50376 1985 169



THESE DE DOCTORAT

de l'Université des Sciences et Techniques de Lille

mention PHYSIQUE

présentée par

JACQUES PETIT

Ingénieur ISEN

# SECTION EFFICACE DE PHOTOIONISATION DES NIVEAUX PROFONDS DANS LES SEMICONDUCTEURS

soutenue le 5 Décembre 1985, devant la commission d'examen :



Président	:	M.	FOURET
Membres	:	Μ.	ALLAN
		Μ.	FARVACQUE

- M. LANNOO
- M. NOUAILHAT

à mes parents,

à ma famílle,

à l'amitié.

Je tiens à témoigner tout particulièrement ma profonde gratitude à Messieurs M. LANNOO et G. ALLAN qui m'ont dirigé tout au long de ce travail en me faisant profiter de leur expérience et de leurs compétences scientifiques.

Je remercie Monsieur le Professeur R. FOURET d'avoir accepté la présidence du jury, ainsi que Messieurs A. NOUAILHAT et J. L. FARVACQUE qui ont bien voulu juger ce travail.

Je remercie l'I.S.E.N. (Institut Supérieur d'Electronique du Nord) pour avoir mis à ma disposition toute l'infrastructure nécessaire au travail de recherche.

Je voudrais également exprimer ma sympathie à l'égard des membres du laboratoire qui m'ont apporté leur amical soutien.

Je tiens aussi à remercier Monsieur G. RAQUET qui a bien voulu accepter de prendre en charge le travail de dactylographie. La qualité de ce document lui est en bonne partie redevable. SOMMAIRE

\$

### SOMMAIRE

INTRODUCTIO	N		1
CHAPITRE I			
Générali	tés sur	la section efficace de photoionisation	4
I.1	Introdu	ction	4
I.2	Express	ion de la section efficace de photoionisation	5
I.3	Analyse	de la contribution vibrationnelle	7
	I.3.1	Couplage avec une coordonnée normale du réseau	8
		a le cas T = 0 K	10
		b le cas des faibles températures	11
		c le cas du couplage	
		électron-phonon important	12
	I.3.2	Couplage avec un continuum de modes du réseau	13
1.4	Analyse	de la contribution électronique	15
	I.4.1	Etat électronique associé au défaut	16
		a modèle hydrogénoīde	16
		b modèle de Lucovsky	18
		c modèle du défaut quantique	20
		d modèle de fonctions atomiques	23
		e modèle des ondes évanescentes	24
		f projections sur les fonctions de Bloch	26
	I.4.2	Influence de la perturbation	
		sur les états de bande	28
1.5	Conclus	ion	32

CHAPITRE II

For	rmalisme	e général	. App	lication à l'étude	
de	la cha	îne linéa:	ire		33
	II.1	Introduc	tion		33
	II.2	Formalism	ne gé	néral	34
		II.2.1	Cris	stal parfait	35
		II.2.2	Cris	stal perturbé	36
	11.3	Potentie	l per	turbateur	38
	II.4 Chaîne linéaire covalente			39	
		II.4.1	Défi	nition du modèle	39
			a	description du cristal parfait	39
			b	des cription du cristal perturbé	41
		II.4.2	Card	ctérisation de l'état lié	42
			a	niveau d'énergie	42
			b	extension de la fonction d'onde	43
			c	discussion	45
		II.4.3	Calc	ul préliminaire de la	
			sect	ion efficace de photoionisation	46
		II.4.4	Calc	ul complet de la section efficace de	
			phot	oionisation pour un niveau quelconque	
			dans	a la bande interdite	52
			a	définition de la perturbation optique	52
			b	résultats et discussion	53
				* influence de la profondeur du niveau	53
				* influence de la symétrie de l'état lié	58
				* influence de la modification des états	
				de bande	59
	II.5	Conclusio	n		61

### CHAPITRE III

Etude d'un	cristal covalent de structure diamant	62
III.1	Introduction	62
III.2	Définition du système	64
	III.2.1 Description du cristal	64
	III.2.2 Potentiel perturbateur	65
	III.2.3 Perturbation optique	65
III.3	Calcul des fonctions de Green	66
	III.3.1 Méthode générale de calcul	66
	III.3.2 Application du calcul numérique	68
	III.3.3 Résultats et discussion	73
	a étude des fonctions de Green	
	du cristal parfait	74
	b cristal perturbé par la présence	
	d'une lacune	77
	c conclusion	80
III <b>.4.</b> -	Caractérisation de l'état lié	81
	III.4.1 Niveaux d'énergie associés à l'impureté	81
	III.4.2 Extension des fonctions d'ondes associées	
	aux états liés	83
	a étude de la convergence	83
	b étude en fonction de la position	
	énergétique	84
III.5	Section efficace de photoionisation	88
	III.5.1 Remarques générales	88
	III.5.2 Influence de la profondeur du niveau E <sub>d</sub>	93
	III.5.3 Transitions vers la bande de conduction	96
	a état lié de symétrie T <sub>2</sub>	97
	b état lié de symétrie A <sub>l</sub>	97
	c discussion	98
	III.5.4 Influence de la symétrie de la fonction	
	d'onde associée au défaut	99
	a.– étude des états liés de symétrie T <sub>2</sub>	99
	b.– étude des états liés de symétrie A <sub>l</sub>	102

III.5.5. <b>-</b>	Comp	paraison avec les résultats expérimentaux	104
	a	transitions concernant un état	
		lié de symétrie A <sub>l</sub>	105
	b	transitions concernant un état	
		lié de symétrie T <sub>2</sub>	108
III.6 Conclusion	n	-	109

### CONCLUSION

111

Annexe	Ι	113
Annexe	II	117
Annexe	III	122
Annexe	IV	127
Annexe	v	131

Bibliographie

## INTRODUCTION

#### INTRODUCTION

De nombreuses propriétés des semi-condcuteurs sont liées à l'existence de niveaux d'énergie électroniques associés à la présence de défauts ponctuels (lacune, impuretées ...) et localisés dans la bande interdite du cristal parfait.

L'excitation thermique des niveaux d'énergie situés près des bandes de valence ou de conduction donne au semi-conducteur extrinsèque ses propriétés de conductivité électrique. En revanche, la présence des niveaux d'énergie situés plus loin des bords de bande, c'est à dire vers le milieu de la bande interdite, est souvent une cause de limitation des performances des dispositifs à semi-conducteur étant donné leur contribution à la recombinaison des paires électrons-trous. Ces niveaux d'énergie, appelés niveaux profonds étant donné leur position éloignée des bords de bandes de valence et de conduction, peuvent présenter en outre des propriétés optiques intéressantes.

Diverses techniques de mesures optiques permettent en effet non seulement de déterminer la position du (ou des) niveau(x) énergétique(s) associé(s) au défaut, mais encore d'obtenir des informations sur la symétrie du cristal au voisinage immédiat du défaut, sur les distorsions de réseau ...

L'une de ces techniques de mesures, la spectroscopie optique des défauts profonds [1] (Deep Level Optical Spectroscopy : D.L.O.S.) fournit les courbes expérimentales de section efficace de (définie par la suite) en fonction de l'énergie photoionisation d'excitation optique. Cette grandeur physique mêle étroitement les propriétés des états liés (associés au défaut) et ceux de bandes aui sont engagés dans la transition optique.

L'interprétation des résultats nécessite par conséquent un traitement théorique assez complexe faisant intervenir une description aussi correcte que possible de l'état lié et des états de bandes ainsi que, très souvent, le couplage électrons-réseau.

Nous définissons et donnons l'expression de la section efficace de photoionisation au Chapitre I. De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature pour calculer la section efficace de photoionisation ; nous les décrivons également dans ce chapitre.

Dans la plupart des cas, les auteurs ont eu pour souci essentiel de bien décrire la fonction d'onde de l'état lié. En revanche, les états de bande ont fréquemment été pris comme étant les états du cristal non perturbé. En fait, la présence du défaut crée une perturbation des états de bande à son voisinage. C'est l'effet de cette perturbation qui est étudié tout au long de ce travail, et nous montrons dans la suite que cette modification des états de bande a une grande influence sur les courbes de section efficace de photoionisation.

L'objet du Chapitre II est de montrer cet effet dans le cas d'un cristal semi-conducteur linéaire traité dans l'approximation des liaisons fortes et possédant une impureté substitutionnelle. Un traitement quasi-analytique est alors possible.

Au Chapitre III, une étude plus fine est appliquée au cas du cristal de Silicium perturbé également par la présence d'une impureté substitutionnelle (le cas de la lacune est aussi traité). Cette étude est également effectuée dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes où nous considérons cependant davantage d'inter-actions que pour le traitement de la chaîne linéaire. Le calcul prend alors une forme purement numérique.

En outre, nous terminerons le Chapitre III par une confrontation de nos résultats théoriques avec quelques résultats expérimentaux. Nous verrons que la prise en considération de la perturbation des états de

bande permet d'expliquer la présence de pics ainsi que la forme des courbes expérimentales de section efficace de photoionisation.

# CHAPITRE I

#### CHAPITRE I

#### GENERALITES SUR LA SECTION EFFICACE DE PHOTOIONISATION

#### I.1.- INTRODUCTION.-

La présence de défauts ponctuels dans un cristal semi-conducteur peut provoquer deux types d'effets :

Tout d'abord, l'introduction du défaut perturbe la structure électronique du cristal à son voisinage. Les états électroniques du cristal (regroupés en bandes) sont modifiés. En outre, on peut observer la création d'états électroniques liés dont la fonction d'onde est localisée au voisinage du défaut et dont le niveau d'énergie associé se situe dans la bande interdite du semi-conducteur.

On considère très souvent que les états propres du système sont obtenus par résolution d'une équation monoélectronique :

$$(H_{A} + V) | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle \qquad (1.1)$$

où H<sub>o</sub> est l'hamiltonien monoélectronique associé à un électron du cristal parfait, V est le potentiel perturbateur caractéristique du défaut. E et |Ψ>sont, respectivement, l'énergie et la fonction d'onde associées à un état propre.

En outre, l'introduction du défaut peut provoquer des distorsions du réseau à son voisinage. L'effet d'interactions entre électrons et phonons (couplage électrons-réseau) doit alors être inclus. Dans les cas simples on suppose que le mouvement des noyaux atomiques peut être

séparé de celui des électrons. La masse M d'un noyau est très grande par rapport à la masse m d'un électron. On résout alors le problème électronique pour une position fixe des noyaux (limite  $\frac{m}{M} = 0$ ). On cherche la position d'équilibre des noyaux qui minimise l'énergie obtenue. On injecte ensuite cette énergie comme énergie potentielle dans l'équation du mouvement des noyaux que l'on résout alors (Approximation de Born-Oppenheimer). Cette équation est souvent traitée dans le cadre de l'approximation harmonique.

Nous donnons ci-après l'expression théorique de la section efficace de photoionisation. Nous étudions ensuite les différents modèles proposés dans la littérature pour modéliser et calculer la section efficace de photoionisation. Nous analysons consécutivement les problèmes posés par les contributions vibrationnelles et électroniques.

#### I.2.- EXPRESSION DE LA SECTION EFFICACE DE PHOTOIONISATION.-

Dans une théorie semi-classique du rayonnement le couplage entre un électron et une onde électromagnétique se traduit par l'opérateur de perturbation :

$$\Omega = \frac{e}{mc} \vec{A}.\vec{p}$$
(1.2)

où  $\vec{A}$  est le potentiel vecteur du rayonnement, soit :

$$\vec{A} = \vec{A}_{o} e^{i(q.r - \omega t)}$$
(1.3)

 $\vec{q}$  est le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique,  $\omega$  sa pulsation,  $\vec{r}$  le vecteur position et  $\vec{p}$  représente l'impulsion de l'électron. L'équation (1.2) est valable à l'ordre de 1 en  $\vec{A}$  .[1]

La théorie des perturbations dépendantes du temps montre que

l'opérateur de perturbation  $\Omega$  provoque des transitions entre les états du système non perturbé. Dans le cas d'une absoption de lumière, la probabilité de transition par unité de temps entre un état initial  $|\psi_i\rangle$ d'énergie E<sub>i</sub> et un état final  $|\psi_f\rangle$  d'énergie E<sub>f</sub> est donnée par la règle de Fermi :

$$W = \frac{2\pi}{\overline{h}} \left| < \psi_{f} \right| \frac{\overline{he}}{2imc} \quad \overline{Ao}. \ e^{iqr}. \quad \overline{\nabla} \left| \psi_{i} > \right|^{2} \delta \left(hv - \left|E_{f} - E_{i}\right|\right) \quad (1.4)$$

où v est la fréquence du rayonnement incident.

L'amplitude du vecteur  $\vec{A_o}$  est reliée au flux  $\Phi$  de photons incidents par :

$$\Phi = \frac{Ao^2 \omega}{8\pi hc}$$
(1.5)

L'onde électromagnétique est supposée avoir une grande longueur d'onde par rapport à l'extension des fonctions d'onde des états localisés, ainsi la quantité q r est très faible. Par conséquent, l'expression e <sup>i q. r</sup> sera remplacée par l (approximation dipolaire).

La section efficace de photoionisation asscociée à la transition est définie par :

$$\sigma = \frac{W}{\Phi}$$
(1.6)

d'où, si l'état initial est un état localisé associé à la présence du défaut  $| \Psi_{d} \rangle$  et l'état final un état de bande du cristal  $| \Psi_{b,k} \rangle$ 

$$\sigma(h\nu) = \frac{4\pi^2 e^2 \bar{h}}{m^2 c h\nu} \sum_{b,k} \left| < \Psi_{b,k} \right| - i\bar{h} \frac{\partial}{\partial z} \left| \Psi_{d} > \right|^2 \delta(h\nu - \left| E_{b,k} - E_{d} \right|)$$
(1.7)

où z représente la direction du vecteur polarisation de la lumière.

#### I.3.- ANALYSE DE LA CONTRIBUTION VIBRATIONNELLE.

En fait, les fonctions d'ondes caractérisant l'état du système sont fonction des variables de positions des électrons et des noyaux : on note  $\Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_n)$  où  $\vec{r}_e$  et  $\vec{R}_n$  représentent les positions des électrons et des noyaux respectivement. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer une fonction d'onde du système peut s'écrire sous forme de produit d'une contribution électronique  $\varphi(\vec{r}_e, \vec{R}_n)$ , où  $\vec{R}_n$  est alors un paramètre

par une contribution vibrationnelle  $\chi(\vec{R_n}) \mathbf{q}$ ui sera, dans le cas considéré ici, une fonction propre d'oscillateur harmonique. Ainsi, dans le cas d'une transition entre un état initial

$$\phi_{i}(\vec{r}_{e},\vec{R}_{n}) = \phi_{i}(\vec{r}_{e},\vec{R}_{n}) \chi_{i}(\vec{R}_{n})$$

et un état final

$$(\vec{r}_e, \vec{R}_n) = \phi_f(\vec{r}_e, \vec{R}_n) \chi_f(\vec{R}_n), \text{ on early }$$

$$\sigma (h\nu) = \frac{\beta}{h \nu} \sum_{i,f} | \langle \varphi_i (\vec{r}_e, \vec{R}_n) \chi_i (\vec{R}_n) | P_z | \varphi_f (\vec{r}_e, \vec{R}_n) \chi_f (\vec{R}_n) \rangle |^2 X$$
  
$$\delta (h\nu - |E_f - E_i|)$$

(1.8)

où 
$$\beta = \frac{4\pi^2 e^2 h}{m^2 c}$$
 et  $P_z = -i \bar{h} \frac{\partial}{\partial z}$ 

On suppose aussi que la perturbation optique n'affecte pas le mouvement des noyaux. Ceci se justifie par le fait que le terme de couplage s'exprime en fonction de l'inverse de la masse (équation 1.2) et que la masse du noyau du Silicium est de l'ordre de 50.000 fois celle de l'électron.

En outre, on néglige la dépendance de l'élément de matrice  $\langle \varphi_i(\vec{r}_e, \vec{R_n}) | P_z | \varphi_f(\vec{r}_e, \vec{R_n}) >$ en fonction de la position des noyaux (symbolisée par  $\vec{R_n}$ ). Cette approximation est connue sous le nom d'approximation de Condon. On écrit alors :

$$\sigma(h\nu) = \frac{\beta}{h\nu} \sum_{i,f} P_{\acute{e}1}(i,f) | < \chi_i(\vec{R}_n) | \chi_f(\vec{R}_n) > |^2 \delta(h\nu - |E_f - E_i|)$$
(1.9)

où 
$$P_{\acute{e}1}(i,f) = |\langle \varphi_i(\vec{r}_e,\vec{R}_n) | P_z | \varphi_f(\vec{r}_e,\vec{R}_n) \rangle|^2$$
 (1.10)

La contribution vibrationnelle à la section efficace de photoionisation se traduisant maintenant par le carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions propres d'oscillateurs harmoniques.

Deux possibilités sont fréquemment employées pour poursuivre le calcul, toutes deux développées en référence [2].

#### I.3.1.- Couplage avec une coordonnée normale du réseau

On suppose un couplage de l'état électronique du défaut avec une seule coordonnée locale du réseau, appelée Q, qui est généralement une combinaison des positions des atomes proches du défaut. Le problème est alors bien représenté dans un diagramme de configuration où n'intervient que la seule coordonnée Q.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de l'équation électronique détermine, pour la position stable ( $Q = Q_i$ pour l'état initial et  $Q = Q_f$  pour l'état final) l'énergie potentielle pour le mouvement des noyaux ( $E^e(Q_{\alpha})$  avec  $\alpha = i$  ou f respectivement).

Au voisinage de chacune de ces énergies  $E^{e}(Q_{\underline{\alpha}})$ , on applique l'approximation harmonique pour résoudre l'équation du mouvement des noyaux, ce qui conduit aux énergies :

 $E_{\alpha}(Q) = E_{\alpha}^{e}(Q_{\alpha}) + (n_{\alpha} + \frac{1}{2}) \overline{h}\omega_{\alpha} , \quad \alpha = i \text{ ouf} \quad (1.11)$ 

situées sur les paraboles d'équation :

$$E_{\alpha}(Q) = E_{\alpha}^{e}(Q) + \frac{1}{2}M\omega_{\alpha}^{2} + (Q - Q)^{2}, \alpha = iouf (1.12)$$

Le diagramme correspondant est représenté en figure l.l.



Figure 1.1.- Diagramme de configuration

On peut alors calculer les intégrales de recouvrement entre fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique. Un calcul complet est détaillé en référence [3] lorsque  $\omega_i = \omega_f = \omega$ , nous n'en rappelons que les résultats. Si on suppose que l'état intial possède n phonons et que l'état final en possède n + p, l'intégrale de recouvrement s'écrit :

$$F_{n,n+p} = \langle \chi_{i,n}(Q) | \chi_{f,n+p}(Q) \rangle = \left(\frac{n!}{(n+p)!}\right)^{\frac{1}{2} - \frac{5}{2}} e \sum_{k=0}^{n} \frac{(-1)^{n+p-k}}{(n-k)!} X$$

$$p+2(n-k) k$$
  
( $\sqrt{5}$ ) C (1.13)

où S, le facteur de Huang-Rhys, est donné par :

$$S \bar{h} \omega = \frac{1}{2} M \omega^2 (Q_{f} - Q_{i})^2$$
 (1.14)

A partir de ce résultat il est possible de traiter les différents cas suivants :

#### I.3.1.a. le cas T = OK.

L'état fondamental d'énergie  $E_i^e(Q_i) + \frac{h}{2}\omega$  est seul peuplé. On observe des transitions vers les états  $E_f^e(Q_f) + (p + \frac{1}{2})h\omega$  où p est le nombre de phonons engagés dans la transition (absorption dans ce cas). Ainsi, le spectre d'absorption en fonction de l'énergie d'excitation  $h\nu$  est constitué d'une infinité de pics situés en  $h\nu = E_f^e(Q_f) - E_i^e(Q_i) + ph\omega$ , p variant de zéro à l'infini. Toutefois on montre que la transition la plus probable est celle qui donne un nombre de phonons p voisins de S (ce qui correspond à la transition verticale A B sur la figure 1.1). On définit pour cela l'intensité relative de la transition à p phonons par :

$$W_{op} = \frac{|F_{op}|^{2}}{|F_{op'}|^{2}} = |F_{op}|^{2} = \frac{S^{p}}{p!} e^{-S}$$
(1.15)  
$$\sum_{p'=0}^{\sum} e^{-S}$$

En outre, lorsque S est très grand, c'est à dire que le couplage électronique est fort, la courbe d'absorption tend vers une forme gaussienne centrée sur p = S.

I.3.1.b.- Le Cas des Faibles Températures.

L'état initial d'énergie  $E_i^e(Q_i) + (n + \frac{1}{2})h\omega$  est occupé suivant

la loi [ $1 - \exp(-\frac{h\omega}{kT})$ ] exp  $(-n\frac{h\omega}{kT})$ . Le spectre d'absorption en fonction de l'énergie d'excitation est toujours constitué d'une infinité de pics distants de h $\omega$ . Toutefois, dans le cas présent, il est possible d'envisager que le nombre de phonons dans l'état final soit inférieur au nombre de phonons dans le cas initial (p < o). Il existera donc des transitions pour des énergies inférieures à  $E_f^e(Q_f) - E_i^e(Q_i)$ .

L'expression de l'intensité relative de la transition correspondant à l'énergie d'excitation hv =  $E_f^e(Q_f) - E_i^e(Q_i) + p \hbar \omega$ , se met sous la forme suivante :

$$Wp = (1 - e^{-h\omega} \overline{kT}) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\omega} \overline{kT} \cdot |F_{n,n+p}|^2$$
(1.16)

Ceci est l'expression employée par Monemar et Samuelson [3] dans l'étude des spectres expérimentaux de section efficace de photoionisation obtenues pour le système GaP:0. Introduisant la valeur moyenne du nombre quantique n, soit :

$$\bar{n} = \left[ e^{kT} - 1 \right]^{-1}$$
(1.17)

On peut simplifier l'expression (1.16) si p >> S et p >>  $\bar{n}$ , on a alors :

$$W_{p} \simeq W_{p} (\bar{n} + 1)^{p} e^{-2S\bar{n}}$$
(1.18)

où l'expression de Wop est donnée en (1.15).

#### I.3.1.c.- Le Cas du Couplage Electron-Phonon important.

On se place dans le cas d'un couplage électron-phonon grand, c'est à dire que S est grand face à n, valeur moyenne du nombre quantique n dans l'état initial. La courbe d'absorption en fonction de l'énergie d'excitation possède la forme suivante :

$$W(h\nu) = \left(2\pi S(\bar{h}\omega)^2 \operatorname{coth}(\frac{\bar{h}}{2kT})\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(h\nu - E_{f(Q_{f})}^{e} + E_{i(Q_{i})}^{e} - S\bar{h}\omega)^2}{2S(\bar{h}\omega)^2 \operatorname{coth}(\frac{\bar{h}}{2kT})}\right)$$

$$(1.19)$$

Cette expression peut se simplifier dans le cas des hautes températures. On obtient alors :

$$W(h\nu) \simeq (4\pi kT S\bar{h}\omega)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(h\nu - E_{f(Q_{f})}^{e} + E_{i(Q_{i})}^{e} - S\bar{h}\omega)^{2}}{4 kT S\bar{h}\omega}\right] \qquad (1.20)$$

La présence de défauts ponctuels dans les semi-conducteurs provoque, dans de nombreux cas, des distorsions locales importantes sur le réseau. Les positions stables  $Q_i$  et  $Q_f$  sont éloignées et le facteur de Huang-Rhys est grand. C'est pourquoi les équations (1.19) et (1.20) ont été les plus fréquemment employées dans l'interprétation des courbes de section efficace de photoionisation [4, 5, 6].

I.3.2.- Couplage avec un Continuum de modes du réseau.

Cette fois, le couplage électron-phonon intervient, non plus avec une seule coordonnée locale, mais avec un continuum de modes délocalisés.

On suppose que l'introduction du défaut dans le cristal ne crée pas de mode de vibration localisé (au voisinage du défaut). Les modes propres de vibration restent donc délocalisés sur tout le cristal. Pour chaque mode q<sub>a</sub> la modification des positions stables atomiques (due au terme linéaire en q<sub>a</sub> introduit par la perturbation) permet de définir, comme précédemment, un facteur de Huang-Rhys S<sub>a</sub>. Toutefois, dans ce cas, les fonctions propres de l'oscillation harmonique (pour chaque valeur de  $\alpha$ ) sont en  $1/\sqrt{N}$  où N est le nombre d'atomes du système. S<sub>a</sub> s'exprime alors en 1/N.

L'état propre du système s'écrit, dans l'approximation de Born-Oppenheimer,  $\mid \varphi_i (\vec{r}_e, q_1, \dots, q_\alpha) > \frac{3}{\alpha=1} \mid \chi_{i,n|\alpha} (q_\alpha) > 1$ 'état initial et de manière similaire en remplaçant i par f pour l'état final. n<sub> $\alpha$ </sub> et  $\hbar \omega_{\alpha}$  représentent respectivement le nombre quantique et l'énergie d'un phonon pour le mode  $q_{\alpha}$ .

Envisageons la transition entre les états initiaux et finaux possédant les nombres quantiques respectifs  $n_{\alpha}$  et  $n_{\alpha} + p_{\alpha}$  pour le mode  $q_{\alpha}$ . L'état stable initial est caractérsié par  $q_{\alpha} = q_{i\alpha}$ ,  $\alpha = 1$  à 3N (même chose pour l'état final). L'énergie de la transition est alors donnée par :

$$hv = E_{f}^{e}(q_{f1}, ..., q_{f3N}) - E_{i}^{e}(q_{i1}, ..., q_{i3N}) + \sum_{\alpha} p_{\alpha} \bar{h} \omega_{\alpha} \qquad (1.21)$$

Dans l'approximation de Condon, l'intensité relative associée à cette transition vaut :

$$W_{n_{\alpha},p_{\alpha}} = \prod_{\alpha=1}^{3N} |\langle x_{i,n_{\alpha}} | x_{f,n_{\alpha}+p_{\alpha}} \rangle|^{2}$$
(1.22)

Ces intégrales de recouvrement, calculées suivant l'équation (1.13) sont développées en fonction du paramètre S $_{\alpha}$ . Sachant que S $_{\alpha}$  est en 1/N, on peut alors faire un développement limité à l'ordre 2 en 1/N. Supposant  $\omega_{\alpha} = \omega$  pour tout  $\alpha$ , on montre alors que l'intensité relative de la raie correspondant à la transition d'énergie :

$$hv = E_{f}^{e}(q_{f1}, ..., q_{f3N}) - E_{i}^{e}(q_{i1}, ..., q_{i3N}) + phw$$

s'écrit :

$$P_{p}^{\overline{h}} = e \qquad (2 \overline{n}+1)S$$

$$W_{p} = e \qquad I_{p} (2 S \sqrt{n (n+1)}) \qquad (1.23)$$
avec
$$S = \sum_{n=1}^{3} N$$

n est donné par l'équation (1.17) et I est une fonction de Bessel pmodifiée dont l'expression est donnée en réf. [7] :

$$I_{p}(x) = (\frac{1}{2}x)^{p} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(\frac{1}{4}x^{2})^{l}}{1!(1+p)!}$$
(1.24)

Ce calcul proposé la première fois par Huang et Rhys [8] a été appliqué par Ridley [9] à l'étude de la section efficace de photoionisation.

#### I.4.- ANALYSE DE LA CONTRIBUTION ELECTRONIQUE.

Nous nous intéresserons maintenant à la contribution purement électronique des fonctions d'onde à la section efficace de photoionisation. Elle nous est donnée par l'expression :

$$\sigma(h\nu) = \frac{\beta}{h\nu} \sum_{b,k} | < \varphi_{b,k} | - i\hbar \frac{\partial}{\partial z} | \varphi_{d} > |^2 \delta(h\nu - |E_{b,k} - E_{d}|)$$
(1.25)

où  $\varphi_d$  et  $\varphi_{b,k}$  représentent respectivement les parties électroniques des fonctions d'ondes de l'état localisé et des états de bande. (Pour simplifier l'écriture, on ne rappelle plus les variables de positions électroniques ni les paramètres de position des noyaux).

L'expression (1.25) peut encore se simplifier lorsque l'on considère que la transition ne concerne qu'une seule bande permise. Ce cas est fréquemment considéré dans la littérature [9, 10, 11, 12]. On écrit alors (dans le cas où il s'agit de la bande de conduction par exemple) :

$$\sigma(h\nu) = \frac{\beta}{h\nu} \sum_{k} |\langle \varphi_{k}| - i\overline{h} \frac{\partial}{\partial z} | \varphi_{d} \rangle|^{2} \delta(h\nu - E_{k} + E_{d}) \quad (1.26)$$

soit, en transformant la somme discrète en intégrale :

$$\sigma(h\nu) = \frac{\beta}{h\nu} \int_{S(E_d+h\nu)} |\langle \varphi_k(E_d+h\nu)| - i\bar{h} \frac{\partial}{\partial z} |\varphi_d\rangle|^2 n(k) \frac{dS_k}{[grad_k(E)]_{S(E_d+h\nu)}} (1.27)$$

où S(E) est la surface d'énergie constante égale à E (surface définie dans l'espace des vecteurs d'onde).

De nombreux modèles ont été développés dans la littérature pour calculer la contribution électronique à la section efficace de photoionisation. Trois types de problèmes sont alors soulevés et seront discutés par la suite. Tout d'abord, il s'agit d'exprimer la fonction d'onde de l'état lié. Or, le potentiel perturbateur associé à l'introduction d'un défaut ponctuel dans le cristal est difficile à définir. En outre, si son expression est compliquée, l'équation de Schrödinger associée devient difficile à résoudre. C'est pourquoi la fonction d'onde de l'état lié  $| \varphi_{d} >$  est souvent obtenue dans le cadre d'approximations assez grossières.

Intervient alors un autre problème : comment inclure les propriétés de symétrie de la fonction d'onde  $| \phi_d \rangle$ et quels en sont les effets sur la section efficace de photoionisation ?

Finalement, la présence du défaut ponctuel perturbe les états de bande à son voisinage. Quelques récentes études appliquées à des systèmes simplifiés ont permis de constater d'importants effets sur la section efficace de photoionisation [9, 13, 14].

Voyons maintenant en détail comment ces différentes difficultés ont été abordées dans la littérature.

#### I.4.1.- Etat électronique associé au défaut.

De nombreux modèles analytiques [6, 9, 10, 11, 15, 16,] ont pour origine le modèle hydrogénoïde développé par Kohn [17]. Après avoir rappelé les principes de base de ce modèle, nous étudions les principales améliorations proposées afin de l'étendre au cas des défauts profonds.

#### I.4.1.a. - Modèle hydrogénoîde.

Ce modèle s'intéresse au cas d'impuretés donnant des niveaux d'énergie peu profonds dans la bande interdite du semi-conducteur, c'est à dire situés près des bords de bande de valenceou de conduction. On sait que, d'une manière générale, la fonction d'onde associée à l'état lié peut s'écrire sous forme de combinaison linéaire des fonctions Bloch

du cristal parfait.

Toutefois, dans ce cas, la position particulière du niveau d'impureté par rapport aux bandes permises permet de restreindre cette somme aux fonctions de Bloch des extrêma de bandes les plus proches [17] Le plus souvent, l'approximation à une seule bande est retenue. De plus, une approximation de masse effective, c'est à dire de parabolicité des bandes peut fréquemment s'appliquer, d'autant plus que, sous réserve que les transitions optiques se fassent à faible énergie au dessus du seuil (correspondant à l'ionisation de l'impureté), aucune influence des nonparabolicités ne sera observée. En outre, le potentiel associé au défaut est pris coulombien puisque, si la fonction d'onde est très délocalisée, l'effet de coeur du défaut sera négligeable. Seule la forme du potentiel à longue distance intervient ici.

Kohn a montré [17] que, dans ces conditions, la fonction d'onde associée du défaut  $| \phi_d \rangle$  s'exprimait comme le produit d'une fonction de Bloch du cristal parfait liée à l'extrêmité de bande correspondante et qui possède la périodicité du cristal par une fonction enveloppe F(r) variant plus lentement et solution de l'équation :

$$\left(-\frac{\bar{h}^2}{2m^*}-\frac{e^2}{Kr}\right)F(r) = EF(r)$$
 (1.28)

l'origine des énergies étant prise à l'extrêmum de bande, m\* et K étant respectivement la masse effective associée à la bande et la constante diélectique du semi-conducteur.

Nous reconnaissons en l'équation (1.28) celle de l'électron dans l'atome d'hydrogène, qui conduit à un niveau d'énergie E<sub>d</sub> fondamental et à des niveaux correspondant aux états excités et se rapprochant du bord de bande : ce sont les solutions de type hydrogénoīde.

La fonction d'onde de l'état de bande est obtenue en résolvant l'équation (1.28) pour des valeurs positives de l'énergie. Le problème est alors équivalent à celui de la photoionisation d'un atome, la

section efficace de photoionisation montre un maximum en bord de bande [18]. (voir figure 1.2 au paragraphe suivant).

Si le modèle hydrogénoïde semble être satisfaisant dans le cas des défauts peu profonds, il est nécessaire de le modifier pour traiter le cas des défauts plus profonds.

#### I.4.1.b.- Modèle de Lucovsky.

Le modèle hydrogénoïde convient pour les niveaux peu profonds parce que, la fonction d'onde du défaut étant alors très délocalisée, la contribution essentielle à l'élément de matrice optique (équation 1.25) provient d'une région de l'espace où l'approximation du potentiel coulombien est valide. Pour un défaut profond l'extension de la fonction d'onde se réduitfortement au voisinage de l'impureté. Il n'est plus possible alors de négliger la contribution apportée par la région centrale, appelée région de coeur du défaut et limitée à une sphère de rayon atomique.

Le potentiel qui règne dans cette région est toutefois complexe à déterminer. L'idée de Lucovsky [10] est de représenter le potentiel de coeur par un puits delta centré sur le site du défaut et de négliger la partie coulombienne intervenant à plus longue distance. Il s'agit ainsi, du point de vue potentiel, d'un modèle fondamentalement opposé au modèle hydrogénoïde. Cependant, Lucovsky utilise encore l'approximation de Kohn et la fonction enveloppe pour l'état fondamental associé au défaut s'écrit :

$$\varphi_{d}(r) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{e^{-\alpha r}}{r} (r > 0)$$
 (1.29)

avec  $\alpha = \left(\frac{2m^*}{\overline{h}} \mid E_d \mid\right)^{\frac{1}{2}}$ 

Le niveau d'énergie associé à l'impureté E<sub>d</sub> (l'origine des énergies étant prise au bas de la bande de conduction) est alors un paramètre relié à l'énergie d'ionisation observée expérimentalement.

La fonction d'onde de l'état de bande (de conduction) est supposée être une onde plane et la bande est prise parabolique dans l'approximation de la masse effective. Finalement le calcul de la section efficace de photoionisation conduit à l'équation suivante :

$$\sigma (hv) \propto \frac{|E_d|^{1/2} (hv - E_d)^{3/2}}{(hv)^3}$$
(1.30)

qui fait apparaître un maximum pour une énergie d'excitation h v=  $2|E_d|$ (voir figure 1.2). Cette conclusion est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour les systèmes Si : In et Si : Zn [19].



Figure 1.2.- Comparaison des courbes de section efficace de photoionisation obtenues par : - le modèle hydrogénoïde, trait mixte, - le modèle de Lucovsky, trait plein. (D'après Lucovsky [ 10])

Toutefois, outre la forme simplifiée choisie pour le potentiel, ce modèle présente une limitation importante puisqu'il fait appel à l'approximation de Kohn pour décrire la fonction d'ande de l'état lié alors que le niveau d'énergie associé est profond par hypothèse. De plus, le maximum observé pour la section efficace de photoionisation correspond à la transition vers un état de bande situé à une énergie  $|E_d|$  au-dessus du minimum de la bande de conduction. Comme  $|E_d|$  est grand pour un défaut profond (il vaut environ la moitié de la largeur de la bande interdite) cet état se place nécessairement loin de l'extrêmum de bande, en un endroit où l'approximation de masse effective ne s'applique plus pour diverses raisons (écart à la parabolicité, anisotropie). En outre, l'influence d'autres bandes sur la position énergétique et dans l'expression de la fonction d'onde de l'état lié cesse d'être négligeable.

#### I.4.1.c.- Modèle du défaut quantique.

Proposé par Bebb et Chapman [11,15], ce modèle tient compte de l'influence du potentiel de coeur tout en conservant la décroissance en 1 du potentiel loin du défaut. Le potentiel de coeur est difficile à établir, ainsi que la fonction d'onde associée au défaut dans cette même zone. L'idée de base de ce modèle est alors de résoudre l'équation de Schrödinger pour la région extérieure au coeur uniquement en У incorporant un paramètre qui traduise implicitement une condition aux limites entre la solution de coeur inconnue et la solution externe de type hydrogénoīde. Ce paramètre est le niveau d'énergie de l'état lié est ajusté sur la valeur observée expérimentalement qui E . L'approximation de Kohn est également appliquée ici. Ainsi, l'enveloppe de la fonction d'onde de l'état lié pour la région externe vérifie l'équation :

$$\left(\frac{-\vec{h}^2}{2m^*} \frac{\nabla^2}{Kr} - E_{obs}\right) F_{v}(\vec{r}) = 0$$
(1.31)

La solution est le produit d'une fonction de Wittaker par une harmonique sphérique. Un développement asymptotique de la partie radiale de F (r) pour r grand s'écrit :

$$P_v(r) = N_v r^{v-1} e^{-r/va^*}$$
 (1.32)

où ν est le paramètre ajustable choisi en fonction du niveau d'énergie désiré et dont on connaît l'expression pour les systèmes hydrogénoīdes :

$$E_{obs} = \frac{-R^*}{v^2}$$
 où  $R^* = \frac{m^* e^4}{2\bar{h} \kappa^2}$  (1.33)

v n'est en général pas un entier ; en fonction du nombre quantique n, on peut écrire v = n - p où p est appelé défaut quantique.

Cette méthode admet aussi pour hypothèse que la contribution essentielle à l'intégrale représentant l'élément de couplage optique dans l'expression de la section efficace de photoionisation provient de la région externe, loin de l'influence du coeur, c'est à dire pour les grandes valeurs de r. Ceci explique l'emploi de la forme asymptôtique (1.32) pour la fonction d'onde de l'état lié.

Il reste alors à caractériser l'état de bande. Bebb et Chapman ont d'abord proposé [11] de résoudre l'équation (1.31) pour des énergies positives. Le traitement est alors analogue à celui de la de l'atome d'hydrogène. Toutefois les fonctions photoionisation coulombiennes à énergie positive, solutions libres de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène, sont de nature tout à fait différente des états de bande d'un cristal. Bebb a ensuite proposé [15] d'utiliser des ondes planes ce qui entraîne un calcul plus simple et donne des résultats analytiques d'exploitation plus aisée. Cependant, ces ondes planes ne prennent pas en compte la rupture de symétrie de translation ni la perturbation apportée par la présence du défaut ponctuel.

C'est pourquoi nous avons choisi de développer un calcul où nous considérons que l'état de bande est issu d'une onde plane, celle-ci étant toutefois orthogonalisée aux états atomiques du défaut. En effet, la résolution de la véritable équation de Schrödinger du système conduirait à une solution à la fois délocalisée dans l'espace (comme une

onde plane) et orthogonale à la fonction d'onde de l'état lié (de type atomique). Afin de conserver des expressions simples nous supposons un état lié de type atomique et de symétrie de type "s" représenté par une fonction de Slater :

$$| \phi_{\rm d} \rangle = (\frac{\alpha^3}{\pi})^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r}$$
 (1.34)

La forme de l'état de bande et le calcul de la section efficace de photoionisation figurent en annexe l. Le résultat est comparé avec celui obtenu dans le cas d'une onde plane pure



Figure 1.3 - Courbes de section efficace de photoionisation (voir texte) : - trait plein :  $\sigma^{\bullet}$  - trait pointillé :  $\sigma$ 

On note une importante différence. En particulier la position en énergie du maximum de la section efficace de photoionisation se rapproche du seuil de transition lorsque l'on considère l'état de bande modifié par la présence du défaut. Ce résultat correspond bien au cas intermédiaire entre ce qui est obtenu à partir d'une onde plane pure et le résultat donné par le modèle hydrogénoïde (section efficace de photoionisation maximale au seuil de transition). En outre, on note une atténuation de la section efficace de photoionisation en bord de bande lorsque la perturbation apportée sur l'onde plane par le défaut est prise en considération.

Deux remarques peuvent être faites quant aux limites du modèle de Bebb et Chapman. Tout d'abord l'énergie E introduite comme solution de l'équation différentielle (1.31) n'en est en général pas une solution propre. Ceci peut avoir pour conséquence de faire diverger la fonction d'onde à l'origine, ce qui n'affecte certes pas sa validité à grande distance de cette origine et, donc, n'influe pas sur le calcul de la efficace de photoionisation, section mais pose un problème de normalisation. Les fonctions d'onde employées par Bebb et Chapman ne sont en général pas normées à l'unité. En outre, un calcul de Blow et Inkson [20] a montré que la contribution apportée par la région de coeur à la section efficace de photoionisation pouvait atteindre 40 % dans le cas de défauts très profonds.

Une amélioration de ce modèle, en particulier une normalisation de la fonction d'onde de l'état lié et un calcul plus complet du terme de couplage optique entre états initiaux et finaux, ont été apportés par Chaudhuri [16].

#### I.4.1.d.- Modèle de fonctions atomiques.

Ce modèle, développé par Loualiche etal [6], est fondé sur l'approximation des liaisons fortes, c'est à dire que les orbitales atomiques constituent un bon choix de fonctions de base pour décrire les fonctions d'onde du système. La fonction d'onde de l'état lié est choisie de manière à posséder une expression simple qui fasse clairement apparaître ses propriétés de symétrie. L'état étant très localisé, il est supposé être bien représenté par une fonction atomique de Slater (de type "s" ou "p"). Par exemple :

$$| \varphi_d \rangle \propto e^{-\alpha r}$$
 (1.35)

pour une fonction de symétrie "s". Le paramètre de décroissance α est ajusté par comparaison avec les données expérimentales.

L'état de bande est formulé dans le cadre d'une théorie de perturbation  $\vec{k}.\vec{p}.Ainsi$ , pour une bande n dont l'extrêmité est en  $\vec{k} = \vec{k}_n$ on a :

$$| \varphi_n (\vec{k}, \vec{r}) \rangle = e^{i(\vec{k} - \vec{k}_n) \cdot \vec{r}} \cdot f_n(\vec{r})$$
 (1.36)

Ici encore, l'approximation des liaisons fortes est appliquée pour remplacer la fonction enveloppe  $f_n(\vec{r})$  par une fonction de Slater de symétrie souhaitée.

L'expression simple et analytique obtenue alors pour l'élément de couplage optique  $\langle \varphi_d | - i\hbar \frac{\partial}{\partial z} | \varphi_n(\vec{k}) \rangle$  permet alors d'inclure au

calcul le couplage électron-phonon. Ce calcul est appliqué au traitement de la lacune d'arsenic dans As Ga.

#### I.4.1.e.- Méthode des ondes évanescentes.

Le principe de cette méthode repose sur les propriétés des structures de bandes complexes des semi-conducteurs développées par Heine [21].

Blow et Inkson [20] appliquent cette méthode au calcul de la section efficace de photoionisation des défauts profonds dans les semiconducteurs en développant leurs calculs dans un modèle d'électrons quasi-libres. Le potentiel est sinusoīdal et à symétrie sphérique (modèle de Pern) [22]. L'hamiltonien monoélectronique s'écrit pour le cristal parfait :

$$H_{o} = -\frac{\bar{h}^{2}}{2m} \nabla^{2} + 2V \cos Gr$$
 (1.37)

où G =  $||\vec{G}||$  traduit la périodicité du potentiel.

La structure de bandes se calcule analytiquement dans un modèle ne retenant que deux bandes. En outre, il est possible de décrire le comportement d'un été localisé lié à la présence d'un défaut et dont le niveau d'énergie peut être obtenu en un endroit quelconque de la bande

interdite en introduisant un vecteur d'onde complexe  $\vec{k} = \frac{\vec{G}}{2} + i\vec{q}$ . Les états obtenus alors sont évanescents. L'avantage de cette méthode est d'obtenir une fonction d'onde  $| \phi_d \rangle$ , et, en particulier, son extension spatiale, cohérente avec la position du niveau d'énergie  $E_d$ . Il n'est ainsi pas nécessaire de recourir à l'approximation de masse effective pour fixer la position de  $E_d$  comme pour d'autres modèles précédemment étudiés. La fonction d'onde obtenue pour l'état lié

s'exprime en  $\frac{e^{-qr}}{r}$  pour r suffisamment grand, elle diverge en r = 0. Ceci traduit la nécessité de décrire la région de coeur du défaut différemment. Le potentiel central introduit par Blow et Inkson est un puits carré sphérique qui conduit à des fonctions de Bessel sphériques pour la fonction d'onde  $| \varphi_d >$ . Les conditions de continuité avec la forme obtenue à grande distance du défaut (onde évanescente) fixent les paramètres.

L'influence des symétries des fonctions d'onde des états liés et de bandes intervient par la prise en compte de leurs harmonique sphériques respectives. On sait en effet que l'opérateur  $\frac{\partial}{\partial z}$  qui apparaît dans l'expression du couplage optique (si z est la direction de polarisation de la lumière) ne couple que des états dont les nombres quantiques azimutaux respectifs l et l' vérifient l'équation : l' - l = + l.

Une autre application de la méthode des ondes évanescentes a été effectuée par Burt [13] et par Dzwig, Crum, Burt et Inkson [23] sur un cristal de As Ga.

Le défaut considéré par Burt [13] est un plan d'impuretés qui est perpendiculaire à la direction (111) du cristal et qui passe soit par des atomes de Ga, soit par des atomes de As. Le potentiel perturbateur associé au défaut n'est non nul que sur ce plan, il est égal à une

valeur V constante sur tout le plan d'impuretés. Le problème retrouve ainsi une symétrie de translation parallèlement à ce plan. Les fonctions d'ondes des états liés ou de bandes sont écrites (suivant la méthode de Heine) en fonction des ondes de Bloch et des ondes évanescentes calculées à partir du cristal non perturbé (celles-ci sont déterminées numériquement à partir d'une méthode de pseudo-potentiels). En pratique, seul un nombre fini d'entre elles est retenu dans le calcul.

La profondeur du niveau d'énergie associé à l'état lié est déterminée en fonction de V.

Le défaut considéré en référence [23] est cette fois un superréseau plan d'impuretés. Le potentiel perturbateur est localisé (toujours sous forme de fonction delta) sur certains sites atomiques uniquement. Le calcul effectué considère le plan [111], comme précédemment, dans lequel on a remplacé un atome de Ga sur deux par un défaut ponctuel (superréseau d'impuretés 2x2). On retrouve aussi des propriétés de translation parallèlement au plan impureté. Le traitement (numérique) est analogue au cas précédent.

Cette méthode est surtout valable pour des problèmes plans (surfaces, interfaces).

I.4.1.f.- Projection sur les fonctions de Bloch.

Dans ce modèle, fréquemment développé et appliqué [2, 3, 4, 12], on exprime la fonction d'onde de l'état lié en terme de projections sur les ondes de Bloch du cristal parfait.

$$| \varphi_{d} \rangle = \sum_{b,\vec{k}} A_{b,\vec{k}} | \Phi_{b,\vec{k}} \rangle$$
(1.38)
où l'onde de Bloch s'écrit :

$$| \Phi_{b,\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = U_{b,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$
(1.39)

 $U_{b,k}$ ,  $\vec{(r)}$  est une fonction possédant la périodicité du réseau. L'état de bande impliqué dans la transition optique est supposé être une onde de Bloch du cristal parfait.

Si l'on ne considère dans l'équation (1.38) que la contribution d'une seule bande b et que la transition s'effectue vers la bande b', le calcul du couplage optique se résume à celui du couplage entre deux ondes de Bloch. La transition optique étant verticale dans un schéma de bandes, les vecteurs k des états initiaux et finaux sont identiques. L'opérateur  $\frac{\partial}{\partial z}$  ne peut coupler deux ondes de Bloch de vecteurs d'onde différents (dans l'approximation dipôlaire).

Nous obtenons ainsi l'expression simplifiée :

 $\langle \Phi_{b,\vec{k}} | -i \bar{h} \frac{\partial}{\partial z} | \Phi_{b',\vec{k}} \rangle = -i \bar{h} \int_{V} U_{b,\vec{k}}^{*} \frac{\partial}{\partial z} (U_{b',\vec{k}}) dv + \bar{h} k_{z} X$ 

$$\int_{V} U_{b,\vec{k}}^{*} U_{b',\vec{k}} dv \qquad (1.40)$$

où nous voyons apparaître deux contributions mutuellement incompatibles par symétrie. En effet, si la transition s'effectue entre l'état lié et la bande dont est issue la fonction d'onde de l'état lié (c'est à dire b = b') alors le premier terme est nul. Nous obtenons une transition dite interdite puisque nulle en  $\vec{k} = \vec{o}$ .

Par contre, si la fonction d'onde de l'état lié ne s'écrit pas en fonction de l'état de Bloch vers lequel s'effectue la transition optique, c'est le deuxième terme de (1.40) qui s'annule et il s'agit alors d'une transition dite permise , présentant une valeur non nulle pour  $\vec{k} = \vec{o}$ .

Cette remarque permettrait donc, en principe, de déduire la symétrie de la fonction d'onde associée à l'état lié à partir de la forme obtenue expérimentalement pour la section efficace de photoionisation en bord de seuil.

Toutefois, la fonction d'onde associée à un niveau profond dans la bande interdite, et donc fortement localisée dans l'espace, se projette de manière non négligeable sur de très nombreuses fonctions de Bloch issues de plusieurs bandes. C'est ainsi qu'Inkson [12] a introduit ce qu'il appelle des transitions non verticales, c'est à dire où les fonctions d'onde de l'état lié et de l'état de bande n'ont plus le même vecteur d'onde 'k. Cela donne encore de nouvelles formes de courbes pour la section efficace de photoionisation, ce qui rend encore plus délicate l'interprétation des courbes expérimentales.

#### I.4.2.- Influence de la perturbation sur les états de bande.

La plupart des modèles développés et appliqués dans la littérature décrivent l'état de bande par une fonction d'onde du cristal parfait. En réalité, ces ondes de Bloch ne peuvent plus convenir puisque le système perd sa symétrie de translation lorsqu'on introduit un défaut ponctuel. En outre, la modification des états de bande est essentiellement localisée au voisinage du défaut, c'est à dire dans la région où s'étend la fonction d'onde associée à l'état lié. On peut alors prévoir que l'élément de couplage optique  $< \varphi_d \mid -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \mid \varphi_{b,\vec{k}} >$  subira aussi une important modification si on utilise la véritable fonction d'onde de l'état de bande.

Jaros, Banks et Brand ont développé un calcul de la section efficace de photoionisation des défauts profonds dans les semiconducteurs par une méthode de fonction de Green [24,25]. Toutefois, ils rejettent d'emblée l'influence de la perturbation subie par les états de bande et n'envisagent qu'un effet dû aux états résonnants et anti résonnants dans les bandes. Cette idée s'appuie sur les modifications de densités d'états totales (et non locales) qui n'apparaissent importantes

que lorsqu'ils y a un état résonnant ou anti résonnant [26].

Cependant, la fonction d'onde de l'état lié est très localisée dans l'espace, ainsi la transition ne peut se faire que vers les projections des états de bande sur les fonctions atomiques proches du défaut. Ainsi, c'est en terme de densités d'états locales que s'exprime la section efficace de photoionisation : nous en donnons la confirmation dans les prochains chapitres où nous développons nos calculs dans l'approximation des liaisons fortes. En particulier un calcul fait au chapitre II et concernant le cas d'une lacune dans un modèle moléculaire nous permettra d'apporter une réponse de manière analytique. Notons enfin que le caractère local de la perturbation subie par les états de bande a déjà été exprimé par l'orthogonalisation de ces états de bande à l'état lié dans le calcul figurant en annexe l (voir § I.4.1.c).

L'influence de la modification des états de bande sur la réponse optique d'un système a déjà été observé par Burt dans As Ga [13]. Un calcul des éléments de couplage optique entre un état lié et un état de la bande de conduction est effectué avec, puis, sans prise en compte de la modification apportée aux ondes de Bloch du cristal par le potentiel lié à l'impureté. Il montre, dans le cas d'un niveau E<sub>d</sub> profond (à 106 eV du bas de B.C) que la prise en compte de l'effet perturbateur sur les états de bande provoque une forteatténuation du couplage optique en bord de seuil de transition.

Jones et Inkson ont récemment repris [14] le modèle de bande sphérique développé par Blow et Inkson [20] (voir § I.4.1.e). Deux calculs de l'élément de couplage optique entre l'état lié et un état de bande (valence ou conduction) sont effectués. Dans le premier calcul l'état de bande est décrit sans tenir compte de la perturbation apportée par le défaut et obtenu par résolution de l'équation (1.37). Le second calcul considère une fonction d'onde pour l'état de bande du type fonction de Bessel pour la région de coeur du défaut et une combinaison de fonction de Bessel et de Neumann sphérique pour la région extérieure. La fonction d'onde de l'état lié possède dans chaque cas la forme décrite au § I.4.1.e.

Une profonde modification de l'élément de couplage associé à une transition vers le bas de la bande de conduction est observée lorsque l'état lié est de symétrie l = o et l'état de bande de symétrie l = l (voir figure 1.4). Il est également montré que cet effet est lié à la modification subie par la densité d'états locale dans la région du défaut.



Figure 1.4.- Courbe représentant les carrés des éléments de matrice optique pour une transition d'un état de symétrie s vers la bande de conduction en fonction de l'énergie d'excitation (D'après Jones et Inkson [14]) : - sans modification des états de bande : courbe en pointillé.

- avec modification des états de bande : courbe en trait plein.

Ces conclusions sont corroborées par nos travaux. Toutefois, ce modèle s'appuie sur une approximation d'électrons quasi-libres à deux bandes. Il ne traduit donc ni la réelle symétrie du cristal, ni sa véritable structure de bandes et ne fait pas intervenir les véritables fonctions d'onde du cristal. En outre, ces résultats ne tiennent pas compte de la présence et de l'influence d'états résonnants et antirésonnants dans les bandes permises. Ces états, nous le verrons, peuvent même apparaître assez près des bords de bandes.

Ridley [9] développe un calcul de la section efficace de photoionisation en décrivant l'état lié et les états de bande dans l'approximation de Kohn, dans un modèle à deux bandes et qui s'inspire du modèle du défaut quantique [11,15]. Toutefois, le potentiel dans la région de coeur de l'impureté est ici explicitement introduit. L'espace est divisé en trois régions :

- une région centrale (coeur de l'impureté) caractérisée par  $r \stackrel{<}{=} r_1$ où le potentiel est représenté sous la forme d'un puits carré sphérique.
- une seconde région, caractérisée par  $r_1 \stackrel{\leq}{=} r \stackrel{\leq}{=} r_2$ , où le potentiel est coulombien. (analogue au modèle de Bebb et Chapman [11].
- une troisième région ( $r \stackrel{>}{=} r_2$ ) où l'influence du défaut sur les états de bande devient négligeable. Ceux-ci sont alors représentés par des onde planes.

La courbe de section efficace de photoionisation obtenue est monotone et croissante dans la gamme de validité du modèle, c'est àdire pour des énergies d'excitation faiblement supérieures au seuil de transition (quelques dixièmes d'eV au-dess us de ce seuil). Ce résultat s'oppose à ceux obtenus par la plupart des modèles précédemment étudiés [10,11,20] qui étaient destinés à interprêter le maximum d'absorption d'un état lié profond vers la bande de conduction, maximum observé expérimentalement sur de nombreux systèmes. Notons toutefois que, très souvent, les énergies de transitions obtenues pour ces maxima sont nettement supérieuresaux énergies de seuil (par ex. pour le modèle de Lucovsky). En fait, les positions énergétiques des maxima sont fréquemment en dehors des limites de validité de ces modèles (fondés, pour la plupart, sur les approximations de masse effective, de Kohn, de parabolicité et d'isotropie des bandes, de bande unique ...).

## I.5.- CONCLUSION.

Certains calculs [9, 13, 14] ont montré l'influence de la modification apportée aux états de bande par le potentiel lié à l'impureté sur les courbes de section efficace de photoionisation.

Toutefois, le recours de la plupart d'entre eux aux approximations de bande unique, de masse effective, etc., ne permet pas un calcul suffisamment complet pour permettre une comparaison aux résultats expérimentaux. En outre, l'effet d'états résonnants et antirésonnants dans les bandes permises n'a pas encore été intégré aux calculs de section efficace de photoionisation.

Nous nous proposons, dans les chapitres suivants, d'étudier en détail l'effet de la perturbation des états de bande. Dans ce but, nous avons choisi de développer ci-après nos calculs dans l'approximation des liaisons fortes en appliquant le formalisme des fonctions de Green, particulièrement adapté au traitement des défauts ponctuels dans les semi-conducteurs. CHAPITRE II

## CHAPITRE II

## FORMALISME GENERAL

## APPLICATION A L'ETUDE DE LA CHAINE LINEAIRE

#### II.1.- INTRODUCTION.

Nous présentons ici une méthode de calcul de la section efficace de photoionisation s'inscrivant dans le cadre du formalisme des fonctions de Green. Ce formalisme est fréquemment employé pour étudier des défauts ponctuels dans les cristaux [1, 2, 3, 4, 5, 6 par exemple].

Notre modèle est fondé sur l'approximation des liaisons fortes, c'est à dire que nous développons les fonctions d'onde du système dans la base des orbitales atomiques. Dans la pratique, seuls quelques états atomiques correspondant aux couches externes occupées des atomes seront pris en considération.

Nous abordons ensuite l'étude semi-analytique d'un défaut ponctuel dans une chaîne linéaire covalente. Les courbes de section efficace de photoionisation correspondant à des transitions entre l'état lié associé au défaut et la bande de valence sont analysées en fonction de la profondeur du niveau d'énergie E<sub>d</sub> et de la symétrie de cet état lié. Nous avons vu au Chapitre I que les états de bande du cristal perturbé par la présence du défaut ne sont plus des fonctions de Bloch.

Nous analysons, dans ce chapitre, l'effet de la modification des états de bande sur la section efficace de photoionisation. L'étude de la lacune dans un modèle moléculaire montrera de manière analytique que la section efficace de photoionisation est reliée aux densités d'états locales du cristal au voisinage du défaut.

### II.2. FORMALISME GENERAL.

Nous avons obtenu, au chapitre I, l'expression (1.7) de la section efficace de photoionisation concernant une transition optique entre un état lié et les états de bande du cristal. L'état lié est représenté par la fonction d'onde  $| \Psi_d \rangle$  dont on ne retiendra désormais que la contribution électronique ; le niveau d'énergie associé est  $E_d$  (situé dans la bande interdite). Les états de bande sont représentés par les fonctions d'onde  $| \Psi_n, k \rangle$ , les niveaux d'énergie associés sont notés  $E_{n,k}$ .

$$\sigma(h\nu) = \frac{4\pi^2 ch}{Ao^2 h\nu} \sum_{n,k} |\langle \Psi_d | \Omega_o | \Psi_{n,k} \rangle|^2 \delta(h\nu - | E_{n,k} - E_d |)$$
(2.1)

Où l'on note  $\mathbf{\Omega}_{\mathbf{0}} = \frac{\mathbf{e}}{\mathbf{m} \mathbf{c}}$   $\vec{A}\mathbf{0}$ ,  $\vec{p}$  qui est un opérateur hermitique puisque  $\vec{p}$  est hermitique.

Nous obtenons alors, pour la section efficace de photoionisation, la forme suivante :

$$\sigma(h\nu) = \frac{4\pi^2 c\bar{h}}{Ao^2 h\nu} < \Psi_d \mid \Omega_o \left(\sum_{n,k} | \Psi_{n,k} > < \Psi_{n,k} | \delta (h\nu - |E_{n,k} - E_d|) \right) \Omega_o | \Psi_d >$$
(2.2)

Or, on montre [3] que :

$$\delta(hv - | E_{n,k} - E_d|) = \frac{1}{\pi} \frac{\lim_{\eta \to 0^+} \frac{\eta}{(hv - |E_{n,k} - E_d|)^2 + \eta^2}}{(hv - |E_{n,k} - E_d|)^2 + \eta^2}$$
(2.3)

D'où nous écrivons la relation suivante :

$$\sum_{n,k} (\Psi_{n,k} > \langle \Psi_{n,k} | \delta (h\nu - |E_{n,k} - E_d|) = \frac{-1}{\pi} X$$

$$\sum_{n,k} |\Psi_{n,k} > \langle \Psi_{n,k} | \times Im \left( \frac{\lim_{\eta \to 0^+} 1}{\eta \to 0^+} + \frac{1}{h\nu - |E_{n,k} - E_d| + i\eta} \right)$$
(2.4)

où Im [] représente la partie imaginaire de l'expression entre crochets.

Par définition [3] de l'opérateur de Green G associé au système, nous écrivons :

$$G(E) = \frac{\lim_{n \to 0^+}}{n \to 0^+} \sum_{n,k} \frac{|\Psi_{n,k} > \langle \Psi_{n,k}|}{E - E_{n,k} + i\eta}$$
(2.5)

d'où nous déduisons l'équation de départ pour tous nos calculs :

$$\sigma(h\nu) = - \frac{4\pi}{Ao^2} \frac{ch}{h\nu} \operatorname{Im} \left( \langle \Psi_{d} \mid \Omega_{o} \mid G (E_{d} \pm h\nu) \mid \Omega_{o} \mid \Psi_{d} \rangle \right)$$
(2.6)

avec le signe +(-) s'il s'agit d'une transition vers la bande de conduction (valence).

Avant de poursuivre notre étude, il s'avère nécessaire de préciser quelque peu le formalisme des fonctions de Green et d'en rappeler les propriétés essentielles qui seront utilisées par la suite. Une revue plus complète sur le sujet pourra être lue en références [2] et [3].

#### II.2.1.- Cristal parfait.

Considérons un cristal parfait pour lequel nous associons à l'Hamiltonien monoélectronique H<sup>O</sup> un opérateur de Green défini par :

$$G^{0} (E) = \frac{\lim_{\eta \to 0^{+}} + (E - H^{0} + i\eta)^{-1}}{(2.7)}$$

La connaissance des fonctions de Green (éléments de matrice de l'opérateur G<sup>o</sup> dans une base choisie) associée au système suffit à le caractériser totalement. En particulier, la densité d'états nous est donnée par les termes diagonaux de la matrice G<sup>o</sup>. Par exemple, l'élément < i $\alpha \mid G^{\circ} \mid i\alpha > o\hat{o}$  i est un indice de site et  $\alpha$  un indice d'orbitale permet d'obtenir la densité d'états locale (site i) et partielle (états de symétrie  $\alpha$ ) par l'équation :

$$n_{i,\alpha} \quad (E) = \frac{-1}{\pi} \quad Im \left[ < i\alpha \mid G^{0}(E) \mid i\alpha > \right]$$
(2.8)

II.2.2.- Cristal perturbé.

L'introduction d'une perturbation localisée dans l'espace et représentée en conséquence, dans la base des orbitales atomiques, par une matrice carrée de taille finie et notée V , modifie la structure de bande et les densités d'états du cristal. Toutes ces modifications peuvent être exprimées par des propriétés de l'opérateur de Green.

Si nous notons G l'opérateur de Green, ou résolvante, du système perturbé, celle-ci se trouve reliée à la résolvante G<sup>O</sup> du système non perturbé par l'équation de Dyson :

 $G(E) = G^{o}(E) + G^{o}(E) \vee G(E)$  (2.9)

Les états propres du nouveau système sont :

 soit les nouveaux états formant les bandes permises et qui s'écrivent alors en fonction des états de bandes
 \$\frac{1}{2}\mathcal{P}\_{b,k}^{O}\$ > du système non perturbé selon l'équation :

$$|\Psi_{b,k}\rangle = |\Psi_{b,k}\rangle + G(E) \vee |\Psi_{b,k}\rangle$$
 (2.10)

 soit des états localisés dans les bandes interdites du cristal non perturbé et associés, dans notre cas, à la présence de l'impureté. Ils sont alors solutions de l'équation :

$$| \Psi_d \rangle = G^{0}(E) \vee | \Psi_d \rangle$$
 (2.11)

Cette dernière équation peut se mettre sous une forme plus intéressante :

$$\begin{bmatrix} I - G^{q}(E) \ V \end{bmatrix} | \Psi_{d} \rangle = 0 \tag{2.12}$$

Etant donné que nous cherchons des solutions non nulles pour l'état localisé  $| \Psi_{d} >$ , la condition d'existence s'écrit simplement :

$$D\acute{e}t [ I - G^{o}_{(F)} V ] = 0$$
 (2.13)

Cette équation fixe les niveaux d'énergie des états localisés, losqu'ils existent, associés à la présence du défaut dans le cristal semi-conducteur.

Il est à noter que les états résonants et antirésonants sont obtenus de la même manière pour des énergies situées, cette fois, dans les bandes permises du cristal. L'étendue spatiale de la fonction d'onde associée au défaut  $| \Psi_{d} >$  peut également s'exprimer en termes de fonction de Green.

En résumé, l'attrait essentiel de cette méthode réside dans le fait que toutes les caractérisques du système étudié intervenant dans notre problème, c'est à dire la position du niveau d'énergie associé à l'impureté, l'extension de la fonction d'onde correspondante ainsi que la modification de la densité d'états dans les bandes sont liées à la seule connaissance des fonctions de Green du cristal non perturbé et de la forme du potentiel perturbateur. Ceci explique l'emploi et le succès de cette méthode dans de nombreuses études ; toutefois, dans notre cas, le calcul de la section efficace de photoionisation tenant compte de la modification des états de bandes nécessitera le calcul des fonctions de Green du cristal perturbé.

En outre, nous noterons également que la taille de la partie utile du système d'équations dérivées de (2.12) est fixée par la portée du potentiel qui est toujours très réduite pour un centre profond.

#### **II.3.- POTENTIEL PERTURBATEUR.**

La difficulté majeure et commune à tous les calculs relatifs au comportement d'impuretés dans un cristal réside dans l'expression du potentiel lié à la perturbation électronique apportée par le défaut. De nombreuses études (voir Chap. I) ont considéré l'existence de deux régions distinctes : une région de coeur, aux dimensions atomiques, le potentiel y étant parfois symbolisé par un puits carré, et une région externe plus étendue, où le potentiel est coulombien ; ces deux régions apportant une contribution à la section efficace de photoionisation. Toutefois, l'aspect essentiel lié au problème du choix de potentiel réside dans la détermination d'une fonction d'onde associée à l'impureté qui soit la plus précise possible, affinant ainsi le calcul de la section efficace de photoionisation (éq. 2.1). Dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes que nous employons ici, nous devons faire intervenir le fait que l'atome substitutionnel est différent des atomes du cristal. En toute rigueur, nous devrions aussi faire intervenir des modifications sur les paramètres concerannt les voisins et ,notamment, les interactions entre ceux-ci et le défaut [7].

Ici toutefois, afin de conserver une forme simple pour la matrice V nous permette de développer notre calcul de la section efficace de qui photoionisation jusqu'à tenir compte d'un grand nombre de voisins (nécessaire pour observer une convergence) nous considérons la perturbation localisée sur le défaut uniquement. Afin de distinguer l'impureté des autres atomes du cristal nous introduisons un terme intraatomique de perturbation égal à V et commun à toutes ses orbitales. Les autres interactions, y compris pour le défaut, seront considérées comme inchangées. La fonction d'onde associée au défaut, toutefois, s'étendra de manière significative sur plusieurs distances atomiques.

En conséquence, la matrice du potentiel perturbateur est diagonale, carrée et de rang égal au nombre d'orbitales considérées pour décrire l'atome d'impureté.

Ce choix de potentiel restreint à priori notre étude au seul cas des défauts ponctuels et assez localisés, c'est à dire dont le niveau d'énergie associé est situé vers le centre de la bande interdite du cristal semi-conducteur. Ce sont aussi les défauts dont la fonction d'onde est la moins étendue dans l'espace et qui permettront par conséquent d'atteindre le plus rapidement la convergence dans le calcul de section efficace de photoionisation. Ainsi, ces approximations se trouvent être parfaitement cohérentes avec les objectifs de notre étude.

#### II.4.- CHAINE LINEAIRE COVALENTE.

II.4.1.- Définition du modèle.

II.4.1.a.- Description du cristal parfait.

Nous considérons une chaîne linéaire infinie d'atomes, tous identiques les uns aux autres. Nous ne retenons que deux orbitales par atome : une de type "s", l'autre de type "p" dirigée suivant l'axe de la chaîne. En outre, nous appliquons l'approximation des liaisons fortes aux premiers voisins, ce qui signifie que nous négligeons les recouvrements entre orbitales et que nous ne tenons compte que des intégrales de résonance entre premiers voisins.

Avant de préciser les paramètres pris en compte, nous définissons la base d'orbitales hybridées "sp" de la manière suivante : pour le i<sup>ème</sup> atome représenté par ses orbitales  $|s_i^{>} = t |p_i^{>}$ , nous construisons :

$$|i, +\rangle = \frac{|s_i\rangle + |p_i\rangle}{\sqrt{2}}$$
 et  $|i, -\rangle = \frac{|s_i\rangle - |p_i\rangle}{\sqrt{2}}$  (2.14)

L'orbitale |i,+> pointe dans le sens des abscisses croissantes, l'orbitale |i,-> pointe dans le sens des abscisses décroissantes, comme nous le représentons en figure 2.1.

Nous ne considérons plus par la suite que deux couplages majeurs :

- \* un couplage intraatomique, que nous notons  $\Delta = \langle i, + | H | i, \rangle$ où H représente l'hamiltonien lié au cristal.
- \* un couplage interatomique entre orbitales hybridées pointant l'une vers l'autre et situées sur des atomes premiers voisins. Ce couplage est noté  $\beta = \langle i, + | H | i+1, - \rangle$ .

En outre, l'énergie d'une orbitale hybridée est égale à  $\frac{Es + Ep}{2}$ où E<sub>s</sub> et E<sub>p</sub> désignent respectivement l'énergie des orbitales de type "s" et "p" d'un atome du cristal. Cette grandeur sera considérée par la suite comme origine des énergies.

Nous schématisons les interactions sur la figure 2.1



Figure 2.1.- Chaîne linéaire covalente.

Nous prendrons, pour décrire cette chaîne linéaire, les paramètres  $\Delta = -1$ , leV et  $\beta = -3$ , 3eV ce qui correspond à une sit **u**ation de forte covalence. Les fonctions de Green (éléments de matrice de l'opérateur de Green) sont calculées analytiquement en employant l'équation de Dyson (2.9) ; les résultats figurent en annexe 2.

Les interactions retenues pour décrire l'Hamiltonien permettent d'obtenir des relations de récurrence entre les fonctions de Green qui s'expriment simplement dans la base des orbitales hybridées choisie.

### II.4.1.b.- Description du cristal perturbé.

Nous substituons maintenant à l'un des atomes de la chaîne une impureté et nous plaçons l'origine sur ce site perturbé. Comme il a été vu précédemment, nous considérons un décalage des énergies moyennes des orbitales situées au site origine d'une valeur V. Le cas où V tend vers l'infini représente le cas de la lacune puisqu'alors l'énergie des orbitales est infiniment grande face aux autres énergies du système [1, 4,]. Nous supposons en outre que toutes les autres interactions restent inchangées. Nous représentons la chaîne perturbée en figure 2.2.



Figure 2.2.- Chaîne linéaire perturbée par une impureté substitutionnelle (au site 0).

La perturbation est représentée par une matrice carrée diagonale de taille 2, soit dans la base des orbitales hybridées, soit aussi dans la base des orbitales atomiques. II.4.2.- Caractérisation de l'état lié.

II.4.2.a.- Niveau d'énergie :

S'ils existent les niveaux d'énergie associés à l'impureté situés dans la bande interdite sont donnés par la condition d'annulation du déterminant (2.13), c'est à dire que nous avons au maximum deux solutions pour une valeur de V donnée :

\* soit : 
$$1 - V < s_0 | G^0 (E_d) | s_0 > = 0$$
 (2.15)

ce qui correspond à un état de défaut symétrique par rapport à l'origine de la chaîne.

\* soit : 
$$1 - V < p_0 | G^0 (E_d) | p_0 > = 0$$
 (2.16)

ce qui correspond à un état de défaut antisymétrique par rapport à l'origine de la chaîne.

La résolution des équations (2.15) et (2.16) peut être effectuée analytiquement à partir de la connaissance des fonctions de Green intraatomiques pour la chaîne linéaire infinie et dont le calcul est développé en annexe 2. Deux courbes  $E_d = f(V)$  sont obtenues (fig. 2.3), l'une pour les états symétriques, l'autre pour les états antisymétriques.

Nous vérifions que la dégénérescence de ces deux types d'état est obtenue dans le cas où le défaut est une lacune. En effet, dans ce cas précis, les deux demi-chaînes sont totalement déconnectées. Le système présente alors deux orbitales pendantes totalement identiques donnant deux états liés dont les niveaux d'énergie sont dégénérés.



Bande de valence

Figure 2.3.- Courbe donnant la position du niveau d'énergie E en fonction du potentiel V. - traits pleins : état lié antisymétrique, - traits pointillés : état lié symétrique.

### II.4.2.b.- Extension de la fonction d'onde.

Utilisant les orbitales hybridées définies en (2.14) nous écrivons l'état associé àl'impureté  $|\Psi_d\rangle$  sous la forme de la combinaison linéaire suivante :

$$|\Psi_{d}\rangle = \sum_{i=-\infty}^{\infty} a_{i,+} | i,+\rangle + a_{i,-} | i,-\rangle$$
 (2.17)

Injectant cette expression de  $| \Psi_{d} > dans l'équation (2.11) nous obtenons un système homogène d'équations linéaires dont la résolution conduit aisément à la connaissance des coefficients <math>a_{i,+}$  et  $a_{i,-}$ . La méthode générale de calcul de ces coefficients est rapportée en annexe 3.

Compte tenu des relations de récurrence obtenues pour les fonctions de Green (annexe 2) nous remarquons que les coefficients  $a_{i+}$  et  $a_{i-}$ s'obtiennent par l'expression de séries géométriques. Dans le tableau ci-dessous nous figurons, pour certaines valeurs de potentiel V, la projection de l'état lié antisymétrique sur l'orbitale hybridée située sur le défaut :  $a_{0,+}$ , ainsi que la projection sur l'orbitale pointant vers le défaut :  $a_{1,-}$  et le paramètre de décroissance K, qui est la raison commune aux deux séries géométriques.

## Tableau 2.1

V(eV)	Ed (eV) état antisymétrique	°1,-	°,+	К	
<del></del>					
- 1.000	0,00969	-0,66666	0,00220	-0,33334	
- 10	0,96765	-0,62312	0,20839	-0,36957	
- 5	1,65141	-0,53505	0,31806	-0,47448	

La figure 2.4 montre l'enveloppe obtenue en représentant la somme des carrés des projections, appelés poids de l'état lié,  $|a_{i,-}|^2 + |a_{i,+}|^2$  en fonction de la position atomique i , elle renseigne directement sur la localisation de l'électron associé à l'état  $|\Psi_d >$ .



Figure 2.4.- Extension de l'état lié antisymétrique. Courbes donnant les poids de l'état lié en fonction de la position atomique (l'impureté occupe la position origine) pour diverses valeurs de V :

X.		v	=	-	1000	e v	
	:	۷	=	-	10	e۷	
•	:	۷	=	-	5	e۷	

### II.4.2.c.- Discussion.

Deux remarques peuvent être faites à partir de l'observation de ces résultats.

Tout d'abord, nous constatons que plus le défautest profond, c'est à dire |V| grand ou encore  $|E_d|$  faible (c'est à dire vers le centre de la bande interdite), plus la localisation de l'état lié est forte. Toutefois, nous observons que cette localisation est déjà extrêmement forte pour des niveaux d'énergie qui ne sont pas situés très loin des bords de bandes permises (niveaux moyennement profonds) et qu'elle n'évolue plus que très peu lorsque le niveau s'enfonce encore dans la bande interdite. La localisation de la fonction d'onde assocciée au défaut n'évolue donc pratiquement plus dès qu'on a quitté le voisinage immédiat des bandes permises, elle ne traduit donc pas de manière sensible la profondeur du niveau d'énergie  $E_d$ . Ce résultat est retrouvé de manière analytique et générale en annexe 4. Cette reamrque est en accord avec les observations de baros en référence [8].

D'autre part, le cas de la lacune dans la chaîne linéaire a déjà été traité dans le même formalisme que celui que nous employons ici. M. Lannoo a montré [1] que le niveau d'énergie associé à la lacune est bien situé au centre de la bande interdite et qu'il est doublement dégénéré. Le paramètre traduisant la décroissance de la fonction d'onde s'exprime alors par le rapport  $K = -\frac{\Delta}{B}$ , soit, en considérant nos

valeurs de paramètres K = -1/3, les poids sur les orbitales du défaut ainsi que les orbitales arrières (opposées à la direction du défaut) sur chaque atome sont nuls. Le poids sur les orbitales pendantes (orbitales pointant vers la lacune) vaut ½ ( $1 - K^2$ )<sup>\*</sup> soit 4/9. Tous ces résultats, obtenus pour la lacune, sont parfaitement compatibles avec les limites observées lorsque, dans notre modèle, nous donnons au potentiel V des valeurs de plus en plus grandes (voir tableau 2.1).

II.4.3.- Calcul préliminaire de section efficace de photoionisation.

Afin de bien montrer l'influence de la modification des états de bande par le défaut sur la réponse optique du système, il nous a paru intéressant de traiter le cas simplifié d'une lacune en réduisant les couplages optiques aux seuls éléments concernant les orbitales hybridées situées sur des voisins et pointant l'une vers l'autre. Ce modèle moléculaire nous permet d'effectuer le seul calcul totalement analytique et directement interprétable. Il met aussi en évidence le rôle joué par les modifications de densités d'états locales. Considérons donc une lacune au centre de la chaîne, au site 0, comme le montre la figure 2.5 :



Figure 2.5.- Chaîne linéaire perturbée par la présence d'une lacune.

Nous savons que l'état associé à ce défaut est très localisé. Le poids sur chaque orbitale pendante vaut  $\frac{1}{2}(1-K^2)=0,44$ . Ainsi, l'état lié se localise à environ 90 % sur les deux orbitales |1-> et |-1,+>. On peut supposer alors, avec une assez bonne approximation, que les poids de l'état lié sur les autres orbitales du système sont négligeables. Ainsi, nous obtenons l'expression approchée suivante pour la fonction

d'onde associée à la lacune :

$$|\Psi_{LS}\rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} (|1,-\rangle + |-1,+\rangle)$$
 (2.18)

pour l'état symétrique

$$|\Psi_{LAS} \rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, -\rangle - |-1, +\rangle)$$
 (2.19)

La matrice représentant les couplages est hermitique, or dans la base des orbitales hybridées ses coefficients sont imaginaires purs. Par conséquent, à un coefficient imaginaire près, cette matrice peut être assimilée à une matrice réelle antisymétrique. Nous pouvons alors écrire l'opérateur  $\Omega_{o}$  sous la forme de projecteurs :

$$\Omega_{o} = I \sum_{j=-\infty}^{\infty} (|j, +\rangle < j+1, -| - |j+1, -\rangle < j, +|)$$
(2.20)

οù j est un indice de position atomique,

I est un coefficient de couplage imaginaire pur.

Ainsi, pour l'état antisymétrique  $| \Psi_{LAS} >$  nous obtenons la transformation suivante :

$$\Omega_{0} | \Psi_{LAS} > = \frac{I}{\sqrt{2}} ( |0, + \rangle + |0, - \rangle)$$
(2.21)

soit :

$$\Omega_{o} \mid \Psi_{LAS} \rangle = I \mid s_{o} \rangle$$
(2.22)

D'où, à partir de l'équation (2.6), nous déduisons d'expression de

la section efficace de photoionisation :

$$\sigma(h\nu) \propto -\frac{|I|^2}{h\nu} \text{ Im } [] \qquad (2.23)$$

le signe + (-)correspondant à une transition vers la bande de conduction (valence).

Ce résultat peut s'exprimer en fonction de la densité d'états partielle (de type s) et locale (au site o) : n<sub>s,o</sub>. En effet, d'après l'équation (2.8), nous avons :

$$n_{s,o}(E) = -\frac{1}{\pi} Im [<_{s} | G(E) | _{s} > ]$$
 (2.24)

et, finalement :

$$\sigma(h\nu) \propto \frac{|I|^2}{h\nu} n_{s,o} (E_d \pm h\nu)$$
(2.25)

De la même manière, si nous avions considéré l'état d'impureté symétrique  $|\Psi_{+S}\rangle$ , nous aurions obtenu le résultat suivant :

$$\sigma(h\nu) \propto \frac{|I|^2}{h\nu} n_{p,o} (E_d \pm h\nu) \qquad (2.26)$$

fonction, cette fois, de la densité d'états de type p au site o.

Ces résultats donnent lieu à deux types de commentaires.

Tout d'abord, ils illustrent clairement le rôle joué par la symétrie de la fonction d'onde associée au défaut sur la réponse optique du système. En effet, les états in itiaux et finaux couplés par la transition apparaissent bien de symétrie différente : partant, par exemple, d'un état de type p pour le défaut, nous aboutissons aux états de symétrie "s" de la bande de valence et vice versa. Le nombre quantique azimutal diffère d'une unité entre ces deux états. Ceci est en parfait accord avec les observations faites par d'autres auteurs et rapportés au chapitre précédent ([8], [9]).

Deuxièmement, l'effet de la modification des états de bande sur la courbe de la section efficace de photoionisation est également très nettement marqué ici. Il s'agit, cette fois, de l'aspect local des densités d'états obtenues dans les équations (2.25) et 2.26)quitien est la cause. Pour mettre cet effet en évidence nous considérons une transition entre l'état  $|\Psi_{LAS}\rangle$  ou  $|\Psi_{AS}\rangle$  et la bande de valence et observons la forme obtenue pour la section efficace de photoionisation sans tenir compte, dans un premier temps, de la modification des états de bande, c'est à dire en considérant les fonctions de Green du cristal parfait. Les densités d'états intervenant alors dans les équations (2.25) ou (2.26) sont les densités du cristal parfait ; or, étant donné la symétrie de translation dans ce cas, les densités locales sont identiques pour tous les sites et il ne reste plus qu'une information de densité partielle à prendre en compte, celle-ci étant liée à la symétrie de la fonction d'onde du défaut.

Par exemple, pour une transition entre l'état  $|\Psi_{LAS}\rangle$ et la bande de valence, nous obtenons :

$$\sigma^{0} (hv) \propto \frac{|I|^{2}}{hv} n {}^{0} (E_{d} - hv) \qquad (2.27)$$

La courbe obtenue est ainsi, à un coefficient multiplicatif près, identique à celle de la densité d'états partielle "s" dans la bande de valence (figure 2.6).



Figure 2.6.- Densité d'états de type "s" dans la bande de valence pour la chaîne linéaire sans défaut Le sommet de la bande de valence est situé en :  $\beta - \Delta = -2,2$  eV (origine des énergies au centre de la bande interdite).

Si nous prenons en compte, cette fois dans un calcul plus réaliste, la modification des états de bande par le défaut, nous devons alors considérer les fonctions de Green du cristal perturbé. Nous obtenons toujours des équations similaires aux équations (2.25) et (2.26) mais, alors, la densité d'état locale sur le site de la lacune est nulle puisque l'atome a été enlevé. Pour la lacune, le potentiel V associé est infini et, par conséquent :

$$< p_{o} |G(E)| p_{o} > = < s_{o} |G(E)| s_{o} > = \frac{1}{V} = 0$$
 (2.28)

Ainsi, nous obtenons, quelle que soit la symétrie de la fonction d'onde du défaut, l'annulation de la section efficace de photoionisation par suite de la modification des états de bande, très importante sur le site de la lacune et qui interdit tout transition entre l'état lié localisé et la bande.

11 bien évident que la prise en est compte de termes supplémentaires dans le développement de l'état associé à la lacune (équation 2.17) ainsi que l'introduction de couplages optiques intraatomiques. dont nous soulignons l'importance par la suite, apporteront des corrections au résultat obtenu ici. Toutefois, nous avons mis en évidence les rôles joués par la symétrie de l'état de défaut ainsi que par la modification des états de bande. Dans le cadre de calculs plus complexes abordés ultérieurement, nous serons amenés à nous référer fréquemment aux conclusions de cette étude simplifiée. En outre, nous pouvons d'ores et déjà remarquer que les conclusions obtenues ici quant à l'influence de la perturbation des états de bande et à son origine physique contredisent les hypothèses émises par daros et Banks [10]. Ceux-ci ne font intervenir dans leur étude que les densités d'états totales liées à leur système et n'admettent ainsi de profondes modifications de la section efficace de photoionisation dues au comportement des états de bandes qu'au voisinage de résonances ου d'anti résonances dans ces bandes. L'étude qualitative de la lacune, précédemment développée, montre l'insuffisance de leur modèle, au moins dans ce cas limite.

II.4.4.- Calcul complet de la section efficace de photoionisation pour un niveau quelconque dans la bande interdite.

II.4.4.a.- Définition de la perturbation optique.

L'étude des couplages optiques intraatomiques et interatomiques aux premiers voisins est détaillée en annexe 5 pour être appliquée au cas du cristal réel au chapitre III. Toutefois, en ce qui concerne l'étude de la chaîne linéaire, nous ne retiendrons que les deux termes de couplages prépondérants. La lumière étant polarisée suivant l'axe de la chaîne, nous considérons :

\*) un couplage intraatomique :

 $\Omega_A = \langle s_i | \Omega_0 | p_i \rangle$ celui-ci est encore égal au couplage entre les orbitales hybridées  $|i,+\rangle$  et  $|i,-\rangle$  qui ont été choisies pour représenter la chaîne linéaire. Ainsi, nous avons :

$$\Omega_{A} = \langle i, - | \Omega_{A} | i, + \rangle$$
(2.29)

\*)un couplage interatomique majeur appelé  $\Omega_R$  qui relie deux orbitales hybridées situées sur des atomes voisins et qui pointent l'une vers l'autre :

$$= \langle i, + | \Omega_{0} | i + 1, - \rangle$$
 (2.30)

Nous reconnaissons aisément ici le type d'approximation déjà employée pour décrire les couplages associés à l'Hamiltonien pour la chaîne linéaire, à savoir la définition des couplages intraatomiques  $\Delta$  et interatomique  $\beta$  (§ II.4.1). Toutefois, si, à cause des recouvrements, nous avons  $\frac{\beta}{\Delta} > 1$ , il en est tout autrement pour les couplages optiques qui, à cause du changement de symétrie opéré par l'opérateur  $\Omega_{o}$  sur les orbitales atomiques, sont plus importants entre orbitales d'un même site qu'entre premiers voisins. Nous considérons ici  $\frac{\Omega}{\Omega} \frac{A}{R} = 1,5$  ce qui est cohérent avec les résultats des calculs exposés en annexe 5.

#### II.4.4.b.- Résultats et discussion.

Ayant caractérisé, d'une part, le défaut par la position du niveau d'énergie qui lui est associé dans la bande interdite, par l'extension de sa fonction d'onde et par sa symétrie et connaissant, d'autre part, l'expression des fonctions de Green entre orbitales hybridées d'une chaîne linéaire (annexe 2), nous pouvons maintenant calculer la section efficace de photoionisation en appliquant l'équation (2.6).

Nous analysons les sections efficaces de photoionisation en tenant compte ou non de la modification des états de bande, tout d'abord en fonction du potentiel V lié à la profondeur du niveau énergétique  $E_d$ associé au défaut, puis en constatant l'influence de la symétrie de la fonction d'onde associée au défaut.

- Influence de la profondeur du niveau.

Nous nous intéresserons tout d'abord au cas d'une transition électronique entre un état de la bande de valence et un état de défaut anti symétrique par rapport au site de l'impureté. Nous considérons six valeurs de potentiel V : les trois premières, négatives, donnent un niveau d'énergie  $E_d$  dans la moitié supérieure de la bande interdite, les trois dernières correspondent à un niveau  $E_d$  situé dans la moitié inférieure :

۷	= -	1000	e۷	• • • • • • • • • • • •	E <sub>d</sub> =	0,010	e۷
۷	= -	10	e٧	• • • • • • • • • • • • •	E <sub>d</sub> =	0,968	e۷
۷	= -	5	e۷	••••	E <sub>d</sub> =	1,651	e۷
۷	=	5	e۷	• • • • • • • • • • • •	E <sub>d</sub> = -	1,278	e۷
۷	=	10	e۷	••••	E <sub>d</sub> = -	0,806	e۷
۷	=	1000	e٧	•••••	E <sub>d</sub> = -	0,010	e۷

On peut remarquer sur les courbes de figures 2.7a,b,c,d,e,f, qu'il existe un maximum de la section efficace de photoionisation près du seuil de transition avec ou sans modification des états de bande (o ou  $\sigma^0$  respectivement). Toutefois, l'amplitude du maximum pour  $\sigma$  est toujours inférieure à celle du maximum de  $\sigma^0$  situé près du seuil de transition. La modification des états de bande tend donc à réduire la section efficace de photoionisation au voisinage du seuil. En revanche, pour des énergies d'excitation plus grandes,  $\sigma$  peut devenir supérieur à  $\sigma^0$ .

(voir figures : 2.7 a, b, c, d, e, f, et : 2.8 a, b, c, d, e, f, pages ci-après)



 $\begin{array}{c} 10 \\ 0.6 \\ 0.4 \\ 0.2 \\ 0.0 \\ 0.0 \\ 0.5 \\ 1.0 \\ 1.5 \\ 2.0 \\ 2.5 \\ hv-E_{th}(eV) \end{array}$ 

Figure 2.7.b.- Idem fig. 2.7.a, pour : V = - 10 eV et E<sub>d</sub> = 0,968 eV.

re 2.7.a.- Courbe de section efficace de photosation en fonction de l'énergie d'excitation une transition entre un état lié antisymétrique a bande de valence.

V = -1000 eV et  $E_{d} = 0,010 \text{ eV}$ .



Figure 2.7.c.- Idem fig. 2.7.a, pour : V = - 5 eV et E<sub>d</sub> = 1,651 eV.







igure 2.7.e.- Idem fig. 2.7.a, pour : V = 10 eV et  $E_d = -0,806 \text{ eV}$ .



Figure 2.7.f.- Idem fig. 2.7.a, pour : V = 1000 eV et E<sub>d</sub> = -0,010 eV.



Figure 2.8.a.- Idem fig. 2.7.a pour un état lié symétrique. V = - 1000 eV et E<sub>d</sub> = + 0,010 eV.



igure 2.8.b.- Idem fig. 2.8.a, pour : V = - 10 eV et E<sub>d</sub> = + 0,806 eV.



Figure 2.8.c.- Idem fig. 2.8.a, pour : V = -5 eV et  $E_d = 1,278 \text{ eV}$ .



gure 2.8.d.- Idem fig. 2.8.a, pour : V = 5 eV et E<sub>d</sub> = - 1,651 eV.



Figure 2.8.e.- Idem fig. 2.8.a, pour : V = 10 eV et  $E_d = -0,968 \text{ eV}$ .



On note que les courbes de section efficace de photoionisation obtenues pour les valeurs V = -1000 eV et V = 1000 eV sont quasiment identiques. En effet, chacun de ces deux cas représente, avec une bonne précision, le cas limite de la lacune (représenté par V tendant vers + ou - l'infini).

Nous représentons, en figure 2.8 a, b, c, d, e, f, les courbes de section efficace de photoionisation obtenues pour des transitions entre l'état lié symétrique et la bande de valence pour les mêmes valeurs de potentiel que précédemment. Les valeurs des niveaux d'énergie associés sont déduites des valeurs précédentes en remarquant que les courbes  $E_d = f(V)$  correspondant respectivement aux états symétriques et antisymétriques sont antisymétriques l'une de l'autre (figure 2.3).

Nous devons aussi aborder le problème de la convergence des courbes de section efficace de photoionisation en fonction du nombre d'atomes considérés dans la description de l'état lié, c'est à dire en fonction de la valeur maximale prise par l'indice i dans l'équation (2.17) (nécessairement tronquée pour un calcul numérique). Nous étudions pour cela le cas V = – 3 eV donnant un état lié symétrique dont le niveau d'énergie est situé à 1,612 eV. Les courbes de section efficace de photoionisation σ pour des transitions entre cet état et la bande de valence sont représentées sur la figure 2.9, courbes a, b, c, d,. Elles correspondent à la prise en compte des projections suivantes de l'état lié  $| \Psi_d \rangle$ :  $a_{0,+}$ ,  $a_{1,-}$ ,  $a_{-1,+}$  ... et ainsi de suite jusqu'à  $a_{1,+}$ ,  $a_{-1,-}$ ,  $a_{1+1,-}$ ,  $a_{-1-1,+}$  pour 1 = 3 (courbe a), 1 = 4 (courbe b) 1 = 6 (courbe c) et 1 = 7 (courbe d). Les courbes a, b, et c présentent entre elles des différences discernables mais déjà faibles, les courbes c et d se superposant avec une bonne précision. Nous pouvons alors négliger l'influence des termes d'indice supérieur à l. Les courbes de section efficace de photoionisation présentées dans ce chapitre ont été sélectionnées suivant ce critère de convergence.

(voir figure 2.9 page ci-après)



Figure 2.9.- Courbes de section de photoionisation obtenues avec : a 1 = 3 : en trait pointillé.

ų.	-			•	0.11		POT.			· •
b	1	=	4	:	en	trait	mixt	te,	,	
С	1	=	6	:	en	trait	plei	Ln,	,	
d	1	=	7	:	se	superp	ose	à	la	courbe c

- Influence de la symétrie de l'état lié.

En ce qui concerne la section efficace de photoionisation non modifiée o<sup>0</sup>, nous constatons que la courbe présenteune divergence soit en haut de la bande de valence lorsque l'état associé au défaut est pris symétrique (figure 2.8), soit vers le bas de cette bande lorsque l'on l'état antisymétrique (figure 2.7). est considère Ceci une caractéristique des systèmes à une dimension et s'interprète aisément à partir des densités d'états partielles de la chaîne linéaire. Par exemple, si nous considérons le cas de l'état lié antisymétrique, nous savons que la transition s'effectuera vers un état de bande symétrique par rapport au centre perturbateur. Ainsi, observe-t-on, comme pour la

densité d'états de type "s" (figure 2.6), une divergence vers le bas de la bande de valence.

En ce qui concerne la section efficace de photoionisation calculée avec modification des états de bande, notée  $\sigma$ , l'effet dû au type de symétrie considéré pour l'état lié n'intervient que pour de faibles valeurs de |V| (on note pour V = - 5 eV, une petite différence entre les figures 2.7c et 2.8c). Dans le cas de potentiels plus grands en valeur absolue aucune différence n'est observable (comparer les figures 2.7 a et 2.8a). Ceci s'interprète assez bien puisque dans un tel cas, les deux demi-chaînes situées de part et d'autre du site perturbé se trouvent pratiquement déconnectées. Ceci est rigoureusement vrai dans le cas de la lacune puisque notre modèle ne tient compte que d'interactions entre premiers voisins. Dans un tel cas, aucune distinction de symétrie de l'état lié n'intervient plus dans le calcul de  $\sigma$ , les deux demi-chaînes apportant des contributions séparées et identiques.

Toutefois, nous devons remarquer que l'introduction de couplages aux seconds voisins dans l'Hamiltonien du cristal reconnecterait dans ce cas les demi-chaînes et ferait réapparaître par conséquent un état lié symétrique et un état lié antisymétrique.

- Influence de la modification des états de bande.

L'effet sur la section efficace de photoionisation de la modification des états de bande par le potentiel perturbateur associé à la présence du défaut apparaît très nettement sur les figures 2.7 et 2.8. Il se traduit entre autre par une atténuation du maximum observé dans le cas d'états liés antisymétriques (courbes 2.7) ainsi que par un faible déplacement de la position en énergie de ce maximum.

Nos résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Bryant [11] qui étudie une chaîne linéaire finie, le bord de la chaîne

induisant un état de défaut dans la bande interdite. Les transitions s'opèrent alors entre cet état et la bande de valence. Son calcul est développé dans un modèle d'électrons quasi-libres à deux bandes et les fonctions d'onde ainsi trouvées sont raccordées en bout de chaîne une surface) à des fonctions exponentiellement à (équivalent décroissantes vers l'extérieur du cristal, ceci revenant à placer un puits de potentiel carré et répulsif à l'extérieur du cristal. Les conditions de raccordement modifient aussi la fonction d'onde de l'état de bande.

L'état lié trouvé par Bryant se situe à 0,13  $E_{g}$  du bas de bande de conduction (E représentant la largeur de la bande interdite). Nous considérons, dans notre modèle, l'état lié symétrique qui possède la même position énergétique, c'est à dire situé à – 0,57 eV du bas de bande de conduction (E<sub>a</sub> vaut 4,4 eV dans notre modèle) et correspondant V = -3 eV. Nous représentons en figure 2.10 la section à la valeur efficace de photoionisation correspondant à une transition entre cet état et la bande de valence et trouvons que le maximum est situé à 0,17 eV du seuil de transition. Ceci est en bon accord avec la position du maximum trouvé par Bryant qui se situe à environ 0,15 eV au dessus dυ seuil (figure 2.11).



Figure 2.10.- Idem fig. 2.8, pour : V = - 3 eV. Comparer avec la figure 2.11.



Figure 2.11.- Courbe de section efficace de photoionisation pour une transition entre un état de surface et la bande de valence obtenue dans un modèle d'électrons quasi libres.

(D'après G. W. Bryant [11])

# II.5.- CONCLUSION.

Ce chapitre nous a permis de définir le cadre théorique de nos calculs de section efficace de photoionisation, le calcul de celle-ci étant relié à celui des fonctions de Green pour le système perturbé.

Nous avons appliqué ce formalisme au cas de la chaîne linéaire (et en particulier au cas simplifié de la lacune dans un modèle moléculaire) et mis en évidence l'influence de la modification des états de bande par le potentiel associé au défaut.

Nous avons aussi montré que la section efficace de photoionisation est directement reliée aux densités d'états partielles et locales au voisinage du défaut.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude d'un système covalent de structure diamant dans un modèle de liaisons fortes assez réaliste incluant davantage d'interactions. Le calcul s'effectuera désormais de manière purement numérique. Les résultats obtenus nous permettront de constater que les conclusions présentées dans le présent chapitre sont confirmées dans leur ligne générale.
# CHAPITRE III

## CHAPITRE III

# ETUDE D'UN CRISTAL COVALENT DE STRUCTURE DIAMANT

## III.1.- INTRODUCTION.-

Après avoir développé, sur un modèle simplifié, la méthode de calcul de la section efficace de photoionisation, nous abordons le cas de critaux réels afin de permettre la confrontation aux résultats expérimentaux ainsi qu'à ceux donnés par d'autres théories.

Quelques calculs numériques ont déjà été développés pour décrire les propriétés électroniques et optiques des défauts ponctuels dans les semi-conducteurs. Par exemple ubros et al [1] calculent la section efficace de photoionisation associée à des niveaux d'énergie profonds dans la bande interdite en décrivant le cristal par une méthode de pseudopotentiels. Toutefois leur étude ne fait intervenir que les états de bande du cristal parfait et ne prend pas en considération les modifications subies par ces états au voisinage du défaut. Nous montrerons par la suite que celles-ci ont un effet qui ne peut être négligé, confirmant ainsi les conclusions élaborées au chapitre II concernant le cas d'une chaîne linéaire.

Les méthodes les plus couramment employées pour étudier les défauts ponctuels font appel à un calcul numérique des fonctions de Green. Deux possibilités essentielles sont offertes dans l'approximation des liaisons fortes. L'une d'elles, la méthode de récursion, considère la véritable structure cristalline pour un nombre fini d'atomes et introduit des conditions aux limites pour traduire le reste du cristal. Un exemple d'application de cette méthode est donnée par Pêcheur et al [2] qui considèrent une cellule (cluster) de 2.545 atomes. Toutefois, l'utilisation de cette technique rend délicate l'obtention de bonnes

limites de bandes. En outre, la bande interdite n'est pas caractérisée par une densité d'états rigoureusement nulle mais seulement affaiblie par rapport à la densité d'états dans les bandes permises.

L'autre possibilité développée initialement par Lannoo et Lenglart [3] pour l'étude de la lacune neutre dans les semi-conducteurs (voir aussi [4] pour l'étude de la lacune dans les métaux de transition) consiste à calculer les fonctions de Green du cristal parfait. On introduit ensuite une perturbation localisée au voisinage immédiat du défaut. Il est alors possible, comme nous l'avons vu au Chapitre II, de déterminer les modifications de densités d'états, la position énergétique d'états liés, résonants, anti-résonants, etc.. C'est la méthode que nous avons choisi d'utiliser ici.

Nous traitons le cas d'un cristal covalent semi-conducteur de structure cubique diamant. Nous appliquons notre étude au cas du silicium mais nous pouvons envisager très simplement de traiter le cas d'autres covalents. En fait, cette méthode s'appliquerait aussi, sous réserve de quelques modifications au niveau de la définition de l'Hamiltonien, au cas des composés ioniques.

Comme au Chapitre II, nous commençons par définir plus complètement le système étudié. Nous abordons ensuite la caractérisation des états liés associés à l'impureté. Selon une méthode analogue à celle employée au chapitre précédent, nous déterminons la profondeur du niveau localisé  $E_d$  ainsi que l'extension de la fonction d'onde associée en fonction de la perturbation introduite. Nous pouvons alors envisager le calcul de la section efficace de photoionisation se rapportant à une transition entre un état lié de symétrie  $T_2$  ou  $A_1$  et les bandes de valence et de conduction.

Nous montrons ainsi que la prise en compte de la modification des états de bande change fortement la réponse optique du système. Nous étudions en outre l'influence de la profondeur du niveau  $E_d$  et de la symétrie de la fonction d'onde de l'état lié. Nous étudions aussi le rôle joué par la direction de polarisation de la lumière.

Finalement, nous comparons nos résultats à ceux précédemment publiés ainsi qu'à quelques résultats expérimentaux (pour lesquels l'effet des phonons, non intégrés à notre étude, peut être supposé faible ).

## III.2.- DEFINITION DU SYSTEME.

III.2.1 - Description du cristal.

Le système étudié est un cristal semi-conducteur covalent de structure cubique diamant ; les courbes présentées au cours de ce chapitre se rapportent, en l'occurence, au silicium. Nous ne tiendrons compte que des orbitales de symétries  $s, p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  pour chaque atome. Ces orbitales correspondent aux couches externes occupées par des électrons et donnent naissance aux bandes de valence et de conduction. Nous représentons notre système et montrons la position des atomes en figure 3.1.



Figure 3.1.- Cristal de structure cubique diamant.

Ce cristal possédant deux atomes par maille, nous construisons ainsi huit fonctions de Bloch. Nous appliquons la méthode développée par Slater et Koster [5] où nous incluons les interactions entre seconds voisins. Les intégrales de résonance entre diverses orbitales sont considérées comme des paramètres ajustés en fonction de la structure de bandes désirée. Nous utilisons par la suite les coefficients de Pêcheur et al pour le silicium obtenus en réf.[6] et rapportés dans le tableau 3.1 (voir § III.3.3).

## III.2.2.- Potentiel perturbateur.

Le potentiel perturbateur associé à l'introduction d'un atome substitutionnel dans le cristal est représenté, dans la base des orbitales atomiques, par une matrice carrée diagonale de taille quatre puisque nous supposons que l'atome de défaut est aussi représenté par quatre orbitales s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Chaque élément de cette matrice est égal à une valeur V identique puisque nous supposons un décalage en bloc de l'énergie de toutes les orbitales de l'impureté par rapport à celles d'un atome du cristal. Cette représentation est en accord avec ce que nous avons indiqué au chapitre II. Nous pouvons remarquer en outre que le point de départ de notre étude est en tout point semblable au traitement de la lacune fait par Lannoo et Lenglart en référence [3].

## III.2.3.- Perturbation optique

La perturbation optique exprimant l'interaction entre le système et une onde lumineuse dépend de la direction de polarisation de celle-ci. Nous étudierons donc plusieurs cas distincts afin de discuter de l'effet de la polarisation sur la réponse optique du système.

Nous ne retenons, pour représenter la perturbation optique dans la base des orbitales atomiques, que les couplages entre premiers voisins. En outre, leur calcul est effectué en substituant aux fonctions atomiques de Slater des formes gaussiennes, qui font alors l'objet d'un

ajustement. Cette approximation apporte une simplification du calcul des intégrales à deux centres, sa validité est testée et démontrée en annexe 5 où nous exposons aussi le calcul des coefficients de couplage optique.

### III.3.- CALCUL DES FONCTIONS DE GREEN.

# III.3.1.- Méthode générale de calcul.

Nous nous proposons de déterminer les fonctions de Green du cristal parfait dans la base des or bitales atomiques définies précédemment. Pour cela, nous développons nos calculs dans le cadre d'une méthode de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques et nous nous plaçons dans l'approximation des liaisons fortes.

Si nous appelons H<sup>O</sup> l'Hamiltonien monoélectronique du cristal, sa diagonalisation, numérique, effectuée pour une valeur quelconque du vecteur d'onde  $\vec{k}$  conduit aux fonctions d'ondes  $\Psi_{(n,\vec{k},\vec{r})}$ , solutions de l'équation :

$$H^{o} | \Psi_{(n,\vec{k},\vec{r})} \rangle = E_{(n,\vec{k})} | \Psi_{(n,\vec{k},\vec{r})} \rangle$$
(3.1)

où n est l'indice de bande variant ici de 1 à 8,

r est le vecteur position de l'électron, il ne sera plus rappelé par la suite.

L'Hamiltonien étant exprimé dans la base des fonctions de Bloch, la diagonalisation conduit à la connaissance des coefficients de projection a  $\frac{n', \alpha}{k.n}$  définis par l'équation :

$$|\Psi_{(n,\vec{k})}\rangle = \sum_{n',\alpha} \alpha \frac{n',\alpha}{k,n} |\Phi_{(\vec{k},n',\alpha)}\rangle$$
(3.2)

où  $| \Phi_{(\vec{k},n',\alpha)} >$  est une somme de Bloch définie par :

$$|\Phi_{(\vec{k},n',\alpha)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j} e^{i\vec{k}\vec{R}}j,\alpha | \varphi_{(n',j,\alpha)}\rangle$$
(3.3)

n' représente un indice de fonction atomique variant de l à 4, α est un indice qui distingue les deux atomes de la maille.

 $| \varphi_{(n',j,\alpha)} \rangle = | \varphi_{n'} (\vec{r} - \vec{R}_{j,\alpha}) \rangle$  est la fonction atomique de symétrie n' de l'atome occupant la position  $\vec{R}_{j,\alpha}$ , j est un indice de maille et N est le nombre de mailles du cristal.

D'après la définition de l'opérateur de Green G<sup>O</sup> (équation 2.7), nous écrivons :

$$\langle \varphi(\mathbf{m}', \mathbf{j}', \beta) | G^{\circ}(\mathbf{E}) | \varphi(\mathbf{n}', \mathbf{j}, \alpha) \rangle =$$

$$\frac{\lim_{\eta \to 0^+} \sum \frac{\langle \varphi(\mathbf{m}', \mathbf{j}', \beta) | \Psi(\mathbf{n}, \mathbf{k}) \rangle \langle \Psi(\mathbf{n}, \mathbf{k}) | \varphi(\mathbf{n}', \mathbf{j}, \alpha) \rangle}{\mathbf{k}, \mathbf{n}} = E (\mathbf{n}, \mathbf{k}) + i\eta}$$
(3.4)

Introduisant les équations (3.2) et (3.3), nous écrivons encore :

 $< \phi(m',j',\beta) \mid G^{O}(E) \mid \phi(n',j,\alpha) > =$ 

$$\frac{\lim_{n \to 0^+} -\frac{1}{N} \sum_{k,n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{j'},\beta - \vec{R}_{j,\alpha})} (a^{n',\alpha}_{k,n})^* (a^{m',\beta}_{k,n}) - \frac{1}{\vec{k},n} = E(n,\vec{k}) + i\eta}{\vec{k},n}$$
(3.5)

L'équation (3.5) est tout à fait adaptée au calcul numérique des fonctions de Green du système dans la base des orbitales atomiques lorsque l'hamiltonien est diagonalisé dans la base des sommes de Bloch. De cette équation, nous obtenons tout d'abord l'expression de la partie imaginaire des fonctions de Green [7] :

$$Im [ < \phi (m',j',\beta) | G^{\circ} (E) | \phi (n',j,\alpha) > ] =$$

$$- \frac{\pi}{N} \sum_{\vec{k},n} e^{i\vec{k}(\vec{R}_{j'},\beta - \vec{R}_{j,\alpha})} (a_{\vec{k},n}^{n',\alpha}) (a_{\vec{k},n}^{m',\beta}) \delta(E - E(n,\vec{k}))$$

$$\vec{k},n \qquad (3.6)$$

La méthode numérique que nous employons pour effectuer ce calcul est détaillée au paragraphe suivant.

Les parties réelles des fonctions de Green sont déduites des parties imaginaires par transformée de Hilbert, nous appliquons l'équation :

Re 
$$[G^{\circ}(E)] = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im} [G^{\circ}(E')]}{E' - E} dE'$$
 (3.7)

où P indique la partie principale de l'intégrale.

# III.3.2.- Application au calcul numérique.

L'équation (3.6) constitue le point de départ de nos calculs ultérieurs. Toutefois, plutôt que de faire balayer au vecteur d'onde  $\vec{k}$ toute la zone de Brillouin du système, nous utilisons les symétries du cristal. Celui-ci, composé de deux systèmes cubiques faces centrées, vérifie les 48 opérations de symétrie du groupe du cube. Ce sont des rotations, des symétries ainsi que des opérations composées des deux précédentes. Une étude détaillée figure en référence [8]. Ainsi, nous pouvons restreindre le domaine des vecteurs d'ondes  $\vec{k}$  à explorer à la zone de Brillouin réduite (notée ZBR et correspondant à  $\frac{1}{48}$  ème de la zone de Brillouin) qui possède la forme indiquée sur la figure 3.2. A partir d'un vecteur  $\vec{k}_r$  de la zone de Brillouin réduite, nous pouvons

déterminer 47 autres vecteurs par des symétries, rotations ou composition des deux, que nous appelons vecteurs images g  $(\vec{k}_r)$ , g représentant la transformation.

Si la diagonalisation de l'Hamiltonien pour les 48 vecteurs  $g(\vec{k}_r)$ est effectuée, nous devons obtenir les mêmes systèmes d'énergies propres dans chacun des 48 cas. Ce critère nous permet de vérifier que les transformations opérées sur les vecteurs  $\vec{k}_r$  sont correctes.

En outre, nous obtenons les fonctions propres de H<sup>o</sup> pour les 48 vecteurs  $g(\vec{k}_{r})$  que nous savons être des images des fonctions propres de H<sup>o</sup> pour le vecteur d'onde  $\vec{k}_{r}$ . Le travail consiste alors à retrouver, pour un indice de bande n donné, comment se transforme la fonction d'onde  $\Psi_{(\vec{k},n)}$  en ses 48 images  $\Psi_{(g(\vec{k}_{r}),n)}$ . Des permutations et changements de signe sont observés sur les coordonnées de ces fonctions d'onde exprimées dans la base des fonctions de Bloch. L'ampleur des calculs est ainsi divisée par 48, ce qui permet un gain de temps très appréciable.

Une fois cette étude effectuée, nous sommes en mesure de déterminer à partir de la diagonalisation de H<sup>o</sup> pour un vecteur d'onde quelconque  $\vec{k}_r$ , d'une part les vecteurs  $g_{(\vec{k}_r)}$  issus des transformations ainsi que les fonctions d'ondes propres associées, c'est à dire finalement les coefficients  $a_{g(\vec{k}_r),n}^{n'}$ .



Figure 3.2.- Zone de Brillouin d'un cristal de struc ture cubique faces centrées. La zone hachurée correspond à la zone de Brillouin réduite (voir texte).

Tenant compte de ces résultats, nous pouvons écrire l'équation (3.6) sous la forme :

Im 
$$[ < \varphi(n',j',\beta) | G^{\circ}(E) | \varphi(n',j,\alpha) > ] =$$

$$\frac{\pi}{N} \sum_{\substack{\mathbf{g}, \mathbf{k}_r, \mathbf{n}}} e^{\mathbf{i}\mathbf{g}(\mathbf{k}_r) (\mathbf{k}_j \mathbf{\beta} - \mathbf{k}_j \alpha)} (a^{\mathbf{m}', \mathbf{\beta}}) (a^{\mathbf{n}', \alpha} \mathbf{\delta} (\mathbf{E} - \mathbf{E}(\mathbf{g}(\mathbf{k}_r), \mathbf{n})) | g(\mathbf{k}_r), \mathbf{n} g(\mathbf{k}_r), \mathbf{n}$$
(3.13)

Tous les éléments intervenant dans cette équation ont été déterminés précédemment, il ne nous reste alors plus qu'à traiter le problème posé par la sommation. Aucune difficulté n'apparaît pour les indices de bande n et de symétrie g qui varient respectivement de l à 8 et de l à 48. Toutefois, la sommation sur les vecteurs d'onde  $\vec{k}_r$  doit être abordée avec plus de précision. Nous savons en effet que les valeurs prises par  $\vec{k}_r$  forment un pseudo-continuum si le cristal est de taille suffisamment importante. La somme discrète sur  $\vec{k}_r$  doit être transformée en une intégration sur la zone de Brillouin réduite.

Nous devons calculer en fait une somme du type :

$$S = \sum_{\vec{k}_r \in ZBR} A_{(\vec{k}_r)} \delta (E - E_{\vec{k}_r})$$
(3.14)

pour g, n et à énergie E donnés, où :

$$A_{(\vec{k}_{r})} = e^{ig(\vec{k}_{r})(\vec{R}_{j}'\beta - \vec{R}_{j\alpha})(a^{m'},\beta)(a^{n'},\alpha)} \qquad (3.15)$$

L'expression (3.14) est transformée en intégrale :

Soit encore :

$$S = \frac{d}{dE} \int_{\vec{k}_{r} \in ZBR} A_{(\vec{k}_{r})} n(\vec{k}_{r}) \left( \int_{0}^{E} \delta(E - E_{\vec{k}_{r}}) dE \right) d^{3}\vec{k}_{r}$$
(3.17)

En ce qui concerne l'intégration sur  $\vec{k_r}$  parcourant la zone de Brillouin réduite, nous divisons le volume d'intégration en p<sup>3</sup> petits éléments tétraédriques, p sera choisi en rapport avec la précision désirée sur le résultat. A chacun des sommets de ces tétraèdres nous diagonalisons H<sup>o</sup>, puis nous interpolons linéairement pour déterminer les valeurs d'énergie des bandes en chaque point du tétraèdre. L'expression (3.17) est calculée pour une valeur donnée d'énergie E. La contribution à l'intégrale (3.17) de chaque élément tétraédrique est alors analysée individuellement. Trois cas sont à considérer :

\* ler cas : l'élément tétraédrique est tel qu'en chacun de ses points l'énergie soit inférieure à la valeur E. L'intégrale de la fonction delta en énergie est alors égale à l'unité. La dérivée en fonction de l'énergie s'annule.

\* 2ème cas : l'élément tétraédrique est tel qu'en chaque point l'énergie soit supérieure à la valeur E, l'intégrale de la fonction est nulle.

\* 3ème cas : la surface d'énergie constante égale à E divise l'élément tétraédrique en deux parties. Le résultat de l'intégrale dépend alors de la position de E. La contribution non nulle à l'intégrale en  $\vec{k}_r$  est apportée par les points où l'énergie est inférieure à la valeur E. Une interpolation sur l'expression  $A(\vec{k}_r)$  est également effectuée.

Le calcul devient alors simple et se résume à celui du volume de la partie de tétraèdre où l'énergie est inférieure à la valeur E.

Nous remarquons en outre que :

$$\int_{\substack{n(\vec{k}_r) \\ \text{tétraèdre}}} n(\vec{k}_r) \frac{d^3}{\vec{k}_r} = \frac{N}{48 p^3}$$
(3.18)

où N est le nombre de mailles du cristal,

p<sup>3</sup> est le nombre d'éléments tétraédriques formant la Z.B.R.

La méthode de calcul numérique des fonctions de Green du cristal parfait que nous venons de développer porte le nom de méthode d'intégration sur la zone de Brillouin. Elle a été appliquée en particulier par Bernholcet Pantelidès [7] au traitement de la lacune dans le silicium et divers autres composés. Ce cas limite fait l'objet de l'étude qui suit, il nous permettra d'établir une comparaison entre leurs résultats et ceux que nous obtenons.

#### III.3.3.- Résultats et discussion.

Les résultats que nous obtenons peuvent, dans le cas du cristal perturbé par une lacune, être comparés à ceux publiés par Bernholc et Pantelidès [7] qui utilisent aussi la méthode de l'intégration sur la zone de Brillouin, ainsi qu'à ceux de Pêcheur et al [2] qui emploient la méthode de récursion.

Pour effectuer cette étude comparative, nous avons tout d'abord étudié le cas de la lacune en décrivant les interactions du cristal parfait à l'aide des coefficients de Pêcheur et al obtenus en référence [2]. Nous les rappelons dans la première colonne du tableau (3.1). Ils tiennent compte d'interactions jusqu'aux seconds voisins et ne retiennent que des intégrales à deux centres (définies par Koster et Slater [5].

Nous avons remarqué la présence d'un état lié de symétrie  $T_2$  dont le niveau d'énergie  $E_T$  est situé à 0,18 eV du bord supérieur de la bande de valence. Nous<sup>2</sup>obtenons aussi un état résonant de type  $A_1$  à - 0,80 eV et un autre état résonant dans la bande de valence à - 7,27 eV du sommet de cette bande. Nous vérifions que la position de ces états coıncident bien avec les résultats donnés par Bernholc et Pantelidès [7] Ces mêmes états sont observés par Pêcheur et al [2] pour des niveaux d'énergies situés respectivement à 0,12 eV, - 0,88 eV et -7,27 eV du sommet de la bande de valence.

Toutefois, Pêcheur et al ont proposé plus récemment [9] un nouvel ensemble de paramètres pour décrire l'Hamiltonien du cristal et déterminés afin de mieux représenter la lacune dans le silicium. Il s'agit toujours d'une paramétrisation aux seconds voisins dont les valeurs des coefficients sont rappelées en deuxième colonne du tableau 3.1. Nous n'emploierons désormais que ces dernièrs paramètres dans nos calculs.

## TABLEAU 3.1

Paramètres d'interactions en eV donnés par Pêcheur et al. Les notations sont celles de Koster et Slater [5].

		<u>réf.[2]</u>	<u>réf.[6]</u>
Ess	(000)	- 4,254	- 4,106
Exx	(000)	0,219	0,716
Ess	(1/2 1/2 1/2)	- 2,045	- 2,029
Exx	(1/2 1/2 1/2)	0,350	0,381
Exy	( 1/2 1/2 1/2 )	0,90	1,082
Esx	( ½ ½ ½)	1,08	1,147
Ess	(110)	0,070	0,000
Exx	(110)	0,194	0,227
Exy	(110)	0,288	0,235
Esx	(110)	0,008	0,000
Exx	(011)	- 0,094	- 0,237
Esx	(011)	0,000	0,000
Exy	(011)	0,000	0,000

III.3.3.a) Etude des fonctions de Green du cristal parfait.

Il est intéressant d'observer les éléments diagonaux de la matrice  $G^{O}$  (E), résolvante associée au cristal parfait. Nous appelons ces éléments  $G^{O}_{ss}$  (E) et  $G^{O}_{pp}$  (E) associés aux états "s" et "p" respectivement. Nous en présentons les parties réelles et imaginaires sur les courbes 3.3 a et 3.3 b.





Figure 3.3.a.-  $G_{ss}^{0}(E)$  : Cristal parfait.

Figure 3.3.b.- G<sup>0</sup><sub>pp</sub>(E) : Cristal parfait.

Les parties imaginaires renseignent sur les densités d'états partielles puisque nous écrivons :

- pour la densité d'états "s" :  $n_s^o(E) = -\frac{1}{\pi} Im [G_{ss}^o(E)]$  (3.19)
- pour la densité d'états "p" :  $n_p^o(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} [G_{pp}^o(E)]$  (3.20)

Nous observons que la densité d'états "s" est importante en bas des bandes de valence et de conduction esssentiellement, et faible en haut de ces bandes. A l'opposé, les états de symétrie "p" sont en majeure partie concentrés en haut de ces bandes. Ce résultat est en accord avec les observations faites sur la chaîne linéaire au chapitre II.

Nous notons également que la bande interdite est bien marquée. Ceci met en évidence un avantage de cette méthode par rapport à la méthode de récursion qui ne donne pas une bande interdite bien définie (voir les courbes de densités d'états présentées en référence [2]). La bande interdite s'étend de + 0,06 eV à 1,19 eV (l'origine des énergies est imposée par le choix des coefficients de Pêcheur).

Les parties réelles, quant à elles, renseigneront sur la position énergétique des états liés associés à l'introduction d'un potentiel perturbateur V défini précédemment. Il suffit, pour obtenir ces états, de résoudre, pour des valeurs d'énergie E situées dans la bande interdite, les équations :

 $G^{o}ss(E) = 1/V$  (3.21)

$$G^{o}pp(E) = 1/V$$
 (3.22)

Ces deux équations conduisent respectivement à des états liés de symétrie  $A_1$  (de type"s") et  $T_2$  (de type "p").

Le cas particulier de la lacune sera représenté par les équations :

 $G^{o}ss(E) = 0$  (3.23)

 $G^{o}_{pp}(E) = 0$  (3.24)

La seconde équation définit le seul état lié associé à la lacune. Pour des énergies situées dans les bandes permises, l'annulation de la partie réelle du déterminant de  $(I - G^{\circ} V)$  donnera la position des états résonants et antirésonants.

L'allure des fonctions de Green obtenues (courbes 3.3 a et b) est tout à fait comparable à la forme des courbes données par Bernholc et Pantelidès [7]. Nous pouvons déduire de la figure 3.3.b que dans le cas d'une lacune, nous verrons apparaître dans la bande interdite un état de

symétrie T<sub>2</sub> triplement dégénéré dont le niveau d'énergie est situé à 0,36 eV au-dessus du bord supérieur de la bande de valence. La position de ce niveau trouvée par Pêcheur et al [9] à l'aide des mêmes paramètres ne coîncide pas avec ce que nous obtenons parce que nous n'incluons pas dans notre calcul de modifications des interactions entre les premiers voisins de la lacune.

# III.3.3.b) Cristal perturbé par la présence d'une lacune.

Le cas de la lacune est représenté dans notre calcul par un potentiel perturbateur V très grand (théoriquement infini). Nous calculons, à partir de l'équation de Dyson, les fonctions de Green pour le cristal perturbé. Bien évidemment, les fonctions de Green faisant intervenir le site de la lacune sont nulles. Nous nous intéressons plus particulièrement aux fonctions diagonales sur les sites premiers, seconds et troisièmes voisins de la lacune.

(Voir page ci-après les figures 3.3 c, d, e, f, g, h)



igure 3.3.c.- G (E) sur les sites premiers voiins de la lacune.<sup>SS</sup>



gure 3.3.e.- G (E) sur les sites seconds voisins la lacune.



gure 3.3.g.- G (E) sur les sites troisièmes voins de la lacune.



Figure 3.3.d.- G (E) sur les sites premiers voisins de la lacune.



Figure 3.3.f.- G (E) sur les sites seconds voisins de la lacune.



Figure 3.3.h.- G (E) sur les sites troisèmes voisins de la lacune.

Les figures 3.3 c, d, e, f, g, h montrent clairement :

\* que l'effet de la perturbation associée à la présence de la lacune est très localisé. La ressemblance est en effet déjà quasitotale entre les fonctions de Green concernant les seconds voisins de la lacune (figures 3.3 e, f) et les fonctions de Green du cristal parfait (figures 3.3 a, b). La différence essentielle provient alors de la présence d'un état lié dans la bande interdite.

Nous pouvons en déduire, à priori, une rapide convergence des courbes de section efficace de photoionisation en fonction du nombre de voisins pris en compte pour développer la fonction d'onde de l'état lié (Eq 3.28, au § III.4.2).

\* la présence des états résonants (pics dans la densité d'états) et des états antirésonants (creux). Ces états sont nombreux, nous nous intéressons essentiellement à ceux situés dans la bande de valence puisque cette bande est plus correctement décrite dans notre formalisme et que de nombreuses transitions envisagées par la suite la concerneront. L'état résonant de symétrie  $A_1$  (symétrie totale autour de la lacune) est situé à - 0,68 eV du sommet de la bande de valence.

Nous observons que cet état est pratiquement totalement localisé sur les atomes premiers voisins de la lacune, il présente un caractère "p" prépondérant et environ 9 fois plus important que son caractère "s" d'après l'amplitude des pics respectifs.

Un autre état résonant de type A<sub>1</sub> est observé à - 7,23 eV du sommet de la bande de valence. Celui-ci ne présente qu'un caractère "s" notable (figure 3.3 c). Ces résultats sont en accord avec les remarques faites par Pêcheur et al [10] dans leur étude de la lacune dans le silicium (faite en considérant toutefois les paramètres figurant en première colonne du tableau 3.1). Un état antirésonant est remarqué à - 6,47 eV.

# III.3.3.c) Conclusion

Nous avons pu vérifier, sur le cas de la lacune, également étudié par d'autres auteurs, la validité de nos résultats et de notre méthode de calcul. Nous nous proposons par la suite de l'étendre au cas de potentiels perturbateurs quelconques, supposés cependant suffisamment grands de manière à ce que l'état lié reste fortement localisé. Les calculs ultérieurs, et notamment les calculs de section efficace de photoionisation n'ont, quant à eux, pas encore été développés dans le cadre théorique que nous venons de définir.

## III.4.- CARACTERISATION DE L'ETAT LIE.

Nous considérons maintenant une valeur quelconque de potentiel · perturbateur V et nous déterminons la position énergétique des états liés associés à ce potentiel. Nous commentons ensuite l'extension des fonctions d'ondes associées aux états liés.

III.4.1.- Niveaux d'énergie associés à l'impureté.

Nous avons vu que la position des états liés est donnée par l'équation du déterminant (2.13), ce qui conduit aux deux possibilités suivantes et déjà évoquées au paragraphe précedent :

$$- \text{ soit } 1 - V G^{O}_{ss}$$
 (E) = 0 (3.25)

équation qui correspond à un état lié totalement symétrique autour du défaut (symétrie  $A_1$ ).

- soit  $1 - V G_{pp}^{o}(E) = 0$  (3.26)

équation qui correspond à un niveau d'énergie trois fois dégénéré et qui donne trois états : tx,ty et tz dont les fonctions d'onde Ytx, Yty et Ytz se comportent comme x, y et z du point de vue symétrie.

Nous représentons en figure (3.4) la position énergétique de ces états liés en fonction de la valeur V du potentiel. L'état de symétrie  $A_1$  n'est observable que sur une gamme assez étroite de valeurs de potentiel (de - 24 eV à - 6 eV environ), tandis que les états de symétrie  $T_2$  existent sur une zone beaucoup plus étendue. En particulier, nous les retrouvons dans le cas de la lacune pour V tendant vers + ou - l'infini.

(voir page suivante la figure 3.4)



Figure 3.4.- Courbes de position des niveaux d'énergie en fonction du potentiel perturbateur associés aux états liés : - symétriques : trait plein, - antisymétriques : trait pointillé.

Pour compléter cette étude nous rappelons que les états résonants et antirésonants qui apparaissent dans les bandes permises du cristal par suite de l'introduction du potentiel perturbateur sont obtenus en résolvant l'équation suivante [11] :

Re  $[dét (I - G^{\circ} V)] = 0$  (3.27)

En particulier nous verrons que l'état de symétrie A<sub>1</sub>, solution de l'équation (3.25) pour certaines valeurs de V, devient, pour d'autres valeurs, un état résonant dans la bande de valence (en particulier dans le cas de la lacune).

# III.4.2.- Extension des fonctions d'ondes associées aux états liés.

Nous étudions ici l'extension des fonctions d'onde associées aux états liés pour diverses valeurs du potentiel perturbateur V et pour les deux types de symétries  $A_1$  et  $T_2$ . Les résultats de cette étude nous renseigneront sur les propriétés de convergence des courbes de section efficace de photoionisation en fonction du nombre d'atomes pris en compte autour du défaut pour décrire l'état lié, c'est à dire le nombre de termes retenus dans l'expression :

 $|\Psi_{d}\rangle = \sum_{i} \alpha i | \varphi_{i} \rangle$  (3.28)

où i est un indice d'atome et d'orbitale.

# III.4.2.a) Etude de la convergence.

Nous analysons en figure (3.5) l'extension de la fonction d'onde de l'état lié, c'est à dire le carré du module de son amplitude en fonction de la distance au défaut. Pour cela, nous considérons successivement les premiers, seconds et troisièmes voisins du défaut et représentons la somme des poids correspondants en fonction de l'ordre de voisinage. Deux états liés sont ainsi étudiés, l'un de type  $A_1$  pour V = -14 eV, l'autre de type  $T_2$  pour V = -40 eV dont les niveaux d'énergie associés sont proches du centre de la bande interdite ( $E_d = 0,42$  eV et 0,53 eV au sommet de la bande de valence respectivement).

Nous remarquons que la localisation est très forte pour les deux exemples considérés. Ainsi, ce sont respectivement 62 % de l'état  $T_2$  et 78 % de l'état  $A_1$  qui se localisent sur les quatre atomes premiers voisins du défaut. Si nous considérons maintenant la somme des poids de l'état lié sur les 29 atomes inclus dans la cellule formée par les troisièmes voisins du défaut, nous y trouvons plus de 80 % de l'état lié de symétrie  $T_2$  et plus de 92 % de l'état lié de symétrie  $A_1$ . La contribution apportée par l'ensemble des troisièmes voisins ne

représente déjà plus que quelques pour cents dans les deux cas (à peu près 3 et 4 % respectivement).



Figure 3.5.- Courbes montrant la localisation d'un état lié. On représente  $\begin{bmatrix} a_{i} \end{bmatrix}^{2}$  en fonction de l'ordre de voisinage i : - pour un état A<sub>1</sub> (E<sub>d</sub> = E<sub>v</sub> + 0,42 eV) : trait plein - pour un état T<sub>2</sub><sup>1</sup> (E<sub>d</sub> = E<sub>v</sub> + 0,53 eV) : trait pointillé.

## III.4.2.b) Etude en fonction de la position énergétique.

Nous représentants en figure (3.6) la somme des poids de l'état lié sur les atomes inclus dans la cellule formée par les troisièmes voisins définie précédemment en fonction de la position énergétique de l'état lié. Nous traitons sur la même figure les cas des états de symétrie  $A_1$ et  $T_2$  (courbes 1 et 2 respectivement).

(voir figure 3.6, page suivante)





Nous remarquons que l'état lié de type  $A_1$  présente une plus grande localisation que l'état  $T_2$ . Ceci s'explique aisément à partir du calcul du poids sur le site perturbé. Son expression est obtenue en annexe 3 et conduit à :

$$|a_{s}|^{2} = \frac{1}{-v^{2}\left(\frac{dG_{ss}^{0}}{dE}\right)} E_{d}$$

pour l'état lié de symétrie A<sub>1</sub>

85

(3.29)

$$|a_{p}|^{2} = \frac{1}{-v^{2} \left(\frac{dG_{pp}^{0}}{dE}\right)_{E_{d}}}$$

et

•

pour l'état lié de symétrie T<sub>2</sub>.

Nous pouvons analyser ces expressions en sachant que :

\* d'une part, pour une valeur donnée de E<sub>d</sub>, la valeur absolue du
 potentiel V correspondante est inférieure pour l'état lié de type A<sub>1</sub>.

(3.30)

\* d'autre part, la partie réelle de la fonction de Green diagonale qui est pratiquement fonction linéaire de l'énergie dans la bande interdite, présente une partie beaucoup plus faible en valeur absolue pour les états "s" :

$$\left(\frac{dGss}{dE}\right)_{E_d} \simeq -0,08$$

que pour les états "p" :

$$\left(\frac{dGpp}{dE}\right)_{E_{d}} \simeq -0,16$$

lorsque E<sub>d</sub> est situé dans le bas de la bande interdite.

L'explication réside dans le caractère prépondérant "p" du sommet de la bande de valence. En effet, nous pouvons écrire que :

$$G_{ss}^{o}(E) = \sum_{k} \frac{|\langle s|k \rangle|^{2}}{E - E_{k}}$$
 (3.31)

la somme s'étendant à tous les états propres du cristal parfait notés

k> et dont E<sub>L</sub> représente l'énergie associée. On a alors :

$$\left(\frac{dG_{ss}^{o}(E)}{dE}\right)_{E_{d}} = -\sum_{k} \frac{|\langle s|k \rangle|^{2}}{(E_{d} - E_{k})^{2}}$$
 (3.31 bis)

et, de même :

$$\left(\frac{dG_{pp}^{0}(E)}{dE}\right)_{E_{d}} = -\sum_{k} \frac{|\langle p|k \rangle|^{2}}{(E_{d} - E_{k})^{2}}$$
 (3.32)

Le niveau d'énergie  $E_d$  tout d'abord considéré est situé dans le bas de la bande interdite. Ainsi, l'expression  $(E_d - E_k)^2$  n'est faible que pour  $E_k$  situé vers le haut de la bande de valence. Etant donné le caractère prépondérant "p" montré par le sommet de cette bande (voir figures 3.3 a et b) les états  $|k\rangle$  qui s'y trouvent sont tels que :

$$| < s | k > |^{2} << | < p | k > |^{2}$$
 (3.33)

d'où le résultat énoncé précédemment. Ce résultat n'est plus vrai si le niveau d'énergie  $E_d$  s'approche trop de la bande de conduction. Nous pouvons en vérifier la conséquence sur la figure (3.6) où la localisation des états liés de type  $A_1$  et  $T_2$  devient alors comparable. Nous observons également que la localisation maximale intervient pour un état lié d'énergie proche du milieu de bande interdite et, ce, pour les deux types de symétrie. En outre, lorsque l'énergie  $E_d$  se rapproche des bords de bandes permises l'état tend à se délocaliser quelque peu sans toutefois atteindre une délocalisation importante. Les irrégularités observées dans certaines parties des courbes présentées en figure (3.6) sont liées aux effets conjugués de plusieurs phénomènes.

Tout d'abord, nous avons remarqué sur certaines fonctions de Green, de petites oscillations liées probablement à la limitation en finesse du pas retenu dans l'intégration sur la zone de Brillouin réduite (voir § III.3.2). Nous devons alors considérer également un

effet dû à l'introduction d'un pas en énergie qui nous contraint à recourir à une méthode d'interpolation linéaire sur ces fonctions de Green. Finalement, nous devons remarquer que certaines fonctions de Green, loin d'être monotones et quasi-linéaires en fonction de l'énergie dans la bande interdite, présentent des extrêma ce qui peut avoir pour effet d'amplifier les irrégularités des courbes de la figure (3.6). Toutefois, nous constatons que ces irrégularités ne provoquent jamais d'écart supérieur à 6 % par rapport à une "courbe moyenne" et ne modifient ainsi en rien les conclusions déjà formulées.

#### III.5.- SECTION EFFICACE DE PHOTOIONISATION

Nous commençons l'étude de la section efficace de photoionisation par quelques remarques générales sur les courbes que nous obtenons. Nous analysons ensuite plus finement l'influence des différents paramètres du à savoir, la valeur du potentiel perturbateur V (ou problème, la profondeur du niveau énergétique de l'état lié), la direction de polarisation de la lumière et la symétrie de la fonction d'onde dυ défaut. Nous commentons le rôle joué par la modification subie par les états de bandes du système et occasionnée par la présence du potentiel lié à l'impureté. En conclusion nous comparons nos résultats à ceux publiés par d'autres auteurs, tant du point de vue expérimental que théorique, et mettons ainsi en évidence l'intérêt de notre méthode. Nous  $\sigma$  et  $\sigma$  les sections la suite efficaces de noterons par photoionisation calculées respectivement avec et sans prise en compte de la modification des états de bande.

# III.5.1.- Remarques générales.

La première remarque consiste à vérifier la précision des résultats obtenus, c'est à dire la convergence du calcul dont certains aspects ont été évoqués aux paragraphes précédents. Pour cela nous présentons en

figures (3.7.a) et (3.8.a) les courbes de sections efficaces de photoionisation obtenus pour une transition vers la bande de valence dans le cas où V = - 10.000 eV (cas très proche de celui de la lacune). La fonction d'onde associée à l'état lié est prise égale à la combinaison :

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left( \begin{array}{c} \Psi t_{x} + \Psi t_{y} + \Psi t_{z} \right)$$

la polarisation de la lumière est choisie dans la direction (111).

Nous stoppons le développement du calcul aux seconds et troisièmes voisins du défaut pour les figures 3.7.a et 3.8.a respectivement. Nous n'observons entre les courbes respectives que d'assez faibles modifications d'amplitude (de l'ordre de 10 % à 20 % en moyenne) ; nous ne remarquons en outre aucune différence notable quant à leur allure générale (existence et position des pics, extrêma ...)

La convergence semble donc être atteinte avec une assez bonne précision. La prise en compte de termes provenant de voisins d'ordres supérieurs (quatrièmes, cinquièmes voisins, ...) allourdirait sensiblement les calculs numériques tout en ne provoquant vraisemblablement pas de correction significative.

(voir les figures 3.7.a, 3.8.a, 3.7.b et 3.8.b page suivante)



Figure 3.7.a.- Courbes de section efficace de photoionisation correspondant aux transitions entre

l'état lié  $\frac{tx + ty + tz}{\sqrt{3}}$  pour V = - 10 000 eV

et la bande de valence, lumière polarisée suivant (111), obtenues en stoppant le calcul aux seconds voisins du défaut (voir texte) :

sans modification des états de bande : trait plein
avec - - - - : trait pointillé



Figure 3.7.b.- Idem fig. 3.7.a, pour les transitions vers la bande de conduction.



Figure 3.8.a.- Idem fig. 3.7.a, en stoppant le développement aux troisièmes voisins du défaut.



Figure 3.8.b.- Idem fig. 3.8.a, pour les transitions vers la bande de conduction.

En ce qui concerne les transitions vers la bande de conduction, figures (3.7.b et 3.8.b), la convergence est encore plus satisfaisante.

Nous vérifions ainsi les prévisions établies aux paragraphes antérieurs à la suite de l'analyse des propriétés de convergence des fonctions de Green et de la localisation de l'état lié. La convergence sera évidemment d'autant plus rapide que le niveau d'énergie associé à l'état lié sera proche du centre de la bande interdite.

Dans tous les cas de figure envisagés par la suite nous attacherons importance plus particulière aux réponses optiques du système une pour des valeurs d'énergie d'excitation proches de l'énergie de seuil (qui est l'écart entre le niveau d'énergie de l'état lié et le bord de bande impliqué dans la transition). N'oublions pas en effet que si l'énergie d'excitation est suffisamment grande, des transitions interbandes alors se produire, ce qui entraînerait d'importantes peuvent modifications par rapport à nos courbes. En outre, les résultats expérimentaux concernent aussi des énergies proches des seuils de transition.

Outre l'effet d'états résonants éventuels, nous remarquons, pour des transitions proches du seuil, une atténuation de  $\sigma$  'section efficace de photoionisation obtenue en considérant les états de bande du cristal perturbé) par rapport à  $\sigma^{\circ}$  (section efficace de photoionisation obtenue en négligeant l'effet de la perturbation sur les états de bande dυ cristal (parfait)). Cette atténuation est importante. L'effet de la perturbation sur la section efficace de photoionisation ne se limite uniquement à l'influence des états résonants ainsi mais, pas contrairement à ce qu'affirment Jaros et Banks [12], modifie la réponse optique pour toute valeur d'énergie de transition.

Cette atténuation en bord de bande de la section efficace de photoionisation lorsque la modification des états de bande est prise en compte, s'explique à partir de l'observation qui a été faite sur les résultats du modèle moléculaire au chapitre II.

En effet, la contribution majeure à la fonction d'onde de l'état lié  $| \Psi_{d} \rangle$  est située sur les orbitales atomiques des atomes premiers voisins entourant l'impureté. Etant donné les couplages interatomiques exprimés dans la perturbation optique  $\Omega$  on peut montrer que  $\Omega | \Psi_{d} \rangle$ possède une forte contribution sur le site de l'impureté. Or, l'état de bande modifié  $| \Psi_{b,\vec{k}} \rangle$  se projette très faiblement sur les orbitales du site perturbé pour |V| grand, par conséquent le couplage optique est aussi plus faible. III.5.2.- Influence de la profondeur du niveau E<sub>d</sub>.

Deux remarques essentielles peuvent être dégagées de l'observation des courbes de section efficace de photoionisation en fonction de la position énergétique de l'état lié.



Figure 3.9.- Courbes de section efficace de photoionisation. Transitions entre l'état lié t pour V = 20 eV et la bande de valence. Polarisation de la lumière suivant 100.

- sans modification des états de bande : trait plein - avec - - - - - : trait pointillé



Figure 3.10.- Idem fig. 3.9, pour  $V = -10\ 000\ eV$ .



Figure 3.11.- Idem fig. 3.9, pour V = -10 eV.

Tout d'abord l'amplitude moyenne de la section efficace de photoionisation (que l'on tienne compte ou non de la modification subie par les états de bande) croît lorsque le niveau d'énergie de l'état lié rapproche de la bande vers laquelle s'effectue la transition. Nous pouvons observer cet effet par exemple sur les courbes (3.9), (3.10) et (3.11)qui représentent successivement les résultats obtenus en considérant une transition entre la bande de valence et un état lié de symétrie t<sub>y</sub> occupant, respectivement, les positions énergétiques  $E_V + 0.08 \text{ eV}$  (V = 20 eV),  $E_V + 0.36 \text{ eV}$  (V = - 10.000 eV) et  $E_V + 1.01 \text{ eV}$ (V = -10 eV) où E<sub>V</sub> est l'énergie au bord supérieur de la bande de valence. La lumière est polarisée selon l'axe x. Ceci s'interprète de la manière suivante : considérons tout d'abord la section efficace de  $\sigma$   $\,^{o}\,$  obtenue sans prise en compte de la modification photoionisation des états de bande. Nous avons remarqué (§ III.4.2) que l'état lié reste très localisé au voisinage de l'impureté même pour des valeurs de |V| assez faibles. Ainsi, l'expression de la fonction d'onde  $|\Psi_d >$ associée à un état lié de symétrie déterminée n'est qu'assez peu modifiée lorsque V varie. La fonction d'onde de l'état de bande étant dans ce premier cas une fonction de Bloch du cristal non perturbé, celle-ci n'est bien évidemment pas sensible aux variations de V. Par conséquent, l'élément de couplage optique  $\langle \Psi_{b,\vec{k}} (E_{b,\vec{k}}) | \Omega_{o} | \Psi_{d} \rangle$ associé à une valeur donnée de l'énergie de bande E<sub>bk</sub> n'est que peu dépendant de la valeur au potentier quasi-constant face aux variations du facteur  $\frac{1}{hv} = \frac{1}{|E| - E|}$ b, k d dépendant de la valeur du potentiel V. Il peut être considéré comme

entraînées par les variations de E<sub>d</sub>. C'est donc ce facteur qui détermine essentiellement les variations d'amplitude de courbes de σ° lorsque la position du niveau d'énergie E<sub>d</sub> varie.

En ce qui concerne la section efficace de photoionisation  $\sigma$  obtenue en prenant en considération la modification des états de bande, nous devons compléter la discussion précedente puisque cette fois la forme de la fonction d'onde de l'état de bande  $|\Psi_{\vec{b}\vec{k}}\rangle$  associée à une valeur donnée d'énergie  $E_{\vec{b}\vec{k}}$  dépend de la valeur du potentiel V. Toutefois, nous remarquons que pour des valeurs de |V| suffisamment grandes les projections de la fonction d'onde  $|\Psi_{\vec{b}\cdot\vec{k}}\rangle$  sur les orbitales atomiques de l'impureté restent faibles. Les états de bandes (hormis les états résonants et antirésonants) ne sont en fait pas très sensibles à la valeur de |V| pourvu que celle-ci soit grande.

Par conséquent, si nous faisons abstraction de l'effet des états résonants et antirésonants discutés par la suite, nous pouvons conclure que l'amplitude des courbes de section efficace de photoionisation ( $\sigma^0$  et  $\sigma$ ) décroît globalement lorsque le niveau d'énergie associé à l'état lié s'écarte de la bande vers laquelle s'effectue la transition.

Le second aspect intéressant de cette étude consiste à interpréter la position des pics observés dans les courbes de section efficace de photoionisation en termes de densités d'états. Nous nous intéresserons tout d'abord aux transitions entre un état lié de symétrie  $T_2$  et la bande de valence qui, de ce point de vue, est plus riche en informations. Ainsi, les courbes o<sup>0</sup> font apparaître un pic à 6,4 eV du seuil de transition et, ce, quelle que soit la position du niveau E<sub>d</sub>. Ce pic est retrouvé dans les courbes de densités d'états du cristal parfait (figures 3.3 a et 3.3 b).

En revanche, les courbes  $\sigma$  font apparaître pour un état lié de symétrie  $T_2$  (l'effet des symétries est discuté ultérieurement) un pic très voisin de celui observé pour  $\sigma^{\circ}$  mais dont la position par rapport au seuil varie cette fois en fonction de l'énergie de l'état lié. Pour un défaut proche du cas de lacune (figure 3.10) ce pic se situe à 7,3 eV du bord de la bande, ce qui correspond exactement à la position de l'état résonant déjà observé dans l'étude de la lacune (figure 3.4a) et relatif au couplage des orbitales arrières (opposées à la direction du défaut) sur les premiers voisins.

L'étude du pic observé dans les courbes de  $\sigma$  près du seuil de transition semble plus intéressante puisqu'il se situe dans une gamme d'énergie présentant un intérêt expérimental (comme il a été défini au paragraphe précédent). Nous l'observons, dans le cas de potentiels perturbateurs très grands tout d'abord, à 0,68 eV du seuil de transition, ce qui, en fonction de l'étude faite pour la lacune,

l'attribue à la présence de l'état résonant de symétrie  $A_1$  et résultant du couplage des orbitales pendantes (les orbitales pointant vers le défaut). Or, nous savons que cet état se déplace dans la bande de valence si l'on fait varier la valeur du potentiel perturbateur V. Il sort de la bande permise pour la valeur V = - 23,9 eV (voir figure 3.4) et se situe dans la bande interdite pour la valeur particulière V = - 10 eV. Ceci explique qu'il ne soit pas retrouvé sur la courbeơ correspondant à cette valeur (figure 3.11). Il occupe en revanche une position plus profonde dans la bande de valence pour V = + 20 eV (figure 3.9).

Toutes ces remarques semblent confirmer la diversité des courbes de section efficace de photoionisation obtenues en faisant varier la position du niveau d'énergie associé à l'état lié. Toutefois, nous retiendrons de cette étude que, dans tous les cas de figure, la position du maximum de section efficace de photoionisation le plus proche du seuil intervient pour une énergie d'excitation très élevée pour  $\sigma^{\circ}$  (de 1,5 à 2 eV environ). Seule la présence de l'état résonant A<sub>1</sub> (lié à l'effet de la perturbation sur les états de bande) peut ramener la position du maximum de  $\sigma$  au voisinage de l'eV (figure 3.8 a) et même moins (figure 3.12), c'est à dire pour des énergies d'excitation inférieures au seuil des transitions interbandes. Ces conclusions sont contraires aux prédictions des modèles simples qui correspondent mieux à  $\sigma^{\circ}$  [13, 14].



Figure 3.12.- Idem fig. 3.8.a, pour V = - 30 eV.
#### III.5.3.- Transitions vers la bande de conduction.

Cette étude présente un intérêt particulier puisque les transitions d'états liés vers la bande de conduction sont souvent considérées dans la littérature.

Toutefois, notre modèle est probablement moins bien adapté puisque la bande de conduction y est moins bien décrite

# III.5.3.a) Etat lié de symétrie T.

D'une manière générale et quelle que soit la position énergétique de l'état lié, nous notons que  $\sigma$  ° présente une intensité plus grande que pour les transitions vers la bande de conduction. Ceci provient du fait que la densité d'états du cristal parfait est elle-même plus grande pour la bande de conduction puisque celle-ci s'étend sur un intervalle d'énergie plus faible que la bande de valence (alors que l'intégrale reste identique).

Néanmoins, nous observons que l'atténuation de la section efficace de photoionisation causée par la prise en compte de la modification des états de bande est nettement plus marquée. La région proche du seuil de transition est particulièrement concernée ; en outre, la forme de la courbe y est fortement altérée. Aucun effet d'état résonant n'étant alors observé dans cette région, l'affirmation de Jaros et Banks déjà développée précédemment s'y trouve totalement infirmée. L'influence d'états résonants n'est d'ailleurs pratiquement pas remarquée ici, si ce n'est par la présence d'un pic d'assez faible intensité situé à 2,8 eV du bord de bande dans le cas proche de la lacune (figure 3.8.b) qui correspond bien à l'état résonant observé sur les figures (3.3.c et d).

# III.5.3.b) Etat lié de symétrie A1.

Les courbes o° présentent des amplitudes nettement plus faibles que dans le cas précédent. Toutefois, nous ne notons ici qu'assez peu de modifications lors de la prise en compte des états de bandes perturbés :

figures (3.13 et 3.14). La différence essentielle entre  $\sigma$  <sup>•</sup> et  $\sigma$ s'observe en fait près du seuil de transition, c'est à dire justement dans la gamme d'énergie intéressante où les transitions interbandes n'ont encore aucun effet. Nous notons que pour, V = - 7 eV, l'état de symétrie T<sub>2</sub> se situe en bord de bande de conduction, donnant naissance à un état résonant très prononcé que nous voyons apparaître sur la courbe  $\sigma$  en figure (3.14). Dans ce cas, le maximum de section efficace de photoionisation peut se trouver très proche du seuil de transition (énergie d'excitation d'environ 0,2 eV). Remarquons toutefois que cette situation où l'état T<sub>2</sub> est résonant et l'état A<sub>1</sub> lié n'apparaît, d'après la figure (3.4) que si le niveau d'énergie associé à cet état lié se place à moins de 0,2 eV du bord de la bande de conduction.





Figure 3.14.- Idem fig. 3.13, pour V = - 7 eV.

Figure 3.13.- Courbes de section efficace de photoionisation. Transitions entre un état lié A (V = - 14 eV) et la bande de conduction. - sans modification des états de bande : trait plein - avec - - - - : trait pointillé

#### III.5.3.c) Discussion.

Les études de sections efficaces de photoionisation présentées au chapitre I avaient fréquemment pour objet essentiel de montrer l'existence d'un maximum en fonction de l'énergie d'excitation proche du seuil de transition [13, 14, 15]. L'observation de nos résultats semble indiquer qu'en fait, hormis le cas où est présent un état résonant près



du bord de bande de conduction (état lié peu profond), il faille plutôt rechercher la position de ce maximum de  $\sigma$  vers 1,5 eV au-dessus du seuil. Ces conclusions semblent conforter l'hypothèse développée par Ridley (voir chapitre I) selon laquelle tous les calculs antérieurs qui ne tenaient pas compte des états de bandes corrects et qui décrivaient les états liés de manière assez imprécise, n'offraient pas une fiabilité sur une gamme d'énergie suffisante pour permettre de confirmer l'existence de maxima trouvés, semble-t-il, hors de leurs domaines de validité. Rappelons en effet que Ridley, dans son étude plus complète et plus critique vis à vis des approximations utilisées [16] conclut à la non observation d'un maximum dans la gamme d'énergie s'étendant jusqu'à environ le demi eV au delà du bord de bande.

# III.5.4.- Influence de la symétrie de la fonction d'onde associée au défaut.

La fonction d'onde associée à l'état lié peut, nous l'avons vu, posséder deux types de symétries :  $A_1$  ou  $T_2$ . L'état lié de type  $A_1$  est totalement symétrique autour du centre perturbateur. Un état lié de symétrie  $T_2$  peut être obtenu à partir d'une combinaison des états  $t_x$ ,  $t_y$  et  $t_z$  dont les fonctions d'ondes se comportent respectivement comme x, y et z du point de vue symétrie.

III.5.4.a) Etude des états liés de symétrie T<sub>2</sub>.

Plusieurs états peuvent être construits par combinaisons linéaires des états  $t_x$ ,  $t_y$ , et  $t_z$ . Nous avons retenu, dans notre étude, quatre possibilités ; il s'agit des états  $t_y$ ,

$$\frac{t}{\sqrt{2}} + \frac{t}{\sqrt{2}} + \frac{t}{\sqrt{3}} + \frac{t}{\sqrt{2}} + \frac{t}{\sqrt{2}} = et - \frac{t}{\sqrt{2}} + \frac{t}{\sqrt{2}}$$

dont les fonctions d'ondes associées se transforment comme les polynômes x, x + y, x + y + z et x - y respectivement.

Nous ne pouvons pas discuter de l'effet du type de symétrie de l'état lié sur les courbes de section efficace de photoionisation sans prendre en considération le choix de direction de polarisation de la lumière. Quatre possibilités ont été envisagées, ce sont les directions (100), (010), (110) et (111) qui sont des directions particulières du cristal.

Nous avons étudié les diverses possibilités de combinaisons entre les deux paramètres que sont le type de symétrie de l'état lié et la direction de polarisation de la lumière. Nous nous intéresserons à un défaut proche du cas de la lacune puisque nous avons considéré V = -10.000 eV (valeur pour laquelle le niveau d'énergie associé à un état T<sub>2</sub> est situé à 0,36 eV du bord supérieur de la bande de valence).

On peut remarquer que l'interversion des directions de symétrie de l'état lié et de polarisation de la lumière n'entraîne aucune modification des réponses optiques, ce qui est normal par symétrie.

Nous nous intéresserons tout d'abord au cas où la direction de polarisation de la lumière coı̈ncide avec la direction de symétrie de l'état lié. Nous représentons en figure (3.10) les courbes de section efficace de photoionisation pour une transition concernant un état lié de type  $t_x$  et la bande de valence lorsque la lumière est polarisée suivant la direction (100). La remarque essentielle concerne  $\sigma$  (traits pointillés) où l'on note l'influence des deux états résonants de type  $A_1$  à - 0,68 eV et à - 7,23 eV du bord supérieur de la bande de valence.

En revanche, si nous orientons la lumière suivant une direction perpendiculaire à l'axe x (selon la direction (010) ou (001)) nous obtenons les courbes de section efficace de photoionisation de la figure (3.15). Nous notons comme différence essentielle par rapport aux courbes précédentes que les pics résonants sont absents dans le cas présent. La même observation est faite lorsque nous considérons l'état lié  $\frac{tx - ty}{\sqrt{2}}$  et la direction de la polarisation de la lumière (111)(fig 3.16)

Etant donné que les deux états résonants observés dans la bande de

valence et associés à la lacune sont de type  $A_1$ , nous ne voyons apparaître leur effet dans  $\sigma$  que lorsque la direction de polarisation de la lumière et l'axe de symétrie de l'état lié ne sont pas orthogonaux.







Figure 3.16.- Idem fig. 3.15, mais pour l'état lié  $\frac{tx - ty}{\sqrt{2}}$  et la lumière polarisée suivant la direction (111).

En outre, si nous choisissons une direction de polarisation de la lumière quelconque (ni parallèle, ni orthogonale à l'axe de symétrie de l'état lié) l'effet des états résonants est remarqué avec des amplitudes plus faibles. Ceci est illustré par les figure (3.17) et (3.18) correspondant aux transitions entre la bande de valence et l'état lié  $t_x$  (V = -10.000 eV) lorsque la lumière est polarisée suivant les directions (111) et (110) respectivement.

(voir figures 3.17 et 3.18 sur la page ci-après)





3.17.- Idem fig. 3.9, pour V = - 10 000 eV et lumière polarisée suivant la direction (111).



## III.5.4.b) Etude des états liés de symétrie A<sub>1</sub>.

Nous nous intéresserons ici à un état lié de position énergétique sensiblement identique au cas précédent ( $E_d = 0,42 \text{ eV}$ ) au-dessus de la bande de valence obtenu pour V = - 14 eV). L'étude menée en fonction des différentes directions de polarisation de la lumière (identique au cas précédent) montre cette fois que les réponses optiques du système en sont totalement indépendantes.

Nous remarquons pour les transitions vers la bande de valence (figures 3.19 et 3.20) l'absence totale du pic résonant de symétrie  $A_1$ . Celui-ci se situerait, en considérant la transition à partir de l'état lié  $T_2$  associé à la même valeur V, à environ 7 eV du bord de bande (comparaison avec la courbe  $\sigma$  de la figure 3.11). Ceci met bien en évidence le fait qu'aucun couplage n'est réalisé entre deux états de même symétrie ( $A_1$  en l'occurence) par la perturbation optique. Nous confirmons ainsi les propriétés de symétrie de l'opérateur  $\Omega$  lié à la perturbation optique, qui ont été énoncées aux chapitres précédents.



3.19.- Courbes de section efficace de photoionisation. Transitions entre un état lié A<sub>1</sub> (V = - 14 eV) et la bande de valence.

- sans modification des états de bande : trait plein - avec - - - - : trait pointillé



3.20.- Idem fig. 3.19, pour V = -7 eV.

En outre, nous notons, par comparaison des figures (3.11) et (3.20) relatives à des états liés de symétries respectives  $T_2$  et  $A_1$  et de positions énergétiques quasi-identiques, que les formes de courbes obtenues pour  $\sigma$  au voisinage du seuil différent beaucoup. Ceci pourrait constituer, en l'absence d'états résonants près du seuil, un critère qui permette de distinguer le type de symétrie de l'état lié impliqué dans une transition.

Les courbes de  $\sigma$  obtenues pour des transitions s'effectuant vers la bande de conduction présentent une certaine similitude près du seuil pour les états A<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> (figures 3.8.b et 3.13). Seule la présence d'un état résonant (de type T<sub>2</sub>) en bas de bande de conduction, c'est à dire observée pour un état lié de symétrie A<sub>1</sub> peu profond peut modifier profondément la réponse optique du système près du seuil d'absorption (comparer les courbes  $\sigma$  des figures 3.14 et 3.21).

![](_page_115_Figure_0.jpeg)

3.21.- Courbes de section efficace de photoionisation. Transitions entre l'état lié t<sub>x</sub> associé à V = -10 eV et la bande de conduction - sans modification des états de bande : trait plein - avec - - - - : trait pointillé

#### III.5.5.- Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Nous devons tout d'abord remarquer que nous n'avons pas développé nos calculs en fonction des différents états de charges possibles d'un défaut. Nous aurions pu en tenir compte en incluant une condition de neutralité locale selon une méthode indiquée par Pêcheur et al [9]. On introduit un terme de perturbation sur les éléments intraatomiques de l'Hamiltonien pour l'atome impureté et ses voisins. Cette perturbation est choisie de manière à obtenir la neutralité locale.

De plus, dans le cas d'un calcul non auto-cohérent effectué dans l'approximation des liaisons fortes, on considère souvent que le potentiel perturbateur U intraatomique et intraorbital sur le site de l'impureté est égal à la différence entre les énergies d'ionisation d'un atome du cristal et de l'atome d'impureté ([6], [17]) . Si nous appliquions ce principe nous obtiendrions, compte tenu du fait que la courbe (3.4)  $E_d = f(V)$  est monotone, une énergie d'ionisation des donneurs ou accepteurs qui croîtrait avec la valeur absolue du décalage U. Or, Zunger et al [ 17 ] ont montré qu'il y avait inversion de l'ordre

d'ionisation des niveaux donneurs créés dans le silicium par les impuretés Oxygène, Soufre et Sélénium par rapport aux critères d'électronégativité de ces atomes isolés. Un calcul auto-cohérent incluant une variation des éléments interatomiques du couplage entre l'impureté et le cristal permettrait de retrouver cet ordre modifié.

En résumé, les diverses remarques qui précèdent ont pour objet de mieux définir la position des niveaux d'énergie  $E_d$  créés par l'impureté. Toutefois, nous considérons que le potentiel V, introduit dans notre calcul pour décrire l'impureté, est choisi afin de donner la position du niveau d'énergie  $E_d$  désirée. La valeur de V correspond alors à un potentiel effectif intégrant les divers effets constatés précédemment.

Nous comparons maintenant nos résultats avec quelques courbes expérimentales concernant des défauts substitutionnels dans le silicium pour lesquels le couplage électron-phonon est supposé faible. Toutes ces courbes sont rassemblées et discutées par Ubros et al [12], toutefois nos commentaires diffèrent des leurs quant à l'influence de la modification des états de bandes sur la section efficace de photoionisation. Nous étudions tout d'abord les transitions concernant des états liés de symétrie  $A_1$  (niveau donneurs s'ils sont relativement proches de la bande de conduction) puis des états liés de symétrie  $T_2$ (niveaux accepteurs s'ils sont près de la bande de valence).

III.5.5.a) Transitions concernant un état lié de symétrie A,.

Nous considérons ici les courbes expérimentales obtenues par Grimmeiss et al [18] concernant les impuretés de Soufre et de Sélénium dans le Silicium. Le couplage électron-phonon peut dans ce cas être négligé ([12], [18]). Les systèmes Si : S et Si : Se donnent naissance à un état lié dont le niveau d'énergie se situe respectivement à 0,59 eV et 0,52 eV du bas de la bande de conduction. Ce niveau est probablement associé à la transition de l'état de charge + à l'état de charge 2 + [19]. Ce cas est représenté dans notre modèle par une valeur V de l'ordre de - 11 eV. Nous envisageons tout d'abord des transitions vers la bande de conduction. Nous observons en figure (3.22)

que la section efficace de photoionisation modifiée  $\sigma$  ne présente pas de maximum en bord de bande (l'état T<sub>2</sub> associé à cette valeur de V est sorti de la bande de conduction). Ce résultat est en accord avec les courbes expérimentales rapportées en figure (3.23).

![](_page_117_Figure_1.jpeg)

3.22.- Courbes de section efficace de photoionisation.
Transitions entre l'état lié A<sub>1</sub> associé = V = -11 eV et la bande de conduction.
- sans modification des états de bande : trait plein

- : trait pointillé

![](_page_117_Figure_3.jpeg)

- avec

![](_page_117_Figure_4.jpeg)

Figure 3.23.a.- Section de photoionisation pour une transition entre le niveau d'énergie associé à S<sup>+</sup> et la bande de conduction.

(D'après Grimmeiss et Skarstam) [ 18]

![](_page_117_Figure_7.jpeg)

Les transitions de la bande de valence vers les états liés de symétrie A associés aux impuretés S et Se ont été également étudiées par Grimmeiss et al (figure 3.24). Aucun maximum n'est observé près du seuil. Ces courbes peuvent être rapprochées des courbes de  $\sigma$  de la figure (3.25) qui présentent le même type de comportement linéaire jusqu'à une énergie d'excitation de l'ordre de 1 eV.

![](_page_118_Figure_1.jpeg)

Figure 3.24.a.- Diagramme linéaire de la section de photoionisation - transition entre le niveau d'énergie associé à S<sup>+</sup> et la bande de valence. (D'après Grimmeiss et Skarstam, [18])

![](_page_118_Figure_3.jpeg)

Figure 3.24.b.- Idem 3.24.a, pour Se.

![](_page_118_Figure_5.jpeg)

3.25.- Idem fig. 3.22, pour des transitions vers la bande de valence.

## III.5.5.b) Transitions concernant un état lié de symétrie T<sub>2</sub>.

Nous considérons le système Si : Zn qui donne, selon bros [12] un état lié de symétrie T<sub>2</sub>. Le niveau d'énergie probablement associé à la transition Zn → Zn [19] est observé expérimentalement à 0,31 eV du bord supérieur de la bande de valence [ 19, 20, 21 ].

L'étude de la section efficace de photoionisation concernant les transitions entre ce niveau et la bande de valence montre un maximum pour une énergie d'excitation de l'ordre de 0,6 eV [20, 21], soit à environ 0,3 eV du sommet de la bande de valence.

Nos calculs permettent de retrouver ce pic en bord de seuil sur la courbe σ (incluant la modification des états de bande) de la figure (3.8.a) obtenue pour V = - 10.000 eV. Il est relié à l'influence de l'état résonant de type A<sub>1</sub> précédemment remarqué et situé en bord de bande pour cette valeur de potentiel. En revanche, la courbe  $\sigma$  ° (ne tenant pas compte de la modification des états de bande) ne permet pas de retrouver le maximum près du seuil de transition. Dans ce cas, il coîncide avec le premier maximum de la densité d'états de la bande de valence, en accord avec les résultats théoriques obtenus par laros et al sur ce système [12] dont les calculs s'apparentent davantage à σ ° (son étude ne prend pas en compte la modification des états de bande).

Cette étude, dont les conclusions possèdent une valeur essentiellement qualitative, nous permet toutefois de justifier assez bien la présence ou l'absence et la position des maxima de section efficace de photoionisation observés expérimentalement. Nous avons ainsi montré l'importance que revêt la prise en compte de facteurs tels que la profondeur du niveau d'énergie associé à l'état lié, la symétrie de sa fonction d'onde, ainsi que l'influence de la modification des états de bande sur le calcul de la section efficace de photoionisation. Nous retenons enfin que cette modification des états de bande change la réponse optique du système sur toute l'étendue du domaine d'énergie d'excitation et pas uniquement au voisinage d'états résonants ou antirésonants.

#### III.6.- CONCLUSION.

Notre étude, appliquée au cas d'un cristal de Silicium, a montré que le calcul de la section efficace de photoionisation pour des défauts ponctuels est caractérisé par :

- l'influence de la position énergétique de l'état lié dans la bande interdite du semi-conducteur. Les courbes de section efficace de photoionisation peuvent être très différentes lorsque cette position varie. Rappelons qu'essentiellement nous observons une augmentation de l'amplitude lorsque l'état lié se rapproche de la bande concernée par la transition. Rappelons aussi l'effet dû à la présence d'états résonants (pics) qui modifient fortement et localement la réponse optique, leur nombre et leur position varient en fonction du potentiel perturbateur introduit dans le cristal. Signalons enfin que, dans le cas des défauts profonds étudiés ici, seule la présence de ces états résonants en bords de bandes permet d'obtenir des maxima de section efficace de photoionisation à des énergies d'excitation très proches des énergies de seuil (à moins de 1 eV) et de retrouver certains résultats expérimentaux présentés précédemment. Cette conclusion n'est valable que dans le cas des niveaux profonds. Le cas des états liés très délocalisés (niveaux hydrogénoīdes) ne peut pas être traité dans le cadre de notre modèle.

- l'influence de la symétrie de l'état lié.

Etant donné que l'opérateur associé à la perturbation optique ne couple que des états de symétries différentes, nous voyons apparaître sur nos courbes  $\sigma$  les états résonants qui possèdent une symétrie de nature différent à celle de l'état lié. En outre, le type de symétrie de l'état lié influe sur la forme de la courbe de  $\sigma$  pour toute valeur d'énergie et, plus particulièrement, pour des transitions proches des seuils.

- nous avons montré aussi que la réponse optique du système était indépendante de la direction de polarisation de la lumière pour un état lié de type  $A_1$ . En revanche, elle en dépend lorsque l'état lié est de type  $T_2$ , le résultat étant identique si l'on intervertit la direction de polarisation de la lumière et l'axe de symétrie de la fonction d'onde de l'état lié.

- finalement, nous avons mis en évidence les modifications apportées par la prise en compte des perturbations affectant les états de bande du système et dues au couplage entre le potentiel perturbateur de l'impureté et les états de bande du cristal parfait. Cet effet permet, en particulier, d'introduire la présence des états résonants dont nous avons discuté les conséquences ci-dessus. En outre, hormis sur quelques cas simples vus au chapitre I, aucune étude complète n'avait encore cherché à inclure et à évaluer l'importance du choix des états de bandes dans le cas de cristaux réels.

CONCLUSION

## CONCLUSION

Nous avons rappelé, en première partie de ce travail, l'expression ainsi que les difficultés liées au calcul de la section efficace de photoionisation. Nous avons ensuite étudié les principaux modèles qui ont été développés dans la littérature pour contourner ces difficultés. Si l'expression de l'état lié associé à la présence d'un défaut ponctuel dans un semi-conducteur a été l'objet de nombreux calculs, nous avons constaté en revanche que la description des états de bande faisait souvent appel aux ondes de Bloch du cristal parfait. Toutefois, la modification des états de bande par le potentiel perturbateur lié au défaut est localisée au voisinage de celui-ci, ceci ayant une grande influence sur le calcul de l'élément de couplage optique entre l'état lié et les états de bandes.

Afin de vérifier cet effet nous avons tout d'abord exprimé en seconde partie la section efficace de photoionisation en termes de fonctions de Green dont les propriétés sont particulièrement adaptées au traitement des défauts ponctuels dans les cristaux. Notre étude a ensuite été développée dans l'approximations des liaisons fortes. Un premier calcul simplifié et, ce faisant, quasi analytique a permis de le cas d'une chaîne linéaire covalente et de montrer traiter l'importance de l'effet de la modification des états de bande sur la réponse optique du système. En outre, le traitement du cas de la lacune dans le modèle moléculaire a pu montrer analytiquement le caractère local de la contribution des fonctions de Green (perturbées) à la fonction efficace de photoionisation.

L'objet de la troisième partie était de confirmer ce résultat lorsque l'on considère un cristal plus réaliste où l'on prend en compte davantage d'interactions (jusqu'aux seconds voisins dans notre calcul).

En outre, nous avons pu constater un bon accord avec les résultats expérimentaux concernant les systèmes Si : S, Si : Se et Si : Zn. En particulier l'influence d'un état résonant en bord de bande semble pouvoir expliquer dans le cas de certains défauts profonds la présence d'un maximum de section efficace de photoionisation près du seuil de transition.

Une étude plus complète, comprenant en particulier un calcul de la contribution vibrationnelle à la section efficace de photoionisation, montrerait vraisemblablement un élargissement des pics ainsi qu'une diminution de l'énergie d'excitation correspondant au seuil de transition. Cependant, elle ne remettrait pas en cause l'influence de la modification des états de bande que nous avons montrée tout au long de ce travail. ANNEXES

## ANNEXE I

Nous nous intéressons ici, dans un modèle à bande unique et parabolique, à l'influence que peut avoir l'orthogonalisation de l'état de bande à l'état lié sur la section efficace de photoionisation.

Pour cela, nous envisageons le cas d'une transition électronique entre le défaut et la bande de conduction.

Pour représenter l'état lié nous retenons les fonctions d'ondes de type atomiques qui correspondent aux symétries s et p. L'électron associé au défaut occupera, avant la transition, l'état fondamental :

$$| \phi_{d} \rangle = (\frac{\alpha^{3}}{\pi})^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r}$$
 (A.1.1)

L'état de bande sera décrit par une onde plane rendue orthogonale aux états atomiques s et p du défaut. Soit après normalisation :

$$| \varphi_{b} \rangle = \frac{1}{\sqrt{1-\epsilon}} [ |k\rangle - P_{s} |s\rangle - P_{p} (|p_{x}\rangle + |p_{y}\rangle + |p_{z}\rangle) ]$$
 (A.1.2)

où |k > représente l'onde plane normée

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

V étant le volume du cristal, on a aussi :

$$P_{s} = \langle s | k \rangle \text{ et } P_{p} = \langle p_{x} | k \rangle = \langle p_{y} | k \rangle = \langle p_{z} | k \rangle$$
(A.1.3)  
$$\varepsilon = |P_{s}|^{2} + 3 |P_{p}|^{2}$$
(A.1.4)

Il apparaît clairement que tous les recouvrements entre une orbitale atomique et une onde plane s'expriment en  $\frac{1}{\sqrt{V}}$  or le volume du

cristal est très grand (théoriquement considéré infini) et, par conséquent, le terme  $\varepsilon$  est très faible face à l'unité.

Il s'agit alors de calculer l'élément de matrice lié au couplage optique, soit :

$$M = \langle \varphi_{b} | \frac{\partial}{\partial z} | \varphi_{d} \rangle$$

soit :

$$M = \frac{-\alpha}{\sqrt{1-\epsilon}} \left(\frac{\alpha^{3}}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ < k \right| \cos\theta e^{-\alpha r} > -\sum_{i=x,y,z} P_{i}^{*} < p_{i} \left| \cos\theta e^{-\alpha r} > \right]$$
(A.1.5)

Il est bien évident que, par symétrie, nous ne retenons qu'un seul terme non nul dans la somme. Ainsi :

$$M = \frac{-\alpha}{\sqrt{1-\epsilon}} \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ < k \right| \cos\theta e^{-\alpha r} > - P_p < p_z \left| \cos\theta e^{-\alpha r} > \right]$$
(A.1.6)

Les intégrales sont calculées en utilisant la relation :

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^{+1} (i)^{l} j_{l}(kr) \gamma_{l}^{m}(\Theta,\varphi) [\gamma_{l}^{m}(\Theta_{\vec{k}},\varphi_{\vec{k}})]^{*}$$
(A.1.7)

La seconde harmonique sphérique est fonction des angles  $\theta_{\vec{k}}$  et  $\varphi_{\vec{k}}$ indiquant la direction du vecteur  $\vec{k}$ .

Après calcul, nous obtenons :

$$M = -i \frac{8\pi \alpha \cos\theta k}{\sqrt{1-\epsilon}} \left(\frac{\alpha^3}{\pi V}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k(\alpha^2 - k^2)}{(\alpha^2 + k^2)^3}$$
(A.1.8)

La section efficace de photoionisation s'obtient alors à partir de l'équation (1.27) en faisant une moyenne de  $|M|^2$  sur l'orientation du

vecteur 
$$\vec{k}$$
:  
 $\sigma \propto \frac{|M|^2 moy.}{h \omega} \rho(E_{\vec{k}})$ 
(A.1.9)

1

. (A.1.10)

où  $f_{W} = E_{\vec{k}} + E_{\vec{d}}$  et p(E) est la densité d'états dans la bande considérée.

Dans l'approximation de masse effective :

$$E_{d} = \frac{h^2}{2 m^*} \alpha^2$$

et

$$E_{k} = \frac{\overline{h}^{2}}{2m^{*}} k^{2}$$

or, nous savons que la densité d'états se met sous la forme :

$$\rho(E_{\vec{k}}) \propto V \sqrt{E_{\vec{k}}}$$
(A.1.11)

D'où :

$$\sigma (h\omega) \propto \frac{(h\omega - E_d)^{3/2} (h\omega - 2E_d)^2}{(h\omega)^7}$$
(A.1.12)

si nous remplaçons  $\varepsilon$  par zéro (  $\varepsilon$  << 1).

Si nous ne tenons pas compte de la modification de l'état de bande due au défaut, nous considérons alors une onde plane pure pour représenter l'état de bande. Il suffit alors de prendre  $P_s = P_p = \varepsilon = 0$ 

Nous obtenons dans ce cas :

$$M^{\circ} = i \, 8\pi^{\circ} \alpha \, \cos \theta_{\vec{k}}^{*} \, \left( \frac{\alpha^{3}}{\pi V} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k}{(\alpha^{2} + k^{2})^{2}}$$
(A.1.13)

soit :

$$\sigma^{\circ} (\bar{h}\omega) \propto \frac{(\bar{h}\omega - E_d)^{3/2}}{(\bar{h}\omega)^5}$$
(A.1.14)

où le coefficient de proportionnalité, non représenté ici, est le même que pour l'équation (A.1.12).

Ainsi, nous observons (figure A.1.) que dans le cas où nous tenons compte de la perturbation causée par la présence du défaut sur l'état de bande (courbe en pointillé) le maximum de section efficace de photoionisation apparaît à des énergies plus proches du seuil.

En outre, la section efficace de photoionisation se trouve fortement atténuée.

![](_page_129_Figure_5.jpeg)

Figure A.1.1 - Courbes de section efficace de photoionisation (voir texte) : - trait plein :  $\sigma^{\bullet}$  - trait pointillé :  $\sigma$ 

## ANNEXE II

# EXPRESSION ANALYTIQUE DES FONCTIONS DE GREEN

# POUR UNE CHAINE LINEAIRE

Nous considérons une chaîne linéaire infinie d'atomes, tous identiques et possédant chacun une orbitale "s" et une orbitale "p" dirigée suivant l'axe de la chaîne.

En fait, nous déterminons les fonctions de Green du système dans la base des orbitales hybridées définies au paragraphe II.4.1. qui font apparaître plus simplement les interactions dont nous tenons compte dans l'Hamiltonien du cristal. Celles-ci sont au nombre de deux : un couplage intraatomique  $\Delta$  et un couplage interatomique nommé  $\beta$  (voir figure A.2.1).

![](_page_130_Figure_5.jpeg)

Figure A.2.1.- Chaîne linéaire covalente.

Afin de calculer les fonctions de Green pour la chaîne linéaire infinie nous devons procéder par étapes.

#### A.2.1.- Fonctions de Green pour l'atome isolé.

Nous utilisons directement la définition de l'opérateur de Green selon l'équation (2.7) soit :

$$G(E) = (E - H)^{-1}$$
 (A.2.1)

Dans la base des orbitales hybridées ( | i,+ >, | i,- > ) associées à l'atome i considéré, nous écrivons :

$$G(E) = \frac{1}{E^2 - \Delta^2} \begin{pmatrix} E & \Delta \\ \Delta & E \end{pmatrix}$$
(A.2.2)

A.2.2.- Fonctions de Green pour la chaîne semi-infinie.

Nous considérons une chaîne semi-infinie à laquelle nous greffons un atome supplémentaire, nous construisons ainsi une nouvelle chaîne semi-infinie en tout point semblable à la précédente. Il suffit alors de considérer le couplage  $\beta$  entre l'atome ajouté et la chaîne originelle comme une perturbation, et d'appliquer l'équation de Dyson (équation 2.9).

![](_page_131_Figure_8.jpeg)

Figure A.2.2.- Couplage entre un atome et la chaîne semi-infinie

Si nous appelons  $G^{\circ}$  la résolvante du système qui ne tient pas compte de la perturbation V et G la résolvante de la chaîne semi-infinie incluant l'atome o, nous pouvons écrire l'égalité suivante :

$$< o, - | G (E) | o, - > = < 1, - | G^{o} (E) | 1, - >$$
 (A.2.3)

Cette équation associée à l'équation de Dyson nous permet d'aboutir au résultat final qui est le terme diagonal de G concernant l'orbitale pendante :

<0,- 
$$|G(E)|$$
 0,-> =  $\frac{E^2 + \beta^2 - \Delta^2 \pm i \sqrt{4\beta^2 E^2 - (E^2 + \beta^2 - \Delta^2)^2}}{2\beta^2 E}$  (A.2.4)

où le signe + vaut pour E située dans la bande de valence et le signe – pour E située dans la bande de conduction, et

<0,- 
$$|G(E)|$$
 0,-> =  $\frac{E^2 + \beta^2 - \Delta^2 + \sqrt{-4\beta^2 E^2 + (E^2 + \beta^2 - \Delta^2)^2}}{2\beta^2 E}$  (A.2.5)

si E est située dans la bande interdite.

Ce résultat peut être comparé à celui obtenu par Lannoo et Bourgoin [1] à l'aide d'une méthode de moments.

Nous pouvons alors déterminer par récurrence les autres fonctions de Green du système ; en fait nous n'aurons besoin par la suite que d'un terme supplémentaire :

$$< o, - | G(E) | o, + > = \frac{\Delta . < o, - | G(E) | o, - >}{E - \beta.^2 < o, - | G(E) | o, - >}$$
 (A.2.6)

A.2.3.- Fonctions de Green pour la chaîne infinie.

Nous construisons la chaîne infinie à partir de deux chaînes semiinfinies identiques à celle étudiée précédemment dont nous couplons les orbitales pendantes par un potentiel perturbateur V =  $\beta$ . Nous appliquons l'équation de Dyson en définissant G<sup>O</sup> l'opérateur de Green associé au système composé des deux demi-chaînes déconnectées et G l'opérateur de Green de la chaîne complète. Utilisant les résultats obtenus précédemment nous pouvons déterminer toutes les fonctions de Green de la chaîne infinie qui sont trouvées reliées les unes aux autres par des relations de récurrence assez simples.

Nous obtenons tout d'abord le terme diagonal, commun à toutes les orbitales du système par symétrie de translation et d'inversion par rapport au centre de la chaîne :

$$X = \langle i, + |G(E)| | i, +> = \langle i, - |G(E)| | i, -> = \frac{\langle o, - |G^{\circ}(E)| | o, ->}{1 - \beta^{2} \cdot \langle o, - |G^{\circ}(E)| | o, ->^{2}}$$
(A.2.7)

le terme intraatomique interorbital s'écrit :

$$Y = \langle i, + |G(E)| i, -\rangle = \frac{\langle o, - |G^{o}(E)| o, +\rangle, X}{\langle o, - |G^{o}(E)| o, -\rangle}$$
(A.2.8)

nous exprimons aussi le terme de couplage entre deux orbitales situées sur des atomes voisins et pointant l'une vers l'autre :

$$Z = \langle i, + | G(E) | i+1, - \rangle = \beta. \langle o, - | G^{O}(E) | o, - \rangle. X$$
 (A.2.9)

A partir de ces trois éléments nous pouvons déterminer toutes les fonctions de Green de la chaîne linéaire par la donnée des trois relations de récurrence suivantes :

$$\langle i, + |G(E)| i+n, +> = \beta^{n} \langle o, - |G^{o}(E)| o, +>^{n} X$$

$$\langle i, - |G(E)| i+n, +> = \beta^{n} \langle o, - |G^{o}(E)| o, +>^{n} Y$$

$$\langle i, + |G(E)| i+n+1, -> = \beta^{n} \langle o, - |G^{o}(E)| o, +>^{n} Z$$

$$(A.2.10)$$

où i, indice d'atome prend une valeur quelconque positive ou négative, et n est un entier positif ou nul.

Afin de compléter ces relations, nous devons nous rappeler que l'opérateur de Green est un opérateur symétrique et qu'ainsi, si | a > et | b > représentent deux orbitales quelconques du système, nous avons < a | G(E) | b > = < b | G(E) | a >.

## ANNEXE III

## EXTENSION DE L'ETAT LIE.

Utilisant la base formée par les orbitales atomiques  $| \phi \rangle$  du système étudié, nous écrivons l'état lié sous la forme de la combinaison linéaire suivante :

$$| \Psi_{d} \rangle = \sum_{i=1}^{n} a_{i} | \varphi_{i} \rangle$$
 (A.3.1)

où n est le nombre d'orbitales considérées dans le système, soit n = N x p

avec N représentant le nombre d'atomes et p le nombre d'orbitales par atome.

Le terme  $|a_i|^2$  représente le poids de l'état  $|\Psi\rangle$  sur l'orbitale atomique  $|\phi_i\rangle$ .

Nous savons que l'état lié vérifie l'équation (2.11) :

$$| \Psi_{d} \rangle = G^{\circ}(E) \vee | \Psi_{d} \rangle$$
 (A.3.2)

V est alors une matrice diagonale et carrée d'ordre p. Nous convenons que la base d'orbitales atomiques sera ordonnée en commençant par l'atome de défaut.

Ainsi, la condition du déterminant nul (équation 2.13) s'écrit :

$$\prod_{i=1}^{p} (1 - V G_{ii}^{o}(E)) = 0$$
 (A.3.3)

où 
$$G_{ii}^{\circ}$$
 (E) =  $\langle \varphi_i | G^{\circ}(E) | \varphi_i \rangle$ 

Chaque solution i de cette équation nous donnera un état lié si son niveau énergétique  $E_{d}$  , donné par l'équation :

$$G_{ii}^{o}(E_{d,i}) = \frac{1}{v}$$
 (A.3.4)

est bien positionné dans la bande interdite du cristal parfait.

Supposons que ce soit le cas pour la j<sup>ème</sup> solution et intéressons nous alors à l'état lié d'énergie  $E_{d,i}$ . Nous obtenons l'équation :

$$1 - V G^{o}_{jj}(E_{d,j}) = 0$$
 (A.3.5)

Si nous n'avons pas de dégérescence du niveau d'énergie E<sub>d,j</sub>, nous pouvons déduire du système d'équations linéaires issues de la projection de l'équation (A.3.2) sur les p premières orbitales atomiques que :

Dans le cas où une dégénérescence d'ordre q se produirait nous serions amenés à considérer une combinaison linéaire des q solutions ayant la symétrie souhaitée pour l'état lié. Les (q – 1) autres possibilités de symétrie seraient écartées et conduiraient aussi à l'annulation des (q – 1) poids correspondants. La suite du traitement reste identique au cas non dégénéré, seul considéré maintenant.

Les coefficients  $a_1$  d'ordre l supérieur à p sont obtenus en projetant l'équation (A.3.2) sur le bra <  $\varphi_1$  |, ce qui donne :

$$a_{1} = V \sum_{i=1}^{p} a_{i} < \varphi_{1} | G^{\circ}(E_{d,j}) | \varphi_{i} > (A.3.7)$$

Soit, d'après l'équation (A.3.6) :

$$a_1 = V. a_j. G_{1j}^{o} (E_{d,j})$$
 (A.3.8)

Il ne nous reste plus alors qu'à déterminer le coefficient a<sub>j</sub>. Nous utilisons pour cela la condition de normalisation :

$$\sum_{i=1}^{n} |a_i|^2 = 1$$
 (A.3.9)

soit :

$$|\alpha_j|^2 (1 + V^2 \sum_{i=p+1}^{n} |G_{ij}^0(E_{d,j})|^2) = 1$$
 (A.3.10)

soit, puisque  $G_{jj}^{o}(E_{d,j}) = \frac{1}{V}$ 

$$|a_{j}|^{2} V^{2} (|G_{jj}^{O}(E_{d,j})|^{2} + \sum_{i=p+1}^{n} |G_{ij}^{O}(E_{d,j})|^{2}) = 1$$
(A.3.11)

D'autre part, nous n'avons pas de couplage intraatomique interorbital dans la base des orbitales atomiques pour le cristal parfait (voir la définition de l'Hamiltonien) d'où :

d'où nous écrivons :

$$\sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{P} | G_{ij}^{o}(E_{d,j}) |^{2} = 0$$
(A.3.12)

Introduisant l'équation (A.3.12) dans l'équation (A.3.11), nous obtenons :

$$|a_{j}|^{2} V^{2} \sum_{i=1}^{n} |G_{ij}^{0}(E_{d,j})|^{2} = 1$$
 (A.3.13)

Ceci pouvant se transformer en utilisant la relation de fermeture :

$$\sum_{i=1}^{n} | \varphi_i > \langle \varphi_i | = 1 :$$

$$|\alpha_{j}|^{2} V^{2} < \varphi_{j} | G^{O}G^{O^{+}}(E_{d,j}) | \varphi_{j} > = 1$$
 (A.3.14)

οù

$$G^{O}(E) = \lim_{\eta \to 0+} \sum_{k} \frac{|k > \langle k|}{E - E^{O}(k) + i\eta}$$

et :

$$G^{O^{+}}(E) = \lim_{\eta \to 0^{+}} \sum_{k \to 0^{+}} \frac{|k \rangle \langle k|}{|E - E^{O}(k) - i\eta|}$$

Pour des énergies E situées dans la bande interdite nous savons que  $G^{\mathsf{O}}$  (E) est une fonction réelle de E, on écrit alors :

(A.3.15)

$$G^{\circ}(E) = \sum_{k} \frac{|k| + \langle k|}{|E| - |E|^{\circ}(k)}$$
 (A.3.16)

et nous avons  $G^{o+}(E_{d,j}) = G^{o}(E_{d,j})$ 

L'équation (A.2.14) devient alors :

$$| \alpha_{j} |^{2} V^{2} < \varphi_{j} | G^{O^{2}} (E_{d,j}) | \varphi_{j} > = 1$$
 (A.3.17)

Or, pour une énergie E située dans la bande interdite :

$$G^{0^2}(E) = \left(\frac{1}{E - H^0}\right)^2$$
 (A.3.18)

soit :

$$G^{o^2}(E_{d,j}) = -(\frac{d}{d}\frac{G^o}{E_{d,j}})E_{d,j}$$
 (A.3.19)

Ainsi, la condition de normalisation détermine la valeur du coefficient de projection de l'état lié sur l'orbitale  $| \phi_i >$ 

$$|a_{j}| = |V|^{-1} (\langle \varphi_{j}| - (\frac{d G^{\circ}}{d E})_{E_{d,j}} |\varphi_{j} \rangle)^{-\frac{1}{2}}$$
 (A.3.20)

Il suffit alors de reporter ce résultat dans l'équation (A.3.8) pour obtenir la totalité des coefficients de projection de l'état lié  $| \Psi_{d,j} >$  sur les orbitales atomiques du système non perturbé.

## ANNEXE IV

Il est possible de retrouver, dans l'étude de la chaîne linéaire, les propriétés de décroissance des états liés en fonction de la position de leur niveaux d'énergie. Nous décrivons pour cela la chaîne linéaire à 2 orbitales par atome dans l'approximation des liaisons fortes en ne tenant compte que d'interactions entre premiers voisins. Nous avons déjà décrit le système au chapitre II ainsi que les paramètres d'interactions entre orbitales hybridées  $\Delta$  et  $\beta$ ; nous représentons la chaîne comme indiqué en figure A.4.1

![](_page_140_Figure_2.jpeg)

Figure A.4.1.- Chaîne linéaire covalente.

Supposons qu'un défaut ponctuel, non représenté sur la figure, a créé un état lié d'énergie  $E_d$  et dont la fonction d'onde est notée  $| \Psi_d > .$ 

La méthode des combinaisons d'orbitales atomiques consiste à projeter l'état  $|\Psi_d >$  sur les orbitales hybridées du système :

$$| \Psi_{d} \rangle = \sum_{i} (a_{i+} | i, - \rangle + a_{i+} | i, + \rangle)$$
 (A.4.1)

où i est l'indice atomique.

Projetant l'équation de Schrödinger sur l'orbitale | i,- >, nous obtenons :

$$E a_{i-} = \beta a_{(i-1)+} + \Delta a_{i+} \qquad (A.4.2)$$

De la même manière, nous obtenons :

$$E a_{i+} = \Delta a_{i-} + \beta a_{(i+1)-}$$
 (A.4.3)

$$E_{\alpha_{(i-1)+}} = \Delta_{\alpha_{(i-1)-}} + \beta_{\alpha_{i-}}$$
 (A.4.4)

D'où nous écrivons :

$$\left(\frac{E^2 - \beta^2 - \Delta^2}{\beta \Delta}\right) a_{i-} = a_{(i-1)-} + a_{(i+1)-}$$
 (A.4.5)

Nous obtenons bien évidemment une équation similaire entre les coefficients  $a_{i+}$ ,  $a_{(i-1)+}$  et  $a_{(i+1)+}$ . On vérifie facilement l'existence d'une solution de la forme  $a_{i-} = a_{i-} K^{i-1}$  pour l'équation (A.4.5).

Ainsi on retrouve que les coefficients  $a_{i-}$  et  $a_{i+}$  décroissent, lorsqu'on s'éloigne du défaut, en décrivant des séries géométriques dont la raison K est donnée, en fonction de l'énergie  $E_d$ , par l'équation :

$$\frac{E_d^2 - \beta^2 - \Delta^2}{\beta \Delta} = K + \frac{1}{K}$$
(A.4.6)

Soit encore :

$$K = \frac{1}{2\beta\Delta} \left\{ E_{d}^{2} - (\beta^{2} + \Delta^{2}) \pm ([E_{d}^{2} - (\beta + \Delta)^{2}] [E_{d}^{2} - (\beta - \Delta)^{2}])^{\frac{1}{2}} \right\}$$
(A.4.7)

La condition de décroissance |K| < 1 permet d'éliminer la solution comportant le signe – .

Lorsque  $E_d$  se situe en limite de bande interdite, soit pour  $E_d = \beta - \Delta$  ou  $E_d = \Delta - \beta$  nous retrouvons que K = -1 qui correspond à un état délocalisé. Pour  $E_d = 0$  (lacune) nous obtenons  $K = -\frac{\Delta}{\beta}$  (si nous considérons  $\left|\frac{\Delta}{\beta}\right| < 1$ ).

Plaçons nous dans le cas de forte covalence décrit au chapitre II, soit  $\frac{\Delta}{\beta} = \frac{1}{3}$ . Nous représentons alors en figure A.4.2 et en fonction de E<sub>d</sub> l'expression :

$$K = \left(-\frac{\Delta}{\beta}\right) \left\{5 - \frac{E^2}{2\Delta^2} - \left(\frac{E^2}{2\Delta^2} - 8\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E^2}{2\Delta^2} - 2\right)^{\frac{1}{2}}\right\} \quad (A.4.8)$$

Il apparaît très nettement sur la figure A.4.2 que K ne s'écarte de manière significative de la valeur  $-\frac{\Delta}{\beta}$  qu'assez près des bords de bande. Ainsi, pour un niveau d'énergie situé à 1,1 eV (quart de la bande interdite), K n'a subi qu'environ 7 % de sa variation maximale.

Nous confirmons ainsi que, pour un système à une dimension, l'extension de la fonction d'onde de l'état lié ne dépend pratiquement pas de sa position énergétique, pourvu que celle-ci soit assez éloignée des bords de bandes.

![](_page_143_Figure_1.jpeg)

Figure A.4.2.- Courbe du paramètre de décroissance K d'un état lié en fonction de la position du niveau d'énergie dans la bande interdite.
## ANNEXE V

# CALCUL DES ELEMENTS DE MATRICE

# DU COUPLAGE OPTIQUE

Nous nous proposons de calculer ici les éléments de la matrice perturbation optique  $\Omega_0$  dans la base des orbitales atomiques du système. Comme nous ne tenons compte que des couplages entre premiers voisins, nous considérons deux atomes numérotés l et 2 et plaçons l'axe X selon la direction de la liaison entre les deux atomes, les axes Y et Z sont définis perpendiculaires à cette liaison. Le vecteur polarisation de la lumière s'exprime dans la base ( $\vec{I}$ ,  $\vec{J}$ ,  $\vec{K}$ ) associée à ce système d'axes sous la forme :

 $\vec{A}_{n} = a\vec{I} + b\vec{J} + c\vec{K}$ (A.5.1)

les coordonnées a, b et c sont des paramètres dans notre problème.

d'où 
$$\Omega o = \frac{e\dot{A}_{o}\dot{P}}{mc} = \frac{-i\bar{h}e}{mc} \left(a\frac{d}{dX} + b\frac{d}{dY} + c\frac{d}{dZ}\right)$$
 (A.5.2)

Nous nous intéresserons par conséquent aux éléments de matrice des opérateurs  $\frac{d}{d X}$ ,  $\frac{d}{d Y}$  et  $\frac{d}{d Z}$ . Ces opérateurs sont antisymétriques puisque l'opérateur  $\vec{p}$  est hermétique.

A.5.1.- Choix des fonctions d'ondes

A priori, nous devons évaluer ces éléments de matrice dans la base de fonctions atomiques de Slater, où :

$$|\Psi_{s}\rangle = \left(\frac{2\theta_{s}^{7}}{45\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r^{2} e^{-\theta_{s}r}$$

(A.5.3)

$$|\Psi_{p_{\chi}}\rangle = \left(\frac{2\theta^{7}_{p}}{15\pi}\right)^{\frac{1}{2}} Xre^{-\theta_{p}r}$$

représentent des orbitales de symétrie "s" et "p<sub>X</sub>" respectivement. Nous avons des expressions identiques à  $|\Psi p_X\rangle$  pour les fonctions  $|\Psi p_Y\rangle$  et  $|\Psi p_7\rangle$ .

Les coefficients introduits en (A.5.3) prennent les valeurs déterminées par Clementi et Ratmondi [1] pour le Silicium :

$$\theta_{s} = 1,634 \text{ u.a.l.}^{-1}$$
 et  $\theta_{p} = 1,428 \text{ u.a.l.}^{-1}$ 

En fait, pour simplifier, nous préférons remplacer les fonctions de Slater par des formes gaussiennes dont nous ajustons les paramètres. Les expressions sont les suivantes :

$$|\Psi_{s}\rangle = (\frac{2\alpha}{\pi})^{3/4} \cdot e^{-\alpha r^{2}}$$

(A.5.4)

$$|\Psi_{P_X} > = 2 \beta^{\frac{1}{2}} \cdot (\frac{2\beta}{\pi})^{3/4} \cdot X \cdot e^{-\beta r^2}$$

ainsi que des expressions analogues en Y et Z.

L'ajustement consiste à déterminer les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  de manière à obtenir la même valeur de <  $r^2$  > lorsque nous utilisons les fonctions atomiques de Slater ou les formes gaussiennes. Le calcul montre que nous devons alors prendre :

$$\alpha = 0,143 \text{ u.a.}1.^{-2}$$
  
 $\beta = 0,183 \text{ u.a.}1.^{-2}$ 

Soit, puisque la distance interatomique pour le silicium vaut R = 4,44 u.a.

$$\alpha R^2 = 2,82$$
  
 $\beta R^2 = 3,61$ 

A.5.2.- Calcul de l'élément de couplage intraatomique - Test de qualité des fonctions d'onde.

A cause de la symétrie liée aux opérateurs  $\frac{d}{dX}$ ,  $\frac{d}{dY}$  et  $\frac{d}{dZ}$  nous n'avons qu'un couplage intraatomique non nul à considérer, soit :

$$\Omega_{A} = \langle \Psi_{s} | \frac{d}{d \chi} | \Psi_{p_{\chi}} \rangle = \langle \Psi_{s} | \frac{d}{d \gamma} | \Psi_{p_{\gamma}} \rangle = \langle \Psi_{s} | \frac{d}{d Z} | \Psi_{p_{Z}} \rangle$$
(A.5.5)

Cette expression peut être calculée à partir des deux types de représentation (A.5.3) et (A.5.4) :

\* En partant des fonctions de Slater (A.5.3), nous obtenons :

$$\Omega_{A} = \frac{128 (\theta_{s} \theta_{p})^{7/2}}{3 \sqrt{3} (\theta_{s} + \theta_{p})^{7}} (2 \theta_{s} - \theta_{p}) = 0,348 \text{ u.a.l.}^{-1} (A.5.6)$$

\* En partant des formes gaussiennes (A.5.4), nous obtenons :

$$\Omega_{A} = \frac{4\sqrt{2} \alpha^{7/4} \beta^{5/4}}{(\alpha + \beta)^{5/2}} = 0,371 \text{ u.g.1.}^{-1}$$
(A.5.7)

Les résultats obtenus en (A.5.6) et (A.5.7) ne diffèrent que de 6 % environ, ce qui signifie que l'utilisation des formes gaussiennes à la place des fonctions atomiques dans le calcul des éléments de couplage optique représente une assez bonne approximation.

A.5.3.- Calcul des éléments de couplages interatomiques.

Nous limitons notre étude à considérer les couplages entre deux atomes premiers voisins numérotés l et 2. Par des considérations de symétrie , nous pouvons réduire la liste des éléments de couplage aux seuls termes suivants :

$$< s_1 | \frac{d}{dX} | s_2 > = \alpha R e^{-\alpha R^2/2} = +0,155 u.a.1.^{-1}$$

$$= \frac{2^{5/2} \alpha^{7/4} \beta^{5/4}}{(\alpha+\beta)^{5/2}} e^{-\frac{\alpha}{\alpha+\beta}R^{2}} (1-2\frac{\alpha}{\alpha+\beta}R^{2}) = -0,165 \text{ u.a.} 1^{-1}$$

$$=  = \frac{2^{5/2}\alpha^{7/4}\beta^{5/4}}{(\alpha+\beta)^{5/2}} = \frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}R^{2} = +0,076 \text{ u.a.}1.^{-1}$$

$$\langle p_{\chi_1} | \frac{d}{d \chi} | p_{\chi_2} \rangle = \beta R (3 - \beta R^2) e^{-\beta R^2/2} = -0,081. u.a.1.^{-1}$$

$$=  = \beta R e^{-\beta R^2/2} = +0,134 u.a.1^{-1}$$

$$=  = \beta R e^{-\beta R^2/2} = +0,134 u.g.1.^{-1}$$

Tous les autres éléments de couplage sont soit nuls, soit déduits des précédents par des considérations de symétrie. Ainsi, la matrice des couplages optiques entre deux atomes premiers voisins 1 et 2 s'écrit dans la base (X, Y, Z) définie comme indiquée précédemment :

$$|s_{2}\rangle |P_{X_{2}}\rangle |P_{Y_{2}}\rangle |P_{Y_{2}}\rangle |P_{Z_{2}}\rangle$$

$$|s_{1}\rangle |0,155\vec{A}_{0}\vec{I}| - 0,165\vec{A}_{0}\vec{I}| 0,076\vec{A}_{0}\vec{J}| 0,076\vec{A}_{0}\vec{K} |P_{X_{1}}\rangle |0,165\vec{A}_{0}\vec{I}| - 0,081\vec{A}_{0}\vec{I}| 0,134\vec{A}_{0}\vec{J}| 0,134\vec{A}_{0}\vec{K} |P_{Y_{1}}\rangle |- 0,076\vec{A}_{0}\vec{J}| 0,134\vec{A}_{0}\vec{J}| 0,134\vec{A}_{0}\vec{I}| 0 |P_{Z_{1}}\rangle |- 0,076\vec{A}_{0}\vec{K}| 0,134\vec{A}_{0}\vec{K}| 0,134\vec{A}_{0}\vec{I}| 0 |P_{Z_{1}}\rangle |- 0,076\vec{A}_{0}\vec{K}| 0,134\vec{A}_{0}\vec{K}| 0 |0,134\vec{A}_{0}\vec{I}| |P_{Z_{1}}\rangle |- 0,076\vec{A}_{0}\vec{K}| 0,134\vec{A}_{0}\vec{K}| |P_{Z_{1}}\rangle |- 0,076\vec{A}_{0}\vec{K}| |P_{Z_{1}}\rangle |- 0,076\vec{A}_{0}\vec{K}| |P_{Z_{1}}\rangle |- 0,076\vec{A}_{0}\vec{K}| |P_{Z_{1}}\rangle |- 0,076\vec{K}| |P_{Z_{1}}\rangle |P_{Z_{1}}\rangle |- 0,076\vec{K}| |P_{Z_{1}}\rangle |P_{Z_{1}}\rangle |- 0,076\vec{K}| |P_{Z_{1}}\rangle |P_{Z_{1}}$$

Il suffit alors d'écrire cette matrice pour chaque couple de premiers voisins et de réexprimer ces couplages dans la base d'orbitales atomiques définie au départ, lors du calcul des fonctions de Green du cristal.

# BIBLIOGRAPHIE

٥

# BIBLIOGRAPHIE

#### Introduction.

1. A. Chantre, G. Vincent et D. Bois Phys. Rev. B, 23, 5335 (1981)

#### Chapitre I

- J. Slater
   "Quantum Theory of Atomic Structure" Mac Graw Hill Company, New York 1960, Vol. 1, page 146
- J. Bourgoin et M. Lannoo
   "Point Defects in Semi-conductors II" Spinger Verlag, New York
   édité par M. Cardona 1983, Ch. IV
- 3. B. Monemar et L. Samuelson Phys. Rev. B, <u>18</u>, 809 (1978)
- 4. A. Chantre, G. Vincent et D. Bois Phys. Rev. B, <u>23</u>, 5335 (1981)
- 5. M. Jaros Phys. Rev. B, <u>16</u>, 3694 (1977)
- 6. S. Loualiche, A. Nouailhat, G. Guillot et M. Lannoo Phys. Rev. B, <u>30</u>, 5822 (1984)

- 7. "Handbook of Mathematical Functions" Edité par Abramowitz et Stegun
- 8. K. Huang et A. Rhys Proc. R. Soc., A 204, 406 (1950)
- 9. B. K. Ridley J. Phys. C., Solid State Phys., 13, 2015 (1980)
- 10. G. Lucovsky Solid State Comm., 3, 299 (1965)
- H.B. Bebb et R.A. Chapman
   J. Phys. Chem. Solids, 28, 2087 (1967)
- 12. J.C. Inkson J. Phys. C., Solid State Phys., 13, 369 (1981)
- 13. M.G. Burt J. Phys. C., Solid State Phys., 13, 1825 (1980)
- 14. I.L. Jones et J.C. Inkson Solid State Comm., 51, 59 (1984)
- 15. H.B. Bebb Phys. Rev., 185, 1116 (1969)
- 16. S. Chaudhuri Phys. Rev. B, <u>26</u>, 6593 (1982)

17. W. Kohn

"Solid State Physics" Edité par F. Seitz et D. Turnbull, Academic New York, 1957, vol. 5, pages 274-280

18. L. Schiff "Quantum Mechanics" Mac Graw Hill Company, New York, 1955

- 19. Y.I. Zavadskii et B.V. Kornilov Phys. Stat. Sol., 42, 617 (1970)
- 20. K.J. Blow et J.C. Inkson J. Phys. C., Solid State Phys., 13, 359 (1980)
- 21. V. Heine Surf. Sci., 2, 1 (1964)
- 22. D. Penn Phys. Rev., 128, 2093 (1962)
- 23. P. Dzwig, V. Crum, M.G. Burt et J.C. Inkson Solid State Comm., 39, 407 (1981)
- 24. P.W. Banks, S. Brand et M. Jaros J. Phys. C., Solid State Phys., 13, 6167 (1980)
- 25. M. Jaros et P.W. Banks J. Phys. C., Solid State Phys., 15, 5965 (1982)
- 26. J. Bernholc et S.T. Pantelides Phys. Rev. B, <u>18</u>, 1780 (1978)

Chapitre II

- 1. M. Lannoo et P. Lenglart J. Phys. Chem. Solids, 30, 2409 (1969)
- 2. M. Lannoo et J. Bourgoin "Point Defects in Semi-conductors I" Spinger Verlag, New York édité par M. Cardona 1981

- 3. J.N. Decarpigny Revue Phys. Appl., 15, 661 (1980)
- 4. S.T. Pantelides "Reviews of Modern Physics" Vol. 50, 4 (1978)
- 5. G.A. Baraff, E.O. Kane et M. Schlüter Phys. Rev. Lett., <u>43</u>, 956 (1979)
- 6. N.O. Lipari, J. Bernholc et S.T. Pantelides Phys. Rev. Lett., 43, 1354 (1979)
- J. Van der Rest et P. Pêcheur
   J. Phys. Chem. Solids, 45, 563 (1984)
- 8. M. Jaros Phys. Rev. B, 16, 3694 (1977)
- 9. K.J. Blow et J.C. Inkson J. Phys. C., Solid State Phys., 13, 359 (1980)
- M. Jaros et P.W. Banks
   J. Phys. C., Solid State Phys., 15, 5965 (1982)
- 11. G.W. Bryant Surf. Sci., 127, 149 (1983)

Chapitre III

M. Jaros et S. Brand
 Phys. Rev. B, <u>14</u>, 10, 4494 (1976)
 P.W. Banks, S. Brand et M. Jaros
 J. Phys. C., Solid State Phys., 13, 6167 (1980)

- E. Kauffer, P. Pêcheur et M. Gerl
   J. Phys. C., Solid State Phys., 9, 2319 (1976)
- M. Lannoo et P. Lenglart
   J. Phys. Chem. Solids, 30, 2409 (1969)
- 4. G. Allan Thèse Ann. Phys. 5, 169 (1970)
- 5. J.C. Slater et G.F. Koster Phys. Rev., <u>94</u>, 6, 1498 (1954)
- J. Van der Rest et P. Pêcheur
   J. Phys. Chem. Solids, 45, 563 (1984)
- J. Bernholc et S.T. Pantelides Phys. Rev. B, <u>18</u>, 1780 (1978)
- 8. M. Lannoo et J. Bourgoin
  "Point Defects in Semi-conductors I" Spinger Verlag, New York
  édité par M. Cardona 1981
- 9. P. Pêcheur, G. Toussaint et M. Lannoo Inst. Phys. Conf. Ser., 53, 147 (1981)
- E. Kauffer, P. Pêcheur et M. Gerl Phys. Rev. B, 15, 8, 4107 (1977)
- 11. J.N. Decarpigny Revue Phys. Appl., 15, 661 (1980)
- 12. M. Jaros et P.W. Banks J. Phys. C., Solid State Phys., 15, 5965 (1982)
- 13. G. Lucovsky Solid State Comm., 3, 299 (1965)

14. H.B. Bebb

Phys. Rev., 185, 116 (1969)

- 15. J.C. Inkson J. Phys. C., Solid State Phys., 14, 1093 (1981)
- 16. B. K. Ridley J. Phys. C., Solid State Phys., 13, 2015 (1980)
- 17. V.A. Singh, U. Lindefelt et A. Zunger Phys. Rev. B, <u>27</u>, 2, 1420 (1983) Phys. Rev. B, <u>27</u>, 8, 4909 (1983)
- 18. H.G. Grimmeiss et B. Skarstam Phys. Rev. B, 23, 4, 1947 (1981)
- 19. L.A. Ledebo J. Phys. C., Solid State Phys., 14, 3279 (1981)
- 20. Y.I. Zavadskii et B.V. Kornilov Phys. Stat. Sol., 42, 617 (1970)
- 21. J.M. Herman et C.T. Sah J. Appl. Phys., 44, 1259 (1973)

## Annexe 2

 M. Lannoo et J. Bourgoin "Point Defects in Semi-conductors I" Spinger Verlag, New York édité par M. Cardona 1981, p. 107

# Annexe 5

1. E. Clementi et D.L. Raimondi J. Chem. Phys., 38, 2686 (1963)



#### RESUME

Les propriétés optiques des défauts ponctuels dans les semiconducteurs sont fréquemment analysées à partir des courbes expérimentales de section efficace de photoionisation. La plupart des précédents modèles permettant le calcul de la section efficace de photoionisation supposent négligeable l'effet de la modification subie par les états de bandes du cristal et causée par la présence du défaut. Nous montrons dans ce travail qu'en fait cet effet est très important surtout si le niveau d'énergie associé à la présence du défaut est profond.

Nos calculs sont développés dans l'approximation des liaisons fortes et nous appliquons le formalisme des fonctions de Green tout à fait adapté au traitement des défauts ponctuels dans les semiconducteurs.

L'effet de la modification des états de bande sur la section efficace de photoionisation est ainsi analysé sur deux types de système : la chaîne linéaire covalente, système simplifié qui permet un traitement quasi-analytique, ainsi qu'un cristal tridimensionnel covalent, l'exemple considéré étant celui du Silicium. Nous étudions en outre l'effet des propriétés de symétrie de la fonction d'onde associée à l'état lié créé par le défaut ainsi que l'influence de la position de cet état dans la bande interdite du semiconducteur. Nos résultats sont en accord avec les données expérimentales concernant les impuretés substitutionnelles S, Se et Zn qui induisent des niveaux profonds dans la bande interdite du Silicium.

#### MOTS CLES

Défaut ponctuel (Point defect) Section efficace de photoionisation (Optical cross section) Niveau profond (Deep level)

Propriétés optiques (Optical properties) Etat de bande (Band state)

