

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU-BAKR BELKAID-TLEMCEM  
INSTITUT DE PHYSIQUE

THÈSE DE MAGISTER  
EN PHYSIQUE ÉNERGÉTIQUE ET MATÉRIAUX

Présentée par:  
M<sup>r</sup> Kamel KARA-ZAITRI

- Thème -

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'EFFET DE LA TEMPÉRATURE  
SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES MATÉRIAUX I-VII  
APPLICATION AUX HALOGENURES DE CUIVRE

*Soutenue le 22 mai 1999, devant le comité d'examen composé de :*

M <sup>r</sup> N.CHABANE-SARI	Maître de conférences à l'Université de Tlemcen	<i>Président</i>
M <sup>r</sup> B.BENYOUCEF	Professeur à l'Université de Tlemcen	<i>Directeur de thèse</i>
M <sup>r</sup> M.BOUAMOUD	Professeur à l'Université de Tlemcen	<i>Examineur</i>
M <sup>r</sup> G.MERAD	Maître de conférences à l'Université de Tlemcen	<i>Examineur</i>
M <sup>r</sup> M.K.INAL	Maître de conférences à l'Université de Tlemcen	<i>Examineur</i>

*Je dédie ce modeste travail :*

*A la mémoire de Mon Père.*

*A Ma Mère, qui m'a tout sacrifié.*

## REMERCIEMENTS

En premier, je remercie le Bon Dieu de m'avoir prodigué courage, patience...

Je suis honoré - autant qu'il m'est agréable - d'adresser mes remerciements les plus sincères à mon Directeur de thèse, Monsieur le Professeur Boumediène Benyoucef, Directeur du Laboratoire de Physique Energétique et Matériaux ; j'ai tiré un immense profit de son savoir; par ses conseils utiles et avisés, il m'a guidé pendant toutes ces années de recherches, m'aidant et me mettant en confiance, m'incitant à développer plus d'effort; c'est à lui que je dois l'originalité de ce travail, je lui en serai sans cesse reconnaissant.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur N.Chabane-Sari, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider cet éminent jury.

A Monsieur M.Bouamoud, Professeur à l'Université de Tlemcen, ainsi qu'à Monsieur G.Merad, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, comme à Monsieur M.K.Inal, Maître de conférences à l'université de Tlemcen , j'adresse l'expression de mon grand respect et ma profonde gratitude, les remerciant pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier également Monsieur le Professeur J.E.Jorgensen de l'université de Aarhus (Danemark) pour les conseils bénéfiques qu'il m'a prodigué.

Je remercie également Messieurs H.Aourag, B.Bouhafs et H.Heireche ainsi que tous les membres du Laboratoire des sciences des matériaux de l'université de Sidi-Belabbes.

J'adresse un remerciement particulier à mes amis: B.B, F.R.A.Dib, A.Zerga, T.Baghdadli. et A.Fardeheb.

Je ne pourrai m'empêcher de remercier tous mes collègues et amis:  
M.Bennekrouf, B.Lasri, M.Mebrouki, N.Seddiki, Y.Mahdad, Nassim, Sofiane, Zahira,  
Batoul Mohamed, Reda, Sid-Ahmed, Mouawya, Meriem, Mokhtar, Mama, Karim,  
Hmida, Souhila, Mimi, Nadjia, wassila, Smain.....

Un grand merci, à nos génies d'informatique Nabil Kalai et Abdellatif.

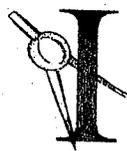
J'adresse enfin mes sentiments de reconnaissance et d'affection à ma mère,  
à mon frère Nabil, à ma sœur Amel, à son mari Riad, à mon adorable nièce Zineb,  
ainsi qu'à tous mes parents qui m'ont soutenu, aidé et encouragé sans partage.

*M' Kamel Kara-Zaïtri*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>I - STRUCTURE DE BANDES D'ENERGIE</b> .....	5
I - 1) Introduction.....	6
I - 2) Introduction à la théorie des bandes.....	6
I - 3) Approximation de born-Oppenheimer.....	8
I - 4) Approximation de hartree.....	9
I - 5) Approximation Monoélectronique.....	11
I - 6) Approximation des liaisons fortes.....	12
I - 7) Métaux Isolants et Semi-conducteurs.....	12
<b>II - METHODES DE CALCUL</b> .....	14
II - 1) Introduction.....	15
II - 2) Théorie.....	16
II - 3) Modèle $Sp^3$ .....	18
II - 4) Modèle Spd.....	23
<b>III - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LES STRUCTURES DE BANDES</b> .....	28
III - 1) Introduction.....	29
III - 2) L'effet de température sur les structures de bandes.....	30
III - 3) Modèle de Varshni.....	31
III - 4) Modèle de Brooks-Heine-Van Vechten [B.H.V].....	32
III - 5) Modèle de Antonick -Brooks-Yu [A.B.Y].....	33
III - 6) Modèle de Fan.....	34

<b>IV - RESULTATS ET DISCUSSIONS</b> .....	35
IV - 1) Introduction .....	36
IV - 2) Ajustement des paramètres de la méthode des liaisons fortes .....	36
IV - 3) Structure de bandes et densité d'état des halogénures de cuivre.....	39
IV - 4) Transition de phases des halogénures de cuivre .....	49
IV - 5) Détermination des coefficients de Varshni.....	50
IV - 6) Ajustement des paramètres de la méthode des liaisons fortes pour $T=300K$ .....	54
IV - 7) L'étude des structures de bandes et des densités d'état du $CuCl$ , $CuBr$ et $CuI$ sous l'effet de la température.....	54
IV - 8) Variation des gaps énergétiques en fonction de la température.....	66
IV - 9) Variation des paramètres du réseau .....	78
 <b>CONCLUSION</b> .....	 86
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	 89



# INTRODUCTION

- *We are all ignorant, just about different thinks* -

Mark TWIN

Les dernières années ont été témoin d'un immense développement dans le champ de la physique des semi-conducteurs et dans l'utilisation de ces matériaux pour des applications électroniques et optoélectroniques.

En effet, depuis l'invention du transistor en 1948 par Bardeen, l'histoire des composantes à semi-conducteurs montre que dans ce domaine, l'évolution a eu lieu grâce à une intense interaction entre la physique et la technologie.

Dans un dispositif à semi-conducteur, la structure de bande (états électroniques) est d'une importance capitale pour la détermination de ces performances électroniques, qu'il s'agisse de rapidité dans les ordinateurs actuels ou de détection, la vision nocturne à longue distance et les applications spatiales.

La modélisation, la compréhension et la prédiction de nouveaux matériaux sont d'un intérêt primordial dans ce développement extraordinaire de la physique des semi-conducteurs.

Les laboratoires développés poursuivent actuellement des recherches sur les semi-conducteurs pour répondre à cette attente. Nous ne pourrons progresser efficacement que grâce à la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Notre étude tente d'apporter quelques éléments de réponse..

Notre étude se base essentiellement sur trois composés binaires définis comme suit: le chlorure de cuivre  $\text{CuCl}$ , le bromure de cuivre  $\text{CuBr}$  et l'iodure de cuivre  $\text{CuI}$ . Ces matériaux appartiennent au groupe I-VII, possédant des propriétés semi-conductrices et répondant à la formule  $\text{A}^{\text{N}} \text{B}^{8-\text{N}}$

Ces matériaux présentent une spécificité très particulières puisqu'ils possèdent des électrons de valence  $d$  ayant une activité physique très importantes.

Ces électrons jouent un rôle prépondérant dans les propriétés électroniques des halogénures de cuivre.

Il est clair qu'il ne peut exister une méthode capable, à elle seule, d'obtenir toutes les informations voulues concernant un matériau donné.

En fait, chaque méthode ne peut être efficace que dans certaines conditions et pour des matériaux spécifiques.

Les halogénures de cuivre ont fait l'objet de beaucoup d'études théoriques. Le premier calcul de structure de bande des matériaux I-VII a été fait par Song [1] par la méthode des liaisons fortes. En s'inspirant de Song, Khan a calculé les bandes de conduction de  $\text{CuCl}$  [2].

Des études similaires ont été entreprises par calabrese [3]. Un autre calcul des liaisons fortes fait par Goldmann [4], a été revu par Goldmann lui même [5].

Ceci n'est que le commencement d'une large gamme d'études accomplies par une multitude de chercheurs, citons : Zunger [6], Kleinman [7], Kunz [8], Freeman [9], Baraff [10], Pandey [11], Hule [12], Lee [13], Pollmann [14], Goddard [15], Khelifa [16], Ferhat [17], Certier [18]...

Le mémoire de cette thèse est organisé comme suit:

Dans le premier chapitre, nous nous proposons de donner un aperçu sur quelques notions de la physique du solide.

Le deuxième chapitre est consacré à une mise au point des techniques de calcul. Nous exposons les différents modèles de la méthode des liaisons fortes.

L'effet de la température sur les structures de bande fait l'objet du troisième chapitre. Nous introduisons les différents modèles utilisés pour décrire la variation des gaps d'énergie en fonction de la température.

Notre principale motivation dans le quatrième chapitre est d'utiliser la méthode empirique des liaisons fortes, couplée au modèle de Varshni, pour l'étude de l'influence de la température sur la structure électronique de ces semi-conducteurs prototypes de la famille I-VII.

Nous calculons les structures de bandes, les densités d'état, gaps énergétiques ainsi que les paramètres du réseau pour différentes températures.

Les coefficients empiriques de Varshni, spécifiques pour chacun des trois matériaux y sont calculés.

Notre contribution s'inscrit dans une étude de calcul de structure de bandes, originale dans la méthode et dans la spécificité de ces matériaux ( Halogénures de cuivre ).

# CHAPITRE I

*STRUCTURES DE BANDES D'ENERGIE*

***1 - 1)- Introduction :***

Ce qui différencie à première vue un solide des autres états de la matière, c'est la résistance qu'il oppose à des forces mécaniques, sa tendance à garder un volume constant. De tout temps on s'est servi de cette propriété pour fabriquer des outils, des armes ....

Les propriétés optiques des solides sont également utilisées depuis très longtemps ; mais ce n'est qu'assez récemment que les propriétés électriques, thermiques et magnétiques des solides ont pris un réel essor.

Parmi les facteurs déterminants, il faut citer l'amélioration des techniques d'observation, la mise au point de nombreuses applications industrielles et la bonne compréhension théorique de l'état solide grâce au développement de la mécanique quantique.

L'observation des solides au moyen des rayons X permet de montrer qu'ils sont formés d'atomes de dimensions de l'ordre de l'Angström.

L'arrangement géométrique des atomes est dans beaucoup de cas de la réception triplement périodique d'un motif atomique ou moléculaire.

***1 - 2)- Introduction à la théorie des bandes :***

Le problème majeur de la théorie des bandes d'énergie réside dans la détermination de la relation fonctionnelle ou la relation de dispersion qui explique l'apparition de la structure de bandes énergétiques des états électroniques dans un cristal constitué d'atomes disposés régulièrement dans l'espace de façon à former un réseau périodique à trois dimensions. Dans cette configuration est mis en jeu un nombre extrêmement élevé de particules (noyaux et électrons) et ceci pose ainsi un problème de taille.

De ce fait quelques approximations ont été introduites afin de simplifier le problème et pouvoir ainsi obtenir des solutions approchées de l'équation de Schrödinger dont la résolution fournit la structure de bandes d'énergie.

La résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

représente le point de départ de toutes les méthodes de calcul des structures de bandes.

H étant l'hamiltonien du cristal

$\psi$  étant sa fonction d'onde propre

L'hamiltonien du cristal doit tenir compte de toutes les formes de l'énergie des électrons et des noyaux

$$H = T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez} \quad (1.2)$$

$T_e$  : Energie cinétique des électrons

$T_z$  : Energie cinétique des noyaux

$U_e$  : Energie d'interaction coulombienne entre  $e^-$  de valence

$U_z$  : Energie d'interaction coulombienne entre noyaux

$U_{ez}$  : Energie d'interaction coulombienne entre  $e^-$  de valence et noyaux

La fonction d'onde propre doit dépendre des coordonnées de toutes les particules qui composent le cristal ( $e^-$  + noyaux).

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = \psi(r_i, R_\alpha) \quad (1.3)$$

$r_i$  : les coordonnées des  $e^-$ .

$R_\alpha$  : les coordonnées du noyaux.

Comme le solide cristallin est composé de  $N$  atomes possédant chacun  $Z$  électrons, ceci nous ramène à résoudre l'équation de Schrödinger pour un système contenant  $3(Z + 1) \cdot N$  variables. Il est donc pratiquement impossible d'avoir une solution générale à cette équation du fait que la mécanique quantique ne dispose d'aucune méthode pour résoudre un problème concernant un grand nombre de particules, d'où la nécessité d'introduire quelques approximations.

### 1 - 3)- Approximation de Born-Oppenheimer :

L'Approximation de Born-Oppenheimer tient compte du fait que la masse de l'électron est très faible devant celle du noyau.

Cette différence de masse impose un caractère fort différent dans leurs mouvements.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet donc de séparer l'hamiltonien total du cristal  $H_{\text{tot}}$  en une partie nucléaire  $H_n$  et une partie électronique  $H_e$

$$H_{\text{tot}} = H_n + H_e \quad (1.4)$$

Ceci permet de présenter la fonction d'onde du cristal sous la forme d'un produit de la fonction  $\Psi_n$  des noyaux  $\Psi_n$  et celle des électrons  $\Psi_e$  :

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_e(\dots r_i, \dots R_\alpha \dots) \times \Psi_N(\dots R_\alpha \dots) \\ \Rightarrow \Psi &= \Psi_N \times \Psi_e \end{aligned} \quad (1.5)$$

on ne s'intéresse qu'à la partie électronique de l'hamiltonien total :

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (1.6)$$

car l'approximation de Born-Oppenheimer impose à la fonction d'onde des électrons d'être déterminés par la position instantanée des noyaux, du fait que le mouvement des noyaux ne peut être affecté par la position instantanée de chacun des électrons. Ce n'est que la valeur moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance.

#### *1 - 4) - Approximation de Hartree :*

L'approximation de Born-Oppenheimer ne réduit pas la complexité du problème, du fait qu'il faut tenir compte de toutes les interactions des particules électroniques qui composent le système.

Alors il est indispensable de réduire le système de particules se trouvant en interaction, à un système de particules indépendantes.

Ce qui nous permet d'écrire l'hamiltonien du système sous forme d'une somme d'hamiltoniens relatifs à chaque particule :

$$H_e = \sum_i H_i \quad (1.7)$$

et la fonction d'onde sous forme d'un produit de fonctions d'onde de chacune des particules :

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad (1.8)$$

Ainsi, l'énergie totale du système sera égale à la somme des énergies des particules.

$$E = \sum_i E_i \quad (1.9)$$

Cela est rendu possible grace à la mise en œuvre d'un champ appliqué identique à celui produit par tous les électrons. Ce champ porte le nom de champ self consistent, car il détermine non seulement le mouvement d'un électron donné mais en est à son tour fonction.

La mise en œuvre d'un tel champ réduit l'équation décrivant le système de particules à un système d'équations se rapportant à une seule particule, ce qui conduit à l'appeler approximation à un électron.

L'hamiltonien correspondant à cet électron est :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Lambda(r_i) + U(r_i) \quad (1.10)$$

$\Lambda(r_i)$  étant l'énergie potentielle de l'électron ( i ) soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons,

$U(r_i)$  étant son énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux.

Donc le modèle à un électron nous permet de réduire l'étude d'un système d'électrons en interactions a celle d'un électron indépendant, en posant :

$$\begin{aligned} V(r) &= \Lambda(r) + U(r) \\ \Rightarrow H_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Le modèle à un électron est la base de plusieurs méthodes de calcul, et la différence entre ces méthodes réside dans la nature du potentiel  $V(r)$  et le type de fonction d'onde.

### 1 - 5)- Approximation Monoélectronique :

Les électrons assurent non seulement la cohésion du cristal grâce à leur interaction avec les noyaux, mais ils interviennent de façon déterminante dans les propriétés optiques, électriques, magnétiques, ...

Ils est donc important de bien connaître leur spectre d'énergie dans le cristal. C'est ce que se propose de faire la théorie des bandes [19], qui suit l'évolution des fonctions d'ondes électroniques quand on rapproche les atomes pour former le solide.

Ces fonctions d'onde initialement localisées sur chaque atome, finissent par se recouvrir pour des distances suffisamment petites ce qui permet aux électrons de passer d'un atome à l'autre.

Chaque électron se trouve ainsi délocalisé, et doit être décrit par seule fonction d'onde  $\psi(\Gamma)$  s'étendant dans tout le volume du cristal .

Cette fonction monoélectronique constitue une première approximation, dite approximation monoélectronique .

Elle s'applique bien en principe aux métaux et aux cristaux covalents, moins bien aux cristaux ioniques et de VanderWalls, mais elle fournit toutefois un cadre général qui permet de comprendre l'ensemble des propriétés des solides

L'électron se déplace dans un potentiel qui est dû à la fois aux ions fixes dans la structure cristalline et aux autres électrons .

Ce potentiel possède alors la périodicité du réseau cristallin, et les niveaux d'énergie que peut prendre l'électron sont solution de l'équation de Schrödinger , par conséquent, si  $\psi(\Gamma)$  est solution du problème correspondant à une énergie  $E$  ,  $\psi(\Gamma + a)$  en est une aussi .

### I - 6)- Approximation des liaisons fortes :

Une technique particulièrement simple utile, développée par les physiciens du solide est l'approximation dite des liaisons fortes [20], dans laquelle les fonctions d'onde décrivant le mouvement d'un seul électron dans le solide, c'est à dire les orbitales du cristal, s'expriment sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L.C.A.O.).

Cette approximation a été initialement proposée par Bloch [21], et consiste à prendre pour fonction d'onde une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé, situées sur les différents atomes du cristal.

A part son application pratique, l'approximation des liaisons fortes nous donne un moyen intéressant de voir les niveaux de Bloch complémentairement à l'image de l'électron presque libre, permettant une réconciliation entre les deux représentations contradictoires que sont les niveaux atomiques localisés et les niveaux d'ondes planes des électrons presque libres.

### I - 7)- Métaux isolants et semi-conducteurs :

Si une bande est formée de  $N$  niveaux d'énergie, elle peut contenir  $2N$  électrons. Cependant l'occupation des niveaux d'énergie de la bande dépend du nombre d'électrons par maille.

Si le nombre d'électrons est juste égal à  $2N$ , on dit que la bande est pleine. Ceci donne naissance à un domaine d'énergie où il n'y a aucune orbitale de l'électron. Situé entre le niveau occupé de plus haute énergie et le niveau vide de plus basse énergie, ce domaine est appelé bande interdite ou gap  $E_g$ .

Un tel système avec seulement des bandes complètement remplies ou complètement vides est dite semi-conducteur ou isolant, suivant la largeur de la bande interdite [22].

Si par compte, le nombre d'électron est inférieur à  $2N$ , on a un métal, car l'intervalle  $\Delta E$  entre deux niveaux successifs est infiniment petit.

Un solide comporte en général, plusieurs bandes qui peuvent être soit jointes, soit partiellement superposées, soit encore disjointes.

La bande qui contient les électrons est appelée bande de valence. Lorsque cette bande n'est pas totalement remplie, les électrons sont très mobiles et le solide est un conducteur électrique.

Lorsque cette bande est totalement remplie, le solide est totalement isolant, à moins que la bande interdite soit suffisamment étroite pour que, sous une excitation thermique par exemple, les électrons arrivent à passer à la bande de conduction.

Dans ce cas, le solide possède des propriétés d'un semi-conducteur, caractérisées par une augmentation de la conductivité avec la température provenant de l'augmentation du nombre d'électrons actifs.

# CHAPITRE II

*METHODES DE CALCUL*

## II - 1) - Introduction :

La méthode des liaisons fortes ou « Tight banding method » est une approche très intéressante pour la détermination des niveaux énergétiques d'un solide.

Elle traduit d'une façon très naturelle les interactions électroniques qui déterminent la structure de bande et la densité d'état du fait qu'on considère que les électrons sont liés au noyau, comme c'est le cas dans les atomes.

Quand on rapproche les atomes et que leur séparation est comparable au pas du réseau du solide, leurs fonctions d'ondes se chevauchent. Nous allons donc approcher la fonction d'onde électronique par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Cette approche est aussi connue sous le nom des liaisons fortes ou L.C.AO. (Linear Combination of Atomic Orbitals).

On peut se poser la question suivante : comment cette approche peut-elle nous renseigner sur les propriétés électroniques des solides ?

Dans un semi-conducteur, il y a deux sortes d'état électroniques. Les électrons des bandes de conduction sont délocalisés et peuvent être approchés par des états électrons libres. Les électrons de valence sont localisés en participant activement aux liaisons et donc retiennent plus leur caractère atomique.

La technique L.C.A.O. [23,24,25] est praticable quand quelques types d'interaction électroniques sont dominants. Dans ce cas, une description adéquate du système considéré peut être obtenue en spécifiant certains paramètres d'interaction.

De cette façon une description des bandes de valence et de conduction peut être obtenue.

La méthode des liaisons fortes a l'avantage que la structure de bande peut être définie en terme d'un petit nombre de paramètres d'interaction, ces derniers ayant une simple interprétation physique en tant qu'interactions entre les électrons d'atomes voisins.

## II - 2)- Théorie :

Pour illustrer l'approche des liaisons fortes prenons le cas d'un semi-conducteur. Les électrons de valence des atomes de ce semi-conducteur ont des orbitales S et P. Ces orbitales sont schématisées sur les figures (3.1), (3.2) et (3.3) : les orbitales P3 sont omises, leurs propriétés étant similaires à celles des orbitales P4.

Ces figures montrent schématiquement ce qui se passe pour les orbitales atomiques (OA) de deux atomes : quand les atomes interagissent, l'interaction entre ces OA produit deux nouvelles orbitales. L'une de ces orbitales résultantes est symétrique au changement des deux atomes et est appelée orbitale liante, l'autre orbitale est antisymétrique et est appelée orbitale antiliante.

Dans le cas d'une orbitale P, il y a deux sortes d'interactions: quand le recouvrement se fait le long de la direction des orbitales P (Figure 3.2), nous avons production d'une liaison  $\sigma$ . Par contre, quand le recouvrement se fait le long d'une direction perpendiculaire aux orbitales P (Figure 3.3), nous avons production d'une liaison  $\pi$ .

L'interaction entre les orbitales atomiques a pour conséquence essentielle de changer leurs énergies : l'énergie de l'orbitale antiliante croît d'une certaine valeur, l'énergie de l'orbitale liante décroît de la même valeur.

Le résultat des recouvrements des orbitales dans un solide est que les orbitales liantes et antiliantes forment des bandes d'énergie : bandes de valence et bande de conduction.

Les orbitales liantes forment les bandes de valence, tandis que les orbitales antiliantes forment les bandes de conduction.

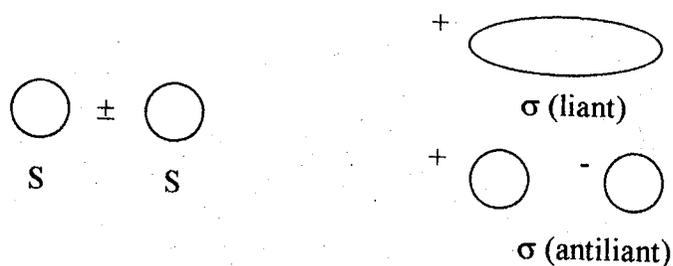


Fig. (3.1) : Recouvrement de deux orbitales S.

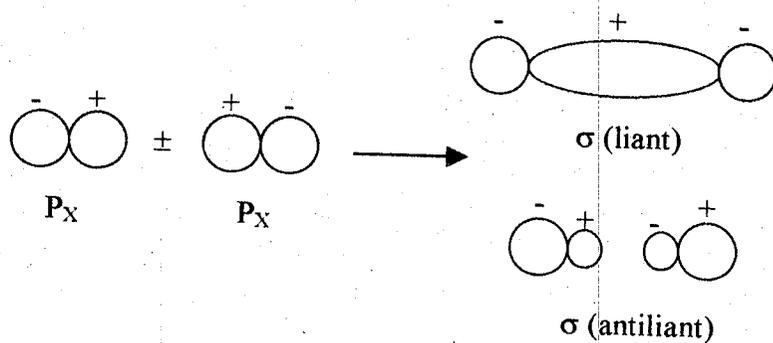


Fig. (3.2) : Recouvrement de deux orbitales  $P_x$ .

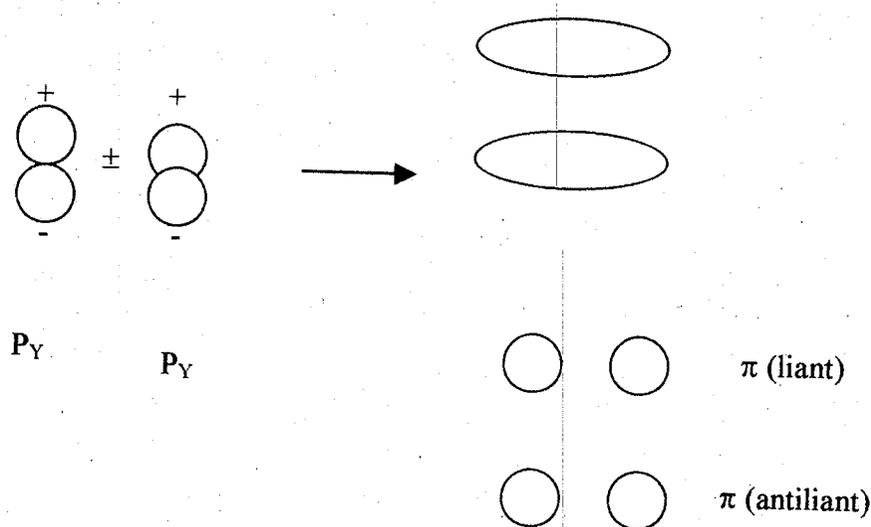


Fig. (3.3) : Recouvrement de deux orbitales  $P_y$ .

II-3) - Modèle  $SP^3$  :

Dans la structure diamant ou Zinc-Blende, chaque atome est entouré de quatre autres atomes différents. Il y a deux atomes par cellule primitive, on peut associer deux fonctions de Bloch pour ces deux atomes [21,26]. Pour des fonctions de type liaisons fortes  $\Phi$ , on a les fonctions de Bloch suivantes :

$$\Phi_{anK} = \frac{1}{N} \sum_j \exp(iK \cdot R_j) \cdot \Phi_0(r - R_j) \quad (2.1)$$

$$\Phi_{cmK} = \frac{1}{N} \sum_j \exp(iK \cdot R_j) \cdot \Phi_0(r - R_j - t) \quad (2.2)$$

où :

- a et c : désignent respectivement l'anion et le cation.
- n et m : représentent l'une des orbitales S,  $P_x$ ,  $P_y$  ou  $P_z$ .
- K : le vecteur d'onde.
- t : le vecteur joignant les deux atomes dans la cellule unité.

Pour trouver les énergies, il faut résoudre le système d'équations:

$$\sum_{m,c} \left\{ \langle \Phi_{anK} | H | \Phi_{cmK} \rangle - E(K) \delta_{n,m} \delta_{a,c} \right\} = 0 \quad (2.3)$$

pour avoir  $\langle \Phi_{anK} | \Phi_{cmK} \rangle = \delta_{i,j}$  ;  $i, j = 0, 1$  on doit imposer aux fonctions de types liaisons fortes d'être orthonormales:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0(r - R_i) | \Phi_0(r - R_j) \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_0(r - R_i) | \Phi_0(r - R_i) \rangle &= 1 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Le problème de base de la technique des liaisons fortes est de trouver les éléments de matrice de l'hamiltonien entre les différentes fonctions de base.

Dans le modèle  $SP^3$ , on considère que dans chaque site atomique (anionique ou cationique) nous avons seulement des orbitales de type S,  $P_x$ ,  $P_y$  ou  $P_z$ . Ces orbitales seront notées

$S_a, x_a, y_a, z_a$  pour l'anion et  $S_c, x_c, y_c, z_c$  pour le cation.

Pour déterminer les éléments de matrice de type :

$$H_{acnm} = \langle \Phi_{anK} | H | \Phi_{cmK} \rangle \quad (2.5)$$

il faut calculer l'intégrale :

$$\sum_j \exp(iK \cdot R_j) \int \Phi^*(r-R_j) H \Phi(r-R_j-t) d^3r \quad (2.6)$$

L'intégrale qui apparaît dans cette dernière équation est appelée l'intégrale à deux centres, elle peut être exprimée par un nombre fini de paramètres, comme l'ont montré Slater et Koster [20].

Les éléments de la forme  $H_{SS}$  et  $H_{PP}$  sont les éléments diagonaux représentant les énergies atomiques. Ce sont toutes les interactions entre atomes identiques et sont de la forme :  $S_a-S_a, S_c-S_c, x_a-x_a, y_a-y_a, etc.$

Les éléments de la forme  $H_{SaSc}, H_{Saxa}, H_{xaxc} \dots$  sont les éléments non diagonaux appelés paramètres de recouvrement. Ce sont toutes les interactions entre atomes différents (cation - anion) et sont de la forme :  $S_a-S_c, S_a-x_c, x_a-x_c etc.$

Le déterminant 8x8 dans le modèle SP<sup>3</sup> représentant toutes les interactions entre les différentes orbitales, est :

	S <sub>a</sub>	S <sub>c</sub>	x <sub>a</sub>	Y <sub>a</sub>	Z <sub>a</sub>	x <sub>c</sub>	y <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub>
S <sub>a</sub>	E <sub>Sa</sub> -E <sub>k</sub>	V <sub>SSg0</sub>	0	0	0	V <sub>SaPcg1</sub>	V <sub>SaPcg2</sub>	V <sub>SaPcg3</sub>
S <sub>c</sub>	V <sub>SSg1</sub> *	E <sub>Sc</sub> -E <sub>k</sub>	-V <sub>PaScg1</sub> *	-V <sub>PaScg2</sub> *	-V <sub>PaScg3</sub> *	0	0	0
X <sub>a</sub>	0	-V <sub>PaScg1</sub>	E <sub>Pa</sub> -E <sub>k</sub>	0	0	V <sub>xxg0</sub>	V <sub>xyg3</sub>	V <sub>xyg1</sub>
Y <sub>a</sub>	0	-V <sub>PaScg2</sub>	0	E <sub>Pa</sub> -E <sub>k</sub>	0	V <sub>xyg3</sub>	V <sub>xxg0</sub>	V <sub>xyg1</sub>
Z <sub>a</sub>	0	-V <sub>PaScg3</sub>	0	0	E <sub>Pa</sub> -E <sub>k</sub>	V <sub>xyg1</sub>	V <sub>xyg2</sub>	V <sub>xxg0</sub>
X <sub>c</sub>	V <sub>SaPcg1</sub> *	0	V <sub>xxg0</sub> *	V <sub>xyg3</sub> *	V <sub>xyg1</sub> *	E <sub>Pc</sub> -E <sub>k</sub>	0	0
Y <sub>c</sub>	V <sub>SaPcg2</sub> *	0	V <sub>xyg3</sub> *	V <sub>xxg0</sub> *	V <sub>xyg2</sub> *	0	E <sub>Pc</sub> -E <sub>k</sub>	0
Z <sub>c</sub>	V <sub>SaPcg3</sub> *	0	V <sub>xyg1</sub> *	V <sub>xyg1</sub> *	V <sub>xxg0</sub> *	0	0	E <sub>Pc</sub> -E <sub>k</sub>

avec :

$$g_0(K) = \cos\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) - i \cdot \sin\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) \quad (2.7)$$

$$g_1(K) = -\sin\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) - i \cdot \sin\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) \quad (2.8)$$

$$g_2(K) = -\sin\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) - i \cdot \cos\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) \quad (2.9)$$

$$g_3(K) = -\sin\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) - i \cdot \cos\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) \quad (2.10)$$

$$\text{où : } K = \frac{2\pi}{a}(K_1, K_2, K_3) \quad (2.11)$$

Les 9 paramètres à déterminer sont : E<sub>Sa</sub>, E<sub>Pa</sub>, E<sub>Sc</sub>, E<sub>Pc</sub> (éléments diagonaux) et V<sub>SS</sub>, V<sub>xx</sub>, V<sub>xy</sub>, V<sub>SaPc</sub>, V<sub>ScPa</sub> (éléments non diagonaux). Ils sont obtenus par fitage de la structure de bande du matériau considéré, aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X.

Pour une structure Zinc-Blende, on peut écrire les équations suivantes [27] :

$$E(\Gamma_1) = \frac{(E_{Sa} + E_{Sc})}{2} \pm \left[ \left( \frac{(E_{Sa} - E_{Sc})}{2} \right)^2 + V_{SS}^2 \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

$$E(\Gamma_{15}) = \frac{(E_{Pa} + E_{Pc})}{2} \pm \left[ \left( \frac{(E_{Pa} - E_{Pc})}{2} \right)^2 + V_{xx}^2 \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

$$E(x_1) = \frac{(E_{Sa} + E_{Pc})}{2} \pm \left[ \left( \frac{(E_{Sa} - E_{Pc})}{2} \right)^2 + V_{SaPc}^2 \right]^{1/2} \quad (2.14)$$

$$E(x_3) = \frac{(E_{Sc} + E_{Pa})}{2} \pm \left[ \left( \frac{(E_{Sc} - E_{Pa})}{2} \right)^2 + V_{ScPa}^2 \right]^{1/2} \quad (2.15)$$

$$E(x_5) = \frac{(E_{Pa} + E_{Pc})}{2} \pm \left[ \left( \frac{(E_{Pa} - E_{Pc})}{2} \right)^2 + V_{SaPc}^2 + V_{xx}^2 \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

Les expressions des énergies de type  $E_{Km}$ ,  $K = S$  ou  $P$  et  $m = a$  ou  $c$  sont fonction des énergies des orbitales atomiques  $W_{Km}$  [28], suivant la formule empirique :

$$E_{Pc} - E_{Pa} = \beta_P |W_{Pc} - W_{Pa}| \quad (2.17)$$

$$E_{Sc} - E_{Sa} = \beta_S |W_{Sc} - W_{Sa}| \quad (2.18)$$

où  $\beta_S = 0,8$  et  $\beta_P = 0,6$

A partir des équations (2.12) jusqu'à (2.18), de la connaissance des orbitales atomiques  $W_{Pc}$ ,  $W_{Pa}$ ,  $W_{Sc}$ ,  $W_{Sa}$  ainsi que des gaps au point  $\Gamma$  ( $\Gamma_{1V}$ ,  $\Gamma_{1C}$  et  $\Gamma_{15C}$ ) et en  $X$  ( $X_{3V}$ ,  $X_{5V}$  et  $X_{1V}$ ), les paramètres  $SP^3$  sont donnés par les équations suivantes :

$$E_{Sc} = \frac{[E(\Gamma_{1V}) - E(\Gamma_{1C}) + \beta_S (W_{Sc} - W_{Sa})]}{2} \quad (2.19)$$

$$E_{Pc} = \frac{[E(\Gamma_{15C}) - E(\Gamma_{15V}) + \beta_P (W_{Sc} - W_{Sa})]}{2} \quad (2.20)$$

$$E_{Sa} = E(\Gamma_{1V}) + E(\Gamma_{1C}) - E_{Sc} \quad (2.21)$$

$$E_{Pa} = E(\Gamma_{15C}) - E(\Gamma_{15V}) - E_{Pc} \quad (2.22)$$

$$V_{SS} = \frac{[(E(\Gamma_{1C}) - E(\Gamma_{1V}))^2 - (E_{Sc} - E_{Sa})^2]}{2} \quad (2.23)$$

$$V_{xx} = \frac{[(E(\Gamma_{15C}) - E(\Gamma_{15V}))^2 - (E_{Pc} - E_{Pa})^2]}{2} \quad (2.24)$$

$$V_{xy} = \frac{[(E(\Gamma_{15C}) - E(X_{5V}))^2 - (E_{Pc} - E_{Pa})^2]}{2} \quad (2.25)$$

$$V_{PaSc} = \frac{[(E_{Sc} + E_{Pa} - 4 \cdot E(X_{5V}))^2 - (E_{Pc} - E_{Pa})^2]}{2} \quad (2.26)$$

$$V_{SaPc} = \frac{[(E_{Sa} + E_{Pc} - 4 \cdot E(X_{1V}))^2 - (E_{Sa} - E_{Pc})^2]}{2} \quad (2.27)$$

### II - 4)- Modèle SPd :

On applique le modèle SPd quand on doit inclure des électrons d de valence dans les semi-conducteurs de type II-VI et I-VII . La démarche générale est comme celle du modèle  $SP^3$  , seulement nous devons y inclure de nouvelles interactions de type S-d dans les II-VI et P-d dans les I-VI, ce qui a pour conséquence l'augmentation du nombre de paramètres d'interactions [29]. Cette dernière va faciliter le traitement de la fonction d'onde de valence.

Dans ce modèle, on considère que dans le site anionique nous avons seulement quatre orbitales de type S,  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  qui sont notées par : S,  $x_a$ ,  $y_a$ ,  $z_a$ , alors que le site cationique contient neuf orbitales (la contribution des électrons d du Cu) de type S,  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{y^2-z^2}$ ,  $d_{3x^2-r^2}$  qui sont symbolisées par : S,  $x_c$ ,  $y_c$ ,  $z_c$ ,  $x_c y_c$ ,  $x_c z_c$ ,  $y_c z_c$ ,  $y_c^2 - z_c^2$ ,  $3x_c^2 - r_c^2$ .

Les éléments de matrice sont écrits en considérant les différentes interactions entre les niveaux énergétiques S, P et d .

Les termes n et m des fonctions de Bloch représentent soit : S,  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{y^2-z^2}$  ou  $d_{3x^2-r^2}$ .

Les éléments de type  $H_{SS}$ ,  $H_{PP}$  et  $H_{dd}$  sont les éléments diagonaux qui caractérisent les énergies atomiques. Ce sont toutes les interactions entre atomes du même type dans chaque site du cristal et sont de la forme :  $S_a-S_a$ ,  $S_c-S_c$ ,  $x_a-x_a$ ,  $y_a-y_a$ ,  $z_a-z_a$  ...

Les éléments de la forme  $H_{xy}$ ,  $H_{xaxyc}$ ,  $H_{Saxyc}$ , ... , sont les éléments non diagonaux. Ce sont toutes les interactions entre atomes différents (anion - cation) et sont de la forme:  $(S_a-S_c)$ ,  $(x_a-y_c)$ ,  $(x_a-yz_c)$  ...

L'hamiltonien résultant qui représente toutes les interactions des différents atomes est décrit par un déterminant (13x13) [16].

$$H(K) = \begin{vmatrix} H_{SS} & H_{SP} & H_{Sd} \\ H_{PS} & H_{PP} & H_{Pd} \\ H_{dS} & H_{dP} & H_{dd} \end{vmatrix} \quad (2.28)$$

Les éléments de matrice  $H_{SS}$ ,  $H_{SP}$ ,  $H_{Sd}$ ,  $H_{PP}$ ,  $H_{Pd}$  et  $H_{dd}$  sont donnés par :

$$H_{SS} =$$

	Sa	Sc
Sa	$E(S,a)$	$V(S,S)g_0^*$
Sc	$V(S,S).g_0$	$E(S,c)$

$$H_{sp} =$$

	Xa	Ya	Za	Xc	Yc	Zc
Sa	0	0	0	$-V(Sa,Xc)g_1^*$	$-V(Sa,Xc)g_2^*$	$-V(Sa,Xc)g_3^*$
Sc	$V(Sc,Xa)g_1$	$V(Sc,Xa)g_2$	$V(Sc,Xa)g_3$	0	0	0

$$H_{sd} =$$

	XcYc	YcZc	XcZc	$Y^2c-Z^2c$	$3X^2c-r^2c$
Sa	$V(Sa,XYc)g_3^*$	$V(Sa,XYc)g_1^*$	$V(Sa,XYc)g_2^*$	0	0
Sc	0	0	0	0	0

$$H_{pp} =$$

	Xa	Ya	Za	Xc	Yc	Zc
Xa	E(P,a)	0	0	$V(x,x)g^*_0$	$V(x,y)g^*_3$	$V(x,y)g^*_2$
Ya	0	E(P,a)	0	$V(x,y)g^*_3$	$V(x,x)g^*_0$	$V(x,y)g^*_1$
Za	0	0	E(P,a)	$V(x,y)g^*_2$	$V(x,y)g^*_1$	$V(x,x)g^*_0$
Xc	$V(x,x)g_0$	$V(x,y)g_3$	$V(x,y)g_2$	E(P,c)	0	0
Yc	$V(x,y)g_3$	$V(x,x)g_0$	$V(x,y)g_1$	0	E(P,c)	0
Zc	$V(x,y)g_2$	$V(x,y)g_1$	$V(x,x)g_0$	0	0	E(P,c)

$$H_{pd} =$$

	XcYc	YcZc	XcZc	$Y^2c-Z^2c$	$3X^2c-r^2c$
Xa	$-V(x_a,xy_c)g^*_2$	$-V(x_a,xy_c)g^*_0$	$-V(x_a,xy_c)g^*_3$	0	$2V(y_a,3x^2c-r^2c)g^*_1$
Ya	$-V(x_a,xy_c)g^*_1$	$-V(x_a,xy_c)g^*_3$	$-V(x_a,xy_c)g^*_0$	$-V(y_a,y^2-z^2c)g^*_2$	$-V(y_a,3x^2c-r^2c)g^*_2$
Za	$-V(x_a,xy_c)g^*_0$	$-V(x_a,xy_c)g^*_2$	$-V(x_a,xy_c)g^*_1$	$-V(y_a,y^2-z^2c)g^*_3$	$-V(y_a,3x^2c-r^2c)g^*_3$
Xc	0	$V(x_c,xz_c)$	0	0	0
Yc	0	0	$V(x_c,xz_c)$	0	0
Zc	$V(x_c,xz_c)$	0	0	0	0

$$H_{dd} =$$

	XcYc	Yc Zc	XcZc	Yc- Z <sup>2</sup> c	3X <sup>2</sup> c- r <sup>2</sup> c
XcYc	E(d,c)	0	0	0	0
Yc Zc	0	E(d,c)	0	0	0
XcZc	0	0	E(d,c)	0	0
Yc- Z <sup>2</sup> c	0	0	0	E(d,c)	0
3X <sup>2</sup> c- r <sup>2</sup> c	0	0	0	0	E(d,c)

avec :

$$g_0(K) = \cos\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) - i \cdot \sin\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) \quad (2.29)$$

$$g_1(K) = -\cos\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) - i \cdot \sin\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) \quad (2.30)$$

$$g_2(K) = -\sin\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) - i \cdot \cos\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) \quad (2.31)$$

$$g_3(K) = -\sin\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) - i \cdot \cos\left(\frac{\pi K_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi K_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi K_3}{2}\right) \quad (2.32)$$

$$\text{où : } K = \frac{2\pi}{a} (K_1, K_2, K_3) \quad (2.33)$$

$$\text{et : } V(S_a, xy_c) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cdot V_{Sd\sigma} \quad (2.34)$$

$$V(x_a, xy_c) = \left(\frac{1}{3}\right) \cdot V_{Pd\sigma} + \left(\frac{1}{3\sqrt{3}}\right) \cdot V_{Pd\tau} \quad (2.35)$$

$$V(x_a, yz_c) = \left(\frac{1}{3}\right) \cdot V_{Pd\sigma} - \left(\frac{2}{3\sqrt{3}}\right) \cdot V_{Pd\pi} \quad (2.36)$$

$$V(y_a, y_c^2 - z_c^2) = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \cdot V_{Pd\pi} \quad (2.37)$$

$$V(y_a, 3x_c^2 - r_c^2) = -\left(\frac{1}{3}\right) \cdot V_{Pd\pi} \quad (2.38)$$

Le paramètre  $V_{Sd\sigma}$  représente l'intégrale de chevauchement entre une fonction (S) et une fonction (d).

Le paramètre  $V(x_c, yz_c)$  représente l'interaction entre l'orbitale  $P(x_c)$  et l'orbitale  $d(yz_c)$  dans le même site cationique.

Le paramètre  $V_{Pd}$  représente l'interaction des orbitales (d) dans le site cationique et les orbitales (p) dans les site anionique, et sa valeur a une influence sur le bord de la bande de valence.

Les autres éléments de matrice  $H_{PS}$ ,  $H_{dS}$  et  $H_{dP}$  sont les conjugués des éléments  $H_{SP}$ ,  $H_{Sd}$  et  $H_{Pd}$ .

Les 14 paramètres à déterminer sont  $E_{Sa}$ ,  $E_{Pa}$ ,  $E_{Sc}$ ,  $E_{dc}$ ,  $E'_{dc}$  (les éléments diagonaux) et  $V_{SS}$ ,  $V_{ScPa}$ ,  $V_{SaPc}$ ,  $V_{Sd\sigma}$ ,  $V_{Pd\sigma}$ ,  $V_{Pd\pi}$ ,  $V_{xx}$  et  $V_{xy}$  (éléments non diagonaux).

On peut obtenir les paramètres par l'ajustement de la structure de bande du matériau considéré aux points de haute symétrie.

# CHAPITRE III

*INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR  
LES STRUCTURES DE BANDES*

### III - 1) - Introduction :

La température est l'une des sondes les plus utilisées pour étudier les propriétés du solide . On peut se demander , comment varient les propriétés électroniques du solide ? Quel est l'effet de la température sur une particule ou sur des excitations collectives et leur interactions ?

Il est bien connu que les gaps d'énergie des semi-conducteurs varient notablement avec la température . Cette variation est principalement due à deux raisons . [30]

L'effet de dilatation thermique tient compte de l'effet de variation de la constante du réseau cristallin . Ceci a lieu parce que les bandes d'énergie sont formées par recouvrement des fonctions d'ondes électroniques. Ce recouvrement dépend de la distance entre deux atomes voisins (ions).

La deuxième contribution qui est majeure , vient de l'interaction électron-phonon, qui est réfléchi sur la variation de l'énergie du gap en fonction de la température .

Fan [31] a été parmi les premiers à avoir calculé la variation des états énergétiques en fonction de la température en traitant l'interaction électron-phonon comme une perturbation aux paraboliques simples.

**III - 2) - L'effet de température sur les structures de bandes :**

Il est bien convenable de séparer l'influence de la température sur les états de bandes en deux contributions ; une contribution venant du changement du volume avec la température et l'autre étant reliée à l'interaction électron - phonon pour un volume donné. [32]

Le changement d'état d'énergie en fonction de la température est donné par :

$$\frac{dE}{dT} = \left[ \frac{dE}{dT} \right]_{dil} + \left[ \frac{dE}{dT} \right]_{ph} \quad (3.1)$$

Le premier terme traduit l'effet de la dilatation et le deuxième présente l'effet de l'interaction phononique à volume constant.

Pour les gaps des semi-conducteurs, le terme de dilatation peut être relié au coefficient de pression de l'énergie du gap en fonction du coefficient de compressibilité et de dilatation.

$$\left[ \frac{dE_g}{dT} \right]_{dil} = \left[ \frac{dE_g}{dP} \right] \cdot \left[ \frac{dP}{d\Delta} \right] \cdot \left[ \frac{d\Delta}{dT} \right] \quad (3.2)$$

avec :  $\Delta \equiv \frac{d\Omega}{\Omega}$  et  $\Omega$  est le volume .

La mesure de cette quantité exige la connaissance du coefficient de pression  $\left( \frac{dE_g}{dP} \right)$ , puisque  $\left( \frac{dP}{d\Delta} \right)$  et  $\left( \frac{d\Delta}{dT} \right)$  sont respectivement, le coefficient de compressibilité et le coefficient de dilatation.

Pour plusieurs semi-conducteurs, la dépendance totale en température de l'énergie gap est environ deux fois plus grande que  $\left(\frac{dE_g}{dT}\right)$ . [33,34,35]

**III - 3) - Modèle de Varshni :**

La variation du gap d'énergie en fonction de la température est donnée par l'équation empirique proposée par Varshni [36]

$$E_g^{\Gamma,X,L}(T) = E_g^{\Gamma,X,L}(0) - \frac{\alpha \cdot T^2}{T + \beta} \quad (3.3)$$

avec :  $E_g^{\Gamma,X,L}(T)$  est le gap énergétique a la température (T) aux trois point fondamentaux  $\Gamma$ , x et L

$E_g^{\Gamma,X,L}(0)$  = Le gap énergétique à  $T=0K$

$\alpha^{\Gamma,X,L}$  et  $\beta^{\Gamma,X,L}$  sont des constantes spécifiques pour chaque matériau . ( $\beta$  est supposé de l'ordre de la température de Debye) [37]

Pour des températures inférieures à la température de Debye , la variation du gap énergétique est proportionnelle au carré de la température , alors que pour des températures supérieures a celle de Debye , ce dernier varie lineairement en fonction de la température .

En respectant les intervalles de températures spécifiques, la variation des gaps énergétiques peut être représentée par la relation suivante :

$$E_G(T) = E(G_0) - \alpha_G KT \quad (3.4)$$

où :  $E_G(0)$  est l'énergie de gap pour la température de référence ( $T=300K$ )

$\alpha_G$  : Constante empirique caractéristique du semi-conducteur

$$\alpha_G = \frac{dE_G}{dT} \left( \frac{300-T}{KT} \right) \quad (3.5)$$

Les constantes du réseau sont calculées à chaque température en utilisant la relation suivante :

$$E^\Gamma(a + \Delta a) - E^\Gamma(a) = (-29,3) \left[ \frac{\Delta a}{a} \right] - 57,3 \left[ \frac{\Delta a}{a} \right]^2 \quad [33,34,38,39,40] \quad (3.6)$$

L'application de notre modèle porte sur les propriétés électroniques dont nous allons développer les principaux résultats confrontés aux résultats des différents auteurs.

### III - 4) - Modèle de Brooks-Heine-Van Vechten [B.H.V] : (1976)

L'approche de B.H.V [30] décrit les effets de la température sur les gaps d'énergie des semi-conducteurs via les effets des électrons sur les phonons, les gaps  $E_G(T)$  sont reliés au changement de fréquence des vibrations du réseau  $\omega_i$  à  $\omega_i'$  quand l'électron est excité à travers la bande interdite. Cette dépendance de température est donnée par :

$$E_G(T) - E_G(0) = K \cdot T \sum \ln \left( \frac{\omega_i}{\omega_i'} \right) \quad (3.7)$$

**III - 5) - Modèle de Antonchik - Brooks - Yu [A.B.Y] :**

L'approche de ABY [41] est de remplacer les facteurs de structure à la température zéro  $S_j(G)$  par un facteur de structure dépendant de la température. Cette dépendance en température sur les structures de bandes a été calculée en utilisant les facteurs de Debye-Waller [42]

$$S_j(G) = \exp(iGr) \exp[-W_j(G, T)] \quad (3.8)$$

$W_j(G, T)$  est le facteur de Deye-Waller du  $j^{\text{ième}}$  atome , défini comme suit:

$$W_j(G, T) = \frac{1}{6} |G^2| \langle U_j^2 \rangle \quad (3.9)$$

où  $\langle U_j^2 \rangle$  est la valeur moyenne du carré du déplacement du  $j^{\text{ième}}$  atome.

Le pseudopotentiel atomique devient en tenant compte de l'effet de la température comme suit :

$$V_j(G, T) = V_j(G) \exp\left[\frac{1}{6} |G^2| \langle U_j^2 \rangle\right] \quad (3.10)$$

Cette méthode nécessite la connaissance des facteurs de Debye -Waller qui ne sont pas toujours disponibles .

**III - 6) - Modèle de Fan :**

Ce modèle évalue la variation de l'énergie de l'interaction électron-phonon en considérant une perturbation au second ordre . Ce processus invoque un électron dans une bande  $n$  et de vecteur d'onde  $k$  qui émet (ou absorbe) et réabsorbe (ou réemet) un phonon de fréquence  $\omega$  . [32]

La variation de l'énergie à la forme :

$$\Delta E_n(K) = \sum_{n,q} \frac{|M_q|^2}{E_n(K) - E_n(K+q) \pm \omega_q} \quad (3.11)$$

$M_q$  étant les éléments matriciels de l'interaction électron-phonon où seulement les interactions interbandes ( $n, n'$ ) ont été considérées .

Le calcul direct des termes de Fan exige la connaissance de la structure de bande  $E_n(K)$  pour effectuer la somme (3.11) . La matrice  $M_q$  est également à calculer .

# CHAPITRE IV

*RESULTATS ET DISCUSSIONS*

#### **IV - 1) - Introduction:**

Dans ce chapitre qui a un caractère plus pratique que les précédents, on fait une synthèse des différents résultats obtenus.

On organise ce chapitre en deux grandes parties :

Dans La première partie nous étudions quelques propriétés électroniques des trois composés, à savoir le chlorure de cuivre (CuCl), le bromure de cuivre (CuBr) et l'iodure de cuivre (CuI) pour les basses températures, en utilisant la méthode des liaisons fortes.

La deuxième partie est consacrée uniquement à l'effet de la température sur les dits, matériaux moyennant la méthode des liaisons fortes couplée au modèle de Varshni; suivies toutes les deux, des confrontations respectives des résultats obtenus avec les résultats expérimentaux existants.

#### **IV - 2) - Ajustement des paramètres de la méthode des liaisons fortes :**

Les paramètres de la méthode des liaisons fortes sont déterminés en comparant les gaps d'énergies calculés aux points de haute symétrie, avec les données expérimentales. Ces paramètres sont variés jusqu'à ce que l'on ait un bon accord avec les valeurs expérimentales.

On détermine ces paramètres en introduisant une méthode d'ajustement basée sur la méthode quadratique non linéaire des moindres carrés, dans laquelle tous les paramètres sont ajustés simultanément, sous un critère de minimisation de la moyenne quadratique (r.m.s. : root mean square) des écarts énergétiques entre ceux calculés itérativement et ceux mesurés expérimentalement: [43]

La méthode des moindres carrés, exige que l'écart entre les niveaux énergétiques calculés et ceux déterminés par l'expérience soit minimal. On définit cet écart par :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{ij})^2}{(M - N)}} \quad (4.1)$$

avec :  $\Delta E_{ij} = E_{ij}^{\text{exp}} - E_{ij}^{\text{Calc}}$  (4.2)

$E_{ij}^{\text{exp}}$  et  $E_{ij}^{\text{Calc}}$  sont respectivement les énergies observées et calculées entre le  $i$ ème niveau correspondant au vecteur d'onde  $k=ki$  et le  $j$ ème niveau en  $k=kj$

$M$  étant le nombre de paramètres

$N$  étant le nombre de valeurs expérimentales

Les valeurs des paramètres introduits au départ seront améliorées par des itérations successives jusqu'à ce que  $\delta$  soit minimal.

La méthode des liaisons fortes ( M.L.F.E ) est basée sur la connaissance des paramètres d'interaction des différents états énergétiques de l'anion et du cation.

Ces paramètres doivent traduire fidèlement le maximum des transitions observées dans la zone de Brillouin . Généralement on fixe ces paramètres en des points de haute symétrie .

Les paramètres de la M.L.F.E des trois composés CuCl, CuBr et CuI ont été ajustés pour une température donnée , par la méthode des moindres carrés décrite précédemment . Pour se faire , il est nécessaire de connaître les gaps énergétiques expérimentaux , les paramètres du réseau cristallin , et les paramètres de la M.L.F.E initiaux , non ajustés .

Les énergies à ajuster, dans nos calculs, sont celles publiées par Goldmann [5,44] , par Gross [45] et Westphal [46] pour les trois matériaux . Les valeurs de départ des paramètres de la M.L.F.E sont améliorées par itérations jusqu'à minimiser l'écart type ( $\delta$ )

Les résultats d'ajustements des trois composés à la température  $T=0K$  sont regroupés dans le tableau (4.1)

	CuCl	CuBr	CuI
$E_s^a$	-12,8737	-12,7632	-12,7604
$E_p^a$	-2,7684	-2,9054	-2,7992
$E_s^c$	2,8574	2,5097	2,5958
$E_p^a$	8,9963	9,1488	8,9789
$E_d^a$	-1,3519	-1,3808	-1,3152
$E_d^{\prime a}$	-2,4369	-2,7305	-2,3987
$V_{(s,s)}$	-2,8442	-2,8007	-2,7116
$V_{(s_c,p_s)}$	3,9745	4,6196	4,0745
$V_{(s_s,p_c)}$	3,3330	3,3867	3,4161
$V_{sd\sigma}$	-0,8291	-0,8896	-0,8616
$V_{pd\sigma}$	-4,2045	-4,4188	-4,1764
$V_{pd\pi}$	1,2797	1,0830	1,2590
$V_{(x,x)}$	0,0101	0,1199	0,0021
$V_{(x,y)}$	0,1096	0,1936	0,1067

**Tableau (4.1) : Les paramètres de la méthode des liaisons fortes ajustés en (e.v) pour le CuCl , CuBr et CuI à T=0K**

IV - 3 )- Structures de bandes des halogénures de cuivre et densités d'état à T=0K:

Les éléments I-VII, tels que les halogénures de cuivre CuX ( X=Cl,Br,I) ont fait l'objet de plusieurs études, attirant l'attention d'un grand nombre de chercheurs, pour les propriétés fascinantes qu'ils présentent : Gaps importants (près de 3 e.v), une large dépendance en température, un très fort caractère ionique ( ≈ 0.7) et de nouvelles phases à haute pression non encore observée dans les matériaux III-V et II-VI

Les niveaux (d) du cuivre, vus comme un problème de taille, jouent un rôle très important dans les propriétés électronique des halogénures de cuivre.

Essayons de comprendre qualitativement, le rôle que jouent les électrons des niveaux (d) dans la structure électronique des halogénures de cuivre.

On prend deux matériaux prototypes des familles de semi-conducteurs suivantes : III-V et I-VII à savoir le GaAs et le CuCl.

Les états (p) et (d) du cation ( Ga et Cu) peuvent interagir respectivement avec les états (p) de l'anion (As et Cl). Cette hybridation se produit différemment pour ces composés.

Pour GaAs, la bande  $\Gamma_{15v}$  résulte de l'hybridation de l'orbitale (p) du cation (d'énergie  $E_{pc}$ ) avec l'orbitale p de l'anion (d'énergie  $E_{pa}$ ) à travers une énergie de couplage formant :

Un état liant donné par : [27]

$$E(\Gamma_{15v}) = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_{pa} - E_{pc}}{2}\right)^2 + V_{pp}^2} \quad (4.3)$$

et un état antiliant :

$$E(\Gamma_{15c}) = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_{pa} - E_{pc}}{2}\right)^2 + V_{pp}^2} \quad (4.4)$$

Les composés de la famille  $A^nB^{8-n}$  ont une hybridation de type s-p, alors que pour les halogénures de cuivre, elle est du type s-d. Cette hybridation change d'une façon significative les propriétés physiques de ces composés qui possèdent 18 électrons de valence (au lieu de 8) et par conséquent, 9 bandes de valence (au lieu de 4 dans les composés II - VI et III - V).

Pour la détermination des structures de bandes des trois matériaux: CuCl, CuBr et CuI, on utilise la méthode des liaisons fortes qui est plus adaptée pour les matériaux I-VII et plus précisément le modèle (spd), du fait qu'il tient compte, ou bien qu'il modélise toutes les interactions s-s, s-p, s-d et p-d.

Cependant cette méthode présente deux difficultés certaines:

La première, réside dans le fait que la possibilité d'étude des matériaux est limitée à ceux dont les paramètres optiques sont connus.

La deuxième, limite l'étude au sein du même matériau, du fait que les paramètres de la méthode ne peuvent être transférés.

Les calculs des structures de bandes que nous avons développé à partir de la méthode des liaisons fortes sont présentées, respectivement pour les trois composés CuCl, CuBr et CuI, dans les figures (4.1), (4.2) et (4.3).

Ces dernières montrent que la forme des courbes est semblable pour les trois composés. Notons l'importante contribution des électrons (d) aux bandes de valence supérieures BV1 et BV2 et celle des électrons (p) pour les bandes de valence inférieures BV3.

Les structures de bandes des trois composés ont été obtenues par l'ajustement des paramètres d'interaction aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L.

Les énergies qu'on a calculé en utilisant la méthode des liaisons fortes sont listées dans les tableaux (4.3) pour le CuCl, (4.4) pour le CuBr et (4.5) pour le CuI.

La comparaison de nos résultats avec les résultats expérimentaux montre qu'ils sont en parfait accord, chose qui valorise la méthode de calcul utilisée.

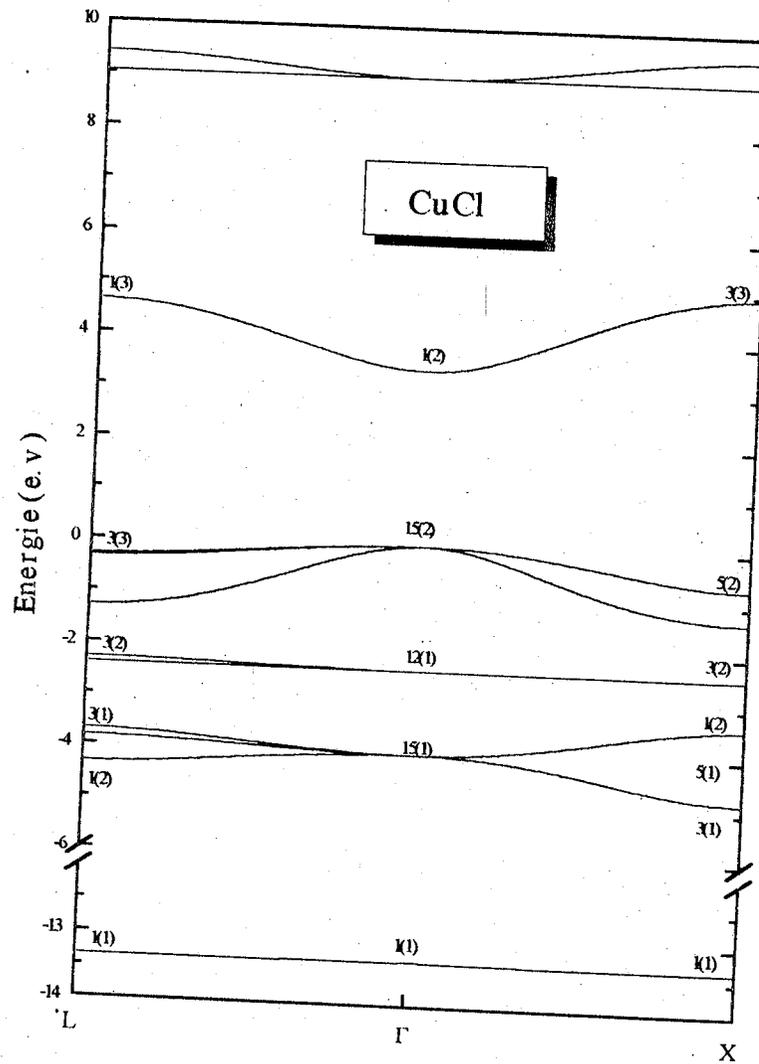


Fig.(4.1) : Structure de bandes du CuCl

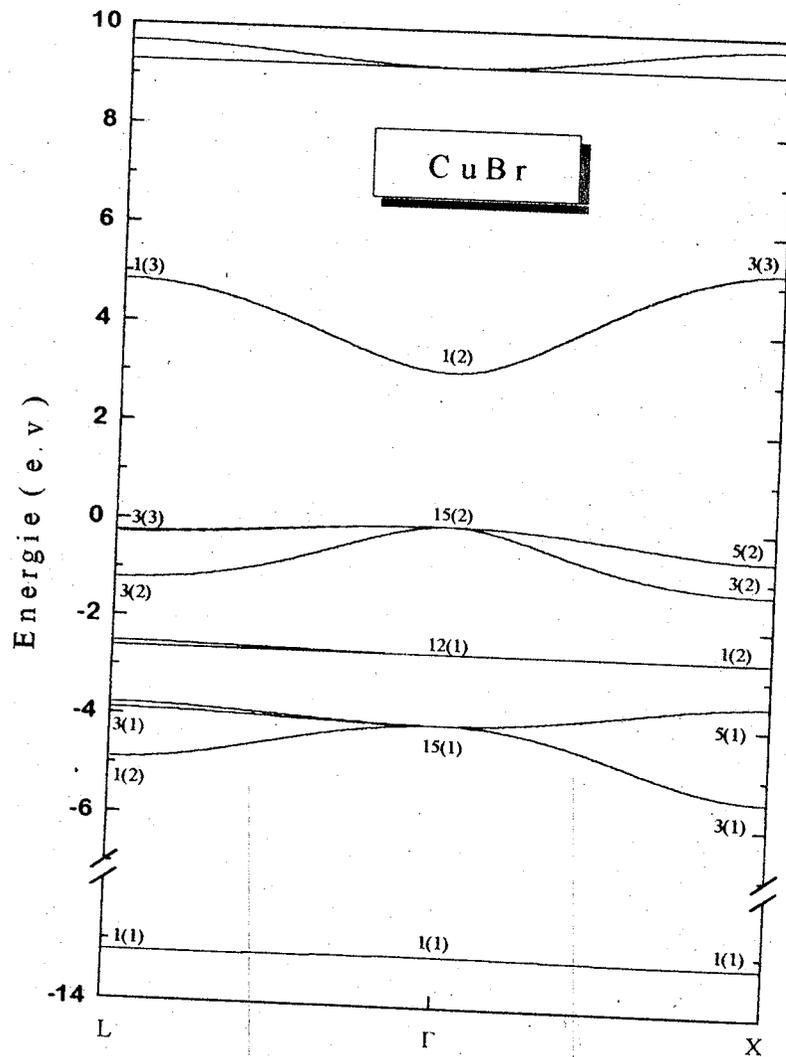


Fig.(4.2) : Structure de bandes du CuBr

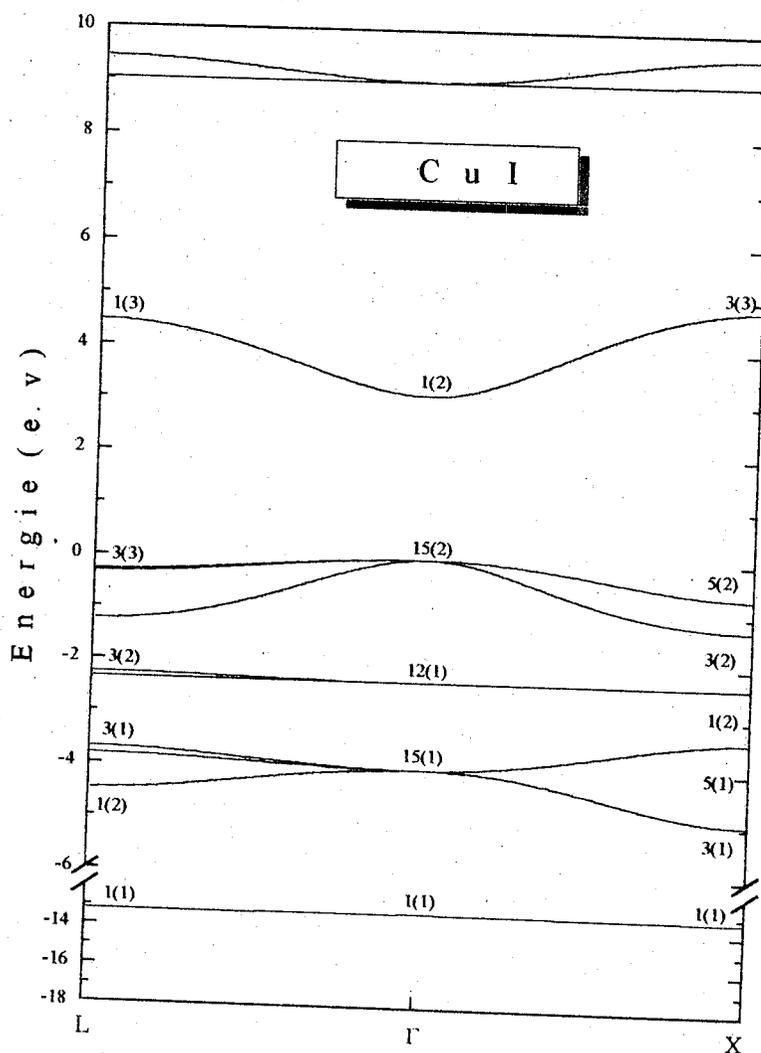


Fig.(4.3) : Structure de bandes du CuI

Dans les figures (4.1), (4.2) et (4.3), on remarque l'existence de deux bandes de valence supérieures  $\Gamma_{15}(2)$  et  $\Gamma_{12}(2)$ , pour les trois composés CuCl, CuBr et CuI. Ces deux bandes sont dérivées des états (3d) du cation (Cu) (contribution des orbitales de type d) et des états (3p) du Cl, (4p) du Br et (5p) du I (contribution des orbitales atomiques de type p).

La bande de valence la plus haute pour les trois composés possède un caractère dominant pour des états d, et ce caractère augmente suivant la série CuI, CuBr et CuCl.[27]

La deuxième bande de symétrie  $\Gamma_1$  possède un caractère Cu(4s). Le bas des bandes d'énergies de symétrie  $\Gamma_{15}$  ( $\Gamma_{15}(1)$ ) a un large caractère Cl(3p), Br(4p) et I(5p) avec une portion des états (d) du cation (Cu), et la bande  $\Gamma_1(1)$  a un caractère (s) du cation.

Les résultats montrent aussi que les halogénures de cuivre sont des semi-conducteurs à gap directe en  $\Gamma$ .

Les valeurs calculées des énergies de gap en  $\Gamma$  sont de l'ordre de 3.3944 e.v pour le CuCl, 3.1136 e.v pour le CuBr et 3.1003 e.v pour le CuI et sont très proches des valeurs expérimentales.

Les tableaux (4.3), (4.4) et (4.5) englobent les valeurs des gaps énergétiques calculés et ceux déterminés expérimentalement [44].

Les densités d'état du CuCl, CuBr et CuI représentées respectivement dans les figures (4.4), (4.5) et (4.6), montrent que suite à l'hybridation des états (d) du cation (Cu) et les orbitales (p) de l'anion (Cl, Br et I), La contribution des orbitales (d) du métal est dominante dans la composante (BV1).

La composante plate de (BV2) représentée par un pic aigu, résulte des orbitales (3p) du cuivre.

La bande (BV3) dérive essentiellement de la liaison  $sp^3$ , elle contient les états (s) du cation et les états (p) de l'anion. Quant à la bande la plus basse, elle résulte des orbitales (s) de l'anion et la première bande de conduction (BC1) dérive des orbitales (s) du cation.

On note également le large écart entre (BV3) et (BV4) qui reflète le caractère ionique très marqué de ces composés.

CuCl		
Transitions	Calc.	Exp. [44]
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	3,3944	3,40
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow X_3(3)$	4,9506	4,90
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow L_3(1)$	4,7864	4,90

**Tableau (4.3) :** Les valeurs des transitions interbandes du " CuCl" en (e.v)

CuBr		
Transitions	Calc.	Exp. [44]
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	3,1136	3,10
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow X_3(3)$	5,2611	5,25
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(1)$	16,26	15,4

**Tableau (4.4) :** Les valeurs des transitions interbandes du " CuBr" en (e.v)

CuI		
Transitions	Calc.	Exp. [44]
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	3,1003	3,10
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow X_3(3)$	4,8278	4,77
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_{12}(1)$	2,3595	2,50
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(1)$	13,1860	13,30

**Tableau (4.5) :** Les valeurs des transitions interbandes du " CuI" en (e.v)

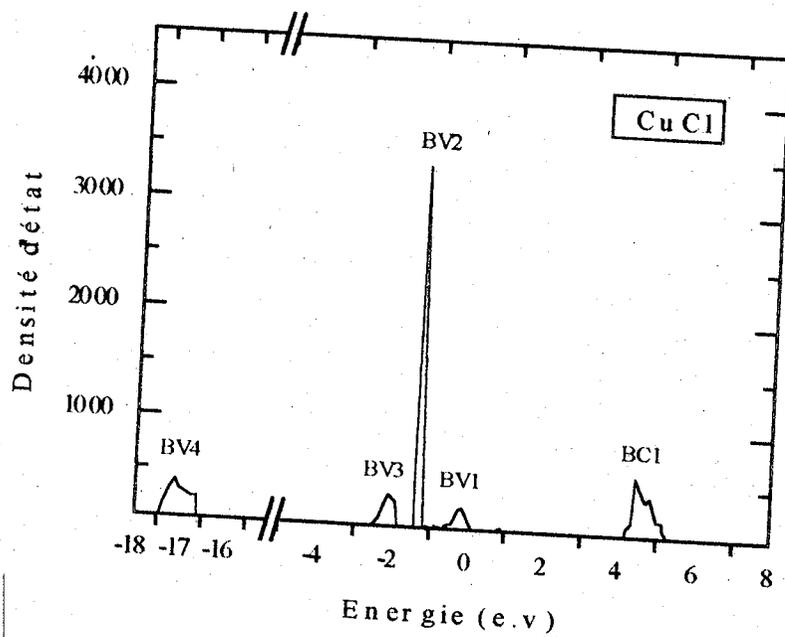


Fig. (4.4) : Densité d'état du CuCl

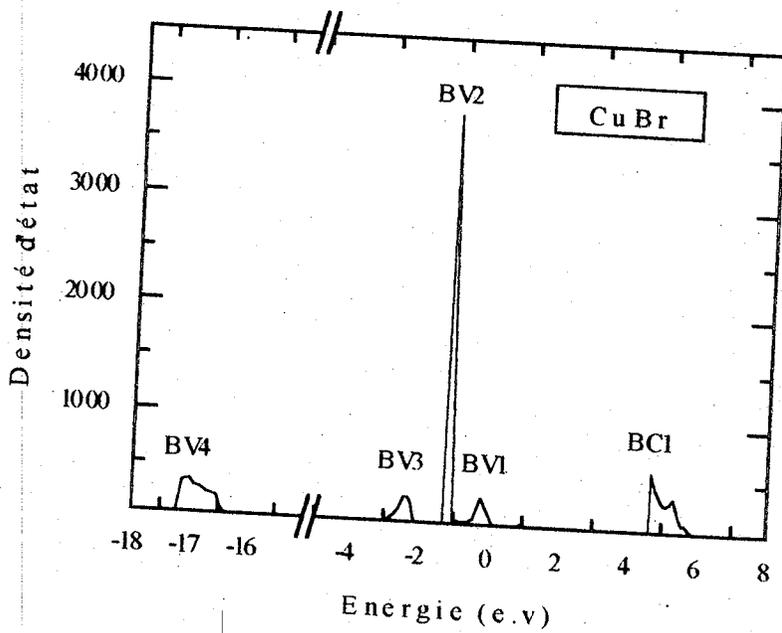


Fig. (4.5) : Densité d'état du CuBr

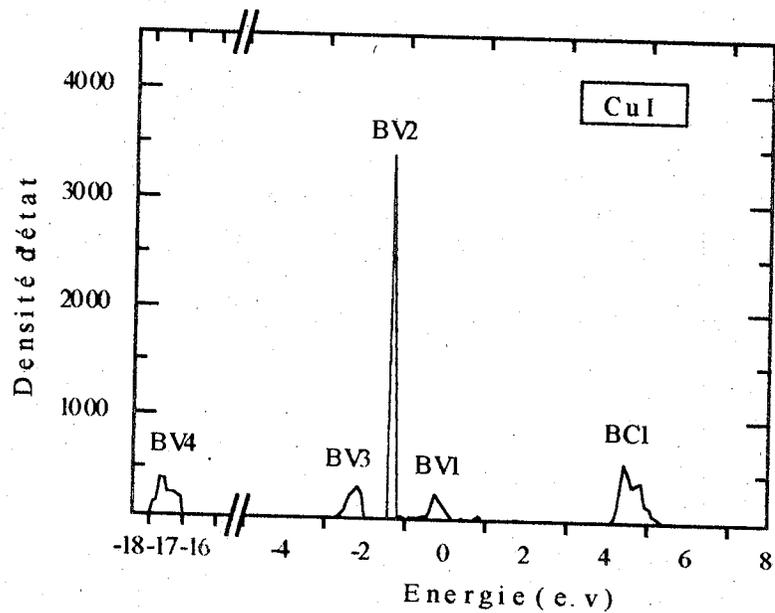


Fig. (4.6) : Densité d'état du CuI

#### IV - 4) - Transition de phases des halogénures de cuivre :

Les halogénures de cuivre  $\text{CuX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) constituent des séries de composés de même structure présentant une propriété intéressante, à savoir, la succession de transitions des structures de phases en fonction de la température.

Les trois composés cristallisent dans la structure cubique de type zinc-blende aux basses températures, cette première phase est appelée phase  $\gamma$ . [48]

Dans la structure zinc-blende, une des deux espèces chimiques qui la constitue forme une structure cubique à faces centrées, tandis que la deuxième espèce occupe les quatre sites tétraédriques suivants :

$$(a/4, a/4, a/4) ; (3a/4, 3a/4, a/4) ; (3a/4, a/4, 3a/4) ; (a/4, 3a/4, 3a/4)$$

Les sites restants, à savoir :

$$(3a/4, 3a/4, 3a/4) ; (a/4, a/4, 3a/4) ; (a/4, 3a/4, a/4) ; (3a/4, a/4, a/4)$$

sont vides.

Leurs phases  $\beta$  sont hexagonales, tandis que leurs phases  $\alpha$  sont cubiques (plus stables ioniquement). [48]

Il a été montré que le  $\text{CuI}$  cristallise, en phase  $\alpha$ , dans la structure zinc-blende dans laquelle les ions de l'iode (les anions) occupent les sites du réseau à faces centrées [49], et que les cations sont distribués suivant tous les sites tétraédriques. [50]

La transition de la phase  $\gamma$  à la phase  $\beta$  a lieu pour les températures respectives suivantes, 680K, 658K et 642 pour le  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  et  $\text{CuI}$ . [52]

Notons cependant que  $\text{CuI}$  et  $\text{CuBr}$  sont les seuls à se transformer à la phase  $\alpha$ , du fait que le  $\text{CuCl}$  atteint sa température de fusion avant d'atteindre le point de transformation.

Ainsi, la transition du  $\text{CuBr}$  à la phase  $\alpha$  a lieu pour une température égale à 743K, alors que celle du  $\text{CuI}$  se fait pour  $T=680\text{K}$ .

Le tableau ci-dessous englobe les températures de transitions des trois composés pour les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

	Températures de transitions (K)	
	Phase ( $\gamma$ ) $\rightarrow$ Phase ( $\beta$ )	Phase ( $\beta$ ) $\rightarrow$ Phase ( $\alpha$ )
<b>CuCl</b>	680	/
<b>CuBr</b>	658	743
<b>CuI</b>	642	680

**Tableau (4.6):** Températures de transitions des CuX [51,5]

**IV - 5 )- Détermination des Coefficients de Varshni:**

Les structures de bande d'énergie sont bien connues comme étant dépendantes de la température. Dans la plupart des semi-conducteurs cristallisants dans la structure Zinc-Blende, les bandes interdites directes et indirectes diminuent quand la température s'élève. la dépendance en température des bandes interdites fondamentales des semi-conducteurs est généralement décrite par une relation semi-empirique de Varshni(3.3).

L'étude des structures de bandes des halogénures de cuivre présente une complexité du premier ordre du fait des difficultés, certaines, qui l'entourent.

Ces dernières sont engendrées par l'énorme manque des données expérimentales nécessaires pour entamer une quelconque étude.

Les deux coefficients qui apparaissent dans la relation de Varshni, à savoir,  $\alpha$  et  $\beta$  sont spécifiques pour chaque matériau. Hors, ils ne sont donnés que pour les huit matériaux listés dans le tableau suivant :

	Type du gap	$E_o$ (e.v)	$\alpha \cdot 10^{-4}$	$\beta$
<b>Diamant</b>	$E_{g_i}$	5,41	-1,979	-1437
<b>Si</b>	$E_{g_i}$	1,15	7,021	1108
<b>Ge</b>	$E_{g_i}$	0,74	4,561	210
<b>Ge</b>	$E_{g_d}$	0,88	6,842	398
<b>6HSiC</b>	$E_{g_i}$	3,02	-0,305	-311
<b>GaAs</b>	$E_{g_d}$	1,52	8,871	572
<b>InP</b>	$E_{g_d}$	1,42	4,906	327
<b>InAs</b>	$E_{g_d}$	0,42	3,158	93

**Tableau (4.7) : Valeurs des coefficients de Varshni pour différents matériaux [39]**

Malgré les recherches effectuées au niveau de la littérature, des contacts avec des chercheurs au sein des laboratoires étrangers spécialisés dans l'étude des matériaux I-VII et plus précisément les halogénures de cuivre, citons : Tobias Ruf et Manuel Cardona à Stuttgart ; Motoyoshi Baba à Tokyo ; J.R Madeau à Edinburg , Terry hollandais à Ontario et d'autres, aucune étude similaire sur de tels matériaux n'a été faite jusqu'à présent ; à notre connaissance; et par conséquent aucun des paramètres requis ne nous a été accessible.

Afin de contourner ce problème , on s'est basé sur trois données expérimentales à savoir les gaps d'énergie au point  $\Gamma$  pour les trois composés aux deux températures  $T=0K$  et  $T=100K$  ainsi que le coefficient de température ; pour déterminer les deux coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  pour chacun des trois composés.

Ceci a été fait en résolvant un certain nombre d'équations tirées du modèle de Varshni décrit précédemment et en jouant sur les températures .

Ces données sont regroupées dans les tableaux (4.8) et (4.9).

Modèle (1) :

	$E(0)_{\text{exp}}$ [48]	$E(100)_{\text{exp}}$ [55]	$-\left[\frac{dE}{dT}\right]_{\text{calc}} \cdot 10^{-4}$	$E(300)_{\text{Calc}}$	$\alpha_{\text{calc}} \cdot 10^{-4}$	$\beta_{\text{calc}}$
<b>CuCl</b>	3,40	3,29	11	3.07	10.78	-0,382
<b>CuBr</b>	3,10	2,97	3	2.71	12.79	-0,323
<b>CuI</b>	3,10	3,05	5	2.95	4.79	-0,840

**Tableau (4.8): Données expérimentales utilisées pour déterminer les coefficients de Varshni ( modèle 1 )**

Modèle (2) :

	$E(0)_{\text{exp}}$ [48]	$-\left[\frac{dE}{dT}\right]_{\text{exp}} \cdot 10^{-4}$ [53,54]	$E(300)_{\text{Calc}}$	$\alpha_{\text{calc}} \cdot 10^{-4}$	$\beta_{\text{calc}}$
<b>CuCl</b>	3,40	1,263	3,362	1,250	-3,324
<b>CuBr</b>	3,10	1,274	3,061	1,288	-7,117
<b>CuI</b>	3,10	1,584	3,052	1,582	-4,178

**Tableau (4.9) : Données expérimentales utilisées pour déterminer les coefficients de Varshni ( modèle 2 )**

En procédant de deux approches différentes, basées sur la même méthode, on a obtenu les coefficients respectifs de la première et de la deuxième approche. Les coefficients calculés, propres à chacun des trois matériaux étudiés sont résumés dans le tableau (4.10).

		$\alpha \cdot 10^{-4}$	$\beta$
CuCl	(1)	10,78	-0,382
	(2)	1.250	-3.324
CuBr	(1)	12,79	-0,323
	(2)	1.288	-7.117
CuI	(1)	4,79	-0,840
	(2)	1.582	-4.178

**Tableau (4.10) : Valeur des coefficients de Varshni calculés pour le CuCl, CuBr et CuI, suivant la première approche (1) et la seconde approche (2).**

N'ayant pour point de repère (pour une éventuelle comparaison), en absence de tout résultat expérimental, qu'une valeur listée du gap du CuCl à 300K (de l'ordre de 3,17 e.v) [56] et un tableau regroupant des coefficients de température pour L'AgI (voir tableau (4.11)).

Les différentes références qui apparaissent dans ce tableau donnent des valeurs du coefficient de température, très différentes les unes des autres (de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-3}$ ) pour le même matériau.

On en déduit alors, que les coefficients de température déterminés par les approches que nous avons proposé (voir tableaux (4.8 et 4.9)), sont en accord avec les valeurs expérimentales; leurs différences n'étant que de l'ordre de  $10^{-1}$ .

AgI			
	[57]	[58]	[59]
$-\frac{dE}{dT}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

**Tableau (4.11): coefficients de température du AgI**

IV - 6)- Ajustement des paramètres de la méthode des liaisons fortes à T=300K :

Les résultats des paramètres de la méthode des liaisons fortes pour T=300K pour les CuCl, CuBr et CuI en se basant sur les résultats des deux approches citées précédemment et notées modèle (1) modèle (2); sont regroupés dans les tableaux (4.12) et (4.13).

IV - 7)- L'étude des structures de bandes et des densités d'état du CuCl, CuBr et CuI sous l'effet de la température:

Les structures de bandes respectives du CuCl, CuBr et CuI a T=300K en utilisant la méthode des liaisons fortes sont données par les figures (4.7), (4.8) et (4.9) pour le premier modèle et par les figures (4.10), (4.11) et (4.12) en considérant le 2<sup>ème</sup> modèle

Ces figures montrent ; par la comparaison des structures de bandes des trois composés à T=300K avec celles données à T=0K ; que le CuCl, CuBr et CuI demeurent à gap direct en  $\Gamma$  sous l'effet de la température .

Les niveaux des bandes de conduction diminuent considérablement pour les trois composés pour le modèle (1) et diminuent moyennement pour le modèle (2) .

Ces figures montrent aussi que les bandes de valences supérieures varient à peine sous l'effet de la température. Ceci nous permet de dire que la largeur de la bande interdite a diminué .

D'après les résultat obtenus et qui sont représentés dans les figures (4.13) (4.15) et (4.17) pour le modèle (1) pour les trois composés et dans les figures (4.14), (4.16) et (4.18) pour le 2<sup>ème</sup> modèle, on peut dire que la température n'altère pas la forme générale de la courbe des structures de bandes données à T=0K .

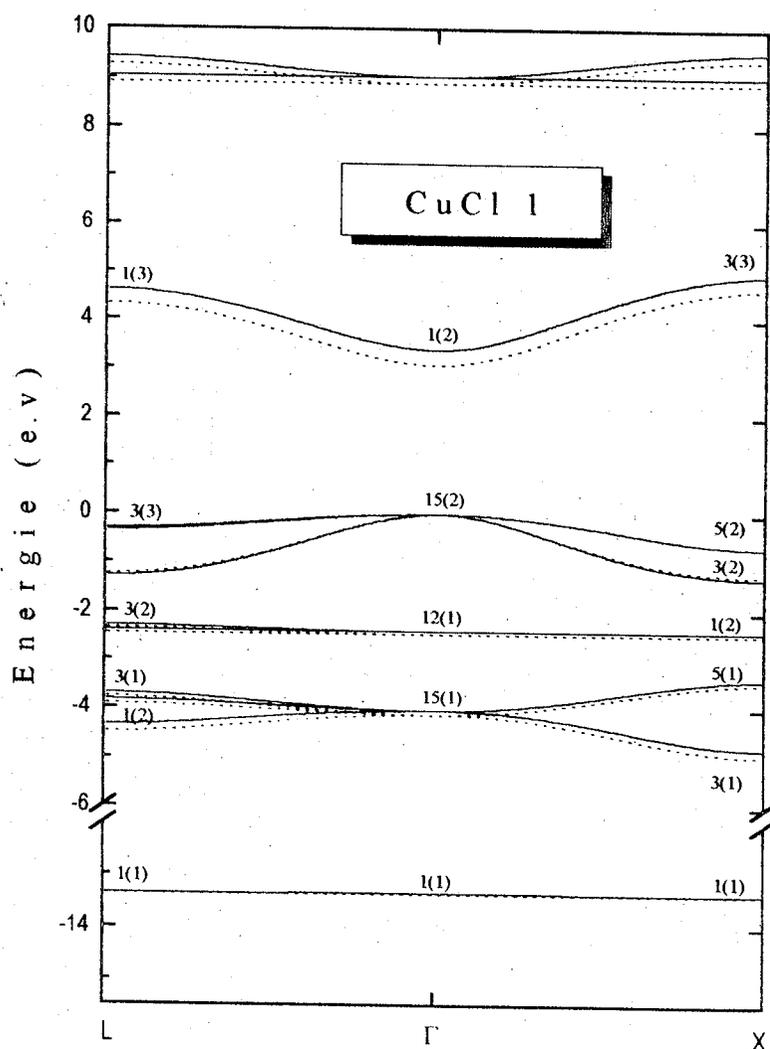
Par ailleurs le petit décalage observé pour les halogénures de cuivre est dû à la variation des bandes énergétiques, causée par la dilatation du réseau cristallin suite à l'augmentation de la température .

	CuCl	CuBr	CuI
$E_s^a$	-12,7799	-13,1186	-12,8367
$E_p^a$	-2,7776	-2,5376	-2,7571
$E_s^c$	2,6541	2,3683	2,5521
$E_p^a$	8,9769	8,8857	9,0204
$E_d^a$	-1,1960	-1,3444	-1,2147
$E_d'^a$	-2,3825	-2,4064	-2,4224
$V_{(s,s)}$	-2,8203	-2,7014	-2,7979
$V_{(s_c, p_a)}$	3,9525	4,6325	4,1151
$V_{(s_a, p_c)}$	3,2745	3,1145	3,2916
$V_{sd\sigma}$	-0,8965	-0,9317	-0,8807
$V_{pd\sigma}$	-4,2085	-4,2307	-4,2517
$V_{pd\pi}$	1,3068	1,4597	1,3271
$V_{(x,x)}$	0,0255	0,0119	-0,0007
$V_{(x,y)}$	0,1386	0,1040	0,1168

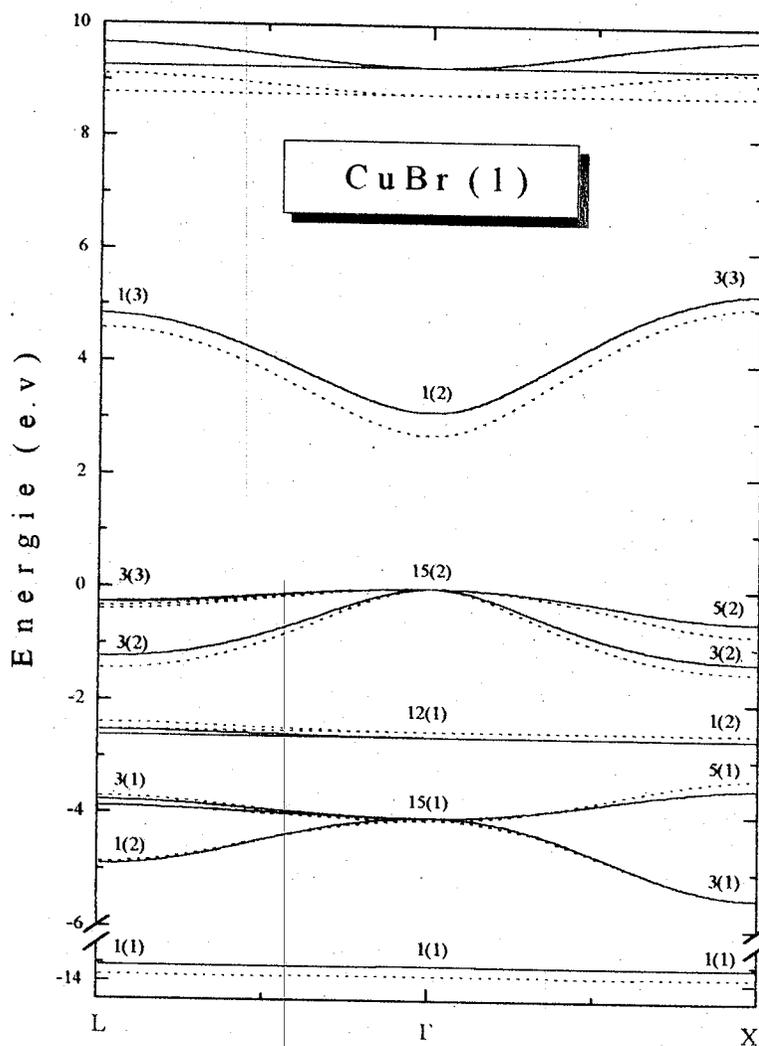
**Tableau (4.12) : Les paramètres de la méthode des liaisons fortes ajustés en (ev) pour le CuCl , CuBr et CuI a T=300K (modèle 1).**

	<b>CuCl</b>	<b>CuBr</b>	<b>CuI</b>
$E_s^a$	-12,8652	-12,8721	-12,8240
$E_p^a$	-2,7641	-2,7587	-2,7344
$E_s^c$	2,8282	2,5801	2,5862
$E_p^a$	8,9983	9,1592	9,0330
$E_d^a$	-1,3374	-1,2624	-1,2252
$E_d'^a$	-2,4326	-2,4728	-2,3729
$V_{(s,s)}$	-2,8405	-2,7985	-2,8110
$V_{(s_e,p_a)}$	3,9774	4,6270	-2,0969
$V_{(s_a,p_e)}$	3,3250	3,2776	3,2714
$V_{sd\sigma}$	-0,8337	-0,9187	-0,9016
$V_{pd\sigma}$	-4,2059	-4,4453	-4,1583
$V_{pd\pi}$	1,2846	1,0416	1,2455
$V_{(x,x)}$	0,0088	-0,0765	-0,0094
$V_{(x,y)}$	0,1101	0,1501	0,1347

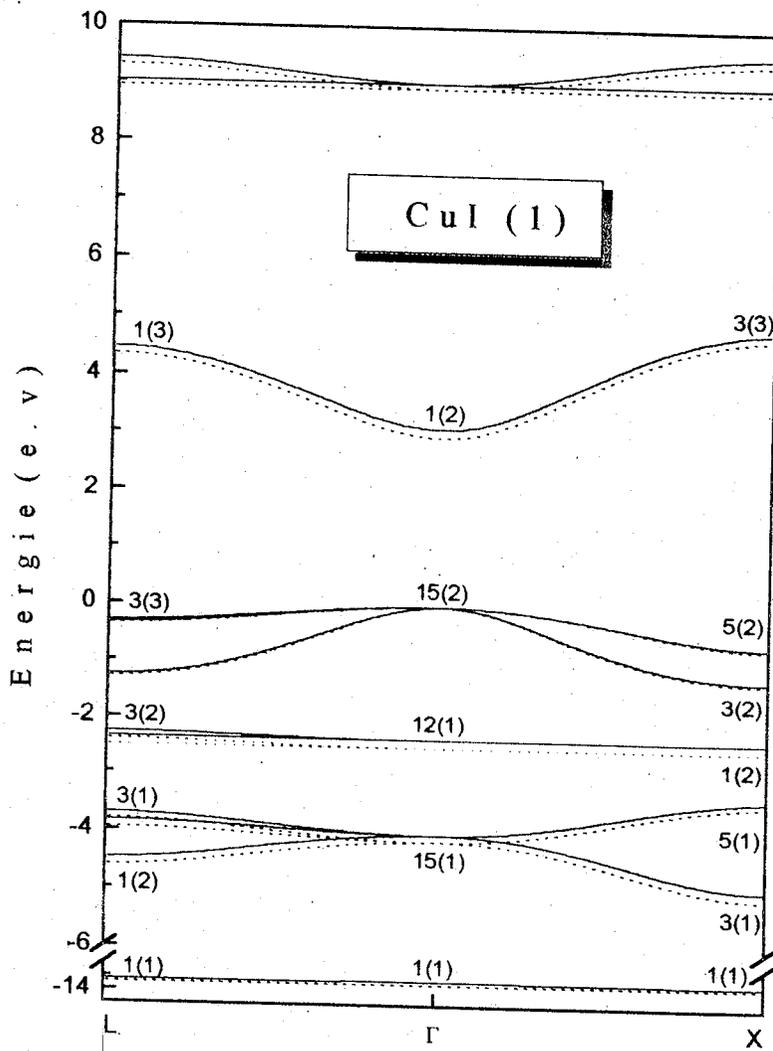
**Tableau (4.12) : Les paramètres de la méthode des liaisons fortes ajustés en (ev) pour le CuCl , CuBr et CuI à T=300K (modèle 2)**



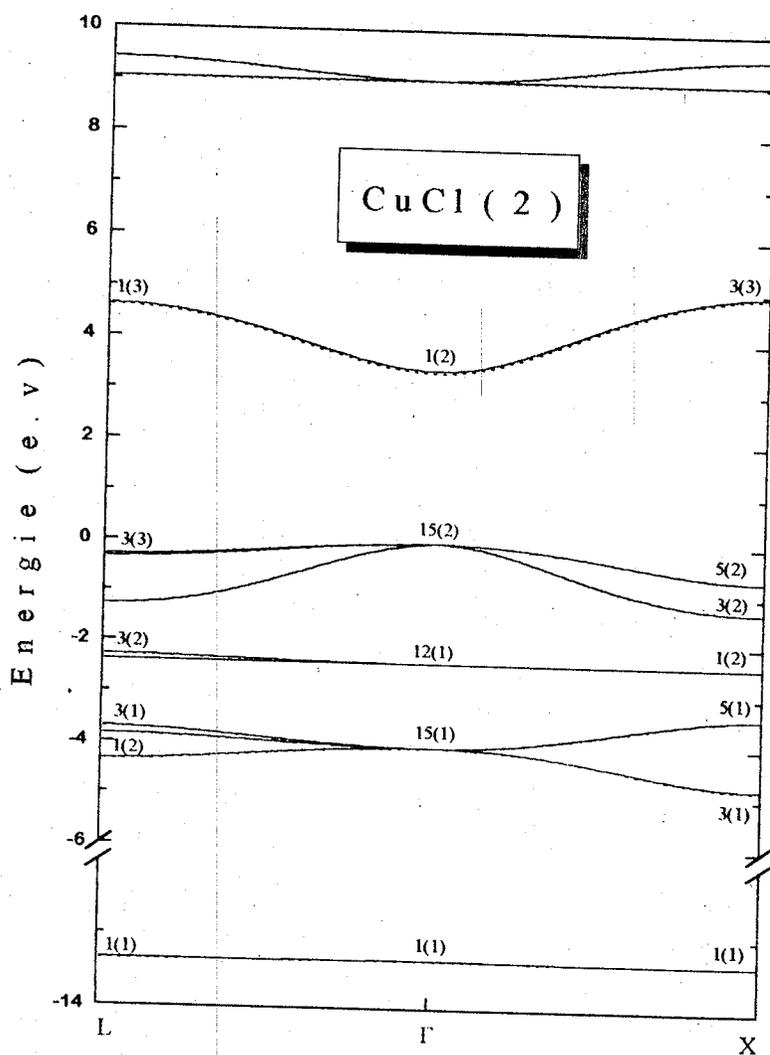
**Fig.(4.7) : Structure de bandes du CuCl  
( modèle 1 )  
—— à T = 0K    - - - à T = 300K**



**Fig.(4.8) : Structure de bandes du CuBr  
( modèle 1 )**  
 — à T = 0K    - - - à T = 300K



**Fig.(4.9) : Structure de bandes du CuI  
( modèle 1 )**  
 — à T = 0K    - - - à T = 300K



**Fig.(4.10) : Structure de bandes du CuCl  
( modèle 2 )**  
 — à T = 0K    - - - à T = 300K

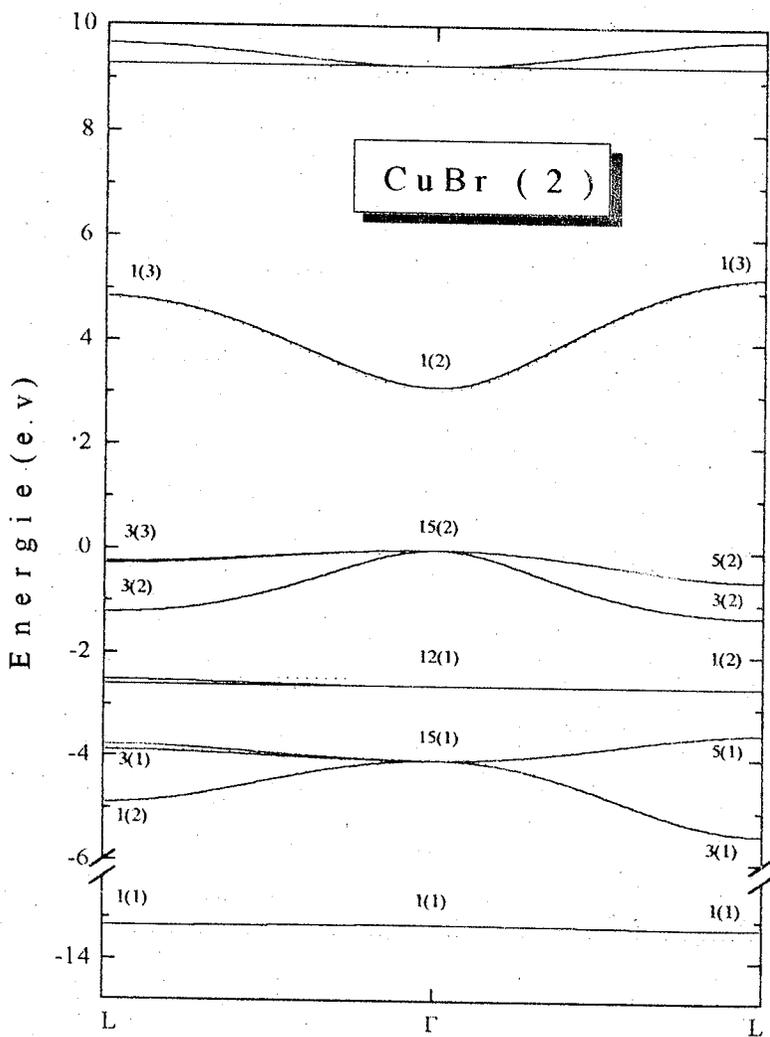
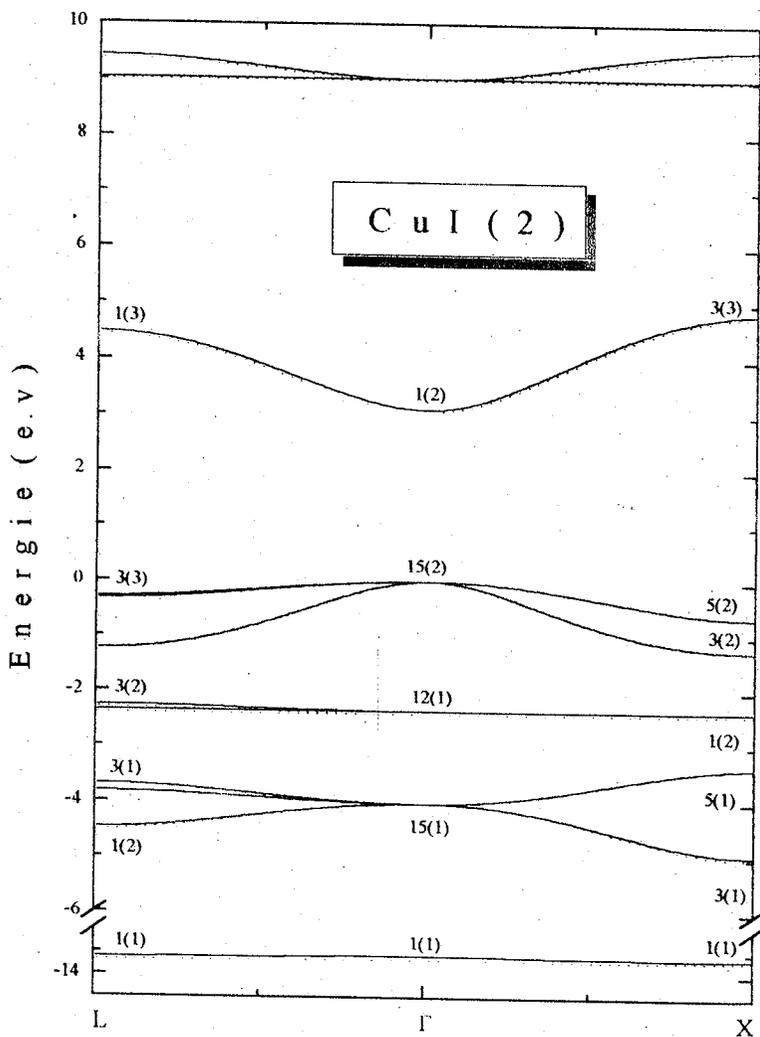
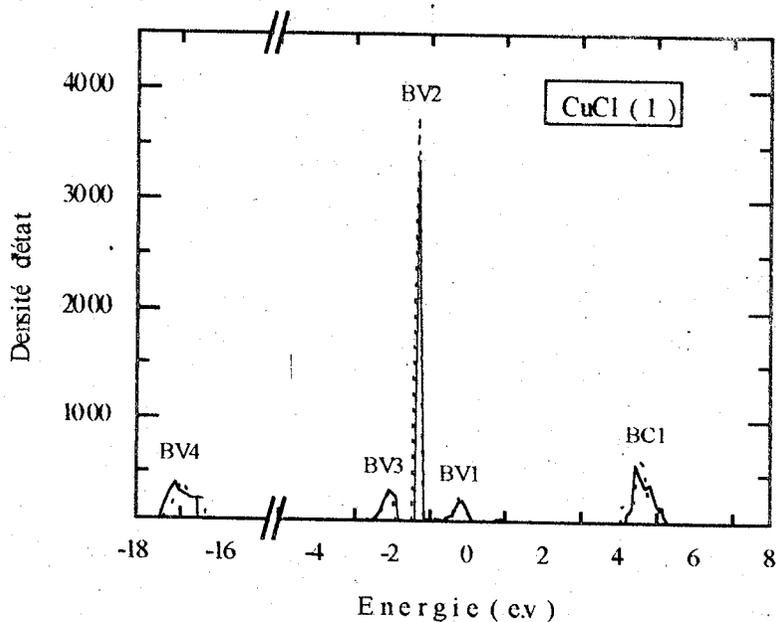


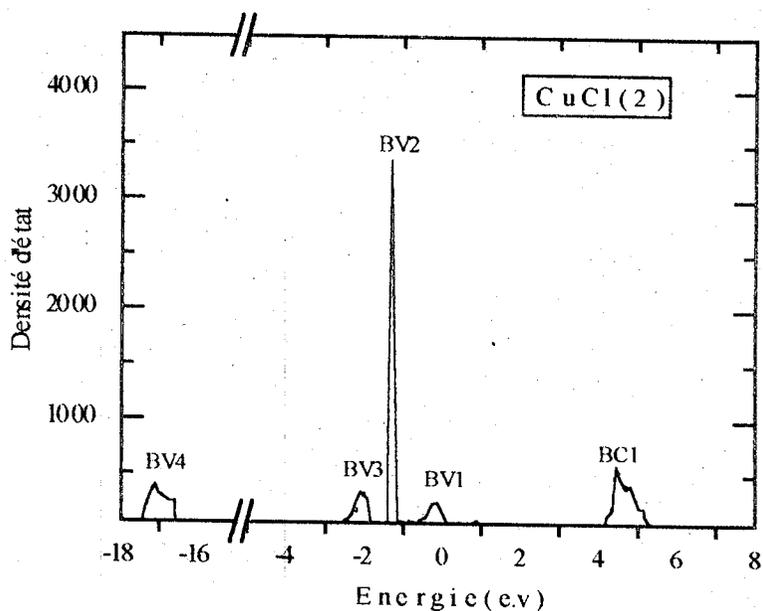
Fig.(4.11) : Structure de bandes du CuBr  
 ( modèle 2 )  
 — à T = 0K    - - - à T = 300K



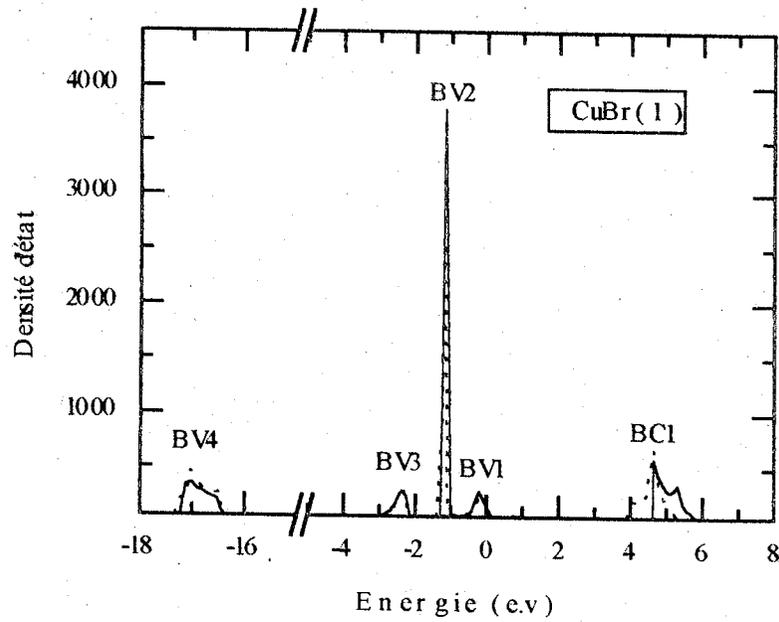
**Fig.(4.12) : Structure de bandes du CuI  
( modèle 2 )**  
 — à T = 0K    - - - à T = 300K



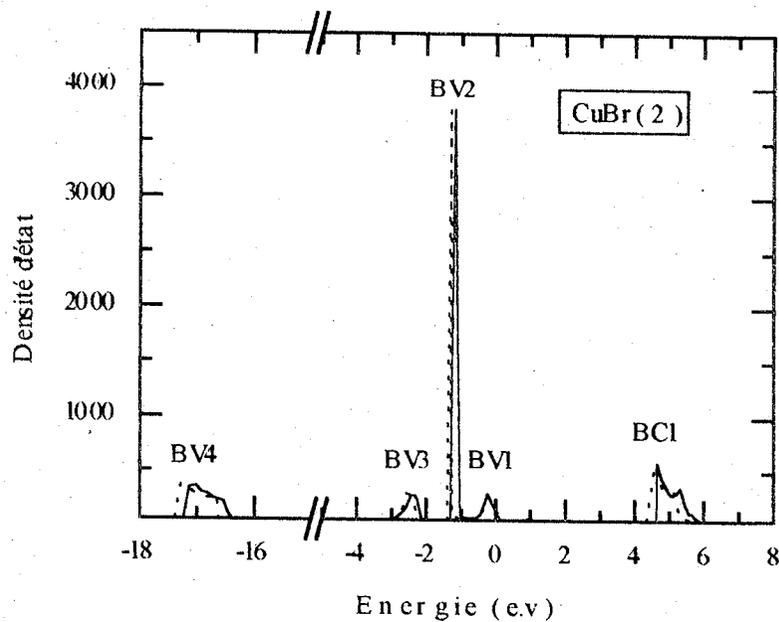
**Fig.(4.13) : Variation de la densité d'état du CuCl en fonction de la température ( modèle 1 )**  
 ----- à T = 0K    - - - à T = 300K



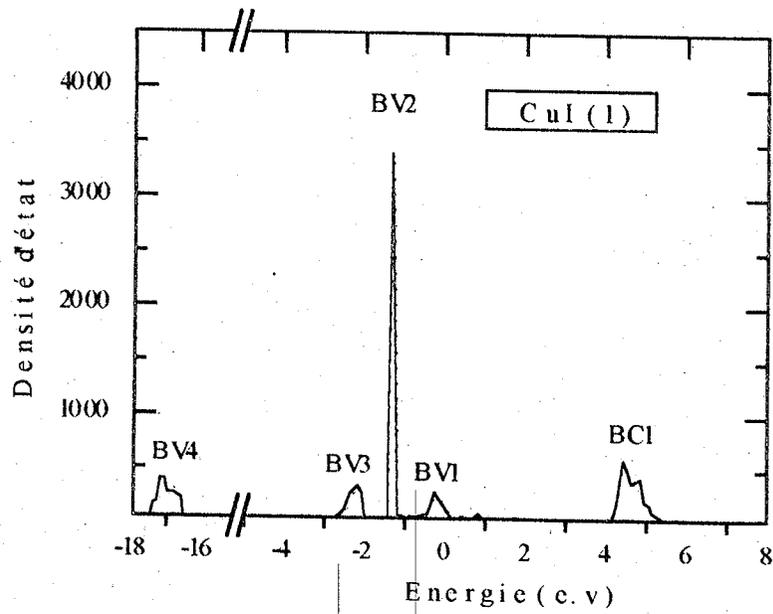
**Fig. (4.14) : Variation de la densité d'état du CuCl en fonction de la température ( modèle 2 )**  
 ----- à T = 0K    - - - à T = 300K



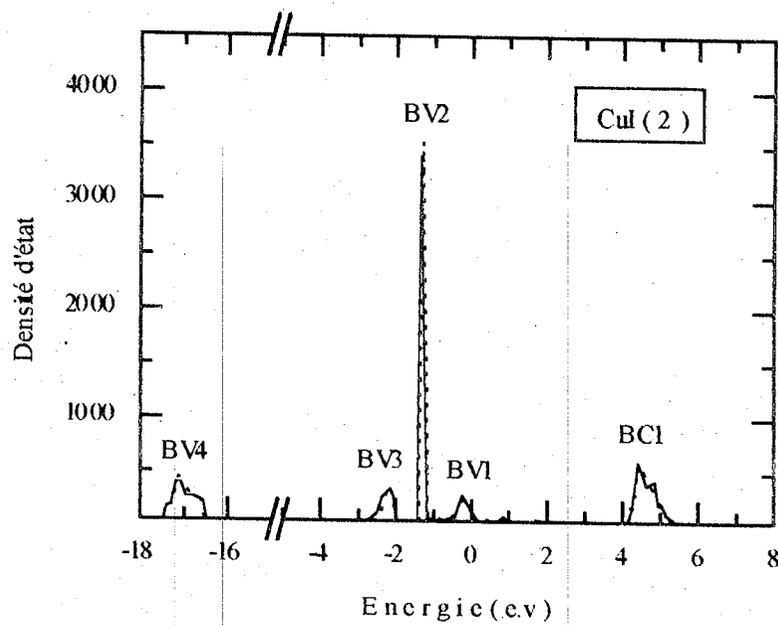
**Fig.(4.15) : Variation de la densité d'état du CuBr en fonction de la température ( modèle 1 )**  
 ----- à T = 0K    - - - à T = 300K



**Fig. (4.16) : Variation de la densité d'état du CuBr en fonction de la température ( modèle 2 )**  
 ----- à T = 0K    - - - à T = 300K



**Fig. (4.17) : Variation de la densité d'état du CuI en fonction de la température ( modèle 1 )**  
 ----- à T = 0K    - - - à T = 300K



**Fig.(4.18) : Variation de la densité d'état du CuI en fonction de la température ( modèle 2 )**  
 ----- à T = 0K    - - - à T = 300K

**IV - 8) - Variation des gaps énergétiques en fonction de la température :**

En utilisant la méthode des liaisons fortes couplée au modèle de Varshni , on obtient les gaps énergétiques directs et indirects pour les trois semi-conducteurs et cela pour les deux modèles proposés.

Les valeurs des gaps énergétiques directs et indirects pour le CuCl, CuBr et CuI sont englobées dans les tableaux (4.14) ,(4.15) et (4.16) pour le modèle (1) et dans les tableaux (4.17) ,(4.18) et (4.19) pour le modèle (2) ; cela pour différentes températures.

A partir des résultats obtenus , on a représenté la variation des gaps énergétiques en différents points de haute symétrie  $\Gamma$  , X et L pour le CuCl, CuBr et CuI en fonction de la température , dans les figures (4.19), (4.21) et (4.23) pour le premier modèle et (4.20), (4.22) et (4.24) pour le second .

L'interpolation polynomiale des valeurs des gaps au point  $\Gamma$  en fonction de la température pour les trois matériaux : CuCl, CuBr et CuI est donnée par les expressions suivantes pour les deux modèles proposés:

Modèle (1) :

$$E_{g(\text{CuCl})}^{\Gamma}(T) = 3,3921 - 1,0108 \cdot 10^{-3} T - 3,4744 \cdot 10^{-7} T^2 \quad (4.7)$$

$$E_{g(\text{CuBr})}^{\Gamma}(T) = 3,1132 - 1,28 \cdot 10^{-3} T + 8,2271 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (4.8)$$

$$E_{g(\text{CuI})}^{\Gamma}(T) = 3,0999 - 4,8143 \cdot 10^{-4} T + 6,6873 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (4.9)$$

T(k)	$E_g^F$ (e.v)	$E_g^X$ (e.v)	$E_g^L$ (e.v)
0	3,3944	4,9506	4,6175
10	3,3831	4,9393	4,6062
20	3,3724	4,9286	4,5955
30	3,3616	4,9178	4,5847
40	3,3508	4,9070	4,5739
50	3,3400	4,8962	4,5631
60	3,3293	4,8855	4,5524
70	3,3185	4,8747	4,5416
80	3,3077	4,8639	4,5308
90	3,2969	4,8531	4,5200
100	3,2861	4,8423	4,5092
150	3,2322	4,7884	4,4553
200	3,1783	4,7345	4,4014
250	3,1244	4,6806	4,3475
298	3,0727	4,6289	4,2958
300	3,0705	4,6267	4,2936

**Tableau (4.14) :** Les gaps directs et indirects du CuCl en fonction de la température (modèle 1)

<b>T(k)</b>	<b><math>E_g^{\Gamma}</math> (e.v)</b>	<b><math>E_g^X</math> (e.v)</b>	<b><math>E_g^L</math> (e.v)</b>
<b>0</b>	3,1136	5,2611	4,8246
<b>10</b>	3,1003	5,2350	4,8113
<b>20</b>	3,0875	5,2350	4,7985
<b>30</b>	3,0747	5,2222	4,7857
<b>40</b>	3,0619	5,2094	4,7729
<b>50</b>	3,0491	5,1966	4,7601
<b>60</b>	3,0363	5,1838	4,7473
<b>70</b>	3,0235	5,1710	4,7345
<b>80</b>	3,0107	5,1582	4,7217
<b>90</b>	2,9979	5,1454	4,7089
<b>100</b>	2,9852	5,1327	4,6962
<b>150</b>	2,9212	5,0687	4,6322
<b>200</b>	2,8573	5,0048	4,5683
<b>250</b>	2,7933	4,9408	4,5043
<b>298</b>	2,7319	4,8794	4,4429
<b>300</b>	2,7294	4,8769	4,4404

**Tableau (4.15) : Les gaps directs et indirects du CuBr en fonction de la température (modèle 1)**

<b>T(k)</b>	$E_g^{\Gamma}$ (e.v)	$E_g^X$ (e.v)	$E_g^L$ (e.v)
<b>0</b>	3,1003	4,8278	4,4608
<b>10</b>	3,0095	4,8225	4,4555
<b>20</b>	3,0903	4,8178	4,4508
<b>30</b>	3,0855	4,8130	4,4460
<b>40</b>	3,0807	4,8082	4,4412
<b>50</b>	3,0759	4,8034	4,4364
<b>60</b>	3,0711	4,7986	4,4316
<b>70</b>	3,0663	4,7938	4,4268
<b>80</b>	3,0615	4,7890	4,4220
<b>90</b>	3,0567	4,7842	4,4172
<b>100</b>	3,0519	4,779	4,4124
<b>150</b>	3,0280	4,7555	4,3885
<b>200</b>	3,0040	4,7315	4,3645
<b>250</b>	2,9801	4,7076	4,3406
<b>298</b>	2,9571	4,6846	4,3176
<b>300</b>	2,9561	4,6836	4,3166

**Tableau (4.16) : Les gaps directs et indirects du CuI en fonction de la température (modèle 1)**

T(k)	$E_g^F$ (e.v)	$E_g^X$ (e.v)	$E_g^L$ (e.v)
0	3,3944	4,9506	4,6175
10	3,3925	4,9487	4,6156
20	3,3914	4,9476	4,6145
30	3,3901	4,9463	4,6132
40	3,3889	4,9451	4,6120
50	3,3877	4,9439	4,6108
60	3,3864	4,9426	4,6095
70	3,3852	4,9414	4,6083
80	3,3839	4,9401	4,6070
90	3,3827	4,9389	4,6058
100	3,3814	4,9376	4,6045
150	3,3752	4,9314	4,5983
200	3,3689	4,9251	4,5920
250	3,3627	4,9189	4,5858
298	3,3567	4,9129	4,5798
300	3,3564	4,9126	4,5795

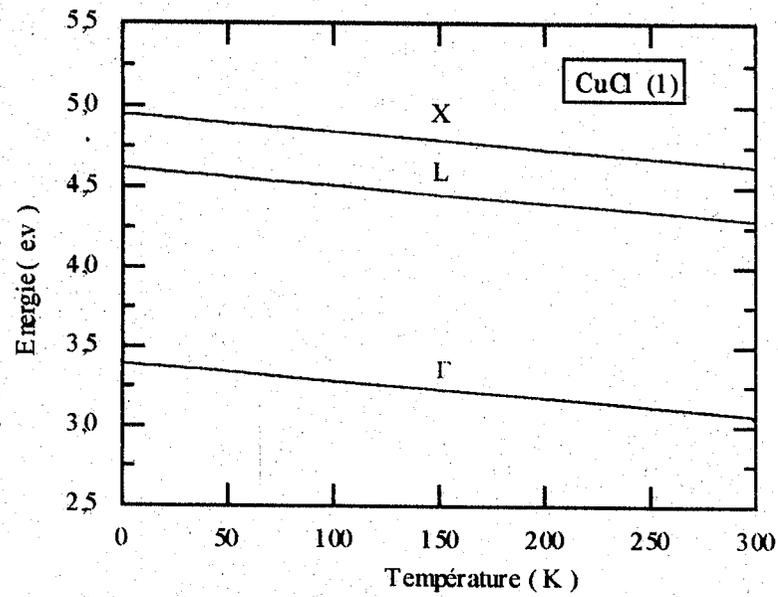
**Tableau(4.17) : Les gaps directs et indirects du CuCl en fonction de la température (modèle 2)**

<b>T(k)</b>	<b><math>E_g^r</math> (e.v)</b>	<b><math>E_g^x</math> (e.v)</b>	<b><math>E_g^L</math> (e.v)</b>
<b>0</b>	3,1136	5,2611	4,8246
<b>10</b>	3,1096	5,2571	4,8206
<b>20</b>	3,1091	5,2566	4,8201
<b>30</b>	3,1085	5,2560	4,8195
<b>40</b>	3,1073	5,2548	4,8183
<b>50</b>	3,1060	5,2539	4,8170
<b>60</b>	3,1046	5,2523	4,8158
<b>70</b>	3,1035	5,2510	4,8145
<b>80</b>	3,1022	5,2497	4,8132
<b>90</b>	3,1010	5,2485	4,8120
<b>100</b>	3,0997	5,2472	4,8107
<b>150</b>	3,0933	5,2408	4,8043
<b>200</b>	3,0868	5,2343	4,7978
<b>250</b>	3,0804	5,2279	4,7914
<b>298</b>	3,0742	5,2217	4,7852
<b>300</b>	3,0740	5,2215	4,7850

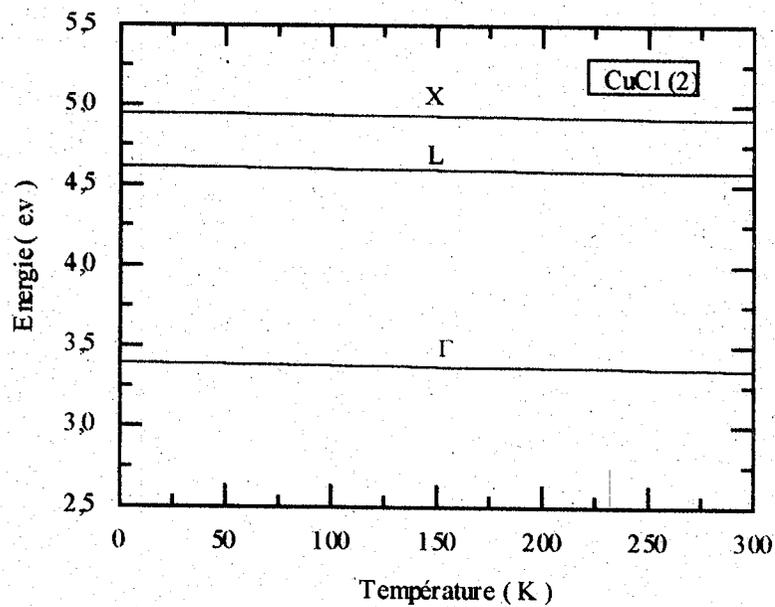
**Tableau (4.18) : Les gaps directs et indirects du CuBr en fonction de la température (modèle 2)**

T(k)	$E_g^F$ (e.v)	$E_g^X$ (e.v)	$E_g^L$ (e.v)
0	3,1003	4,8278	4,4608
10	3,0975	4,8250	4,4580
20	3,0963	4,8238	4,4568
30	3,0947	4,8222	4,4552
40	3,0932	4,8207	4,4537
50	3,0916	4,8191	4,4521
60	3,0900	4,8175	4,4505
70	3,0885	4,8160	4,4490
80	3,0869	4,8144	4,4474
90	3,0853	4,8128	4,4458
100	3,0837	4,8112	4,4442
150	3,0758	4,8033	4,4363
200	3,0679	4,7954	4,4284
250	3,0600	4,7875	4,4205
298	3,0524	4,7799	4,4129
300	3,0521	4,7796	4,4126

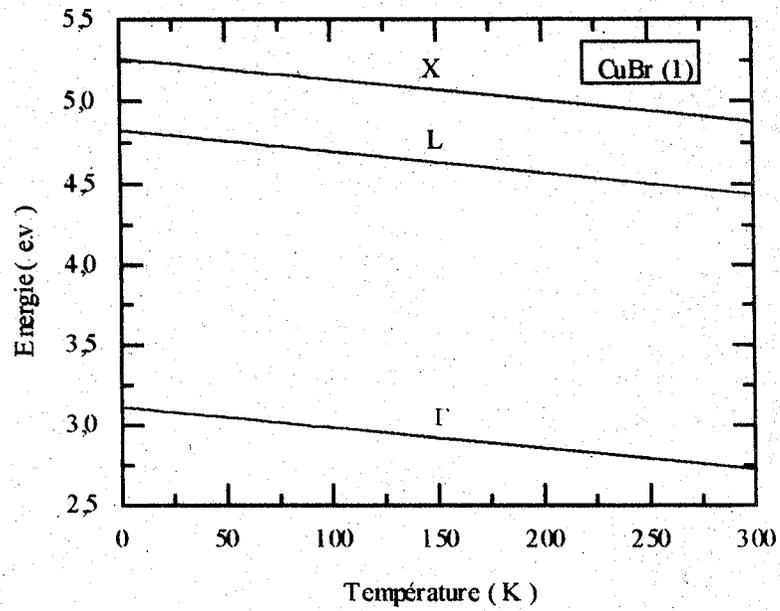
**Tableau (4.19) : Les gaps directs et indirects du Cul en fonction de la température (modèle 2)**



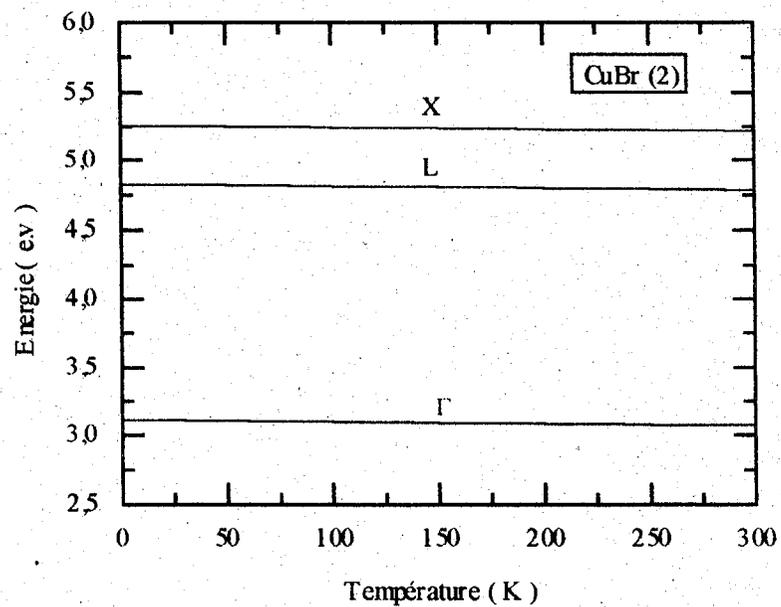
**Fig.(4.19) : Variation des gaps énergétiques du CuCl en fonction de la température (modèle 1 )**



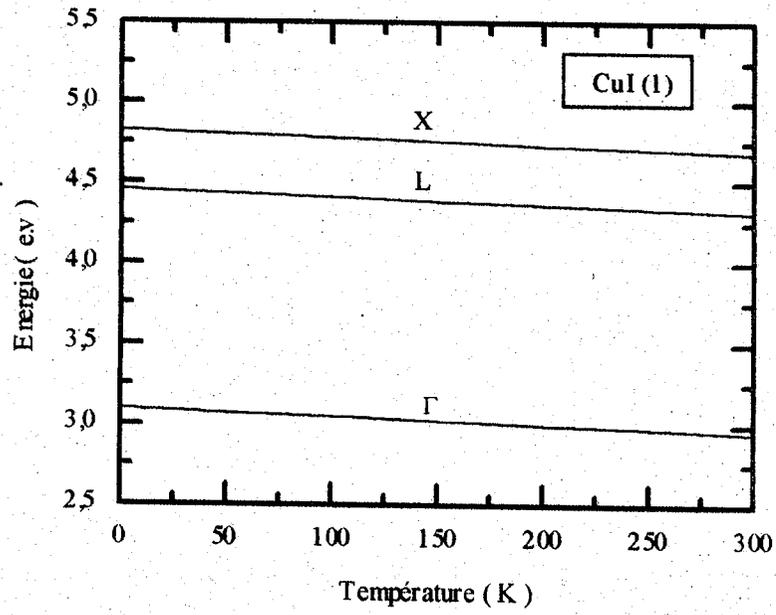
**Fig.(4.20) : Variation des gaps énergétiques du CuCl en fonction de la température (modèle 2 )**



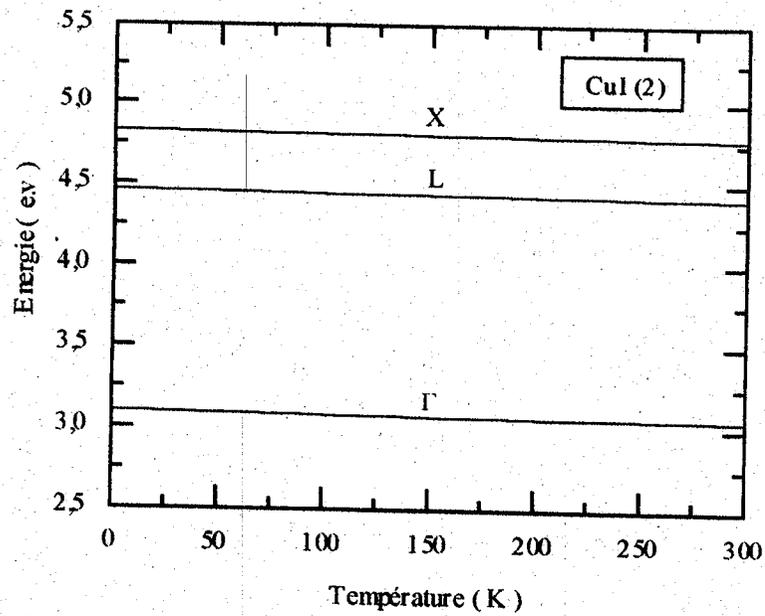
**Fig.(4.21) : Variation des gaps énergétiques du CuBr  
En fonction de la température ( modèle 1 )**



**Fig.(4.22) : Variation des gaps énergétiques du CuBr  
En fonction de la température ( modèle 2 )**



**Fig.(4.23) : Variation des gaps énergétiques du CuI en fonction de la température ( modèle 1 )**



**Fig.(4.24) : Variation des gaps énergétiques du CuI en fonction de la température ( modèle 2 )**

Modèle (2) :

$$E_{g(\text{CuCl})}^{\Gamma}(T) = 3,394 - 1,2639 \cdot 10^{-4} T + 4,0642 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (4.10)$$

$$E_{g(\text{CuBr})}^{\Gamma}(T) = 3,1122 - 1,2469 \cdot 10^{-4} T - 9,2875 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (4.11)$$

$$E_{g(\text{CuI})}^{\Gamma}(T) = 3,0996 - 4,8143 \cdot 10^{-4} T + 6,6873 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (4.12)$$

Les résultats obtenus par interpolation polynomiale, nous permettent de déterminer les gaps énergétiques des trois composés, au point  $\Gamma$  pour différentes températures. Notons toutefois que ces températures ne peuvent varier librement, mais doivent être prises dans l'intervalle des températures de la phase  $\gamma$ , propre à chacun des semi-conducteurs étudiés.

La complexité de l'étude de l'effet de la température sur les propriétés électroniques, prises en considération dans notre étude, des halogénures de cuivre, est engendré principalement des transitions de phases qui ont lieu lorsqu'on atteint les températures critiques.

Les valeurs calculées des gaps énergétiques au point  $\Gamma$  pour le CuCl, CuBr et CuI à partir du premier et du second modèle, pour des températures supérieures à  $T=300\text{K}$ , sont regroupées dans les tableaux (4.20.a) et (4.20.b).

Température (K)	<i>CuCl</i>	<i>CuBr</i>	<i>CuI</i>
300	3.0705	2.7294	2.9561
350	2.9957	2.6662	2.9322
400	2.9321	2.6025	2.9083
450	2.8668	2.5388	2.8846
500	2.7998	2.4752	2.8608
550	2.7310	2.4116	2.8371
600	2.6605	2.3481	2.8134

**Tableau (4.20.a): Les gaps directs en  $\Gamma$  pour le CuCl, CuBr et CuI pour différentes températures (Modèle 1).**

Température (K)	<i>CuCl</i>	<i>CuBr</i>	<i>CuI</i>
300	3.3564	3.0740	3.0521
350	3.3502	3.0674	3.0440
400	3.3440	3.0608	3.0362
450	3.3379	3.0542	3.0285
500	3.3318	3.0475	3.0207
550	3.3257	3.0408	3.0130
600	3.3196	3.0340	3.0054

**Tableau (4.20.b): Les gaps directs en  $\Gamma$  pour le *CuCl*, *CuBr* et *CuI* pour différentes températures (Modèle 2).**

Les figures (4.19), (4.21) et (4.23) représentent les variations respectives des gaps d'énergie du *CuCl*, *CuBr* et *CuI* en fonction de la température, en considérant les coefficients de Varshni calculés à partir du premier modèle.

En augmentant la température de 0K à 300K, On note une diminution de tous les gaps, aussi bien directs qu'indirects, soient les transitions de  $\Gamma_{15}(2)$  à  $\Gamma_1(2)$ , de  $\Gamma_{15}(2)$  à  $X_3(3)$  et de  $\Gamma_{15}(2)$  à  $L_1(3)$ .

On dit alors que les gaps énergétiques varient inversement avec la température.

Les relations (4.7), (4.8) et (4.9) ; tirées par interpolation polynomiale des courbes représentées dans les figures (4.19), (4.21) et (4.23) donnant la variation des trois gaps cités ci-dessus, propres aux trois matériaux étudiés ; nous permettent d'avoir une description mathématique d'une telle variation en fonction de la température.

Par la suite, si on compare la variation de ces gaps en fonction de la température avec celle des mêmes matériaux, en considérant les coefficients de Varshni calculés à partir du deuxième modèle, représentées dans les figures (4.20), (4.22) et (4.24), et en gardant toujours le même intervalle de températures, on ne distingue aucun changement quant aux allures générales des courbes du premier modèle.

Les gaps subissent là aussi une variation inverse en fonction de la température, avec une nette différence au niveau des pentes.

Les gaps énergétiques propres au deuxième modèle varient de façon moins accentuée avec la température, en contraste avec ceux du premier modèle en considérant les trois matériaux et les mêmes intervalles de température.

On prend par exemple, les gaps des trois matériaux au point  $\Gamma$ . On voit que pour le CuCl, le gap varie de 3.3944 e.v à  $T=0K$  jusqu'à 3.0705 e.v à  $T=300K$  pour le premier modèle, tandis que le gap du même matériau et au même point, varie de 3.3944 e.v à  $T=0K$  jusqu'à 3.3564 e.v à  $T=300K$ .

Cette observation est valable pour les deux autres matériaux à savoir le CuBr et le CuI.

En comparant les gaps calculés du CuCl, respectifs au premier et au second modèle, au point  $\Gamma$  et à la température  $T=300K$ , avec le gap du même matériau, pour la même température, cité en référence [56] ayant une valeur de 3.17 e.v; on voit que cette valeur est très proche de celles déterminées dans nos calculs et qui sont égales à 3.0705 e.v pour le premier modèle et 3.3564 e.v pour le deuxième modèle.

Les valeurs calculées dans les deux modèles considérées concordent parfaitement avec les résultats expérimentaux.

Le premier modèle donne une valeur légèrement plus précise que le second.

Ce qui montre l'efficacité de notre approche ainsi que la validité de nos résultats.

**IV - 9)- Variation des paramètres du réseau en fonction de la température :**

Les constantes du réseau sont calculés pour le CuCl, CuBr et CuI pour différentes températures , à partir de la relation (3.6) pour les deux modèles considérés.

Le tableau (4.20) regroupe les valeurs expérimentales des constantes du réseau pour les trois semi-conducteurs. Les constantes du réseau calculées , sont rassemblées dans les tableaux (4.21) et (4.22) .

	<b>CuCl</b>	<b>CuBr</b>	<b>CuI</b>
<b>a(A°)</b>	5.406	5.691	6.043

**Tableau (4.20) : Constantes de réseau du CuCl, CuBr et CuI à T=298K [5]**

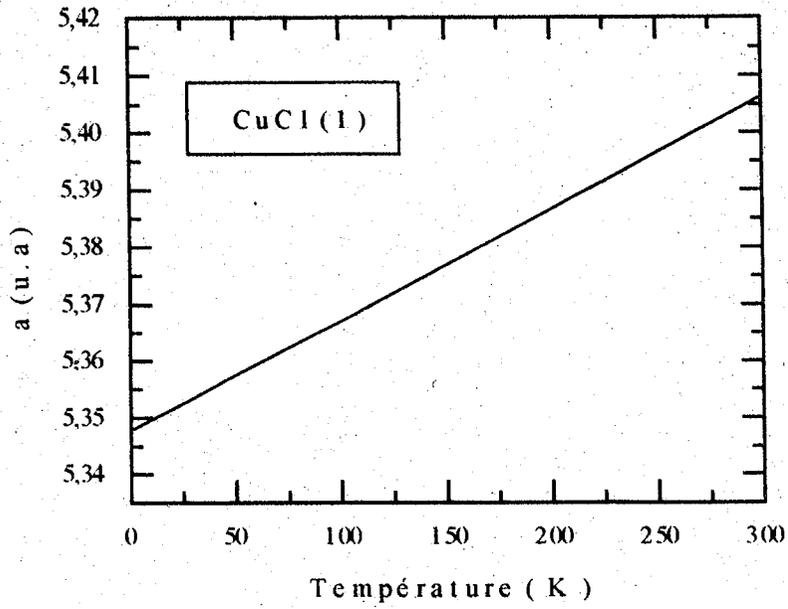
Les figures (4.25), (4.27) , (4.29); (4.26), (4.28) et (4.29) représentent les variations respectives des paramètres du réseau du CuCl, CuBr et CuI en fonction de la température, en considérant les coefficients de Varshni calculés à partir du premier et du deuxième modèle.

T(k)	a (Å)		
	CuCl	CuBr	CuI
0	5,3478	5,6186	6,0137
10	5,3498	5,6211	6,0148
20	5,3517	5,6235	6,0157
30	5,3536	5,6258	6,0167
40	5,3556	5,6262	6,0177
50	5,3575	5,6306	6,0186
60	5,3594	5,6330	6,0196
70	5,3613	5,6354	6,0206
80	5,3633	5,6378	6,0216
90	5,3652	5,6402	6,0225
100	5,3671	5,6426	6,0235
150	5,3768	5,6546	6,0284
200	5,3866	5,6668	6,0333
250	5,3965	5,6791	6,0382
298	5,4060	5,6910	6,0430
300	5,4064	5,6914	6,0432

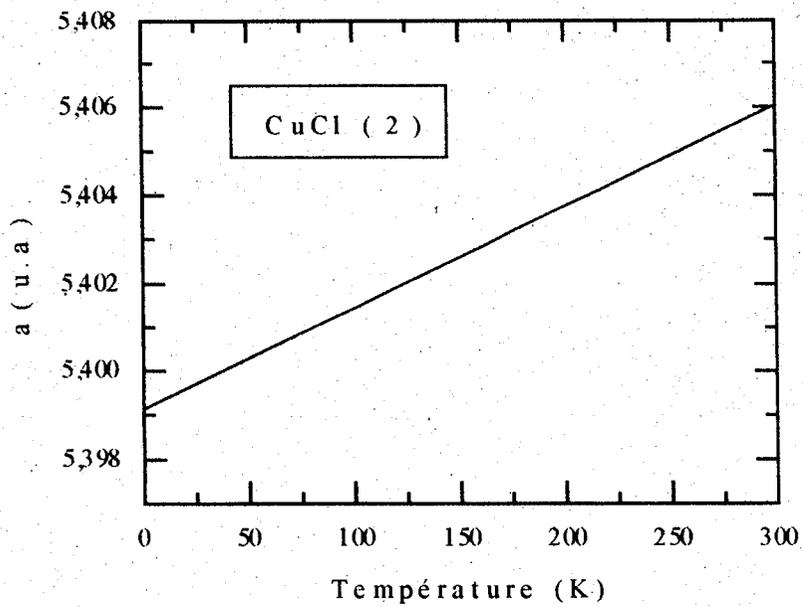
**Tableau (4.21) : Paramètres du réseau du CuCl , CuBr et CuI en fonction de la température (modèle 1)**

T(k)	a (Å)		
	CuCl	CuBr	CuI
0	5,39906	5,68337	6,03315
10	5,39941	5,68414	6,03373
20	5,39961	5,68424	6,03397
30	5,39985	5,68435	6,03430
40	5,40007	5,68459	6,03461
50	5,40029	5,68484	6,03494
60	5,40053	5,68507	6,03527
70	5,40075	5,68532	6,03557
80	5,40099	5,68557	6,03590
90	5,40121	5,68580	6,03623
100	5,40145	5,68606	6,03656
150	5,40259	5,68730	6,03818
200	5,40375	5,68855	6,03981
250	5,40489	5,68980	6,04144
298	5,40600	5,69100	6,04300
300	5,40606	5,69104	6,04306

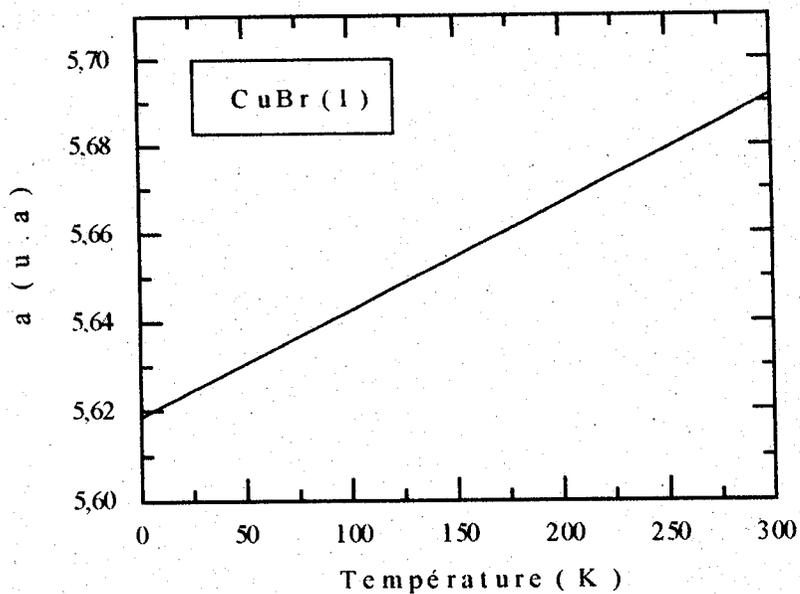
**Tableau (4.22) : Paramètres du réseau. du CuCl, CuBr et CuI en fonction de la température (modèle 2)**



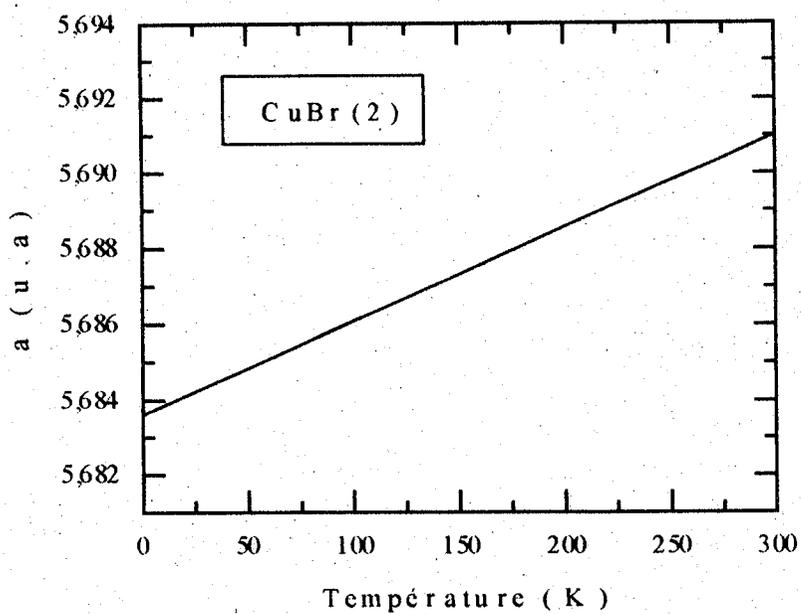
**Fig. (4.25):** Variation de la constante du réseau du CuCl en fonction de la température ( modèle 1 )



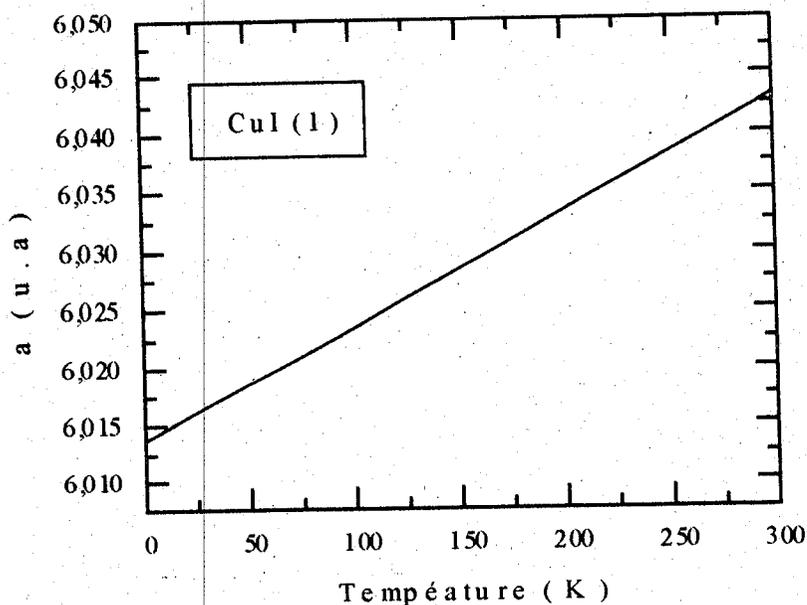
**Fig.(4.26):** Variation de la constante du réseau du CuCl en fonction de la température ( modèle 2 )



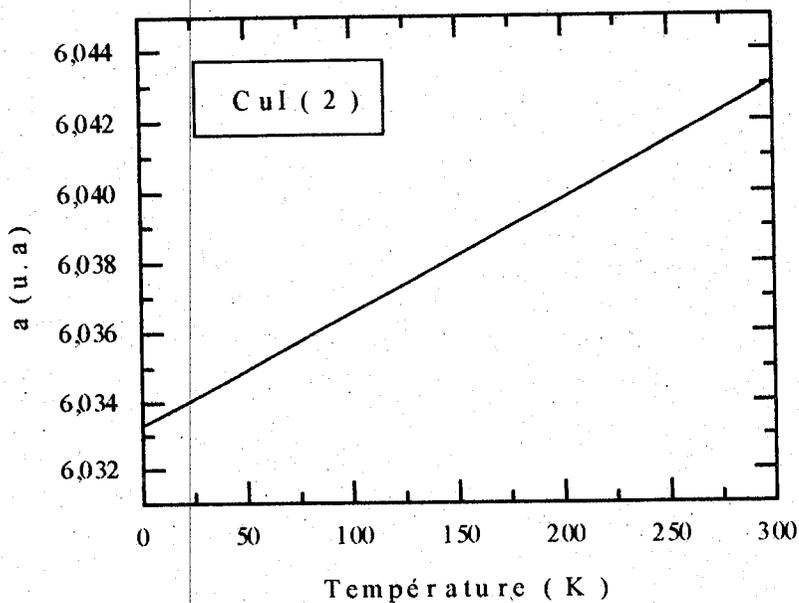
**Fig.(4.27) : Variation de la constante du réseau du CuBr en fonction de la température ( modèle 1 )**



**Fig.(4.28) : Variation de la constante du réseau du CuBr en fonction de la température ( modèle 2 )**



**Fig.(4.29) : Variation de la constante du réseau du CuI en fonction de la température ( modèle 1 )**



**Fig.(4.30): Variation de la constante du réseau du CuI en fonction de la température ( modèle 2 )**

L'interpolation polynomiale des valeurs du paramètre du réseau en fonction de la température donne les expressions suivantes pour les trois composés :

Modèle (1) :

$$a_{\text{CuCl}} = 5,3478 + 1,9125 \cdot 10^{-4} T + 1,2767 \cdot 10^{-8} T^2 \quad (4.13)$$

$$a_{\text{CuBr}} = 5,6186 + 2,3710 \cdot 10^{-4} T + 1,7925 \cdot 10^{-8} T^2 \quad (4.14)$$

$$a_{\text{CuI}} = 6,0137 + 9,6958 \cdot 10^{-5} T + 3,5837 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (4.15)$$

Modèle (2) :

$$a_{\text{CuCl}} = 5,3991 + 2,3194 \cdot 10^{-5} T - 4,9459 \cdot 10^{-10} T^2 \quad (4.16)$$

$$a_{\text{CuBr}} = 5,6836 + 2,4706 \cdot 10^{-5} T + 7,7755 \cdot 10^{-10} T^2 \quad (4.17)$$

$$a_{\text{CuI}} = 6,0332 + 3,2791 \cdot 10^{-5} T - 7,9078 \cdot 10^{-10} T^2 \quad (4.18)$$

En augmentant la température de 0K à 600K, on note une augmentation des paramètres du réseau cristallins propres à chacun des trois composés considérés.

On dit, alors, que les paramètres du réseau varient directement avec la température.

Les relations (4.13), (4.14) et (4.15) ; tirées par interpolation polynomiale des courbes représentées dans les figures (4.25), (4.27) et (4.29) donnant la variation des trois paramètres du réseau cités, propres aux trois matériaux étudiés, nous permettent d'avoir une description mathématique d'une telle variation en fonction de la température.

Température (K)	<i>CuCl</i>	<i>CuBr</i>	<i>CuI</i>
300	5.4064	5.6914	6.0432
350	5.4163	5.7037	6.0480
400	5.4263	5.7163	6.0530
450	5.4364	5.7289	6.0580
500	5.4466	5.7416	6.0630
550	5.4568	5.7544	6.0681
600	5.4671	5.7673	6.0731

**Tableau (4.23): Les paramètres du réseau du CuCl, CuBr et CuI pour différentes températures (Modèle 1).**

Température (K)	<i>CuCl</i>	<i>CuBr</i>	<i>CuI</i>
300	5.40606	5.69104	6.04306
350	5.40721	5.69234	6.04457
400	5.40829	5.69360	6.04618
450	5.40943	5.69487	6.04779
500	5.41057	5.69614	6.04939
550	5.41170	5.69742	6.05099
600	5.41283	5.69870	6.05258

**Tableau (4.24): Les paramètres du réseau du CuCl, CuBr et CuI pour différentes températures (Modèle 1).**

Les tableaux (4.23) et (4.24), englobent les valeurs respectives des paramètres du réseau du CuCl, CuBr et CuI, du premier et du deuxième modèle pour différentes températures, allant jusqu'à  $T=600\text{K}$ .

Par la suite, si on compare la variation de ces paramètres du réseau en fonction de la température avec celle des mêmes matériaux, en considérant les coefficients de Varshni calculés à partir du deuxième modèle, représentées dans les figures (4.26), (4.28) et (4.30), et en gardant toujours le même intervalle de températures, on ne distingue aucun changement quant aux allures générales des courbes, c'est à dire que les paramètres du réseau subissent, là aussi, une variation directe avec la température, avec une nette différence au niveau des pentes.

Les paramètres du réseau propres au deuxième modèle, pour les trois matériaux, varient de manière moins prononcée avec la température, en contraste avec ceux du premier modèle.

Prenons par exemple, les paramètres du réseau calculés des trois matériaux au point  $\Gamma$ . On voit que pour le CuCl, les paramètres du réseau varient de  $5.4064 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=300\text{K}$  jusqu'à  $5.3478 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=0\text{K}$  pour le premier modèle, tandis que les paramètres du réseau du même matériau et au même point, varie de  $5.4060 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=300\text{K}$  jusqu'à  $5.3990 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=0\text{K}$ .

Les paramètres du réseau du CuBr varient de  $5.6914 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=300\text{K}$  jusqu'à  $5.6186 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=0\text{K}$  pour le premier modèle, tandis que les paramètres du réseau du même matériau et au même point, varie de  $5.6910 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=300\text{K}$  jusqu'à  $5.6833 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=0\text{K}$ .

Les paramètres du réseau du CuI varient de  $6.0432 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=300\text{K}$  jusqu'à  $6.0137 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=0\text{K}$  pour le premier modèle, tandis que les paramètres du réseau du même matériau et au même point, varie de  $6.0430 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=300\text{K}$  jusqu'à  $6.0331 \text{ \AA}^\circ$  à  $T=0\text{K}$ .

# CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la température sur les propriétés électroniques des halogénures de cuivre, à savoir, le chlorure de cuivre CuCl, le bromure de cuivre CuBr et l'iodure de cuivre CuI, matériaux appartenant à la famille des semi-conducteurs de type I-VII.

Afin de déterminer les structures de bandes, les gaps énergétiques directs et indirects aux points de haute symétrie, et les constantes du réseau cristallin de ces trois matériaux, sous l'influence de la température, nous avons utilisé la méthode des liaisons fortes, couplée au modèle empirique de Varshni.

L'un des problèmes auxquels nous nous sommes confrontés, réside dans l'énorme manque des données expérimentales nécessaires pour le bon acheminement d'une telle étude.

En effet, le modèle que nous avons utilisé nécessite la connaissance de deux coefficients empiriques  $\alpha$  et  $\beta$ .

Ces derniers sont spécifiques pour chaque matériau, et ne sont donnés, au niveau de la littérature que pour quelques composés, parmi lesquels, ne figurent aucun de nos trois semi-conducteurs.

Afin de contourner ce problème, nous nous sommes basés sur des valeurs des gaps énergétiques expérimentales pour différentes températures ainsi que sur quelques approximations pour calculer ces coefficients.

Nous avons regroupé les résultats obtenus en considérant deux modèles. La comparaison de nos résultats avec les valeurs expérimentales existantes montre une grande concordance entre eux.

Ceci reste vrai pour les résultats obtenus à partir des deux modèles considérés. Nous remarquons cependant, une légère avance au niveau de la précision, en faveur du deuxième modèle.

Aussi dans ces travaux, nous retenons quelques conclusions qui, à notre avis restent pertinentes :

Les bandes de valence supérieures des trois composés varient sensiblement, quand la température augmente.

Quant aux bandes de conduction, on note une variation plutôt prononcée, elles diminuent d'une valeur assez importante quand les composés en question subissent une augmentation de température.

A partir de ce qui précède, on dit, que les gaps respectifs de CuCl, CuBr et CuI sont sujets à une variation inversement proportionnelle à l'augmentation de la température.

En variant la température, jusqu'à 600K, les halogénures de cuivre cristallisent toujours dans la structure Zinc-Blende. Notons aussi que la température n'engendre aucun changement quant au type du gap. Les halogénures de cuivre, restent des matériaux à gap direct.

Les résultats de nos travaux notamment la mise au point des coefficients figurant dans l'équation empirique de Varshni propre à ces matériaux, peuvent être étendus dans leurs applications à d'autres propriétés optiques et électroniques en vue d'une généralisation des champs d'application.

Nos travaux présentent un intérêt certain dans la connaissance des gaps énergétiques pour les trois composés, portés à différentes températures, en vue d'une éventuelle application énergétique à priori dans le domaine du photovoltaïque.

Par ailleurs, nous avons vu que les gaps respectifs des halogénures de cuivre  $T=300K$ , ne peuvent avoir des valeurs inférieures à 2.7294 e.v calculée pour le CuBr dans premier modèle et 3.0521 e.v calculée pour le CuI dans le deuxième modèle.

Celles-ci étant trouvées pour une température égale à 300K, valeur correspondante à la valeur moyenne atteinte par les panneaux solaires. Les températures maximales des panneaux solaires ne pouvant franchir la limite des 60°C.

Nous pouvons voir aisément que les gaps correspondant à cette température, restent au dessus des valeurs spécifiques des matériaux, dits de bonne qualité solaire. Ce qui montre à priori, la divergence des gaps de nos matériaux avec ceux des matériaux les plus utilisés dans la conversion photoélectrique, qui sont de l'ordre de 1e.v pour le Si, le Ge et le CdTe.

Néanmoins, les halogénures de cuivre restent des matériaux, ayant une large application dans le domaine de l'électronique et de la micro-électronique. En particulier dans la fabrication des détecteurs, des piles à combustible, des diodes lasers, ainsi que d'autres composants ayant une multitude d'utilisation dans les différents domaines, médical, militaire...

Comme perspective dans nos travaux futures, notre champ de recherche peut s'élargir pour la généralisation de l'étude à d'autres matériaux avec éventuellement d'autres méthodes de modélisation et de simulation.

***R*EFERENCES**  
***B*BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] - K. S Song  
J. Phys. Chem. Solids. 28 , 2033 (1967)
- [2] - M.A.Khan  
J. Phys. Chem. Solids. 31 , 2309 (1970)
- [3] - E. Calabrese and W.B. Fowler  
Phys. Stat. Solid (b) 57 , 135 (1973)
- [4] - A. Goldmann and M. Cardonna  
Phys. Rev. B10 , 4388 (1974)
- [5] - A. Goldmann  
Phys. Stat. Sol. (b) 81 , 9 (1977)
- [6] - A. Zunger and M.L Cohen  
Phys. Rev. B20 , 1189 (1979)
- [7] - L. Kleinmann and K. Medinick  
Phys. Rev. B20 , 2487 (1979)
- [8] - A. B. Kunz and R.S. Weidman  
J. Phys. C. Solid Stat. Phys. 12 (1979)
- [9] - A. J Freeman , and al  
J. Quant. Chem. 13 , 445 (1979)
- [10] - G. A. Baraff and G. B. Bachelet  
Phys. Rev. B24 , 915 (1981)
- [11] - Pandey and M. J. Seel  
Phys. Rev. B47 ; 6299 (1993)
- [12] - S. Hule and D. A. Keen  
Phys. Rev. B50 , 5868 (1994)
- [13] - G. D. Lee and M. H. Lee  
Phys. Rev. B52 , 1459 (1995)
- [14] - J. Pollmann and D. Vogel  
Phys. Rev. B52 , 143 - 165 (1995)

- [15] - W. Goddard and X. Chen and J. Hu  
Phys. Rev. B53 , 1377 (1996)
- [16] - B. Khelifa , A. Zaoui and M. Ferhat  
Mater. Sci. Eng. B39 , 95 (1996)
- [17] - M. Certier , M. Ferhat and B. Khelifa  
Phys. Letter A 216 , 187 (1996)
- [18] - M. Ferhat , H. Aourag and B. Khelifa  
Phys. Letter A (1997)
- [19] - P.F. Weller  
J.Cem. 47 , 501-507 (1970)
- [20] - J.C. Slater and G.F Koster  
J. Phy. Rev. 94 , 1498-1524 (1954)
- [21] - F.Bloch  
Z. Physik , 52 , 555-600 (1928)
- [22] - M.Ladd  
Chemical Bonding in Solids and Fluids- Ellis Horwood  
Chichester , England (1994)
- [23] - P.V. Yu and M. Cardona  
Fundamentals of semiconductors. Physics and Material proprieties  
Spinger , verlag (1996)
- [24] - W.A. Harison  
Electronic Structure and the proprieties of solids  
Freeman , San Francisco (1989)
- [25] - D.A. Papaconstantopolus  
handbook of the band structure of elemental solids  
Plenum , New York (1986)

- [26] - M. Ferhat  
Thèse de Doctorat d'Etat , Es-Sénia , Oran (1997)
- [27] - D.J. Chadi and M.L. Cohen  
Phys.Stat.Solid , 68 , 405 (1975)
- [28] - P. Vogl , H.P. Hjalmarson and J.D. Dow  
J.Phys.Chem.Solids , 44 , 365 (1983)
- [29] - A. Blacha , H. Presting and M. Cardona  
Phys.Stat.Solid. (b) , 126 , 11 (1975)
- [30] - M.L. Cohen and D.J Chadi  
Handbook of semiconducteurs , Vol2 , edited by balanski
- [31] - H.Y Fan  
Phys , Rev ,B82 , 900 (1951)
- [32] - A. Davidov  
Théorie du solide (1980)
- [33] - M.REZKI  
Thèse d'état (Université S.B.A) (1995)
- [34] - N. SEDDIKI  
Thèse de Magister (Université de Tlemcen) (1998)
- [35] - A. Chahed  
Thèse de Magister Université S.B.A (1996)
- [36] - Y.P. Varchni  
Physica (Utrecht ) 34,149 (1967)

- [37] - E.Grilli M.Guzzi and R.Zamboni  
Phys. Rev. B , Volume 45 , 1638 (1992)
- [38] - C. K. Kim , P. Lautenschlager , and M Cardona  
Solid State Communication , Vol 59 , N°12, pp797-802, (1986)
- [39] - Z. Chama  
Thèse de Magister (Université S.B.A) (1994)
- [40] - B.Weller and al  
Phys.0 Rev. B12 , 5792 (1975)
- [41] - K. Zanio  
Semiconducteurs and semimetals, Vol13 (1978)
- [42] - C. Kittel  
Introduction à la physique de l'état solide , 5<sup>ième</sup> édition (Dunod 1983)
- [43] - H. Aourag & Al  
Mater - Chem. Phys. 36 , 77-79 (1993)
- [44] - A. Goldmann and D. Westphal  
J. Phys. C. : Solid State Phys. 16, 1335 (1983)
- [45] - J.G. Gross & al  
Solid Stat Commun 36 , 907 (1980)
- [46] - D. Westphal and A.Goldmann  
J. Phys. C. : Solid State Phys. 15 , 6661 (1982)
- [47] - S-H. Wei and A. Zunger  
Phys. Rev. B37 , 8958 (1988)
- [48] - S. Lewonczuk & al  
Phys. Rev. B Vol. 49 , 4 2344-2350 (1994)



\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_