agent stabilisant (copolymère) pour limiter l'agrégation des microcristaux.

Ces quelques remarques montrent que la croissance des microcristaux se fait dans un milieu complexe : de nombreux phénomènes peuvent se dérouler et il est très difficile de les modéliser.

I.3. STRUCTURE CRISTALLINE DES MICROCRISTAUX DE Z_nS ET DE C_dS

L'observation au microscope électronique montre que les cristaux ont une forme quasi-sphérique. Leurs tailles se répartissent autour d'une valeur moyenne qui dépend des conditions expérimentales (fig. 1).

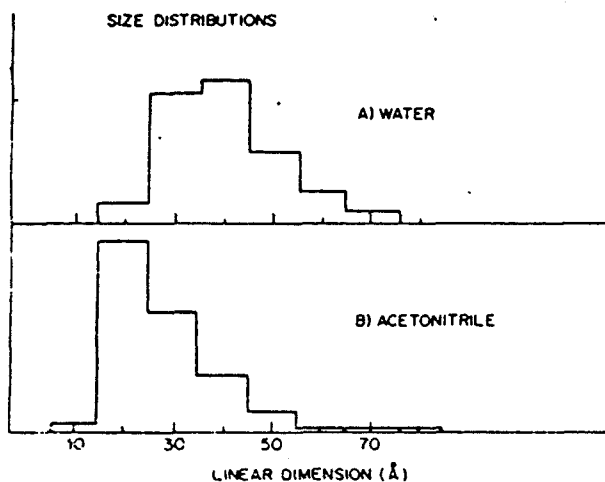


Figure 1 : Répartition des cristaux de CdS en fonction de leurs tailles :

A) dans l'eau (cristal n°1)

B) dans l'acétonitrile (cristal n°2)

C'est à partir de ces courbes que les expérimentateurs déterminent le diamètre moyen des microcristaux (tableau 2).

La figure 2 représente des cristaux de Z_nS évaporés sur un substrat de carbone de 50 \AA d'épaisseur et observés au microscope électronique de résolution 2.5 \AA [5]. Les plans (111) visibles sur cette figure sont distants de 3.18 \AA . Pour le C_dS la valeur est de 3.36 \AA . Ce sont les distances interplans des cristaux parfaits.

| N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|--------|--------------------|--------|------------------|-------------|
| d | CdS 43 Å | CdS 34 Å | CdS 58 Å | CdS 29 Å | CdS < 30 Å | CdS | CdS 30 Å - 40 Å | CdS | ZnS 15 - 30 Å | ZnS 21 Å |
| E _p | 3,1 eV | 3,5 eV | 3,0 eV | 3,5 eV | 3,3 eV | 2,7 eV | 3,4 eV | | 4,1 eV | 4,6 eV |
| E _s | 2,6 eV | 2,8 eV | 2,5 eV | 2,9 eV | 2,5 eV | 2,3 eV | 2,9 eV | 2,5 eV | 3,9 eV | 4,1 eV |

Tableau 2 : valeurs expérimentales du seuil d'absorption E_s et du pic d'absorption E_p

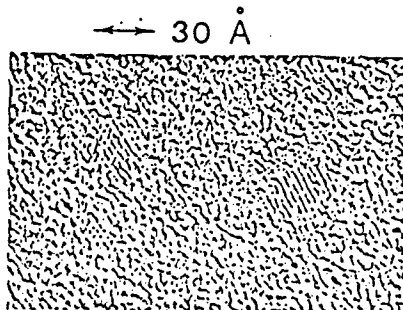


Figure 2 : Cristaux de ZnS sur un film de carbone

Rossetti et al [5] ont observé que les cristaux dont le diamètre est inférieur à 100 Å ont une structure zinc blende. Pour les cristaux de grande taille la structure wurtzite est thermodynamiquement plus stable.

En conclusion les résultats expérimentaux montrent que les microcristaux de CdS et de ZnS (20 Å - 100 Å) ont une structure zinc blende analogue à celle du cristal infini.

I.4. MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES QUANTIQUES PAR ABSORPTION OPTIQUE

Les propriétés électroniques des microcristaux ont été analysées par fluorescence et surtout par absorption optique. Nous reportons quelques courbes types d'absorption (figure 3).

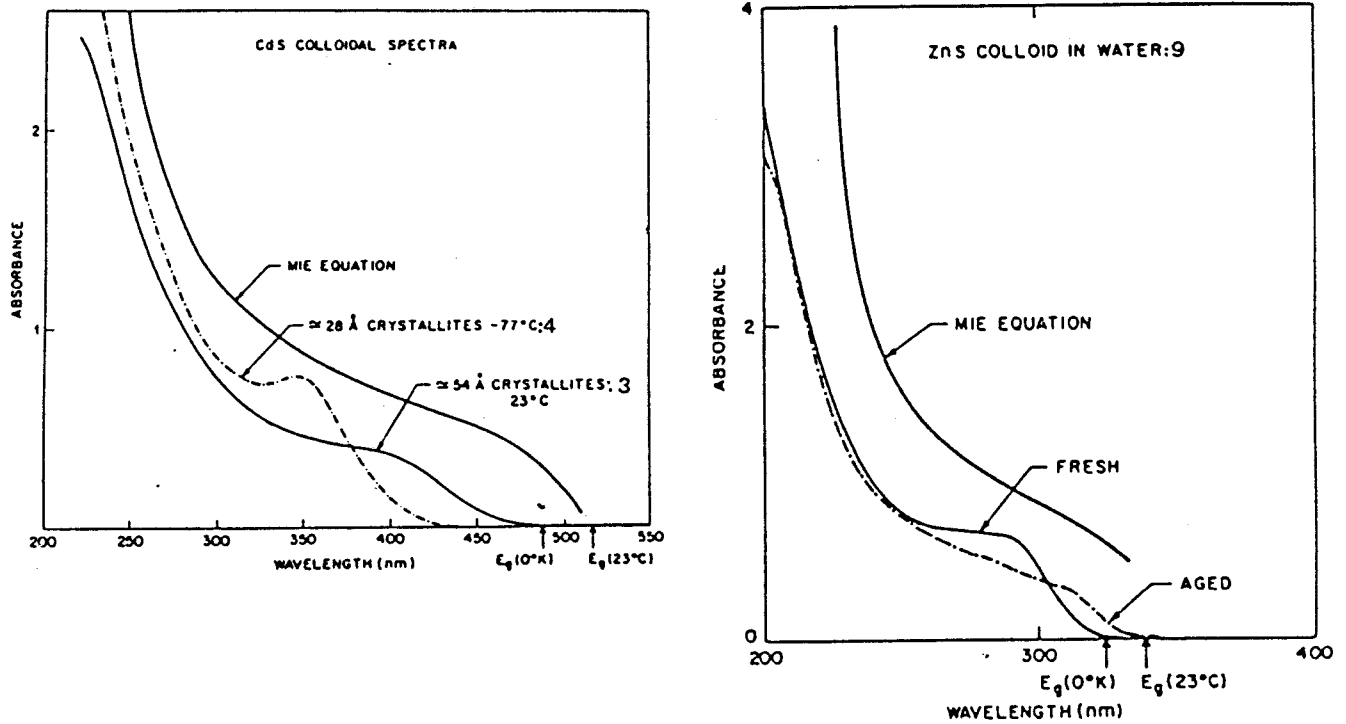


Figure 3 : Courbes expérimentales d'absorption optique par des cristaux de CdS (N°3,4) et de ZnS (n°9)

Nous résumons leurs caractéristiques ;

- la longueur d'onde du seuil d'absorption λ_s diminue avec la taille du cristal
- il apparaît dans certains cas un pic en λ_p situé à proximité du seuil d'absorption dont l'amplitude relative (par rapport à la courbe d'absorption) augmente lorsque la taille du cristal diminue
- malgré leur diversité, les constituants initiaux ont peu d'influence sur la courbe d'absorption
- les longueurs d'onde λ_s et λ_p diminuent avec la température.

Nous avons indiqué les valeurs de $E_s = \frac{hc}{\lambda_s}$ et $E_p = \frac{hc}{\lambda_p}$ en

fonction du diamètre moyen des cristaux (tableau 2). Nous observons un décalage vers les faibles longueurs d'onde lorsque la taille des cristaux décroît : il y a augmentation de la largeur du gap.

I.5. CONCLUSION

Ce bref résumé des résultats expérimentaux met en évidence l'existence des phénomènes quantiques dans les cristaux semi-conducteurs de petites tailles. Ces phénomènes semblent peu influencés par les propriétés électroniques de surface : il n'apparaît pas de niveaux dont l'énergie soit inférieure à celle du gap et le seuil d'absorption est quasiment indépendant du type de solution dans laquelle se trouvent les agrégats.

CHAPITRE II

Méthode de calcul des niveaux d'énergie d'un agrégat

Le calcul des niveaux d'énergie d'un système quantique nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger. Pour des agrégats d'un millier d'atomes nous devons en principe résoudre un système d'équations possédant plus de dix mille inconnues ! Une série d'approximations s'impose.

Nous transformons l'équation générale décrivant le comportement des noyaux et des électrons en une équation monoélectronique décrivant le comportement d'un électron. En appliquant l'approximation des "liaisons fortes" nous pouvons résoudre cette équation en calculant les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice de l'Hamiltonien. Pour que son expression reste simple, nous utilisons une base incomplète d'orbitales atomiques $sp^3 s$ et nous ne considérons que les intégrales à deux centres limitées aux premiers voisins. La taille de la matrice étant trop importante nous utilisons la méthode de récursion qui la tridiagonalise sans en stocker les éléments. Nous détaillons cette méthode, les informations que nous pouvons en espérer et ses limitations.

II.1. SIMPLIFICATION DE L'EQUATION DE SCHRODINGER

II.1.1. Equation de Schrödinger pour un système quelconque

En mécanique quantique les niveaux d'énergie E et les fonctions d'onde ψ d'un système sont obtenus par résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

où H est l'Hamiltonien du système. Pour un système isolé de N noyaux de masse m_i de charge $Z_i e$ situés en R_i^{\rightarrow} et de n électrons de masse m situés en r_l^{\rightarrow} l'Hamiltonien s'écrit [1] :

$$H = T_N + T_e + V_e + V_N + V_{eN} \quad (2)$$

avec :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{m_i} \quad : \text{énergie cinétique des noyaux}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{l=1}^n \Delta_l \quad : \text{énergie cinétique des électrons}$$

$$V_e = \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{l, m=1 \\ l \neq m}}^n \frac{1}{|r_l^{\rightarrow} - r_m^{\rightarrow}|} \quad : \text{énergie d'interaction coulombienne entre électrons}$$

$$V_N = \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{Z_i Z_j}{|R_i^{\rightarrow} - R_j^{\rightarrow}|} \quad : \text{énergie d'interaction coulombienne entre noyaux}$$

$$V_{eN} = -e^2 \sum_{i, l=1}^{N, n} \frac{Z_i}{|R_i^{\rightarrow} - R_l^{\rightarrow}|} \quad : \text{énergie d'interaction coulombienne entre noyaux et électrons.}$$

En utilisant cette expression, l'équation (1) possède $3(N + \sum_{i=1}^N Z_i)$

variables. Pour des agrégats d'environ 1000 atomes possédant chacun plus de 10 électrons nous aurions à résoudre un système de plus de $3 \cdot 10^4$ inconnues ! Il est donc nécessaire de simplifier l'expression (2). Dans ce but nous effectuons une série d'approximations dont nous rappelons les fondements.

II.1.2. Approximation adiabatique

En raison de leur faible inertie, les électrons sont peu affectés par le mouvement des noyaux. A chaque instant on peut considérer que le gaz électronique est en équilibre avec l'ensemble des noyaux. Les fonctions d'onde électronique ψ_{e^-} et nucléaires ψ_N sont découplées :

$$\psi(\vec{R}_i, \vec{r}_\ell) = \psi_N(\vec{R}_i) \cdot \psi_e(\vec{R}_i, \vec{r}_\ell) \quad (3)$$

$\psi_e(\vec{R}_i, \vec{r}_\ell)$ est la fonction d'onde des électrons situés en \vec{r}_ℓ pour une configuration fixée des noyaux en \vec{R}_i . Elle vérifie l'équation :

$$H_e \psi_e = (T_e + V_e + V_{eN}) \psi_e = E_e \psi_e \quad (4)$$

On montre [1] que les niveaux d'énergies E du système sont obtenus à mieux de 1 % par résolution de l'équation :

$$(T_N + V_N + E_e(\vec{R}_i)) \psi_N = E \psi_N \quad (5)$$

Par la suite nous nous intéresserons uniquement à l'équation (4).

II.1.3. Equation monoélectronique

Pour résoudre l'équation (4) on utilise le principe variationnel :

$$\langle \delta \psi_e | H_e - E | \psi_e \rangle = 0 \quad (6)$$

Soit φ_j la fonction d'onde du $j^{\text{ème}}$ électron. La fonction d'onde $\psi_e = \prod_{j=1}^n \varphi_j$ est solution de l'équation (6). On obtient n équations du

type :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_\ell - e^2 \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_\ell|} + e^2 \sum_{m \neq \ell} \int \frac{|\varphi_j|^2}{|\vec{r}_\ell - \vec{r}_m|} dv_m \right] \varphi_\ell = E_\ell \varphi_\ell \quad (7)$$

La résolution de ce système est itérative (méthode de Hartree). Une meilleure solution de l'équation (6) peut être obtenue en utilisant un déterminant de Slater pour tenir compte du spin (méthode de Hartree-Fock). Dans ce cas l'expression de l'énergie fait apparaître un terme d'échange qui en diminue la valeur. Enfin on peut obtenir une meilleure solution en considérant une combinaison linéaire de déterminants de Slater : un terme de corrélation s'ajoute au terme d'échange.

L'application de l'équation (7) aux agrégats de grandes tailles s'avère impossible. Des approximations supplémentaires sont nécessaires et

de nombreuses méthodes de résolution de l'équation monoélectronique dans des cas spécifiques existent : pseudopotentiels, ondes planes etc ...

Nous utilisons l'approximation des liaisons fortes qui suppose que les électrons sont très liés aux atomes. Il est difficile d'apprécier la validité de cette approximation surtout pour les semi-conducteurs.

Dans notre cas cette méthode présente l'avantage de simplifier notablement la résolution de l'équation (4).

II.1.4. Approximation des liaisons fortes

L'expression de l'Hamiltonien monoélectronique défini par (7) peut se mettre sous la forme :

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \quad (8)$$

L'énergie potentielle $V(\vec{r})$ de l'électron situé en \vec{r} peut être considérée comme la superposition des énergies potentielles $V(\vec{r} - \vec{R}_i)$. $V(\vec{r} - \vec{R}_i)$ étant l'énergie potentielle d'un électron soumis au champ d'un ion situé en \vec{R}_i :

$$V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N V(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (9)$$

Cette égalité signifie qu'un électron situé à proximité d'un ion lui est fortement lié. Cette situation est analogue à celle d'un électron de valence interagissant avec l'ion formé du noyau et des autres électrons de l'atome auquel il appartient. L'expression (9) est particulièrement adaptée aux électrons de valence d'un semi-conducteur. Nous verrons par la suite qu'elle convient peu aux électrons de conduction qui ont un comportement plus proche des électrons libres.

En raison du "caractères lié" des électrons, on choisit comme fonction d'onde électronique ψ une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i)$ où α indique le type d'orbitale (s, p, d, etc...) et la couche électronique considérée :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\substack{i=1,N \\ \alpha=1,p}} a_{\alpha,i}(\vec{k}) \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (10)$$

En projetant l'équation de Schrödinger on obtient :

$$\sum_{\substack{i\alpha \\ j\beta}} b_{j\beta}^{**} a_{i\alpha} \{ \langle \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) | H | \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle - E \langle \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) | \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle \} = 0 \quad (11)$$

On note :

$$H_{\beta j, \alpha i} = \langle \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) | H | \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle \text{ élément de la matrice de l'hamiltonien}$$

$$S_{\beta j, \alpha i} = \langle \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_j) | \varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle \text{ élément de la matrice des recouvrements.}$$

En minimisant l'énergie E par rapport à $b_{j\beta}^{**}$ dans l'équation (11) on obtient :

$$\sum_{\substack{j=1,N \\ \beta=1,p}} b_{j\beta}^{**} \sum_{\substack{i=1,N \\ \alpha=1,p}} a_{i\alpha}(\vec{k}) (H_{\beta j, \alpha i} - E S_{\beta j, \alpha i}) = 0 \quad (12)$$

C'est un système linéaire homogène de $N \times p$ équations à $N \times p$ inconnues $a_{i\alpha}$ possédant des solutions non triviales si :

$$\det \{ [H_{\beta j, \alpha i}] - E_k [S_{\beta j, \alpha i}] \} = 0 \quad (13)$$

Ce système fournit les $N \times p$ niveaux d'énergie E_k . Les coefficients $a_{i\alpha}(k)$ sont obtenus par résolution de (12) pour chaque niveau E_k . La présence des éléments $S_{\beta j, \alpha i}$ complique notablement la résolution de (12) et (13). En utilisant l'approximation des liaisons fortes on néglige tout recouvrement entre orbitales atomiques :

$$S_{\beta j, \alpha i} = \delta_{\beta j, \alpha i} \quad (14)$$

Les niveaux d'énergie E_k et les fonctions d'onde ψ_k sont respectivement les valeurs propres et les vecteurs propres de l'hamiltonien monoélectronique. Il en résulte une formidable simplification numérique. Remarquons cependant que les éléments $S_{\beta j, \alpha i}$ ne sont pas négligeables et décroissent lentement en fonction de la distance interatomique.

En pratique nous ne calculons pas les éléments $H_{\beta j, \alpha i}$. Nous les considérons comme des paramètres, ajustés de manière à reproduire d'une façon optimale les structures de bandes connues. La méthode des liaisons fortes apparaît comme une méthode d'interpolation [2] et prend en compte indirectement les recouvrements. Cette approche semi-empirique permet de prévoir de nombreuses propriétés physiques à partir d'une série de paramètres ; les résultats obtenus étant de nature qualitative ou semi-quantitative. Même si la précision des résultats n'est pas toujours convaincante ; l'approximation des liaisons fortes, en raison de sa simplicité, a montré son intérêt dans de nombreux domaines : structures de bande [2-3], surface [4], défauts ponctuels [5], systèmes désordonnés [6] etc ...

II.1.5. Intégrales à deux centres

En utilisant les expressions (8) et (9), les éléments $H_{\beta j, \alpha i}$

s'écrivent :

$$H_{\beta j, \alpha i} = \langle \varphi_{\beta} (r - R_j) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_k V (r - R_k) | \varphi_{\alpha} (r - R_i) \rangle \quad (15)$$

On distingue :

$$\langle \varphi_{\beta} (r - R_j) | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V (r - R_i) | \varphi_{\alpha} (r - R_i) \rangle = E_{\alpha i}^{\circ} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}$$

énergie intra-atomique (16.a)

$$\langle \varphi_{\beta} (r - R_i) | \sum_{k \neq i} V (r - R_k) | \varphi_{\alpha} (r - R_i) \rangle = \alpha_{\alpha i} \delta_{\alpha\beta}$$

énergie de dérive (16.b)

$$\langle \varphi_{\beta} (r - R_j) | V(r - R_j) | \varphi_{\alpha} (r - R_i) \rangle$$

énergie d'interaction ij, V centré
sur R_j (16.c)

$$\langle \varphi_{\beta} (r - R_j) | \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} V (r - R_k) | \varphi_{\alpha} (r - R_i) \rangle$$

énergie d'interaction ij, V centré
sur $R_k \neq j$ (16.d)

Dans l'approximation à deux centres on néglige toute énergie d'interaction entre deux atomes faisant intervenir un potentiel sur un troisième atome (16 d). Si qualitativement cette approximation semble correcte, il apparaît en pratique que les plus grandes intégrales à 3 centres sont supérieures aux plus petites intégrales à deux centres [2]. Cependant leur influence reste faible et en les négligeant on assimile les interactions interatomiques à celles d'une molécule diatomique. Le terme (16 b) exprime la modification de l'énergie intratomique causée par la présence des autres atomes. L'énergie intra atomique de l'électron à l'intérieur du cristal s'écrit :

$$E_{\alpha i}^{at} = E_{\alpha i}^{\circ} + \alpha_{\alpha i} \quad (17)$$

Il résulte de l'approximation à deux centres que les éléments $H_{\beta j, \alpha i}$ ne font intervenir que des interactions inter atomiques de type (16.c). L'expression (15) s'écrit :

$$H_{\beta j, \alpha i}^{at} = E_{\alpha i}^{at} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} + \langle \varphi_{\beta}(r-R_j) | V(r-R_j) | \varphi_{\alpha}(r-R_i) \rangle \quad (18)$$

Les termes $E_{\alpha i}^{at}$ et $\langle \varphi_{\beta}(r-R_j) | V(r-R_j) | \varphi_{\alpha}(r-R_i) \rangle$ ne sont pas calculés

mais ajustés sur des structures de bandes connues. Ce sont les paramètres de la méthode des liaisons fortes utilisée comme méthode d'interpolation.

II.1.6. Limitation des interactions inter-atomiques

Les semi-conducteurs se caractérisent par des interactions à courte distance. Aussi est-il inutile de considérer des éléments $H_{\beta j, \alpha i}$ entre atomes éloignés. En se limitant aux seconds voisins on obtient des résultats corrects et il a été montré que l'introduction d'interactions supplémentaires modifie peu les propriétés électroniques telles que la structure de bandes [14]. En absence des paramètres de liaisons fortes aux seconds voisins pour le $Z_n S$ et le $C_d S$ et

pour simplifier le traitement numérique nous limiterons les interactions aux premiers voisins. La validité de cette approximation sera discutée au chapitre IV.

II.1.7. Choix d'une base d'orbitales atomiques

L'expression (10) montre que la fonction d'onde électronique ψ_k est fonction de toutes les orbitales atomiques. En nous intéressant aux niveaux énergétiques situés au voisinage des bandes de valence et de conduction nous pouvons tronquer la base des orbitales atomiques. Dans le cas des semi-conducteurs II - VI les orbitales d, s, p associées aux électrons de valence sont habituellement utilisées [7]. L'orbitale d influence le bas de la bande de valence et apparaît comme un niveau quasi atomique [7-8]. Cette orbitale possède cinq composantes (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{r^2 - y^2}$, $d_{3z^2 - r^2}$) et alourdit le calcul ; nous en négligerons l'effet.

Avec une base (s, p_x , p_y , p_z) la méthode des liaisons fortes, fournit une mauvaise description du comportement des électrons dans la bande de conduction. Cet effet est d'autant plus marqué que nous limitons les interactions aux premiers voisins. La description du bas de la bande de conduction peut être améliorée en complétant la base précédente par une orbitale associée aux niveaux d'énergie excités. Comme pour les électrons de valence, en ajoutant une orbitale d nous introduisons 5 composantes ce qui alourdit les calculs. Aussi nous utilisons la méthode de Vogl et al [9] qui consiste à ajouter une orbitale à symétrie sphérique s^{**} associée aux niveaux excités. La base (s, p_x , p_y , p_z , s^{**}) qui en découle possède cinq fonctions au lieu des neuf que nous aurions obtenues en ajoutant une orbitale d. En raison de son originalité le calcul des structures de bandes utilisant cette base sera détaillé au chapitre IV et comparé aux autres méthodes.

II.1.8. Application de la méthode des liaisons fortes aux agrégats

En utilisant les approximations exposées précédemment nous passons de la résolution d'un système intégral-différentiel de $3(N + \sum_{i=1}^N Z_i)$ variables à la recherche des valeurs et vecteurs propres d'une matrice $5N \times 5N$ où N est le nombre d'atomes. La capacité de la mémoire centrale de l'ordinateur (~ 8 M octets) limite ce calcul aux agrégats d'environ 300 atomes. Dans le cas des semi-conducteurs possédant les propriétés de symétrie du groupe ponctuel T_d nous pouvons utiliser la théorie des groupes. L'Hamiltonien se diagonalise en cinq blocs associés aux représentations A_1, A_2, E, T_1, T_2 . Il devient possible d'étudier des agrégats d'environ 1000 atomes.

Nous voulons déterminer certaines propriétés électroniques d'agrégats possédant jusqu'à 2000 atomes dont la forme peut être quelconque. C'est pourquoi nous avons utilisé la méthode de récursion dont la souplesse d'utilisation (informatique) nous permet d'envisager des agrégats de très grandes tailles (plus de 10 000 atomes), de formes quelconques, possédant en surface ou en volume des atomes étrangers, etc...

II.2. RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRODINGER PAR LA METHODE DE RECURSION [10]

II.2.1. La méthode de récursion

La méthode de récursion est un algorithme réduisant une matrice A à sa représentation $A_{|1\rangle}$, sous forme tridiagonale, dans le plus petit sous-espace contenant le vecteur $|1\rangle$. En raison de la forme tridiagonale et de la dimension réduite de $A_{|1\rangle}$ les valeurs et vecteurs propres peuvent être obtenus simplement. Par exemple le calcul numérique des valeurs propres de $A_{|1\rangle}$ ne nécessite pas le stockage de la matrice $A_{|1\rangle}$ mais uniquement des éléments apparaissant sur les diagonales.

La méthode de récursion appliquée à la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de liaisons fortes présente l'avantage de ne pas utiliser la matrice de l'Hamiltonien H dans son entier mais uniquement des matrices d'interactions de faibles dimensions (cf annexes 1 et 4). La représentation de H dans le plus petit sous espace contenant l'orbitale atomique $| 1 \rangle = \varphi_\alpha(r-R_\ell)$ est (annexe 1) :

$$H| 1 \rangle = \begin{bmatrix} a_1 & & & & & \\ \sqrt{b_1} & a_2 & & & & \\ & \sqrt{b_1} & a_3 & & & \\ & & \sqrt{b_2} & a_4 & & \\ & & & \sqrt{b_3} & a_5 & \\ & & & & \sqrt{b_{n-1}} & a_n \end{bmatrix} \quad (19)$$

avec :

$$a_n = \frac{\langle n | H | n \rangle}{\langle n | n \rangle} \quad 1 \leq n \leq N \quad b_p = \frac{\langle p+1 | p+1 \rangle}{\langle p | p \rangle} \quad 1 \leq p \leq N-1$$

Les vecteurs $| n \rangle$, qui forment la base où l'Hamiltonien est tridiagonal, sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques générées par la méthode de récursion. Remarquons que pour un cristal possédant des propriétés de symétrie (telles que celle du groupe T_d) les vecteurs $| n \rangle$ appartiennent à la même représentation irréductible que le vecteur $| 1 \rangle$ [10]. Dans ce cas les vecteurs $| n \rangle$ ne forment pas une base complète.

II.2.2. Signification physique des coefficients de récursion

La forme tridiagonale de $H| 1 \rangle$ suggère le modèle de la chaîne linéaire en liaisons fortes. Les coefficients a_n sont les énergies intratomiques et $\sqrt{b_p}$ les intégrales de résonance (fig. 1)

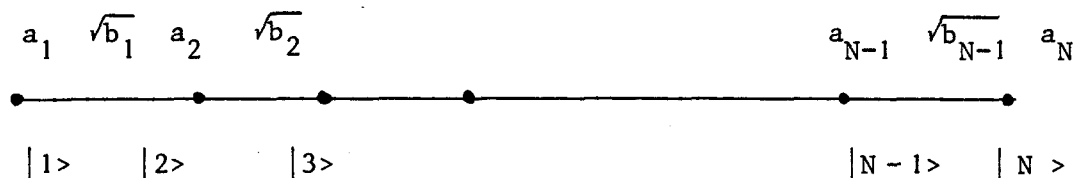


Figure 1

La méthode de récursion transforme l'Hamiltonien du cristal tridimensionnel en un Hamiltonien de chaîne linéaire. Le terme a_1 est le niveau intra atomique associé à l'orbitale $\varphi_\alpha(\vec{r} - R\vec{\ell})$:

$$a_1 = \langle \varphi_\alpha(r - R\ell) | H | \varphi_\alpha(r - R\ell) \rangle \quad (20)$$

Ce modèle fournit une interprétation physique des coefficients de récursion. Les valeurs élevées de b_p et les faibles changements dans les valeurs de a_n favorisent la diffusion de l'électron à travers la chaîne. Il montre aussi que le comportement d'un électron dans un état $|1\rangle$ est plus influencé par les états voisins $|2\rangle$, $|3\rangle$... que par les états proches de $|N\rangle$: la chaîne linéaire établit une hiérarchie des états influençant un état fixé $|1\rangle$. Elle traduit mathématiquement le concept d'environnement local [10].

II.2.3. Cas des cristaux finis et infinis

Nous devons distinguer le calcul des coefficients de récursion a_n , b_n d'un cristal infini (lacune [11], surface [12] etc ...) de celui d'un cristal fini.

Dans le premier cas la matrice de l'Hamiltonien est de dimension infinie. En principe la méthode de récursion ne peut fournir tous les coefficients. En se basant sur les remarques du paragraphe précédent on calcule un nombre fini de coefficients, que l'on extrapole éventuellement [13], et

on obtient une forme approchée de la grandeur physique recherchée. Dans le calcul des coefficients d'ordre n interviennent toutes les orbitales incluses dans les n couches entourant le site central (celui où se trouve $|1\rangle$). Le temps de calcul, proportionnel au nombre d'orbitales sur lesquelles agit l'Hamiltonien, est le principal facteur limitant le nombre de coefficients.

Dans le cas du cristal fini la matrice de l'Hamiltonien H est de dimension finie. En principe tous les coefficients peuvent être calculés. Le temps de calcul des coefficients d'ordre n croît en fonction de n (comme pour le cristal infini) puis devient constant lorsque l'Hamiltonien a agi sur toutes les orbitales du cristal c'est-à-dire lorsque $n =$ nombre de couches. Il s'ensuit que $H|1\rangle$ peut être déterminé exactement mais que le temps de calcul peut être un facteur limitatif pour les agrégats de grandes tailles surtout s'ils ne possèdent pas de propriétés de symétrie. Dans ce cas nous devons limiter le nombre de coefficients et utiliser une forme tronquée de $H|1\rangle$.

II.2.4. Problèmes posés par la précision du calcul numérique

En fait la détermination des coefficients de récursion pour un cristal fini est essentiellement limitée par la précision des calculs numériques. Le vecteur $|n\rangle$ est obtenu à partir des vecteurs $|n-1\rangle$ et $|n-2\rangle$ par la relation (annexe 1) :

$$|n\rangle = (H - a_{n-1}) |n-1\rangle - b_{n-2} |n-2\rangle \quad (21)$$

A ce niveau l'Hamiltonien H a agi $(n-1)$ fois sur le vecteur $|1\rangle$. Si n est suffisamment grand il n'est pas impossible de trouver une contribution des termes d'ordre inférieur à $(n-2)$ dans la relation (21). Le calcul réellement effectué est du type :

$$|n\rangle = (H - a_{n-1}) |n-1\rangle - b_{n-2} |n-2\rangle + \sum_{k=1}^{n-3} c_k |k\rangle \quad (22)$$

L'orthogonalité des vecteurs $|n\rangle$ n'est plus assurée et les coefficients a_n , b_n s'éloignent de leurs valeurs exactes lorsque n croît.

La transformation en chaîne linéaire montre que la taille finie de l'agrégat se traduit par l'annulation du coefficient b_N (pour N niveaux). Si la précision est insuffisante les coefficients b_n ne s'annulent pas et on ne peut déterminer le nombre et les valeurs exactes des niveaux d'énergie. Pour un agrégat de taille moyenne (~ 200 atomes) nous verrons au chapitre IV qu'il est possible de déterminer le nombre de coefficients car a_N a une valeur négative élevée ; ce qui est physiquement équivalent à une barrière de potentiel dans le modèle de la chaîne linéaire. Pour un agrégat de taille plus élevée (> 500) l'accumulation d'erreurs ne permet plus de détecter cette discontinuité des valeurs a_n .

II.2.5. Limitation du nombre de coefficients

Les deux problèmes soulevés précédemment : temps et précision des calculs, montrent que le nombre de coefficients doit être limité. Comme nous le verrons au chapitre IV la répartition des coefficients de récursion a_n et b_n d'un cristal fini est plus compliquée que celle d'un cristal infini et des valeurs extrapolées ne peuvent être obtenues simplement.

Cependant nous nous intéressons aux "propriétés électroniques de volume" de l'agrégat c'est-à-dire à la modification des propriétés électroniques du cristal infini (largeur du gap, de la bande de valence ...). Dans ce cas nous pouvons initialiser la méthode de récursion sur les orbitales atomiques situées au centre de l'agrégat et considérer que l'information contenue dans les premiers coefficients est suffisante. Nous détaillons cette hypothèse au chapitre IV et nous montrons que si elle ne permet pas une détermination précise des niveaux d'énergie situés en bords de bande, elle en fournit une valeur suffisamment approchée pour se trouver dans l'intervalle d'erreurs des autres approximations.

II.2.6. Notion de densité d'états locale

Les vecteurs propres de $H|1\rangle$ sont les fonctions d'onde de l'agrégat ayant une projection sur $|1\rangle$. Les valeurs propres sont les niveaux d'énergie associés. Les vecteurs propres sont exprimés dans la base des vecteurs $|n\rangle$ et un changement de base s'avère nécessaire. Celui-ci nécessite l'emploi d'une matrice ayant la dimension de l'Hamiltonien H , ce qui la rend inutilisable pour les agrégats de grandes tailles (dans ce cas il est plus intéressant de rechercher directement les vecteurs propres de H). En conséquence nous ne calculons que les valeurs propres de $H|1\rangle$ et la projection des vecteurs propres ψ_k sur l'orbitale atomique $|1\rangle$. Nous pourrions ainsi déterminer la densité d'états locale sur $|1\rangle$; c'est-à-dire la contribution de $|1\rangle$ à la densité d'états totale :

$$n_{|1\rangle} = \sum_k |\langle 1 | \psi_k \rangle|^2 \delta(E - E_k)$$

Nous verrons aux chapitres IV et V comment il est possible d'utiliser cette information locale pour les agrégats.

II.2.7. Conclusion

Nous avons montré l'intérêt d'utiliser l'approximation des liaisons fortes dans le calcul des niveaux d'énergie d'un agrégat. La taille de la matrice de l'Hamiltonien H ne permettant pas un calcul direct ; nous appliquons la méthode de récursion qui ne nécessite pas son stockage en mémoire.

CHAPITRE III

Niveaux d'énergie d'un cristal linéaire de dimension finie

Dans ce chapitre nous étudions l'évolution des niveaux d'énergie d'un cristal unidimensionnel en fonction de sa taille.

En utilisant l'approximation des liaisons fortes nous étudions une chaîne linéaire constituée d'orbitales s . Les niveaux d'énergie se répartissent à l'intérieur d'une bande dont la largeur dépend du nombre d'orbitales. En raison de la simplicité des formules analytiques nous avons détaillé le comportement de la densité d'états locale en fonction du site et de la longueur de la chaîne. Nous étudions également une chaîne covalente de $2N$ orbitales hybridées. Les $2(N-1)$ niveaux associés aux orbitales de volume forment deux bandes symétriques séparées par un gap au centre duquel se trouvent les 2 niveaux associés aux orbitales pendantes. Afin d'éliminer ces niveaux nous saturons ces orbitales pendantes par des orbitales hybridées. Nous comparons ces deux modèles et en particulier les variations des largeurs du gap et des bandes. Nous pourrions ainsi interpréter les résultats du chapitre IV.

Enfin nous appliquons les résultats du puits infini unidimensionnel pour obtenir les masses effectives équivalentes de l'électron dans les chaînes décrites précédemment. Nous montrons ainsi que les deux approximations : liaisons fortes et masse effective sont équivalentes lorsque le cristal est suffisamment grand.

III.1. CHAÎNE LINEAIRE CONSTITUEE D'ORBITALES S

III.1.1. Equation de Schrödinger

Considérons une chaîne linéaire formée de N atomes régulièrement répartis. Chaque atome i possède une orbitale s notée $|i\rangle$ (fig 1)

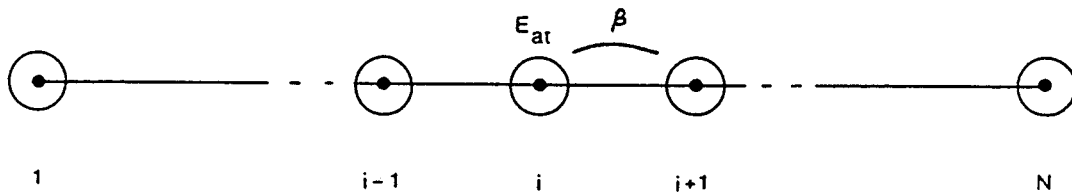


Figure 1 : Chaîne linéaire de N atomes possédant chacun une orbitale de type s

En utilisant les approximations du chapitre précédent nous pouvons réduire toutes les interactions aux deux termes :

$$E_{at} = \langle i | H | i \rangle \quad \text{énergie intraatomique}$$

$$\beta = \langle i | H | i \pm 1 \rangle \quad \text{intégrale de résonance}$$

On se propose de déterminer l'influence de la taille de la chaîne sur la répartition des niveaux d'énergie. Nous ne considérons pas la modification des interactions au voisinage de la surface due à la relaxation ou à la présence d'un atome chimisorbé [1]. L'expression (I.18). de l'élément matriciel $H_{ci, \beta j}$ de l'Hamiltonien s'écrit :

$$H_{ij} = E^{at} \delta_{ij} + \beta(\delta_{i, j-1} + \delta_{i, j+1}) \quad (1)$$

$$1 \leq i \leq N$$

$$1 \leq j \leq N$$

Nous n'avons pas considéré les indices α et β puisqu'il n'y a qu'une orbitale par atome. La fonction d'onde (I.10) a pour expression :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N a_i(\vec{k}) |i\rangle \quad (2)$$

Le système (II.12) devient :

$$1 \leq i \leq N \quad \sum_{j=1}^N a_j(\vec{k}) \{ (E^{at} - E) \delta_{ij} + \beta(\delta_{i,j-1} + \delta_{i,j+1}) \} = 0 \quad (3)$$

soit la relation de récurrence :

$$1 \leq i \leq N \quad a_i(E^{at} - E) + \beta(a_{i+1} + a_{i-1}) = 0 \quad (4.a)$$

avec les conditions aux limites :

$$a_0 = 0 \quad a_{N+1} = 0 \quad (4.b)$$

Nous précédon's l'étude de la chaîne finie par quelques rappels sur la chaîne infinie.

III.1.2. Chaîne linéaire infinie

Pour une chaîne infinie périodique nous pouvons appliquer le théorème de Bloch. Les coefficients de la fonction d'onde sont :

$$a_n = a_0 e^{ikna} \quad (5)$$

En substituant ces coefficients dans (4) on en déduit les niveaux d'énergie :

$$E = E^{at} + 2\beta \cos ka \quad (6)$$

En normalisant la fonction d'onde (2) pour N atomes, on obtient :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ikna} |n\rangle \quad (7)$$

La densité d'états est obtenue à partir de (6) et de la relation $n(E) dE = 2n(k) dk$:

$$n(E) = \frac{-1}{2\beta\pi} \left(1 - \left(\frac{E - E_{at}}{2\beta} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad (8)$$

Nous pouvons représenter la courbe de dispersion $E(k)$ et la densité d'état $n(E)$ (fig 2).

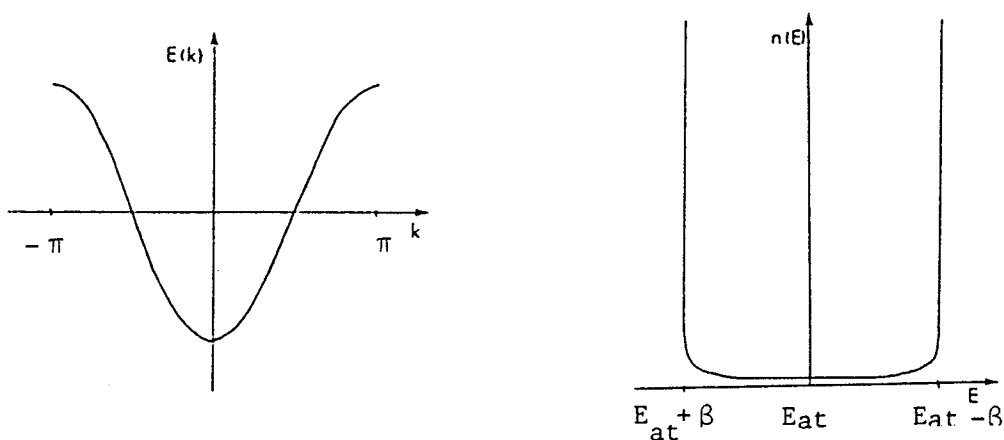


Figure 2 : Courbe de dispersion $E(k)$ et densité d'états $n(E)$ d'une chaîne linéaire infinie (une orbitale s /atome)

Nous pouvons remarquer la divergence, caractéristique des chaînes linéaires, de $n(E)$ en bords de zone de Brillouin.

III.1.3. Chaîne linéaire finie

Pour une chaîne linéaire finie les solutions de l'équation (4.a) sont de la forme :

$$a_n = a e^{ikna} + b e^{-ikna} \quad (9)$$

En appliquant les conditions aux limites (4.b) on obtient :

$$\begin{aligned} a_0 = a + b = 0 & \quad : \quad a_n = A \sin kna \\ a_{N+1} = A \sin k(N+1)a = 0 & \quad : \quad ka = \frac{p\pi}{(N+1)} \end{aligned} \quad (10)$$

On en déduit les niveaux d'énergie quantifiés

$$E_p = E^{at} + 2\beta \cos \frac{p\pi}{N+1} \quad 1 \leq p \leq N \quad (11)$$

et la fonction d'onde normalisée :

$$\psi_p(\vec{r}) = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \sum_{n=1}^N \sin\left(\frac{np\pi}{N+1}\right) |n\rangle \quad (12)$$

La densité d'états est une somme de fonctions delta :

$$n(E) = \sum_{p=1}^N \delta(E - E_p) \quad (13)$$

Puisque le cristal ne possède plus de périodicité de translation, le comportement de l'électron dépend du site auprès duquel il se trouve. On peut étudier la variation de la densité d'états à travers la chaîne en utilisant

la notion de densité d'états locale définie au chapitre II:

$$n_{\ell}(E) = \sum_{p=1}^N | \langle \ell | \psi_p \rangle |^2 \delta(E - E_p) \quad (14)$$

$| \langle \ell | \psi_p \rangle |^2$ est le poids de l'état E_p .

$n_{\ell}(E)$ représente la contribution de l'atome ℓ à la densité d'états totale $n(E)$.

En utilisant l'expression (12) :

$$n_{\ell}(E) = \frac{2}{N+1} \sum_{p=1}^N \sin^2 \left(\frac{\ell p \pi}{N+1} \right) \delta(E - E_p) \quad (15)$$

La densité d'états locale est une série de fonctions delta modulées par le carré d'une fonction sinusoïdale. Cette dernière fonction a une période d'autant plus faible que l'on se situe au centre de la chaîne.

Disposant des formules analytiques pour E , $n(E)$ et $n_{\ell}(E)$ nous pouvons étudier leurs évolutions en fonction de la taille de la chaîne.

III.1.4. Répartition des niveaux d'énergie

Nous considérons les variations de la densité d'états $n(E)$ en fonction du nombre N d'atomes. La fonction delta peut être définie par la relation :

$$\delta(E - E_p) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon \sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{E - E_p}{\epsilon}\right)^2} \quad (16)$$

Dans la réalité, on n'observe jamais des pics delta, mais des pics élargis par l'appareillage de mesure ou d'autres phénomènes physiques qui se superposent. On peut tenir compte de cet élargissement en considérant ϵ fini dans

l'expression (16). La densité d'état (13) s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{\epsilon \sqrt{\pi}} \sum_{p=1}^N e^{-\left(\frac{E - E_p}{\epsilon}\right)^2} \quad (17)$$

On caractérisera cet élargissement par la largeur à mi-hauteur de la gaussienne :

$$e = 2 \epsilon \sqrt{\text{Log } 2} \quad (18)$$

Nous avons tracé $n(E)$ pour $e = 0.2$ eV et $N = 9, 10, 100$ (fig 3.a, b, c).

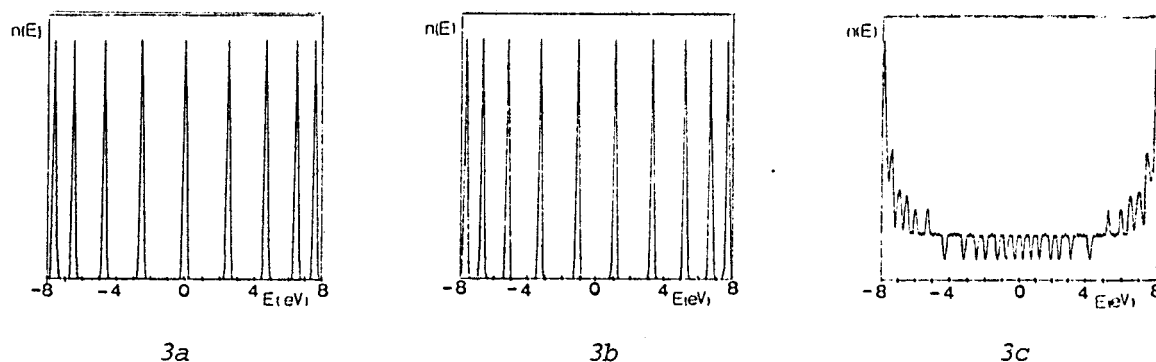


Figure 3 : Densité d'états des chaînes linéaires de 9 atomes (3a), 10 atomes (3b) et 100 atomes (3c)

Les niveaux se répartissent symétriquement autour de E^{at} :

$$E_{N+1-p} = E^{at} + 2 \beta \cos \frac{(N+1-p)}{N+1} = E_p$$

Pour N impair il y a conservation du niveau E^{at} :

$$N = 2n + 1 \quad E_{n+1} = E^{at} + 2 \beta \cos \frac{(n+1)\pi}{N+1} = E^{at} \quad (19)$$

Compte tenu de la valeur de λ on remarque :

- . pour N faible $n(E)$ est formée d'une succession de pics d'égales amplitudes dont la densité est maximum sur les bords.
- . pour N élevé : $n(E)$ est formée d'oscillations dont l'enveloppe rappelle la densité d'états de la chaîne infinie.

Pour N infini on peut remplacer la somme discrète (13) par une intégrale :

$$n(E) = \int_{E_{at} + 2\beta}^{E_{at} - 2\beta} \delta(E - E') n(E') dE' \quad (20)$$

On démontre aisément que (8) et (20) sont équivalents. Il est intéressant d'étudier l'évolution des niveaux d'énergie extrêmes $\{p = \frac{\pi}{N+1}$ et $p = \frac{N\pi}{N+1}\}$ en fonction du nombre d'atomes :

$$E_1 = E^{at} + 2\beta \cos \frac{\pi}{N+1} \quad E_N = E^{at} - 2\beta \cos \frac{\pi}{N+1} \quad (21)$$

L'écart entre ces niveaux est :

$$\Delta E_N = -4\beta \cos \left(\frac{\pi}{N+1} \right) \quad (22)$$

Soit $\Delta E_\infty = -4\beta$ la largeur de la bande $E(k)$ pour une chaîne infinie, on peut évaluer la différence entre ΔE_N et ΔE_∞ :

$$\Delta E_\infty - \Delta E_N = -4\beta \left(1 - \cos \frac{\pi}{N+1} \right) \quad (23)$$

Si N est grand :

$$\Delta E_\infty - \Delta E_N = \frac{-2\beta\pi^2}{(N+1)^2} \quad (24)$$

Les expressions (23) et (24) ont été comparés graphiquement (fig 4)

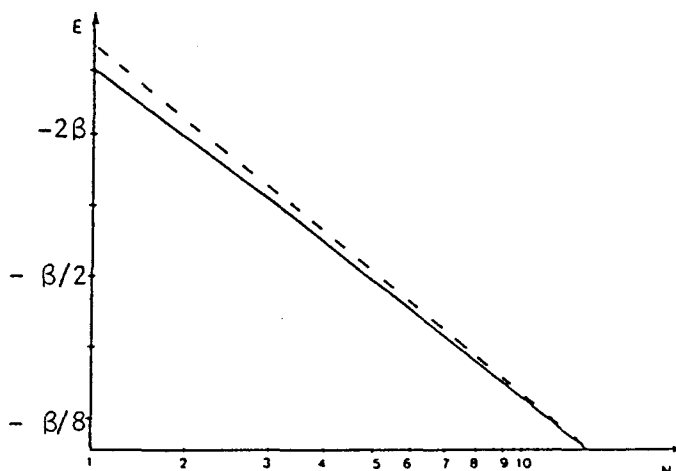


Figure 4 : Comparaison des valeurs exactes (—) et approchées (---) de la largeur de la bande d'énergie E en fonction du nombre d'atomes N de la chaîne

Pour que l'expression (24) soit représentée par une droite nous avons utilisé des échelles logarithmiques. L'erreur relative entre les expressions (23) et (24) est de 24 % pour $N = 1$, 10 % pour $N = 2$ et 0,7 % pour $N = 10$. "L'écart entre les niveaux d'énergie extrêmes d'une chaîne linéaire finie de N atomes possédant chacun une orbitale s varie en $(N + 1)^{-2}$ par rapport à la largeur de bande de la chaîne infinie".

III.1.5. Densité d'états locale

La densité d'états locale $n_{\ell}(E)$ fournit la répartition des niveaux d'énergie sur un site ℓ . Lorsque le cristal est infini tous les sites sont équivalents et $n_{\ell}(E)$ représente la densité d'états totale $n(E)$. Dans le cas contraire $n_{\ell}(E)$ est fonction du site et permet d'évaluer l'influence de la taille finie du cristal sur la répartition des niveaux.

Pour illustrer ces propos nous avons tracé la densité d'états $n_\ell(E)$ en fonction de ℓ pour des chaînes de 9 et 10 atomes (fig 5.a et 5.b). Nous utilisons l'expression (15) en substituant les fonctions delta par des gaussiennes :

$$n_\ell(E) = \frac{2}{(N+1)\epsilon\sqrt{\pi}} \sum_{p=1}^N \sin^2 \left(\frac{\ell p \pi}{N+1} \right) e^{-\left(\frac{E-E_p}{\epsilon}\right)^2} \quad (25)$$

Comme nous l'avons remarqué précédemment l'enveloppe des fonctions delta présente d'autant plus de minima que le site ℓ se trouve au centre de la chaîne. La répartition des niveaux est symétrique puisque :

$$\sin^2 \left(\frac{\ell p \pi}{N+1} \right) = \sin^2 \left(\frac{(N-\ell+1)p\pi}{N+1} \right) \quad (26)$$

Le nombre de pics différents associés aux niveaux d'énergie dépend de la parité de N :

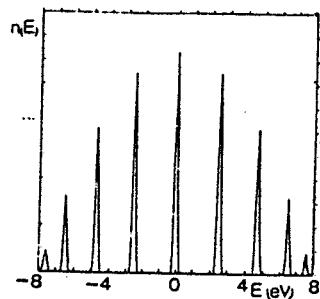
- N pair : la fonction $\sin^2 \left(\frac{\ell p \pi}{N+1} \right)$ ne peut s'annuler. En raison de la relation (26) on a N/2 poids différents dont la répartition est fonction du site.

- N impair : sur l'atome central la densité d'états locale est

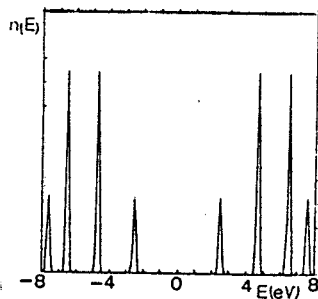
$$n_{(N+1)/2} = \frac{2}{N+1} \sum_{p=1}^N \sin^2 \left(\frac{p\pi}{2} \right) \delta(E - E_p) = \frac{2}{N+1} \sum_{p=1}^{(N+1)/2} \delta(E - E_{2p-1}) \quad (27)$$

C'est une succession de pics dont les poids sont alternativement $\frac{2}{N+1}$

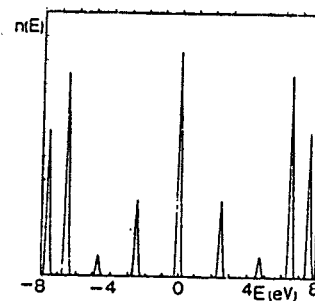
(p impair) et 0 (p pair) : on a deux poids différents. Sur les autres sites il convient de distinguer :



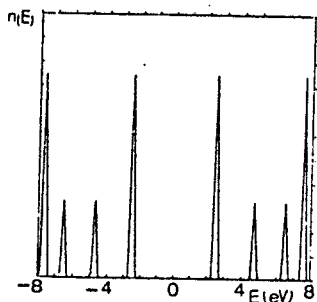
Site 1



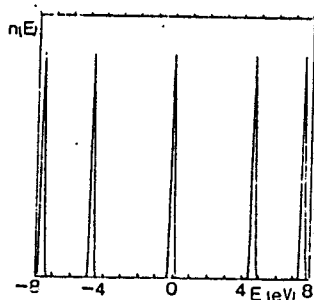
Site 2



Site 3

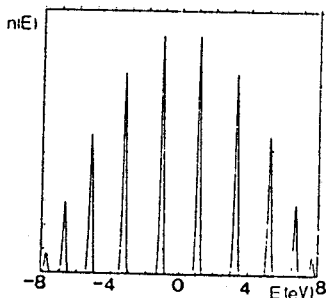


Site 4

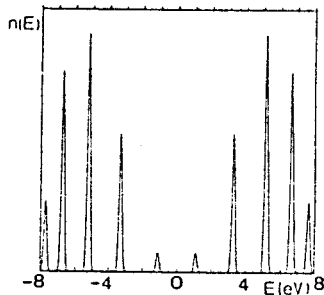


Site 5

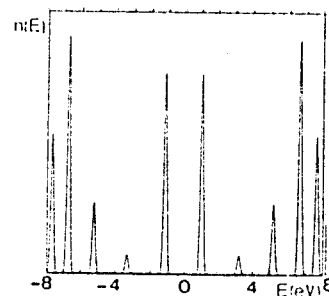
Figure 5a : Evolution de la densité d'états locale d'une chaîne de 9 atomes en fonction du site



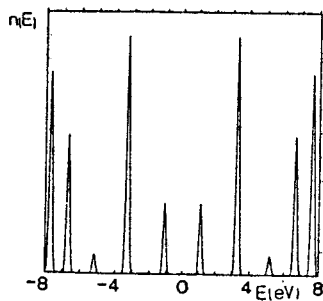
Site 1



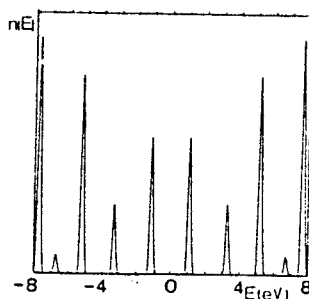
Site 2



Site 3



Site 4



Site 5

Figure 5b : Evolution de la densité d'états locale d'une chaîne de 10 atomes en fonction du site

- . le niveau central E_{at} dont le poids est $2/(N+1)$ si ℓ est impair et 0 si ℓ est pair.
- . les $(N-1)$ niveaux restant qui en raison de (26) fournissent $(N-1)/2$ poids différents au plus.

Pour N impair on a $(N+1)/2$ poids différents sur chaque site sauf sur l'atome central où il n'y en a que deux.

Nous avons détaillé cette étude pour montrer analytiquement comment évoluait la répartition des niveaux à l'intérieur d'une chaîne finie. Il nous semble intéressant de considérer deux sites privilégiés : les sites en bouts de chaîne et le (les) site central pour comprendre leurs évolutions en fonction de la taille de la chaîne.

III. 1.6. Cas particuliers

Si la chaîne linéaire possède un nombre d'atomes N élevé les niveaux d'énergie forment un continuum. Les densités d'états locales sur un site en bout de chaîne ($\ell = 1$) et sur le site central ($\ell = \frac{N+1}{2}$ si N est impair, $\ell = \frac{N}{2}$ si N est pair) se déduisent de (15) en remplaçant la somme discrète par une intégrale :

$$n_1(E) = -\frac{1}{\beta\pi} \left(1 - \left(\frac{E - E_{at}}{2\beta}\right)^2\right)^{1/2} \quad (28.a)$$

$$n_m(E) = -\frac{1}{2\beta\pi} \left(1 - \left(\frac{E - E_{at}}{2\beta}\right)^2\right)^{1/2} \quad (28.b)$$

Nous observons que (28.a) est équivalent à la densité d'états à l'extrémité d'une chaîne semi-infinie [1] et que (28.b) est la densité d'états totale d'une chaîne infinie (expression (8)). Nous avons comparé (25) à ces deux expressions pour des chaînes de 10 et 100 atomes (fig 6.7).

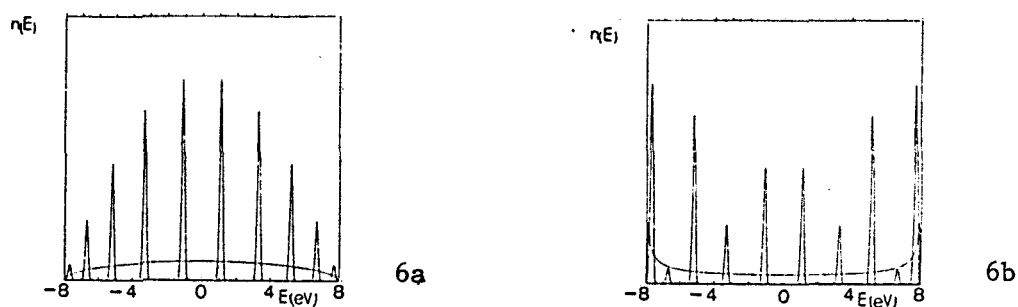


Figure 6 : Densité d'états locale à l'extrémité (6a) et au centre (6b) d'une chaîne de 10 atomes chaîne infinie en trait plein

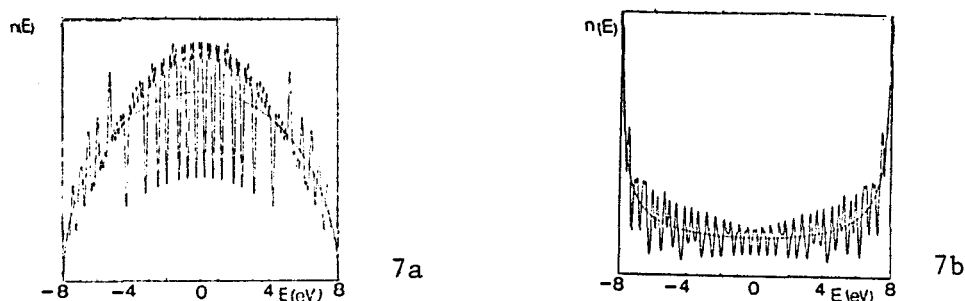


Figure 7 : Densité d'états locale à l'extrémité (7a) et au centre (7b) d'une chaîne de 100 atomes chaîne infinie en trait plein

Nous pouvons remarquer :

- . site 1 : la densité d'états des chaînes de petites tailles "préfigure" celle de la chaîne semi-infinie. L'évolution en fonction du nombre d'atomes est régulière.
- . site central : on considère les niveaux d'énergie négative distinguons deux cas :
 - N pair : Lorsque N augmente les poids des états impairs croissent vers $\frac{2}{N+1}$ et ceux des états pairs décroissent vers 0. C'est la contribution des états impairs qui fait tendre la densité d'états sur le site central vers la densité d'états totale. Pour les niveaux positifs il faut inverser la parité.
 - N impair : Les poids des états sont alternativement égaux à $\frac{2}{N+1}$ et à 0. Seuls les états impairs contribuent à la densité d'états.



Dans les deux cas la densité d'états du cristal infini est obtenue par la contribution d'une partie des niveaux.

Cette analyse montre comment les densités d'états du cristal fini tendent vers celle du cristal infini. Pour illustrer cette convergence nous avons tracé les densités locales (sites 1 et 50) d'une chaîne de 100 atomes avec $e = 1$ eV (fig 8.a et 8.b).

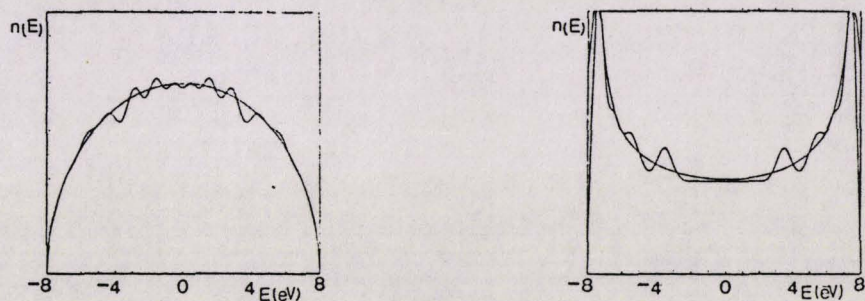


Figure 8 : Idem à 7 avec des gaussiennes de largeur à mi-hauteur 1 eV

Remarquons que les sites extrêmes favorisent le niveau intra-atomique E_{at} (comportement d'atome isolé) et le site central les niveaux $E_{at} \pm \beta$ (comportement d'atome de volume).

III.1.7. Conclusion

Nous avons détaillé l'étude de la chaîne linéaire constituée d'orbitales s car elle fournit de nombreux résultats analytiques simples. En particulier l'étude de la densité d'états permet de mieux comprendre l'évolution de la répartition des niveaux sur un site ou sur toute la chaîne en fonction du nombre d'atomes.

III.2. CHAÎNE LINEAIRE COVALENTE AVEC ORBITALES PENDANTES

III.2.1. Equation de Schrödinger

Considérons une chaîne linéaire formée de N atomes possédant chacun une orbitale s et une orbitale p (fig. 9)

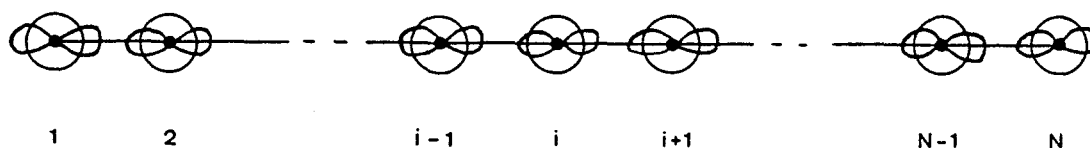


Figure 9 : Chaîne linéaire de N atomes possédant chacun une orbitale s et une orbitale p .

Il existe 5 types d'interactions :

. interactions intra atomiques :

$$E_s^{at} = \langle s_i | H | s_i \rangle \quad E_p^{at} = \langle p_i | H | p_i \rangle$$

. interactions inter atomiques :

$$E_{ss} = \langle s_i | H | s_{i \pm 1} \rangle \quad E_{pp} = \langle p_i | H | p_{i \pm 1} \rangle$$

$$E_{sp} = \langle s_i | H | p_{i \pm 1} \rangle$$

Nous considérons les orbitales hybridées de type $|\alpha, \beta\rangle$, α désigne le site où est localisée l'orbitale et β le site vers lequel pointe l'orbitale.

$$|i, i-1\rangle = \frac{s_i - p_i}{\sqrt{2}} \quad |i, i+1\rangle = \frac{s_i + p_i}{\sqrt{2}} \quad (29)$$

La fonction d'onde est une combinaison linéaire des orbitales hybridées $|i, i-1\rangle$ et $|i, i+1\rangle$:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N a_{i,i-1} |i, i-1\rangle + a_{i,i+1} |i, i+1\rangle \quad (31)$$

Le système (II.12) s'écrit :

$$a_{i,i-1} (E_{at} - E) + \Delta a_{i,i+1} + \beta a_{i-1,i} = 0 \quad (32.a)$$

$$1 \leq i \leq N$$

$$a_{i,i+1} (E_{at} - E) + \Delta a_{i,i-1} + \beta a_{i+1,i} = 0 \quad (32.b)$$

avec les conditions aux limites :

$$a_{0,1} = 0 \quad a_{N+1,N} = 0 \quad (33)$$

III. 2.2. Chaîne linéaire infinie

Lorsque N est infini nous pouvons appliquer le théorème de Bloch :

$$a_{n,n-1} = a_0 e^{ikna} \quad a_{n,n+1} = a_1 e^{ikna} \quad (34)$$

En substituant ces coefficients dans (32) :

$$a_0 (E_{at} - E) + a_1 (\Delta + \beta e^{-ika}) = 0 \quad (35)$$

$$a_0 (\Delta + \beta e^{ika}) + a_1 (E_{at} - E) = 0$$

Pour que a_0 et a_1 soient non nuls (conditions d'existence de la fonction d'onde) il faut que :

$$E = E_{at} \pm (\Delta^2 + \beta^2 + 2 \Delta \beta \cos ka)^{1/2} \quad (36)$$

Les fonctions d'onde normalisées pour N atomes sont :

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} e^{ikna} |n, n-1\rangle \pm \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\Delta + \beta e^{ika}}{\Delta + \beta e^{-ika}} \right)^{1/2} e^{ikna} |n, n+1\rangle \right\} \quad (37)$$

La densité d'états se déduit de (36) :

$$n(E) = \frac{|E - E_{at}|}{\pi \{ [(\Delta + \beta)^2 - (E - E_{at})^2] [(E - E_{at})^2 - (\Delta - \beta)^2] \}^{1/2}} \quad (38)$$

Cette expression est réelle sur les intervalles définis par (36) :

$$E_{at} + \Delta + \beta \leq E \leq E_{at} - \Delta + \beta \quad (39.a)$$

$$E_{at} + \Delta - \beta \leq E \leq E_{at} - \Delta - \beta \quad (39.b)$$

Ces intervalles forment deux bandes d'énergie de largeur 2Δ que l'on peut assimiler à la bande de valence (39.a) et à la bande de conduction (39.b) d'un semi-conducteur. Ces deux bandes sont séparées par un gap de $2(\Delta - \beta)$.

La structure de bande et la densité d'états ont été tracées à la figure 10.

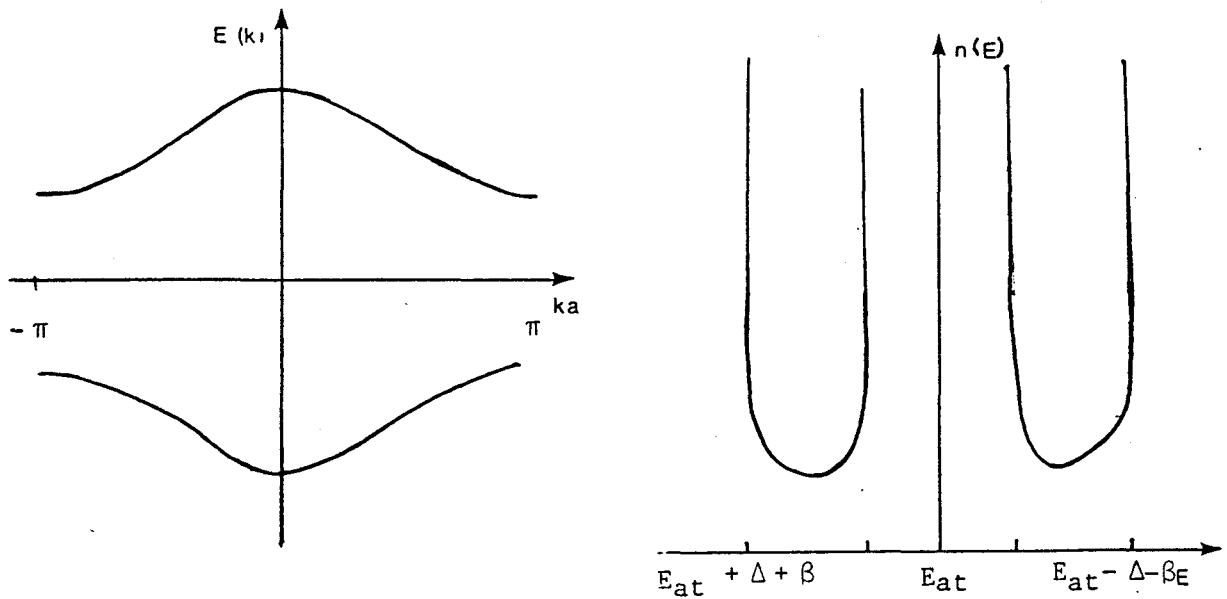


Figure 10 : Structure de bandes $E(k)$ et densité d'états $n(E)$ d'une chaîne covalente infinie

Notons que la densité d'états présente deux minima en $E = E_{at} \pm (\beta^2 - \Delta^2)^{1/2}$. En ces points sa valeur est de $-(2 \Delta \pi)^{-1}$.

III.2.3. Modèle simplifié de la chaîne linéaire finie

Lorsque N est fini nous devons résoudre le système (32) avec les conditions aux limites (33). Comme nous le verrons au paragraphe 26, les vecteurs d'ondes quantifiés ne peuvent être obtenus analytiquement. Il est cependant possible de se ramener à un problème analogue à celui de la chaîne en bande s au moyen d'approximations supplémentaires [2].

Définissons les orbitales liantes φ_{Li} et antiliantes φ_{ALi} ; où i est l'indice de la molécule ainsi formée :

$$\varphi_{Li} = \frac{|i i+1\rangle + |i+1 i\rangle}{\sqrt{2}} \quad \varphi_{ALi} = \frac{|i i+1\rangle - |i+1 i\rangle}{\sqrt{2}} \quad (40)$$

Chaque orbitale est formée d'un couple d'orbitales hybridées pointant l'une vers l'autre. Nous ne pouvons donc pas appliquer cette définition aux orbitales extrêmes de la chaîne. L'introduction d'orbitales fictives sur les sites 0 et N+1 éliminerait le "caractère pendant" de ces orbitales. Nous considérons donc la base :

$$(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_{L1}, \varphi_{L2} \dots \varphi_{L_{N-1}}, \varphi_{AL1}, \dots, \varphi_{AL_{N-1}})$$

On a N-1 couples d'orbitales liantes/antiliantes et deux orbitales hybridées φ_1 et φ_2 . Nous pouvons distinguer les interactions :

$$\langle \varphi_{L_i} | H | \varphi_{L_i} \rangle = E_{at} + \beta \qquad \langle \varphi_{AL_i} | H | \varphi_{AL_i} \rangle = E_{at} - \beta \quad (41.a)$$

$$\langle \varphi_{L_i} | H | \varphi_{L_{i \pm 1}} \rangle = \Delta/2 \qquad \langle \varphi_{AL_i} | H | \varphi_{AL_{i \pm 1}} \rangle = -\Delta/2 \quad (41.b)$$

$$\langle \varphi_{L_i} | H | \varphi_{A_i \pm 1} \rangle = \pm \Delta/2 \qquad \langle \varphi_{AL_i} | H | \varphi_{L_{i \pm 1}} \rangle = \pm \Delta/2 \quad (41.c)$$

$$\langle \varphi_1 | H | \varphi_1 \rangle = E_{at} \qquad \langle \varphi_N | H | \varphi_N \rangle = E_{at} \quad (41.d)$$

$$\langle \varphi_{1/N} | H | \varphi_{L_{1/N-1}} \rangle = \Delta/2 \qquad \langle \varphi_{1/N} | H | \varphi_{AL_{1/N-1}} \rangle = -\Delta/2 \quad (41.e)$$

Notons qu'il n'y a pas d'interaction entre orbitales liante et antiliante sur un même site. Nous négligeons les interactions entre orbitales liantes et antiliantes sur des sites différents (41. c) et les interactions entre

les orbitales pendantes et la chaîne (41.e). L'Hamiltonien a pour expression matricielle :

$$\begin{array}{c}
 H = \\
 \left[\begin{array}{ccc|ccc}
 E_{at} & & & & & \\
 & E_{at} & & & & \\
 \hline
 & & E_{at} + \beta & \Delta/2 & & \\
 & & \Delta/2 & & & \\
 & & & & E_{at} + \beta & \\
 \hline
 & & & & & E_{at} - \beta & -\Delta/2 \\
 & & & & & -\Delta/2 & E_{at} - \beta
 \end{array} \right] \quad (42)
 \end{array}$$

Le premier bloc fournit un niveau 2 fois dégénéré associé aux orbitales pendantes :

$$E = E_{at}$$

Les deux autres blocs se présentent sous une forme tridiagonale analogue à celle de l'Hamiltonien d'une chaîne linéaire de (N-1) atomes possédant chacun une orbitale. Les niveaux d'énergie sont obtenus à partir de (1) en remplaçant E_{at} par $E_{at} \pm \beta$, 2β par $\pm \Delta$ et $N+1$ par N :

$$\begin{aligned}
 E_L(p) &= E_{at} + \beta + \Delta \cos \frac{p\pi}{N} \\
 E_{AL}(p) &= E_{at} - \beta - \Delta \cos \frac{p\pi}{N}
 \end{aligned}
 \qquad 1 \leq p \leq N-1 \quad (43)$$

L'étude des propriétés associées aux orbitales de volume étant analogue à celle de la chaîne linéaire en bande s nous ne la détaillons pas. Nous comparons ce modèle au calcul exact dans le cas de la chaîne infinie et nous analysons l'évolution des niveaux extrêmes pour la chaîne finie.

III.2.4. Modèle simplifié de la chaîne linéaire infinie

Lorsque N est infini la relation de dispersion est obtenue en remplaçant $\rho\pi/N$ par ka dans l'expression (43) :

$$E_L = E_{at} + \beta + \Delta \cos ka \quad E_{AL} = E_{at} - \beta - \Delta \cos ka \quad (44)$$

En modifiant l'expression (8) on obtient :

$$n_L(E) = \frac{-1}{\Delta\pi} \left(1 - \left(\frac{E - E_{at} - \beta}{\Delta} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad n_{AL} = \frac{-1}{\Delta\pi} \left(1 - \left(\frac{E - E_{at} + \beta}{\Delta} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad (45)$$

Nous comparons ces expressions à (36) et (38) afin de tester la validité de l'approximation réalisée par ce modèle (fig 11).

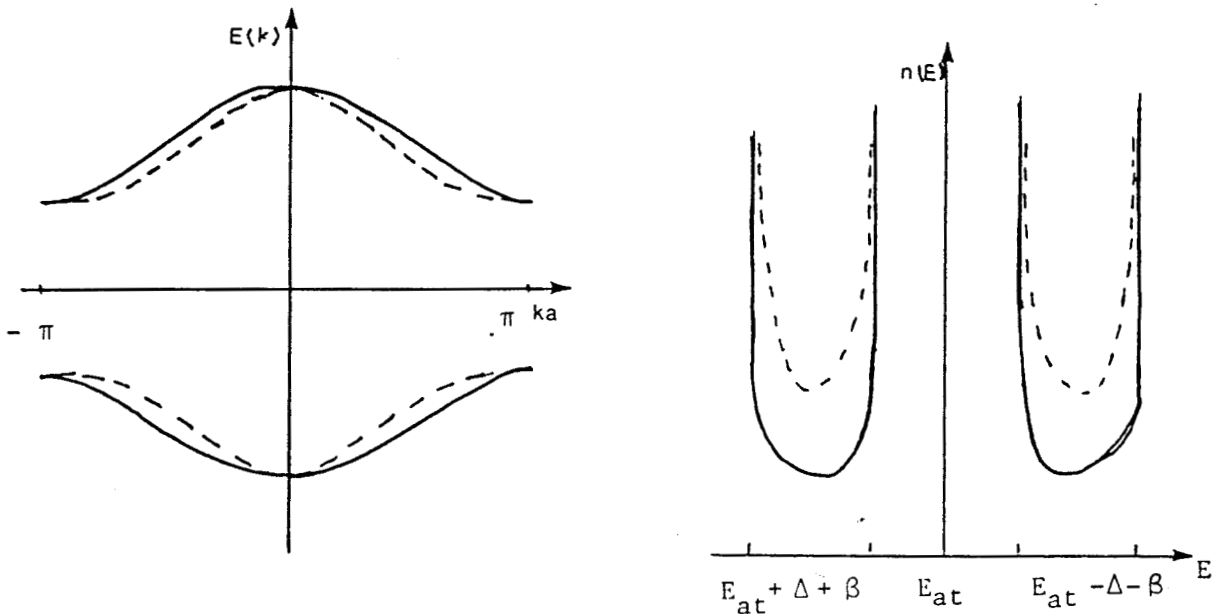


Figure 11 : Structure de bandes $E(k)$ et densité d'états $n(E)$ d'une chaîne covalente infinie :

avec interactions entre orbitales liantes et antiliantes : —

sans interaction entre orbitales liantes et antiliantes : ---

La densité d'états du modèle simplifié est plus faible aux voisinages des minima qui sont déplacés en $\pm \beta$ (niveaux moléculaires). En négligeant les interactions entre orbitales liantes et antiliantes les bandes d'énergie se sont rapprochées. A l'exception du centre ($ka = 0$) et des bords ($ka = \pi$) de la zone de Brillouin, l'écart entre les bandes est sous évalué.

III.2.5. Variations des largeurs du gap et des bandes : modèle simplifié

On peut étudier les variations de l'énergie du gap E_g et de la largeur des bandes ΔE en fonction du nombre d'atomes N :

$$E_g(N) = E_{AL}(N-1) - E_L(N-1) = -2(\beta - \Delta \cos \frac{\pi}{N}) \quad (46)$$

$$\Delta E(N) = E_L(N-1) - E_L(1) = E_{AL}(1) - E_{AL}(N-1) = -2\Delta \cos \frac{\pi}{N}$$

Notons que la distance entre les bas (ou hauts) de bandes est indépendante de N et égale à 2β .

Lorsque N est grand les expressions (46) se simplifient :

$$E_g(N) = -2(\beta - \Delta) - \frac{\Delta\pi^2}{N^2} \quad \Delta E(N) = -2\Delta + \frac{\Delta\pi^2}{N^2}$$

Les variations par rapport au cristal infini sont :

$$E_g(N) - E_g(\infty) = \Delta E(\infty) - \Delta E(N) = \frac{-\Delta\pi^2}{N^2} \quad (47)$$

Cette expression se distingue de (24) par sa dépendance en $1/N^2$. Pour une chaîne linéaire constituée de N orbitales s nous avons obtenu une relation en $1/(N+1)^2$. Cette différence s'explique par la présence des orbitales pendantes : une chaîne covalente de N atomes ($2N$ orbitales) peut être as-

similée à un ensemble de $N-1$ "atomes de volume" ($2(N-1)$ orbitales) et d'un atome de surface (2 orbitales).

L'expression (47) a été comparée aux variations du gap et de la largeur de la bande de valence obtenues exactement par résolution du système 32 (fig. 12).

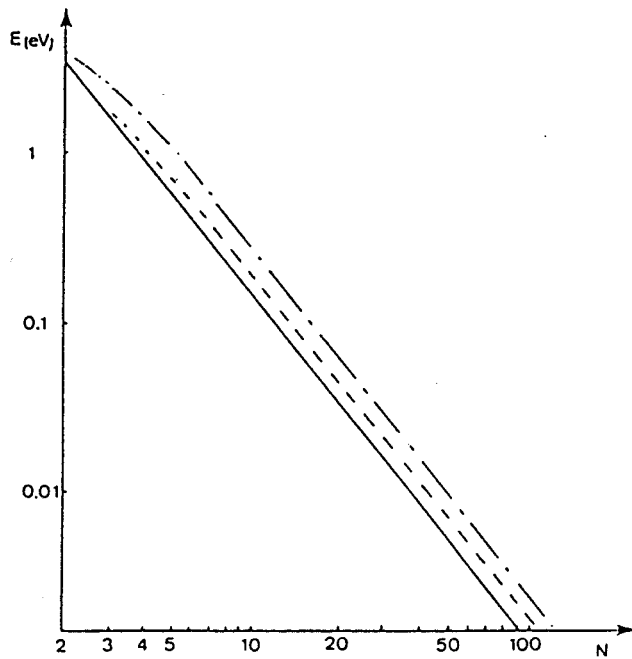


Figure 12 :

- Valeurs exactes du gap — - —
- Valeurs exactes de la largeur des bandes ---
- Valeurs approchées (sans interaction entre orbitales liantes et antiliantes) du gap et de la largeur des bandes —

En négligeant les interactions liantes-antiliantes nous sous-estimons ces variations.

III.2.6. Chaîne linéaire finie

Les vecteurs d'onde \vec{k} : solutions du système (32) vérifient les équations (cf annexe II).

$$\beta \sin ka N = - \Delta \sin ka (N+1) \quad 1 \leq i \leq N-1 \quad (48.a)$$

$$\beta \operatorname{sh} ka N = \Delta \operatorname{sh} ka (N+1) \quad i = N \quad (48.b)$$

L'équation (48.a) a $(N-1)$ solutions. Les $2(N-1)$ niveaux d'énergie sont :

$$E_V = E_{at} \pm (\Delta^2 + \beta^2 + 2\beta\Delta \cos ka)^{1/2} \quad (49.a)$$

L'équation (48.b) a une solution, les deux niveaux d'énergie sont :

$$E_s = E_{at} \pm (\Delta^2 + \beta^2 + 2\beta\Delta \operatorname{ch} ka)^{1/2} \quad (49.b)$$

Les niveaux d'énergie se répartissent symétriquement par rapport à E_{at} . Nous avons représenté les niveaux d'énergie négative en fonction du nombre d'atomes pour des chaînes de faible dimension (fig. 13)

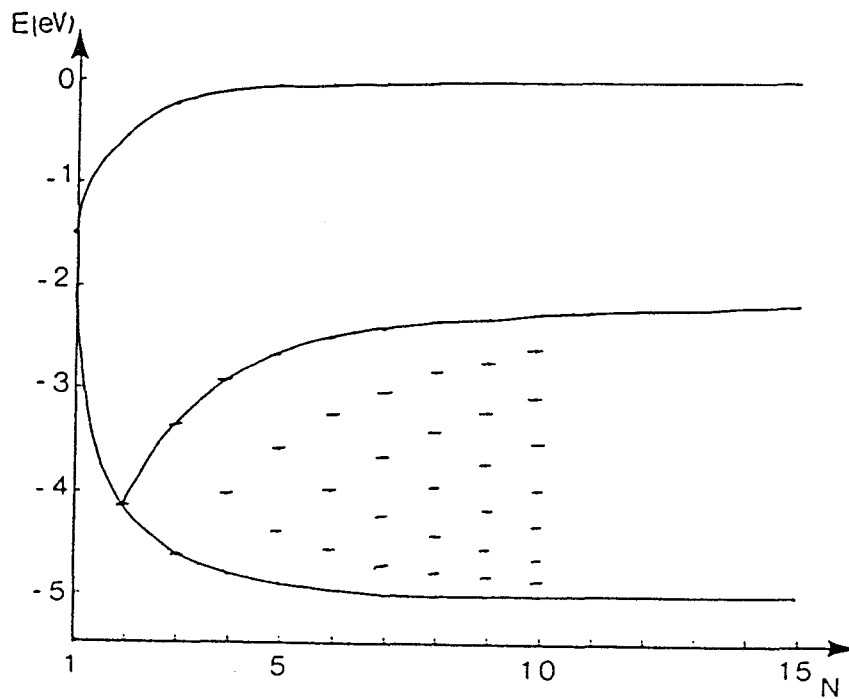


Figure 13 : Répartition des niveaux d'énergie négative d'une chaîne linéaire de N atomes avec orbitales pendantes

Nous pouvons distinguer les "niveaux de volume" qui se répartissent en une bande et les "niveaux de surface" situés à l'intérieur du gap séparant les deux bandes. Remarquons que ces niveaux convergent rapidement vers E_{at} .

III.2.7. Variations des largeurs du gap et des bandes :

Lorsque la chaîne covalente possède un grand nombre d'atomes, les expressions précédentes se simplifient. Dans le cas des "niveaux de surfaces" la relation (48.b) devient :

$$\beta = \Delta e^{ka}$$

La relation (49.b) fournit un niveau $E_s = E_{at}$ deux fois dégénérés. Dans le cas des "niveaux de volume" il faut effectuer un développement limité de (48.a) au voisinage du point \vec{k} considéré. Nous nous intéressons aux niveaux situés en bords de bande, on montre que (cf annexe 2) :

$$k_1 = \frac{\pi}{Na} \tag{50}$$

$$k_{N-1} = \frac{\pi}{Na} (N-1)$$

Soit pour les niveaux associés :

$$E_{V_1} = E_{at} \mp (\Delta + \beta) \left(1 - \frac{\Delta\beta\pi^2}{2(\Delta + \beta)^2} \frac{1}{N^2} \right) \tag{51}$$

$$E_{V_{N-1}} = E_{at} \pm (\Delta - \beta) \left(1 + \frac{\Delta\beta\pi^2}{2(\Delta - \beta)^2} \frac{1}{N^2} \right)$$

On en déduit les écarts de la largeur du gap $E_g(N)$ et de la bande de valence $\Delta E(N)$ par rapport au cristal infini

$$E_g(N) - E_g(\infty) = \frac{2\Delta\beta\pi^2}{E_g(\infty)N^2} \tag{52}$$

$$\Delta E(N) - \Delta E(\infty) = \frac{-\pi^2\Delta\beta^2}{(\Delta^2 - \beta^2)N^2}$$

Nous retrouvons la variation en $1/N^2$ prévue par le modèle précédent. Comme β et Δ sont négatifs $\Delta E(N)$ augmente et $E_g(N)$ diminue quand N augmente. Les expressions (52) ont été comparées aux résultats exacts (fig14 et15).

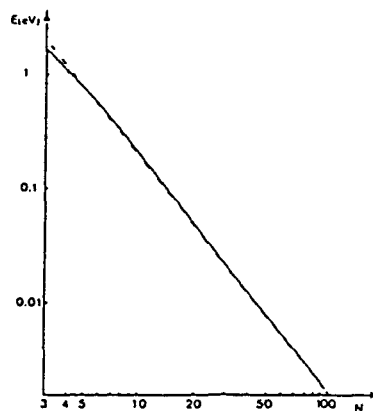
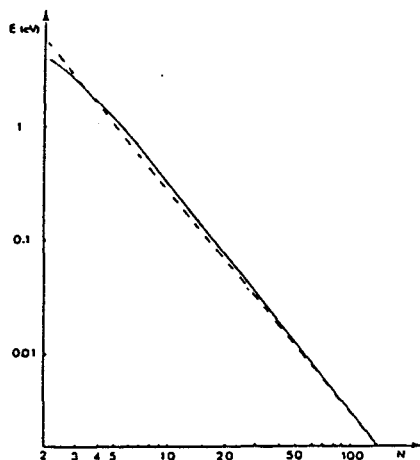


Figure 14 :

Valeurs exactes du gap : —
Valeurs approchées du gap obtenues lorsque le nombre d'atomes est grand : ---

Figure 15 : idem à 14

pour la largeur des bandes

La coïncidence des courbes est obtenue pour des chaînes de quelques atomes. Les valeurs exactes sont d'abord surestimées ($N \leq 4$) puis sous-estimées faiblement. Notons enfin que pour un semi-conducteur fortement covalent ($\beta \gg \Delta$) les expressions (52) et (47) sont identiques car les interactions liantes/antiliantes sont négligeables.

III.2.8. Conclusion

Nous avons montré qu'une chaîne linéaire covalente de N atomes était équivalente à un ensemble de $(N-1)$ "atomes de volume" donnant naissance à 2 bandes symétriques et à 2 "atomes de surface" donnant naissance à 2 niveaux dans le gap séparant les deux bandes. Lorsque chaque atome possède 2 électrons la chaîne est semi-conductrice. Nous avons déterminé une expression analytique approchée de la largeur du gap et de la bande de valence.

III.3. CHAÎNE LINEAIRE COVALENTE SANS ORBITALE PENDANTE

III.3.1. Equation de Schrödinger

Nous considérons une chaîne linéaire covalente de N atomes. Chaque atome possédant 2 orbitales hybridées dans la direction de la chaîne nous avons 2 N orbitales. Les orbitales pendantes sont saturées par deux orbitales hybridées pointant vers l'intérieur de la chaîne (fig.16)

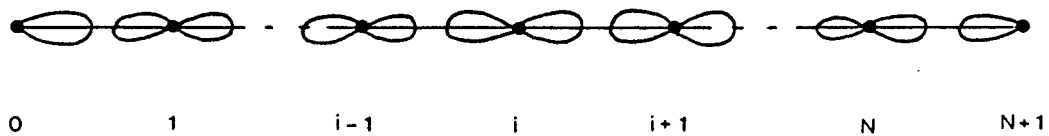


Figure 16 : Chaîne linéaire covalente de N atomes dont les orbitales pendantes sont saturées par deux orbitales hybridées

La chaîne possède donc $2(N+1)$ orbitales réparties sur N atomes de volume et sur 2 atomes fictifs en surface. Dans la base des orbitales hybridées la matrice de l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \begin{bmatrix} E_{at} & \beta & & & & & & \\ \beta & E_{at} & \Delta & & & & & \\ & \Delta & & E_{at} & \beta & & & \\ & & & \beta & E_{at} & \beta & & \\ & & & & \beta & E_{at} & & \\ & & & & & E_{at} & & \end{bmatrix} \quad (53)$$

Cette matrice est identique à (30) lorsque l'on considère une chaîne de (N+1) atomes et que l'on inverse les interactions β et Δ ; le système II.12 s'écrit :

$$\begin{aligned}
 a_{i+1,i} (E_{at} - E) + \Delta a_{i+1,i+2} + \beta a_{i,i+1} &= 0 \\
 a_{i,i+1} (E_{at} - E) + \Delta a_{i,i-1} + \beta a_{i+1,i} &= 0
 \end{aligned}
 \qquad 1 \leq i \leq N+1$$

(54)

avec les conditions aux limites :

$$a_{0,-1} = 0 \qquad a_{N+1, N+2} = 0 \qquad (55)$$

Le cas de N infini a été traité précédemment (p.102). Lorsque N est fini nous devons résoudre le système (54) analogue à (32). Nous adoptons la même démarche que pour la chaîne linéaire avec orbitales pendantes.

III.3.2. Variations des largeurs du gap et des bandes : modèle simplifié

Lorsqu'on néglige les interactions entre orbitales liantes et antiliantes la chaîne de $2(N+1)$ orbitales hybrides est équivalente à deux chaînes de $(N+1)$ orbitales : l'une constituée des φ_{L_i} et l'autre des φ_{AL_i} définies par (40) Nous pouvons appliquer directement (43) en remplaçant N par $N+2$:

$$E_L(p) = E_{at} + \beta + \Delta \cos \frac{p\pi}{N+2} \qquad 1 \leq p \leq N+1 \qquad (56)$$

$$E_{AL}(p) = E_{at} - \beta - \Delta \cos \frac{p\pi}{N+2}$$

Lorsque N est grand nous pouvons développer ces expressions pour obtenir les variations de la largeur de bande $\Delta E(N)$ et du gap $E_g(N)$:

$$E_g(N) - E_g(\infty) = \Delta E(\infty) - \Delta E(N) = \frac{-\Delta\pi^2}{(N+2)^2} \qquad (57)$$

Nous avons comparé cette expression aux résultats exacts obtenus après diagonalisation de (53). (fig.17).

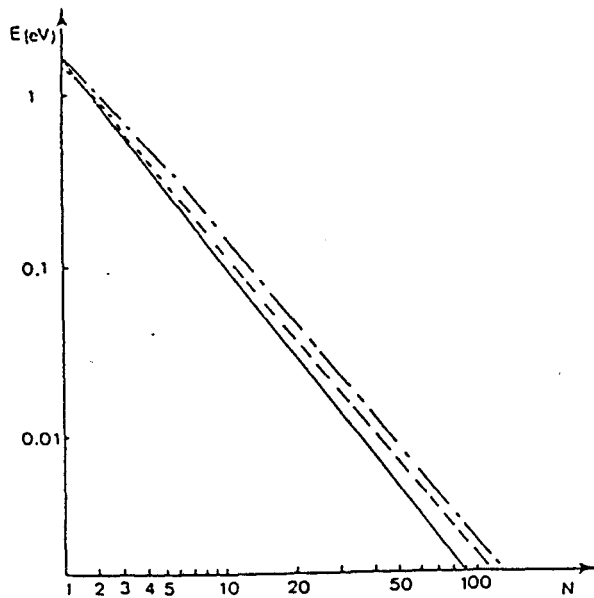


Figure 17 :

- Valeurs exactes du gap — - —
- Valeurs exactes de la largeur des bandes ---
- Valeurs approchées (sans interaction entre orbitales liantes et antiliantes) du gap et de la largeur des bandes : —

Comme précédemment les valeurs exactes sont sous-estimées.

III.3.3. Chaîne linéaire finie

Les vecteurs d'onde \vec{k} solutions du système (54) vérifient l'équation (annexe 2)

$$\Delta \sin ka (N+1) = -\beta \sin ka (N+2) \quad (58)$$

Les $2(N+1)$ niveaux d'énergie sont :

$$E = E_{at} \pm (\Delta^2 + \beta^2 + 2\Delta\beta \cos ka)^{1/2} \quad (59)$$

Ces niveaux se répartissent dans deux bandes symétriques par rapport à E_{at} . Nous avons représenté les niveaux négatifs (fig.18).

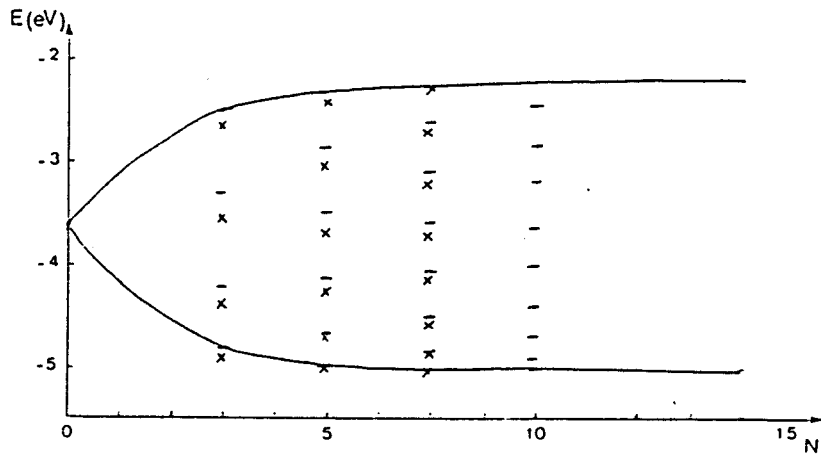


Figure 18 : Répartition des niveaux d'énergie négative d'une chaîne covalente de N atomes dont les orbitales pendantes sont saturées par des orbitales hybridées (--) niveaux de la chaîne linéaire avec orbitales pendantes (x)

Le cas de 0 atome correspond à deux orbitales pointant l'une vers l'autre, les niveaux sont $E_{at} \pm \beta$. Pour la chaîne covalente non saturée ce cas correspond à deux orbitales pendantes : $E_{at} \pm \Delta$.

Nous avons comparé les niveaux d'énergie dans les bandes pour les chaînes saturées et non saturées lorsque leur nombre était identique (fig.18). Nous constatons que les répartitions sont analogues mais que les niveaux de la chaîne non saturée sont plus faibles : ce phénomène résulte du couplage entre les orbitales pendantes et les orbitales à l'intérieur de la chaîne. Les "niveaux d'énergie de volume" d'une chaîne covalente de N atomes sont analogues à ceux d'une chaîne covalente de N atomes sans orbitale pendante (N - 2) atomes saturés par les orbitales hybridées). En particulier nous pouvons remarquer que les bords de bandes, comme les autres niveaux, sont surestimés par la chaîne sans orbitale pendante. Ces remarques nous permettront d'interpréter les résultats du chapitre IV.

III.3.4. Variations des largeurs du gap et des bandes

Lorsque le nombre d'atomes est élevé nous pouvons développer les expressions (58) et (59). Les niveaux situés en bords de bande sont (annexe II) :

$$k_1 = \frac{\pi}{(N+2)a} \quad E_1 = E_{at} + (\Delta + \beta) \left(1 - \frac{\Delta\beta\pi^2}{2(\Delta + \beta)^2} - \frac{1}{(N+2)^2} \right) \quad (60)$$

$$k_{N+1} = \frac{(N+1)\pi}{N+2} \quad E_{N+1} = E_{at} + (\Delta - \beta) \left(1 + \frac{\Delta\beta\pi^2}{2(\Delta - \beta)^2} - \frac{1}{(N+2)^2} \right)$$

Si $E_g(N)$ et $\Delta E(N)$ sont respectivement les largeurs du gap et de la bande de valence on obtient :

$$E_g(N) - E_g(\infty) = \frac{2\Delta\beta\pi^2}{E_g(\infty)(N+2)^2} \quad (61)$$

$$\Delta E(N) - \Delta E(\infty) = \frac{-\pi^2 \Delta\beta^2}{(\Delta^2 - \beta^2)(N+2)^2}$$

Ces expressions ont été comparées aux résultats exacts (fig 19-20).

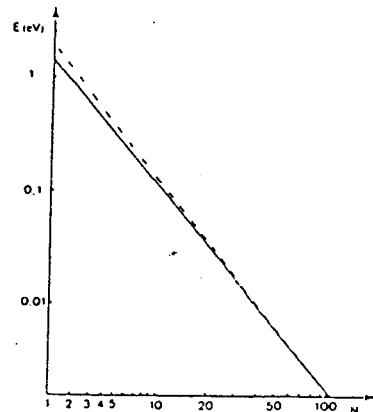
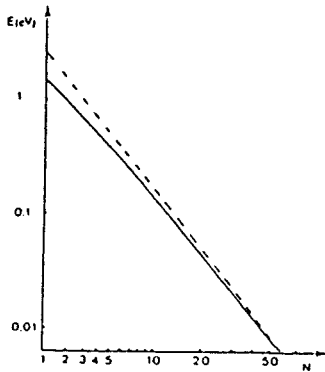


Figure 19 :

Valeurs exactes du gap : —
 Valeurs approchées du gap obtenues lorsque le nombre d'atome est grand : ---

Figure 20 :

Idem à 19 pour la largeur des bandes

La convergence des valeurs est obtenue pour des valeurs relativement faibles de N (~ 10). En comparant les expressions (51) et (60) nous voyons que les bords de bandes des chaînes covalentes non saturées de N atomes ($2N$ niveaux) et des chaînes covalentes sans orbitale pendante de N atomes ($2(N-1)$ niveaux) sont identiques lorsque N est grand (~ 10).

III.3.5. Conclusion

Nous avons montré qu'une chaîne covalente de N atomes, dont les orbitales pendantes sont saturées par des orbitales hybridées, a des propriétés électroniques analogues aux propriétés électroniques de volume d'une chaîne covalente de $N+2$ atomes. En particulier les niveaux situés en bords de bande sont quasiment identiques.

III.4. APPROXIMATION DE LA MASSE EFFECTIVE

III.4.1. Intérêt de l'approximation de la masse effective

Nous avons étudié les propriétés électroniques d'une chaîne linéaire finie où les électrons étaient fortement liés aux atomes. A l'opposé nous pouvons considérer que le potentiel perturbe peu le comportement de l'électron.

Nous assimilons le potentiel de la chaîne linéaire à un puits unidimensionnel. En introduisant la notion de masse effective nous affinons la description du comportement de l'électron dans la chaîne. Enfin nous déterminons la valeur de la masse effective pour que les théories de l'électron lié et de la masse effective coïncident.

III.4.2. Puits de potentiel unidimensionnel infini

Nous ne nous intéressons pas aux phénomènes de surface mais à l'influence de la largeur L du puits sur la répartition des niveaux électroniques. Nous pouvons considérer un puits infini : Si $\psi_p(x)$ est la fonction d'onde de l'électron et E_p ses niveaux d'énergie, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\psi_p''(x) + \frac{2m E_p}{\hbar^2} \psi_p(x) = 0 \quad (62)$$

L'électron ne pouvant s'échapper du puits nous prenons les conditions aux limites :

$$\psi_p(0) = 0 \quad \psi_p(L) = 0 \quad (63)$$

Les solutions de (62) sont :

$$\psi_p(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{p\pi x}{L}\right) \quad E_p = \frac{\hbar^2 \pi^2 p^2}{2mL^2} \quad (64)$$

L'effet quantique (spectre discret de niveaux) est d'autant plus marqué que L est faible. Si L est grand les niveaux forment un continuum :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad k = \frac{\pi p}{L} \quad (65)$$

III.4.3. Niveaux d'énergie dans l'approximation de la masse effective

Au voisinage d'un extremum la relation de dispersion E(k) d'un cristal peut être développée au second ordre :

$$E(k) = E(k_{\text{ext}}) + \frac{1}{2} (k - k_{\text{ext}})^2 E''(k_{\text{ext}}) \quad (66)$$

où k_{ext} est le vecteur d'onde pour lequel E présente un extremum. La courbure de bande est donnée par $E''(k_{\text{ext}})$. Pour un électron libre la relation de dispersion présente un extremum en $k_{\text{ext}} = 0$:

$$E''(0) = \hbar^2 / m \quad (67)$$

Par analogie on définit la masse effective de l'électron dans le cristal :

$$m^* = \hbar^2 / E''(k_{\text{ext}}) \quad (68)$$

Au voisinage d'un extremum en énergie l'électron se comporte comme un électron libre de masse effective m^* . L'expression (24) devient :

$$E_p = E(k_{\text{ext}}) + \frac{\hbar^2 \pi^2 p^2}{2m^* L^2} \quad (69)$$

III.4.4. Comparaison avec la chaîne linéaire constituée d'orbitales s

La relation de dispersion d'une chaîne linéaire infinie formée d'orbitales de type s est donnée par (6). L'énergie présente des extrema en $ka = 2n\pi$ et $ka = (2n+1)\pi$; nous en déduisons les masses effectives en ces points :

$$m^*_{2n\pi} = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2} > 0 \quad m^*_{(2n+1)\pi} = \frac{\hbar^2}{\beta a^2} < 0 \quad (70)$$

Comme $E(2\pi) = E^{at} + 2\beta$ et $E((2n+1)\pi) = E^{at} - 2\beta$ nous obtenons pour (69) au voisinage des extrema :

$$E_p = (E^{at} + 2\beta) - \frac{\beta\pi^2 a^2}{L^2} p^2 \quad E_p = (E^{at} - 2\beta) + \frac{\beta\pi^2 a^2}{L^2} p^2 \quad (71)$$

L'écart entre les niveaux extrêmes est :

$$\Delta E = -4\beta + \frac{2\beta\pi^2 a^2}{L^2} \quad (72)$$

En comparant cette expression à (24) on en déduit que $L = (N+1)a$

En conclusion :

Si N est suffisamment grand (> 5) la largeur de bande d'une chaîne de N orbitales s traitée en liaisons fortes est identique à celle d'un puits de largeur $(N+1)a$, où a est la distance inter atomique.

III.4.5. Comparaison avec les chaînes linéaires covalentes

La relation de dispersion d'une chaîne covalente infinie est donnée par (43). Elle présente des extremum $ka = 2n\pi$ et $ka = (2n+1)\pi$ soit

pour les masses effectives :

$$m_{2n\pi}^{**} = \pm \frac{\hbar^2(\Delta + \beta)}{\Delta\beta a^2} \quad m_{(2n+1)\pi}^{**} = \pm \frac{\hbar^2(\Delta - \beta)}{\Delta\beta a^2} \quad (73)$$

Le signe du haut se réfère à $E > E_{at}$ celui du bas à $E < E_{at}$. Les niveaux d'énergie sont :

$$E_p = E^{at} \mp (\Delta + \beta) \pm \frac{\pi^2 \Delta \beta a^2 p^2}{2(\Delta + \beta)L^2} \quad E'_p = E^{at} \pm (\Delta - \beta) \pm \frac{\pi^2 \Delta \beta a^2 p^2}{2(\Delta - \beta)L^2} \quad (74)$$

La variation du gap E_g et de la largeur de bande ΔE est :

$$E_g(L) = E_g(\infty) + \frac{2\Delta\beta\pi^2}{E_g(\infty)} \frac{a^2}{L^2} \quad (75)$$

$$\Delta E(L) = \Delta E(\infty) - \frac{\Delta\beta^2\pi^2}{\Delta^2 - \beta^2} \frac{a^2}{L^2}$$

Nous comparons ces expressions à (52) et (61), pour une chaîne covalente de N atomes :

- avec orbitales pendantes : $L = Na$
- dont les orbitales pendantes sont saturées par deux orbitales hybridées : $L = (N + 2) a$.

CHAPITRE IV

Evolution des bords de bandes d'un cristal de structure zinc-blende en fonction de sa taille

Dans ce chapitre nous déterminons l'évolution des niveaux d'énergie d'un cristal tridimensionnel en fonction de sa taille. En particulier nous détaillons les variations des largeurs de bandes et du gap.

Nous traitons brièvement le cas d'un cristal de structure cubique simple où les résultats de la chaîne linéaire peuvent être appliqués. Nous utilisons la méthode de calcul des niveaux d'énergie décrite au chapitre II, pour les cristaux de structure de zinc-blende. Dans ce but nous calculons les paramètres de liaisons fortes. Dans le cadre des approximations exposées au chapitre II nous montrons l'intérêt de compléter une base sp^3 par une orbitale s^* associée aux niveaux excités de l'atome neutre. Nous déterminons les variations des bords de bandes en fonction du nombre de couches de l'agrégat à l'aide de la méthode de récursion. Les niveaux d'énergie associés aux orbitales pendantes se répartissent dans le gap et il est impossible de déterminer sans ambiguïté les niveaux en bords de gap. Nous saturons les orbitales pendantes par des orbitales hybridées. En nous aidant des remarques du chapitre III nous montrons que le modèle du cristal de dimensions finies sans orbitale pendante permet d'évaluer les "propriétés électroniques de volume" de l'agrégat.

Nous utilisons, les résultats du puits sphérique pour déterminer les variations des bords de bandes dans l'approximation de la masse effective.

Enfin nous comparons les variations de la largeur du gap obtenues par les deux calculs précédents aux résultats expérimentaux.

IV.1. CRISTAL CUBIQUE SIMPLE DE DIMENSIONS FINIES

IV.1.1. Cristal cubique constitué d'orbitales s

Considérons un réseau cubique simple : un atome par maille, une orbitale s par atome. C'est la structure cristalline tridimensionnelle la plus simple que l'on puisse étudier. Pour un solide parallélépipédique de dimensions finies possédant cette structure il est possible de déterminer analytiquement tous les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde .

Messmer [1] a montré que le problème était équivalent à celui de trois chaînes linéaires. Nous avons détaillé l'étude de la chaîne linéaire au chapitre précédent, aussi donnons nous directement ses résultats. Nous en déduisons les variations de la largeur de bande en fonction de la taille du cristal et nous calculons les masses effectives équivalentes.

IV.1.2. Structure électronique

Considérons un cristal de $N_1 \times N_2 \times N_3$ atomes où N_1, N_2, N_3 sont les nombres d'atomes dans les directions 1, 2, 3. Chaque atome possédant une orbitale "s" nous pouvons distinguer les trois interactions aux premiers voisins :

$$\beta_i = \langle S_{n_i} | H | S_{n_i \pm 1} \rangle \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

où n_i est la coordonnée suivant la direction i de l'atome considéré : $1 \leq n_i \leq N_i$. Les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde sont :

$$E_{p_1, p_2, p_3} = E^{at} + 2 \sum_{i=1}^3 \beta_i \cos \left(\frac{p_i \pi}{N_i + 1} \right)$$

$$\psi_{p_1, p_2, p_3} = \sum_{l_1, l_2, l_3} \left(\prod_{i=1}^3 \left(\frac{2}{N_i + 1} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{p_i l_i \pi}{N_i + 1} \right) \right) | l_1, l_2, l_3 \rangle \quad (2)$$

Ces expressions montrent que E est la somme des énergies et ψ le produit des fonctions d'onde de trois chaînes linéaire (s) possédant N_1 , N_2 et N_3 atomes. Nous ne détaillerons pas, comme pour la chaîne linéaire les caractéristiques de la densité d'états. A titre indicatif nous illustrons les résultats de Messmer dans deux cas :

- densité d'états au centre d'une face d'un cristal cubique $3 \times 3 \times 3$ (fig 1)
- variation de la densité d'états suivant un axe central d'un cristal cubique $9 \times 9 \times 9$ (fig.2).

Dans ce dernier cas la densité d'états locale est déterminée suivant une direction : il n'est donc pas étonnant de retrouver des caractéristiques analogues à celles de la chaîne linéaire (nombre de maxima).

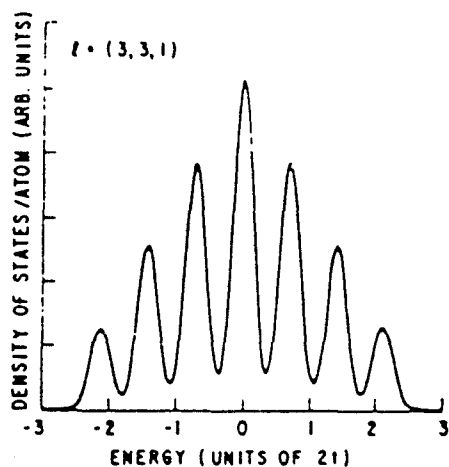


Figure 1 : Densité d'états locale au centre d'une face d'un cristal cubique $3 \times 3 \times 3$

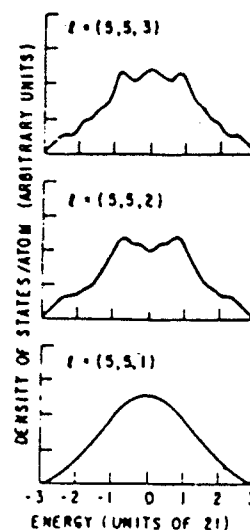


Figure 2 : Variation de la densité d'états locale sur un axe coupant le centre d'une face d'un cristal cubique $9 \times 9 \times 9$

Il est intéressant de remarquer que ce modèle permet d'étudier très simplement l'influence de la forme du solide sur la densité d'états.

IV.1.3. Variations de la largeur de bande

On détermine les variations de la largeur de la bande en fonction du nombre d'atomes. Les valeurs limites de E sont :

$$E_1 = E^{at} + 2 \sum_i \beta_i \cos \left(\frac{\pi}{N_i + 1} \right) \quad E_{N_i} = E^{at} - 2 \sum_i \beta_i \cos \left(\frac{\pi}{N_i + 1} \right) \quad (3)$$

Pour une structure cubique infinie la largeur de bande est de $-4 \sum_i \beta_i$. L'écart par rapport à cette largeur est :

$$\Delta E_\infty - \Delta E_N = -4 \sum_i \beta_i + 4 \sum_i \beta_i \cos \left(\frac{\pi}{N_i + 1} \right) \quad (4)$$

Si N_i est grand :

$$\Delta E = \Delta E_\infty - \Delta E_N = -2 \pi^2 \sum_i \beta_i / (N_i + 1)^2 \quad (5)$$

En supposant que les β_i soient tous du même ordre de grandeur, l'expression (5) montre que ΔE est fixée par la couche la plus mince. Pour un cristal cubique isotrope ($\beta_i = \beta$, $N_i = N$) les expressions (4) et (5) sont analogues aux expressions (III.23) et (III.24) :

$$(\Delta E_\infty - \Delta E_N)_{\text{cube}} = 3(\Delta E_\infty - \Delta E_N)_{\text{chaîne linéaire}}$$

IV.1.4. Masses effectives équivalentes

On montre que (5) est équivalent à l'expression obtenue dans l'approximation de la masse effective. Si N_i est grand les vecteurs d'onde $k_i = \frac{\pi i}{(N_i + 1) a}$ forment un continuum et la relation (1) s'écrit :

$$E_k = E^{at} + 2 \sum_i \beta_i \cos k_i a \quad (6)$$

On développe cette expression aux extrémités de la bande :

$$E_{k_a \approx 0} = E^{at} + 2 \sum_i \beta_i - \sum_i \beta_i (k_i a)^2 \quad (7)$$

$$E_{k_a \approx \pi} = E^{at} - 2 \sum_i \beta_i (k_i a)^2 - 2 \sum_i \beta_i$$

Considérons les masses effectives m_i^{**} suivant les directions i :

$$m_i^{**} = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \right)^{-1} \quad (8)$$

Nous obtenons à l'aide de (7)

$$m_i^{**} (k_a \approx 0) = - \hbar^2 / 2\beta_i a^2 \quad m_i^{**} (k_a \approx \pi) = + \hbar^2 / 2\beta_i a^2 \quad (9)$$

Considérons un puits infini de dimensions L_1, L_2, L_3 , l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$- \hbar^2 \sum_i \frac{1}{m_i^{**}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} = E \psi \quad (10)$$

On se ramène à un système de trois équations différentielles découplées analogues à la chaîne linéaire. On en déduit les solutions :

$$E_{P_i} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{m_i^2 L_i^2} \quad (11)$$

$$\psi_{P_i} = \prod_i \left(\frac{2}{L_i} \right)^{1/2} \sin \frac{P_i \pi x_i}{L_i}$$

En prenant pour référence les bords de bande du cristal infini on en déduit les niveaux extrêmes :

$$E_1 = E^{at} + 2 \sum \beta_i - \pi^2 a^2 \sum \frac{\beta_i}{L_i^2} \quad (12)$$

$$E_N = E^{at} - 2 \sum \beta_i + \pi^2 a^2 \sum \frac{\beta_i}{L_i^2}$$

Soit $\Delta E_N = E_N - E_1$, l'écart par rapport au cristal infini est :

$$\Delta E_\infty - \Delta E_N = - 2\pi^2 a^2 \sum \beta_i \left| \frac{1}{L_i^2} \right| \quad (13)$$

En considérant $L_i = (N_i + 1) a$ les expressions (5) et (13) sont identiques. Comme pour la chaîne linéaire les méthodes de liaisons fortes et de la masse effective donnent le même écart entre les niveaux extrêmes, même lorsque le nombre d'atomes est faible.

IV.1.5. Cristal cubique avec orbitales p et interactions de surface

Bachelet et al [2] ont amélioré ce modèle en incluant les orbitales p et en distinguant les atomes de surface des atomes de volume. Pour résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger ils ont négligé les couplages entre orbitales s et p. Ils ont distingué les atomes de surface des atomes de volume par les intégrales de dérive qui reflètent l'environnement atomique. Pour les orbitales s on a 5 types d'interactions :

- intraatomique : en volume : $E_V = E_s^{at} + 6 \alpha_s$

en surface : $E_S = E_s^{at} + 5 \alpha_s$

sur un côté : $E_{Ct} = E_s^{at} + 4 \alpha_s$

sur un coin : $E_{Co} = E_s^{at} + 3 \alpha_s$

- extra atomique : β_s

où E_s^{at} est l'énergie intra atomique de l'atome neutre et α_s l'intégrale :

$$\alpha_s = \int \varphi_s^*(\vec{r}) V_a(\vec{r} - \vec{R}_i) \varphi_s(\vec{r}) d\vec{r} \quad \vec{R}_i \text{ position d'un 1}^e \text{ voisin}$$

Les interactions entre orbitales p sont analogues. On peut exprimer l'influence des atomes de surface par les trois paramètres :

$$z_s = \alpha_s / \beta_s > 0 \quad z_\sigma = \alpha_\sigma / \beta_\sigma < 0 \quad z_\pi = \alpha_\pi / \beta_\pi > 0$$

où σ et π sont les indices des intégrales à deux centres (page 134).

Pour illustrer l'influence de ces paramètres sur la densité d'états nous considérons le cas d'un cube possédant $9 \times 9 \times 9$ orbitales s (fig 3). Lorsque z_s est faible (d) la densité d'états est analogue à celle du volume. Quand z_s augmente les atomes de surface sont de plus en plus répulsifs, la densité d'états augmente vers le haut de la bande et de nouveaux états apparaissent. La comparaison avec le cas $z_s = 0$ montre que les atomes de surface modifient fortement la densité d'états. Cette distorsion est d'autant plus importante que le rapport entre le nombre d'atomes en surface et le nombre d'atomes en volume est élevé (ici $\approx 0,5$).

Nous avons aussi représenté les densités d'états locales pour un cube $21 \times 21 \times 21$ (fig 4) et $z_s = 1.5$. La comparaison $z_s = 0$ montre que le décalage vers les hautes énergies du barycentre de la densité d'états est d'autant plus important que le nombre d'atomes voisins est faible. Ce qui correspond au décalage des énergies intra atomiques.

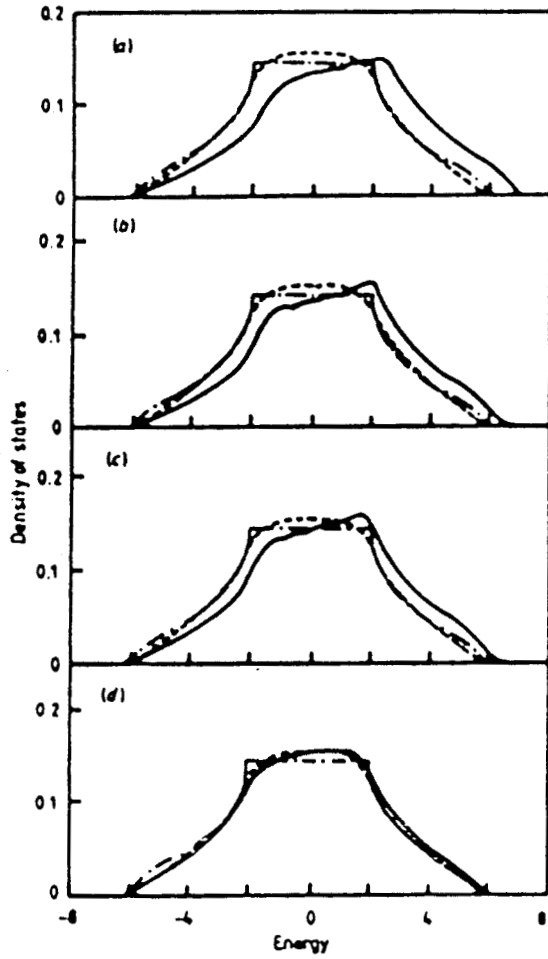


Figure 3 : Densité d'états d'un cristal cubique $9 \times 9 \times 9$ pour $z_s = 1.5$ (a) $z_s = 1.1$ (b) $z_s = 0.9$ (c) $z_s = 0.3$ (d) (—), et comparaison avec $z_s = 0$ (---) et la densité d'états du cristal infini (— - —)

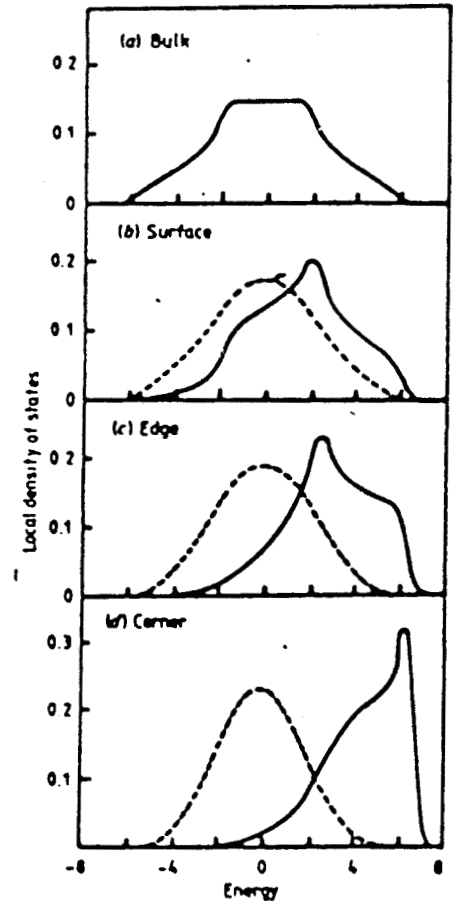


Figure 4 : Variation de la densité d'états locale dans un cristal cubique $21 \times 21 \times 21$ en fonction du site pour $z_s = 0$ (---) et $z_s = 1,5$ (—).

Les mêmes phénomènes apparaissent pour les états p (distorsion asymétrique de la densité d'états). En conclusion ce modèle met en évidence l'influence non négligeable des atomes de surface sur la densité d'états totale.

IV.2. CRISTAL DE STRUCTURE ZINC-BLENDE : MODELE sp^3

IV.2.1. Structure des agrégats de Z_nS et de C_dS

Les cristaux de Z_nS et de C_dS ont des structures zinc-blende ou wurtzite. Rossetti et al [3] ont montré expérimentalement que la structure zinc blende est la plus stable pour des agrégats de petites tailles ($< 100 \text{ \AA}$). Dans le cas contraire la structure wurtzite domine.

Ces structures se différencient par l'arrangement des atomes seconds voisins, l'environnement local est identique. Ainsi les propriétés électroniques au centre de la zone de Brillouin, telle que la largeur du gap, sont analogues.

En conséquence nous ne considérons que la structure zinc-blende. En première approximation les résultats obtenus pouvant être appliqués à la structure wurtzite.

IV.2.2. Structure zinc-blende

La structure zinc-blende est la superposition de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés suivant la diagonale principale d'un quart de l'arête du cube (fig 5). Les réseaux se distinguent par la nature des atomes qui les constituent : anions ou cations. La maille élémentaire possède deux atomes différents, il n'y a donc pas de symétrie d'inversion comme pour la structure diamant.

Chaque atome est entouré de quatre premiers voisins formant un tétraèdre. Fixons l'origine d'un repère orthonormé sur un anion, les axes étant dirigés suivant les arêtes de longueur a du cube à faces centrées (figure 5).

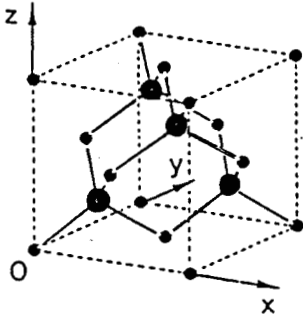


Figure 5 :

*Crystal de structure zinc blende :
anions ○, cations ●*

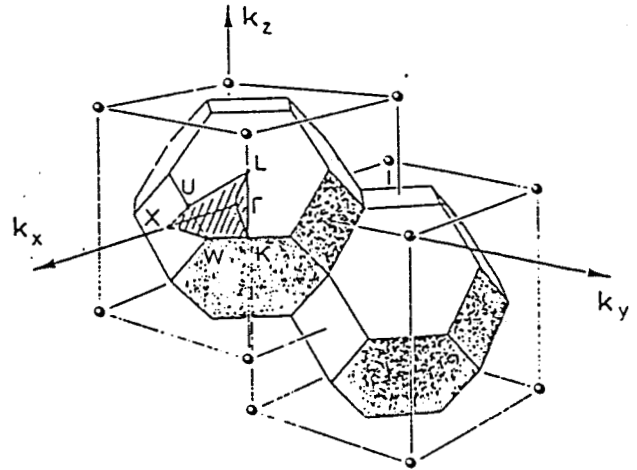


Figure 6 :

*Zone de Brillouin d'un cristal de
structure de zinc blende*

Chaque anion est entouré de quatre cations en positions relatives :

$$\frac{a}{4} (1, 1, 1) \quad \frac{a}{4} (1, -1, -1) \quad \frac{a}{4} (-1, 1, -1) \quad \frac{a}{4} (-1, -1, 1)$$

Chaque cation est entouré de quatre anions en positions relatives :

$$\frac{a}{4} (-1, -1, -1) \quad \frac{a}{4} (-1, 1, 1) \quad \frac{a}{4} (1, -1, 1) \quad \frac{a}{4} (1, 1, -1)$$

Notons que chaque atome est entouré de douze seconds voisins de même type.

La figure 6 représente la zone de Brillouin. Les points de hautes symétries apparaissant sur la figure ont pour coordonnées :

$$W = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 0) \quad L : \frac{2\pi}{a} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \quad \Gamma : (0, 0, 0) \quad K : \frac{2\pi}{a} (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0) \quad X : \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$$

Les structures de bandes étudiées aux paragraphes suivants seront tracées suivant le parcours W-L- Γ -X-K- Γ .

IV.2.3. Equation de Schrödinger

Considérons un cristal infini de structure zinc-blende. Nous pouvons appliquer le théorème de Bloch et la fonction d'onde monoélectronique s'écrit :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \sum_{\alpha, \ell} a_{\alpha\ell} | \phi_{\alpha\ell}^{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \quad (14)$$

où $\phi_{\alpha\ell}^{\vec{k}}$ est la fonction d'onde de Bloch normalisée pour N atomes :

$$\phi_{\alpha\ell}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} | \varphi_{\alpha\ell}(\vec{r} - \mathbf{R}_i) \rangle \quad (15)$$

En ne retenant que les quatre orbitales s, p_x , p_y , p_z on obtient huit fonctions de Bloch. Dans la base de ces fonctions la matrice de l'Hamiltonien est de dimension 8. Les coefficients $a_{\alpha\ell}$ de la fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}}$ sont solutions du système :

$$\sum_{\alpha\ell} a_{\alpha\ell} \{ \langle \phi_{\alpha\ell}^{\mathbf{k}} | H | \phi_{\beta m}^{\mathbf{k}} \rangle - E_{\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\ell m} \} = 0 \quad (16)$$

Les niveaux d'énergie sont donnés par l'équation :

$$\text{dét} \{ \langle \phi_{\alpha\ell}^{\mathbf{k}} | H | \phi_{\beta m}^{\mathbf{k}} \rangle - E_{\mathbf{k}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\ell m} \} = 0 \quad (17)$$

En substituant $\phi_{\alpha\ell}^{\mathbf{k}}$ par (15), les éléments de H s'écrivent :

$$\langle \phi_{\alpha\ell}^{\mathbf{k}} | H | \phi_{\beta m}^{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} H_{\alpha\beta\ell m} \quad (18)$$

avec $H_{\alpha\beta\ell m} = \langle \varphi_{\alpha\ell}(\vec{r} - \mathbf{R}_i) | H | \varphi_{\beta m}(\vec{r} - \mathbf{R}_j) \rangle$.

IV.2.4. Intégrales à deux centres

Les éléments $H_{\alpha\beta lm}$ sont obtenus dans l'approximation à deux centres : les interactions interatomiques sont celles d'une molécule diatomique. Quatre types d'interactions sont nécessaires si on considère les orbitales s et p [4] (fig 7)

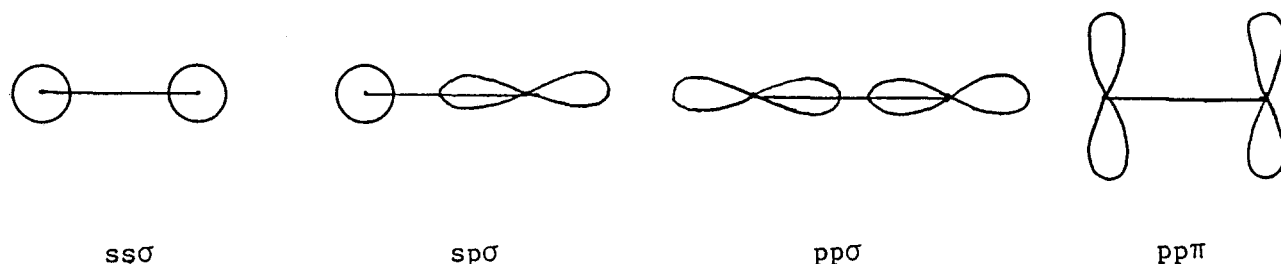


Figure 7 : Intégrales à deux centres

Pour les cristaux de structure zinc-blende il faut distinguer l'anion et le cation on en déduit les cinq éléments de H non diagonaux :

$$H_{s_a s_c} = (ss\sigma) \quad H_{s_a p_{xc}} = l_x (s_a p_c \sigma) \quad H_{s_c p_{xa}} = l_x (s_c p_a \sigma) \quad (19)$$

$$H_{p_{xa} p_{xc}} = l_x^2 (pp\sigma) + (1 - l_x^2) (pp\pi) \quad H_{p_{xa} p_{yc}} = l_x l_y (pp\sigma - pp\pi)$$

où l_x , l_y et l_z sont les cosinus directeurs de $\vec{R}_j - \vec{R}_i$.

Nous utilisons la méthode des liaisons fortes de façon semi-empirique. C'est-à-dire comme une méthode d'interpolation dont les paramètres sont les énergies intra atomiques et les intégrales à deux centres.

IV.2.5. Paramètres du calcul en liaisons fortes

Nous limitons les interactions aux premiers voisins. Ainsi nous pouvons obtenir analytiquement les paramètres de liaisons fortes en fonction des niveaux d'énergie aux points de haute symétrie Γ , X et L. Un ajustement plus sophistiqué tel que les moindres carrés modifie peu les résultats [5].

La matrice de l'Hamiltonien est donnée en annexe III. Neuf paramètres sont nécessaires pour décrire toutes les interactions :

$$E_{sa} = \langle \varphi_{sa}(r) | H | \varphi_{sa}(r) \rangle \quad E_{sc} = \langle \varphi_x(r) | H | \varphi_x(r) \rangle$$

$$E_{pa} = \langle \varphi_{pa}(r) | H | \varphi_{pa}(r) \rangle \quad E_{pc} = \langle \varphi_{pc}(r) | H | \varphi_{pc}(r) \rangle$$

$$V_{ss} = 4 (ss\sigma) \quad V_{sa pc} = \frac{4}{\sqrt{3}} (s_a p_c \sigma)$$

$$V_{sc pa} = \frac{4}{\sqrt{3}} (s_c p_a \sigma) \quad V_{xx} = \frac{4}{3} (pp\sigma + 2 pp\pi)$$

$$V_{xy} = \frac{4}{3} (pp\sigma - pp\pi)$$

Pour déterminer les interactions intra atomiques nous utilisons les relations [6] :

$$E_{sc} - E_{sa} = \beta_s (E_{sc}^{at} - E_{sa}^{at}) \quad \beta_s \leq 1 \quad (20)$$

$$E_{pc} - E_{pa} = \beta_p (E_{pc}^{at} - E_{pa}^{at}) \quad \beta_p \leq 1$$

où E_{sa}^{at} , E_{sc}^{at} , E_{pa}^{at} et E_{pc}^{at} sont les niveaux de l'atome isolé.

$$E_{sa} + E_{sc} = E_{\Gamma_{1V}} + E_{\Gamma_{1V}} \quad (21)$$

$$E_{pa} + E_{pc} = E_{\Gamma_{15c}} + E_{\Gamma_{15V}}$$

où $E_{\Gamma_{1V}}$, $E_{\Gamma_{15V}}$, $E_{\Gamma_{1c}}$, $E_{\Gamma_{15c}}$ sont les niveaux d'énergie au point Γ .

Les interactions inter atomiques sont ajustées sur les niveaux d'énergie Γ , X et L_3 (annexe 3). Nous disposons donc de dix niveaux pour déterminer cinq interactions : un choix sera nécessaire.

IV.2.6. Calcul des paramètres

Pour calculer les paramètres de liaisons fortes du Si, du ZnS et du CdS nous devons déterminer :

- a) les niveaux de l'atome isolé
 - b) les niveaux d'énergie en Γ , X et L
 - c) les paramètres β_s et β_p
- a) Deux séries de niveaux atomiques sont reportées dans le tableau 1. L'écart entre les valeurs reste inférieur à 15 %. Nous avons vérifié que la structure de bande dépendait peu de ces valeurs et nous avons opté pour la première série.

Tableau 1 : niveaux de l'atome neutre (arrondis à 0.1 eV)

| | E_s^{at} | | E_p^{at} | | E_s^{at} [23] |
|----------------|------------|-----------|------------|-----------|----------------------|
| | [23] | [6] | [23] | [6] | |
| Si | - 14.7 eV | - 13.6 eV | - 8.1 eV | - 6.5 eV | - 3.1 eV |
| Z _n | - 8. eV | - 8.4 eV | - 3.5 eV | - 3.4 eV | - 2 eV * |
| C _d | - 7.2 eV | - 7.7 eV | - 3.0 eV | - 3.4 eV | - 2 eV * |
| S | - 23.9 eV | - 20.8 eV | - 11.9 eV | - 10.3 eV | - 5.3 eV |

*valeurs fixées

Nous avons regroupé les niveaux d'énergie en Γ , X et L_3 d'origines théorique et expérimentale pour le Si, le Z_nS et le C_dS (tableaux 2-4).# Les niveaux retenus sont donnés dans le tableau 5. Lorsque les valeurs d'un même niveau sont très différentes nous choisissons les résultats expérimentaux ou les valeurs obtenues par la méthode des pseudo-potentiels non-locaux.

Tableau 5 : niveaux choisis (en eV)

| | Γ_{IV} | Γ_{15V} | Γ_{1C} | Γ_{15C} | X_{IV} | X_{3V} | X_{5V} | X_{1C} | X_{3C} | L_{3V} |
|------------------|---------------|----------------|---------------|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Si | -12.5 | 0.0 | 4.1 | 3.4 | -7.7 | - 7.7 | -2.8 | 1.5 | 1.5 | - 1.2 |
| Z _n S | -14.2 | 0.0 | 3.7 | 8.0 | -13.0 | - 4.0 | -1.6 | 5.2 | 5.8 | - 0.6 |
| C _d S | -12.2 | 0.0 | 2.5 | 6.4 | -11.8 | - 4.8 | -1.8 | 4.6 | 5.0 | - 0.8 |

Voir annexe 5

Le tableau 5 appelle quelques remarques :

- . Le niveau E_{X1C} du S_i est d'environ 1.15 eV, avec cette valeur la méthode des liaisons fortes (même aux seconds voisins) fournit un gap indirect inférieur à 1 eV. Nous avons fixé E_{X1C} à 1.5 eV pour obtenir un gap de 1.1 eV avec le modèle sp^3s^* .
 - . Le bas de la bande de valence du C_dS est ajusté sur les résultats de Zunger et al [20]. C'est le seul calcul donnant le niveau 4 d à l'intérieur de la bande de valence.
 - . Le haut de la bande de valence est l'origine des énergies.
- c) Les cristaux d'une même structure ont des propriétés chimiques similaires, les paramètres β_s et β_p qui imposent l'écart des niveaux intra atomiques dans le cristal sont peu dépendantes de cette structure. Il est donc cohérent de fixer une valeur moyenne valable pour tous les types de cristaux. Harisson [6] fixa β_s et β_p à 0.8. Nous retenons ici le choix de Vogl [23] : $\beta_s = 0,8$, $\beta_p = 0.6$. En fait nous avons vérifié (comme pour les niveaux de l'atome isolé) que les valeurs de β_s et β_p ne modifient quasiment pas la structure de bandes.

IV.2.7. Structure de bande du silicium

Pour les semi-conducteurs covalents tels que le S_i , six paramètres doivent être calculés : E_s , E_p , V_{ss} , V_{sp} , V_{xx} , V . Les relations (20) étant nulles, les paramètres ne dépendent que des niveaux en Γ , X et L_3 . Nous avons imposé les niveaux en Γ et en X_{1V} . Nous avons calculé 3 jeux de paramètres en fixant successivement les niveaux E_{X5V} , E_{L3V} , et E_{X1V}/E_{X1C} (tableau 6).

Tableau 6 : paramètres sp^3 (en eV)

| | | E_{sa} | E_{pa} | E_{sc} | E_{pc} | V_{ss} | V_{sapc} | V_{scpa} | V_{xx} | V_{xy} |
|-------|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|------------|------------|----------|----------|
| Si | X_{5V} | - 4.2 | 1.7 | - 4.2 | 1.7 | - 8.3 | 5.74 | 5.74 | 1.7 | 4.5 |
| | L_{3V} | - 4.2 | 1.7 | - 4.2 | 1.7 | - 8.3 | 5.74 | 5.74 | 1.7 | 4.1 |
| | X_{1V}/X_{1C} | - 4.2 | 1.7 | - 4.2 | 1.7 | - 8.3 | 3.53 | 3.53 | 1.7 | 4.1 |
| ZnS | X_{5V} | - 11.61 | - 1.48 | 1.11 | 6.52 | - 6.30 | 5.21 | 5.29 | 3.11 | 5.00 |
| | X_{1V}/X_{1C} | - 11.61 | - 1.48 | 1.11 | 6.52 | - 6.30 | 0.8 | 4.90 | 3.11 | 5.00 |
| CdS | X_{5V} | - 11.53 | 0.53 | 1.83 | 5.87 | - 3.07 | 2.18 | 5.94 | 1.76 | 4.23 |

Les niveaux $E_{X_{5V}}$ et $E_{L_{3V}}$ fixent V_{xy} , celui-ci variant peu les structures de bandes obtenues sont quasiment identiques. La comparaison avec la méthode des pseudo-potentiels [7] montre que la bande de valence est correctement décrite sauf aux points K et W (fig 8). On démontre qu'en raison de l'approximation aux premiers voisins il n'y a aucune dispersion entre les points X et W. Expérimentalement une variation de l'ordre de l'électron-volt existe. Celle-ci peut être obtenue en ajoutant un couplage aux seconds voisins entre orbitales p [24].

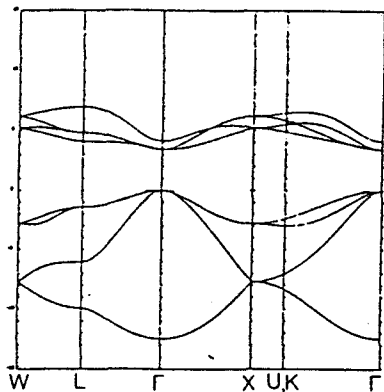


Figure 8 :

Structure de bande du Si, ajustement en X_{5V} .

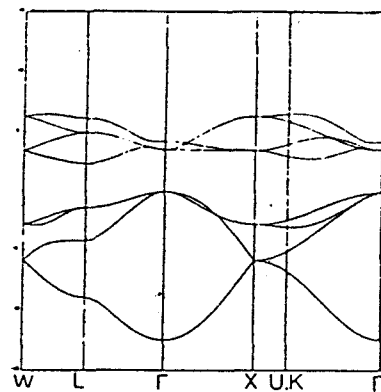


Figure 9 :

Structure de bande du Si, ajustement en X_{1V}/X_{1C}

La bande de conduction est très mal reproduite. En particulier sa largeur est trop faible et le gap situé en Γ a une valeur de 3.4 eV ! En ajustant le niveau X_{1C} (près du gap indirect) nous obtenons un gap de 2.2 eV en L et une forte modification de la bande de valence causée par la diminution de V_{sp} (fig 9). Ce modèle ne fournit pas une description acceptable du bas de la bande de conduction.

IV.2.8. Structure de bandes du Z_nS et du C_dS

Le calcul de la structure de bandes du Z_nS nécessite 9 paramètres (tableau 6). Deux paramètres sont obtenus par le système (20). Il faut donc fixer 7 niveaux d'énergie. En choisissant les points Γ et X_V (points X de la bande de valence) nous obtenons une bande de conduction très mal décrite surtout au voisinage du point X (fig 10).

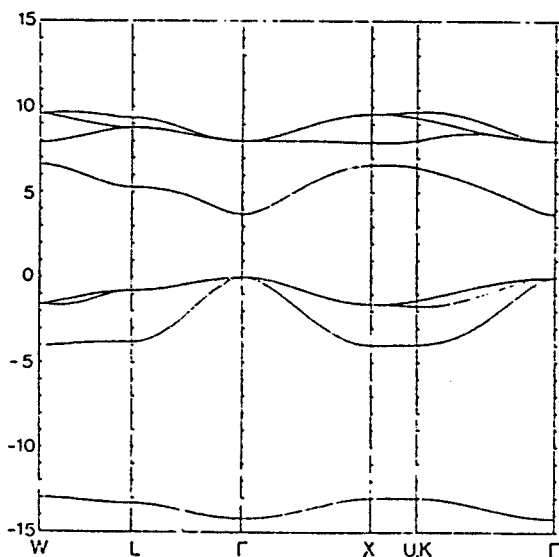


Figure 10 :

Structure de bande du ZnS, ajustement en X_{5V}

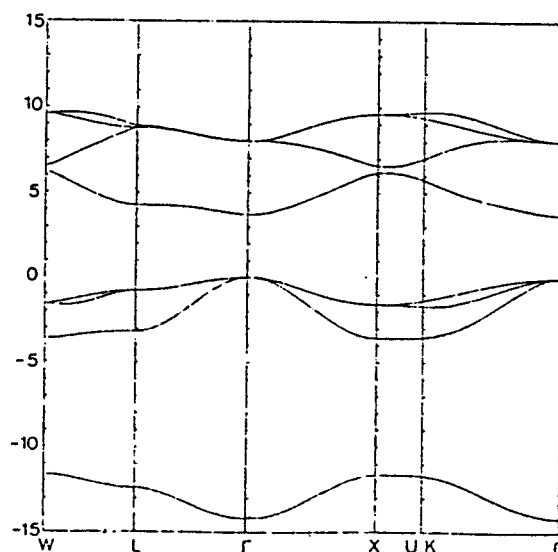


Figure 11 :

Structure de bande du ZnS, ajustement en X_{IV}/X_{1C}

En fixant les points $E_{X_{IV}}/E_{X_{IC}}$ nous obtenons un élargissement du bas de la bande de valence car $V_{sa pc}$ est modifié, mais il n'y a pas d'amélioration de la bande de conduction (fig 11). La structure de bandes du CdS présente les mêmes caractéristiques.

IV.2.9. Améliorations du modèle sp^3

D'autres tentatives d'ajustements ont été réalisées et aucun résultat convaincant n'a été obtenu. Le modèle " sp^3 - premiers voisins" donne une bonne description de la bande de valence mais ne permet pas de déterminer le bas de la bande de conduction.

Pour améliorer la méthode des liaisons fortes il faut augmenter le nombre de paramètres. Deux solutions sont envisageables :

- . prendre en compte des interactions plus lointains (seconds voisins)
- . compléter la base sp^3 par des orbitales dont les énergies intra atomiques associées se situent dans la bande de conduction.

La première solution est la plus courante [4,25]. Elle fournit une bande de valence parfaite et le bas de la bande de conduction est particulièrement amélioré. Dans notre cas son application pose au moins deux problèmes :

- . Le calcul des paramètres suppose un ajustement plus compliqué (moindres carrés) sur une structure de bandes connue.
- . L'application de la méthode de récursion est alourdie puisque chaque atome interagit avec 12 atomes au lieu de 4.

En conséquence nous choisissons la seconde solution.

Notons que l'extension des interactions aux seconds voisins ne permet pas d'obtenir les courbures correctes dans la bande de conduction (fig 12). En particulier la courbure de la bande de conduction au point Γ_{1C} pour les composés III. V et II.VI est toujours trop faible, d'où la valeur exagérée de la masse effective de l'électron dans cette zone et de la densi-

té d'états.

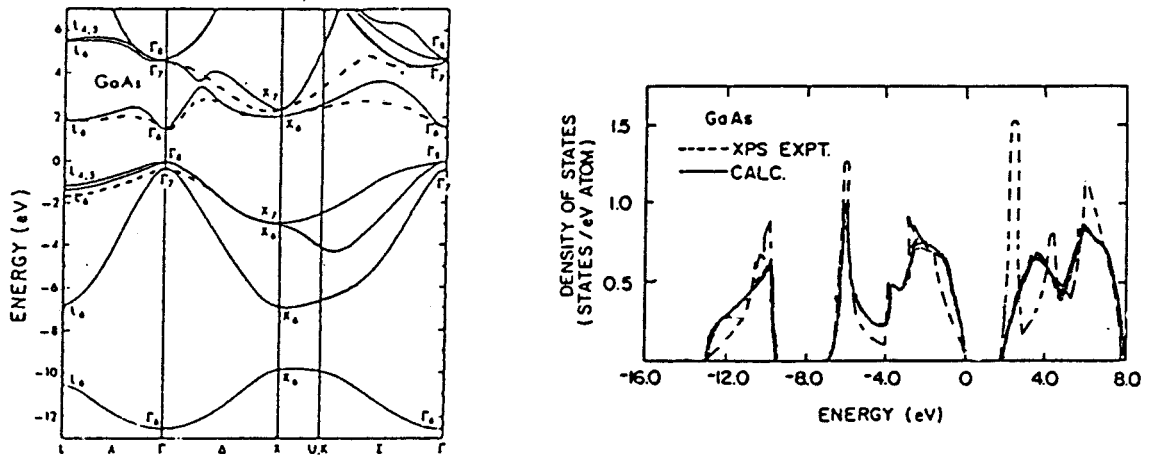


Figure 12 : Structure de bandes et densité d'états du GaAs obtenues par la méthode des pseudopotentiels (—) [7] et dans l'approximation des liaisons fortes aux seconds voisins (---) [25]

III.3. CRISTAL DE STRUCTURE ZINC BLENDE : MODELE sp^3s^{**}

III.3.1. Description et avantages du modèle sp^3s^{**}

Pour compléter une base sp^3 on pense immédiatement à ajouter une orbitale d. Celle ci possède cinq composantes d'où une augmentation de la taille des matrices d'interactions utilisées en récursion (9 x 9) et des paramètres à ajuster. Il s'ensuit une complication excessive du problème et la première solution apparaît plus intéressante.

Nous voulons un modèle qui conserve les avantages du modèle sp^3 premiers voisins :

- . détermination analytique des paramètres en quelques points de la zone de Brillouin (Γ , X, L) pour une application à de nombreux cristaux
- . faible nombre de voisins (4) pour une utilisation "moins coûteuse" de la méthode de récursion.

possibilité de décrire simplement certains phénomènes physiques telles que la relaxation des atomes en surface, la présence de défauts ponctuels etc ...

Le modèle de Vogl et al [23] nous semble le mieux adapté. La base sp^3 est complétée par une orbitale s^* : C'est une orbitale de type s dont le niveau intra atomique associé E_s^* est supérieur à E_p ; le niveau E_s^* est donc physiquement assimilable à un niveau excité de l'atome dans le cristal. L'orbitale s^* ne possédant qu'une composante c'est l'extension la plus simple de la base sp^3 que l'on puisse imaginer. La matrice de l'Hamiltonien est de dimension 10 : la relation de dispersion $E(k)$ est constituée de 10 bandes d'énergie.

IV.3.2. Paramètres du calcul en liaisons fortes

En ajoutant une orbitale s^* aux orbitales s et p nous devons introduire 7 nouveaux paramètres :

$$E_{sa}^* = \langle \varphi_{s^*a} | H | \varphi_{sa}^* \rangle \quad E_{sc}^* = \langle \varphi_{s^*c} | H | \varphi_{sc}^* \rangle$$

$$V_{sa^*sc} = 4 (s_a^* s_c \sigma) \quad V_{sc^*sa} = 4 (s_c^* s_a \sigma)$$

$$V_{sa^*pc} = 4 (s_a^* p_c \sigma) \quad V_{sc^*pa} = 4 (s_c^* p_a \sigma)$$

$$V_{sa^*sc} = 4 (s_a^* s_c \sigma)$$

Au total nous avons 16 paramètres qui ne peuvent être obtenus analytiquement. Or nous avons vu précédemment que le bas de la bande de conduction, obtenue par le modèle sp^3 , est particulièrement mal décrit au voisinage des points X_{1C} et L_{3C} . Dans cette région la bande a un caractère p : les interactions V_{sa^*pc} et V_{sc^*pa} le repousseront vers les faibles énergies. En négligeant V_{sa^*sc} , V_{sc^*sa} , V_{sa^*sa} et V_{sa^*sc} il reste 13 paramètres que l'on peut déterminer analytiquement.

Pour déterminer les niveaux excités intra atomiques nous considérons que la modification due au champ cristallin est identique à celle des niveaux p [23] :

$$E_{sa}^* - E_{sa}^{at} = E_{pa} - E_{pa}^{at} \quad (23)$$

$$E_{sc}^* - E_{sc}^{at} = E_{pc} - E_{pc}^{at}$$

ou E_{sa}^{at} et E_{sc}^{at} sont les niveaux excités de l'atome isolé (tableau 1).

L'influence sur la structure de bandes d'un champ cristallin différent obtenu en multipliant les membres à droite des égalités (23) par 0.8 et 1.2, est négligeable. Nous avons également observé que les valeurs E_{sa}^{at} et E_{sc}^{at} avaient peu d'effet.

IV.3.3. Calcul des paramètres

Les paramètres V_{sa^*pc} et V_{sc^*pa} peuvent être obtenus à partir du modèle sp^3 [23]. Les interactions V_{ss} , V_{sapc} , V_{scpa} , V_{xx} et V_{xy} sont déterminées sur les points Γ et X_V (page 135). On les suppose inchangées par l'introduction de l'orbitale s^* et on ajuste V_{sa^*pc} et V_{sc^*pa} sur E_{X1C} et E_{X3C} . Ce faisant, on modifie la valeur des niveaux E_{X1} , E_{X2} , E_{X3} de la bande de valence.

Pour éviter ce dernier problème nous avons préféré ajuster toutes les interactions sur le modèle sp^3s^* . En diagonalisant la matrice de l'Hamiltonien aux points Γ et X on montre que (annexe 3)

- Γ : les niveaux $E_{\Gamma 1V}$, $E_{\Gamma 15V}$, $E_{\Gamma 1c}$, $E_{\Gamma 15c}$ sont identiques à ceux du modèle sp^3 . L'orbitale s^* ajoute deux niveaux de valeurs E_{sa}^* et E_{sc}^* .
- X : la matrice se diagonalise en 2 blocs 2×2 identiques et en 2 blocs 3×3 .

Les blocs 2×2 fournissent les niveaux $E_{X_{5V}}$ et $E_{X_{5C}}$ (2 x dégénérés), leurs valeurs sont identiques à celles du modèle sp^3 . Les deux autres blocs fournissent 6 niveaux non dégénérés. Nous n'avons pas résolu les déterminants du 3ème degré mais nous avons exprimé $V_{s\text{apc}}$, $V_{s\text{cpa}}$, $V_{s\text{a}''\text{pc}}$ et $V_{s\text{c}''\text{pa}}$ en fonction des niveaux $E_{X_{1V}}$, $E_{X_{3V}}$, $E_{X_{1C}}$ et $E_{X_{3C}}$ (annexe 3).

En conclusion, nous avons obtenu analytiquement les 13 paramètres en fonction des niveaux de l'atome isolé, des niveaux d'énergie en Γ et X (sauf X_{1C}) et des coefficients β_s et β_p .

L'influence sur la structure de bande des niveaux de l'atome isolé, de β_s et de β_p a été étudiée dans de nombreux cas : elle reste toujours négligeable.

IV.3.4. Structure de bandes du silicium

Afin de tester le modèle sp^3s'' nous avons calculé l'une des structures de bandes les mieux connues : celle du silicium et nous l'avons comparée à d'autres structures de bandes connues.

Nous comparons les modèles sp^3 et sp^3s'' (fig 13), les paramètres (tableau 7) sont ajustés sur les niveaux du tableau 5.

Tableau 7 : paramètres du modèle sp^3s'' (en eV)

| | E_{sa} | E_{pa} | E''_{sa} | E''_{sc} | E_{pc} | E_{sc} | V_{ss} | $V_{s\text{apc}}$ | $V_{s\text{a}''\text{pc}}$ | $V_{s\text{cpa}}$ | $V_{s\text{c}''\text{pa}}$ | V_{xx} | V_{xy} |
|--------|----------|----------|------------|------------|----------|----------|----------|-------------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|----------|----------|
| S_i | - 4.2 | 1.7 | 6.7 | -4.2 | 1.7 | 6.7 | - 8.3 | 5.17 | 5.04 | 5.17 | 5.04 | 1.7 | 4.5 |
| Z_nS | -11.61 | 1.48 | 8.08 | 1.11 | 6.52 | 8.02 | - 6.30 | 5.16 | 2.89 | 5.17 | 1.75 | 3.11 | 5.00 |
| C_dS | -11.53 | 0.53 | 7.13 | 1.83 | 5.87 | 6.87 | - 3.06 | 2.17 | 1.99 | 5.48 | 3.06 | 1.76 | 4.23 |

La bande de valence est quasiment inchangée et le bas de la bande de conduction est nettement amélioré. En particulier nous avons pu fixer le gap indirect à 1.15 eV. Le haut de la bande de conduction est constitué des deux bandes issues de E_s^{**} .

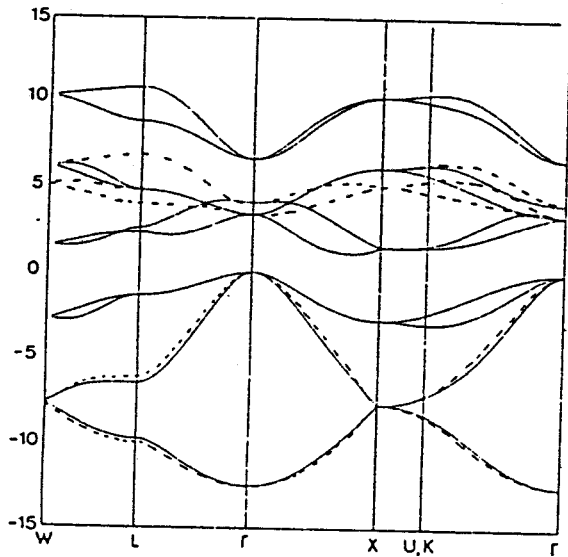


Figure 13 :

Structure de bandes du Si : sp^3 (---)
 sp^3s^* (—)

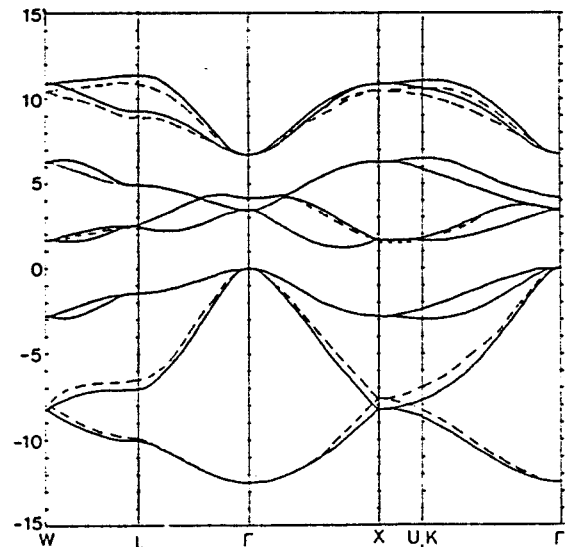


Figure 14 :

Structure de bandes du Si calculée avec les paramètres du tableau 7 (—) et ceux de Vogl (---)

Nous comparons notre méthode d'ajustement à celle de Vogl (fig 14) Les structures de bandes sont quasiment identiques, mais nous observons que les niveaux E_{X1V} , E_{X3V} , E_{X1C} et E_{X3C} sont différents de ceux fixés initialement. Notons que les paramètres calculés par l'auteur n'ont pas été ajustés sur les niveaux qu'il fournit (tableau 2 ref 23). En utilisant ces niveaux on obtient un gap d'environ 0.6 eV.

La structure de bandes obtenue par la méthode des pseudo-potentiels non locaux [7] reflète correctement les résultats expérimentaux. En la comparant à nos résultats (fig 15) nous pouvons mettre en évidence les faiblesses

du modèle sp^3s^{**} :

- mauvaise description de la bande de valence au voisinage des points K et W (erreur ≈ 1 eV)
- nécessité de surévaluer le niveau $E_{X_{1C}}$ (1.5 eV au lieu de 1.15 eV) pour obtenir une valeur correcte du gap indirect.
- sous évaluation du bas de la bande de conduction entre X_{1C} et Γ_{15C} .

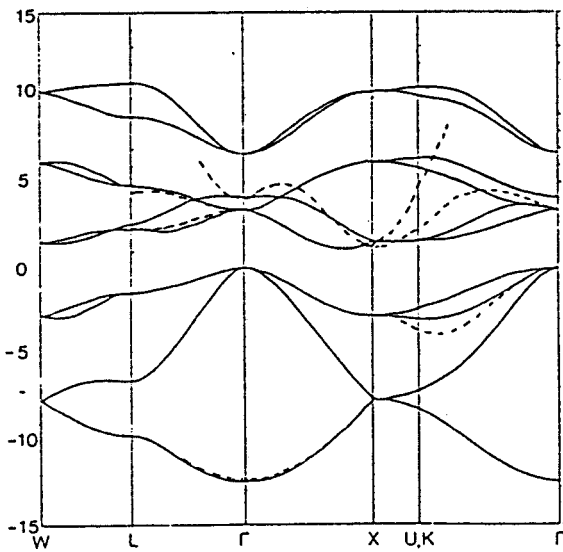


Figure 15 :

Structure de bandes du Si :

sp^3s^{**} (—) pseudopotentiel [7] (---)

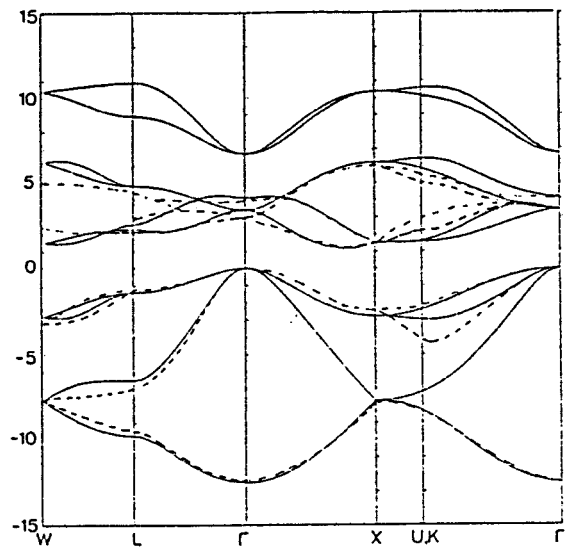


Figure 16 :

Structure de bandes du Si sp^3s^{**} (—)

liaisons fortes aux seconds voisins [10] (---)

Enfin nous considérons la structure de bandes dans l'approximation de liaisons fortes aux seconds voisins (fig 16).

IV.3.5. Structures de bandes Z_nS et du C_dS

En adoptant les valeurs du tableau 5 nous avons calculé les paramètres du C_dS et du Z_nS (tableau 7). Les structures de bandes ont été comparées au modèle sp^3 (fig 17-18) et à des modèles plus évolués (fig 19-20). La plupart des remarques concernant le Si sont applicables à ces cristaux. Remarquons la mauvaise description du bas de la bande de conduction en W et K.

Nous observons que ces cristaux présentent un très large gap dans la bande de valence. Le bas de la bande de valence est un niveau quasiment atomique surtout pour le C_dS où la dispersion est inférieure à 0.5 eV. Rappelons qu'un niveau d se loge à l'intérieur de ce gap.

Nous avons tracé les densités d'états du Si et du Z_nS (fig 21-22). Nous ne détaillons pas les caractéristiques qui se déduisent aisément des structures de bandes.

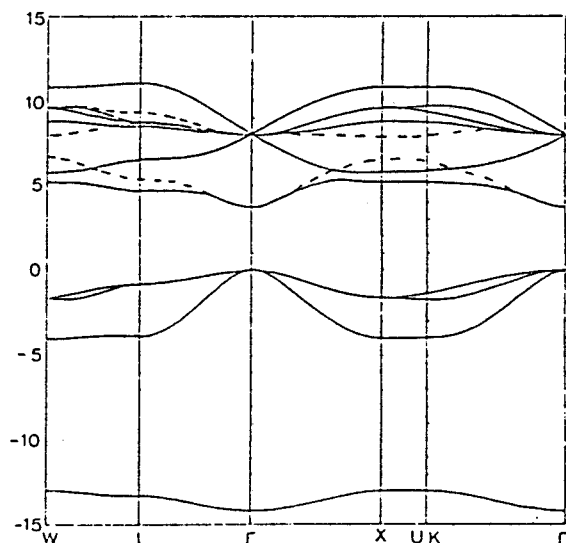


Figure 17 :

Structure de bandes du ZnS :

sp^3s^{**} (—), sp^3 (---)

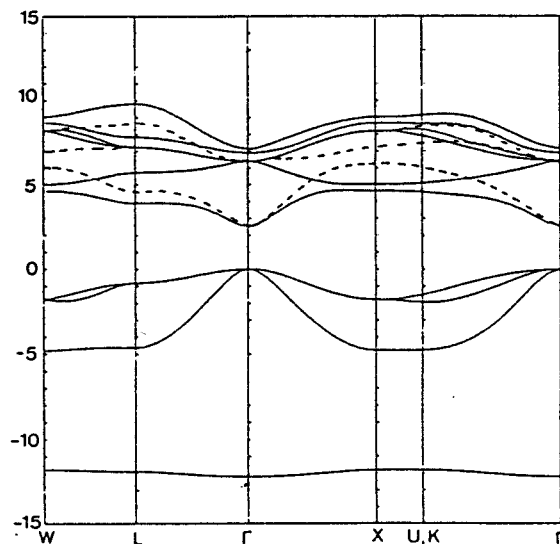


Figure 18 :

Structure de bandes du CdS :

sp^3s^{**} (—), sp^3 (---)

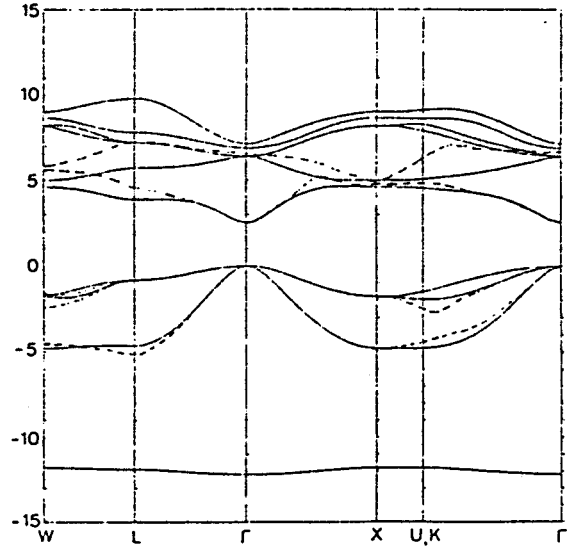
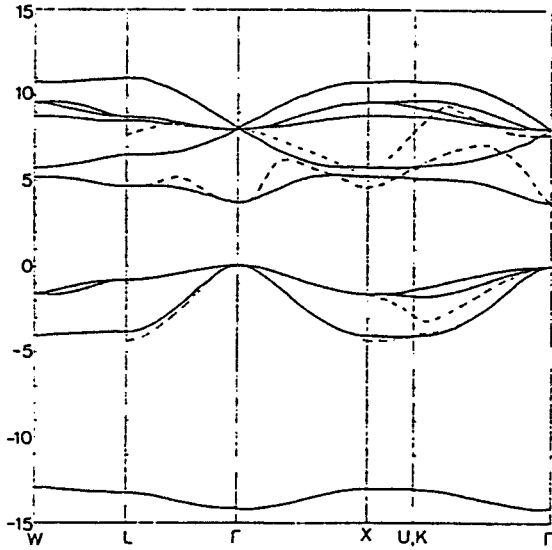


Figure 19 :

Structure de bandes du ZnS :
 sp^3s (—), pseudopotentiel
 [17] (-.-.)

Figure 20 :

Structure de bandes du CdS :
 sp^3s (—), densité locale [20] (---)

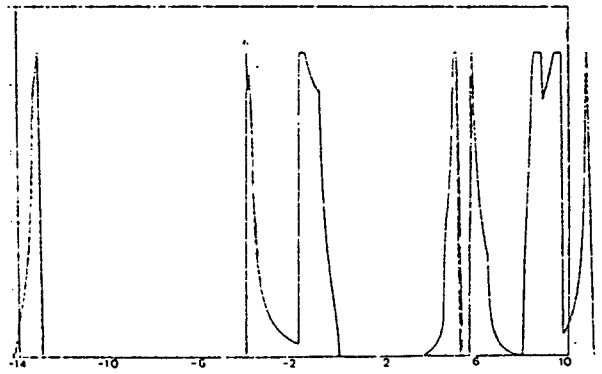
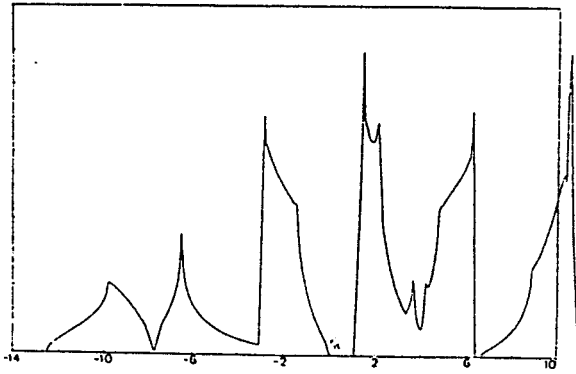


Figure 20 :

Densité d'états du Si

Figure 21 :

Densité d'états du ZnS

IV.3.6. Conclusion

Nous avons développé deux calculs en liaisons fortes où les interactions sont limitées aux premiers voisins. Le modèle sp^3 ne nécessite que neuf paramètres mais fournit une bande de conduction inexploitable. Le modèle sp^3s^* nécessite trois paramètres, il conserve la bande de valence du modèle sp^3 et améliore sensiblement le bas de la bande de conduction. Toutefois la comparaison avec des méthodes plus évoluées montre des désaccords importants. Les résultats que l'on peut espérer seront semi-quantitatifs.

IV.4. STRUCTURE ELECTRONIQUE D'UN CRISTAL DE DIMENSIONS FINIES

IV.4.1. Introduction

Dans cette partie nous étudions l'évolution des niveaux d'énergie des cristaux de structure zinc-blende en fonction de leur taille. Nous en déduisons l'influence de la quantification des niveaux sur des propriétés électroniques caractéristiques du volume : les largeurs du gap et de la bande de valence.

IV.4.2. Méthode de récursion et densité d'états

Nous utilisons la méthode de récursion exposée au chapitre II. Cette méthode permet de tridiagonaliser l'Hamiltonien H dans le plus petit sous-espace contenant l'orbitale atomique $\phi_\alpha(\vec{r} - R\vec{\ell})$ de type α située en $R\vec{\ell}$. Son avantage majeur est de ne pas nécessiter le stockage en mémoire de H . Seules les matrices d'interactions entre atomes premiers voisins sont nécessaires. Dans le cas d'un cristal avec orbitales pendantes 4 matrices 5×5 sont suffisantes. Si le cristal est saturé par des orbitales de type s (page 152) il faut ajouter 3 matrices 5×1 pour les interactions entre la dernière couche et les orbitales s . Dans le cas d'un cristal sans orbitale pendante (page 153) on effectue le calcul avec des orbitales hybridées $(\varphi_i)_{i=1,8}$ (annexe 4). Le programme détecte les orbitales pointant à l'extérieur du cristal et annule les lignes ou colonnes correspondantes des matrices d'interactions.

Nous calculons les valeurs propres E_k et les projections des vecteurs propres ψ_k sur $\phi_\alpha(\vec{r} - R\vec{\ell})$ de la matrice tridiagonale. Nous en déduisons la densité d'états locale sur $\phi_\alpha(\vec{r} - R\vec{\ell})$:

$$n_{\alpha\ell}(E) = \sum_k | \langle \psi_k(\vec{r}) | \phi_\alpha(\vec{r} - R\vec{\ell}) \rangle |^2 \delta(E - E_k) \quad (22)$$

Nous pouvons ainsi calculer la densité d'états sur un site $R\vec{\ell}$:

$$n_\ell(E) = \sum_\alpha n_{\alpha\ell}(E) \quad (23)$$

avec $\alpha = s, p_x, p_y, p_z, s^*$.

La densité d'états totale est :

$$n(E) = \sum_\ell n_\ell(E) \quad (24)$$

En principe la connaissance des E_k est suffisante. Le calcul des densités d'états nous fournira des informations complémentaires.

IV.4.3. Forme des agrégats

Expérimentalement la forme des agrégats de C_dS et de Z_nS est mal définie. Théoriquement un calcul de l'énergie de cohésion, analogue à celui réalisé pour les particules métalliques [26] nous donnerait la forme la plus stable mais compliquerait inutilement le traitement numérique.

Nous voulons étudier les propriétés électroniques d'un cristal dont le volume augmente dans toutes les directions. La méthode (informatique) la plus simple est de considérer les couches successives d'atomes premiers voisins : on obtient un polyèdre régulier. Nous avons représenté la forme des cristaux de petites tailles (fig 23) et donné la correspondance entre le nombre de couches et le nombre d'atomes (tableau 8). Notons que la méthode de

Figure 23 : agrégats de petites tailles

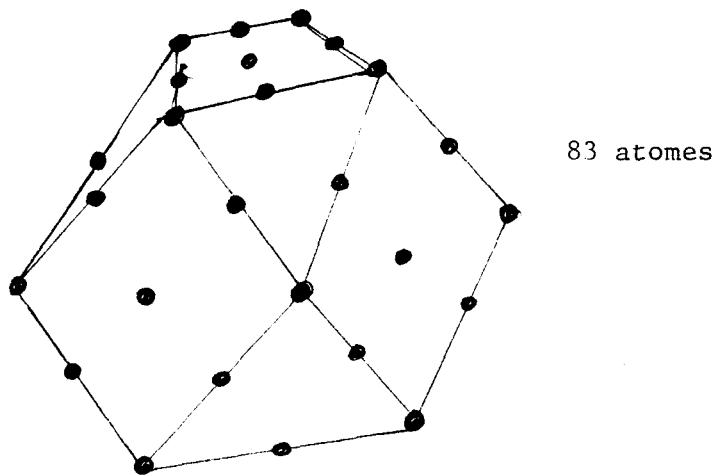
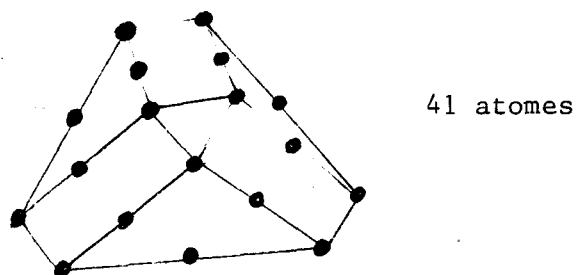
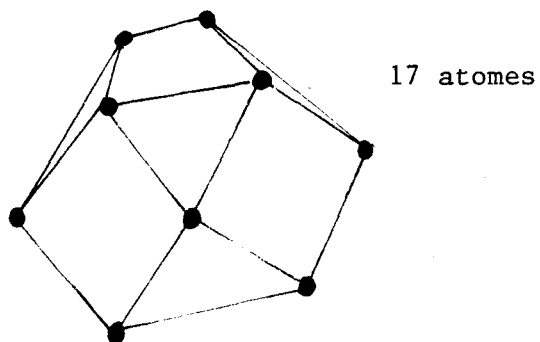


Tableau 8 : Relation entre le nombre de couches et le nombre d'atomes des agrégats

| Nombre de couches | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
|-------------------|---|---|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Nombre d'atomes | 1 | 5 | 17 | 41 | 83 | 147 | 239 | 363 | 525 | 729 | 981 | 1285 | 1647 | 2071 | 2563 |

récursion peut être appliquée à des formes plus complexes en insérant les équations des surfaces.

IV.4.4. Influence des orbitales pendantes

Les atomes situés à la surface d'un agrégat possèdent des orbitales pendantes qui provoquent l'apparition de niveaux d'énergie dans le gap [27]. Leurs poids sont prépondérants sur les sites près de la surface mais ils ne sont pas négligeables sur les sites de volume surtout si l'agrégat est de faibles dimensions. En conséquence, il est impossible de discerner les bords de bandes des niveaux associés aux orbitales pendantes et la détermination de la largeur du gap est très ambiguë.

Nous avons vu précédemment (page 68) qu'aucun niveau d'énergie dans le gap n'a été mis en évidence par l'absorption optique. Il est très probable que les orbitales pendantes soient saturées par des ions en solution. Le manque de résultats expérimentaux ne nous permet pas de privilégier un type particulier d'atome en surface. En outre il semble que la nature de ces ions ait peu d'influence sur les expériences d'absorption optique.

Pour obtenir un gap exempt de niveaux parasites nous saturons "artificiellement" les orbitales pendantes. Deux cas ont été envisagés : une saturation par des orbitales s et une saturation par des orbitales hybridées.

IV.4.5. Saturation des orbitales pendantes par des orbitales de type s

La méthode la plus simple pour saturer les orbitales pendantes est d'utiliser des orbitales s. Cinq interactions sont nécessaires :

- l'énergie intra atomique de l'orbitale s : E_s
- les interactions inter atomiques avec les atomes à la surface de l'agrégat : $V_{s sa}$, $V_{s sc}$, $V_{s pa}$, $V_{s pc}$

Dans certains cas (Si, Ge) nous pouvons déterminer leurs valeurs à partir des niveaux d'énergie de la molécule formée d'un atome de l'agrégat et d'atomes d'hydrogène (SiH_4 , GeH_4 ...) [28]. Pour le Z_nS et le C_dS cette méthode n'est pas applicable. Nous avons choisi des valeurs arbitraires, suffisamment élevées (en valeur absolue) pour que les niveaux dans le gap soient "rejetés" à l'extérieur des bandes. Les résultats obtenus montrent l'importance du choix des interactions : pour certaines valeurs, des niveaux subsistent dans le gap ; pour d'autres les valeurs des niveaux en bords de gap sont incompatibles avec celles du cristal non saturé.

IV.4.6. Saturation des orbitales pendantes par des orbitales hybridées

En saturant les orbitales pendantes par des orbitales hybridées pointant à l'intérieur du cristal nous formons une "structure zinc-blende de dimensions finies sans orbitale pendante". Cette approche diffère de la précédente car nous n'introduisons pas de paramètre arbitraire. Le couplage entre l'orbitale pendante et l'orbitale hybridée est identique à celui des orbitales de volume. Les niveaux situés dans le gap sont rejetés dans les bandes.

Nous avons vu au chapitre III que les niveaux d'énergie délimitant la bande de valence d'une chaîne covalente de N atomes avec orbitales pendantes tendaient par valeurs inférieures vers ceux d'une chaîne covalente de N atomes sans orbitale pendante.

En transposant ces résultats aux cristaux tridimensionnels nous pouvons considérer que les niveaux en bords de bande de valence d'un cristal sans orbitale pendante sont légèrement supérieurs à ceux de ce même cristal avec orbitales pendantes. Ce résultat est parfaitement vérifié pour le bas de la bande de valence que l'on peut déterminer dans les deux cas sans ambiguïté (page 164).

Ce modèle ne représente pas un cristal réel mais il permet de déterminer l'évolution des "propriétés électroniques de volume" d'un agrégat

de dimensions finies sans introduire d'interactions autres que celles existant entre les atomes de l'agrégat. En ce sens il nous semble parfaitement adapté à notre calcul et nous l'avons préféré au modèle précédent. Notons que cette approche a été appliquée avec succès au calcul des niveaux d'énergie associés à un défaut ponctuel dans un semi-conducteur par la méthode des clusters [29, 30].

Nous avons comparé les densités d'états locales sur le site central d'agrégats de ZnS constitués de 83 atomes :

- avec orbitales pendantes (fig 24 a)

- sans orbitale pendante (fig 24 b)

Figure 24 : densité d'états sur le site central d'un agrégat de ZnS de 83 atomes

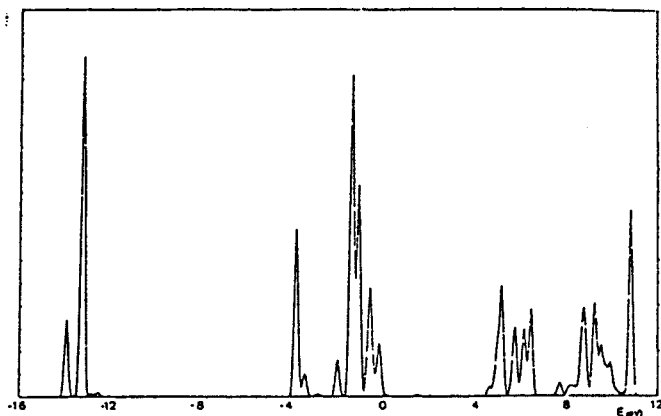


Figure 24 a avec orbitales pendantes

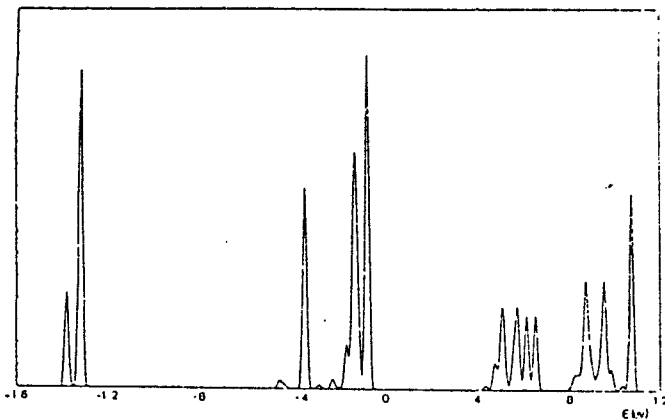


Figure 24 b sans orbitale pendante

IV.4.7. Influence du nombre de coefficients

Les coefficients de récursion a_i et b_i des agrégats de tailles finies ne se répartissent pas suivant une loi simple en fonction de i . Nous en avons représenté la distribution pour un cristal de ZnS de 41 atomes sans orbitale pendante (fig 25). Nous constatons que les coefficients b_i décroissent jusqu'à $b_N = 0$ puis prennent des valeurs quelconques. Au niveau N tous les coefficients sont calculés. Remarquons que les a_i présentent une forte discontinuité en N .

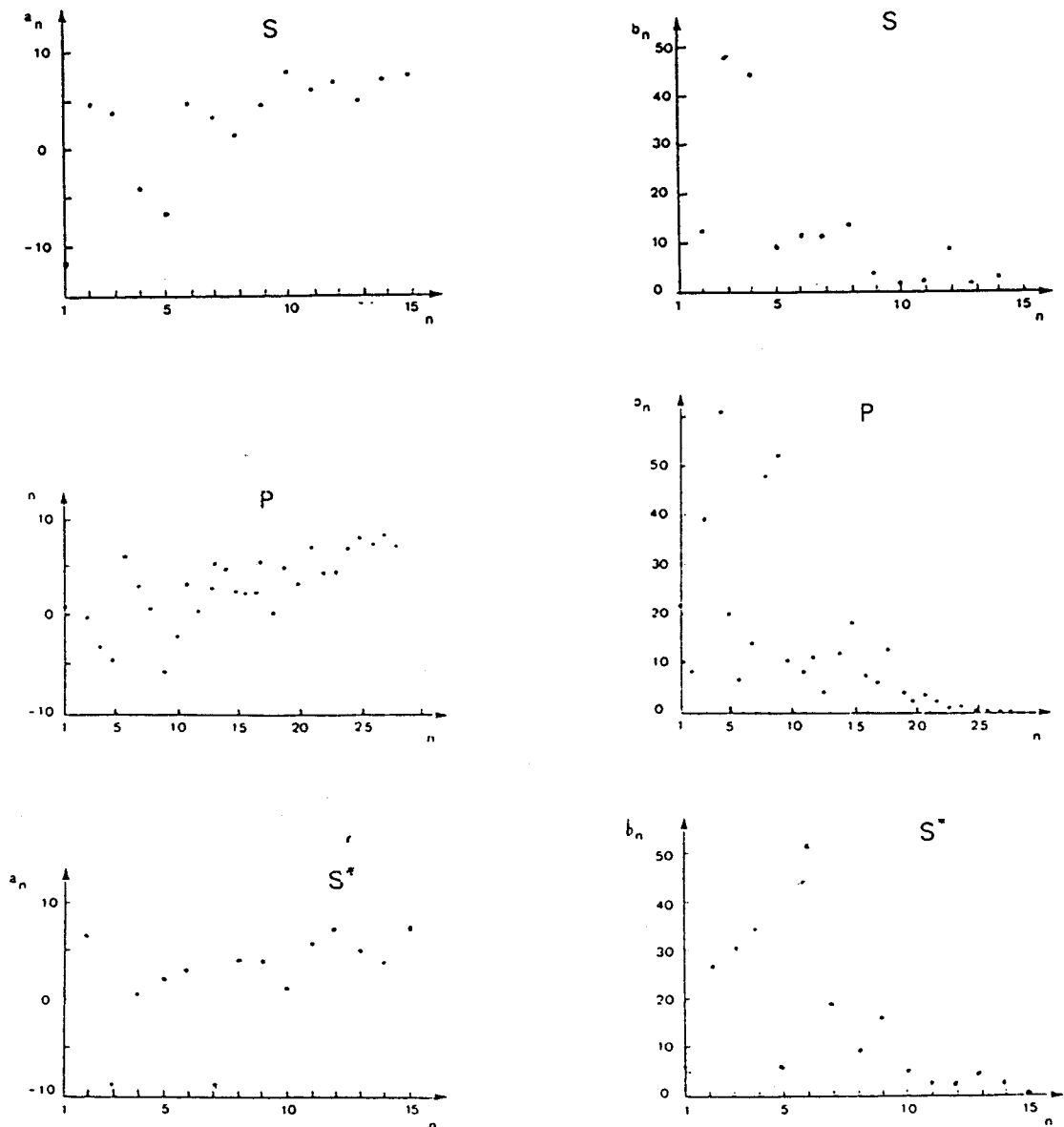


Figure 25 : Coefficients de récursion pour les orbitales s , p , s^* de l'atome central d'un agrégat de ZnS de 41 atomes sans orbitale pendante .

Nous avons indiqué au chapitre II que la précision du calcul numérique était un facteur limitatif important. Les coefficients précédents ont été calculés en quadruple précision ($\approx 10^{-32}$). Nous avons effectué le même calcul en double précision ($\approx 10^{-16}$). Les résultats obtenus (fig 26) montrent qu'une divergence des valeurs apparaît pour une certaine valeur de i . En particulier nous n'obtenons plus $b_N = 0$ et il est impossible de déterminer le nombre exact de coefficients.

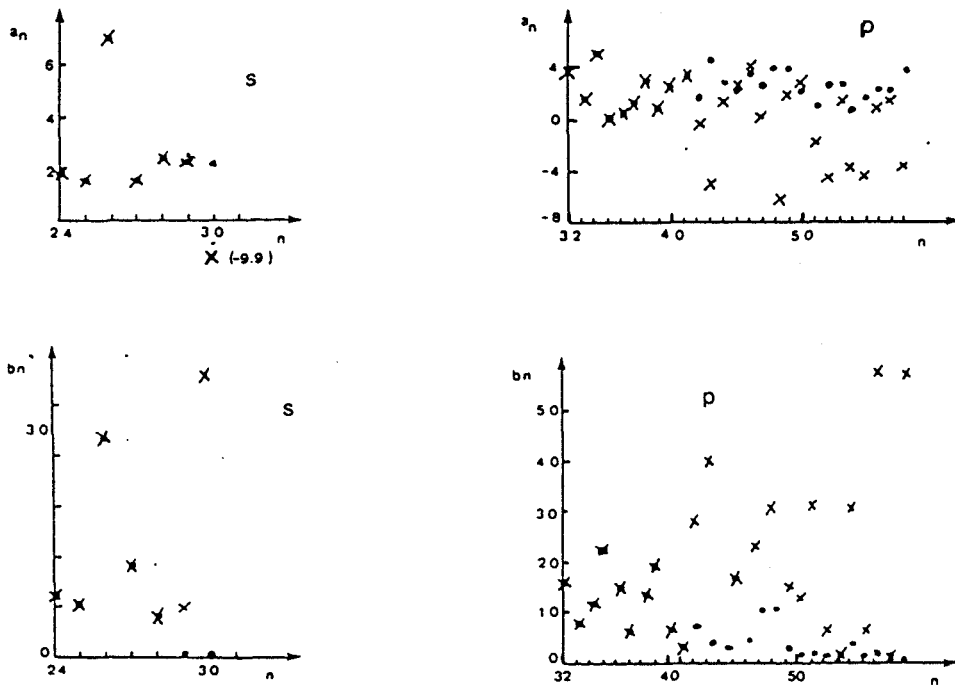
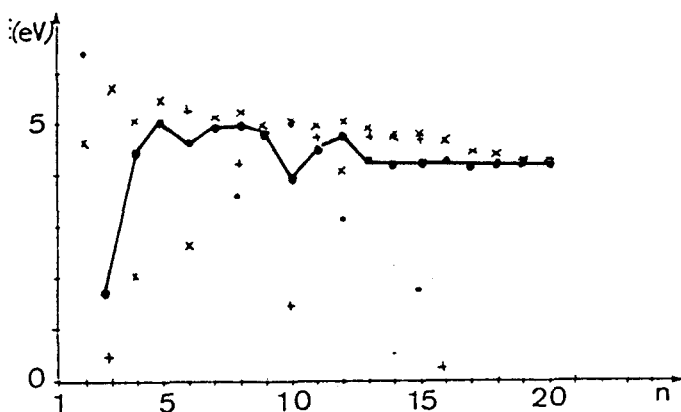


Figure 26 : Coefficients de récursion calculés en quadruple précision (.) et en double précision (x) mêmes conditions que fig. 25

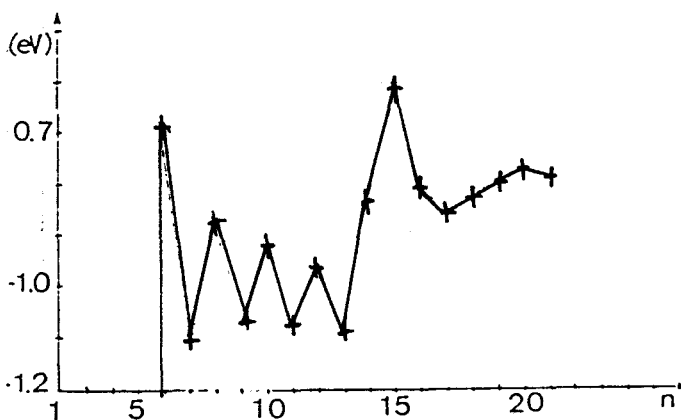
En choisissant pour N le nombre de coefficients obtenus en quadruple précision nous avons calculé les niveaux d'énergie à partir des deux jeux de paramètres. Les résultats montrent une bonne concordance, il semble que les informations contenues dans les coefficients communs soient suffisantes,

les derniers coefficients ayant une faible influence.

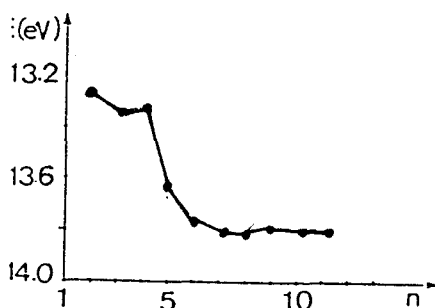
Ce problème est particulièrement important pour les agrégats de grandes tailles (> 200 atomes) où le temps de calcul ne permet pas de calculer un grand nombre de coefficients. En limitant leur nombre nous obtenons une forme tronquée de la matrice de l'Hamiltonien dans le sous espace considéré. Nous étudions l'effet de la troncation sur les bords de bandes d'un agrégat de Z_nS de 41 atomes sans orbitale pendante (fig 27).



bas de la bande de conduction



haut de la bande de valence



bas de la bande de valence

Figure 27 : Evolution des bords de bandes en fonction du nombre n de coefficients de récursion : niveaux $s(\cdot)$, $p(+)$ et $s^*(x)$. mêmes conditions que fig.25

Nous pouvons remarquer :

- que le bas de la bande de valence est obtenu à partir d'un faible nombre de coefficients : ≈ 6
- que les niveaux en haut de la bande de valence et en bas de la bande de conduction nécessitent un grand nombre de coefficients : respectivement 20 et 13. Avec quelques coefficients (≈ 5) nous avons une précision de 0.5 eV.
- que des niveaux apparaissent dans le gap si le nombre de coefficients est insuffisant.

Ces remarques ont été observées sur d'autres exemples et une analyse plus rigoureuse s'avérait intéressante. Elles montrent qu'en limitant le nombre de coefficients nous obtenons une valeur approchée des bords de bandes et que des niveaux parasites peuvent apparaître dans le gap.

Nous avons montré l'effet d'un nombre limité de coefficients. A l'opposé, si aucun b_i ne s'annule, il est possible de calculer un nombre de coefficients supérieur au nombre exact. Dans ce cas les niveaux d'énergie supplémentaires ont un poids négligeable.

En conséquence nous calculons tous les coefficients des agrégats possédant moins de 6 couches. Lorsque les b_i ne s'annulent pas nous surestimons le nombre de coefficients afin d'avoir tous les niveaux. Pour les agrégats de plus grandes tailles nous limitons arbitrairement leur nombre à 50.

IV.4.8. Choix des orbitales de départ pour la méthode de récursion

L'analyse des propriétés électroniques d'un agrégat en fonction de sa taille suppose la connaissance de tous les niveaux d'énergie ou de la densité d'états totale $n(E)$. Nous avons vu que la méthode de récursion fournit des informations locales telle que la densité d'états sur un site. Comment obtenir les propriétés électroniques de l'agrégat à partir de ces informations ?

Si on veut déterminer $n(E)$ il faut sommer les densités locales sur chaque site. En raison de la symétrie des polyèdres nous pouvons réduire le nombre de sites mais le calcul reste lourd surtout pour les cristaux de grande taille.

En fait nous nous intéressons aux variations des bords de bandes en fonction du nombre d'atomes. Le calcul de $n(E)$ n'est pas nécessaire car nous pouvons obtenir tous les niveaux d'énergie de l'agrégat à partir de quelques densités d'états locales. En effet la méthode de récursion génère les sous-espaces des fonctions propres ayant une projection sur une orbitale atomique $\phi_\alpha(\vec{r}-R\vec{\ell})$. Les valeurs propres de l'Hamiltonien dans ce sous-espace sont les niveaux d'énergie associés. La détermination de quelques sous-espaces permet d'obtenir tous les niveaux (tableau 9).

Tableau 9

| | Orbitale atomique | Représentations [29] |
|---------------------------|-------------------|---|
| Atome central : 1 | s, s* | A ₁ |
| | p | T ₂ |
| 1 ^e voisin : 2 | s, s* | A ₁ + T ₂ |
| | p | A ₁ + E + T ₁ + 2T ₂ |

Comme nous nous intéressons aux "propriétés de volume" les sites les plus appropriés se trouvent au centre de l'agrégat. C'est pourquoi nous calculons la densité d'états sur le site central $n(E)$ et sur l'un des quatre sites premiers voisins $n_2(E)$. La comparaison des niveaux obtenus par cette méthode aux niveaux obtenus par diagonalisation directe de la matrice de l'Hamiltonien

tonien pour des agrégats de 2,3 et 4 couches montre une coïncidence parfaite. Pour les agrégats de plus grandes tailles nous supposerons que les niveaux en bords de bande sont fournis par $n_1(E)$ et $n_2(E)$. L'évolution régulière de ces niveaux en fonction du nombre de couches apporte une justification à posteriori. En conclusion nous initialisons la méthode de récursion avec les orbitales s, p, s^* sur les sites 1 et 2.

IV.4.9. Evolution de la densité d'états locale au centre d'un agrégat

Les densités d'états $n_1(E)$ et $n_2(E)$ ont été déterminées pour le Si, le Z_nS et le C_nS . Dans ce paragraphe nous analysons quelques unes de leur propriétés. Comme pour la chaîne linéaire nous substituons les fonctions delta par des gaussiennes dont la largeur à mi-hauteur est de 0.2 eV.

Nous avons tracé $n_1(E)$ pour trois cristaux de Si de tailles différentes (fig 28-30). D'une série de niveaux moléculaires, $n_1(E)$ évolue de façon régulière vers la densité $n(E)$ du cristal infini. Même pour la molécule de 17 atomes, les niveaux d'énergie préfigurent la densité d'états $n(E)$. Pour les agrégats de grandes tailles tous les niveaux ne sont pas représentés car le nombre de coefficients a été limité à 50/orbitale. Néanmoins la forme de $n_1(E)$ est analogue à celle de $n(E)$. Dans les trois cas, les niveaux associés aux orbitales pendantes se trouvent dans le gap : la détermination des bords de bandes s'avère délicate.

Le Z_nS est constitué d'anions S et de cations Z_n . En raison de leurs énergies intra atomiques (tableau 7), ces atomes agissent différemment sur la densité d'états : la bande de valence a un caractère anionique et la bande de conduction un caractère cationique. Nous avons représenté $n_1(E)$ pour un cristal de 147 atomes dont le site central est occupé par un anion (fig 31). Par comparaison avec la densité d'états totale (fig 22) nous vérifions que la bande de conduction est sous-évaluée par rapport à la bande de valence. Nous constatons l'existence de niveaux d'amplitude faible dans le gap, aussi nous considérons un cristal de 147 atomes dont les orbitales pendantes ont été retirées (fig 32). La densité d'états est similaire à celle d'un cristal de

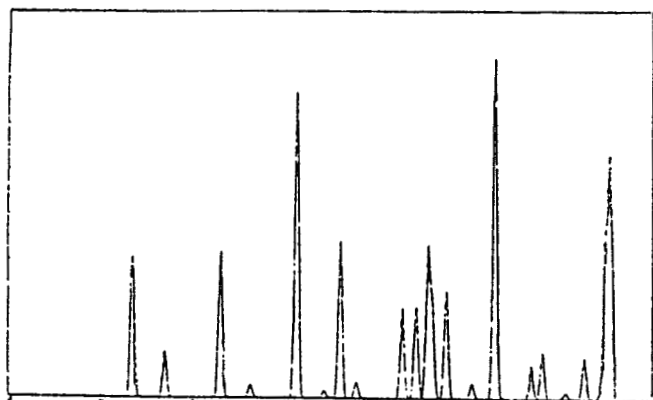


Figure 28 : Densité d'états sur l'atome central d'un agrégat de Si de 17 atomes

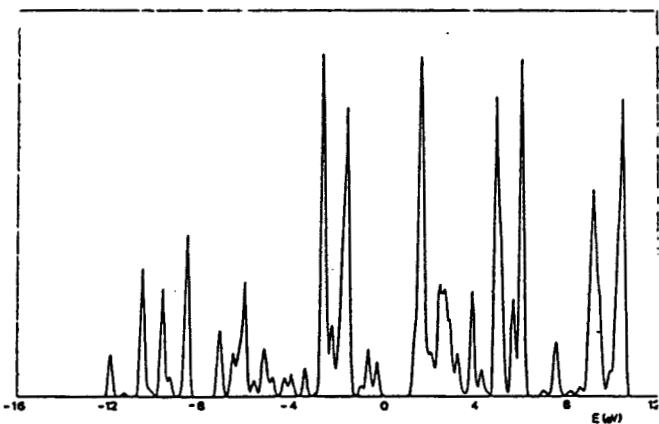


Figure 29 : Idem à 28 pour 147 atomes

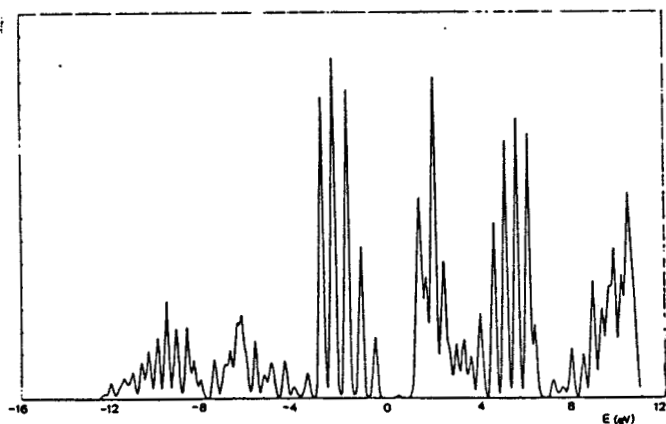


Figure 30 : Idem à 28 pour 1647 atomes

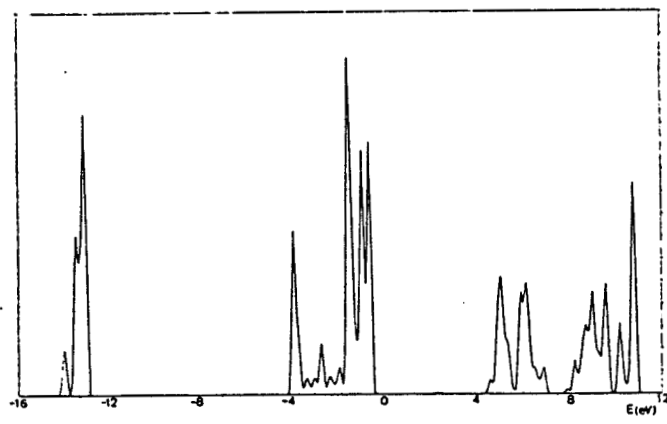


Figure 31 : Densité d'états sur l'atome central (anion) d'un agrégat de ZnS de 147 atomes

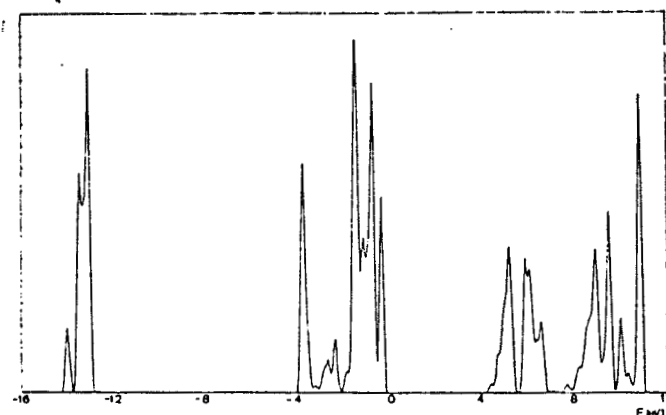


Figure 32 : Idem à 31 sans orbitale pendante

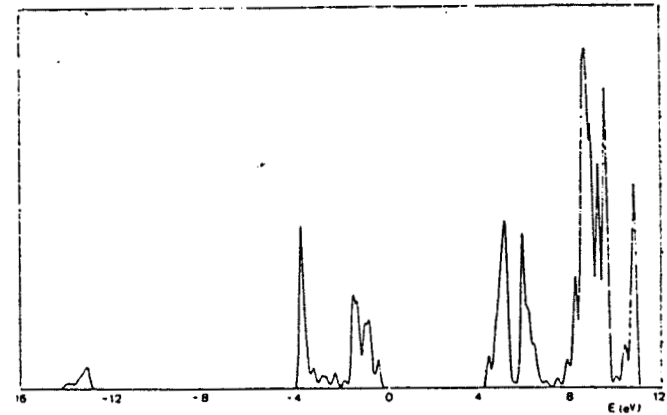


Figure 33 : Idem à 32 sur un atome 1er voisin de l'atome central (cation)

147 atomes et le gap ne contient plus de niveaux. Pour ce même cristal nous avons tracé $n_2(E)$ (fig 33). La contribution du cation sur la bande de conduction est évidente. Son influence sur le haut de la bande de valence n'est pas négligeable car les niveaux $E_{sc}(1,11 \text{ eV})$ et $E_{pa}(1,1.8 \text{ eV})$ sont voisins.

IV.4.10. Variation des bords de bandes

Connaissant les densités d'états $n_1(E)$ et $n_2(E)$ des cristaux de ZnS et de CdS sans orbitale pendante nous en déduisons la valeur des bords de bande (fig 34-35). Les niveaux d'énergie convergent par paliers vers les limites du cristal infini.

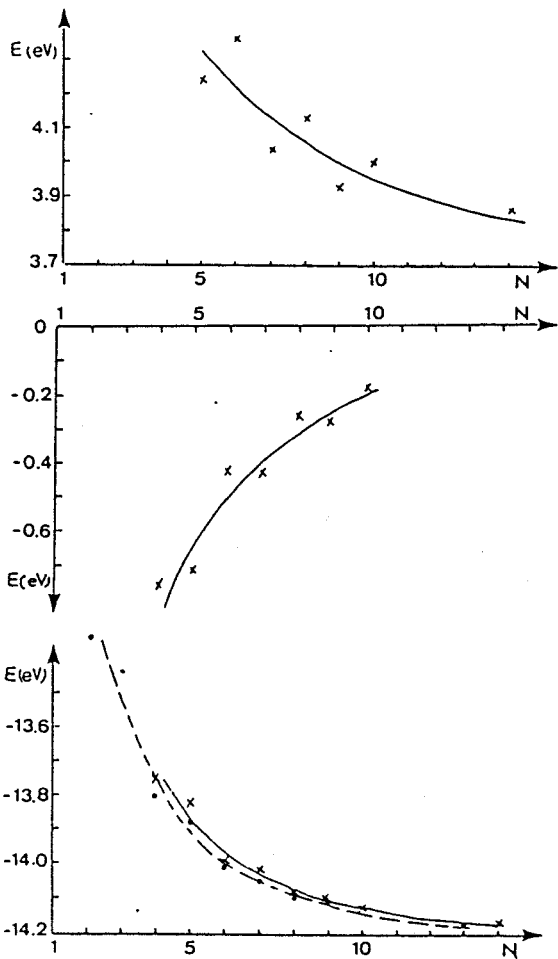


Figure 34 : Variations des bords de bandes d'un cristal de ZnS de N atomes

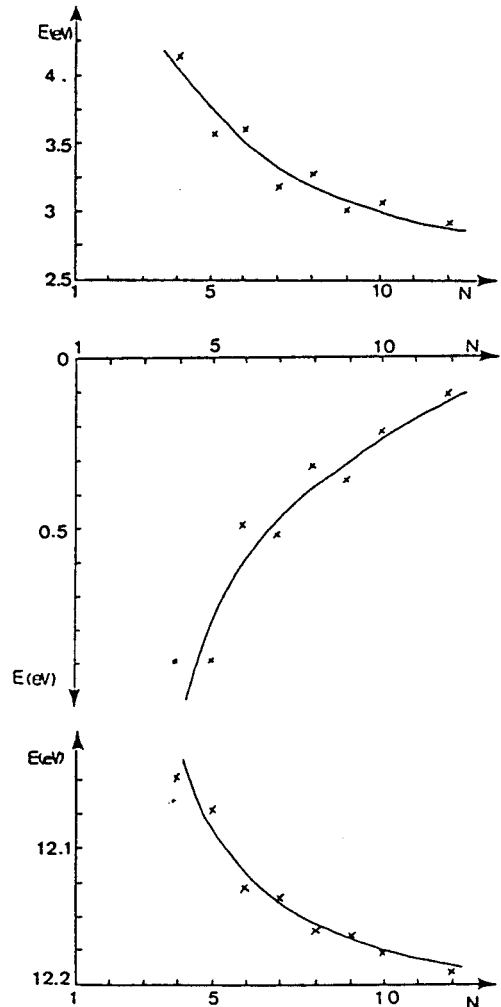


Figure 35 : Variations des bords de bandes d'un cristal de CdS de N atomes

Pour comprendre ce phénomène nous avons tracé les variations des bords de bandes du Si (Fig 36).

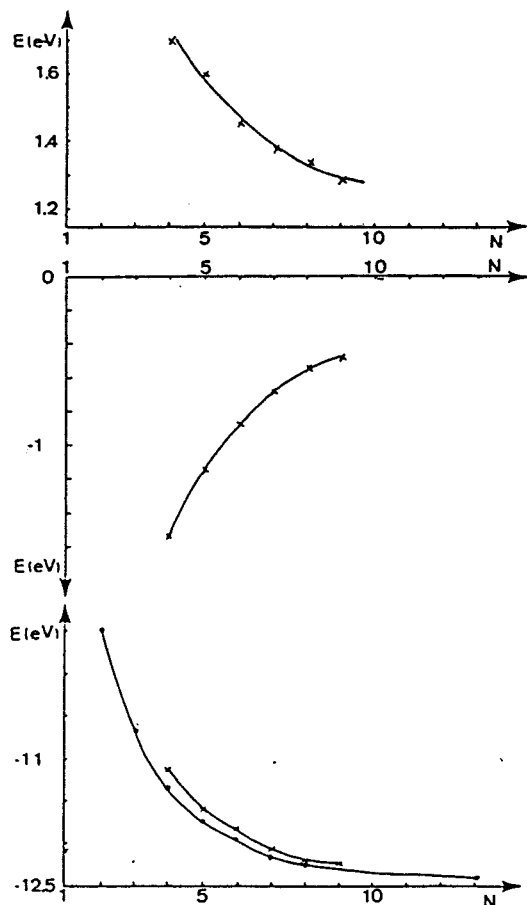


Figure 36 :
Variations des bords de bande d'un cristal de Si de N atomes

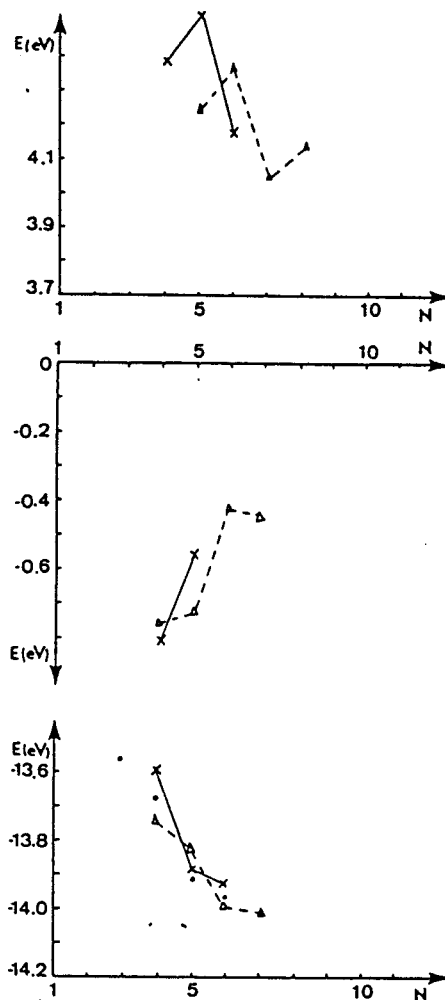


Figure 37 :
Variations des bords de bandes d'un cristal de ZnS de N atomes dont le site central est occupé par le zinc (cation)

L'évolution vers les valeurs limites est plus régulière. L'apparition des "paliers" semble être liée au caractère ionique du cristal. Pour confirmer cette hypothèse nous avons calculé les bords de bandes d'un cristal dont le site central est occupé par un cation (fig 37). Les paliers sont décalés d'une couche. En recouvrant l'agrégat par une couche d'anions les extrémités de la bande de valence sont peu modifiées alors que le bas de la bande de conduction décroît fortement. En ajoutant une couche de cations le phénomène inverse apparaît.

Nous pouvons interpréter ces résultats simplement. Les interactions étant limitées aux premiers voisins, en recouvrant l'agrégat par des anions nous créons un couplage avec les cations : les niveaux extrêmes de la bande de conduction (de caractère cationique) sont repoussés et ceux de la bande de valence (de caractère anionique) sont peu modifiés.

L'évolution des niveaux par paliers est due au caractère ionique des cristaux et à la limitation des interactions aux premiers voisins. Le couplage entre atomes de même nature (interactions aux seconds voisins) devrait atténuer ce phénomène, aussi nous avons considéré une variation plus régulière en insérant une courbe entre les points.

Nous avons tracé le bas de la bande de valence des cristaux de Si et de Z_nS avec orbitales pendantes : la coïncidence est presque parfaite. Par contre les niveaux délimitant le gap n'ont pu être déterminés sans ambiguïté nous ne les avons pas représentés.

Nous en déduisons les variations de la largeur de la bande de valence et du gap pour des agrégats de C_dS et de Z_nS sans orbitale pendante (fig 38-39).

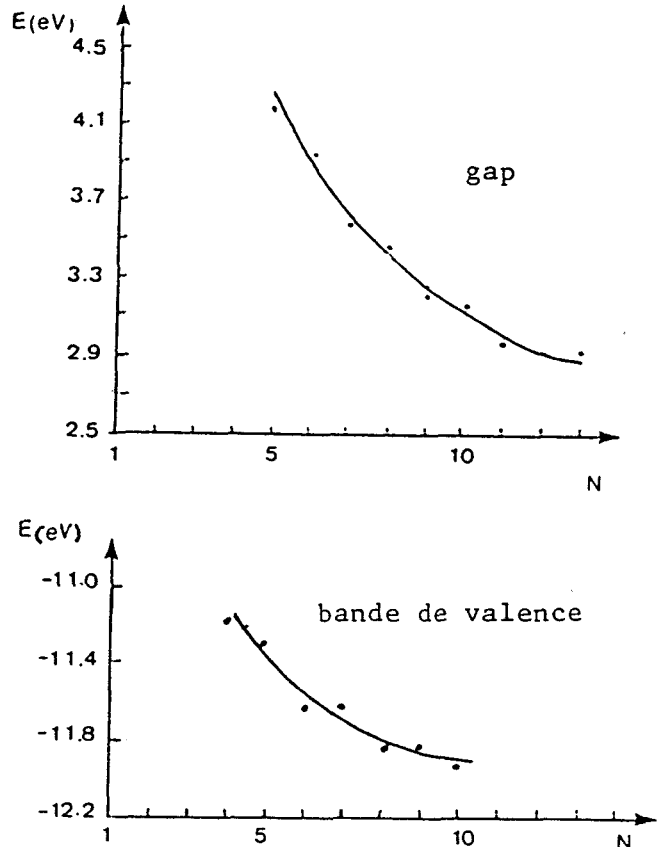
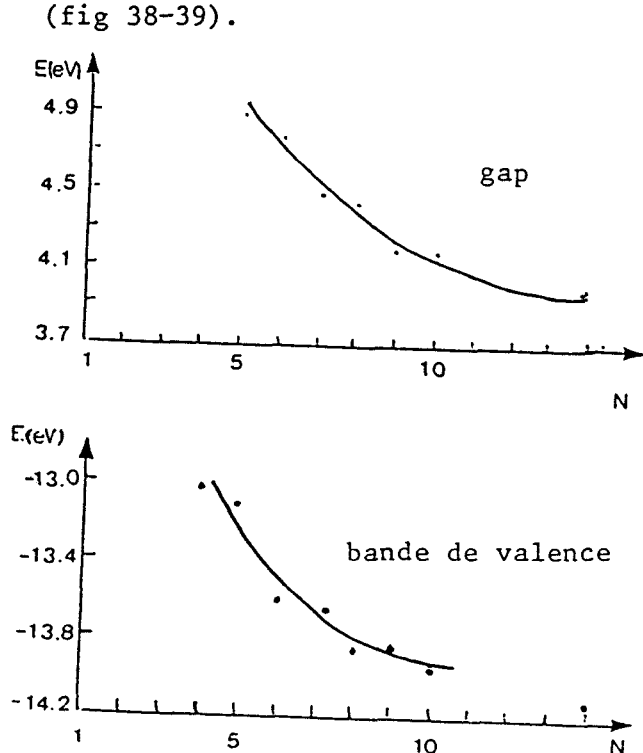


Figure 38 : Variation du gap et de la largeur de la bande de valence par un cristal de ZnS de N atomes

Figure 39 : Variation du gap et de la largeur de la bande de valence par un cristal de CdS de N atomes

Malgré l'imprécision due au nombre limité de coefficients, l'évolution vers les valeurs du cristal infini est régulière. Celle-ci est plus rapide pour le ZnS que pour le CdS .

Avant de comparer ces courbes aux résultats expérimentaux nous étudions la variation des bords de bandes dans l'approximation de la masse effective.

IV.4.11. Approximation de la masse effective

L'approximation de la masse effective peut être utilisée si la modification des niveaux d'énergie due à l'"effet de taille" est faible. Dans ce cas les masses effectives sont assimilables à celles du cristal infini. Nous en définissons trois associées aux trois extrémités des bandes que nous voulons déterminer :

$m_1^{**} > 0$: masse des trous dans le bas de la bande de valence

$m_2^{**} < 0$: masse des trous lourds dans le haut de la bande de valence

$m_3^{**} > 0$: masse des électrons dans le bas de la bande de conduction.

En réalité la description du haut de la bande de valence nécessite trois masses effectives [31]. Au voisinage de ce point l'Hamiltonien est une matrice 3 x 3. Nous avons choisi la masse effective des trous lourds suivant [1,0,0]. La comparaison avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes est satisfaisante (tableau 10)

| | ZnS | | | CdS | | |
|------------|-------|---------------------|--------|-------|-----------------------|-------|
| | W[33] | ZB[33,34] | ZB[35] | W[33] | [36] | |
| m_1^{**} | 2.06 | | | 5.08 | | |
| m_2^{**} | 1.08 | $2-1//C$ $0.5 C$ | 10 | 0.78 | $-2.5//C$ $0.56 C$ | - 0.8 |
| m_3^{**} | 0.43 | 0.28 | 0.39 | 0.35 | 10.40 | 0.18 |
| | | | | 0.18 | 0.18 | 0.19 |

Tableau 10 : Valeurs des masses effectives

IV.4.12. Puits de potentiel cubique et sphérique

Soit $\psi_p(\vec{r})$ les fonctions d'onde électronique et E_p les niveaux d'énergie associés. Les équations de Schrödinger d'un puits cubique et d'un puits sphérique s'écrivent respectivement :

$$\Delta\psi_p(x,y,z) + \frac{2mE_p}{\hbar^2} \psi_p(x,y,z) = 0 \quad (25)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \psi_p(\vec{r})) + \frac{2mE_p}{\hbar^2} \psi_p(\vec{r}) = 0$$

Si les puits sont infinis, les fonctions d'onde s'annulent sur les surfaces. Pour un cube de largeur L et une sphère de rayon R, les solutions de (25) sont respectivement :

$$\psi_p(x,y,z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin \frac{\ell\pi x}{L} \sin \frac{m\pi y}{L} \sin \frac{n\pi z}{L} \quad E_p = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2} (\ell^2 + m^2 + n^2) \quad (26)$$

$$\psi_p(\vec{r}) = \left(\frac{1}{R}\right)^{1/2} \frac{\sin kr}{r} \quad E_p = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2} p^2$$

Dans chacun des cas le niveau fondamental est :

$$E_1 = \frac{3\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \quad E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2} \quad (27)$$

Les niveaux fondamentaux d'un puits cubique de largeur L et d'un puits sphérique de rayon R sont identiques si $R = L/\sqrt{3}$. On adopte le puits sphérique, les résultats pourront être transposés au puits cubique par cette simple relation.

IV.4.13. Variations des largeurs du gap et de la bande de valence

Nous définissons les bords de bandes du cristal infini : $E_1(\infty)$: bas de la bande de valence, $E_2(\infty) = 0$: haut de la bande de valence, $E_3(\infty)$: bas de la bande de conduction. En prenant ces niveaux comme origines et les masses effectives définies à la page 165 nous obtenons les niveaux extrêmes en fonction du rayon du puits :

$$\text{bas de la bande de valence} \quad : \quad E_1(R) = E_1(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_1^* R^2}$$

$$\text{haut de la bande de valence} \quad : \quad E_2(R) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_2^* R^2}$$

$$\text{bas de la bande de conduction} \quad : \quad E_3(R) = E_3(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_3^* R^2}$$

Nous en déduisons les écarts du gap $E_g(R)$ et de la bande de valence $E_V(R)$ par rapport à leurs valeurs pour le cristal infini :

$$E_g(R) - E_g(\infty) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_3^*} - \frac{1}{m_2^*} \right) \tag{28}$$

$$E_V(R) - E_V(\infty) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_2^*} - \frac{1}{m_1^*} \right)$$

Nous avons tracé les variations du gap en fonction du diamètre d.

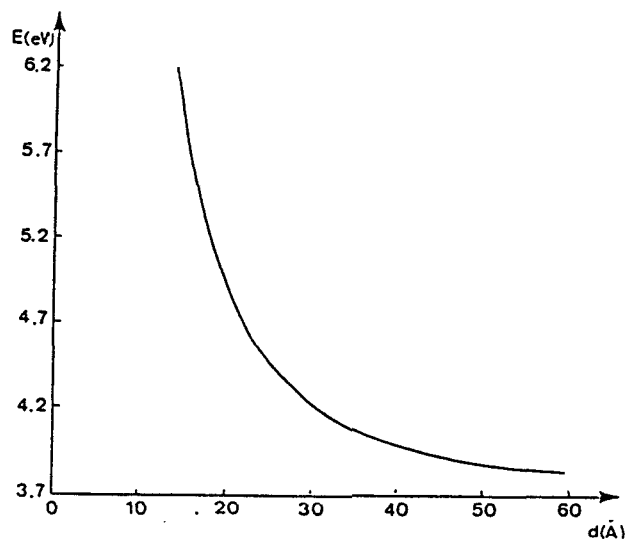


Figure 40 : Variation du gap en fonction du diamètre d d'un agrégat de CdS

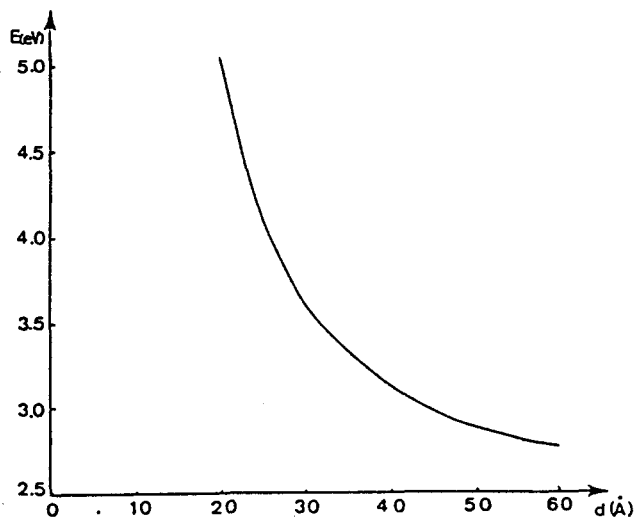


Figure 41 : Variation du gap en fonction du diamètre d et d'un agrégat de CdS

IV.4.14. Discussion

Nous avons vu au chapitre I que les courbes expérimentales d'absorption optique présentaient un pic d'énergie E_p à proximité du seuil d'énergie E_s . Nous avons aussi reporté les valeurs de ces niveaux en fonction du diamètre moyen des agrégats (page 67). Nous comparons E_s et E_p aux valeurs théoriques du gap.

En utilisant l'approximation de la masse effective nous avons considéré un agrégat de forme sphérique ; la comparaison avec les résultats expérimentaux est immédiate. Les agrégats modélisés en récursion sont des polyèdres ; nous définissons un diamètre moyen d en les assimilant à des sphères de même volume. Le volume de N atomes appartenant à une structure zinc-blende étant $N a^3/8$ on en déduit :

$$d = \left(\frac{3N}{4M} \right)^{1/3} a$$

Dans les cas du C_dS et du Z_nS nous avons respectivement $a = 5.82 \text{ \AA}$ [37] et $a = 5.41 \text{ \AA}$ [37]. Nous indiquons les valeurs de d en fonction de N pour les agrégats étudiés (tableau 11)

Tableau 11 : Diamètre moyen des cristaux polyédriques (en angströms)

| | 17 | 41 | 83 | 147 | 239 | 363 | 525 | 729 | 981 | 1285 | 1647 | 2071 |
|--------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| C_dS | 9.3 | 12.4 | 15.7 | 19.0 | 22.4 | 25.7 | 29.1 | 32.5 | 35.9 | 39.25 | 42.6 | 46.0 |
| Z_nS | 8.6 | 11.6 | 14.6 | 17.7 | 20.8 | 23.9 | 27.1 | 30.2 | 33.3 | 36.5 | 39.6 | 42.8 |

Avant de comparer les différents résultats il semble nécessaire de rappeler quelques points :

- . Les agrégats utilisés en récursion n'ont pas d'orbitale pendante. Si on se réfère aux résultats de la chaîne linéaire, les variations du gap sont légèrement sous évaluées par rapport à celles du cristal avec orbitales pendantes. En réalité, il est fort probable que les atomes en surface des agrégats interagissent avec les ions en solution mais il apparaît expérimentalement [38] que E_p ne dépend quasiment pas du type d'ions.
- . Le calcul simplifié en masse effective ne tient pas compte de l'anisotropie du semi-conducteur et les valeurs du gap des agrégats de petites tailles sont surévaluées.
- . Les valeurs expérimentales de E_s et E_p sont déterminées avec une précision d'environ 0.1 eV.

Nous avons tracé les variations théoriques du gap et les valeurs de E_s et E_p (fig 42).

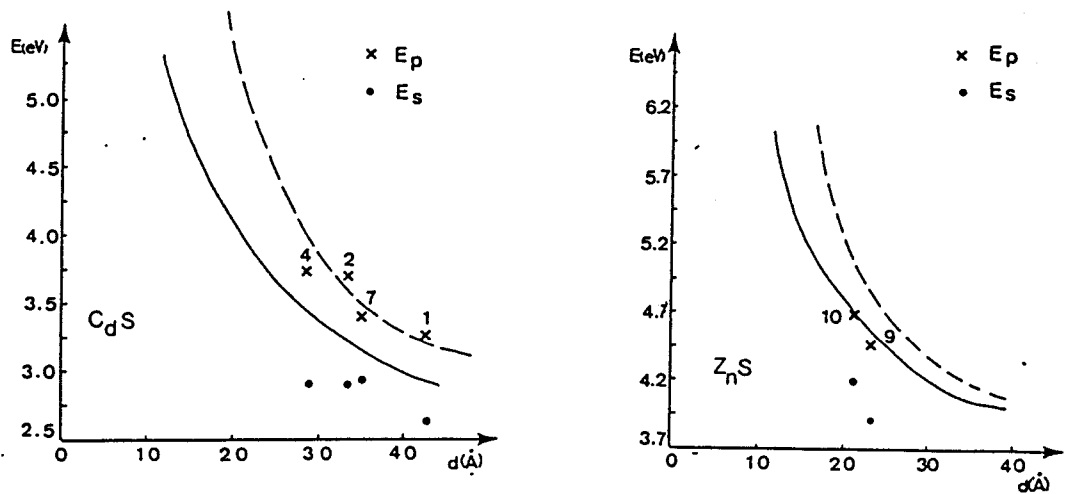


Figure 42 : Comparaison des valeurs du gap : liaisons fortes (—), masses effectives (---), expérimentaux : E_p x, E_s •.

La cohérence des résultats théoriques justifie les deux approches : masse effective et liaisons fortes. L'écart est inférieur à 0.2 eV lorsque le diamètre de l'agrégat est supérieur à 20 Å pour le ZnS et à 40 Å pour le CdS . En deçà de ces valeurs l'écart augmente rapidement : plus de 1 eV pour un agrégat de CdS de 20 Å de diamètre. L'approximation de la masse effective n'est plus valide et la méthode des liaisons fortes fournit des résultats plus précis.

Nous constatons que les niveaux E_p coïncident avec les valeurs théoriques du gap obtenues dans l'approximation des liaisons fortes pour le ZnS et par la théorie de la masse effective pour le CdS . En raison des remarques précédentes il est difficile d'interpréter précisément ces résultats. Nous pouvons toutefois affirmer que les valeurs expérimentales et théoriques coïncident à mieux de 10 %. La position de l'extremum du pic indique la valeur du gap des agrégats d'une taille donnée prédominant dans la solution. La largeur du pic est liée à la répartition de la taille des agrégats. Selon

Brus [39] le pic d'absorption serait dû à la création de paires électron-trou (excitons) qui ne se recombineraient pas car leur diamètre serait proche de celui des agrégats. Or l'existence d'excitons se traduit par la présence de niveaux d'énergie situés à quelques centièmes de milliélectron-volts en dessous de la bande de conduction [40]. La position du pic indique la largeur du gap telle que nous le vérifions par nos résultats.

Les niveaux E_g sont toujours inférieurs aux valeurs du gap des agrégats dont la taille prédomine. Ils indiquent le gap des agrégats de plus grande taille en solution.

IV.4.15. Conclusion

Nous avons déterminé l'évolution des bords de bande des cristaux de structure zinc-blende (CdS et Z_nS) en fonction de leur taille. Dans ce but nous avons utilisé la méthode de récursion en appliquant l'approximation des liaisons fortes dans le cadre du modèle "sp³s" - premiers voisins". Nous avons aussi développé un modèle simple en masse effective.

Les variations du gap obtenues par ces deux calculs sont identiques pour des agrégats de grandes tailles ($\approx 80 \text{ \AA}$ pour le Z_nS) mais l'écart augmente lorsque le diamètre moyen diminue. Cependant les valeurs théoriques du gap coïncident avec la position des pics observés sur les courbes d'absorption optique près du seuil.

CHAPITRE V

Interprétation des courbes d'absorption optique

Dans ce chapitre nous expliquons très simplement certaines caractéristiques des courbes d'absorption optique obtenues expérimentalement (cf chapitre I).

Nous calculons le coefficient d'absorption optique dans le cas des transitions entre les niveaux d'énergie négative et ceux d'énergie positive situés au voisinage du gap. Nous imposons une probabilité de transitions constante et nous utilisons les niveaux d'énergie obtenus par la méthode de récursion au chapitre IV. Nous obtenons une variation rapide de l'absorption au voisinage du seuil et un décalage de celui-ci en fonction de la taille des cristaux.

Le calcul précédent ne permet pas d'expliquer l'existence du pic à proximité du seuil d'absorption. Nous supposerons, comme l'a suggéré L. Brus [1], que ce pic traduit la présence d'excitons dans les cristaux. Dans ce cas nous montrons que sa forme peut être reliée à la répartition des cristaux en fonction de leur taille.

V.1. COEFFICIENT D'ABSORPTION OPTIQUE

Considérons une onde plane monochromatique de faible amplitude définie par son potentiel vecteur :

$$A(\vec{r}, t) = A_0^{\vec{}} e^{j(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})} \quad (1)$$

où ω et q sont respectivement la pulsation et le vecteur d'onde.

Puisque $A_0^{\vec{}}$ est faible on peut appliquer la théorie des perturbations dépendantes du temps. La probabilité de transition d'un état $|v\rangle$ vers un état $|c\rangle$ est [2] :

$$P_{vc} = \frac{\pi e^2 \hbar |A_0^{\vec{}}|^2}{2m^2} \left| \langle v | \vec{a} \cdot \vec{\nabla} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} | c \rangle \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (2)$$

où $\vec{a} = A_0^{\vec{}} / |A_0^{\vec{}}|$

Dans notre cas la longueur d'onde du faisceau lumineux est très grande devant la distance interatomique : $\lambda \gg r$. Nous pouvons donc considérer :

$$e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} \approx 1 \quad (3)$$

Le coefficient d'absorption optique est le rapport entre l'énergie \mathcal{E} absorbée par un volume unitaire dans l'unité de temps et le flux d'énergie incident ϕ :

$$\alpha(\omega) = \frac{\mathcal{E}}{\phi} \quad (4)$$

Soit c la vitesse de la lumière et n l'indice de réfraction du cristal, le flux d'énergie incident est :

$$\phi = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n \omega^2 |\vec{A}_0|^2 \quad (5)$$

On suppose que tous les états initiaux sont occupés et que tous les états finaux sont vides. L'énergie d'un photon étant $\hbar\omega$ on en déduit l'énergie absorbée :

$$\mathcal{E} = \hbar\omega \sum_{v,c} P_{v,c} \quad (6)$$

Le coefficient d'absorption est :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha(0)}{\hbar\omega} \sum_{v,c} |\langle v | \vec{a} \cdot \vec{\nabla} | c \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (7)$$

$$\text{avec } \alpha(0) = \frac{\pi e^2 \hbar^3}{m^2 c n \epsilon_0}$$

L'expression (7) montre que $\alpha(\omega)$ est fonction de tous les niveaux d'énergie et de toutes les fonctions d'onde. Pour éviter de calculer les fonctions d'onde nous simplifions l'expression (7) en imposant une même probabilité à toutes les transitions de $|v\rangle$ vers $|c\rangle$. Cette approximation ne se justifie pas, en particulier il est bien connu qu'elle fournit une variation trop lente de $\alpha(\omega)$ au voisinage du seuil d'absorption pour les cristaux infinis [3]. Certaines caractéristiques de $\alpha(\omega)$ pourront toutefois être obtenues. Rappelons que pour les agrégats possédant plus de 200 atomes ($d > 20\text{\AA}$) les niveaux d'énergie ne sont pas tous connus et que la connaissance des fonctions d'onde ne permettrait pas de déterminer rigoureusement l'expression (7).

V.2. ALLURE GENERALE DES COURBES D'ABSORPTION OPTIQUE

On suppose que la probabilité de transitions de $|v\rangle$ vers $|c\rangle$ est constante. L'expression (7) s'écrit :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha'(0)}{\hbar\omega} \sum_{v,c} d_v \cdot d_c \cdot \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (8)$$

avec : $\alpha'(0) = \alpha(0) | \langle v | \vec{a} \cdot \vec{\nabla} | c \rangle |^2$

d_v, d_c : dégénérescences des niveaux E_v et E_c ;

Pour les agrégats possédant plus de 200 atomes nous considérons les niveaux d'énergie calculés à partir des 50 premiers coefficients de récursion sur le site central. En raison de la symétrie des agrégats ces niveaux appartiennent aux représentations A_1 ($d_v = d_c = 1$) et T_2 ($d_v = d_c = 3$). En conséquence nous négligeons certains niveaux appartenant à ces représentations et tous les niveaux appartenant aux représentations A_2, T_1 et E. Nous nous limitons aux transitions entre les niveaux près du gap. Nous avons représenté $\alpha(\omega) / \alpha'(0)$ pour des agrégats de ZnS et de CdS sans orbitale pendante (fig 1 et 2). Comme précédemment nous avons substitué les fonctions delta par des gaussiennes de largeur à mi-hauteur 0.2 eV.

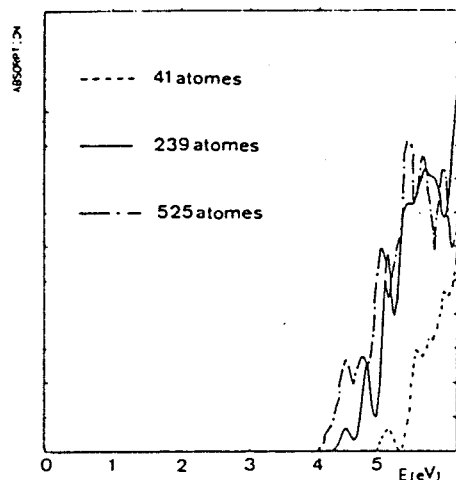


Figure 1 : Courbes d'absorption optique d'agrégats de ZnS

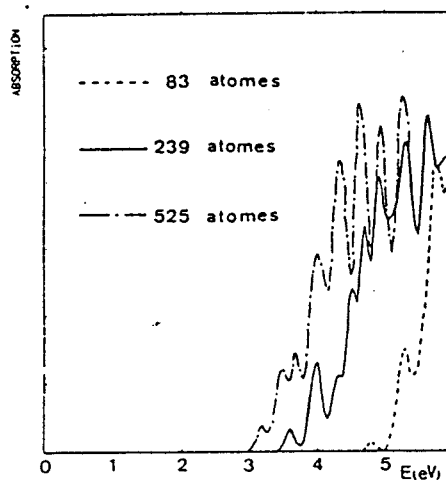


Figure 2 : Courbes d'absorption optique d'agrégats de CdS

Nous observons un décalage du seuil d'absorption en fonction de la taille du cristal et dans les deux cas une évolution abrupte de la courbe d'absorption au voisinage de ce seuil. Pour l'agrégat de 525 atomes et plus généralement pour les agrégats de plus de 200 atomes la courbe d'absorption est constituée de pics en raison du nombre insuffisant de coefficients. Il est difficile d'apprécier la validité des résultats obtenus. Nous avons comparé ce calcul simplifié à la courbe d'absorption optique expérimentale de la solution n°2 (chapitre I). Dans ce cas la répartition des cristaux en fonction de leur taille est connue, l'absorption optique s'écrit :

$$\alpha(\omega) = \sum_i a_i \alpha_i(\omega) \quad (9)$$

où a_i est la quantité de cristaux de diamètre moyen d_i .

$\alpha_i(\omega)$ est donnée par (8) pour des cristaux de diamètre d_i .

Nous remarquons (fig 3) que les courbes ont une allure générale identique sauf au voisinage du seuil d'absorption où notre calcul ne met pas en évidence le pic observable expérimentalement. En raison des approximations réalisées nous n'exploiterons pas ce calcul en détail.

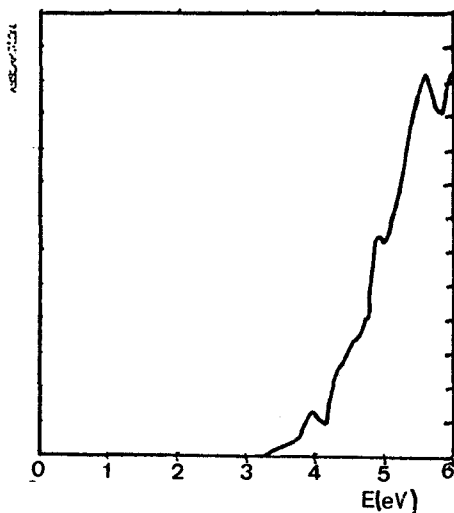


Figure 3 : Courbe d'absorption du cristal n°2 obtenue par l'expression (9)

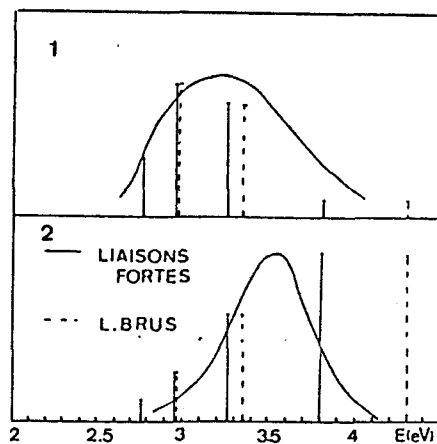


Figure 4 : Pic d'absorption (après retrait du fond continu) des cristaux 1 et 2 (page 65). Les pics sont les valeurs calculées en liaisons fortes (—) et en masse effective (---) pour la répartition des tailles de la page 66.

Nous avons aussi effectué un calcul de $\alpha(\omega)$ en nous limitant aux transitions entre les niveaux négatifs appartenant à la représentation $T_2 : E_{V_p}$ et les niveaux positifs appartenant à la représentation $A_1 : E_{C_s}$:

$$\alpha(\omega) \sim \frac{1}{\hbar\omega} \sum_{v_p, v_c} \delta(E_{C_s} - E_{V_p} - \hbar\omega) \quad (10)$$

Nous avons ainsi distingué les transitions permises des transitions interdites en tenant compte du caractère p_{anion} du haut de la bande de valence et s_{cation} du bas de la bande de conduction. Aucune amélioration notable par rapport au calcul précédent n'a pu être mise en évidence.

V.3. INTERPRETATION DE LA FORME DU PIC D'ABSORPTION

Pour expliquer la forme du pic au voisinage du seuil de la courbe d'absorption nous supposons l'existence d'excitons dans les agrégats [1]. Un exciton est constitué d'un électron et d'un trou liés par leur interaction électrostatique mutuelle. Dans un cristal infini son énergie de liaison est de quelque centièmes d'électron-volt. Il s'ensuit que les niveaux excitoniques sont situés très près et en dessous de la bande de conduction. Le spectre d'absorption optique présente des pics très prononcés au voisinage du seuil d'absorption [2].

B. Brus [1] a déterminé l'énergie de l'exciton 1S dans les cristaux de petites tailles en utilisant l'approximation de la masse effective :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^{**}} - \frac{1}{m_t^{**}} \right) - \frac{1,8 e^2}{\epsilon_2 R} + \frac{e^2}{R} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r}{R} \right)^{2n} \right] \quad (11)$$

Le premier terme est la valeur du gap pour le cristal infini, le second terme indique la variation de ce gap en fonction de la taille du cristal, le troisième terme est l'énergie électrostatique attractive entre l'électron et le trou et le quatrième terme est l'énergie de polarisation du cristal. En utilisant cette expression et la répartition du nombre de cristaux en fonction de leur taille il tenta d'expliquer la forme du pic (fig 4).

En supposant que l'énergie de liaison des excitons reste faible pour les cristaux de faibles dimensions nous pouvons assimiler son énergie E à celle du gap calculée au chapitre précédent. A un cristal de taille fixée est associée un exciton d'énergie E . L'amplitude du pic d'absorption qui lui est associé est proportionnel au nombre de cristaux ayant cette taille. Nous avons comparé les pics d'absorption obtenus par cette méthode aux résultats expérimentaux et au calcul de L. Brus (fig 4).

Le calcul de L. Brus ne permet pas d'interpréter correctement les résultats expérimentaux car l'approximation de la masse effective ne peut-être appliquée aux cristaux de petites dimensions ($d \approx 30 \text{ \AA}$). Le niveau d'énergie E des excitons présents dans ces cristaux est fortement surévalué. Nos résultats obtenus dans l'approximation des liaisons fortes coïncident assez bien avec les résultats expérimentaux. En réalité les pics devraient être décalés légèrement vers les basses énergies mais il n'y aurait sans doute pas de modifications notables. Ainsi la forme du pic d'absorption résulte de la répartition des cristaux en fonction de leurs tailles. Notons que la forme des cristaux pourrait influencer la forme de ce pic.

V.4. CONCLUSION

Nous avons interprété par de simples arguments certaines caractéristiques des courbes d'absorption optique : allure générale, forme du pic, décalage du seuil en fonction de la taille. Une analyse plus poussée de ces courbes nécessite des calculs plus rigoureux. Il serait par exemple intéres-

sant de calculer les fonctions propres de l'Hamiltonien des cristaux de faibles dimensions (< 200 atomes) pour en déduire le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Il faudrait évaluer l'influence des niveaux manquants sur $\alpha(\omega)$ pour les cristaux de plus grandes tailles. Un calcul plus sophistiqué de l'énergie de liaison de l'exciton serait nécessaire etc ...

CONCLUSION

Dans une première partie nous avons mis en évidence la difficulté de résoudre l'équation de Schrödinger pour des agrégats possédant environ mille atomes. En appliquant l'approximation des liaisons fortes les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde sont respectivement les valeurs et les vecteurs propres de la matrice de l'Hamiltonien. Cette matrice ne pouvant être stockée sur ordinateur nous avons montré l'intérêt d'utiliser la méthode de récursion.

Nous avons étudié la répartition des niveaux d'énergie pour une chaîne linéaire en utilisant l'approximation des liaisons fortes et la théorie de la masse effective. Ce cas nous a permis de déterminer analytiquement différentes grandeurs physiques : densités d'états locale et totale, largeurs des bandes et du gap etc ... En particulier nous avons analysé l'effet de la saturation des orbitales pendantes d'une chaîne covalente sur les niveaux situés en bords de bandes afin de comprendre les résultats relatifs aux cristaux tridimensionnels.

Nous avons appliqué la méthode de récursion aux agrégats de ZnS et de CdS pour déterminer les variations des niveaux situés en bords de bandes. Dans ce but nous avons utilisé la méthode des liaisons fortes en limitant les interactions aux premiers voisins et en considérant 5 orbitales par atomes : s , p_x , p_y , p_z , s'' . Nous avons détaillé le calcul des interactions intra-atomiques et inter-atomiques pour montrer l'intérêt de l'orbitale s'' . Pour obtenir un gap exempt de tout "niveau parasite" nous avons saturé les orbitales pendantes de l'agrégat par des orbitales hybridées. Nous obtenons ainsi un "cristal sans orbitale pendante". Puis nous avons effectué un calcul simple dans l'approximation de la masse

effective. La comparaison de ces deux calculs aux résultats expérimentaux montre un bon accord.

Enfin nous avons calculé le coefficient d'absorption optique en supposant que la probabilité de transition est constante. Nous obtenons une forte variation de la courbe d'absorption au voisinage du seuil et un décalage de celui-ci en fonction de la taille des agrégats. Ce calcul n'expliquant pas la présence du pic observable expérimentalement nous avons supposé qu'il était causé par la présence d'excitons. En considérant les valeurs du gap obtenus par la méthode de récursion et la répartition des cristaux en fonction de leur taille nous avons interprété la forme du pic.

En conclusion nous avons montré que les courbes d'absorption optiques relatives aux agrégats de CdS et de ZnS d'un diamètre moyen d'environ 30 Å mettaient en évidence des phénomènes quantiques dus à leur taille finie.

Une étude plus précise incluant une forme particulière de l'agrégat où la présence d'atomes étrangers en surface pourrait être envisagée simplement car la méthode de récursion est parfaitement adaptée à ce type de problème.

ANNEXE 1

→ Considérons l'orbitale atomique $\varphi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_\ell)$ de type α sur le site R_ℓ . On veut déterminer la matrice $H_{|1\rangle}$ représentation de H dans le plus petit sous espace contenant $|1\rangle = \varphi_\alpha$. Dans ce but on détermine la base $\{|1\rangle \dots \dots |N\rangle\}$ qui génère ce sous espace. Le vecteur $|2\rangle$ est obtenu à partir de la relation :

$$|2\rangle = H |1\rangle - a_1 |1\rangle \quad (1)$$

pour que $|1\rangle$ et $|2\rangle$ soient orthogonaux il faut que :

$$a_1 = \frac{\langle 1|H|1\rangle}{\langle 1|1\rangle} \quad (2)$$

Le vecteur $|3\rangle$ orthogonal à $|1\rangle$ et $|2\rangle$ vérifie la relation :

$$|3\rangle = H |2\rangle - a_2 |2\rangle - b_1 |1\rangle \quad \begin{aligned} \langle 1|3\rangle = 0 & : b_1 = \frac{\langle 2|2\rangle}{\langle 1|1\rangle} \\ \langle 2|3\rangle = 0 & : b_2 = \frac{\langle 2|H|2\rangle}{\langle 2|2\rangle} \end{aligned} \quad (3)$$

Par récurrence on montre que $|n+1\rangle$ est obtenu par la relation :

$$|n+1\rangle = H |n\rangle - a_n |n\rangle - b_{n-1} |n-1\rangle \quad (4.a)$$

avec

$$a_n = \frac{\langle n|H|n\rangle}{\langle n|n\rangle} \quad b_{n-1} = \frac{\langle n|n\rangle}{\langle n-1|n-1\rangle} \quad (4.b)$$

Si $|n\rangle$ est exprimé dans la base des orbitales atomiques $\varphi_{\beta}(\vec{r}-\vec{R}_i)$ on a :

$$|n\rangle = \sum_{\beta i} C_{\beta i}^n |\varphi_{\beta}(r-R_i)\rangle \quad a_n = \sum_{\beta i} C_{\beta i}^{n**} C_{\gamma j}^n H_{\beta i, \gamma j} \quad \left| \sum_{\beta i} C_{\beta i}^{n**} C_{\gamma j}^n \right. \quad (5.a)$$

$$b_{n-1} = \sum_{\beta i} C_{\beta i}^{n**} C_{\gamma j}^n \quad \left| \sum_{\beta i} C_{\beta i}^{n-1**} C_{\gamma j}^{n-1} \right. \quad (5.b)$$

avec $H_{\beta i \gamma j} = \langle \varphi_{\beta}(r-R_i) | H | \varphi_{\gamma}(r-R_j) \rangle$.

La méthode de récursion permet de déterminer $|n\rangle$, a_n et b_n . L'orbitale atomique $|1\rangle$ étant fixée le terme $\langle 1 | H | 1 \rangle$ est l'énergie intra atomique de l'orbitale $|1\rangle$. Par (2) on obtient a_1 et par (1) on détermine $|2\rangle$. A la n^e itération on connaît $|n-1\rangle$ et $|n\rangle$, en utilisant les relations (5a - b) on obtient a_n et b_{n-1} et en injectant les valeurs dans (4.a) on en déduit $|n+1\rangle$.

Ce traitement numérique évite de stocker la matrice de l'Hamiltonien H. Pour des interactions entre atomes premiers voisins il suffit de définir les matrices d'interactions diatomiques (intégrales à deux centres). En considérant une base $sp^3 s^*$ on a des matrices 5 x 5. Le nombre de matrices est fonction des données du problème (annexe 4).

Connaissant les coefficients a_n et b_n on en déduit la matrice $H_{|1\rangle}$.
 Considérons la base orthonormée $\{ |1\rangle / \langle 1 | 1 \rangle^{1/2}, \dots, |N\rangle / \langle N | N \rangle^{1/2} \}$.

Dans cette base les éléments de H sont :

$$H_{n,n} = \frac{\langle n | H | n \rangle}{\langle n | n \rangle} = a_n \quad H_{n-1,n} = \frac{\langle n-1 | H | n \rangle}{\{ \langle n-1 | n-1 \rangle \langle n | n \rangle \}^{1/2}} = \sqrt{b_{n-1}} = H_{n,n-1}$$

$$H_{n,m} = \frac{\langle n | H | m \rangle}{(\langle n | n \rangle \langle m | m \rangle)^{1/2}} = \frac{\langle n | m+1 \rangle + a_m \langle n | m \rangle + b_{m-1} \langle n | m-1 \rangle}{(\langle n | n \rangle \langle m | m \rangle)^{1/2}} = 0 \text{ si } |n-m| > 1$$

On en déduit la forme tridiagonale de $H_{|1\rangle}$. Il est simple de montrer qu'en raison de cette forme les valeurs propres de $H_{|1\rangle}$ sont les zéros de la fraction continue.

$$\det (E.\text{Id} - H_{|1\rangle}) = E - a_1 - b_1 / E - a_2 - b_2 / \dots E - a_{N-1} - b_{N-1} / E - a_N$$

On a N niveaux d'énergie E si et seulement si le premier coefficient b_n nul est b_N . Pour un agglomérat de taille finie il faut, en principe, déterminer tous les coefficients jusqu'à l'annulation de b_n . Pour les raisons indiquées au chapitre II il n'est pas toujours possible de détecter ce b_n . Dans ce cas on assimile les niveaux d'énergie aux zéros de la fraction continue tronquée.

ANNEXE 2

1. Résolution de l'équation de Schrödinger de la chaîne covalente avec orbitales pendantes

On détermine les vecteurs d'onde \vec{k} solutions de l'équation de Schrödinger appliquée à une chaîne covalente de N atomes. Dans ce but on transforme le système III.32

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} E' a_{i,i+1} = a_{i-1,i} + a_{i+1,i+2} \quad 1 \leq i \leq N-1 \\ E' a_{i,i-1} = a_{i-1,i-2} + a_{i+1,i+2} \quad 2 \leq i \leq N \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (E' + \beta/\Delta) a_{1,0} = a_{2,1} \\ (E' + \beta/\Delta) a_{N,N+1} = a_{N-1,N} \end{array} \right. \quad (2)$$

avec $E' = [(E - E_{at})^2 - \Delta^2 - \beta^2] / \beta \Delta$

Considérons une solution de la forme :

$$a_{i,i+1} = a_0 K^i + a_1 K^{-i} \quad (3)$$

$$a_{i,i-1} = b_0 K^i + b_1 K^{-i}$$

En appliquant les conditions aux limites III.33 :

$$a_{i,i+1} = a_0 (K^i - K^{-i}) \quad (4)$$

$$a_{i,i-1} = b_0 K^{N+1} (K^{i-N-1} - K^{-i+N+1})$$

En substituant ces coefficients dans (1) on obtient :

$$E' = K + K^{-1} \quad (5)$$

En substituant (4) et (5) dans (2) :

$$\frac{K^N - K^{-N}}{K^{N+1} - K^{-N-1}} = -\frac{\Delta}{\beta} < 0 \quad (6)$$

Pour des ondes de volume $K = \pm e^{ika}$

$$\frac{\sin kaN}{\sin ka(N+1)} = \mp \frac{\Delta}{\beta} \quad (7)$$

Comme $\Delta < \beta$, $\beta \sin kaN$ et $\pm \Delta \sin ka(N+1)$ ont $(N-1)$ points d'intersections qui sont les vecteurs d'onde solutions de III.32. On en déduit les $2(N-1)$ "niveaux d'énergie de volume" :

$$E = E_{at} \pm (\Delta^2 + \beta^2 + 2\Delta\beta \cos ka)^{1/2} \quad (8)$$

Pour des ondes de surface $K = -e^{ka}$:

$$\frac{\text{sh } ka N}{\text{sh } ka(N+1)} = \frac{\Delta}{\beta} > 0 \quad (9)$$

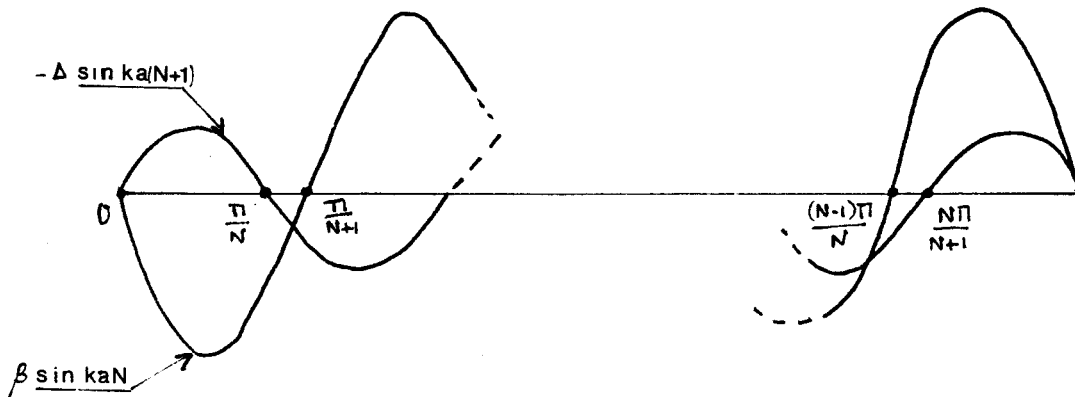
Cette équation admet une solution, les deux "niveaux d'énergie de surface" sont :

$$E = E_{at} \pm (\Delta^2 + \beta^2 - 2\Delta\beta \text{ch } ka)^{1/2} \quad (10)$$

Notons que pour $K = e^{ka}$ (6) n'admet pas de solution.

2. Cas où N est grand

On détermine les niveaux d'énergie en bords de bandes lorsque N est grand. Dans ce but nous représentons graphiquement l'équation (7) :



Comme $\beta/\Delta > 0$ les points k_{1a} et k_{N-1a} sont proches de π/N et $(N-1)\pi/N$. Il est facile de montrer qu'en développant (7) au 1er ordre au voisinage de ces points on obtient :

$$k_{1a} a = \pi/N \quad k_{N-1a} a = \left(\frac{N-1}{N}\right) \pi \quad (11)$$

En développant (8) au 2nd ordre on obtient les expressions III.51

3. Chaîne sans orbitale pendante

La résolution de l'équation de Schrödinger pour la chaîne covalente sans orbitale pendante est analogue à la précédente. Le système III.54 s'écrit :

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} E' a_{i,i-1} = a_{i-1,i-2} + a_{i+1,i} \quad 1 \leq i \leq N \\ E' a_{i,i+1} = a_{i+1,i+2} + a_{i+1,i} \quad 0 \leq i \leq N-1 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} (E' + \Delta/\beta) a_{01} = a_{12} \\ (E' + \Delta/\beta) a_{N+1,N} = a_{N,N-1} \end{array} \right. \quad (13)$$

En cherchant une solution de type (13) avec les conditions aux limites III.55. on obtient :

$$\frac{K^{N+2} - K^{-N-2}}{K^{N+1} - K^{-N-1}} = - \frac{\Delta}{\beta} \quad (14)$$

Pour $K = e^{ika}$ on a :

$$\frac{\sin ka(N+2)}{\sin ka(N+1)} = - \frac{\Delta}{\beta} \quad (15)$$

Cette équation admet $(N+1)$ solutions car $\Delta/\beta < 1$. Les $2(N+1)$ niveaux d'énergie sont identiques à (7). En effectuant un développement au 2ème ordre de (8) au voisinage des points $ka = \pi/N+2$ et $k_{N+1} = \frac{(N+1)\pi}{N+2}$ on obtient les niveaux d'énergie (III.60). Notons que $k = \pm e^{ka}$ n'est pas solution de (14).

ANNEXE 3

1. Matrice de l'Hamiltonien

Le calcul de la relation de dispersion des cristaux de structure zinc-blende consiste à une diagonalisation en différents points de la zone de Brillouin de la matrice de l'Hamiltonien. Nous donnons l'expression de cette matrice pour un calcul en liaisons fortes dans la base sp^3s^* où les interactions interatomiques sont limitées aux premiers voisins.

$$[H] = \begin{bmatrix} H_{AA} & H_{AC} \\ H_{AC} & H_{CC} \end{bmatrix}$$

$$H_{AA} = \begin{bmatrix} E_{sa} & & & & & \\ & E_{pa} & & & & \\ & & E_{pa} & & & \\ & & & O & & \\ & & & & E_{pa} & \\ & & & & & E_{sa^*} \\ O & & & & & \end{bmatrix}$$

$$H_{CC} = \begin{bmatrix} E_{sc} & & & & & \\ & E_{pc} & & & & \\ & & E_{pc} & & & \\ & & & O & & \\ & & & & E_{pc} & \\ & & & & & E_{sc^*} \\ O & & & & & \end{bmatrix}$$

$$H_{AC} = H_{CA}^* = \begin{bmatrix} g_0 V_{ss} & g_1 V_{sapc} & g_2 V_{sapc} & g_3 V_{sapc} & g_0 V_{sa^*sc} \\ -g_1 V_{scpa} & g_0 V_{xx} & g_3 V_{xy} & g_2 V_{xy} & -g_1 V_{sc^*pa} \\ -g_2 V_{scpa} & g_3 V_{xy} & g_0 V_{xx} & g_1 V_{xy} & -g_2 V_{sc^*pa} \\ -g_3 V_{scpa} & g_2 V_{xy} & g_1 V_{xy} & g_0 V_{xx} & -g_3 V_{sc^*pa} \\ g_0 V_{sa^*sc} & g_1 V_{sa^*pc} & g_1 V_{sa^*pc} & g_3 V_{sa^*pc} & g_0 V_{s^*s^*} \end{bmatrix} \quad (1)$$

avec :

$$g_0 = \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - i \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma$$

$$g_1 = -\cos \alpha \sin \beta \sin \gamma + i \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma$$

$$g_2 = -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + i \cos \alpha \sin \beta \cos \gamma$$

$$g_3 = -\sin \alpha \sin \beta \cos \gamma + i \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma$$

$$\text{où } \alpha = \frac{k_x a}{4}, \quad \beta = \frac{k_y a}{4}, \quad \gamma = \frac{k_z a}{4}$$

Pour obtenir la matrice de l'Hamiltonien dans la base sp^3 il suffit d'annuler les lignes et les colonnes des orbitales φ_{sa}^{**} et φ_{sc}^{**} .

2. Niveaux d'énergie en Γ , X, L_3

Nous donnons les niveaux d'énergie en Γ , X, L_3 obtenus par diagonalisation de la matrice de l'Hamiltonien dans la base sp^3 :

$$E_{\Gamma_{1V}/\Gamma_{1C}} = \frac{1}{2} \{ E_{sa} + E_{sc} \mp [(E_{sa} - E_{sc})^2 + 4V_{ss}^2]^{1/2} \} \quad (2)$$

$$E_{\Gamma_{15V}/\Gamma_{15C}} = \frac{1}{2} \{ E_{pa} + E_{pc} \mp [(E_{pa} - E_{pc})^2 + 4V_{xx}^2]^{1/2} \} \quad 3 \text{ x dégénéré} \quad (3)$$

$$E_{X_{1V}/X_{1C}} = \frac{1}{2} \{ E_{sa} + E_{pc} + [(E_{sa} - E_{pc})^2 + 4 V_{sa pc}^2]^{1/2} \} \quad (4)$$

$$E_{X_{3V}/X_{3C}} = \frac{1}{2} \{ E_{sc} + E_{pa} + [(E_{sc} - E_{pa})^2 + 4 V_{sc pa}^2]^{1/2} \} \quad (5)$$

$$E_{X_{5V}/X_{5C}} = \frac{1}{2} \{ E_{pa} + E_{pc} + [(E_{pa} - E_{pc})^2 + 4 V_{xy}]^{1/2} \} \quad 2 \text{ x dégénéré} \quad (6)$$

$$E_{L_{3V}/L_{3C}} = \frac{1}{2} \{ E_{pa} + E_{pc} + [(E_{pa} - E_{pc})^2 + (V_{xx} + V_{xy})^2]^{1/2} \} \quad 2 \text{ x dégénéré} \quad (7)$$

Pour le modèle sp^3 Vogl [23] utilise les expressions (2) et (3), il ajuste V_{xy} , $V_{sa pc}$ et $V_{sc pa}$ sur la bande de valence : (4) (5) (6), il en déduit :

$$V_{sa pc} = \{ (E_{sa} - E_{X_{1C}})(E_{pc} - E_{X_{1C}} - \frac{V_{sa pc}^2}{E_{sa} - E_{X_{1C}}}) \}^{1/2} \quad (8)$$

$$V_{sc pa} = \{ (E_{sa} - E_{X_{3C}})(E_{pa} - E_{X_{3C}} - \frac{V_{sc pa}^2}{E_{sc} - E_{X_{3C}}}) \}^{1/2} \quad (9)$$

Dans notre cas nous utilisons les expressions (2), (3), et (6) sur la bande de valence, pour les interactions sp nous avons :

$$V_{sa\ pc} = \{(E_{sa} - E_{X1C})(E_{sa} - E_{X1V}) \frac{(E_{sa}^{**} - E_{X1C})(E_{pc} - E_{X1C}) - (E_{sa}^{**} - E_{X1V})(E_{pc} - E_{X1V})}{(E_{sa} - E_{X1V})(E_{sa}^{**} - E_{X1C}) - (E_{sa} - E_{X1C})(E_{sa}^{**} - E_{X1V})}\}^{1/2}$$

pour $V_{sc\ pa}$, $V_{sa^{**}pa}$, $V_{sc^{**}pa}$ il suffit de permuter les niveaux.

ANNEXE 4

1. Matrice d'interactions dans la base des orbitales atomiques

La méthode de récursion permet de déterminer les niveaux d'énergie d'un agrégat sans nécessiter le stockage de l'Hamiltonien. Seules les interactions locales sont nécessaires. Dans le cas du modèle sp^3s^{**} , 1er voisins, on a deux types de matrices :

matrice intra atomique :

$$\begin{bmatrix} E_s & & & & \\ & E_p & & & \\ & & E_p & & \\ & & & E_p & \\ & 0 & & & E_s^{**} \\ & & & & & 0 \end{bmatrix}$$

matrice inter atomique :

$$\begin{bmatrix} s\sigma & -l_x sp\sigma & -l_y sp\sigma & -l_z sp\sigma & 0 \\ l_x sp\sigma & l_x^2 pp\sigma + (1-l_x^2)pp\pi & l_x l_y (pp\sigma - pp\pi) & l_x l_z (pp\sigma - pp\pi) & l_x s^{**}\sigma \\ l_y sp\sigma & l_x l_y (pp\sigma - pp\pi) & l_y^2 pp\sigma + (1-l_y^2)pp\pi & l_y l_z (pp\sigma - pp\pi) & l_y s^{**}\sigma \\ l_z sp\sigma & l_x l_z (pp\sigma - pp\pi) & l_y l_z (pp\sigma - pp\pi) & l_z^2 pp\sigma + (1-l_z^2)pp\pi & l_z s^{**}\sigma \\ 0 & -l_x sp^{**}\sigma & -l_y sp^{**}\sigma & -l_z sp^{**}\sigma & 0 \end{bmatrix}$$

Les éléments de matrice sont définis à la page . Pour le cristaux de structure zinc-blende il faut définir :

- 2 matrices d'intéactions intra atomiques : anion, cation
- 2 matrices d'intéactions inter atomiques : anion → cation et cation → anion.

2. Matrices d'intéactions dans la base des orbitales hybridées

Pour appliquer la méthode de récursion à un cristal sans orbitale pendante nous exprimons l'Hamiltonien dans la base des fonctions d'onde hybridées. Nous utilisons une base formée des huit orbitales hybridées $(\varphi_i)_{i=1,8}$ et des orbitales excitées φ_{sa}^{**} , φ_{sc}^{**} . Nous avons donc le changement de base :

$$\begin{bmatrix} \varphi_{\text{hybridé}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_A & 0 \\ 0 & P_C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_{\text{atomique}} \end{bmatrix}$$

avec

$$P_A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad P_C = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Les matrices d'intéactions H_{hyb} dans la base des orbitales hybridées se déduisent des matrices d'intéactions précédentes H_{at} par les opérations :

$$H_{11} = P_A H_{AA} P_A$$

$$H_{12} = H_{21}^* = P_A H_{AC} t_{P_C}$$

$$H_{22} = P_C H_a t_{P_C}$$

avec :

$$H_{\text{hyb}} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}$$

$$H_{\text{at}} = \begin{bmatrix} H_{AA} & H_{AC} \\ H_{CA} & H_{CC} \end{bmatrix}$$

où t_P est la transposée de la matrice P .

Tableau 2 : Niveaux d'énergie du Si

| | pseudo - potentiel [7] | | Théorie de Hückel [8] | Approximation des liaisons fortes aux seconds voisins [9] | | Résultats expérimentaux |
|----------------|------------------------|-----------|--------------------------|--|---------------|-----------------------------------|
| | local | non-local | | | | |
| Γ_{1V} | - 12.53 | - 12.36 | - 12.28 | - 12.52 | - 11.68 | - 12.4 ± 0.06 [11] - 12.5 [13] |
| Γ_{15V} | 0. | 0. | 0. | 0. | 0. | |
| Γ_{15C} | 3.43 | 3.43 | 3.43 | 3.42 | 2.68 | 3.45 [12] 3.41 [14] |
| Γ_{1C} | 4.17 | 4.10 | 4.85 | 4.12 | 4.25 | 4.15 [11] |
| X_{1V} | - 8.27 | - 7.69 | - 8.87 | - 8.17 (-7.67) | - 7.96 (-7.1) | |
| X_{5V} | - 2.99 | - 2.86 | - 3.01 | - 3.20 (-3.94) | - 2.72 (-3.9) | - 2.9 [11] - 2.5 ± 0.3 [13] |
| X_{1C} | 1.22 | 1.17 | 2.61 | 1.84 (2.7) | 1.67 (2.9) | |
| L_{1V} | - 10.17 | - 9.55 | - 11.25 | - 10.08 | - 8.64 | - 9.3 ± 0.4 [13] |
| L_{2V} | - 7.24 | - 6.96 | - 6.29 | - 7.79 | - 8.54 | - 6.4 ± 0.4 [11] - 6.8 ± 0.2 [13] |
| L_{3V} | - 1.22 | - 1.23 | - 1.64 | - 1.20 | - 1.12 | - 1.2 ± 0.2 [11] |
| L_{1C} | 2.15 | 2.23 | 1.43 | 2.12 | 2.51 | 2.2 [12] 2.3 [14] |
| L_{3C} | 4.00 | 4.34 | 7.58 | 2.28 | 3.26 | 3.9 [11] |

Tableau 3 : Niveaux d'énergie du ZnS

| | ondes planes [15] | [16] | Pseudo potentiels [17] | Résultats expérimentaux | |
|----------------|-------------------|-------|------------------------|-------------------------|------------|
| Γ_{1V} | - 11.8 | | - 14.2 | - 13.5 [13] | |
| Γ_{15V} | 0. | | 0. | | |
| Γ_{1C} | 3.8 | 3.7 | 3.7 | 3.8 [18] | 3.7 [19] |
| Γ_{15C} | 8.0 | 9.0 | 7.8 | 7.1 [18] | 8.4 [33] |
| X_{1V} | - 10.3 | | - 13.0 | -12.0 [13] | |
| X_{3V} | - 3.9 | - 3.5 | - 4.1 | - 5.5 [13] | |
| X_{5V} | - 1.6 | - 1.2 | - 1.7 | - 1.6 [18] | - 2.5 [13] |
| X_{1C} | 5.0 | 5.7 | 4.6 | 5.2 [18] | 5.4 [19] |
| X_{3C} | 6.0 | 6.0 | 5.4 | 5.7 [18] | 5.8 [19] |
| L_{1V} | - 10.6 | | - 13.3 | - 12.4 [13] | |
| L_{2V} | - 4.2 | - 3.7 | - 4.3 | | |
| L_{3V} | - 0.6 | - 0.6 | - 0.6 | | |
| L_{1C} | 5.0 | 5.3 | 4.8 | | |
| L_{3C} | 8.0 | 9.3 | 7.8 | | |
| 3d | - 14.1 | - 6.9 | | - 8.4 [32] | |

Tableau 2 : Niveaux d'énergie du CdS

| | ondes planes [15] | densité locale [20] | Résultats expérimentaux | |
|----------------|-------------------|---|-------------------------|--|
| Γ_{1V} | - 10.9 | - 12.27 | | |
| Γ_{15V} | 0 | 0 | | |
| Γ_{1C} | 2.7 | 2.01 | 2.5 [22] | |
| Γ_{15C} | 7.6 | 6.82 | 6.40 [22] | |
| X_{1V} | - 9.7 | - 11.82 (-11.7) | | |
| X_{3V} | - 3.3 | - 4.92 (-4.52) | | |
| X_{5V} | - 1.4 | - 1.90 $\begin{pmatrix} -2.30 \\ -1.63 \end{pmatrix}$ | | |
| X_{1C} | 4.9 | 4.61 (6.82) | 4.65, [21] | |
| X_{3C} | 5.7 | 4.90 (6.95) | 5.05 [21] | |
| L_{1V} | - 10.0 | - 11.92 | | |
| L_{2V} | - 3.6 | - 5.11 | | |
| L_{3V} | - 0.6 | - 0.79 | | |
| L_{1C} | 4.3 | 4.70 | 4.05 [21] | |
| L_{3C} | 8.2 | 7.52 | 7.65 [21] | |
| 4d | - 16.6 | - 9.90 | - 9.9 [22] - 10.1 [32] | |

BIBLIOGRAPHIE

Introduction

1. R. Rossetti et al
J. Chem. Phys., 80 (9), 4464 (1984)
2. R. Rossetti et al
J. Chem. Phys., 82 (1), 552 (1985)

Chapitre I

1. T. Hayashi et al
Journal de Physique, 38, C2-191, (1977)
2. W. Schulze
Journal de Physique, 38, C2-8, (1977)
3. R. Rossetti et al
J. Chem. Phys., 80 (9), 4464, (1984)
4. R. Rossetti et al
J. Chem. Phys., 79 (2), 1086, (1983)
5. R. Rossetti et al
J. Chem. Phys., 82 (1), 552, (1985)
6. A. Henglein
Pure and Appl. Chem., 56 (9), 1215, (1984)
7. A.J. Nozik et al
J. Phys. Chem., 89, 397, (1985)

Chapitre II



1. Kireev
La Physique des semi-conducteurs, Edition de Moscou
2. J.C. Slater, G.F. Koster
Phys. Rev., 94 (6), 1498, (1954)
3. D.M Talwar and C.S. Ting
Phys. Rev., B 25 (4), 2660, (1982)
4. M. Lannoo
"The Handbook of Surfaces and Interfaces" vol 1, Garland, Press, New-York,
London p.11
5. M. Lannoo
Point Defects in Semi-Conductors II, Spinger Verlag, New-York
6. J. Gaspard
Thèse d'état Centre d'Orsay, Paris-Sud
7. A. Zunger
Phys. Rev., B 17 (12), 4850, (1978)
8. L. Ley et al
Phys. Rev., 9 (2), , (1974)
9. P. Vogl et al
J. Phys. Chem. Solids, 44 (5), 365, (1983)
10. R. Haydock
- *Solid state Physics n°35*, (1980)
- *J. Phys. C Solid State Phys.* 5, 2845, (1972)
- *J. Phys. C Solid State Phys.* 8, 2591, (1975)
11. E. Kauffer
J. Phys., C9, 2319, (1976)
12. G. Allan
Electronic Structure of Crystal Defects and of Disordered Systems,
Aussois, France, Septembre 1980, Les éditions de Physique p.3

13. G. Allan
J. Phys. C 17, 3945 (1984)
14. K.C. Pandey
Phys. Rev B 14 (4), 1557, (1976)

Chapitre III

1. M. Lannoo
Electronic Structure of Crystal Defects and of Disordered Systems,
Aussois, France, Septembre 1980, Les éditions de Physique p.45
2. M. Lannoo
"The Handbook of Surfaces and Interfaces" Vol 1, Garland, Press, New-York,
London p.11

Chapitre IV

1. R.P. Messmer
Phys. Rev., B 15 (4), 1811, (1977)
2. G.B. Bachelet
J. Phys. C Solid State Phys. 16, 4305, (1983)
3. R. Rossetti
J. Chem. Phys., 80 (9), 4464, (1984)
4. J.C. Slater, G.F. Koster
Phys. Rev., 94 (6), 1498, (1954)
5. D.J. Chadi et M.L. Cohen
Phys. Stat. Solidi 68, 405 (1975)
6. W.A. Harrison et S. Graci
Phys. Rev., B 10 (4), 1516, (1974)
7. J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen
Phys. Rev., B 14 (2), 556, (1976)

8. M. Nishida
J. Chem. Phys., 69 (3), 956, (1978)
9. K.C. Pandey et J.C. Phillips
Phys. Rev., 13 (2), 750, (1976)
10. P. Pêcheur
Communication privée
11. C. Grobman
Phys. Rev., B 9, 3473
12. H. Zucca
Solid State Com., 8, 667
13. F.H. Pollak
Phys. Rev., B9, 600, (1974)
14. M. Welkowsky
Phys. Rev., B6, 497, (1972)
15. D.J. Stukel et al
Phys. Rev., 179 (3), 740, (1969)
16. P. Eckelt
Phys. Rev. Letters, 18, 656, (1967)
17. M.L. Cohen
Phys. Rev., 183, 763
18. M. Cardona dans M.L. Cohen
Phys. Rev., 141 (2), 789
19. L. Harbeke
Phys. Rev., 5A, 1467, (1965)

20. A Zunger
Phys. Rev., B 17 (12), 4850, (1978)
21. C. Sigima
J. Phys. Soc. Jap., 31, 1784, (1971)
22. M. Cardona
Phys. Rev., 140, 633, (1965)
23. P. Vogl
J. Phys. Chem. Solids, 44 (5), 365, (1983)
24. D.J. Chadi et M.L. Cohen
Phys. Stat. Sol. (6), 68, 405, (1975)
25. D.N. Talwar and C.S. Ting
Phys. Rev., B 25 (4), 2660, (1982)
26. J.P. Gaspard
Journal de Physique, 38, C2-63, (1977)
27. M. Lannoo
Cf. III.2
28. K.C. Pandey
Phys. Rev., B14 (4), 1557, (1976)
29. N. Gemma
J. Phys. C Solid State Phys., 17, 2333, (1984)
30. S.J.Sferco et M.C.G. Passeggi
Communication privée
31. E.O.Kane
J. Phys. Chem. Solids, Vol 1, 82, (1956)

32. C.J. Veseley and D.W. Langer
Phys. Rev, B4 (2), 451, (1971)
33. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*,
Aven Prener Editors, p.48
34. K. Kukimoto et al
Phys. Letters, 19, 551, (1965)
35. P. Eckelt
Phys. Rev. Letters, 18, 656, (1967)
36. L. Brus
J. Chem. Phys., 79 (11), 5566, (1983)
37. W.L. Roth
Physics and Chemistry of II VI Compounds édité par M. Aven et
J.S. Prener, North Holland Publishing Co (1967) p.127
38. M. Lannoo
Point Defects in Semi-Conductors II, Spinger Verlag; New-York
39. L. Brus
J. Chem. Phys. 80 4403 (1984)
40. D.G. Thomas et J.J. Hopfield
Phys. Rev 116, 3, 573 (1959)

Chapitre V

1. L. Brus
J. Chem. Phys. 80 4403 (1984)



2. J.C. Phillips

The optical properties of Solids édité par J. Tanc.
Academic Press, New-York and London p.155

3. W.A. Harrison

Electronic Structure and the properties of Solids,
The Physics of the Chemical Bond, Freeman Reading 180

RESUME

Deux aspects théoriques de la physique des semi-conducteurs sont étudiés.

Le premier aspect est le calcul de la Tension Acoustoélectrique Transverse (T.A.T.). Le couplage non-linéaire entre un champ électrique se propageant à la surface d'un semi-conducteur à la vitesse du son et la charge d'espace qu'il crée engendre une tension continue (T.A.T.) dans la direction perpendiculaire à la propagation. Nous avons déterminé son expression analytique pour un semi-conducteur dont la courbure de bandes, en l'absence d'onde acoustique, est nulle. Nous avons évalué l'influence de différents paramètres physiques : fréquence du champ électrique, résistivité du semi-conducteur etc ... Nous avons montré que la T.A.T. ne dépendait pas de la concentration en porteurs minoritaires sauf pour les semi-conducteurs quasi-intrinsèques où une inversion de signe apparaît. Nous avons montré que les diverses théories rentrent dans un cadre unique. Enfin nous avons développé un calcul où le potentiel à la surface du semi-conducteur est pris en compte.

Le second aspect est l'interprétation des spectres d'absorption optique d'agrégats de CdS et de ZnS en solution. Ces agrégats ont un diamètre moyen d'environ 30 Å et une structure zinc blende analogue à celle du cristal infini. Les spectres présentent une évolution caractéristique en fonction de la taille des agrégats. Nous montrons que cette évolution est due à la quantification des niveaux d'énergie causée par la taille finie des agrégats. Nous utilisons l'approximation des liaisons fortes et la théorie de la masse effective. Nous déterminons les variations des bords de bandes d'une chaîne linéaire et d'un cristal tridimensionnel. Les expressions analytiques obtenues dans le premier cas nous permettent de comprendre l'évolution des niveaux d'énergie, de la molécule vers le cristal infini. Dans le second cas nous obtenons des résultats quantitatifs coïncidant avec les données expérimentales.

MOTS CLES

Semi-conducteurs
(Semiconductors)

Tension Acoustoélectrique Transverse
(Transverse Acoustoelectric Voltage)

Surface
(Surface)

Agrégats
(Aggregates)

Effets quantiques de taille
(quantum size effects)

Absorption optique
(optical absorption)

