

50376
1987
221

50376
1987
221

T H E S E

présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille
Flandres-Artois

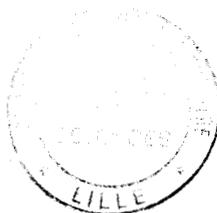
pour obtenir le grade de

Docteur en Science des Matériaux

par

Bernard HAUSSY

Ingénieur ISEN



**DISCONTINUITES DE BANDES DE VALENCE AUX
HETEROJONCTIONS DE SEMICONDUCTEURS:**

CAS D'UN ANION COMMUN

Soutenue le 18 Septembre 1987 devant la commission d'Examen

Rapporteurs M ALLAN
M MOISON

Examineurs M CONSTANT
M FOURET
M LANNOO

*à la mémoire de ma grand-mère,
à mon grand-père,
à mes parents.*

*"La passion est toute l'humanité"
Honoré de Balzac
La Comédie Humaine*

Je tiens à témoigner tout particulièrement ma profonde gratitude à Madame C. PRIESTER et 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 leurs compétences scientifiques.

Je remercie Monsieur le Professeur R. FOURET d'avoir accepté la présidence du jury, ainsi que Messieurs J.M. MOISON et G. ALLAN qui ont bien voulu juger ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur E. CONSTANT d'avoir accepté de participer à mon jury.

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 en est en bonne partie redevable.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1: ETUDE GENERALE DES HETEROJONCTIONS PRESENTANT UN ANION COMMUN.	
1/ Introduction	3
2/ Description du système	5
a/ Cristallographie	5
b/ Liaisons fortes	8
c/ Paramétrage de l'hamiltonien	9
d/ Description des faces étudiées	12
3/ Traitement formel d'une hétérojonction	14
4/ Techniques de calcul	15
a/ Décimation	15
b/ Utilisation de points spéciaux pour le calcul des fonctions de Green	20
c/ Choix du terme de couplage à l'interface	23
d/ Calcul formel des charges et susceptibilités	25
e/ Obtention des charges et susceptibilités par calcul analytique	27
f/ Autocohérence du calcul de discontinuité de bandes de valence	33
5/ Conclusion	43

CHAPITRE 2 : ETUDE DU SYSTEME GaAs/AlAs

1/ Description et résultats	44
2/ Modèle moléculaire	48
3/ Comparaison avec les résultats expérimentaux	51
4/ Conclusion	53

CHAPITRE 3 : HETEROJONCTIONS ENTRE DES MATERIAUX PRESENTANT UN COUPLAGE SPIN-ORBITE

1/ Ecriture de l'hamiltonien avec couplage spin-orbite	54
2/ Calcul des termes de couplage spin-orbite	56
3/ Structure de bandes des matériaux avec couplage spin-orbite	59
4/ Etude du système HgTe/CdTe	60

CHAPITRE 4 : HETEROJONCTIONS CONTRAINTES

1/ Introduction	67
2/ Prise en compte de la contrainte	68
a/ Rappels d'élasticité	68
b/ Puits contraint : orientation (100)	69
c/ Zone de Brillouin d'un cristal cubique diamant contraint	72
d/ Structure de bandes d'un matériau contraint	72
3/ Traitement d'un puits contraint	77

4/ Application au système GaSb/AlSb	77
5/ Application aux systèmes ZnTe/CdTe ZnTe/HgTe	82
6/ Conclusion	83
CONCLUSION	89
ANNEXES	
1/ Hamiltonien dans la base sp^3s^*	91
2/ Matrice d'interaction dans la base des orbitales atomiques	93
3/ Paramètres de Vogl	94
4/ Poids et points spéciaux dans la zone de Brillouin	95
5/ Ecriture de la matrice descriptive de l'hétérojonction	96
6/ Paramètres d'élasticité des matériaux étudiés	98
7/ Points de haute symétrie de la zone de Brillouin d'un cubique diamant contraint suivant la direction (100)	99
BIBLIOGRAPHIE	101

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'idée consistant à réaliser une interface entre deux semi-conducteurs différents est récente : le concept de superréseau est apparu en 1969.

L'étude de tels systèmes est devenue un sujet d'actualité depuis que la réalisation d'échantillons fiables a été possible grâce à l'épitaxie par jets moléculaires ou à l'épitaxie en phase vapeur de composés organo-métalliques. Les études expérimentales se sont alors multipliées (transport, absorption optique, luminescence, photoconductivité, diffusion Raman), les systèmes se sont diversifiés (hétérojonctions contraintes, puits quantiques fins), de nouveaux composants ont vu le jour (transistors bipolaires à hétérojonction, lasers à puits quantiques, transistors à effet de champ à mobilité modulée).

Les études théoriques sont récentes -les premières datent de 1982- certains points restaient obscurs : comment prédire les discontinuités de bandes aux interfaces par exemple ?

En effet, un des paramètres centraux régissant le comportement des systèmes à puits quantiques est la discontinuité des bandes de valence et de conduction à l'interface. Il est actuellement difficile de prédire cette discontinuité avec une bonne précision, c'est cependant nécessaire pour caractériser et concevoir tous les circuits à base d'hétérojonctions. En pratique, le problème est rendu difficile par l'existence des complications suivantes : accord de maille imparfait, charges d'interface plus ou moins reliées aux défauts d'interfaces, hétérojonctions entre matériaux polaires et non polaires.

Ce travail a pour but d'apporter une contribution à l'étude des discontinuités de bandes de valence aux hétérojonctions.

Nous nous intéresserons à différents systèmes en proposant à chaque fois un calcul de la discontinuité de bandes dans l'approximation des liaisons fortes (qui permet de bien décrire les bandes de valence, donc qui nous laisse espérer une bonne description des charges à l'interface). Nous nous limitons aux cas de matériaux présentant un anion commun.

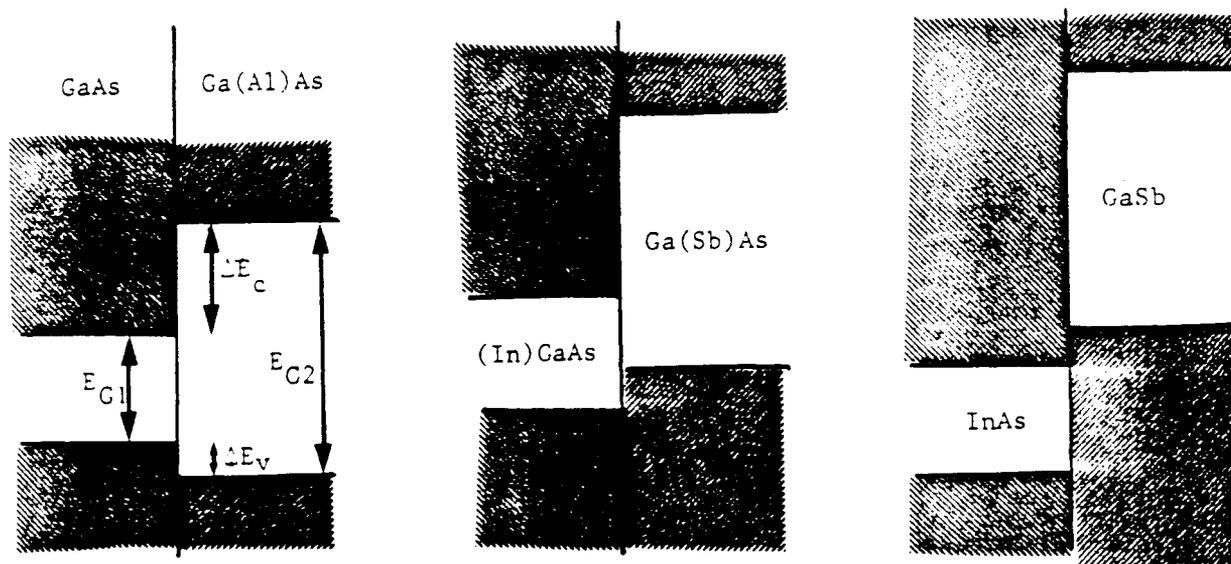
Nous étudions successivement le système GaAs/AlAs, puis CdTe/HgTe qui présente un fort couplage spin-orbite, puis des hétérojonctions contraintes, faiblement GaSb/AlSb, ou fortement CdTe/ZnTe ou HgTe/ZnTe, respectivement pour différentes orientations $[100]$, $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ et $[110]$. Nous utilisons une condition dite "de charge nulle" qui nous permet d'éviter un calcul autocohérent complet.

CHAPITRE 1

ETUDE GENERALE DES HETEROJONCTIONS PRESENTANT UN ANION COMMUN

1/ INTRODUCTION

A l'hétérojonction de deux semi-conducteurs qui n'ont pas à priori, la même largeur de bande interdite, 3 situations peuvent se présenter :



La répartition de la différence de bande interdite entre ΔE_V et ΔE_C dépend des deux semiconducteurs constituant l'hétérojonction et, à priori, de leur orientation cristallographique respective ainsi que peut être des défauts d'interface (les observations expérimentales sont contradictoires quant à ces deux derniers critères [1,2]). Les paramètres ΔE_V et ΔE_C constituent une donnée essentielle de l'étude des hétérojonctions et des systèmes à puits quantiques [3,5].

Les études théoriques sur les propriétés électroniques des hétérojonctions se sont orientées vers deux directions essentielles :

- des calculs complets de structure électronique utilisant la méthode de la densité locale et les pseudopotentiels [6 ... 9] ou un calcul de fonctions de Green en liaisons fortes [10 ... 14].
- des théories très simplifiées qui tiennent plutôt du modèle empirique ; elles s'appliquent à toute une gamme de composés [15 ... 21], il existe des modèles capables de prédire les ΔE_V et ΔE_C avec une précision de 0,2 à 0,3 eV [22-23]. La précision souhaitable pour une utilisation technologique est de l'ordre de 50 meV.

D'autre part, les différentes études menées ont permis de mettre en défaut la "règle de l'anion commun" [24, 25] qui prédisait un ΔE_V nul pour une hétérojonction entre deux matériaux présentant un anion commun.

Nous proposons ici un calcul de discontinuités de bandes utilisant l'approximation des liaisons fortes. Les liaisons fortes permettent de bien décrire les bandes de valence et les bandes interdites des matériaux, on peut espérer qu'en effectuant un calcul autocohérent nous obtiendrons un résultat quantitatif. Nous avons développé une méthode simple d'obtention des discontinuités de bandes de valence dans le cas de l'anion commun.

2/ DESCRIPTION DU SYSTEME

Nous supposerons dans toute l'étude que les hétérojonctions considérées sont abruptes, les atomes des cristaux formant la jonction occuperont donc les positions d'un cristal parfait (nous nous intéressons pour l'instant au cas des hétérojonctions non contraintes). Rappelons brièvement la structure des cristaux considérés.

a/ Cristallographie

Les matériaux considérés ont des structures zinc blende ou wurtzite : c'est à dire la superposition de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés l'un par rapport à l'autre suivant la diagonale principale d'un quart de l'arête du cube. Les réseaux se distinguent par la nature des atomes qui les constituent : anions ou cations. La maille élémentaire possède donc deux atomes différents.

Chaque atome est entouré de quatre premiers voisins formant un tétraèdre. Si l'on choisit l'origine d'un repère orthonormé sur un anion, les axes étant dirigés suivant les arêtes du cube à faces centrées (paramètre a), chaque anion est entouré de 4 cations en position relative :

$$a/4 (1,1,1) \quad a/4 (1,-1,-1) \quad a/4 (-1,1,-1) \quad a/4 (-1,-1,1) \quad (\text{fig. 1})$$

chaque cation est entouré de 4 anions en position relative :

$$a/4 (-1,-1,-1) \quad a/4 (-1,1,1) \quad a/4 (1,-1,1) \quad a/4 (1,1,-1) \quad (\text{fig. 1})$$

La zone de Brillouin se trace classiquement, rappelons en les points de haute symétrie (fig. 2) :

$$W = \frac{2\pi}{a} (1, \frac{1}{2}, 0) \quad L = \frac{2\pi}{a} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\Gamma = (0, 0, 0) \quad K = \frac{2\pi}{a} (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0) \quad X = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)$$

Les structures de bandes étudiées dans la suite seront tracées suivant le parcours :

W - L - Γ - X - K - Γ

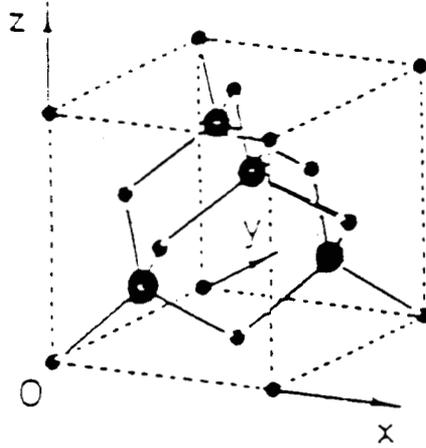


Fig. 1 : Cristal de structure zinc blende
 Anions . Cations ●

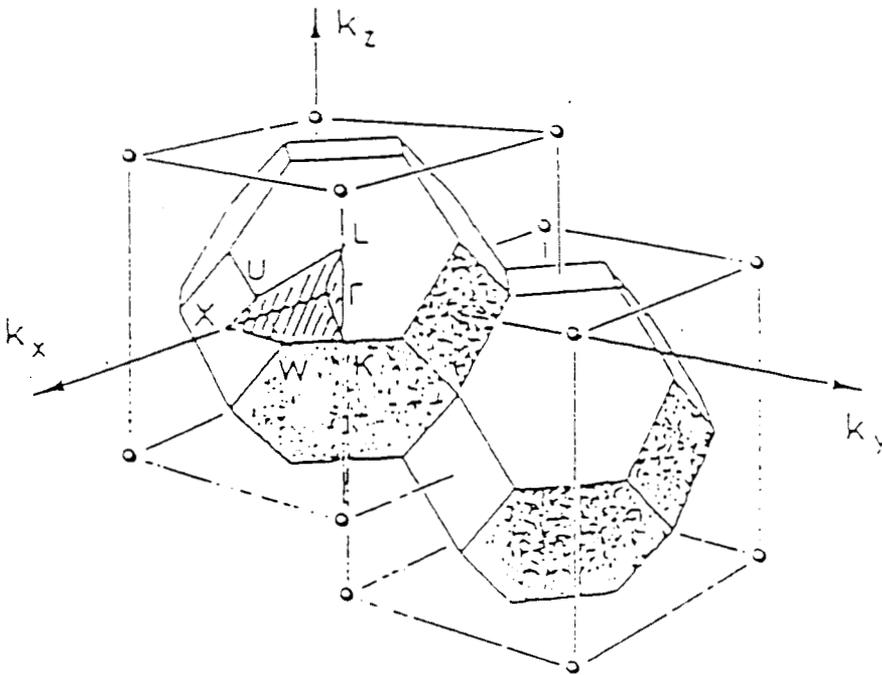


Fig. 2 : Zone de Brillouin d'un cristal de structure zinc blende



b/ Liaisons fortes

Nous allons calculer les discontinuités de bandes de valence aux hétérojonctions de semi-conducteurs dans l'approximation des liaisons fortes. Rappelons brièvement en quoi consiste la méthode ; dans cette approximation, on considère qu'un électron situé à proximité d'un ion lui est fortement lié. La fonction d'onde électronique peut alors s'écrire comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques $\Phi_{\alpha}(\vec{r}-\vec{R}_i)$ où α indique le type d'orbitale (s,p,d,f...) et la couche électronique considérée, et R_i repère tous les atomes du cristal. La projection de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \quad ((I,2,1))$$

(où H est l'hamiltonien du système, Ψ représente les fonctions propres et E les valeurs propres de H) sur les orbitales atomiques de base, permet d'obtenir une équation dite "séculaire" où interviennent les éléments de la matrice de l'hamiltonien :

$$H_{\beta j, \alpha i} = \langle \Phi_{\beta}(\vec{r}-\vec{R}_j) | H | \Phi_{\alpha}(\vec{r}-\vec{R}_i) \rangle \quad (I,2,2)$$

et les éléments de la matrice de recouvrements :

$$S_{\beta j, \alpha i} = \langle \Phi_{\beta}(\vec{r}-\vec{R}_j) | \Phi_{\alpha}(\vec{r}-\vec{R}_i) \rangle \quad (I,2,3)$$

En général, on néglige tout recouvrement entre orbitales atomiques :

$$S_{\beta j, \alpha i} = \delta_{\beta j, \alpha i} \quad (I,2,4)$$

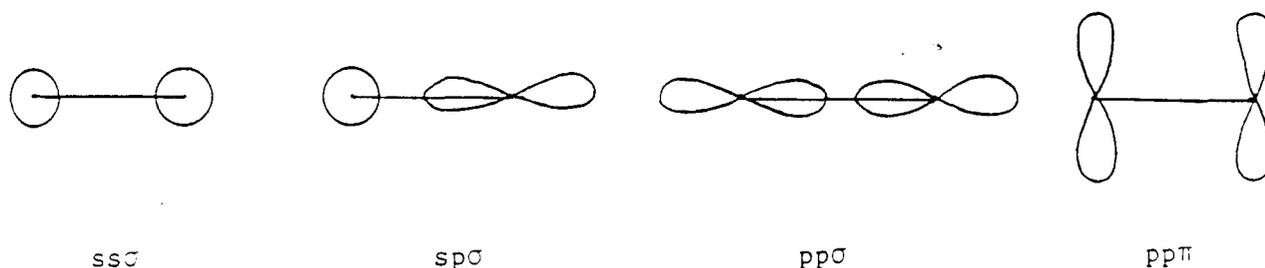
(δ désignant le tenseur de Kronecker)

La résolution des équations obtenues dépend ensuite du choix du paramétrage de description de l'hamiltonien.

c/ Paramétrage de l'hamiltonien

La méthode des liaisons fortes permet de décrire un cristal donné, nous allons montrer que le choix du paramétrage est fondamental pour obtenir une structure de bandes correcte du matériau considéré et justifier le choix d'une base incomplète d'orbitales atomiques de type sp^3s^* .

Si nous nous limitons à l'utilisation des orbitales s et p, dans le cadre d'une approximation d'intégrales à deux centres, les interactions atomiques sont celles d'une molécule diatomique, elles sont au nombre de 4 :



En distinguant l'anion et le cation, on en déduit cinq éléments de la matrice de l'hamiltonien non diagonaux :

$$\begin{aligned}
 H_{sax} &= ss\sigma & H_{p_x a p_x c} &= l_x^2 (pp\sigma) + (1-l_x^2) pp\pi \\
 H_{s a p_x c} &= l_x (s a p_c \sigma) & H_{p_x a p_y c} &= l_x l_y (pp\sigma - pp\pi) \\
 H_{s c p_x a} &= l_x (s c p_a \sigma) & & (1, 2, 5)
 \end{aligned}$$

où les l_x, l_y, l_z sont les cosinus directeurs respectifs de $\vec{R}_j - \vec{R}_i$ (positions atomiques).

Nous envisageons des liaisons fortes aux premiers voisins, il nous faut donc neuf paramètres pour décrire toutes les interactions :

$$E_{sa} = \langle \varphi_{sa} | H | \varphi_{sa} \rangle$$

$$E_{sc} = \langle \varphi_{sc} | H | \varphi_{sc} \rangle$$

$$E_{pa} = \langle \varphi_{pa} | H | \varphi_{pa} \rangle$$

$$E_{pc} = \langle \varphi_{pc} | H | \varphi_{pc} \rangle \quad (1, 2, 6)$$

$$V_{ss} = 4 (ss\sigma)$$

$$V_{sapc} = \frac{4}{\sqrt{3}} (sapc\sigma)$$

$$V_{scpa} = \frac{4}{\sqrt{3}} (scpa\sigma)$$

$$V_{xx} = \frac{4}{3} (pp\sigma + 2 pp\pi)$$

$$V_{xy} = \frac{4}{3} (pp\sigma - pp\pi)$$

La détermination d'un paramétrage sous cette forme est générale, mais la limitation à des orbitales s et p est trop simpliste et conduit à des résultats faux ; les inconvénients de ce modèle sp^3 sont nombreux :

- la bande de conduction est très mal reproduite, sa largeur est trop faible,
- le gap situé en Γ a une valeur fautive.

L'ajustement des paramètres précédents modifie trop sensiblement la bande de valence (diminution de V_{sp}). Le modèle considéré ici ne fournit pas une description acceptable du bas de bande de conduction, il est donc inadapté à l'étude des décalages de bandes.

Pour obtenir des résultats plus satisfaisants, il nous faut augmenter le nombre de paramètres de description. Deux solutions sont envisageables :

- prise en compte d'interactions plus lointaines (seconds voisins par exemple),
- compléter la base sp^3 par des orbitales dont les énergies intraatomiques associées se situent dans la bande de conduction.

La seconde solution semble mieux adaptée et moins coûteuse, pour compléter la base sp^3 , l'utilisation d'orbitales "d" supplémentaires (au nombre de 5) alourdit considérablement les calculs (matrice 18 X 18 à considérer, nombreux paramètres nouveaux). Nous préférons donc le modèle de Vogl et al [26] la base sp^3 est complétée par une orbitale s^* . C'est une orbitale de type s dont le niveau intraatomique associé E_{s^*} est supérieur à E_p , le niveau E_{s^*} est donc physiquement assimilable à un niveau excité de l'atome dans le cristal. Cette orbitale s^* ne présente qu'une composante, c'est l'extension la plus simple de la base sp^3 , la matrice de l'hamiltonien est de dimension 10 ; la relation de dispersion $E(\vec{k})$ est constituée de 10 bandes d'énergie, les deux bandes les plus hautes en énergie n'ont aucune signification physique.

L'introduction de l'orbitale s^* conduit à la définition de 7 nouveaux paramètres pour écrire l'hamiltonien :

$$E_{s^*a} = \langle \varphi_{s^*a} | H | \varphi_{s^*a} \rangle \quad E_{s^*c} = \langle \varphi_{s^*c} | H | \varphi_{s^*c} \rangle$$

$$V_{sa^*sc} = 4 (sa^*sc\sigma)$$

$$V_{sc^*sa} = 4 (s^*csa\sigma)$$

$$V_{sa^*pc} = \frac{4}{\sqrt{3}} (sa^*pc\sigma)$$

$$V_{sc^*pa} = \frac{4}{\sqrt{3}} (s^*cpa\sigma)$$

$$V_{sa^*sc^*} = 4 (s^*as^*c\sigma) \quad (I, 2, 7)$$

Ce qui nous conduit à 16 paramètres qui peuvent être obtenus analytiquement. Nous avons vu précédemment que le bas de bande de conduction était mal décrit par un modèle sp^3 , notamment au voisinage des points X et L, dans cette région la bande d'énergie a un caractère p ; les interactions V_{sa^*pc} et V_{sc^*pa} le repoussent vers les faibles énergies. En négligeant V_{sa^*sc} , V_{sc^*sa} , V_{sa^*sa} et V_{sc^*sc} , il reste 13 paramètres pour décrire complètement le cristal.

d/ Descriptions des faces étudiées (fig. 3)

Nous allons étudier successivement les orientations (100), (110), (111) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) des interfaces ; il est donc nécessaire de définir les différentes faces et leurs géométries :

- face (100) : c'est une face polaire : chaque plan contient un type d'atome donné, anion ou cation. La zone de Brillouin de surface est un carré.
- faces (111) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) : les faces sont également polaires, la zone de Brillouin de surface est un hexagone.
- face (110) : la face est non polaire ; chaque plan contient aussi bien des anions que des cations, la zone de Brillouin de surface est un rectangle.

On trouvera à l'annexe 1 la matrice de l'hamiltonien dans la base sp^3s^* , en annexe 2 la matrice d'interaction dans la base des orbitales atomiques et, en annexe 3, les paramètres de Vogl des matériaux étudiés dans ce travail (recalculés éventuellement pour certains matériaux).

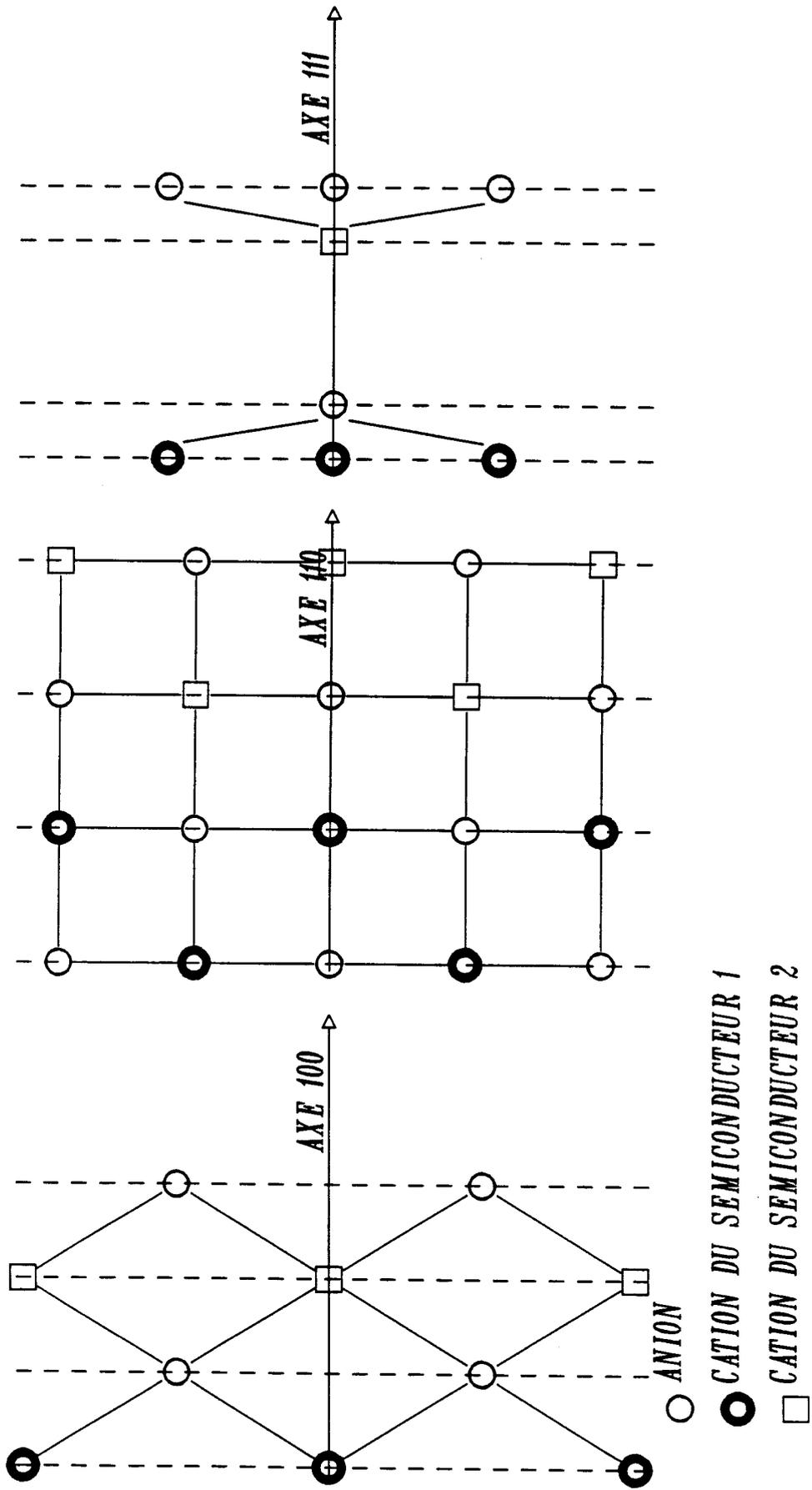


Fig. 3 : Description des faces étudiées orientation (100), (110) et (111)



3/ TRAITEMENT FORMEL D'UNE HÉTÉROJONCTION

Nous allons utiliser une condition de "charge nulle" ; c'est à dire imposer que les écarts de population électronique de part et d'autre de l'interface soient égaux à leur valeur en volume. La réalisation de cette condition dépendra bien évidemment de la nature de la face, polaire ou non polaire (équilibre électrostatique différent).

Dans un système où l'écrantage est assez fort, cela nous conduit à une bonne approximation du potentiel autocohérent au voisinage de l'interface, mais, bien sûr, pas aux écarts de charge autocohérents qui sont, certes, très petits mais pas exactement nuls. Cette condition est la plus "naturelle" pour décrire une hétérojonction. La justification théorique de ces arguments est développée au (I.4.e).

Il nous est nécessaire, pour réaliser cette condition de "neutralité locale" d'accéder aux charges par plan autour de l'interface.

Nous voulons obtenir la forme du potentiel électrostatique au voisinage de l'interface, le processus est itératif, d'une situation de départ (valeurs du potentiel sur chacun des plans) nous devons aboutir à la valeur du potentiel réalisant la condition de charge nulle ; il nous faut pour cela calculer les susceptibilités par plan qui relient charges et potentiel. Le calcul des charges et des susceptibilités est développé au (I.4.d). Les charges et susceptibilités par plan sont accessibles grâce aux fonctions de Green du système étudié ; nous calculons ces fonctions à l'aide d'une description en liaisons fortes en utilisant les paramètres de volume pour décrire les deux semi conducteurs réalisant l'hétérojonction, il nous manque cependant les termes d'interaction d'interface, problème fondamental de la description d'une hétérojonction, le choix de ces termes est discuté au (I.4.c).

Les paragraphes qui suivent vont présenter les différentes techniques de calcul qui nous permettront d'accéder à la discontinuité de bandes recherchée.

4/ TECHNIQUES DE CALCUL

Nous allons réaliser une condition de "charge nulle", il est donc nécessaire de connaître les charges par plan de part et d'autre de l'interface. Une technique simple consiste à accéder aux fonctions de Green de surface des matériaux. Nous utilisons pour cela une technique mise au point par F. Guinea et al, la décimation [27, 28]. L'idée de base de ce calcul consiste, à l'aide d'un processus itératif, en l'obtention des fonctions de Green de surface et de volume. On va, dans ce qui suit, considérer un cristal infini que l'on va faire croître dans une direction donnée, cela nous permettra de pouvoir décrire un demi volume d'un matériau et de construire dans la suite une hétérojonction.

a/ Décimation

Rappelons tout d'abord la forme de l'opérateur de Green :

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H + i\eta} \quad (I,4,1)$$

que l'on peut écrire matriciellement :

$$(E \text{ Id} - H) G = \text{Id} \quad (I,4,2)$$

où E représente l'énergie, H l'hamiltonien du système écrit dans la base adéquate (nous choisirons cette base dans la suite), Id étant la matrice identité .

Pour un vecteur d'onde \vec{k} ($\vec{k} = \vec{k}_{//} + \vec{k}_{\perp}$) où $\vec{k}_{//}$ appartient à une zone de Brillouin à 2 dimensions, on peut écrire un élément de matrice G comme :

$$g_{m\alpha, m'\alpha'}(\vec{k}_{//}, E)$$

où α représente le numéro de l'orbitale, m l'indice de la couche du matériau.

Dans ce qui suit, nous écrirons $G_{m,m'}(\vec{k} //, E)$ ou, plus simplement, $G_{m,m'}$ pour la matrice reliant les couches indicées m, m' ayant 2×2 éléments :

$$g_{m\alpha, m'\alpha'}(\vec{k} //, E)$$

Nous pouvons projeter I,4,2 sur les plans d'indice 0 et m , en utilisant la relation de fermeture :

$$\langle m | (EId - H) G | 0 \rangle = \delta_{m,0} \quad (I,4,3)$$

où $\delta_{m,0}$ est le tenseur de Kronecker.

$$\langle m | EG - \sum_{m'} H | m' \rangle \langle m' | G | 0 \rangle = \delta_{m,0} \quad (I,4,4)$$

l'équation (I,4,4) s'écrivant formellement :

$$EG_{m,0} - \sum_{m'} H_{mm'} G_{m',0} = \delta_{m,0} \quad (I,4,5)$$

où les $H_{m,m'}$ sont les termes de couplage des couches m, m' et $G_{m',0}$ les termes de matrice de Green.

Nous sommes ici dans l'approximation des liaisons fortes aux premiers voisins, la surface étant supposée idéale et sans relaxation (I,4,5) peut s'écrire :

$$G(0) (E - H(0)) - H(1) G(1) = 1$$

$$- H(1) G(0) + (E - H(0)) G(1) - H(1) G(2) = 0 \quad (I,4,5)$$

et, pour un indice m quelconque :

$$- H(1) G(m-1) + (E - H(0)) G(m) - H(1) G(m+1) = 0$$

où l'on a noté :

$$H(m-m') = H_{mm'}$$

et $G(m) = G_{m,0}$

Les équations (I,3,5) peuvent être réécrites, formellement, sous la forme :

$$WG_0 + \tau_1 G_1 = \text{Id}$$

$$\tau_2 G_{m-1} + WG_m + \tau_1 G_{m+1} = 0 \quad (\text{I,4,7})$$

Nous allons résoudre ces équations par une technique de décimation.

Si nous considérons les équations obtenues à partir de (I,4,7), pour m impair, nous obtenons :

$$\tau_2 G_0 + WG_1 + \tau_1 G_2 = 0$$

$$\tau_2 G_2 + WG_3 + \tau_1 G_4 = 0 \quad (\text{I,4,8})$$

$$\tau_2 G_4 + WG_5 + \tau_1 G_6 = 0$$

nous pouvons en tirer les expressions de G_1, G_3, G_5 :

$$G_1 = -W^{-1} (\tau_2 G_0 + \tau_1 G_2)$$

$$G_3 = -W^{-1} (\tau_2 G_2 + \tau_1 G_4) \quad (\text{I,4,9})$$

$$G_5 = -W^{-1} (\tau_2 G_4 + \tau_1 G_6)$$

On peut donc éliminer G_1, G_3, G_5 , des équations (I,3,6), ce qui conduit à :

$$\begin{aligned} & (W - \tau_1 W^{-1} \tau_2) G_0 - (\tau_1 W^{-1} \tau_1) G_1 = \text{Id} \\ - (\tau_2 W^{-1} \tau_2) G_0 + (W - \tau_2 W^{-1} \tau_1 - \tau_1 W^{-1} \tau_2) G_2 - (\tau_1 W^{-1} \tau_2) G_4 & = 0 \end{aligned}$$

(I,4,10)

En définissant :

$$\begin{aligned} W_s &= W - \tau_1 W^{-1} \tau_2 \\ W_b &= W - \tau_1 W^{-1} \tau_2 - \tau_2 W^{-1} \tau_1 \\ \tau'_1 &= -\tau_1 W^{-1} \tau_1 \\ \tau'_2 &= -\tau_2 W^{-1} \tau_2 \end{aligned} \quad \text{(I,4,11)}$$

On retrouve formellement les équations (I,4,7).

La procédure peut donc être itérée, on obtient les éléments de matrice à l'étape p en fonction des éléments de l'étape $(p-1)$:

$$\begin{aligned} W_s^{(p)} &= W_s^{(p-1)} - \tau_1^{(p-1)} (W_b^{(p-1)})^{-1} \tau_2^{(p-1)} \\ W_b^{(p)} &= W_b^{(p-1)} - \tau_1^{(p-1)} (W_b^{(p-1)})^{-1} \tau_2^{(p-1)} \\ &\quad - \tau_2^{(p-1)} (W_b^{(p-1)})^{-1} \tau_1^{(p-1)} \\ \tau_1^{(p)} &= -\tau_1^{(p-1)} (W_b^{(p-1)})^{-1} \tau_1^{(p-1)} \\ \tau_2^{(p)} &= -\tau_2^{(p-1)} (W_b^{(p-1)})^{-1} \tau_2^{(p-1)} \end{aligned} \quad \text{(I,4,12)}$$

Il est important de remarquer que $\tau_1^{(p)}$ et $\tau_2^{(p)}$ donnent l'interaction effective entre les plans d'indice 0 et 2^{p+1} ayant renormalisé 2^p plans. On peut s'attendre à ce que les valeurs de :

$$\tau_1^{(p)} \text{ et } \tau_2^{(p)}$$

décroissent quelle que soit la valeur de l'énergie considérée avec le nombre d'itérations effectuées pour le calcul : physiquement, les interactions effectives entre les différentes couches sont très petites lorsqu'elles sont suffisamment éloignées les unes des autres ; on peut supposer qu'après une certaine étape p_0 les termes

$$\tau_1^{(p)} \text{ et } \tau_2^{(p)}$$

deviennent négligeables ; les équations se réduisent alors à :

$$W_s^{(p)} G_0 = \text{Id}$$

(1, 4, 13)

$$W_b^{(p)} G_{2p+1} = 0$$

Une nouvelle itération de la procédure ne conduira pas à un changement notable quant aux valeurs de $W_s^{(p)}$ et $W_b^{(p)}$. La signification physique de ce résultat est claire : la surface et le volume du matériau sont pratiquement découplés, les termes $W_s^{(p)}$ et $W_b^{(p)}$ sont donc les matrices représentatives de $E - H$, inverse de la matrice de Green, pour la surface et le volume respectivement.

La technique de décimation nous permet donc d'obtenir les inverses des matrices de Green pour un matériau donné, ce qui nous permettra d'obtenir densités d'état de surface, charges et susceptibilités par plan.

Il est clair que les fonctions de Green obtenues par la technique précédente dépendent du vecteur d'onde \vec{k} ($\vec{k} = \vec{k}_{//} + \vec{k}_{\perp}$). Pour accéder aux grandeurs nécessaires au calcul des discontinuités de bandes de valence, il faut que nous puissions calculer la moyenne des densités d'états sur toute la zone de Brillouin (à deux dimensions) ; nous utilisons pour cela une méthode dite "de points spéciaux" [29].

b/ Utilisation des points spéciaux pour le calcul
des fonctions de Green

S.L. Cunningham [29] a proposé une méthode dite "de points spéciaux" qui permet d'obtenir la moyenne d'une fonction périodique plus facilement et plus précisément qu'avec les méthodes traditionnelles, tout en n'utilisant que quelques points dans la zone de Brillouin.

Une fonction périodique $f(\vec{k})$ peut être développée en série de Fourier comme :

$$f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) \quad (I.4.14)$$

$$\text{avec } A_m(\vec{k}) = \sum_{|\vec{R}|=Cm} e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad m = 1, 2, \dots \quad (I.4.15)$$

où \vec{k} et \vec{R} sont respectivement le vecteur d'onde et le vecteur du réseau. La sommation dans l'équation (I.4.15) s'étend à tous les vecteurs du réseau de même module, c'est à dire les vecteurs pointant sur un noeud du réseau à une distance donnée de l'origine choisie.

La moyenne exacte de la fonction sur la zone de Brillouin serait égale à f_0 si le second terme s'annulait : nous allons donc essayer de trouver un ensemble de points noté $\{k_i\}$ et des facteurs de pondération $\{\alpha_i\}$ qui nous permettront d'évaluer la moyenne recherchée avec le maximum de précision.

On impose aux ensembles $\{\alpha_i\}$ et $\{\vec{k}_i\}$ les conditions suivantes :

$$\sum_i \alpha_i A_m(\vec{k}_i) = 0 \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (\text{I.4.16.a})$$

$$\sum_i \alpha_i = 1 \quad (\text{I.4.16.b})$$

où N est le nombre de fonctions $A_m(\vec{k})$ pour lequel (I.4.16.a) est satisfaite :

En reportant les équations (I.4.16) dans (I.4.14), on obtient :

$$f_0 = \sum_i \alpha_i f(\vec{k}_i) - \sum_{m>N}^{\infty} f_m \sum_i \alpha_i A_m(\vec{k}_i) \quad (\text{I.4.17})$$

si la fonction $f(\vec{k})$ ne varie pas trop rapidement, les coefficients f_m décroissent lorsque m augmente ; le second terme de l'équation (I.4.17) peut être rendu petit pour un choix judicieux des $\{\vec{k}_i\}$ et des $\{\alpha_i\}$, on peut donc, à l'aide de ces points, écrire que :

$$f_0 = \sum_i \alpha_i f(\vec{k}_i)$$

Plusieurs remarques sont à faire sur ces points "spéciaux" :

- les ensembles $\{\alpha_i\}$ et $\{\vec{k}_i\}$ ne sont pas uniques.
- le nombre de points choisis détermine la précision du calcul.

On trouvera à l'annexe 4 les valeurs des points et des poids pour les zones de Brillouin de surface des faces (100) (111) et (110).

Remarquons que les points et les poids fournis le sont pour une zone de Brillouin réduite ; $1/4$ de zone dans le cas du rectangle (110), $1/8$ dans le cas du carré (100), $1/6$ de zone pour l'hexagone (111), en effet, on peut restreindre la taille de la zone de Brillouin grâce aux symétries remarquables du cristal.

Il faut néanmoins prendre garde pour évaluer correctement les fonctions de Green : la présence de l'interface supprime une des symétries du volume infini (symétrie miroir), on ne peut donc plus travailler dans la première zone de Brillouin réduite dans le cas des interfaces polaires. Pour une face (100), on doit considérer $1/4$ de la zone et non $1/8$, pour une face (111) ou $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $1/2$ et non plus $1/6$.

c/ Choix du terme de couplage à l'interface

Nous devons, pour étudier l'interface, former la matrice de Green inverse du système. La description matricielle des semi conducteurs de part et d'autre du plan d'interface est simple, il suffit d'utiliser les inverses des fonctions de Green de surface calculées par décimation et de reconstruire un demi volume de chaque semi conducteur (annexe 5).

Le point le plus important de la formation de la matrice réside dans le fait que, dans notre modèle (liaisons fortes aux lers voisins) on connaît toutes les interactions interatomiques sauf celles qui traversent l'interface. Nous sommes contraints de nous limiter, pour l'instant, aux cas des interfaces entre matériaux présentant un anion commun ; dans ce cas, les cations à l'interface ont les mêmes premiers voisins que lorsqu'ils sont en volume. Cela nous permet d'approximer les interactions entre les plans d'interface, c'est à dire entre le cation du semi conducteur n° 1 et l'anion du semi conducteur n° 2, par les interactions de volume, ce qui est une solution parfaitement naturelle :

$$\begin{aligned} C1 A2 &\equiv C1 A1 \\ C2 A1 &\equiv C2 A2 \end{aligned} \quad (I.4.18)$$

(où C1 A2 signifie : liaison entre cation du matériau 1, anion du matériau 2, par exemple).

Il n'y a ici aucun problème de définition, car notre description est faite uniquement en considérant les interactions entre premiers voisins dans le cadre d'une théorie d'intégrales à deux centres. Si les liaisons C1 A2 et C2 A1 correspondaient à un matériau connu, les interactions à l'interface pourraient être prises égales à celles de ce matériau.

Dans les autres cas, on peut écrire de façon simple :

$$\begin{aligned} C1 A2 &= \frac{1}{2} (C1 A1 + C2 A2) \\ \text{et } C2 A1 &= \frac{1}{2} (C1 A1 + C2 A2) \end{aligned} \quad (I.4.19)$$

mais, en considérant la limite $A1 = A2$, on constate que l'on n'aboutit pas aux équations précédentes ; dans le cas d'un anion commun, nous pouvons constater que ces interactions ne fournissent pas une description correcte de l'interface, donc, ne conduisent pas à une valeur satisfaisante de la discontinuité de bandes de valence dans le cas d'un anion commun. Si nous appliquons ces conditions d'interface, nous trouvons des valeurs différentes de celles obtenues avec les équations (I.4.19), nous verrons que cela peut être expliqué simplement à l'aide des transferts de charge.

Nous venons de montrer l'importance du choix des termes interatomiques entre plans au voisinage de l'interface, il subsiste néanmoins une autre difficulté concernant les termes intraatomiques. Dans le cas d'un anion commun, l'écart entre les niveaux E_s et E_p de l'anion dans chacun des composés induit un problème nouveau : la difficulté réside dans le fait de trouver un moyen cohérent pour tenir compte des différences entre les termes intraatomiques ; celles-ci ne sont en effet pas seulement fonction de l'atome considéré, mais également de son environnement, de ses premiers voisins.

Il subsiste deux façons de procéder : considérer la liaison A C1, anion-cation1, ou la liaison A C2, anion-cation2, pour le cas de l'anion commun ; il semble normal de considérer pour l'anion à l'interface la moyenne pondérée des valeurs de volume, la pondération étant fixée par la nature des quatre premiers voisins, ceci étant bien évidemment dépendant de la surface considérée (100, 111 ou 110). Cela se réduit à une simple moyenne arithmétique dans le cas de la face (100), nous étudierons dans la suite l'influence de ces termes et nous verrons qu'elle est minime (de l'ordre de 5meV).

On trouvera en annexe 5 la technique de formation des matrices descriptives d'une hétérojonction.

d/ Calcul formel des charges et des susceptibilités

Nous disposons de la matrice de Green du système, ce qui va nous permettre de calculer charges et susceptibilités par plan ; en effet, si nous revenons à la définition de l'opérateur de Green :

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - H + i\eta} \quad (I.4.20)$$

en utilisant 2 kets propres $|k\rangle$ et $\langle k'|$ de H, on obtient :

$$\langle k|G|k'\rangle = \delta_{kk'} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - E_k + i\eta} \quad (I.4.21)$$

$\delta_{kk'}$ étant le tenseur de Kronecker, E_k la valeur propre associée au ket $|k\rangle$, en introduisant la relation de fermeture :

$$G = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_k \frac{|k\rangle \langle k|}{E - E_k + i\eta} \quad (I.4.22)$$

ce qui permet d'obtenir la trace de l'opérateur G et d'en déduire la densité d'état :

$$\text{Tr} (G) = \sum_k \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E - E_k + i\eta} \quad (I.4.23)$$

$$\text{et } \text{Im} (\text{Tr} (G)) = - \sum_k \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\eta}{(E - E_k)^2 + \eta^2} \quad (I.4.24)$$

(Im désigne la partie imaginaire)

$$\text{or, } \pi \delta (E - E_k) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\eta}{(E - E_k)^2 + \eta^2}$$

d'après la définition de la distribution de Dirac.

$$\text{donc } \text{Im} (\text{Tr} (G)) = - \pi \sum_k \delta (E - E_k) = - \pi n(E) \quad (I.4.25)$$

où $n(E)$ désigne la densité d'état.

On a donc :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} (\operatorname{Tr} (G)) \quad (\text{I.4.26})$$

La charge sur le plan i est définie par (à $T = 0^\circ \text{ K}$) :

$$Q_i = 2 \int_{-\infty}^{E_F} n(E) dE \quad (2 \text{ étant mis pour le spin})$$

$$\text{soit } Q_i = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \operatorname{Im} (\operatorname{Tr} (G)) dE \quad (\text{I.4.27})$$

que l'on peut écrire :

$$Q_i = -\frac{2}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} G_{i \alpha j \alpha}(E) dE \quad (\text{I.4.28})$$

où α désigne l'état de l'atome dans le plan i , E_F le niveau de Fermi.

En ce qui concerne les susceptibilités, on part de l'équation de Dyson dans laquelle G est traité en perturbation à l'ordre 0.

$$G = G_0 + G_0 V G \quad (\text{I.4.29})$$

$$\text{donc } G = G_0 + G_0 V G_0 \quad (\text{I.4.30})$$

soit, en considérant les éléments de matrices :

$$G_{ii} = G_{ii}^0 + \sum_j G_{ij}^0 V_{jj} G_{ji}^0 \quad (\text{I.4.31})$$

par définition :

$$X_{ij} = \frac{\partial N_i}{\partial V_j}$$

où N_i est l'excès de charge dû au potentiel V_j , soit :

$$X_{ij} = -\frac{1}{\pi} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{E_F} G_{i\alpha, j\beta}(E) G_{j\beta, i\alpha}(E) dE \quad (I.4.32)$$

où α et β désignent respectivement l'état de l'atome dans le plan i et dans le plan j .

e/ Obtention des charges et susceptibilités par calcul analytique

D'après les équations (I.4.28) et (I.4.32), il faut réaliser l'intégration jusqu'au niveau de Fermi d'une fonction construite à partir d'éléments de matrice de Green ; le calcul de ces éléments peut diverger sur l'axe réel, il est donc nécessaire de tourner cette difficulté en considérant une fonction à intégrer dans le plan complexe.

De par la définition de G , on a :

$$G(x - iy) = G^*(x + iy) \quad (I.4.33)$$

où l'étoile * désigne le complexe conjugué.

Nous devons intégrer les éléments de matrice de Green ; plusieurs méthodes sont envisageables pour réaliser l'intégration, elles diffèrent essentiellement par le choix du contour d'intégration dans le plan complexe, nous les avons successivement testées, tant du point de vue précision que du point de vue temps de calcul [30].

Réécrivons G sous la forme :

$$\begin{aligned}
 G(E) &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_i \frac{W_i}{E - E_i + i\eta} \\
 &= \sum_i \mathcal{P} \left(\frac{W_i}{E - E_i} \right) - i\pi \delta(E - E_i) W_i \quad (I.4.34)
 \end{aligned}$$

où \mathcal{P} désigne la partie principale de Cauchy et δ la distribution de Dirac.

Intéressons nous, par exemple, au cas des charges ; nous devons calculer

$$I = \int_{-\infty}^{E_F} n(E) dE \quad (I.4.35)$$

nous avons successivement :

$$I = \int_{-\infty}^{E_F} W_i \delta(E - E_i) dE = \sum_i W_i \quad (I.4.36)$$

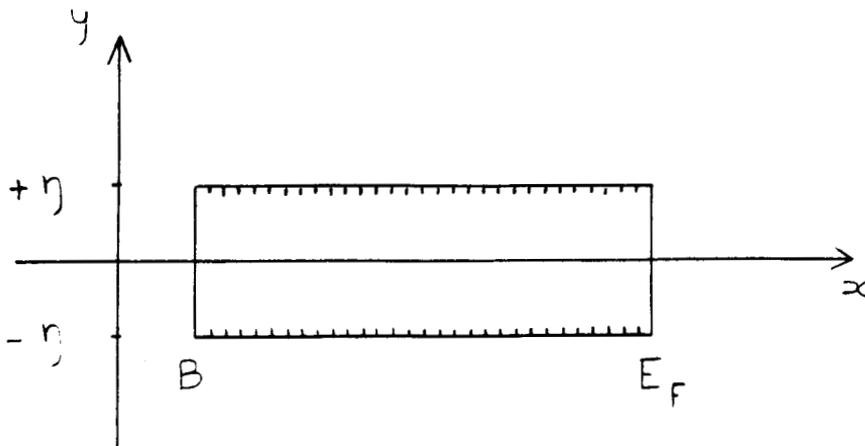
pour $E_i < E_F$

$$= \frac{1}{2\pi i} \oint_C G(z) dz \quad (I.4.37)$$

où C désigne un contour d'intégration bien choisi dans le plan complexe.

L'utilisation de la condition (I.4.33), soit $G(\bar{z}) = \overline{G(z)}$ permet de limiter l'intégration à un demi contour et, donc, de réduire d'autant le nombre de points de calcul.

1er contour : Rectangulaire étroit sur l'axe réel :



Nous choisissons B en dessous du bas de bande de valence pour englober toute la densité d'états, compte tenu de la propriété (1.4.33), on a :

$$\oint_C G(z) dz = \int_B^{E_F} [G^*(x+i\eta) - G(x+i\eta)] dx + i \int_0^\eta \left\{ [G(E+iy) - G^*(E+iy)] - [G(B+iy) - G^*(B-iy)] \right\} dy \quad (1.4.38)$$

soit, en introduisant les parties imaginaires de G :

$$\oint_C G(z) dz = - 2i \int_B^{E_F} \text{Im} [G(x+i\eta)] dx + 2i \int_0^\eta [\text{Re}(G(E+iy)) - \text{Re}(G(B+iy))] dy \quad (1.4.39)$$

donc

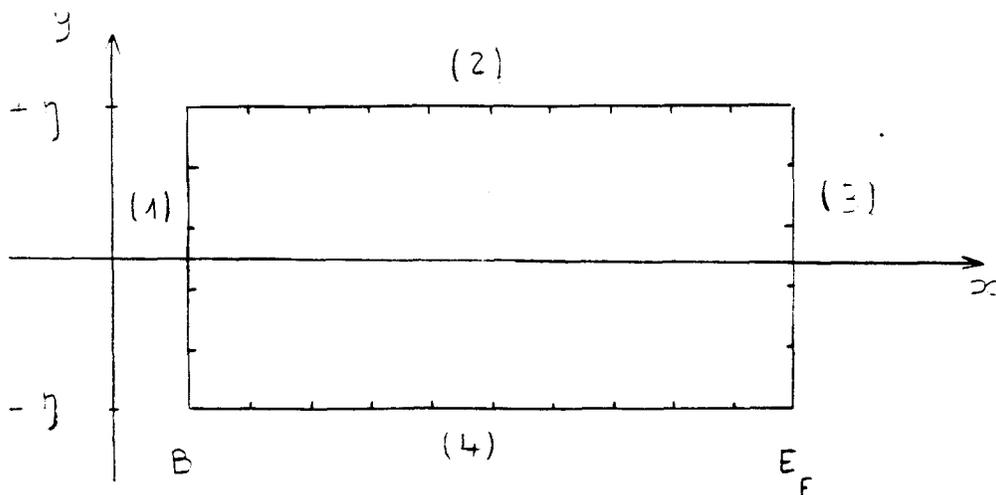
$$I = - \frac{1}{\pi} \int_B^{E_F} \text{Im}(G(x+i\eta)) dx + \frac{1}{\pi} \int_0^\eta \text{Re}(G(E+iy) - G(B+iy)) dy \quad (1.4.40)$$

Le premier terme de cette intégrale est évalué numériquement (méthode de Simpson par exemple), le deuxième par une interpolation de type "spline" entre les deux points du contour considérés [31].

Cette méthode nécessite l'emploi d'un grand nombre de points en énergie sur l'axe réel, typiquement 200 à 250 points pour les matériaux envisagés, ceci afin d'avoir une précision suffisante sur les charges (de l'ordre du millièème d'électron) donc l'évaluation d'un grand nombre de matrices de Green ce qui est fort coûteux. Cette méthode est cependant la meilleure si on veut balayer le gap en énergie pour détecter des états d'interface par exemple.

2ème contour : rectangulaire large sur l'axe réel

Dans le but de minimiser le temps de calcul, on peut envisager une nouvelle forme de contour.



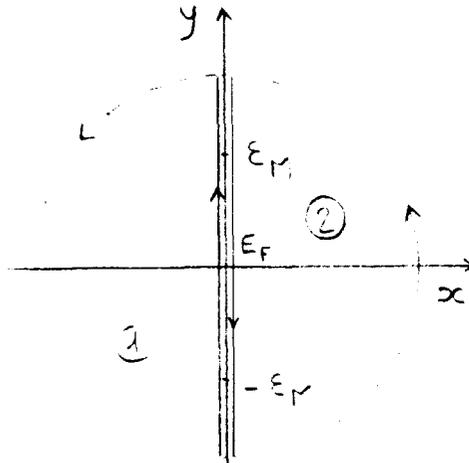
B étant choisi comme précédemment.

On choisit cette fois-ci η grand, en effet, plus η est grand, moins la fonction varie sur l'axe réel, il sera donc nécessaire de prendre moins de points sur cet axe (portions 2 et 4 du contour). On prendra garde de ne pas calculer une fonction de Green en un point de l'axe réel ceci afin d'éviter une divergence dans le calcul.

Cette méthode est nettement plus rapide que la précédente, elle nécessite environ 60 points de calcul sur les deux axes pour obtenir une

précision de l'ordre du millième d'électron. La méthode est similaire à celle employée par M. Schlüter [32], l'intégration est entièrement numérique.

3ème contour : circulaire [33]



Nous réalisons une partition du plan complexe à l'intérieur du contour circulaire (C), en notant $\sum \text{res1}$ et $\sum \text{res2}$ les sommes des résidus respectivement dans le domaine 1 et 2, on a, l'intégrale sur le cercle étant constante (lemme de Jordan), lorsque le rayon de ce cercle tend vers l'infini :

$$2\pi i \sum \text{res1} = + \int_{-\infty}^{+\infty} G(E+i\epsilon) id\epsilon + i\pi \sum \text{res}$$

$$\text{et } 2\pi i \sum \text{res2} = - \int_{-\infty}^{+\infty} G(E+i\epsilon) id\epsilon + i\pi \sum \text{res} \quad (I.4.41)$$

où $\sum \text{res} = \sum \text{res1} + \sum \text{res2}$, le signe - venant du choix de sens de description du contour sur l'axe imaginaire.

On intègre de $-\infty$ à E_F , on conserve donc le domaine 1 :

$$\int_{-\infty}^{E_F} n(E)dE = \frac{1}{2i\pi} (\int_{-\infty}^{+\infty} G(E+i\epsilon) id\epsilon + i\pi \sum \text{res}) \quad (I.4.42)$$

d'après ce qui précède.

Ce qui est noté $\sum \text{res}$ tient en fait compte de la dégénérescence

des états et se trouve donc être le nombre de fonctions d'onde considérées pour un atome donné (dans le cas qui nous intéresse, ce nombre est 5 : s, px, py, pz, s*).

Nous avons :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} G(E+i\epsilon) i d\epsilon = 2 \int_0^{+\infty} \text{Re} [G(E+i\epsilon)] i d\epsilon \quad (I.4.43)$$

où $\text{Re} [\]$ désigne la partie réelle.

Nous évaluons cette intégrale sur deux intervalles distincts : $[0, \epsilon M[$ et $[\epsilon M, +\infty[$. Sur $[0, \epsilon M[$, on réalise l'intégration en approximant la fonction à l'aide d'une fonction "spline" d'ordre 2 [31] (calcul de 20 points), ce choix nous oblige à considérer en fait l'intervalle $]-\epsilon M, \epsilon M[$ symétrique pour ne pas avoir de problème de continuité en $\epsilon = 0$.

Dans l'intervalle $[\epsilon M, +\infty[$ on a :

$$\begin{aligned} \int_{\epsilon M}^{+\infty} \text{Re} [G(E+i\epsilon)] d\epsilon &= - \int_{1/\epsilon M}^0 \text{Re} [G(E+i\epsilon)] \frac{du}{u^2} \\ &= \int_0^{1/\epsilon M} \frac{\text{Re} [G(E+i/u)]}{u^2} du \quad (I.4.44) \end{aligned}$$

en réalisant le changement de variable $u = 1/\epsilon$.

Pour réaliser cette intégration, on utilise 16 points de Gauss Legendre.

Cette méthode est pour l'instant la plus performante, tant en précision qu'en minimisation du nombre de points de calcul à considérer ; en l'alliant au choix du nombre de points spéciaux optimal, nous devons obtenir la précision numérique recherchée sur la valeur des charges (de l'ordre du millième d'électron). Nous procédons de manière analogue pour évaluer les susceptibilités.

f/ Autocohérence du calcul de discontinuité de bande de valence

Nous allons maintenant nous intéresser au coeur du problème ; on évalue la discontinuité de bandes de valence aux hétérojonctions, nous allons pour cela utiliser une "condition de charge nulle", et, par conséquent, nous servir des charges et des susceptibilités par plan extraites des calculs précédents. Nous assurons l'autocohérence de la détermination du potentiel.

Il faut maintenant tenir compte des dipôles à l'interface. La perturbation créée par l'interface induit des transferts de charge à travers le plan d'interface. Il se crée une barrière de potentiel, essentielle à évaluer pour déterminer ΔE_v .

Les charges sur les atomes situés à l'interface sont modifiées par rapport à celles du volume infini, cette modification s'étend sur quelques plans de chaque côté de l'interface. Cela est dû au fait qu'il y a une perturbation par rapport à la situation de volume (infini) et le potentiel perturbateur est écranté : la longueur typique d'écrantage due aux défauts neutres est de l'ordre de 2 \AA [34].

Un tel transfert de charges crée une variation dans le potentiel de Coulomb et nous devons tenir compte de cela pour résoudre le problème de manière autocohérente.

Dans un calcul en liaisons fortes, on considère généralement que cet effet modifie seulement les éléments diagonaux de l'hamiltonien. Cela signifie que sur chaque plan parallèle à l'interface, noté i,n (où i est l'indice du matériau, $i = 1$ ou 2 , et n repère la position du plan vis à vis de l'interface) chaque terme diagonal sera décalé d'un potentiel U_{in} par rapport à sa valeur en volume.

Les inconnues du problème sont donc tous les potentiels U_{in} et ΔE_v (avec évidemment $U_{in} \rightarrow 0$ quand $n \rightarrow \infty$).

Ces termes de potentiel sont d'origine coulombienne, ils peuvent donc être exprimés linéairement en terme d'excès de charge δq_{in} sur chaque plan.

En effet, nous pouvons écrire [12] que les termes intraatomiques relatifs à un atome i sont déplacés d'un même potentiel U_i proportionnel à l'excès de population électronique sur chaque autre atome, si on note δN_i les excès de population sur les atomes du cristal infini on a alors

$$U_i = \sum_j \gamma_{ij} \delta N_j \quad (I.4.45)$$

où γ_{ij} sont les termes de Coulomb intra et interatomiques. D'autre part, les excès de charge δN_i sont égaux à leur valeur de référence δN_i^0 plus une contribution due aux variations de potentiel U_i , qui, une fois linéarisées, conduisent à :

$$\delta N_i = \delta N_i^0 + \sum_j X_{ij} U_j \quad (I.4.46)$$

Les relations précédentes peuvent être écrites matriciellement :

$$U = \gamma \delta N \quad (I.4.47)$$

et $\delta N = \delta N^0 + XU$ où X est la matrice de susceptibilités, on peut alors écrire :

$$U = (1 - \gamma X)^{-1} \gamma \delta N^0 \quad (I.4.48)$$

si les valeurs propres de la matrice γX sont beaucoup plus grandes que l'unité (γ est de l'ordre de 50 eV/électron, X de l'ordre du 1/10ème), on obtient l'équation approchée suivante :

$$U = -X^{-1} \delta N^0 \quad ((I.4.49)$$

que l'on obtiendrait exactement en imposant $\delta N = 0$ "condition de

neutralité locale", c'est à dire une situation dans laquelle chaque atome a la même charge que s'il était dans un volume parfait.

Ces charges peuvent évidemment être recalculées en fonction des potentiels U_{in} et ΔE_v , on itère alors le procédé pour obtenir une solution autocohérente.

Cette approximation a été discutée par d'autres auteurs [35] en considérant la constante diélectrique optique notée ϵ^∞ . Dans ce calcul, on provoque un décalage artificiel entre les deux côtés de l'hétérojonction Δ lorsqu'on résoud le problème de manière autocohérente, pour obtenir la forme du potentiel au voisinage de l'interface, on voit apparaître de nouveaux décalages de potentiel de part et d'autre de la jonction : ils rendent compte des effets de dipôles δ apparaissant à l'interface.

Si les énergies atomiques des deux semi conducteurs diffèrent seulement d'une quantité Δ , on obtient une discontinuité de bandes "naturelle" égale à Δ , le calcul autocohérent fournit une discontinuité "réelle" réduite dans un facteur ϵ^∞ : Δ/ϵ^∞ . Comme les liaisons sont toutes traitées de manière équivalente, c'est la discontinuité de bandes qui est écrantée, et non les transferts de charges à l'interface. Le dipole d'interface est en fait simplement la charge écrantée associée.

Au voisinage d'une hétérojonction, on peut écrire :

$$E_{v1} + \Delta E_v = E_{v2} + V_{dip} \quad (1.4.50)$$

où E_{v1} et E_{v2} sont les sommets des bandes de valence repérées par rapport au potentiel électrostatique nul dans un volume infini de des matériaux semi conducteurs considérés, ΔE_v est la discontinuité de bandes de valence et V_{dip} le dipole apparaissant à l'hétérojonction.

Les grandeurs E_{v1} et E_{v2} ne sont pas égales aux travaux de sortie des matériaux à cause des dipôles de surface.

Nous obtenons :

$$\Delta E_V = V_{\text{dip}} + \Delta E_{V^0} \quad (I.4.51)$$

avec $\Delta E_{V^0} = E_{V2} - E_{V1}$

Pour un transfert de charge nul, on a :

$$\Delta E_V^{\text{ZC}} = V_{\text{dip}}^{\text{ZC}} + \Delta E_{V^0} \quad (1.4.52) \quad (\text{voir fig. 4})$$

où $V_{\text{dip}}^{\text{ZC}}$ est la valeur de V_{dip} obtenue avec la condition de "neutralité locale".

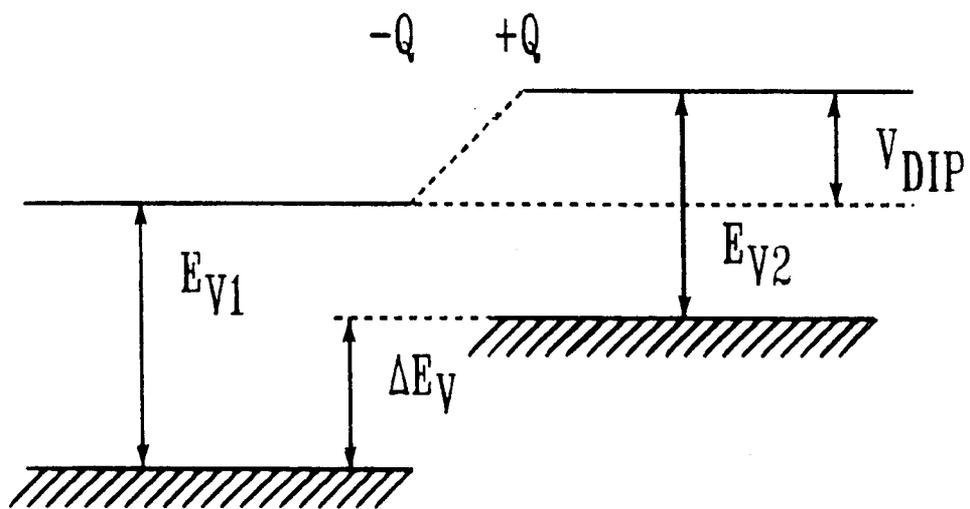


Fig. 4 : Couche dipolaire d'interface

Si le résultat autocohérent est proche de zéro, on peut linéariser le transfert de charge Q à l'hétérojonction.

$$Q = -X (V_{\text{dip}} - V_{\text{dip}}^{\text{ZC}}) \quad (\text{I.4.53})$$

En écrivant

$$Q = CV_{\text{dip}} \quad (\text{I.4.54})$$

où C est la capacité du dipole, on obtient :

$$\Delta E_{\text{V}} = \Delta E_{\text{V}}^{\text{ZC}} \frac{X/C}{1 + X/C} + \Delta E_{\text{V}^0} \frac{1}{1 + X/C} \quad (\text{I.4.55})$$

En regardant l'évolution de ΔE_{V} en fonction de X/C , on voit que :

- $X/C = 0$ correspond à négliger le dipole à l'hétérojonction ($V_{\text{dip}} = 0$)
- $X/C \gg 1$ donne la condition de transfert de charge nul à l'hétérojonction

Si le transfert de charge intervient seulement entre 2 plans autour de l'hétérojonction, X vaut sensiblement 0,2 électrons/eV et $X/C \approx 6$; cela montre l'importance de la valeur de ΔE_{V^0} .

Nous voyons donc que cette condition de "neutralité locale" est une bonne approximation si les sommets de bandes de valence des semi conducteurs en volume ne sont pas trop différents. Cela signifie que l'on peut déterminer ΔE_{V} et les U_{in} en imposant tous les δq_{in}

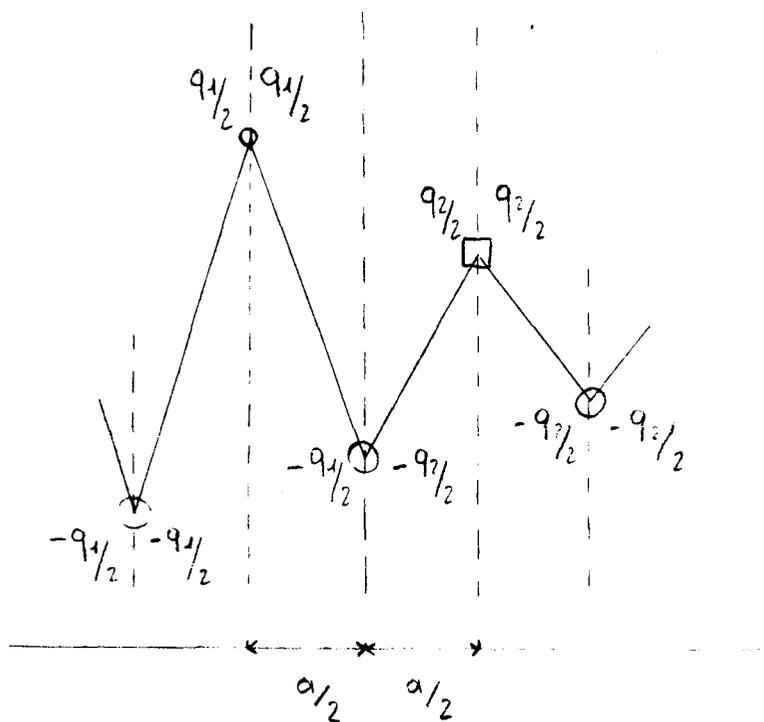
Dans le cas d'une interface (110), on fixe tous les δq_{in} égaux à zéro.

Dans le cas d'une hétérojonction en face polaire, cette condition de "neutralité locale" est étendue à une distribution de charge qui conserve la stabilité électrostatique du système, c'est à dire qui

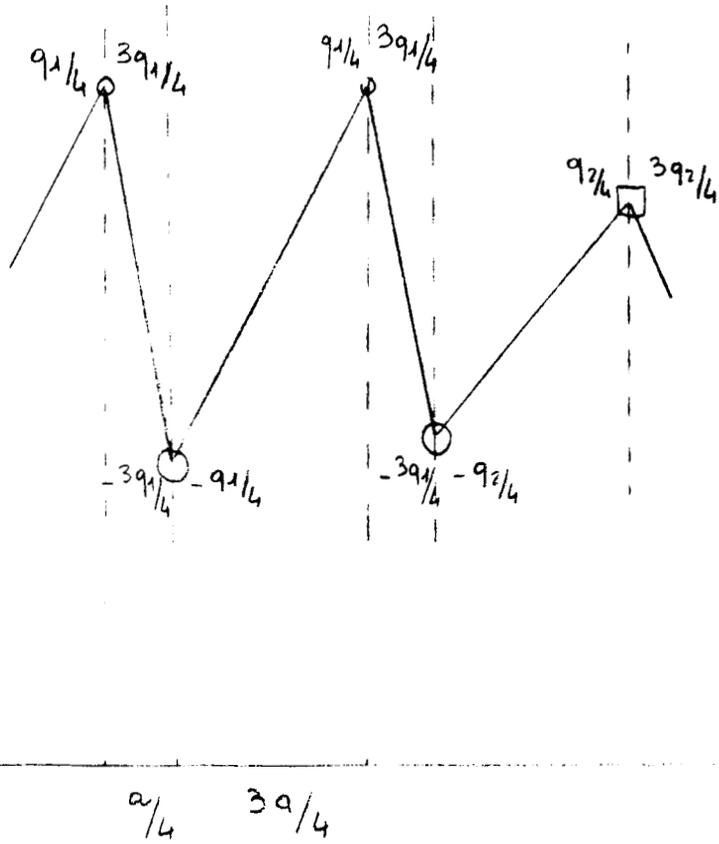
empêche le potentiel de devenir infini loin de l'interface [36-37]. Les conditions nécessaires pour cette stabilité ont été étudiées pour les surfaces polaires (100) et (111) des différents composés [38].

La stabilité électrostatique des systèmes peut être établie de différentes manières. Nous avons choisi ici de considérer une solution dans laquelle seulement un plan (le plan d'interface -anion commun-) présente une charge différente de celle qu'il aurait en volume.

- Dans le cas d'une interface (100), elle est choisie égale à $-(q_1+q_2)/2$ si $-q_1$ et $-q_2$ sont les charges des anions dans chacun des matériaux formant l'interface.



- Dans le cas d'une interface (111), on choisit $-(3q_1 + q_2)/4$, q_1 et q_2 ont les mêmes significations que précédemment.



On trouvera figure 5 les représentations des charges dans les différents cas.

Nous avons admis que cette charge était localisée sur le plan d'anion d'interface uniquement car l'écrantage se produit sur des distances très courtes.

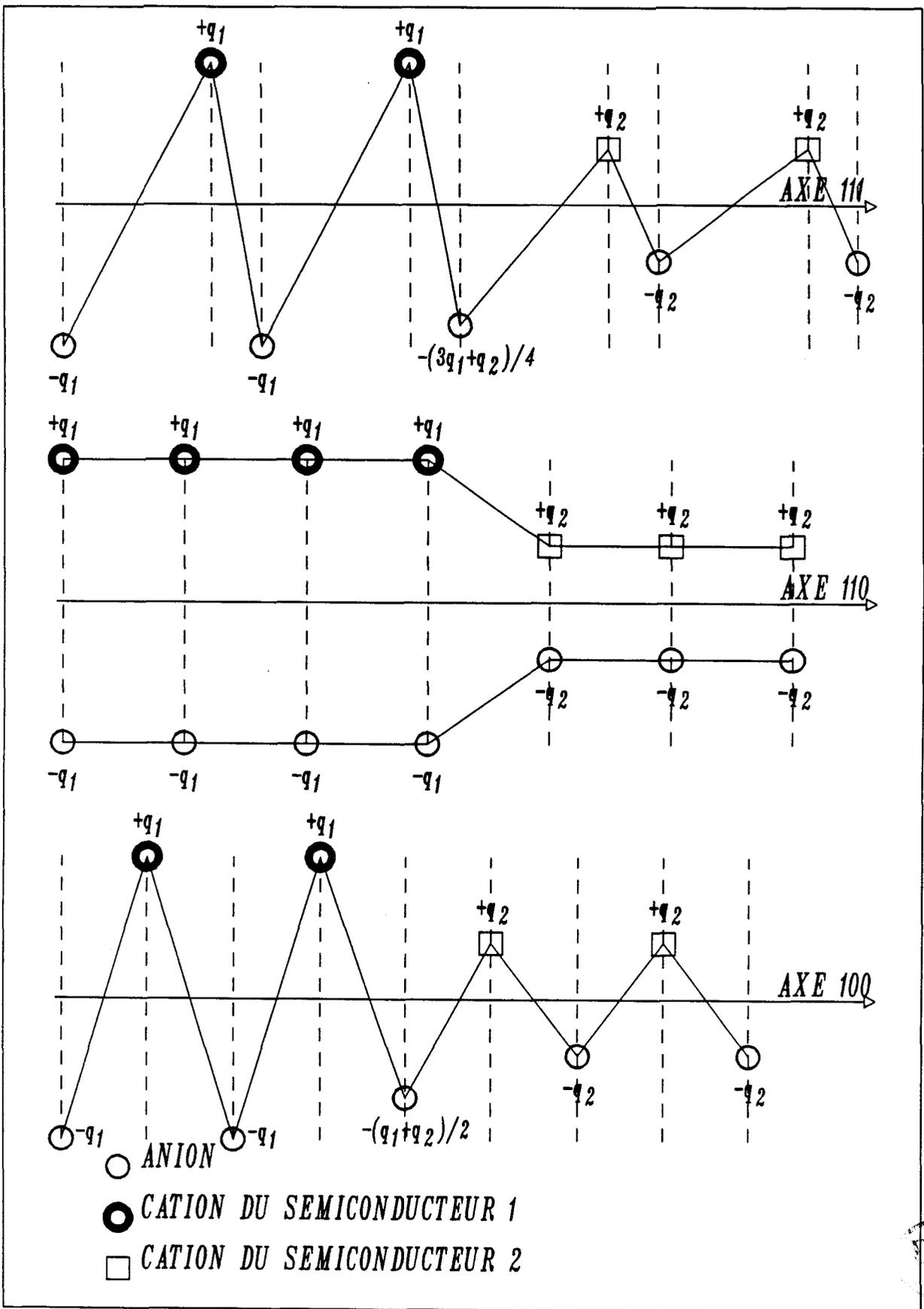


Fig. 5 : Condition de charge nulle
orientation (100), (111) et (110)



L'application de la condition de "neutralité locale" est facile à mettre en oeuvre. Pour déterminer les potentiels U_{in} on écrit les conditions de charge envisagées plus haut pour un nombre fini N de plans près de l'interface. Nous devons choisir N suffisamment grand pour que l'on obtienne ΔE_V avec une précision de l'ordre de 0,01 eV.

Pratiquement, nous choisissons $N = 5$ (la différence entre les ΔE_V obtenus pour $N = 5$ et $N = 7$ est inférieure à la précision recherchée).

Pour les interfaces polaires, nous considérons le plan d'anion commun et deux plans de chaque côté, pour l'interface non polaire, nous considérons 3 plans d'un côté et 2 plans de l'autre (nous avons vérifié qu'interchanger les 2 côtés conduisait à une même solution).

Nous avons donc, dans le cas $N = 5$, un système de 5 équations à 5 inconnues à résoudre, les inconnues sont ΔE_V et 4 potentiels intraplans. Il est important de remarquer que si on désire une précision de 0,01 eV sur ΔE_V , il est nécessaire de connaître les δq_{in} à mieux de 0,001 électron, ceci justifie le soin apporté quant à la précision du calcul des charges et susceptibilités envisagé précédemment.

Ce besoin de précision se justifie simplement en remarquant que la susceptibilité (quotient $\Delta q/\Delta U$) à travers le plan d'interface est de l'ordre de quelques dixièmes de V^{-1} .

5/ CONCLUSION

Nous avons décrit dans ce chapitre comment un calcul en liaisons fortes pouvaient nous donner les charges sur chaque plan voisin de l'interface. Nous avons également montré que l'interface créait des transferts de charge qui impliquaient une modification du potentiel coulombien. Le problème doit être résolu de manière autocohérente, Munoz et al [11-12] ont récemment proposé un traitement autocohérent approximatif (où les termes de Madelung sont moyennés sur les plans parallèles à l'interface).

Nous avons choisi d'utiliser une condition approximative de "charge nulle", qui, pour les semi conducteurs étudiés, semble être très proche de la solution exacte.

Nous allons appliquer cette démarche à différents systèmes et indiquer la forme du potentiel au voisinage de l'interface.

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2

ETUDE DU SYSTEME GaAs/AlAs

1/ DESCRIPTION ET RESULTATS

Les paramètres servant à la description de GaAs et AlAs sont donnés en annexe 3, il est à noter que les valeurs des paramètres diffèrent légèrement de l'article original de Vogl [26] ; pour AlAs, ils ont été modifiés pour obtenir les énergies aux points $\Gamma_X = 2,16$ eV et $\Gamma_L = 2,36$ eV et un gap direct de 2,36 eV. On trouvera, fig. 6 et 7, un diagramme de bandes de GaAs et AlAs.

Nous considérons les quatre orientations de l'interface (100), (110), (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (la différence entre (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ étant définie fig. 8). On a représenté sur les figures (no 8) la forme du potentiel, c'est à dire la valeur des U_{in} et ΔE_v . Les valeurs obtenues pour ΔE_v sont (la commutativité étant vérifiée) :

<u>Orientations</u>	<u>nos</u> <u>résultats</u>	<u>Florès [12]</u> <u>neutralité</u>	<u>Florès [12]</u> <u>autocohérent</u>	<u>Martin [10]</u> <u>densité locale</u>
100	0,49	0,44	0,37	0,37
110	0,63	0,36	0,32	0,37
111	0,51	0,40	0,37	0,39
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	0,47	0,40	0,35	

Nous devons d'abord expliquer la différence entre nos résultats et ceux de Florès et al [12] qui sont en principe issus de calculs équivalents.

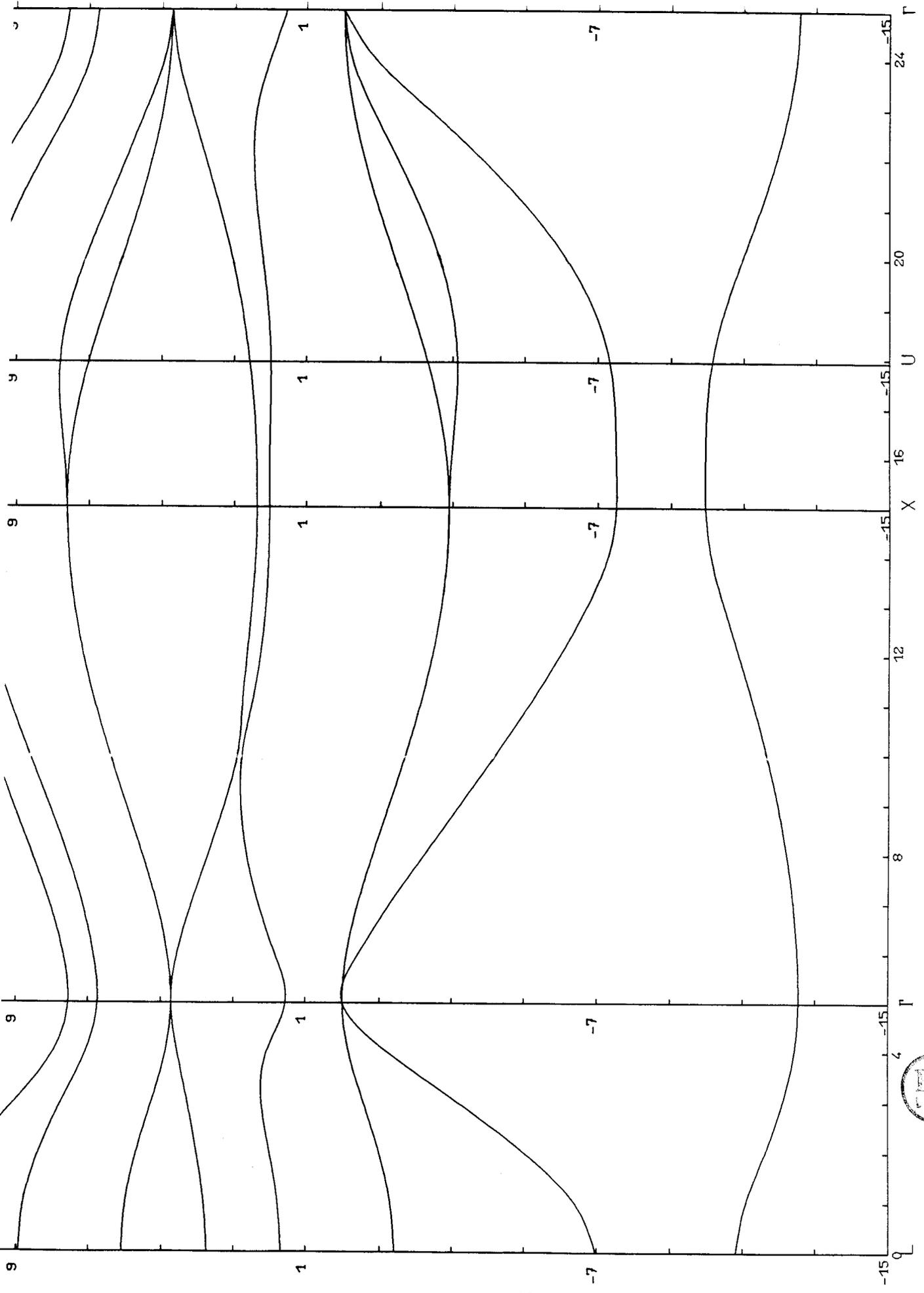


Fig. 6 : Structure de bandes de GaAs sp^3s^*

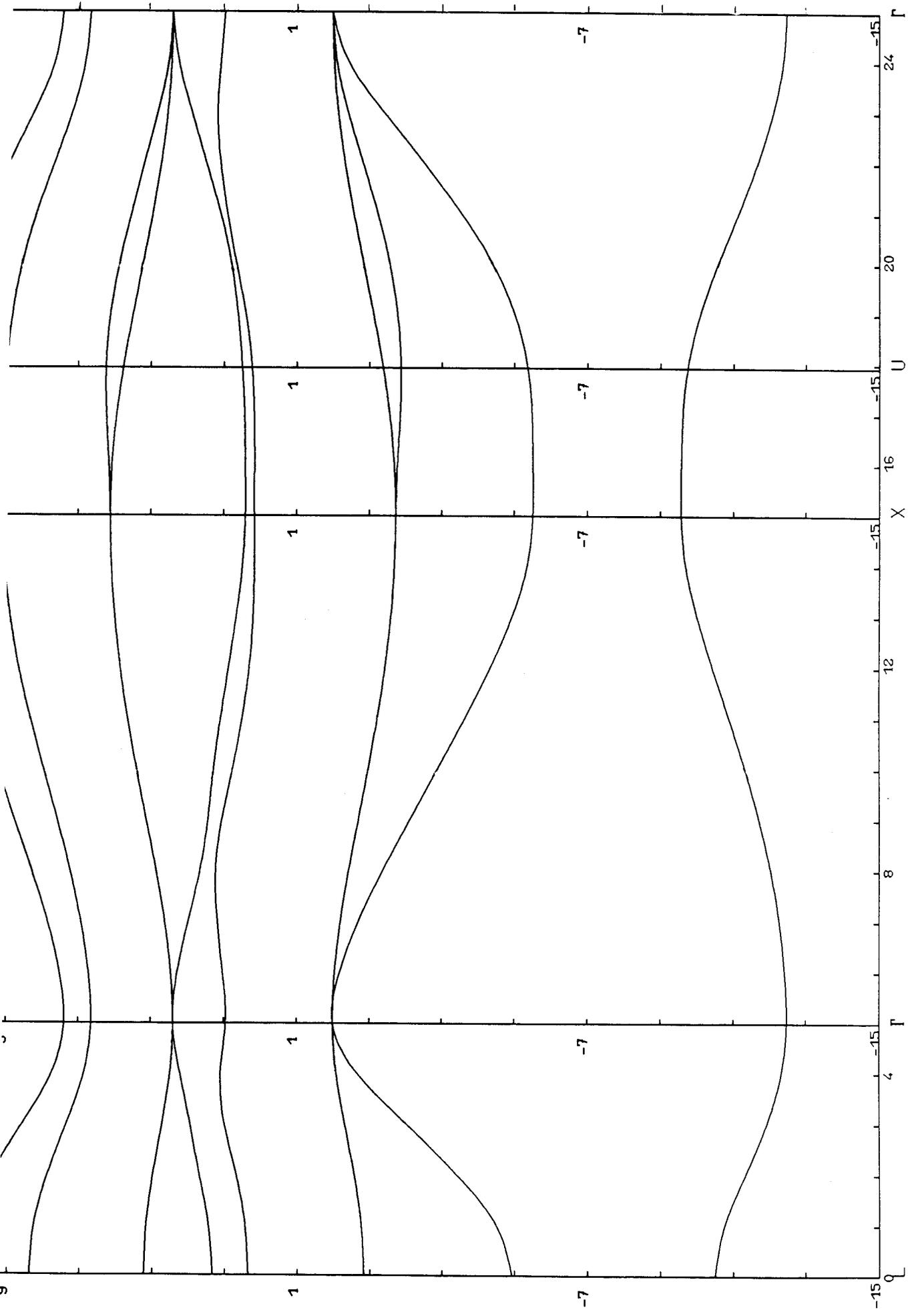


Fig. 7 : Structure de bandes de AlAs sp3s*



Dans le cas des interfaces polaires (100) et (111), il y a une faible différence entre les résultats. Il y a à priori deux raisons à cela :

- une différence possible de paramètres de volumes (nos paramètres diffèrent un peu de ceux calculés par Vogl et al [26], nous avons néanmoins vérifié que cela influait peu sur les résultats).

- une meilleure précision obtenue sur le calcul des charges qui a deux causes essentielles :

. un plus grand nombre de points spéciaux considérés dans la première zone de Brillouin,

. une meilleure méthode d'intégration due à l'utilisation d'un contour performant dans le plan complexe.

(Nous avons, à ce propos, vérifié que notre précision numérique dans le calcul des charges était meilleure que 0,001 électron).

Pour ce qui est de l'interface non polaire (110), la grande différence entre les résultats est due au fait que la description en liaisons fortes de l'interface est faite différemment : $\Delta E_V = 0,63$ eV a été obtenu en tenant compte de ce qui a été dit précédemment (I.4,c) : comme nous avons un anion commun, les interactions à l'interface sont approximées par les interactions de volume (I.4.18), tandis que $\Delta E_V = 0,36$ eV correspond à l'utilisation d'une interaction moyennée entre les deux matériaux formant l'interface (I.4.19). Une telle différence peut apparaître surprenante, car les interactions de volume de GaAs et AlAs sont peu différentes ; nous avons donc recalculé ΔE_V en considérant les interactions moyennes, cela nous a conduit à $\Delta E_V = 0,27$ eV (la différence entre notre valeur de 0,27 eV et la valeur 0,36 eV de [12] s'explique par les mêmes observations que celles concernant les faces polaires).

Il nous reste donc à expliquer la différence entre les deux résultats issus de l'utilisation des équations (I, 4, 18) et (I, 4, 19)

et ceci dans le but de valider le choix de description de l'interface que nous avons effectué, un modèle "moléculaire" va nous aider à comprendre d'où viennent ces différences.

2/ MODELE MOLECULAIRE

Les différences observées entre les deux types d'interaction entre les matériaux formant l'hétérojonction peuvent être expliquées simplement par un modèle moléculaire (fig. 9). Les deux plans d'interface sont reliés par les interactions β_1 et β_2 , il existe un transfert de charges des cations vers les anions à travers l'interface (on note δq_{12} de Ga vers As et δq_{21} de Al vers As). Ces transferts de charge induisent un dipole $\pm (\delta q_{21} - \delta q_{12})$ dont la valeur est essentielle pour déterminer ΔE_v .

Si nous remplaçons les interactions (β_1, β_2) par les valeurs moyennes,

$$\left(\beta_1 + \frac{\beta_2 - \beta_1}{2}, \beta_2 + \frac{\beta_2 - \beta_1}{2} \right),$$

δq_{12} deviendra $\delta q_{12} + \delta q$ au premier ordre, de même δq_{21} vaudra

$\delta q_{21} - \delta q$. Cela a un effet cumulatif : les deux modifications dans le transfert de charge interviennent directement sur la valeur du dipole qui devient $\pm (\delta q_{21} - \delta q_{12} - 2\delta q)$. Cette modification du dipole va entraîner une modification de ΔE_v . Nous avons calculé les charges près d'une interface modélisée dans les 2 cas ; interaction moyenne et interaction de volume.

Le mécanisme de transfert de charge est bien observé : pour GaAs et AlAs, on a $\frac{\beta_1 - \beta_2}{2}$ de l'ordre de 0,1 eV, et $2 \delta q$ de l'ordre de 0,08 électron.

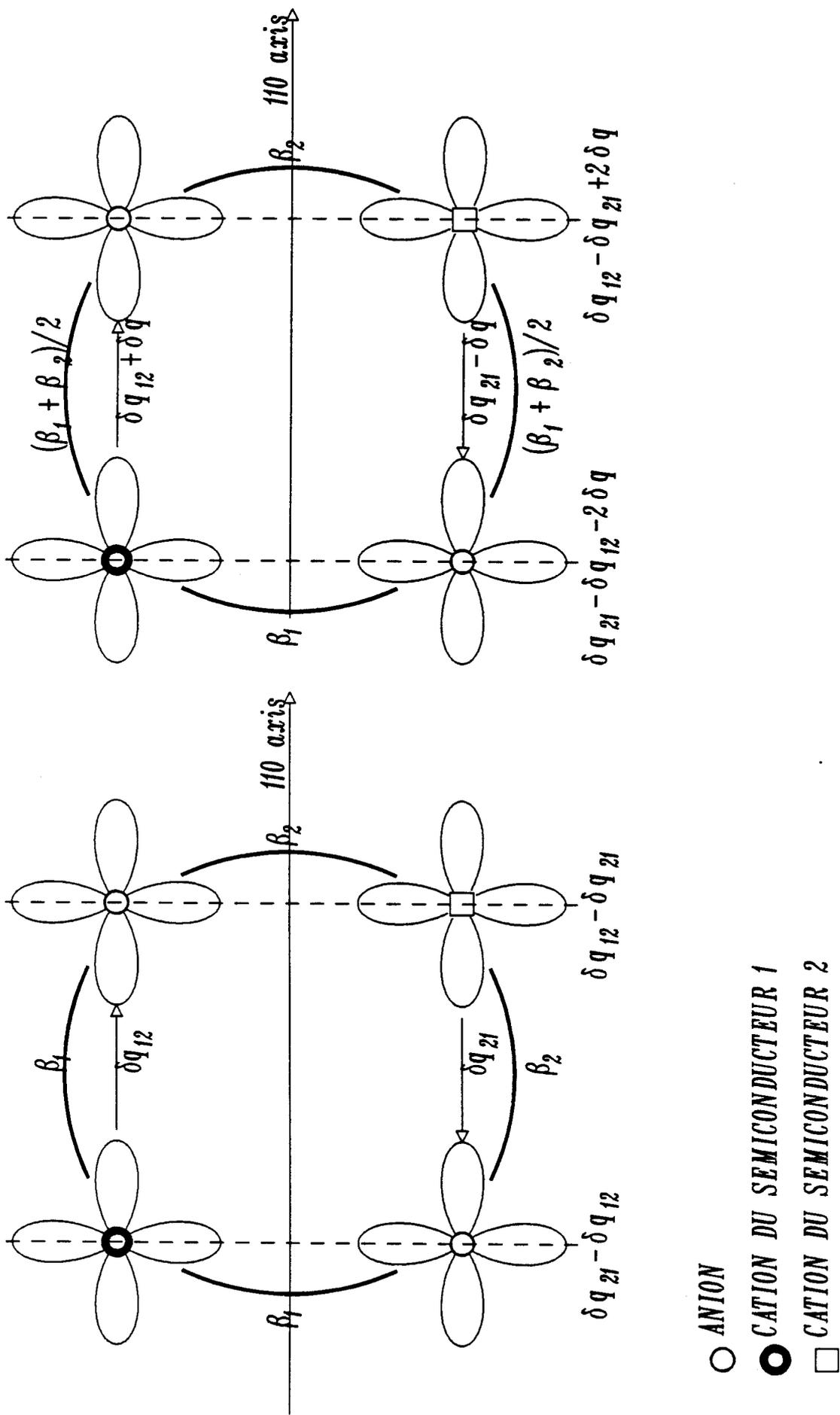


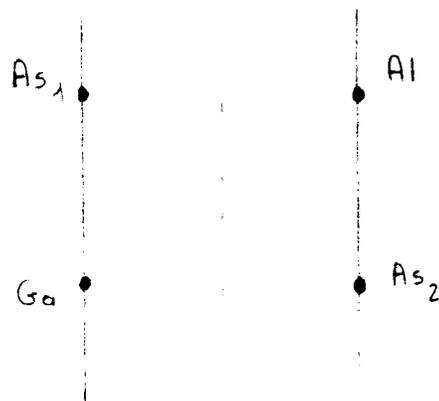
Fig. 9 : Modèle moléculaire



Comme $\Delta Q / \Delta E_V$ vaut sensiblement 0,2, on obtient la valeur de la différence des deux ΔE_V calculés, soit à peu près 0,4 eV, avec les deux types d'interactions.

Comme nous nous limitons à des interactions à deux centres, la description naturelle de l'interface est bien la prise en compte des termes volumiques, le cation à l'interface a bien le même environnement que dans le volume.

Nous pouvons étayer le raisonnement effectué au (I,4,c), si nous considérons l'interface comme suit :



l'atome d'arsenic noté As_1 a trois voisins gallium Ga et un voisin aluminium Al, il faudrait donc prendre :

$$E_{s,p}(As_1) = \frac{3 E_{s,p}(As \text{ dans GaAs}) + E_{s,p}(As \text{ dans AlAs})}{4}$$

et, bien sûr, pour l'arsenic noté As_2

$$E_{s,p}(As_2) = \frac{3 E_{s,p}(As \text{ dans AlAs}) + E_{s,p}(As \text{ dans GaAs})}{4}$$

la reprise du calcul avec ces valeurs conduit à la même détermination de ΔE_V , soit 0,63 eV, ce qui s'explique facilement étant donné les faibles différences numériques entre $E_{s,p}(As)$ dans GaAs et AlAs. Il nous reste maintenant à établir des comparaisons avec les résultats expérimentaux.

3/ COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La précision de notre calcul peut être estimée à 0,01 eV (numériquement).

Si nous considérons les interfaces polaires, nous obtenons une faible dépendance des discontinuités de bandes de valence vis à vis de l'orientation des faces :

$$\Delta E_v = 0,49 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$$

Nous constatons un bon accord entre notre valeur obtenue en face (100), 0,49 eV et les résultats expérimentaux récents : 0,49 eV [43], 0,45 eV [42], 0,55 eV [45], 0,54 eV [41], 0,53 eV [44], ainsi que [39, 40, 46, 47, 48, 73].

Des expériences ont été menées pour étudier la dépendance de ΔE_v par rapport à l'orientation des faces [43], cependant ce travail est limité à l'étude des orientations (100) et (311), il faut néanmoins noter qu'il ne contredit pas nos résultats.

Il n'y a actuellement aucune expérience qui aille à l'encontre du fait que la valeur de ΔE_v soit différente suivant que l'on se place sur une face non polaire (110) ou sur une face polaire.

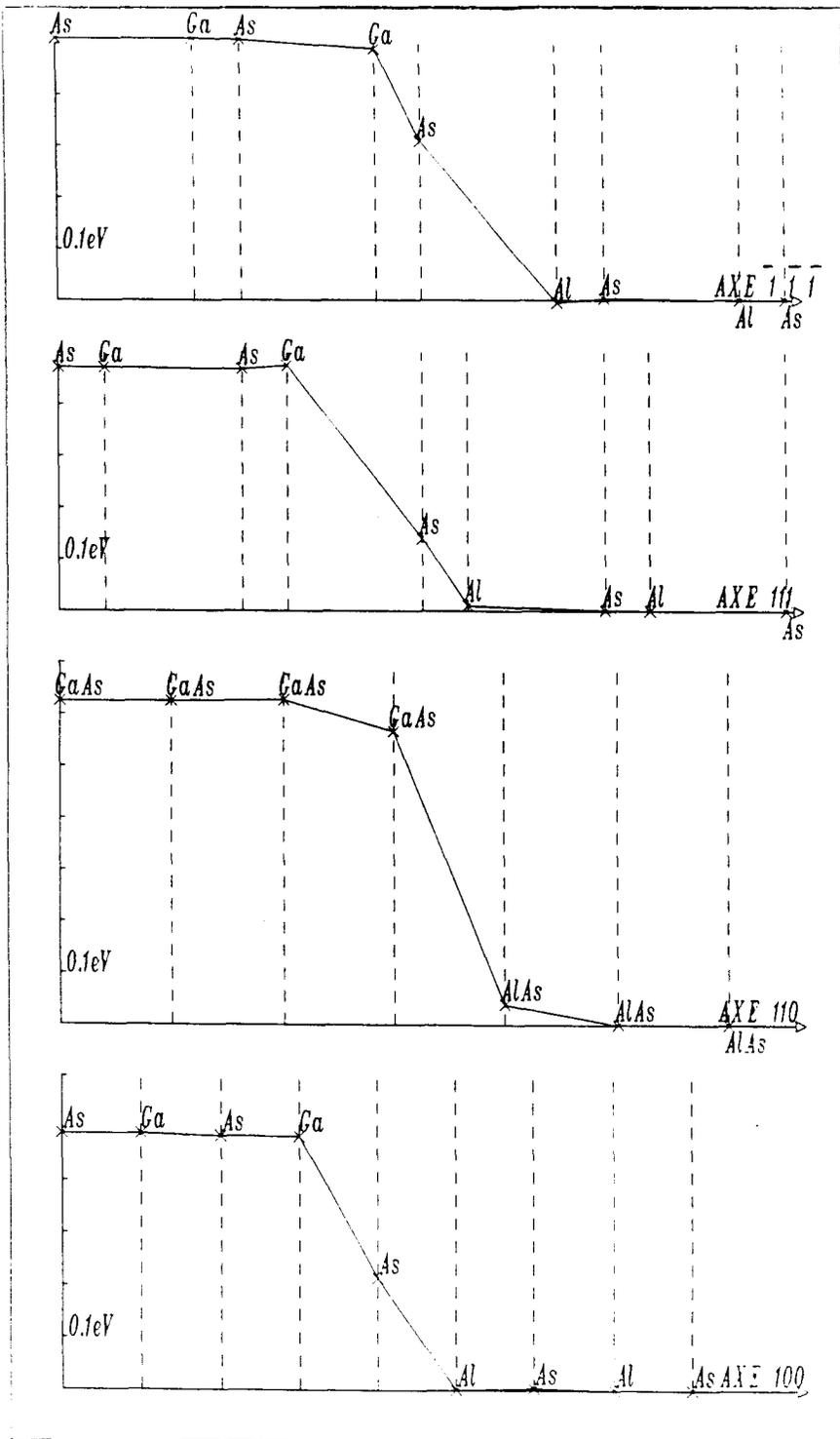


Fig. 8 : Formes de potentiel de GaAs/AlAs orientation (100), (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) et (110)

4/ CONCLUSION

Nous avons calculé les discontinuités de bandes de valence à l'hétérojonction GaAs/AlAs suivant les orientations de l'interface ; en utilisant une condition de "charge nulle" ; les résultats obtenus montrent une dépendance de ΔE_V vis à vis de l'orientation :

$$\Delta E_V (110) = 0,63 \text{ eV}$$

$$\Delta E_V (111 \text{ ou } 100) = 0,49 \pm 0,02 \text{ eV}$$

Nos résultats semblent en accord avec les mesures expérimentales récentes dans le cas des faces polaires. Nous avons justifié la différence observée suivant que l'on s'intéresse à une face non polaire ou polaire.

Les formes de potentiel sont reportées sur les figures (no 8). Nous remarquons que la barrière de potentiel s'étend sur à peu près 3 plans atomiques (soit aux environs de 4 \AA) ; on devra donc tenir compte de cela lorsqu'on réalisera des superréseaux très fins (où les largeurs de couches seront de l'ordre de 10 \AA).

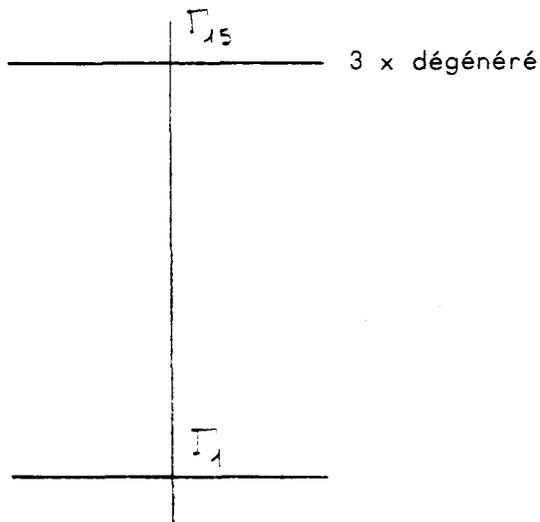
CHAPITRE 3

CHAPITRE 3

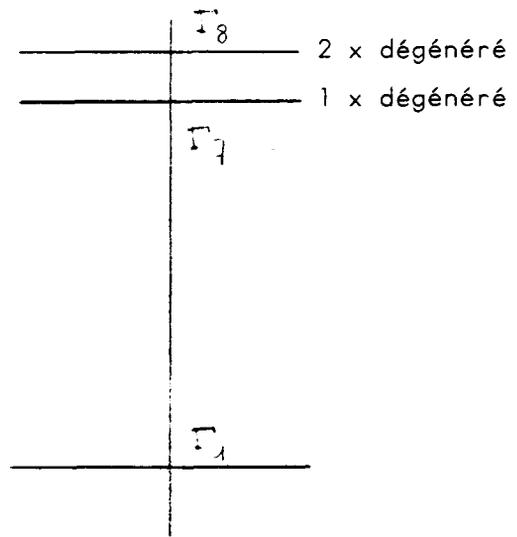
HETEROJONCTION ENTRE DES MATERIAUX PRESENTANT UN COUPLAGE SPIN ORBITE

Nous étudions dans ce chapitre le cas des matériaux présentant un fort couplage spin-orbite, ce qui est le cas, par exemple, de HgTe et CdTe, l'anion commun étant ici le tellure Te. Kobayashi et al [49] se sont inspirés du modèle de Vogl et al [26] pour obtenir un paramétrage correct de ces matériaux ; ils y ont introduit deux paramètres nouveaux rendant compte du couplage spin-orbite, ces paramètres permettent de lever partiellement la dégénérescence du point Γ_{15} sur la structure de bande en les points Γ_7 et Γ_8 :

sans couplage spin orbite



avec couplage spin orbite



1/ ECRITURE DE L'HAMILTONIEN AVEC COUPLAGE SPIN ORBITE :

L'hamiltonien s'écrit comme la somme d'un terme de couplage spin orbite et d'un terme analogue à celui d'un matériau sans couplage :

$$(III, 1, 1) \quad H = H_0 + H_{SO}$$

avec (III, 1, 2) :

$$\begin{aligned}
 H_0 = \sum_{\vec{R}, \sigma, i} & (|a, i, \sigma, \vec{R}\rangle E_{i, a} \langle a, i, \sigma, \vec{R}| + |c, i, \sigma, \vec{R}+\vec{d}\rangle E_{i, c} \langle c, i, \sigma, \vec{R}+\vec{d}|) \\
 + \sum_{\vec{R}, \vec{R}', \sigma, i, j} & (|a, i, \sigma, \vec{R}\rangle V_{ij}(\vec{R}, \vec{R}+\vec{d}) \langle c, j, \sigma, \vec{R}+\vec{d}| \\
 & + |c, j, \sigma, \vec{R}+\vec{d}\rangle V_{ij}^*(\vec{R}, \vec{R}+\vec{d}) \langle a, i, \sigma, \vec{R}|)
 \end{aligned}$$

où le complexe conjugué est noté par *.

Dans cette expression, \vec{R} décrit toutes les positions des anions dans le réseau cubique faces centrées, i, j les orbitales de base s, p_x, p_y, p_z , et s^* (introduite ici pour les raisons invoquées au (I, 2, c), σ est le spin (up ou down), a et c représentent l'anion et le cation respectivement, \vec{d} est la position relative du cation par rapport à l'anion dans la cellule \vec{R} : $\vec{d} = (a_L/4) (1, 1, 1)$ où a_L est le paramètre cristallin.

L'orbitale de l'anion de nombre quantique i et de spin σ centrée en \vec{R} est notée $|a, i, \sigma, \vec{R}\rangle$, celle du cation de nombre quantique j , de spin σ centrée en $\vec{R}+\vec{d}$, $|c, j, \sigma, \vec{R}+\vec{d}\rangle$.

Comme le modèle est aux premiers voisins, les éléments de matrice V sont nuls sauf si \vec{R} et $\vec{R}+\vec{d}$ se rapportent à des atomes premiers voisins.

D'autre part (III, 1, 3) :

$$\begin{aligned}
 H_{SO} = \sum_{\vec{R}, \sigma, \sigma', i, j} & (|a, i, \sigma, \vec{R}\rangle 2\lambda_a \vec{L}_a \vec{\sigma}_a \langle a, j, \sigma', \vec{R} | \\
 & + |c, i, \sigma, \vec{R}+\vec{d}\rangle 2\lambda_c \vec{L}_c \vec{\sigma}_c \langle c, i, \sigma', \vec{R}+\vec{d} |)
 \end{aligned}$$

où

\vec{L}_o représente le moment cinétique orbital de l'anion
 c - - - - du cation.

$\vec{\sigma}_o$ représente le moment cinétique de spin de l'anion
 c - - - - du cation.

λ_o et λ_c sont les paramètres du couplage spin orbite.

2/ CALCUL DES TERMES DE COUPLAGE SPIN-ORBITE

KOBAYASHI et al [49] ont représenté l'hamiltonien des matériaux considérés (HgTe et CdTe) dans une base qui diagonalise le moment cinétique global $\vec{J} = \vec{L} + \vec{\sigma}$. Nous avons préféré écrire l'hamiltonien de couplage spin orbite dans la base atomique s, p_x, p_y, p_z, s^* , ce couplage n'intervenant qu'entre orbitales p sur le même atome [50], formellement :

$$(III, 2, 1) \quad \langle x_i \uparrow | H_{SO} | z_i \downarrow \rangle = \lambda_i$$

où \downarrow et \uparrow représentent l'état de spin de l'orbitale, H_{SO} pouvant être noté :

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} [\vec{\nabla}V \cdot \vec{p}] \vec{S} \quad (III, 2, 2)$$

V étant le potentiel cristallin total, S les matrices de spin de Pauli.

Nous devons écrire le produit scalaire $\vec{L} \cdot \vec{S}$ dans la base
 ($s \uparrow, p_x \uparrow, p_y \uparrow, p_z \uparrow, s^* \uparrow, s \downarrow, p_x \downarrow, p_y \downarrow, p_z \downarrow, s^* \downarrow$)
 pour chaque type d'atome (anion ou cation).

La dépendance angulaire de p_x, p_y, p_z s'écrit :

$$p_x \propto \sin \theta \cos \varphi$$

$$p_y \propto \sin \theta \sin \varphi$$

$$p_z \propto \cos \theta$$

on exprime ces fonctions en termes d'harmoniques sphériques $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, l étant ici égal à 1, m prenant les valeurs 1, 0 et -1 ; nous avons, les fonctions étant normées :

$$p_x = \frac{Y_{1,1} + Y_{1,-1}}{\sqrt{2}}$$

$$p_y = \frac{Y_{1,1} - Y_{1,-1}}{i\sqrt{2}}$$

$$p_z = Y_{1,0}$$

En définissant S^\pm et L^\pm comme

$$\begin{aligned} L^\pm &= L_x \pm iL_y \\ S^\pm &= S_x \pm iS_y \end{aligned}$$

nous avons les relations suivantes, compte tenu de

$$J^\pm |l, m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} |l, m\pm 1\rangle$$

qui nous fournit des kets normés :

$$S^+ |p_x^\uparrow\rangle = 0 \quad S^+ |p_x^\downarrow\rangle = |p_x^\uparrow\rangle$$

$$S^+ |p_y^\uparrow\rangle = 0 \quad S^+ |p_y^\downarrow\rangle = |p_y^\uparrow\rangle \quad (\text{III}, 2, 4)$$

$$S^+ |p_z^\uparrow\rangle = 0 \quad S^+ |p_z^\downarrow\rangle = |p_z^\uparrow\rangle$$

et les relations analogues pour S^-

d'autre part :

$$\begin{aligned}
 L^+ |p_x \uparrow\rangle &= |p_z \uparrow\rangle & L^+ |p_x \downarrow\rangle &= |p_z \downarrow\rangle \\
 L^+ |p_y \uparrow\rangle &= i |p_z \uparrow\rangle & L^+ |p_y \downarrow\rangle &= i |p_z \downarrow\rangle & (III, 2, 5) \\
 L^+ |p_z \uparrow\rangle &= |p_x \uparrow\rangle + i |p_y \uparrow\rangle & L^+ |p_z \downarrow\rangle &= |p_x \downarrow\rangle + i |p_y \downarrow\rangle
 \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned}
 L^- |p_x \uparrow\rangle &= |p_z \uparrow\rangle & L^- |p_x \downarrow\rangle &= |p_z \downarrow\rangle \\
 L^- |p_y \uparrow\rangle &= -i |p_z \uparrow\rangle & L^- |p_y \downarrow\rangle &= -i |p_z \downarrow\rangle & (III, 2, 6) \\
 L^- |p_z \uparrow\rangle &= |p_x \uparrow\rangle - i |p_y \uparrow\rangle & L^- |p_z \downarrow\rangle &= |p_x \downarrow\rangle - i |p_y \downarrow\rangle
 \end{aligned}$$

ce qui permet d'obtenir la matrice du produit scalaire

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z$$

dans la base voulue : (pour l'anion ou le cation) :

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/2 & 0 \\
 0 & -i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i/2 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1/2 & -i/2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1/2 & 0 & 0 & 0 & -i/2 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & i/2 & 0 & 0 & i/2 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 1/2 & -i/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix} \quad (III, 2, 7)$$



Ce qui nous fournit le terme de couplage spin-orbite à associer à l'hamiltonien de départ (sans couplage), la prise en compte de ce terme

nous conduit à considérer des matrices de taille double de celles précédemment envisagées.

La matrice de l'hamiltonien de couplage s'écrit en effet ; par blocs :

$$H_{SO} = \begin{matrix} & \begin{matrix} A\uparrow & C\uparrow & A\downarrow & C\downarrow \end{matrix} \\ \begin{matrix} A\uparrow \\ C\uparrow \\ A\downarrow \\ C\downarrow \end{matrix} & \begin{bmatrix} SO & 0 & SO & 0 \\ 0 & SO & 0 & SO \\ SO & 0 & SO & 0 \\ 0 & SO & 0 & SO \end{bmatrix} \end{matrix}$$

où SO est un terme de couplage liant des orbitales de type p sur un même site, anion ou cation.

3/ STRUCTURE DE BANDES DES MATERIAUX AVEC COUPLAGE SPIN-ORBITE

Les paramètres fournis nous permettent de tracer les structures de bandes de CdTe et HgTe. Si nous ne tenons pas compte des paramètres de couplage spin-orbite (Vogl "classique"), le maximum de bande de valence est situé à - 0,3 eV (la dégénérescence du point Γ n'est pas levée), dans le cas des matériaux sans couplage spin-orbite, le haut de bande de valence est à 0 eV (le haut de bande de valence est choisi comme origine des énergies dans le paramétrage de Vogl [26]).

Nous effectuerons les calculs de ΔE_V dans les deux cas, cela ne perturbe pas la détermination de ΔE_V par rapport à sa définition première (structure de bandes HgTe avec et sans couplage: fig. 10 a et b)

(- - - CdTe - - - : - 1) a et b)

4/ ETUDE DU SYSTEME HgTe/CdTe

Nous avons étudié ce système en considérant successivement les cas -avec- et -sans- couplage spin-orbite. L'approche est la même que dans le cas du système GaAs/AlAs.

Orientation	Nos résultats		Florès [12]	Florès [12]
	sans SOC	avec SOC	neutralité	autocohérent
100	0,38	0,40	0,54	0,53
110	0,31	0,33	0,30	0,28
111	0,38	0,39	0,43	0,40
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	0,38	0,39	0,43	0,41



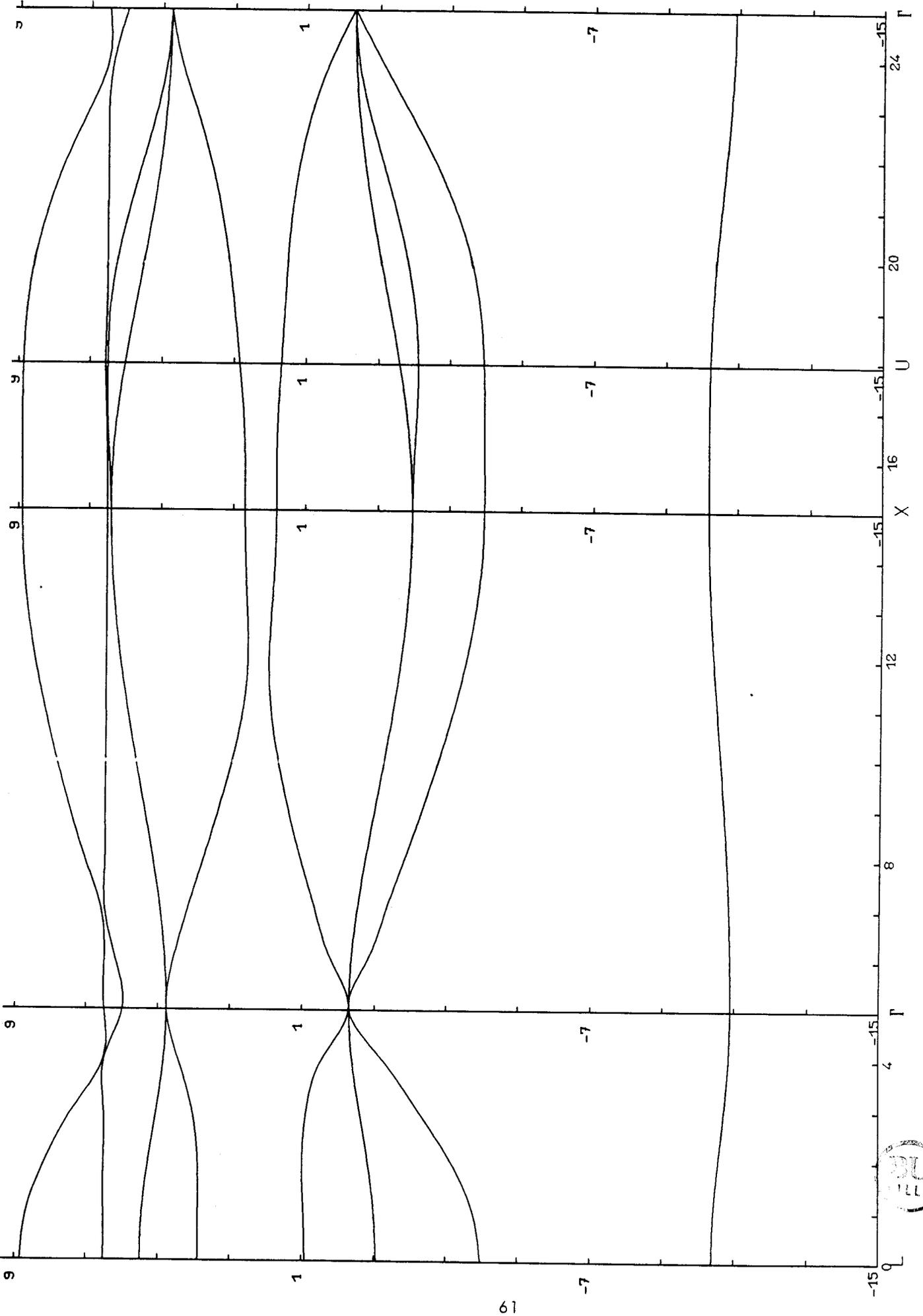


Fig. 10 a : Structure de bandes de HgTe sans couplage spin orbite



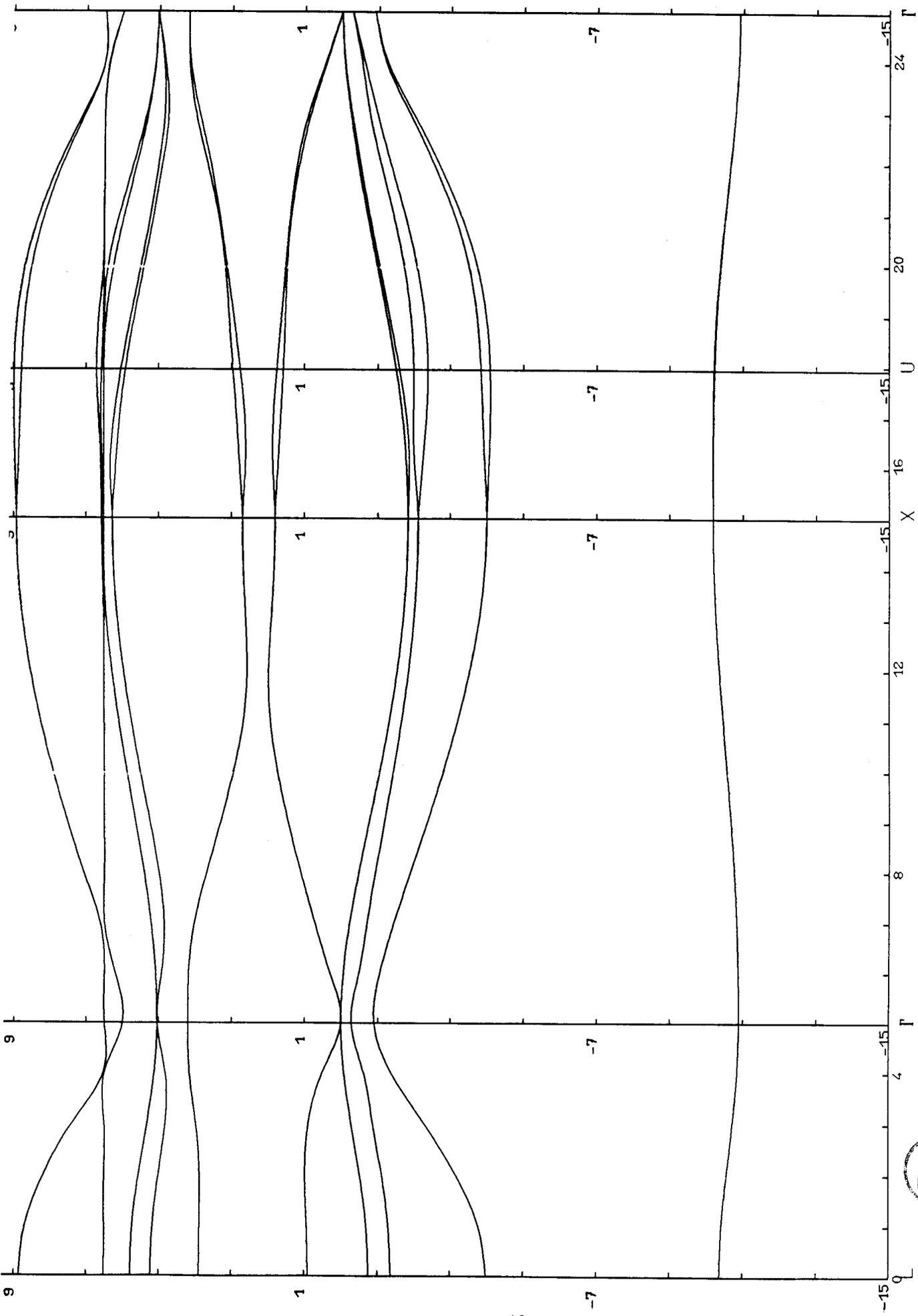


Fig. 10 b : Structure de bandes de HgTe avec couplage spin orbite

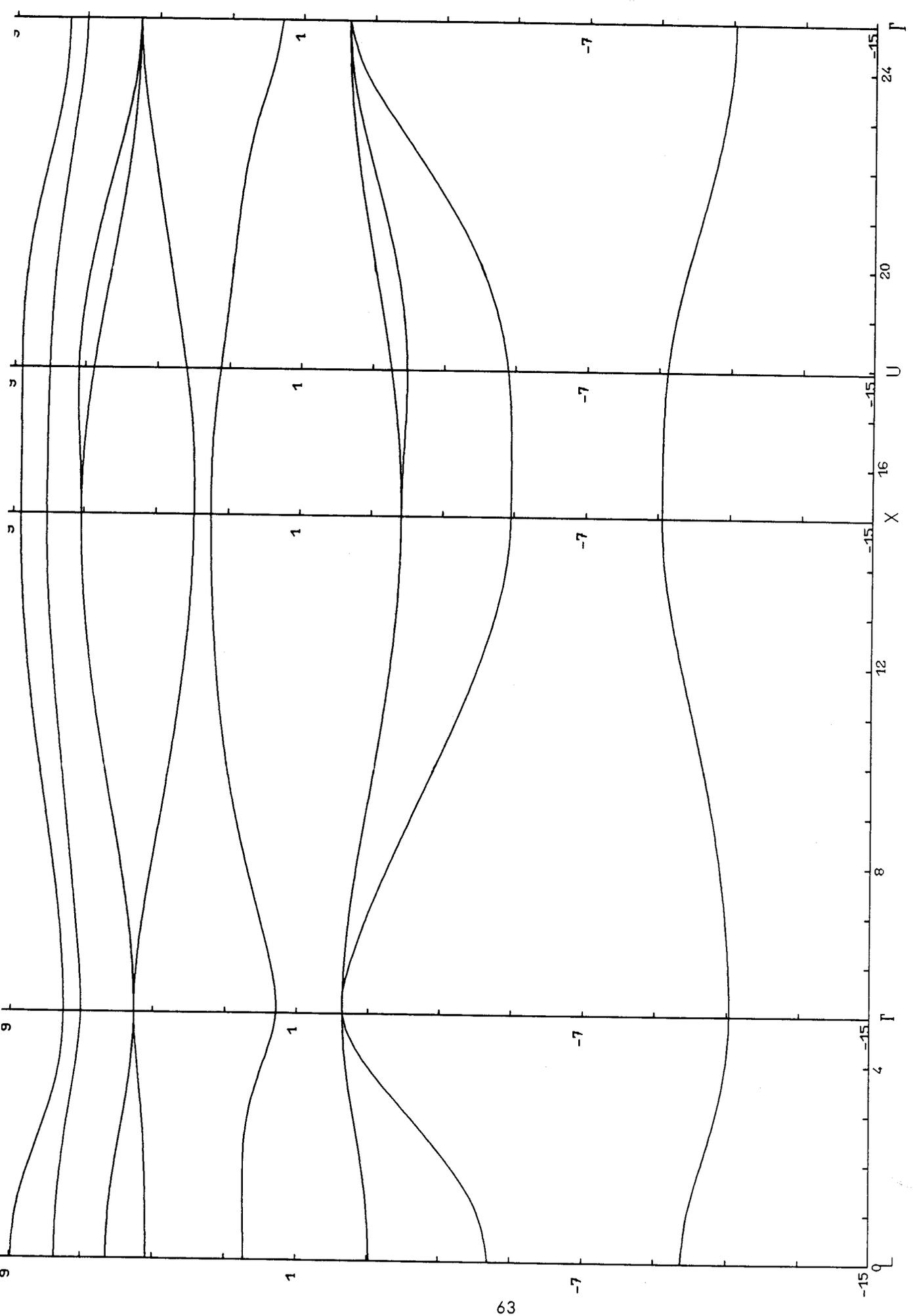


Fig. 11 a : Structure de bandes de CdTe sans couplage spin orbite

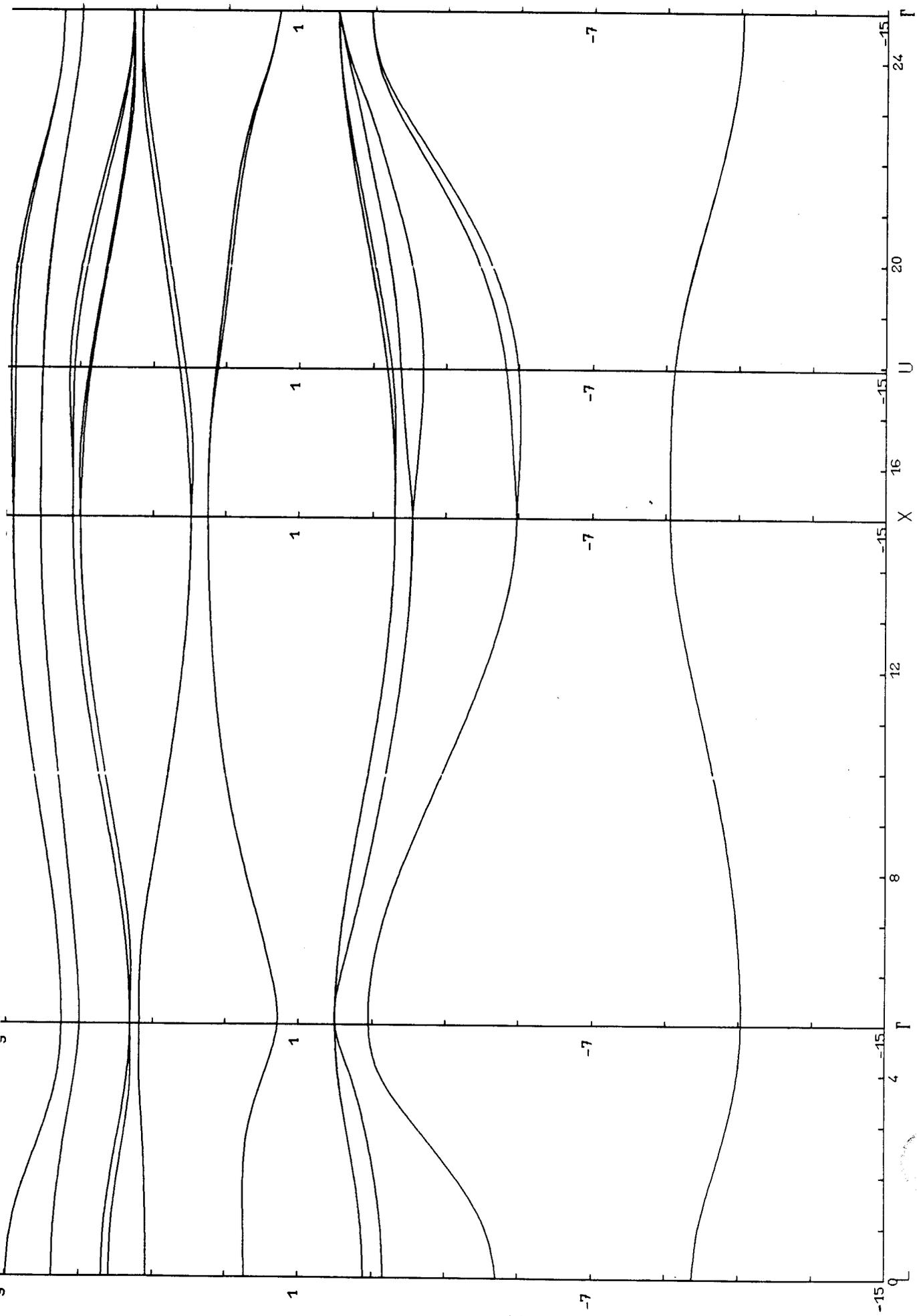


Fig. 11 b : Structure de bandes de CdTe avec couplage spin orbite



Nous pouvons remarquer que le couplage spin-orbite ne modifie pas ΔE_v de manière significative, en effet les charges ne sont pas modifiées de manière sensible, par exemple, pour la face (111), $\Delta E_v = 0,39$ eV si on considère le couplage spin-orbite, $\Delta E_v = 0,38$ si on le néglige. Ces résultats sont comparés à ceux de la réf. [12].

Nous obtenons, cette fois-ci encore, une différence significative entre les faces polaires et la face non polaire (0,31 eV contre 0,38 eV). La valeur obtenue pour la face (111) est en accord avec les mesures expérimentales récentes [25, 51, 52, 53, 70 et 71] ($0,35 \pm 0,06$ eV).

Les différences observées vis à vis des résultats de [12] sont explicables de la même manière que celles du système GaAs/AlAs.

Les formes de potentiel suivant les différentes sont reportées fig. 12.

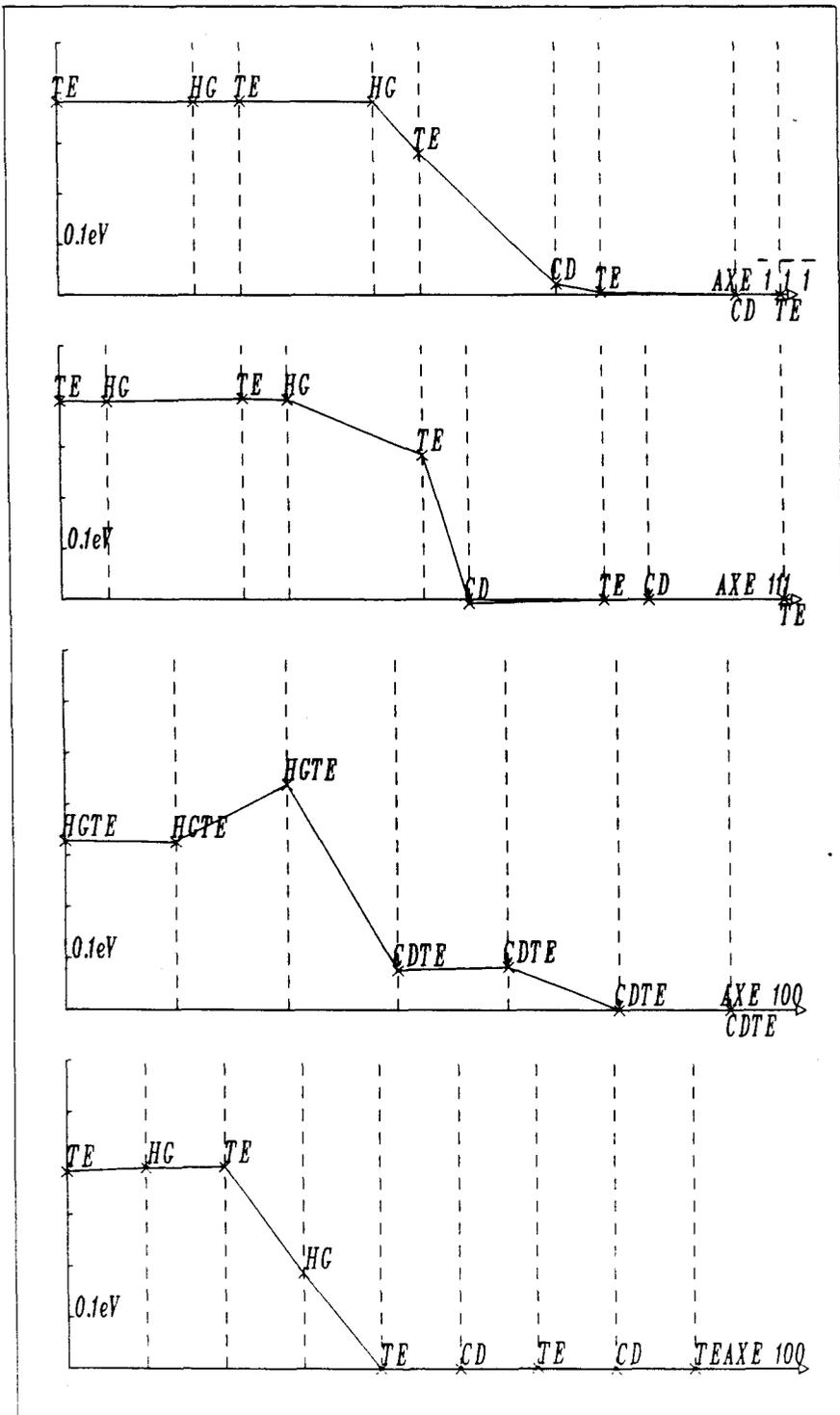


Fig. 12 : Formes de potentiel de CdTe/HgTe orientation (100), (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) et (110)



CHAPITRE 4

HETEROJONCTIONS CONTRAINTES

1/ INTRODUCTION

Lorsque l'on fabrique une hétérojonction entre deux semi-conducteurs, le cas le plus général est celui où les paramètres de réseau des matériaux considérés sont différents. Avec le développement de l'épitaxie par jets moléculaires, il est devenu facile de réaliser ces jonctions : on évite la formation de dislocations et on favorise la reproductibilité de l'échantillon (la première réalisation a été un superréseau GaAsP-GaAs [54]). Les "systèmes contraints" sont de nouveaux centres d'intérêt, en effet, leur utilisation permet d'élargir le choix des matériaux à épitaxier sur un substrat donné. Un grand nombre de nouvelles interfaces ont ainsi été créées [55, 58] avec des matériaux III-V et II-VI, présentant des différences de paramètres de maille importantes (ces différences seront pour les calculs qui suivent traitées en élasticité linéaire). Pour ces différents cas, l'effet des contraintes sur la structure de bandes doit être pris en compte, cela est dû au fait même de la définition d'une grandeur telle que ΔE_v (référence par rapport au haut de bande de valence).

Nous devons donc, dans un premier temps, expliquer comment on peut prendre en compte la contrainte et ses effets sur la structure de bandes d'un matériau donné.

2/ PRISE EN COMPTE DE LA CONTRAINTE

a/ Rappels d'élasticité

Nous nous limitons dans tout ce qui suit à l'application de l'élasticité linéaire statique [59], la convention d'Einstein sera partout appliquée (on omettra les signes de sommation lorsqu'un indice muet apparaîtra deux fois dans une expression).

Le tenseur des déformations s'écrit, dans le cas où l'on peut considérer les déformations petites :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{IV}, 2, 1)$$

où le champ de déplacement est noté \vec{u} , les x_i étant les variables d'espace.

La relation entre contraintes et déformations s'écrit, toujours dans l'hypothèse des petites déformations, (Loi de Hooke) :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{IV}, 2, 2)$$

où les σ_{ij} sont les contraintes, le tenseur $C_{i,j,k,l}$ est appelé tenseur d'élasticité ; cette relation peut être inversée :

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{IV}, 2, 3)$$

En utilisant les conventions habituelles, pour la réduction d'écriture (les relations de symétrie réduisent le nombre d'éléments du tenseur de 81 à 36 [50]) on a :

$$\sigma_\alpha = C_{\alpha\beta} \epsilon_\beta \quad (\text{IV}, 2, 4)$$

$$\text{et } \epsilon_\alpha = S_{\alpha\beta} \sigma_\beta \quad (\text{IV}, 2, 5)$$

Les $C_{\alpha\beta}$ sont appelées rigidités, les $S_{\alpha\beta}$ flexibilités, avec évidemment $S_{\alpha\beta} = (C_{\alpha\beta})^{-1}$.

On trouvera en annexe n° 6 les valeurs utilisées.

Le tenseur $C_{i,j,k,l}$ est réduit en tenant compte des symétries du matériau étudié, dans le cas d'un matériau cubique, on a :

$$C_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (IV, 2, 6)$$

La matrice $S_{\alpha\beta}$ a la même forme que celle représentant $C_{\alpha\beta}$ avec :

$$S_{11} = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}^3 - 3C_{11}C_{12}^2 + 2C_{12}^3}$$

$$S_{12} = \frac{C_{12} (C_{12} - C_{11})}{C_{11}^3 - 3C_{11}C_{12}^2 + 2C_{12}^3}$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}}$$

b/ Puits contraints : orientation (100)

Nous étudions, dans ce qui suit, un puits quantique, c'est à dire un système constitué de quelques couches d'un matériau (de 1 à 16) insérées dans un autre.

Les déformations sont constantes dans chaque plan, les seuls termes non nuls sont ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{zz} dans chacun des matériaux (repérés par la suite par (1) et (2) respectivement), on a [60, 66] :

$$\epsilon_{yy}^{(1,2)} = \epsilon_{zz}^{(1,2)} = \frac{a_{\perp} - a^{(1,2)}}{a^{(1,2)}} \quad (\text{IV}, 2, 8)$$

$$\epsilon_{xx}^{(1,2)} = \frac{a_x^{(1,2)} - a^{(1,2)}}{a^{(1,2)}} \quad (\text{IV}, 2, 9)$$

Dans le cas d'un puits, on considère que le paramètre de réseau dans un plan parallèle à l'hétérojonction est celui du matériau extérieur au puits : le demi-volume impose son paramètre aux quelques couches du puits [53, 54, 55, 56], en l'occurrence :

$$a_{\perp} = a_1 \quad (\text{IV}, 2, 10)$$

donc : $\epsilon_{yy}^{(2)} = \epsilon_{zz}^{(2)} = \frac{a_1 - a_2}{a_2}$ dans le puits

Pour obtenir la déformation ϵ_{xx} , on écrit que la contrainte dans la direction x est nulle, soit :

$$\sigma_{xx}^{(1,2)} = C_{11}^{(1,2)} \epsilon_{xx} + C_{12}^{(1,2)} \epsilon_{yy} + C_{12}^{(1,2)} \epsilon_{zz} = 0 \quad (\text{IV}, 2, 11)$$

en appliquant la loi de Hooke (IV,2,2).

Compte tenu de (IV,2,8) :

$$2 C_{12}^{(1,2)} \epsilon_{yy}^{(1,2)} + C_{11}^{(1,2)} \epsilon_{xx}^{(1,2)} = 0 \quad (\text{IV,2,12})$$

$$\epsilon_{xx}^{(1,2)} = -2 \frac{C_{12}^{(1,2)}}{C_{11}^{(1,2)}} \epsilon_{yy}^{(1,2)} \quad (\text{IV,2,13})$$

Cette relation va nous permettre de déterminer la distance entre plan (1,0,0) dans le puits (notée $a//$) :

en effet :

$$\frac{a// - a_2}{a_2} = -2 \frac{C_{12}^{(2)}}{C_{11}^{(2)}} \frac{a_1 - a_2}{a_2} \quad (\text{IV,2,14})$$

$$a// = a_2 \left(1 - 2 \frac{C_{12}^{(2)}}{C_{11}^{(2)}} \frac{a_1 - a_2}{a_2} \right) \quad (\text{IV,2,15})$$

ou, en termes de flexibilités [61] :

$$a// = a_2 \left(1 + \frac{2 S_{12}^{(2)}}{S_{12}^{(2)} + S_{11}^{(2)}} \frac{a_1 - a_2}{2} \right) \quad (\text{IV,2,16})$$

Les contraintes appliquées, pour un plan en compression, sont équivalentes à la somme d'une pression hydrostatique et d'une tension uniaxiale orientée suivant x . Ces deux termes représentent, pour un désaccord de maille de 1 %, une contrainte de l'ordre de 10 kbars. On peut donc s'attendre avec de telles valeurs de contraintes à introduire une modification sensible des propriétés cristallographiques du matériau ainsi que sa structure de bandes [60].

c/ Zone de Brillouin d'un cristal cubique diamant contraint

L'application des contraintes sur le cristal conduit à une modification notable de sa structure, en l'occurrence, dans le cas d'un puits, nous n'avons plus affaire à un réseau cubique F, mais à un réseau tétragonal F ; la zone de Brillouin se trouve donc modifiée. Si l'on fait l'hypothèse d'un parallélépipède à base carrée dans le plan (y 0 z) on obtient la zone de Brillouin représentée fig. 13, avec les points de haute symétrie L, W, K, U, Γ, X dont la liste est donnée en annexe n° 7.

d/ Structure de bandes d'un matériau contraint

La contrainte va lever des dégénérescences dans la structure de bandes des matériaux, modifier leur bande interdite, ce qui est extrêmement important pour l'évaluation des discontinuités de bandes de valence ΔE_v . La zone de Brillouin recalculée au (IV,2,c) nous permet de tracer le diagramme de dispersion des différents matériaux constituant les puits contraints à ceux constituant les barrières.

Ces structures de bandes seront tracées suivant le parcours (annexe 7 avec $a_y = a_x$) :

$$X' \left(0, \frac{2\pi}{a_y}, 0 \right) - \Gamma (0,0,0) - X \left(\frac{2\pi}{a_x}, 0,0 \right) -$$

$$U \left(\frac{2\pi}{a_x}, \frac{a_y}{2} \left(\frac{2\pi}{a_y^2} - \frac{\pi}{a_x^2} \right), \frac{a_y}{2} \left(\frac{2\pi}{a_y^2} - \frac{\pi}{a_x^2} \right) \right) -$$

$$U' \left(0, \pi a_y \left(\frac{1}{2a_x^2} + \frac{1}{a_y^2} \right), \pi a_y \left(\frac{1}{2a_x^2} + \frac{1}{a_y^2} \right) \right) - W'' \left(0, \frac{2\pi}{a_y}, \frac{\pi a_y}{a_x^2} \right)$$

$$-X' \left(0, \frac{2\pi}{ay}, 0 \right) - W' \left(\frac{\pi}{ax}, \frac{2\pi}{ay}, 0 \right) - W \left(\frac{2\pi}{ax}, ay \left(\frac{2\pi}{ay^2} - \frac{\pi}{ax^2} \right), 0 \right)$$

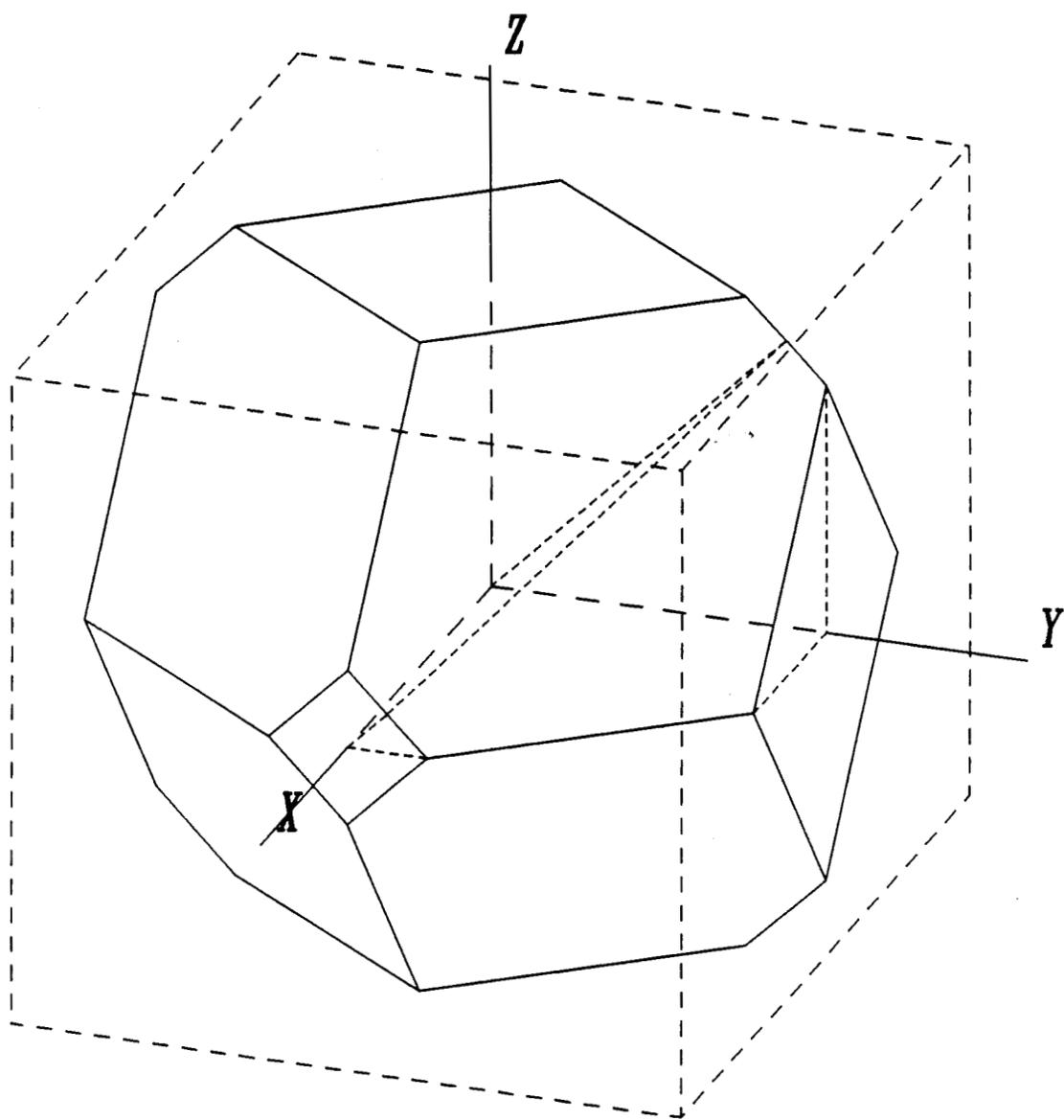


Fig. 13 : Zone de Brillouin d'un cubique diamant contraint



La géométrie du cristal a été bouleversée, il faut en tenir compte dans la description des interactions interatomiques. Nous conservons le choix du paramétrage de Vogl et al [26], seuls les termes d'interaction interatomique se trouvent modifiés par le changement de distance entre les atomes, nous avons choisi, suivant en cela Harrisson [62, 63], une variation des termes $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$, $pp\pi$ et $s^*p\sigma$ en $1/d^2$ où d représente la distance interatomique.

Nous avons donc ainsi pu tenir compte des deux phénomènes inhérents à la contrainte dans le puits, d'une part les modifications géométriques du cristal, de l'autre la modification physique des interactions interatomiques.

Dans le cas des matériaux présentant un couplage spin-orbite, l'effet simultané de la contrainte et du couplage permettent de lever la dégénérescence du point Γ . Il semble certain que l'on ne pourra plus négliger le couplage spin-orbite pour évaluer correctement les ΔE_V .

Les valeurs des minima de bande de conduction et des maxima de bande de valence sont donnés dans le tableau suivant (compte tenu du couplage spin-orbite) :

<u>Matériau</u>	<u>Contraint à</u>	<u>Bande de valence</u>	<u>Bande de conduction</u>
GaSb	GaSb	0	0,78
AlSb	AlSb	0	1,88
GaSb	AlSb	0,04	0,73
AlSb	GaSb	0,04	1,93
CdTe	CdTe	0	1,59
HgTe	HgTe	0	0
ZnTe	ZnTe	0	2,56
CdTe	HgTe	0,01	1,60
HgTe	CdTe	- 0,01	0,01
ZnTe	CdTe	0,50	2,14
CdTe	ZnTe	0,37	1,85
ZnTe	HgTe	0,48	2,17
HgTe	ZnTe	- 0,14	0,17

3/ TRAITEMENT D'UN PUIITS CONTRAINT

Nous étudions un puits (de 1 à 16 plans d'un matériau insérés dans un autre). L'écriture de la matrice de Green inverse se fait de la même manière que dans le cas d'une hétérojonction (annexe 5). Le terme d'interaction est choisi comme précédemment, on se limite toujours au cas des hétérojonctions entre matériaux présentant un anion commun.

La méthode de "condition de charge nulle" s'applique toujours, on développe un calcul analogue à celui du cas d'une hétérojonction pour obtenir la forme du potentiel dans le puits, donc la valeur de la discontinuité de bandes de valence ΔE_V .

4/ APPLICATION AU SYSTEME GaSb/AlSb

Ce système a été étudié de nombreuses fois, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique [64 ... 68].

La différence de paramètre de maille est faible (6,0959 Å pour GaSb, 6,1355 Å pour AlSb), les flexibilités (S_{ij}) des deux matériaux sont proches les unes des autres : on doit donc s'attendre à ce que l'effet de la contrainte soit faible sur la valeur de ΔE_V .

Les calculs menés sur un puits d'AlSb dans du GaSb ont conduit, que le système soit considéré contraint ou non, à une valeur de : $\Delta E_V = - 0,40$ eV, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux de la référence [72] $\Delta E_V = - 0,45 \pm 0,08$ eV.

On trouvera en fig. 14 le diagramme de bandes de AlSb, en fig. 15 celui de GaSb et, en fig. 16 et 17, ceux de AlSb contraint à GaSb et GaSb contraint à AlSb.

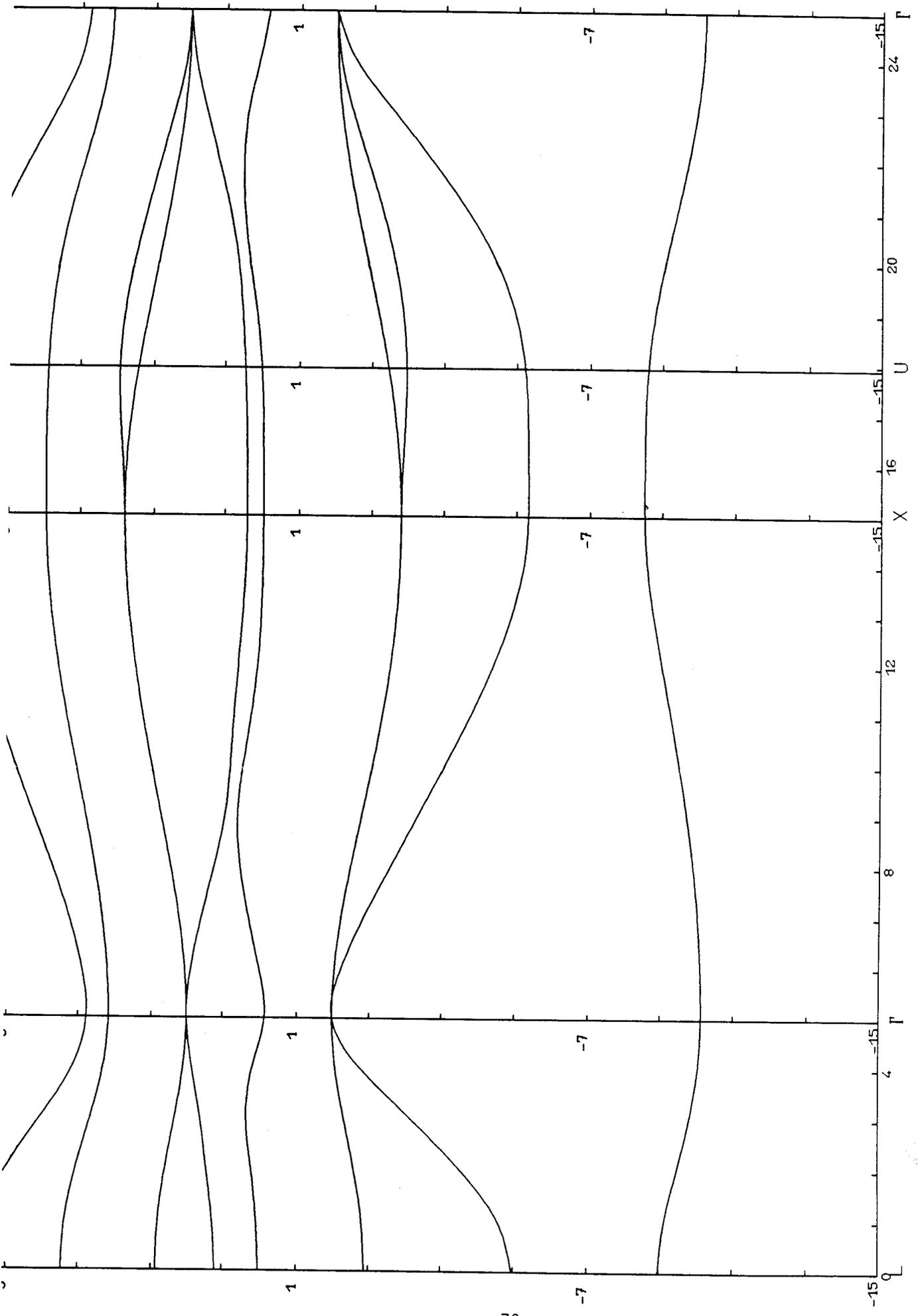


Fig. 14 : Structure de bandes de AlSb sp3s*

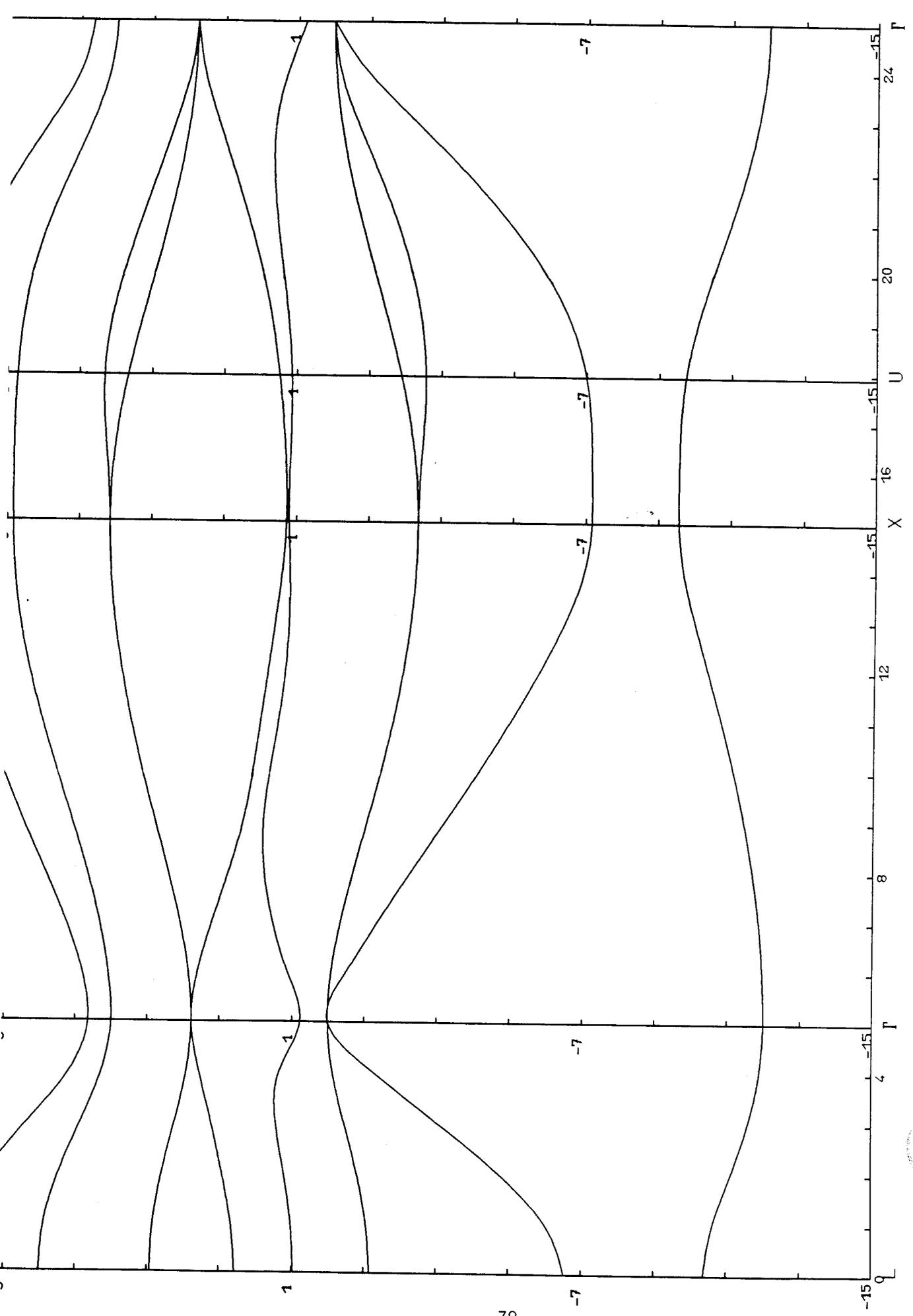


Fig. 15 : Structure de bandes de GaSb sp3s*



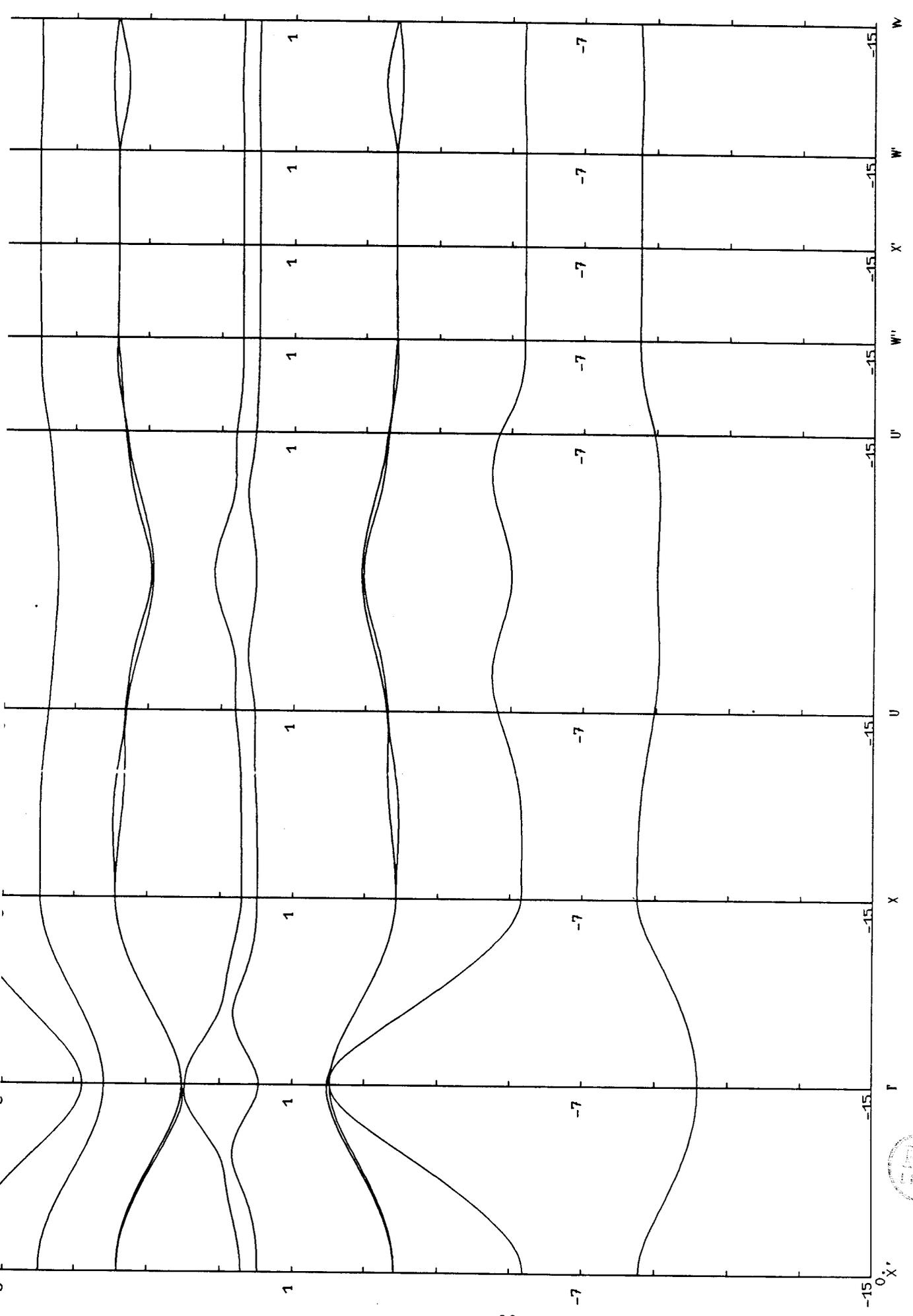


Fig. 16 : Structure de bandes de AlSb contraint à GaSb sp^3s^*



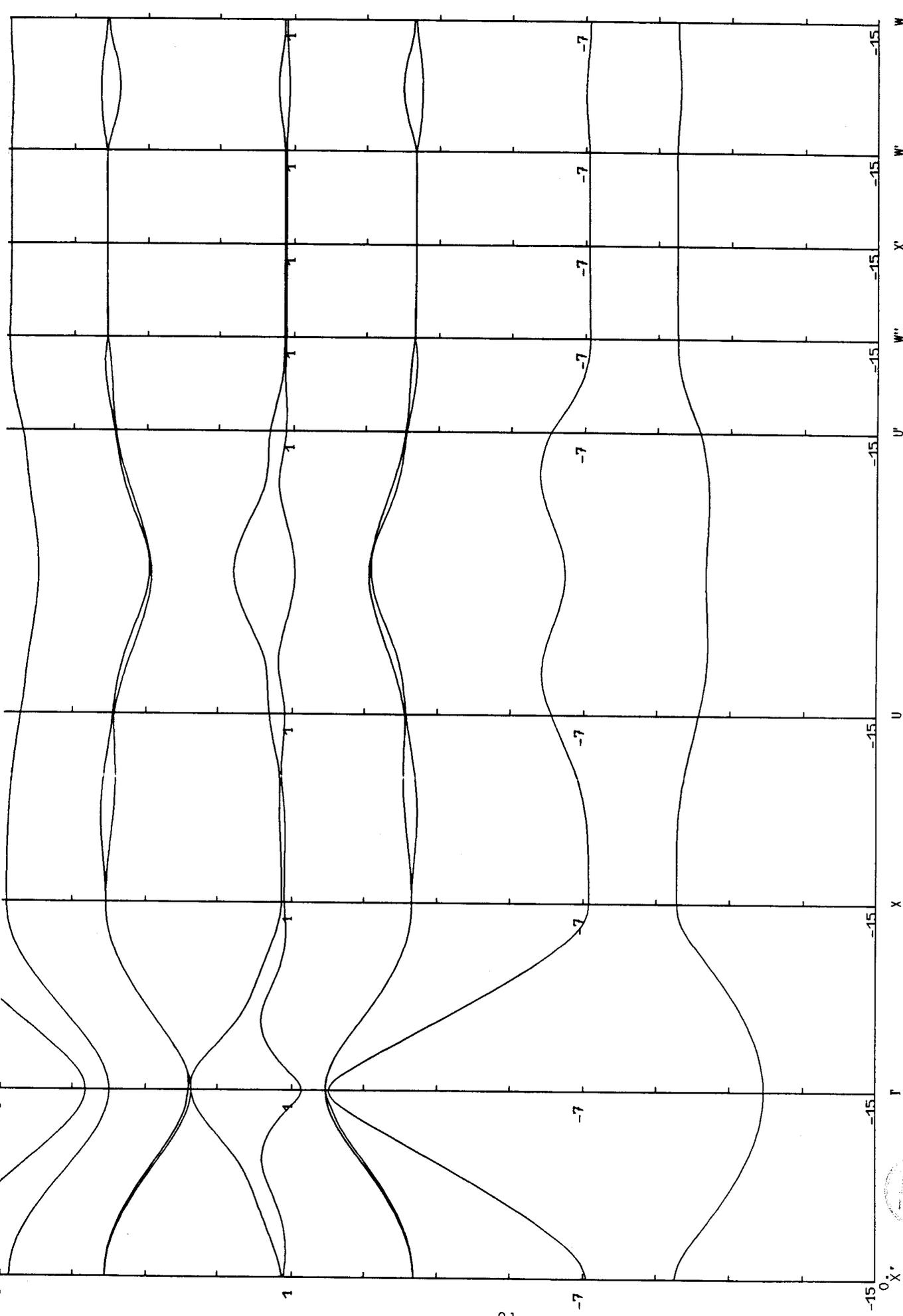


Fig. 17 : Structure de bandes de GaSb contraint à AlSb sp3s*



Ce problème inclus l'effet des contraintes et le couplage spin-orbite.

La contrainte est ici très forte, les paramètres de maille respectifs sont :

$$a_{\text{ZnTe}} = 6,103 \text{ \AA}, \quad a_{\text{HgTe}} = 6,461 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad a_{\text{CdTe}} = 6,48 \text{ \AA},$$

soit un désaccord de l'ordre de 7 % pour les systèmes ZnTe/CdTe et ZnTe/HgTe.

Le couplage spin-orbite, d'autre part, vient se cumuler à l'effet des contraintes, la structure de bandes des matériaux est fortement perturbée (fig. 18 à 22). On doit tenir compte du déplacement du haut de bande de valence pour évaluer correctement les différents ΔE_v , à l'inverse du cas "non contraint" envisagé précédemment, le couplage spin-orbite aura ici une importance non négligeable :

<u>Nature du système</u>	<u>Résultat non contraint</u>	<u>Résultat contraint</u>
CdTe/HgTe/CdTe	0,379 eV	0,376 eV
ZnTe/HgTe/ZnTe	0,979 eV	1,157 eV
ZnTe/CdTe/ZnTe	0,659 eV	0,852 eV
HgTe/ZnTe/HgTe	- 0,985 eV	- 1,246 eV
CdTe/ZnTe/CdTe	- 0,665 eV	- 0,898 eV

La première ligne de ce tableau justifie pleinement les calculs du chapitre III, la différence de paramètre de maille entre CdTe et HgTe est trop faible pour modifier sensiblement ΔE_v .

Les puits conduisant à ces résultats ont une épaisseur d'au moins 8 plans.

Dans le cas des puits non contraints, on observe la commutativité, c'est à dire que le potentiel pour un système A / B / A est exactement l'opposé du système B / A / B. Par contre, dans les puits contraints il n'y a plus commutativité, en effet, comme les contraintes sont opposées dans le puits, les effets sur le dipole sont aussi opposés, cela crée une contribution égale au dipole d'origine. L'origine des potentiels étant toujours prise hors du puits, nous devons comparer les valeurs absolues de ces dipôles et constater la non commutativité. Les discontinuités de bandes de valence sont très différentes même si les dipôles sont proches les uns des autres.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la réf. [51], ces résultats expérimentaux ne concernent que l'orientation (111) mais d'autres résultats non publiés par ces mêmes auteurs concernent la face (100).

6/ CONCLUSION

Nous avons montré que les contraintes influent sur la forme de potentiel dans un puits et sur la valeur des discontinuités de bandes de valence. Les contraintes "remontent" généralement le sommet de bande de valence (sauf dans le cas HgTe) et brisent les relations de commutativité dans un système d'hétérojonctions multiples.

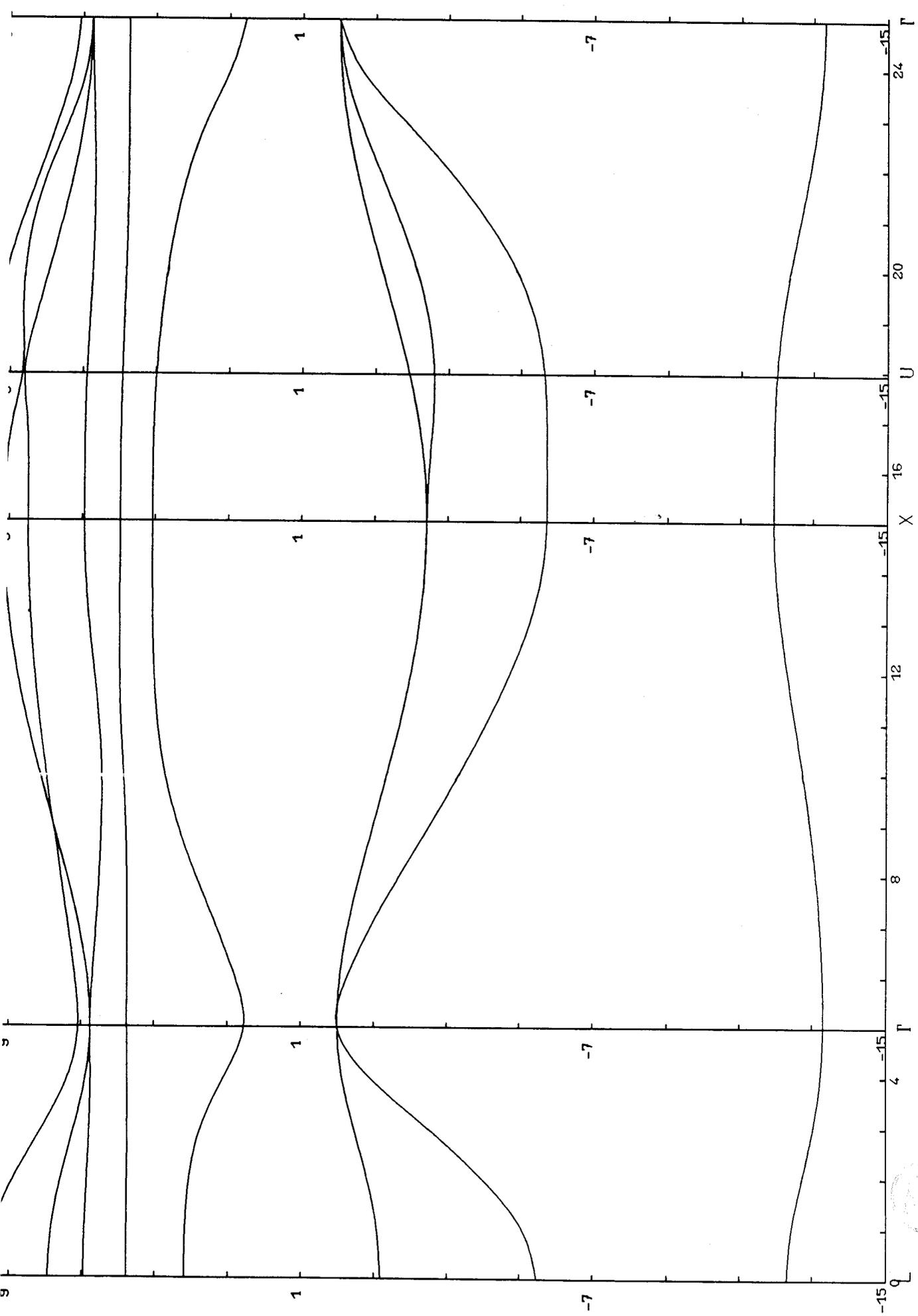
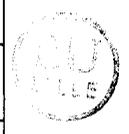


Fig. 18 : Structure de bandes de ZnTe sp3s*



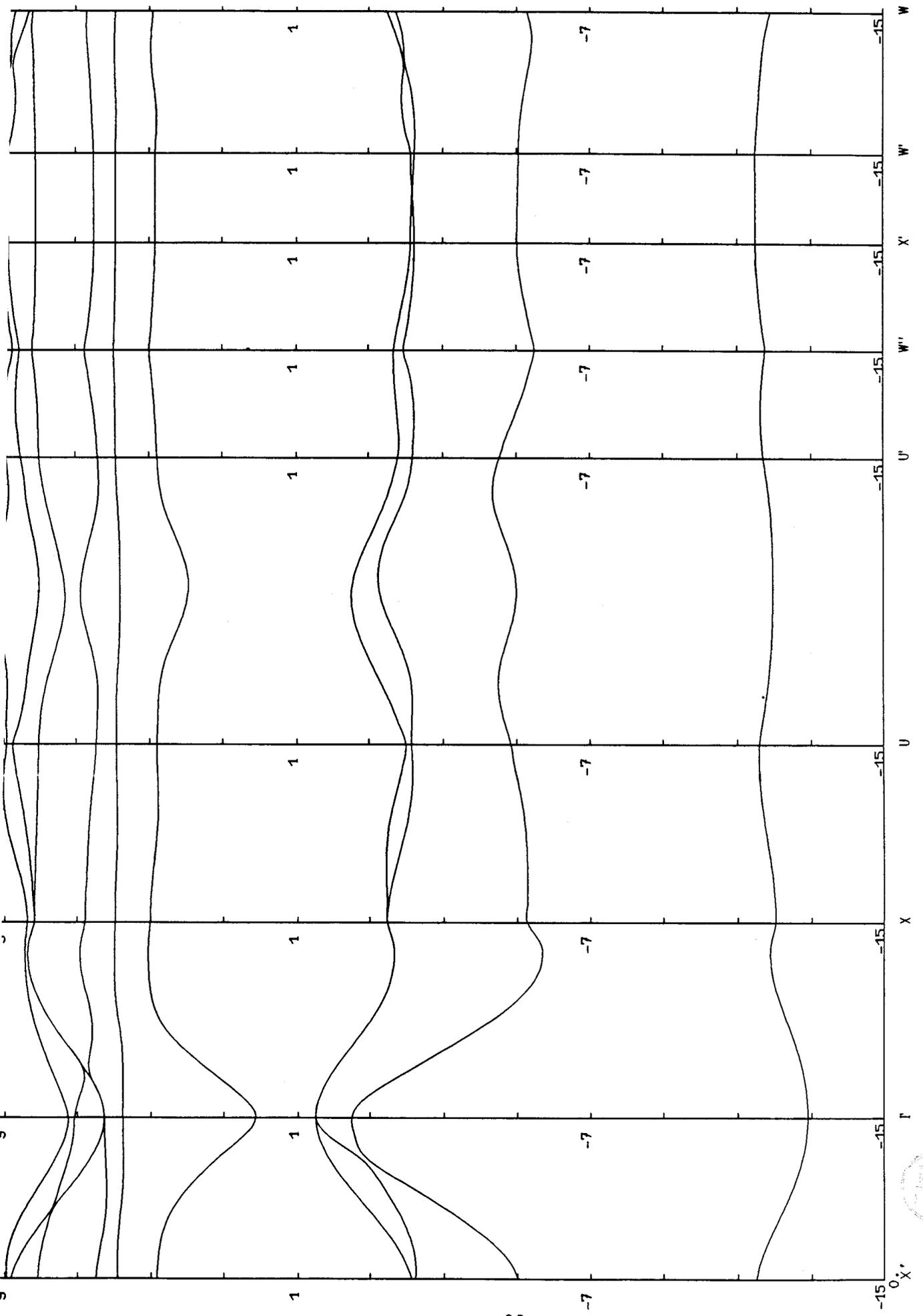


Fig. 19 : Structure de bandes de ZnTe contraint à CdTe sp3s*



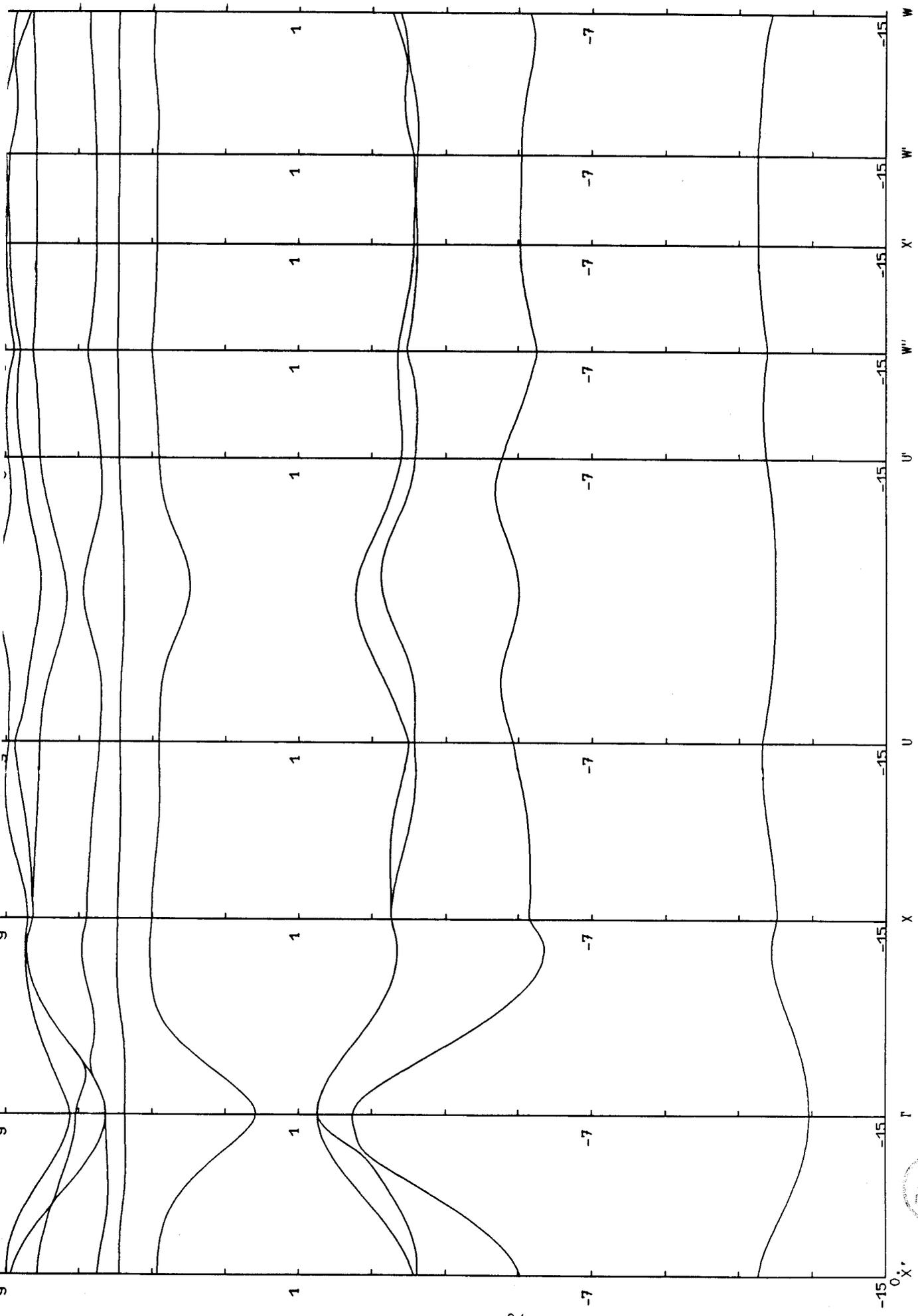


Fig. 20 : Structure de bandes de ZnTe contraint à HgTe sp^3s^*



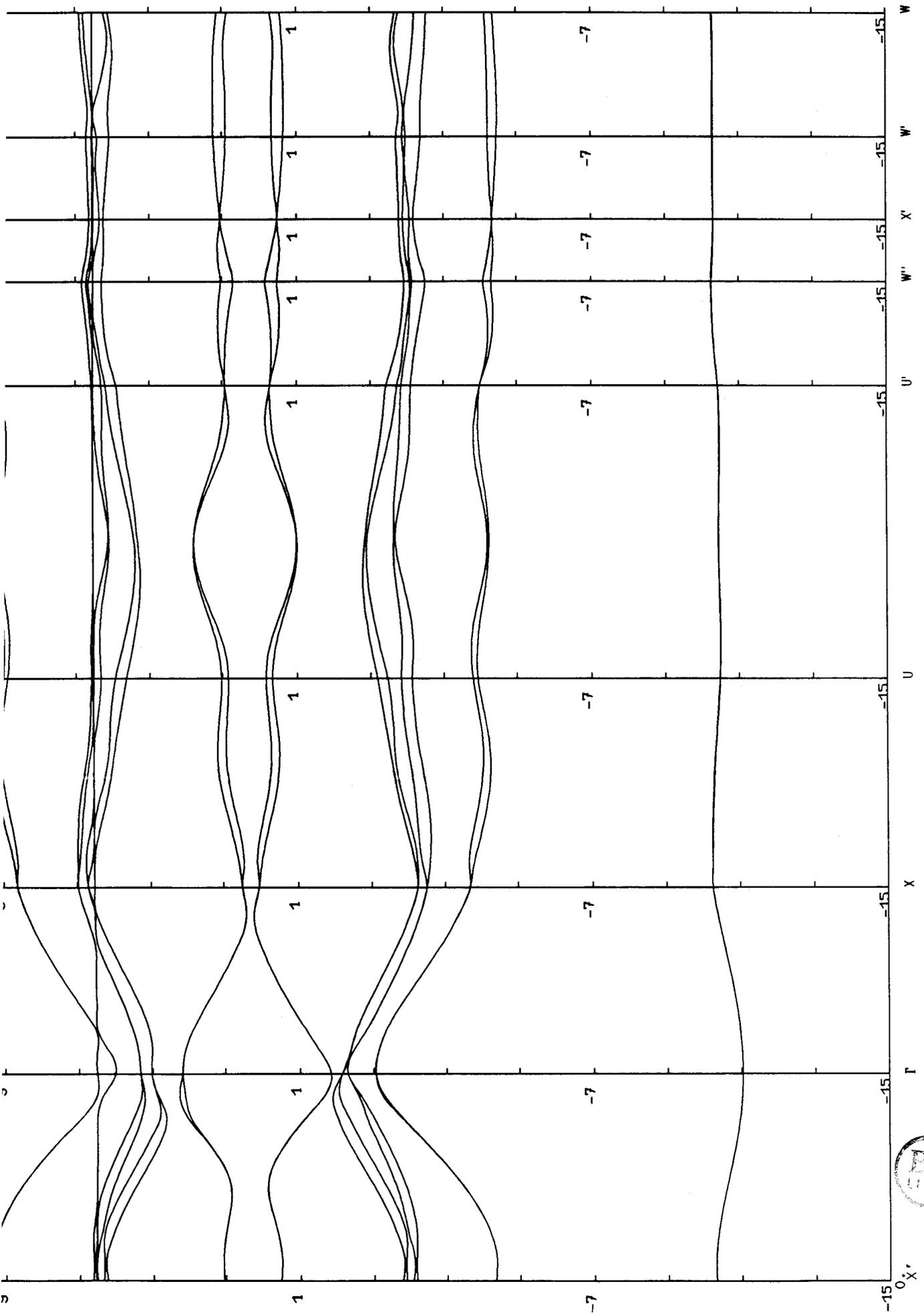


Fig. 21 : Structure de bandes de HgTe contraint à ZnTe sp^3s^*



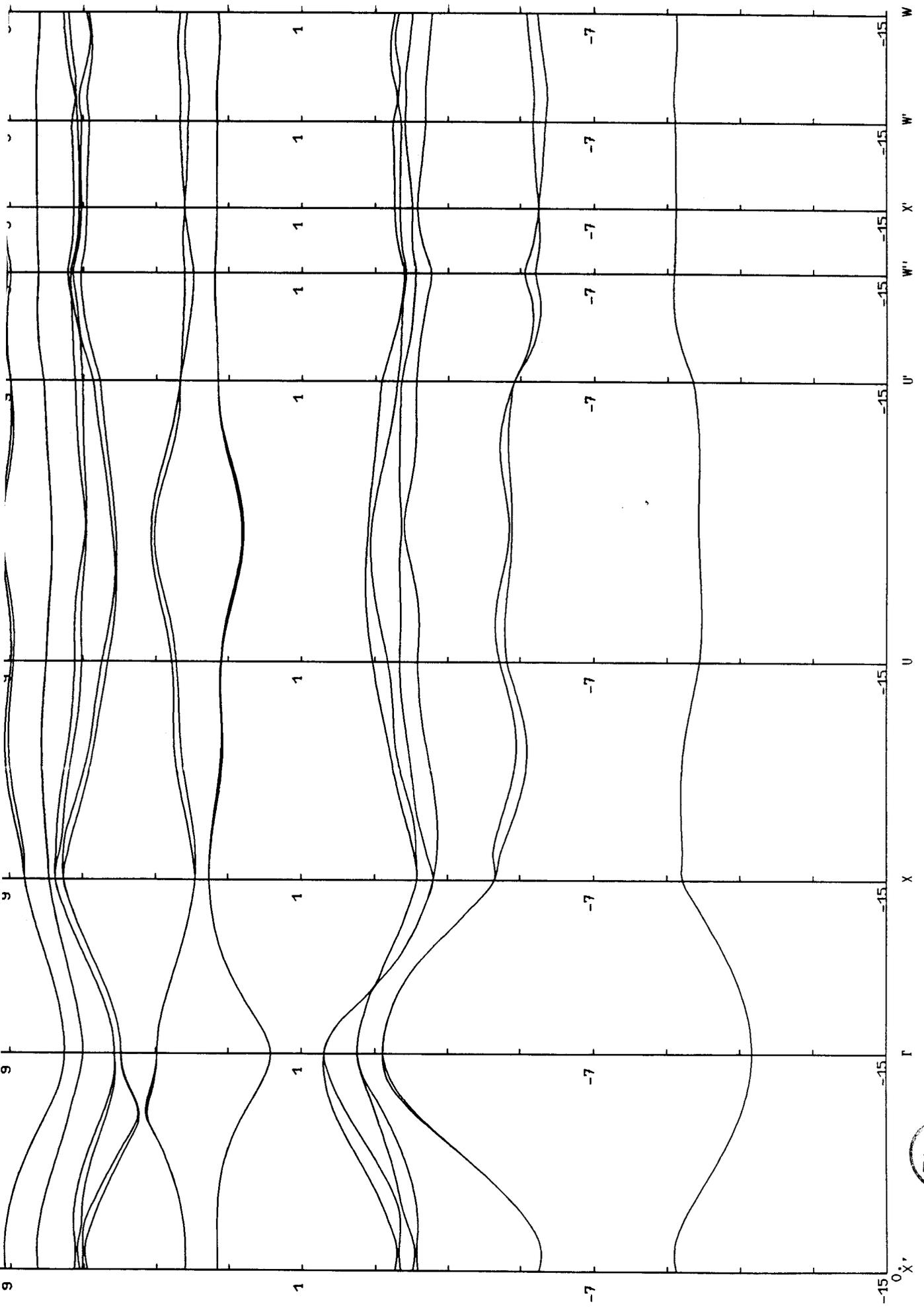


Fig. 22 : Structure de bandes de CdTe contraint à ZnTe sp3s*



CONCLUSION

CONCLUSION

Nous avons étudié les hétérojonctions de semi conducteurs et plus particulièrement les discontinuités de bandes de valence à ces hétérojonctions (ΔE_v).

Dans une première partie, nous avons exposé le principe du calcul basé sur l'utilisation de l'approximation des liaisons fortes et une technique de décimation. Ces techniques ont été associées à une "condition de charge nulle", nous avons pu établir qu'il était nécessaire de calculer charges et susceptibilités de manière très précise pour obtenir une précision de l'ordre de 50 meV sur les valeur ΔE_v .

Nous avons, ensuite, étudié différents systèmes, tous présentant un anion commun, ce qui nous évite le problème de la détermination des interactions interatomiques à l'interface. L'étude du système GaAs/AlAs nous a conduit à montrer une dépendance de ΔE_v vis à vis de l'orientation des faces. Le système HgTe/CdTe a été étudié en tenant compte du couplage spin-orbite, nous avons montré que celui-ci influait très peu sur la valeur de ΔE_v , la dépendance de ΔE_v vis à vis de l'orientation des faces a également été montrée. Nous nous sommes ensuite intéressé à des systèmes contraints, faiblement comme GaSb/AlSb, ou fortement CdTe/ZnTe, HgTe/ZnTe, en tenant compte dans le second cas du couplage spin-orbite, nous avons établi que les ΔE_v relatifs à ces systèmes sont très sensibles à la contrainte.

Les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales, notons que rien ne vient à l'encontre de la dépendance de ΔE_v en fonction de l'orientation de l'interface. Les différents calculs menés ont permis de mettre en défaut la "règle de l'anion commun" [24 - 25].

Les méthodes employées peuvent directement s'appliquer à une hétérojonction présentant un anion commun ou à une interface entre matériaux correspondant à un matériau connu. Pour les autres cas, un problème important apparaît : le choix d'un paramétrage des interactions d'interface. Ce problème a été ignoré dans tous les calculs précédents [10, 17, 20, 21] ; il serait intéressant de le résoudre pour valider les calculs des discontinuités de bandes de valence faits en liaisons fortes.

ANNEXES

avec :

$$\begin{aligned}g_0 &= \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - i \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma \\g_1 &= -\cos \alpha \sin \beta \sin \gamma + i \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma \\g_2 &= -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + i \cos \alpha \sin \beta \cos \gamma \\g_3 &= -\sin \alpha \sin \beta \cos \gamma + i \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma\end{aligned}$$

où

$$\alpha = \frac{k_x a}{4}, \quad \beta = \frac{k_y a}{4}, \quad \gamma = \frac{k_z a}{4}$$

Pour obtenir la matrice de l'Hamiltonien dans la base sp^3 il suffit d'annuler les lignes et les colonnes des orbitales φ_{sa}^* et φ_{sc}^* .

1/ MATRICE D'INTERACTIONS DANS LA BASE DES ORBITALES ATOMIQUES

Dans le cas du modèle sp^3s^* , 1er voisins, on a deux types de matrices :

matrice intra atomique :

$$\begin{pmatrix} E_s & & & & \\ & E_p & & & 0 \\ & & E_p & & \\ & & & E_p & \\ 0 & & & & E_{s^*} \end{pmatrix}$$

matrice inter atomique :

$$\begin{pmatrix} s s \sigma & -l_x s p \sigma & & -l_y s p \sigma & & -l_z s p \sigma & & 0 \\ l_x s p \sigma & l_x^2 p p \sigma + (1-l_x^2) p p \pi & l_x l_y (p p \sigma - p p \pi) & & l_x l_z (p p \sigma - p p \pi) & & l_x s^* p \sigma \\ l_y s p \sigma & l_x l_y (p p \sigma - p p \pi) & l_y^2 p p \sigma + (1-l_y^2) p p \pi & & l_y l_z (p p \sigma - p p \pi) & & l_y s^* p \sigma \\ l_z s p \sigma & l_x l_z (p p \sigma - p p \pi) & l_y l_z (p p \sigma - p p \pi) & & l_z^2 p p \sigma + (1-l_z^2) p p \pi & & l_z s^* p \sigma \\ 0 & -l_x s p^* \sigma & & -l_y s p^* \sigma & & -l_z s p^* \sigma & & 0 \end{pmatrix}$$

ANNEXE 3

PARAMETRES DE VOGL [26]

(les valeurs sont données en eV)

	<u>GaAs</u>	<u>AlAs</u>	<u>CdTe</u>	<u>HgTe</u>	<u>ZnTe</u>	<u>GaSb</u>	<u>AlSb</u>
E _{sa}	-8,3431	-7,9473	-8,891	-9,776	-9,815	-7,3207	-6,1714
E _{pa}	1,0414	0,8933	0,915	0,155	1,4834	0,8554	0,9807
E _{sc}	-2,6569	-1,5827	-0,589	-1,404	-0,935	-3,8993	-2,0716
E _{pc}	3,6685	3,4967	4,315	4,300	5,2666	2,9146	3,0163
E _{s*a}	7,5412	7,393	7,000	6,000	7,0804	6,6354	6,7607
E _{s*c}	6,7397	6,6373	7,500	6,500	5,7482	5,9846	6,1543
V _{ss}	-6,4513	-7,0281	-4,779	-3,267	-6,5765	-6,1567	-5,6448
V _{xx}	1,9546	1,7673	2,355	1,443	2,7951	1,5789	1,7199
V _{xy}	5,0779	3,6922	4,124	3,639	5,4670	4,1285	3,6648
V _{sapc}	4,4800	4,4272	1,739	2,412	5,9826	4,9601	4,9121
V _{sapa}	5,7839	4,5084	4,767	3,243	5,8199	4,6675	4,2137
V _{s*apc}	4,4378	4,1392	1,949	3,520	1,3178	4,9895	4,3662
V _{pas*c}	4,8083	3,8869	2,649	0,323	1,1735	4,2180	3,0739
λ _a			0,367	0,299			
λ _c			0,013	0,286			



ANNEXE 4

POIDS ET POINTS SPECIAUX DANS LA ZONE DE BRILLOUIN

(Les vecteurs d'onde sont en unité de π/a , les points sont notés α)

rectangle	carré	hexagone
(1/2, 1/2 β)	(1/2, 1/2)	(0,76, 0)
$\alpha = 1$	$\alpha = 1$	$\alpha = 1$
(1/4, 1/4 β)	(1/4, 1/4)	(10/9, 2/3 t)
(1/4, 3/4 β)	(3/4, 3/4)	(8/9, 0)
(3/4, 1/4 β)	(1/4, 3/4)	(4/9, 0)
(3/4, 3/4 β)	$\alpha_{1,2} = 1/4$	
$\alpha = 1/4$	$\alpha_3 = 1/2$	$\alpha = 1/3$
(1/8, 1/8 β)	(1/8, 1/8)	(2/9, 1/9 t)
(3/8, 1/8 β)	(3/8, 3/8)	(4/9, 4/9 t)
(5/8, 1/8 β)	(5/8, 5/8)	(8/9, 8/9 t)
(7/8, 1/8 β)	(7/8, 7/8)	(2/3, 2/9 t)
(1/8, 3/8 β)	(3/8, 1/8)	(8/9, 4/9 t)
(3/8, 3/8 β)	(5/8, 1/8)	(10/9, 2/9 t)
(5/8, 3/8 β)	(7/8, 1/8)	$\alpha_{1-3} = 1/9$
(7/8, 3/8 β)	(5/8, 3/8)	
(1/8, 5/8 β)	(7/8, 3/8)	$\alpha_{4-6} = 2/9$
(3/8, 5/8 β)	(7/8, 5/8)	
(5/8, 5/8 β)	$\alpha_{1-4} = 1/16$	$t = \sqrt{3}$
(7/8, 5/8 β)	$\alpha_{5-10} = 1/8$	
(1/8, 7/8 β)		
(3/8, 7/8 β)		
(5/8, 7/8 β)		
(7/8, 7/8 β)		
$\alpha = 1/16$		



Chacun des termes écrit dans la matrice représente un bloc 10 X 10,
par exemple :

$$H_G = \begin{bmatrix} H_A & 0 \\ G & \\ 0 & H_C \\ & G \end{bmatrix}$$

A : anion
C : cation

$$V_D = \begin{bmatrix} 0 & V_{A \rightarrow C} & \\ & & D \\ V_{C \rightarrow A} & 0 & \\ & & D \end{bmatrix}$$

où $V_{A \rightarrow C}$

désigne le terme d'interaction anion / cation du matériau de droite
(terme de taille 5 X 5).

WS_G et WS_D

désignent les termes issus directement de la décimation.

La matrice écrite ci-dessus décrit l'hétérojonction et nous permet
d'accéder aux charges et susceptibilités sur 6 plans.

La même méthode est employée pour écrire la matrice G^{-1} dans le cas
d'une hétérojonction polaire (100) ou (111) (les blocs élémentaires
liant directement anion / cation ont une taille 5 X 5).

ANNEXE 6

PARAMETRES D'ELASTICITE $C_{\alpha\beta}$ DES MATERIAUX ETUDIES [69]

Les valeurs sont données en 10^{10} Pa

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
GoSb	8,83	4,04	4,32
GoAs	11,85	5,35	5,94
AlSb	8,77	4,34	4,08
AlAs	12,50	5,34	5,42
ZnTe	7,13	4,07	3,12
CdTe	5,33	3,65	2,04
HgTe	5,36	3,66	2,12



ANNEXE 7

POINTS DE HAUTE SYMETRIE DE LA ZONE DE BRILLOUIN
D'UN CUBIQUE DIAMANT CONTRAINT SUIVANT LA DIRECTION (100)

On notera, dans ce qui suit, a_x , a_y et a_z , les paramètres décrivant la maille contrainte, par exemple :

$a_x = a \times$ facteur de contrainte suivant l'axe x
 a étant le paramètre de maille non contraint.

points "X"

$$\left(\frac{2\pi}{a_x}, 0, 0 \right), \left(0, \frac{2\pi}{a_y}, 0 \right), \left(0, 0, \frac{2\pi}{a_z} \right)$$



points "W"

$$\left(\frac{2\pi}{a_x}, 0, a_z \left(\frac{\pi}{a_z^2} + \frac{\pi}{a_y^2} - \frac{\pi}{a_x^2} \right) \right), \left(\frac{2\pi}{a_x}, a_y \left(\frac{\pi}{a_y^2} + \frac{\pi}{a_z^2} - \frac{\pi}{a_x^2} \right), 0 \right)$$

$$\left(0, \frac{2\pi}{a_y}, a_z \left(\frac{\pi}{a_z^2} + \frac{\pi}{a_x^2} - \frac{\pi}{a_y^2} \right) \right), \left(a_x \left(\frac{\pi}{a_x^2} + \frac{\pi}{a_z^2} - \frac{\pi}{a_y^2} \right), \frac{2\pi}{a_y}, 0 \right)$$

$$\left(a_x \left(\frac{\pi}{a_x^2} + \frac{\pi}{a_y^2} - \frac{\pi}{a_z^2} \right), 0, \frac{2\pi}{a_z} \right), \left(0, a_y \left(\frac{\pi}{a_x^2} + \frac{\pi}{a_y^2} - \frac{\pi}{a_z^2} \right), \frac{2\pi}{a_z} \right)$$

point "Γ"

(0, 0, 0)

points "L"

($\frac{\pi}{ax}$, $\frac{\pi}{ay}$, $\frac{\pi}{az}$) , ($-\frac{\pi}{ax}$, $\frac{\pi}{ay}$, $\frac{\pi}{az}$) , ($\frac{\pi}{ax}$, $-\frac{\pi}{ay}$, $\frac{\pi}{az}$)

($\frac{\pi}{ax}$, $\frac{\pi}{ay}$, $-\frac{\pi}{az}$)

points "U"

($\frac{2\pi}{ax}$, $\frac{ay}{2}$ ($\frac{\pi}{ay^2} + \frac{\pi}{az^2} - \frac{\pi}{ax^2}$) , $\frac{az}{2}$ ($\frac{\pi}{az^2} + \frac{\pi}{ay^2} - \frac{\pi}{ax^2}$))

et les permutations d'indices.



BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1. J.R. WALDROP, E.A. KRAUT, S.P. KOWALCZYK, R.W. GRANT
Surf. Sci. 132, 513 (1983)
2. A.D. KATANI, P. CHIARADIA, H.W. SANG Jr, R.S. BAUER
J. Vac. Sci. Tech. B 2, 471 (1984)
3. H. KROEMER
Surf. Sci. 132, 543 (1983)
4. A.G. MILNES, D.L. FEUCHT
Academic Press, New York (1972)
5. E.A. KRAUT
J. Vac. Sci. Tech. B2, 486 (1984)
6. G.A. BARAFF, J.A. APPELBAUM, D.R. HAMANN
Phys. Rev. Letter, 38, 237 (1977)
7. W.E. PICKETT, S.G. LOUIE, M.L. COHEN
Phys. Rev. B 17, 815 (1978)
8. J. POLLMAN, S. PANTELIDES
J. Vac. Sci. Tech. 16, 1498 (1979)
9. C.A. SWART, W.A. GODDARD, T.C. Mc GILL
J. Vac. Sci. Tech. 19, 551 (1981)
10. R.M. MARTIN, C.G. VANDEWALLE
J. Vac. Sci. Tech., B 4, 1055 (1986) ; Phys. Rev. B 35, 8154 (1987)
11. A. MUNOZ, J.C. DURAN, F. FLORES
Surf. Sci. 181, L 200 (1986)

12. A. MUNOZ, J.C.DURAN, F. FLORES
Phys. Rev. B 35, 7721 (1987)
13. B. HAUSSY, C. PRIESTER, G. ALLAN, M. LANNOO
Proc. of 18th. ICPS (1986)
14. C. PRIESTER, G. ALLAN, M. LANNOO
Phys. Rev. B 33, 7386 (1986)
15. R. ANDERSON
Solid State Electronic 5, 341 (1977)
16. W.R. FREWSLEY, H. KROEMER
Phys. Rev. B 16, 1962 (1977)
17. W.A. HARRISON
J. Vac. Sci. Tech. 14, 1016 (1977)
18. M.J. ADAMS, A. NUSSBAUM
Solid State Electronic 22, 783 (1969)
19. O. von ROOS
Solid State Electronic 23, 1069 (1980)
20. J. TERSOFF
Phys. Rev. B 30, 4874 (1984)
21. G. MARGARITONDO, A.D. KATNANI, N.G. STOFFEL, R.R. DANIELS, T.X. ZHAO
Solid State Comm. 43, 163 (1982)
22. A.D. KATNANI, G. MARGARITONDO
Phys. Rev. B 28, 1944 (1983)
23. G. MARGARITONDO
Phys. Rev. B 31, 2526 (1985)

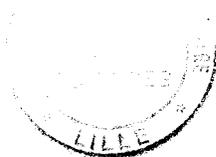
24. J.O. Mc CALDIN, T.C. Mc GILL, C.A. MEAD
Phys. Rev. Letter 36, 56 (1976) ; J. Vac. Sci. Tech. 13, 802 (1976)
25. S.P. KOWALCZYK, J.T. CHEUNG, E.A. KRAUT, R.W. GRANT
Phys. Rev. Letter 56, 1605 (1986)
26. P. VOGL, H.P. HJALMARSON, J.D. DOW
J. Chem. Solid 44, 365 (1983)
27. F. GUINEA, J. SANCHEZ DEHESA, F. FLORES
J. Phys. C., Solid state Physics 16, 6499 (1983)
28. F. GUINEA, C. TEJEDOR, F. FLORES, E. LOUIS
Phys. Rev. B 28, 4397 (1983)
29. S.L. CUNNINGHAM
Phys. Rev. B 10, 4988
30. G. ALLAN, (non publié)
31. M. ABRAMOVITZ, I. A. STEGUN
"Handbook of Mathematical Functions", Dover Publications 1970
32. M. SCHLUTER, (communication privée)
33. M. SCHLUTER, (communication privée)
34. M. LANNOO, G. ALLAN
Sol. State Comm. 33, 2931 (1980)
35. W.A. HARRISON, J. TERSOFF
J. Vac. Sci. Tech. B 4, 1068 (1986)

36. P.MASRI, M. LANNOO
Surf. Sci. 52, 377 (1975)
37. R.W. NOSKER, P. MARK, J.D. LEVINE
Surf. Sci. 19, 291 (1970)
38. M. LANNOO
"Electronic Structure of Cristal Defects and Disorded Systems",
Summer School, Aussois, 1980
39. W.I. WANG, F. STERN
J. Vac. Sci. Tech. B 3, 1280 (1985)
40. D. ARNOLD, A. KETTERSON, F. HENDERSON, J. KLEM, M. MORKOS
J. Appl. Phys. 57, 2880 (1985)
41. P. DAWSON, B.A. WILSON, C.W. TU, R.C. MILLER
App. Phys. Letter 48, 541 (1986)
42. M. HEIBLUM, M.I. NATHAN, M. EIZENBERG
App. Phys. Letter 47, 503 (1985)
43. W.I. WANG, T.S. KUANG, E.E. MENDEZ, L. ESAKI
Phys. Rev. B 31, 6890 (1985)
44. DANAN et Al
Phys. Rev. B 33, 6207 (1987)
45. J. BATEY, S.L. WRIGHT
J. App. Phys. 59, 200 (1986)
46. H. KROEMER
Surf. Sci. 174, 299 (1986)
47. J. BATEY, S.L. WRIGHT
Surf. Sci. 174, 320 (1986)

48. M. HEIBLUM, M.I. NATHAN, M. EIZENBERG
App. Phys. Letter 47, 503 (1985)
49. A. KOBAYASHI, O.F. SANKEY, J.D. DOW
Phys. Rev. B 25, 6367 (1981)
50. D.J. CHADI
Phys. Rev. B 16, 790
51. TRAN MINH DUC, C. HSU, J.P. FAURIE
Phys. Rev. Letter 58, 1127 (1987)
52. J. TERSOFF
Phys. Rev. Letter 56, 2755 (1986)
53. M.A. HERMAN, M. PESSA
J. App. Phys. 57, 2671 (1985)
54. J.W. MATTHEWS, A.E. BLAKESLEE
J. Crist. Growth 27, 118 (1974)
55. L. GOLDSTEIN, M. QUILLEC, EVK RAO, P. HENOC, JM. MASSON, J.Y. MARZIN
Journal de Physique 12, C 5, 201 (1982)
56. P.L. GOURLEY, R.M. BIEFELD
App. Phys. Letter 45, 749 (1984)
57. I.J. FRITZ, R.L. DAWSON, G.C. OSBOURN, P.L. GOURLEY, R.M. BIEFELD
"Tenth International Symposium on GaAs and related compounds"
Albuquerque, New Mexico, Sept.82, Inst Phys Conf Ser 65, 241 (1982)
58. R.M. BIEFELD, P.L. GOURLEY
App. Phys. Letter 41, 172 (1982)
59. E. DIEULESAINT, D. ROYER
"Ondes élastiques dans les solides", Masson & Cie (1974)

60. J.Y. MARZIN
"Heterojunctions and semiconductor superlattices"
Springer Verlag (1986)
61. T.P. PEARSALL, J. BEVH, L.C. FELDMAN, J.M. BONAR, J.P. MANNAERTS,
A. OURMAZD
Phys. Rev. Letter 58, 729 (1987)
62. W. HARRISON
"Electronic Structure and the Properties of Solids"
Freeman, San Francisco (1980)
63. W. HARRISON
Phys. Rev. B 24, 5835 (1981)
64. C. TEJEDOR, J.M. CALLEJA, F. MESEGUER, E.E. MENDEZ, C.A. CHANG
L. ESAKI
Phys. Rev. B 32, 5303 (1985)
65. P. VOISIN, C. DELALANDE, M. VOOS, L.L. CHANG, A. SEGMULLER
C.A. CHANG, L. ESAKI
Phys. Rev. B 30, 2276 (1984)
66. P. LEFEBVRE, B. GIL, J. ALLEGRE, H. MATHIEU, Y. CHEN, C. RAISIN
Phys. Rev. B 35, 1230 (1987)
67. P. VOISIN
Surf. Sci. 168, 546 (1986)
68. A. FORSHEL, U. CEBULLA, G. TRANKLE, E. SACH, T.L. REINECKE,
H. KROEMER, S. SUBBANA, G. GRIFFITHS
Phys. Rev. Letter 57, 3217 (1986)
69. LANDOLT, BORNSTEIN
"Numerical Values and Functions", Springer Verlag, Berlin (1959)

70. C.K. SHIH, W.E. SPICER
Phys. Rev. Letter 58, 2594 (1987)
71. S.H. WEI, A. ZUNGER
Phys. Rev. Letter 59, 144 (1987)
72. J. MENENDEZ et Al
Solid State Comm. 61, 703 (1987)
73. A. EISENBEISS et Al
Applied Physics Letter 50, 1583 (1987)



RESUME

Un calcul de la répartition de la discontinuité de bande interdite à l'hétérojonction de deux semiconducteurs est proposé dans l'approximation des liaisons fortes, il utilise une condition de neutralité locale.

Il est appliqué au système GaAs/AlAs pour différentes orientations de l'hétérojonction (100), (110), (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, la dépendance vis à vis de l'orientation est montrée; les résultats, différents d'autres calculs récents, sont discutés, ils sont en accord avec les mesures expérimentales. La barrière de potentiel n'est pas exactement abrupte mais s'étend sur quelques plans: cet effet sera important pour l'étude des superréseaux réalisés à partir de couches très fines.

Le système HgTe/CdTe est ensuite considéré, les calculs effectués incluent le couplage spin orbite dont l'effet est peu important, l'accord avec les mesures expérimentales est observé.

Les puits contraints sont également envisagés (100), plus particulièrement les puits GaSb/AlSb faiblement contraints, CdTe/ZnTe et HgTe/ZnTe fortement contraints. L'influence de la contrainte sur la largeur de la bande interdite est discutée, la non commutativité est observée: le potentiel d'un système A/B/A n'est pas exactement l'opposé de celui du système B/A/B.

MOTS CLEFS

hétérojonctions de semiconducteurs
discontinuités de bandes à l'interface
liaisons fortes
condition de neutralité locale
couplage spin orbite
contraintes

