



HAL
open science

Contribution à l'étude des spectres optiques des semi-conducteurs en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique

Abdelkrim Chetouane

► **To cite this version:**

Abdelkrim Chetouane. Contribution à l'étude des spectres optiques des semi-conducteurs en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1987. Français. NNT : 1987METZ015S . tel-01775728

HAL Id: tel-01775728

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775728>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE METZ
CENTRE LORRAIN D'OPTIQUE ET ELECTRONIQUE DES SOLIDES

THESE

DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ
EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	19870305
Cote	SI M3 87/15
Loc	Magasin

présentée par

Abdelkrim CHETOUANE



**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SPECTRES OPTIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS
EN PRESENCE D'UNE IMPURETE SUBSTITUTIONNELLE ISOELECTRONIQUE**

Soutenue le 30 Novembre 1987 devant la Commission d'Examen

Président : C. CARABATOS-NEDELEC Professeur (Université de METZ)
Examineurs : J. HUGEL Maître de conférence
(Université de METZ)
" R. LEVY Directeur de Recherche au C.N.R.S
(U.L.P. de Strasbourg)
" J.C PARLEBAS Chargé de Recherche au C.N.R.S.
(U.L.P. de Strasbourg)
" B. STEBE Professeur (Université de METZ)
" K.H. WEYRICH Docteur (Université de SARREBRUCK)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre Lorrain d'Optique et Electronique du Solide (C.L.O.E.S.) de l'Université de METZ, dont le Directeur est Monsieur le Professeur C. CARABATOS-NEDELEC. Je le remercie tout particulièrement, d'une part, pour ses qualités humaines qui ont toujours été empreintes d'une grande cordialité et, d'autre part, le grand honneur qu'il me fait en acceptant de presider ce jury.

Messieurs les Docteurs J. HUGEL, Maitre de Conference à l'Université de Metz et J.C. PARLEBAS, Chargé de Recherche au C.N.R.S. à l'Université LOUIS PASTEUR de STRASBOURG ont dirigé ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude, pour m'avoir encouragé et soutenu dans ces grandes épreuves avec beaucoup de patience, et pour l'esprit amical et la confiance inébranlable qu'ils ont manifestés tout le long de cette étude. De plus, je dois reconnaître que sans leur aide continue ce travail serait incomplet.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur R. LEVY, Directeur de recherche au C.N.R.S. à l'Université LOUIS PASTEUR de STRASBOURG, qui n'a pas ménagé son temps ni son effort, en acceptant la tâche ingrate de rapporteur. Qu'il trouve à travers ces lignes l'expression

de mes sentiments respectueux.

Je remercie également le Professeur B.STEBE, Directeur Adjoint du C.L.O.E.S., de m'avoir fait l'honneur de siéger dans le jury de cette thèse; je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt bienveillant qu'il a porté à mon travail.

Que Monsieur le Docteur K.H.WEYRICH, de l'Université de SARREBRUCK (R.F.A.), soit vivement remercié de la disponibilité dont il m'a fait honneur en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.

Je serais ingrat si je passais sous silence l'amitié et la participation de tous les membres du Laboratoire à l'élaboration de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Enfin j'adresse vivement mes très sincères remerciements à mademoiselle NATHALIE CHERRIER qui a assumé avec compétence et beaucoup de patience, l'impression de ce mémoire.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
<u>CHAPITRE I.</u> Absorption optique d'un semi-conducteur en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.	7
Introduction	9
1.1 Densité spectrale d'un alliage dilué.	10
1.1.1 Hamiltonien du cristal en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.	10
1.1.2 Expression des éléments de matrice du potentiel d'impureté.	11
1.1.3 Fonction de Green de l'alliage dilué.	12
1.1.4 Définition de la densité spectrale de l'alliage dilué.	14
1.2 Expression de la partie imaginaire de la fonction diélectrique d'un semi-conducteur en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.	16
1.2.1 Rappel : partie imaginaire de la fonction diélectrique pure.	16
1.2.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique en présence d'une impureté substitutionnelle.	17

1.2.3	Expressions détaillées des différentes contributions.	20
1.2.4	Interprétation physique des différentes contributions.	23
	Conclusion	23
 <u>CHAPITRE II.</u> Chaîne diatomique en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.		25
	Introduction	27
2.1	Structures de bandes de la chaîne diatomique	27
2.1.1	Equation seculaire.	27
2.1.2	Courbe de dispersion $\epsilon(k)$	29
2.1.3	Densité d'états	32
2.2	Fonction diélectrique en présence d'une impureté substitutionnelle.	35
2.2.1	Expression de la partie imaginaire pure $\epsilon_2^o(\omega)$	36
2.2.2	Expression des contributions à $\epsilon_2^I(\omega)$ dues à l'impureté.	38
2.3	Problèmes d'ordre numérique.	40
2.3.1	Problème du pôle d'ordre 2 dans $\epsilon_2(\omega)$	40
2.3.2	Problème de la valeur limite de η	42
2.4	Résultats	42

Conclusion	44
CHAPITRE III. Modèle d'absorption optique '4f' dans les composés semi-conducteurs de Terre-Rare	52
Introduction	54
3.1 Rappel sur la situation expérimentale et théorique dans les composés semi-conducteurs de Terre-Rare.	55
3.1.1 Situation expérimentale des composés de Terre-Rare.	55
3.1.2 Description de Hammoud et al. des composés de Terre-Rare.	57
3.2 Modèle à deux bandes pour SmS.	58
3.2.1 Hamiltonien du système pur.	59
3.2.2 Hamiltonien et variation de densité d'états du système perturbé.	60
3.3 Fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en présence de U_{fd}	63
3.3.1 Expression de $\epsilon_2^o(\omega)$ et $\epsilon_2^I(\omega)$ en présence de U_{fd} .	63
3.3.2 Expression de $\epsilon_2^o(\omega)$ et $\epsilon_2^I(\omega)$ en fonction de la densité d'états.	64
3.4 Application au sulfure de samarium (SmS)	68
Conclusion	70

<u>CHAPITRE IV.</u> Semi-conducteur de type NaCl à deux bandes non hybridées en présence d'une impureté substitutionnelle isosélectronique.	74
Introduction	76
4.1 Formalisme appliqué à un semi-conducteur de type NaCl à deux bandes non hybridées.	77
4.1.1 Structure de bandes et densités d'états.	77
4.1.2 Fonction diélectrique de l'alliage dilué.	79
4.1.2.1 Cas de l'alliage pur.	79
4.1.2.2 Contribution de l'impureté $\epsilon_2^I(\omega)$ à la fonction diélectrique.	80
4.1.3 Expression de la réflectance différentielle en présence d'une impureté substitutionnelle	81
4.2 Mise en évidence des transitions directes et indirectes pour un cristal de type NaCl à deux bandes non hybridées.	83
4.2.1 Etudes des transitions $p \rightarrow s$	83
4.2.2 Etudes des transitions $s \rightarrow p$	85
4.2.3 Etudes des transitions $p \rightarrow d$ et $d \rightarrow p$.	86
4.3 Généralisation.	88
4.4 Comparaison qualitative aux résultats expérimentaux.	90

Conclusion	90
Conclusion générale.	110
Appendice I : fonction de Green à une impureté.	112
Appendice II: Partie imaginaire de la fonction diélectrique pour un alliage dilué.	114
Appendice III: Densité d'états $n^{\circ\alpha}(\epsilon)$ et fonction de Hilbert $f^{\circ\alpha}(\epsilon)$.	118
Appendice IV: Nombre d'états déplacés - Etats liés.	121

INTRODUCTION GENERALE

Lorsqu'on met une impureté substitutionnelle dans un cristal le spectre d'absorption subit des modifications dues au désordre crée dans le corps pur. Le spectre est alors caractérisé par la présence de niveaux d'impureté et par l'existence de nouvelles structures provenant des changements dans la densité d'états électroniques du corps pur lors de la réalisation de l'alliage. Trois processus ont habituellement été envisagés pour interpréter les spectres des alliages dilués (Tokumoto, 1980).

1) Processus dépendant de la nature de l'impureté et qui correspond à des transitions entre des états du corps pur et les états vides de l'impureté ainsi que des transitions des états d'impuretés vers les états du corps pur. L'aspect théorique de ce processus a été examiné par Caroli (1963), Kjollerstrom (1969) et Bennet et Penn (1975). Ces auteurs ont considéré la réponse optique dans le cadre du modèle Fridel-Anderson appliqué à un alliage dilué. Ce modèle consiste à placer une impureté dans une bande de conduction décrite par des électrons libres ce qui revient à considérer une densité d'états sans structures. Plus concrètement, Fridel (1967), Kanamori (1965), Hayakawa et Yamashita (1975) ont étudié les états d'impuretés dans le nickel ferromagnétique en prenant des densités plus ou moins

réalistes. Dans le cas des alliages de nickel avec des impuretés des métaux de transitions 3d, Friedel (1967) a montré que l'état lié virtuel pouvait être déplacé au dessus du niveau de Fermi. Des calculs CPA (approximation du potentiel cohérent) effectués par Hasegawa et Kanamori (1971) sur NiFe confirment la formation d'un niveau d'impureté vide au dessus du niveau de Fermi dans la bande de spin ↓ du métal. Ce résultat conduit Tokumoto (1980) à interpréter le pic à 1e.v. dans la courbe de conductivité différentielle de NiFe en terme de transitions entre les états du corps pur vers les états vides de l'impureté. Des investigations expérimentales et théoriques ont été menées sur les alliages de cuivre par Drew et Doezema (1972), Lao et al. (1974) et Beaglehole (1976). Les niveaux d'impureté d du nickel apparaissent dans la bande de conduction sp du cuivre et comme dans le cas des alliages de nickel sont décrits de manière satisfaisante par le modèle de l'état lié virtuel de Friedel (1958) et Anderson (1961).

2) Processus indépendant de la nature de l'impureté qui consiste en une modification de la densité d'états du corps pur accompagnée d'une variation de la largeur des bandes ou simplement d'un déplacement de celles-ci. Ce processus a été considéré par Beaglehole et Hendrickson (1969) pour interpréter les résultats de réflectivité des alliages dilués AuFe. Tokumoto (1980) fait appel au même argument

pour expliquer la dépression à 4,5e.v. dans les courbes de conductivité optique différentielle. Les effets de bande comme l'élargissement des lignes d'absorption a été observé sur les alliages $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ avec $0.6 \leq x \leq 1$ par Mariette et al. (1980). Cette modification a été attribuée au désordre local de la structure électronique engendré par des atomes d'azote jouant le rôle d'impureté isoélectronique. Les auteurs précédents ont pu rendre compte de l'évolution de la largeur des bandes en fonction de la composition de l'alliage en introduisant l'effet du désordre local dans la théorie de l'approximation du potentiel cohérent.

3) Un autre processus indépendant de la nature de l'impureté est dû aux transitions indirectes (par non-conservation du vecteur d'onde) créés par sa présence. Dans ce type de processus on s'attend à des structures d'absorption optique dont la fréquence correspond à l'énergie de séparation entre les pics de densité d'états du corps pur et le niveau de Fermi ou à l'énergie de séparation entre les pics occupés et inoccupés du cristal pur. Ce processus a été pris en compte par Joesten et Brown (1966) pour analyser les résultats d'absorption optique des cristaux mixtes AgCl-AgBr. En évaluant la contribution des transitions indirectes à la conductivité, Tokumoto (1980) conclut que l'origine du pic à 2e.v. présent dans tous les alliages dilués de nickel est causée par des transitions qui

ne conservent pas le vecteur d'onde. Jusqu'à présent il n'existe aucun calcul théorique adapté au cas expérimental qui puisse corroborer ou infirmer la validité de la conclusion précédente quant à la réalité de ces transitions. En effet les modèles théoriques qui ont été proposés ne sont pas directement utilisables par les expérimentateurs puisqu'ils font intervenir un formalisme assez compliqué et qu'ils nécessitent un effort numérique important.

La première approche théorique à notre connaissance mettant en évidence l'existence de transitions indirectes a été développée par Velicky et Levin (1970). Ces auteurs ont considéré la conductivité d'un alliage de concentration finie d'impureté en fonction de la fréquence. La conductivité est reliée à une fonction de Green à deux particules par l'intermédiaire de la formule de Kubo et la valeur moyenne de cette fonction est approximée par des fonctions de Green à une particule dans un milieu moyen en utilisant l'approximation du potentiel cohérent.

Le modèle a été appliqué à un alliage comportant une simple bande de conduction de type liaisons fortes et présentant de faibles singularités de Van Hove. L'évaluation numérique montre alors des structures bien nettes produites par les transitions indirectes induites par l'impureté entre des points critiques de la structure de bandes et le niveau

de Fermi. Toutefois l'approximation utilisée qui consiste à découpler la fonction de Green à deux particules ne donne pas le résultat exact dans le cas du problème à une seule impureté.

Plus récemment, Parlebas et Mills (1978) ont repris l'analyse du même phénomène et se sont évertués à traiter le problème de l'impureté isolée de manière exacte au moyen de la fonction diélectrique complexe. Après avoir formulé le problème pour un isolant à deux bandes indépendantes ils ont présenté une étude numérique à une dimension. Leur calcul met en évidence que les structures produites par l'impureté correspondent à des transitions qui ne conservent pas le vecteur d'onde et qui ont lieu entre des points critiques de la structure de bandes du corps pur. Ils ont ainsi démontré qu'en accord avec les prévisions théoriques, leur modèle était apte à décrire les transitions indirectes dans le cas simple étudié.

Le but du présent travail est de tester les possibilités du modèle de Parlebas et Mills dans un cas tridimensionnel et de clarifier les raisons qui "activent" les transitions produites par l'impureté. Pour mener à bien cette étude nous allons utiliser le modèle précédent et procéder par étapes. Le détail de ce travail est présenté dans les quatre chapitres suivants.

Dans le premier chapitre nous étendons le formalisme de Parlebas et Mills (1978) à un semi-conducteur binaire à bandes multiples perturbé par une impureté.

Le formalisme ainsi établi est appliqué à une chaîne binaire à deux bandes hybridées dans le deuxième chapitre. Cette étude permet de nous familiariser avec les problèmes numériques résultant de l'intégration sur les pôles.

Le troisième chapitre n'est pas consacré à l'étude des transitions indirectes mais à une application du formalisme général à l'étude des transitions de phase dans les systèmes '4f' des Terres-Rares.

Le cas d'un semi-conducteur de type NaCl à deux bandes indépendantes est traité au quatrième chapitre. Cette étude permet de montrer l'origine des transitions directes et indirectes dû à l'impureté dans le cadre du modèle de Parlebas et Mills (1978).

Nous terminons notre travail par une conclusion générale dans laquelle nous indiquons les implications et les perspectives du modèle.

CHAPITRE I

Absorption optique d'un semi-conducteur en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique

INTRODUCTION

1.1 Densité spectrale d'un alliage dilué.

1.1.1 Hamiltonien du cristal en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.

1.1.2 Expression des éléments de matrice du potentiel d'impureté.

1.1.3 Fonction de Green de l'alliage dilué.

1.1.4 Définition de la densité spectrale de l'alliage dilué.

1.2 Expression générale de la partie imaginaire de la fonction diélectrique d'un semi-conducteur en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.

1.2.1 Rappel : partie imaginaire de la fonction diélectrique pure.

1.2.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique en présence d'une impureté substitutionnelle.

1.2.3 Expressions détaillées des différentes contributions.

1.2.4 Interprétation physique des différentes contributions.

Conclusion

INTRODUCTION

La première partie du chapitre est consacrée à la définition de la fonction de Green de l'alliage dilué dans le cadre d'une théorie à un électron.

Nous supposons que l'impureté est de nature isoélectronique et que les orbitales de l'impureté peuvent être décrites par celles du cristal pur. Le formalisme des fonctions de Green conduit à la définition d'une autre fonction à savoir la densité spectrale de l'alliage dilué. Cette grandeur qui tient compte de la modification apportée par l'impureté sur les bandes d'énergie est à la base de notre étude parce qu'elle permet le traitement du problème de l'impureté du point de vue optique.

Dans la deuxième partie nous considérons un semi-conducteur ayant plusieurs bandes de valence et de conduction séparées par une bande interdite. Nous reformulons l'expression classique de la fonction diélectrique complexe établie par Bassaniet Pastori Parravicini (1975) à partir de la densité spectrale de l'alliage dilué. Cette transformation permet d'isoler les contributions dues à la présence de l'impureté. Le modèle utilisé prévoit que ces modifications peuvent avoir une interprétation en termes de transition directes et indirectes qui doivent permettre l'exploration des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

1.1 Densité spectrale d'un alliage dilué.

1.1.1 Hamiltonien du cristal en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.

L'Hamiltonien d'un système perturbé par une impureté isolée I substituée sur un site A s'écrit :

$$H = H^0 + H^I \quad (1.1)$$

H^0 est l'Hamiltonien du système pur donné par :

$$H^0 = \sum_{\underline{n}, \underline{k}} |n\underline{k}\rangle \epsilon_{\underline{n}, \underline{k}} |k\underline{n}\rangle \quad (1.2)$$

$|n\underline{k}\rangle$ sont les fonctions propres du système qui s'écrivent :

$$|n\underline{k}\rangle = N^{-1/2} \sum_{\alpha, \underline{\lambda}} a_n^\alpha e^{i\underline{k} \cdot \underline{\lambda}} |\alpha \underline{\lambda}\rangle \quad (1.3)$$

où N est le nombre de cellules unitées du cristal.

H^I est l'Hamiltonien du système perturbé donné par :

$$H^I = \sum_{\substack{\underline{n}, \underline{n}' \\ \underline{k}, \underline{k}'}} |n\underline{k}\rangle \langle \underline{k} \underline{n} | V^I |n' \underline{k}'\rangle \langle \underline{k}' \underline{n}' | \quad (1.4)$$

avec V^I opérateur de perturbation qui décrit une seule impureté I.

1.1.2 Expression des éléments de matrice du potentiel d'impureté.

La formulation des éléments de matrice du potentiel d'impureté $\langle \underline{k}n | V^I | n' \underline{k}' \rangle$ ne pose pas de problème puisqu'on suppose que les orbitales $\{m\}$ de l'impureté participant à la bande de valence ou à la bande de conduction peuvent être décrites par celles des atomes qui constituent le cristal pur. En tenant compte de (1.4) les éléments de matrice s'écrivent :

$$\langle \underline{k}n | V^I | n' \underline{k}' \rangle = N^{-1} \sum_{\substack{\alpha, \alpha' \\ \lambda, \lambda'}} a_n^\alpha(\underline{k}) a_{n'}^{\alpha'}(\underline{k}') e^{i\underline{k}\lambda} e^{-i\underline{k}'\lambda'} \times \langle \lambda \alpha | V^I | \alpha' \lambda' \rangle \quad (1.5)$$

Au cas où λ et λ' désignent le site de l'impureté, $\langle \lambda \alpha | V^I | \alpha' \lambda' \rangle$ sera non nul lorsque $\alpha = \alpha' = m$. Ce résultat s'écrira en plaçant l'impureté sur le site origine sous la forme :

$$\langle \lambda \alpha | V^I | \alpha' \lambda' \rangle = U^m \delta_{\alpha\lambda} \delta_{\alpha'\lambda'} \delta_{\alpha m} \delta_{\alpha' m} \delta_{m m'} \quad (1.6)$$

avec $U^m = \langle m_0 | V^I | m_0 \rangle$

Par ailleurs en négligeant les effets du champ cristallin et les termes dispersifs en \underline{k} on obtient :

$$\langle k_n | V^I | n'k' \rangle = N^{-1} \sum_m v^m a_n^m(k) a_{n'}^m(k') \quad (1.7)$$

L'équation (1.7) intervient dans l'expression de la fonction de Green de l'alliage dilué.

1.1.3 Fonction de Green de l'alliage dilué

La fonction de Green en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique est définie comme suit :

$$G(nk, n'k', z) \equiv \langle k_n | (z - H)^{-1} | n'k' \rangle \quad (1.8)$$

où $G(z)$ est l'opérateur de Green de l'alliage dilué qui s'exprime en fonction de $G^o(z)$ opérateur de Green du cristal pur grâce à l'équation de Dyson :

$$G(z) = (z - H^{-1})^{-1} = G^o(z) + G^o(z) V^I G(z) \quad (1.9)$$

V^I est l'opérateur de perturbation qui décrit dans notre cas une seule impureté de substitution I à l'origine o .

En reportant l'équation (1.9) dans la définition (1.8) on obtient :

$$G(nk, n'k', z) = G^o(nk, z) \delta_{kk'} \delta_{nn'} + \Delta G(nk, n'k', z) \quad (1.10)$$

Avec $\Delta G(n\underline{k}, n'\underline{k}', z) = \langle \underline{k}n | G^{\circ}(z) V^T G(z) | n'\underline{k}' \rangle$ (1.11)

Après avoir introduit le projecteur unité $\sum_{\underline{n}\underline{k}} |n\underline{k}\rangle \langle n\underline{k}| = 1$ dans (1.11) et en tenant compte du résultat (1.7), l'équation (1.10) se met sous la forme :

$$G(n\underline{k}, n'\underline{k}', z) = G^{\circ}(n\underline{k}, z) \delta_{\underline{k}\underline{k}'} \delta_{nn'} + N^{-1} G^{\circ}(n\underline{k}, z) \sum_m a_n^m(\underline{k}) v^m \sum_{n'\underline{k}'} a_{n'}^m(\underline{k}') G(n'\underline{k}', n'\underline{k}', z)$$
 (1.12)

La résolution de l'équation (1.12) donne l'expression suivante (cf. Appendice II)

$$G(n\underline{k}, n'\underline{k}', z) = G^{\circ}(n\underline{k}, z) \delta_{nn'} \delta_{\underline{k}\underline{k}'} + N^{-1} G^{\circ}(n\underline{k}, z) \left\{ \frac{\sum_m a_n^m(\underline{k}) v^m a_{n'}^m(\underline{k}')}{1 - \left[N^{-1} \sum_{n''\underline{k}''} G^{\circ}(n''\underline{k}'', z) a_{n''}^m(\underline{k}'') \sum_{m'} a_{n''}^{m'}(\underline{k}'') v^{m'} \right]} \right\} G^{\circ}(n'\underline{k}', z)$$
 (1.13)

En posant :

$$T^m(z) = v^m (1 - G^{\circ m}(z))^{-1}$$
 (1.14)

avec $G^{\circ m}(z)$ exprimé par une sommation sur tous les états propres $\{|n\underline{k}\rangle\}$ du système pur :

$$G^m(z) = N^{-1} \sum_{n \underline{k}''} G^o(n \underline{k}'', z) a_n^m(\underline{k}'') \sum_{n'} a_n^{m'}(\underline{k}) v^{m'} \quad (1.15)$$

l'équation (1.13) se met sous la forme condensée suivante :

$$G(n \underline{k}, n' \underline{k}', z) = G^o(n \underline{k}, z) \delta_{nn'} \delta_{\underline{k} \underline{k}'} +$$

$$N^{-1} G^o(n \underline{k}, z) \left\{ \sum_m a_n^m(\underline{k}) T^m(z) a_{n'}^m(\underline{k}') \right\} G^o(n' \underline{k}', z) \quad (1.16)$$

1.1.4 Définition de la densité spectrale de l'alliage dilué.

La fonction densité spectrale $\rho(n \underline{k}, n' \underline{k}', \epsilon)$ est définie à partir de la fonction de Green de l'alliage par la relation:

$$G(n \underline{k}, n' \underline{k}', \epsilon \pm i\eta) = G_p(n \underline{k}, n' \underline{k}', \epsilon) \mp i\pi \rho(n \underline{k}, n' \underline{k}', \epsilon) \quad (1.17)$$

où η est un nombre positif infiniment petit. Dans le cas général $G_p(n \underline{k}, n' \underline{k}', \epsilon)$ et $\rho(n \underline{k}, n' \underline{k}', \epsilon)$ sont des quantités complexes. Le résultat de l'équation (1.16) nous permet d'exprimer la fonction densité spectrale sous la forme suivante :

$$\rho(n \underline{k}, n' \underline{k}', \epsilon) = \delta(\epsilon_n^o(\underline{k}) - \epsilon) \delta_{\underline{k} \underline{k}'} \delta_{nn'} + N^{-1} \Delta \rho(n \underline{k}, n' \underline{k}', \epsilon) \quad (1.18)$$

Le premier terme représente la densité spectrale du cas pur et le second terme $\Delta\rho$ représente la modification apportée par la présence de l'impureté. Son expression générale s'écrit comme suit :

$$\Delta\rho(n\underline{k}, n'k', \epsilon) = (2i\pi)^{-1} \left[(\epsilon + i\eta - \epsilon_n^o(\underline{k}))^{-1} \left\{ \sum_m a_n^{m*}(\underline{k}) T^m(\epsilon + i\eta) \times \right. \right. \\ \left. \left. a_{n'}^m(k') \right\} (\epsilon + i\eta - \epsilon_{n'}^o(k'))^{-1} - (\epsilon - i\eta - \epsilon_n^o(\underline{k}))^{-1} \times \right. \\ \left. \left. \left\{ \sum_m a_n^{m*}(\underline{k}) T^m(\epsilon - i\eta) a_{n'}^m(k') \right\} (\epsilon - i\eta - \epsilon_{n'}^o(k'))^{-1} \right] \quad (1.19 \text{ a})$$

Dans le cas où les $a_n^j(\underline{k})$ sont réels nous pouvons écrire (1.19 a) sous une forme simple :

$$\Delta\rho(n\underline{k}, n'k', \epsilon) = \pi^{-1} \text{Im} \left[(\epsilon + i\eta - \epsilon_n^o(\underline{k}))^{-1} \left\{ \sum_m a_n^{m*}(\underline{k}) T^m(\epsilon + i\eta) \right. \right. \\ \left. \left. \times a_{n'}^m(k') \right\} (\epsilon + i\eta - \epsilon_{n'}^o(k'))^{-1} \right] \quad (1.19 \text{ b})$$

Les expressions de la fonction densité spectrale (1.19) permet le traitement des propriétés optiques d'un alliage dilué.

1.2 Expression générale de la partie imaginaire de la fonction diélectrique d'un semi-conducteur en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.

1.2.1 Rappel : partie imaginaire de la fonction diélectrique pure.

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la constante diélectrique décrivant les transitions électroniques dues à l'interaction d'un solide avec un champ électromagnétique s'écrit dans l'approximation dipolaire (voir Bassani et al, 1975 par exemple)

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^3 \omega^2} \sum_{ij} |\langle j | e \cdot P | i \rangle|^2 (f_i - f_j) \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - \hbar\omega) \quad (1.20)$$

P est l'impulsion et e est le vecteur polarisation du champ électrique. $|i\rangle$ désigne l'état propre électronique associé à un électron dans la bande de valence et $|j\rangle$ un état propre électronique associé à un électron dans la bande de conduction ; f_i et f_j sont les fonctions de distribution de Fermi-Dirac .

$\langle j | e \cdot P | i \rangle$ désigne l'élément de matrice dipolaire.

La relation (1.20) correspond à l'absorption interbande dans

le cas pur dû à des transitions électroniques verticales avec conservation du vecteur d'onde. Cette expression constitue le point de départ du développement de la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'alliage dilué.

1.2.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique en présence d'une impureté substitutionnelle

On définit une fonction S de la variable complexe z par la relation :

$$S(z) = \sum_{ij} |\langle j | P_z | i \rangle|^2 (\epsilon_j - \epsilon_i - z)^{-1} (f_i - f_j) \quad (1.21)$$

Nous pouvons écrire le résultat du paragraphe précédent sachant que $\delta(\epsilon_j - \epsilon_i - \hbar\omega)$ peut se mettre sous forme

$$\delta(\epsilon_j - \epsilon_i - \hbar\omega) = (i\pi)^{-1} \text{Im} (\epsilon_j - \epsilon_i - \hbar\omega)^{-1} \quad (1.22)$$

de la manière suivante :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \text{Im} (S(\omega + i\eta)) \quad (1.23)$$

η est une quantité infinitésimale positive.

$|i\rangle$ et $|j\rangle$ désignent maintenant les états propres électroniques de l'alliage dilué. Dans ce cas, on développe les fonctions d'onde propres $\{|i\rangle\}$ sur les états de Bloch du

crystal pur :

$$|i\rangle = \sum_n \sum_{\underline{k}} |n\underline{k}\rangle \langle \underline{k}n | i \rangle \quad (1.24)$$

et une manipulation standard nous permet d'écrire l'équation (1.21) sous la forme suivante, avec $i\omega_n = 2\pi k_B T(n + \frac{1}{2})$:

$$S(z) = \beta^{-1} \sum_{i\omega_n} \sum_{n, n''} \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \langle \underline{k}' n'' | P_z | n'' \underline{k}' \rangle \langle \underline{k} n' | P_z | n \underline{k} \rangle \times \\ G(n\underline{k}, n''\underline{k}', i\omega_n) G(n''\underline{k}', n'\underline{k}, i\omega_n + z) \quad (1.25)$$

avec n entier; k_B représente la constante de Boltzmann et $\beta = 1/k_B T$.

Après plusieurs manipulations dans le plan complexe, $S(\omega + i\eta)$ s'écrit :

$$S(\omega + i\eta) = \sum_{n, n''} \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \langle \underline{k}' n'' | P_z | n'' \underline{k}' \rangle \langle \underline{k} n' | P_z | n \underline{k} \rangle \times \\ \left[G(n\underline{k}, n''\underline{k}', \varepsilon - \omega - i\eta) \rho(n''\underline{k}', n'\underline{k}, \varepsilon) + \right. \\ \left. \rho(n\underline{k}, n''\underline{k}', \varepsilon) G(n''\underline{k}', n'\underline{k}, \varepsilon + \omega + i\eta) \right] \quad (1.26)$$

Après les développements décrits dans l'appendice II il est possible de mettre $\epsilon_2(\omega)$ sous la forme générale :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} (1 - e^{-\beta\omega}) \sum_{\underline{k}} \sum_{\underline{k}'} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon f(\epsilon) \times$$

$$\left[1 - f(\epsilon + \omega) \right] \varphi(\epsilon + \omega) \quad (1.27)$$

où $\varphi(\epsilon, \omega)$ s'écrit :

$$\varphi(\epsilon + \omega) = \sum_{\underline{k}} \sum_{\underline{k}'} \mathcal{R}_e \rho_{\underline{k}\underline{k}'}^{nn''}(\epsilon) \langle \underline{k}n'' | \mathcal{R}_z | n''\underline{k}' \rangle e_{\underline{k}'\underline{k}}^{n''n'}(\epsilon + \omega) \times$$

$$\langle \underline{k}n' | \mathcal{R}_z | n\underline{k} \rangle \quad (1.28)$$

L'expression (1.28) représente la généralisation à un semi-conducteur à plusieurs bandes du résultat de Parlebas et Mills établi pour le cas d'un isolant (1978).

Finalement l'introduction de $\rho_{\underline{k}\underline{k}'}^{nn'}(\epsilon)$ dans la relation (1.27) permet de séparer la contribution $\epsilon_2^I(\omega)$ de l'impureté à la fonction diélectrique :

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2^0(\omega) + N^{-1} \epsilon_2^I(\omega) \quad (1.29)$$

$\epsilon_2^0(\omega)$ correspond à la fonction diélectrique du cristal pur et

$$\epsilon_2^I(\omega) = N^{-1} \left[\epsilon_2^+(\omega) + \epsilon_2^-(\omega) + \epsilon_2^\pm(\omega) \right] \quad (1.30)$$

est la somme de trois termes décrivant la contribution de l'impureté. N^{-1} provient de la définition des fonctions de Bloch et représente la concentration en impureté.

1.2.3 Expressions détaillées des différentes contributions

Pour un semi-conducteur dans la limite $T=0^\circ K$, les contributions deviennent :

$$\epsilon_2^0(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \sum_{\substack{\underline{k} n \\ \text{occ.}}} \sum_{\substack{n' \\ \text{inocc.}}} \int_{\epsilon_{VB}^t - \omega}^{\epsilon_{VB}^t} d\epsilon \delta(\epsilon_n^0(\underline{k}) - \epsilon) \times \\ \delta(\epsilon_{n'}^0(\underline{k}) - \epsilon - \omega) |\langle \underline{k} n' | P_x | n \underline{k} \rangle|^2$$

(1.31 a)

$$\epsilon_2^+(\omega) = \frac{4\pi^2 e^4}{\Omega M^2 \omega^2} \text{Re} \sum_{\substack{\underline{k} n \\ \text{occ.}}} \sum_{\substack{n', n'' \\ \text{inocc.}}} \int_{\epsilon_{VB}^t - \omega}^{\epsilon_{VB}^t} d\epsilon \Delta \rho_{\underline{k} \underline{k}}^{n'' n'}(\epsilon + \omega) \times \\ \delta(\epsilon_n^0(\underline{k}) - \epsilon) \langle \underline{k} n | P_x | n'' \underline{k} \rangle \langle \underline{k} n' | P_x | n \underline{k} \rangle$$

(1.31 b)

$$\epsilon_2^-(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \text{Re} \sum_{\substack{\underline{k} n \\ \text{inocc.}}} \sum_{\substack{n', n'' \\ \text{occ.}}} \int_{\epsilon_{VB}^t - \omega}^{\epsilon_{VB}^t} d\epsilon \Delta \rho_{\underline{k} \underline{k}}^{n'' n'}(\epsilon) \times \\ \delta(\epsilon_n^0(\underline{k}) - \epsilon - \omega) \langle \underline{k} n | P_x | n'' \underline{k} \rangle \langle \underline{k} n' | P_x | n \underline{k} \rangle$$

(1.31 c)

$$\epsilon_2^\pm(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \times N^{-1} \operatorname{Re} \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \sum_{n, n''} \int_{\epsilon_{VB}^t - \omega}^{\epsilon_{VB}^t} d\epsilon \Delta p_{\underline{k}, \underline{k}'}^{n, n''}(\epsilon) \times$$

$$\langle \underline{k}' n' | P_x | n'' \underline{k}' \rangle \Delta p_{\underline{k}, \underline{k}'}^{n'' n'}(\epsilon + \omega) \langle \underline{k} n | P_x | n \underline{k} \rangle \quad (1.31 \text{ d})$$

où t désigne le sommet de la bande de valence (VB) ; les valeurs de ω satisfont la condition : $\omega_m = E_g \equiv \epsilon_{cB}^b - \epsilon_{VB}^t$ ($\omega < \epsilon_{cB}^t - \epsilon_{VB}^b = \omega_M$ (avec b qui désigne le bas de la bande). En effectuant l'intégrale sur l'énergie, (1.31 a) devient :

$$\epsilon_2^0(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \sum_{\substack{\underline{k} n \\ \text{occ.}}} \sum_{\substack{n' \\ \text{inocc.}}} \left| \langle \underline{k}' n' | P_x | n \underline{k} \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_n^0(\underline{k}) - \epsilon_{n'}^0(\underline{k}') + \omega) \quad (1.32)$$

L'expression (1.32) représente la fonction diélectrique d'un cristal pur. L'intégration sur l'énergie et l'introduction de la relation (1.19) conduisent aux expressions finales pour $\epsilon_2^+(\omega)$ et $\epsilon_2^-(\omega)$.

$$\epsilon_2^+(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \operatorname{Re} \sum_{\substack{\underline{k} n \\ \text{occ.}}} \sum_{\substack{n', n'' \\ \text{inocc.}}} (2i\pi)^{-1} \left[(\epsilon_n^0(\underline{k}) + \omega + i\eta - \epsilon_{n''}^0(\underline{k}))^{-1} \times \right.$$

$$\left. \left\{ \sum_m a_{n''}^{m*}(\underline{k}) T^m(\epsilon_n^0(\underline{k}) + \omega + i\eta) a_{n'}^m(\underline{k}') \right\} (\epsilon_n^0(\underline{k}) + \omega + i\eta - \epsilon_{n'}^0(\underline{k}'))^{-1} \right.$$

$$\left. - (\epsilon_n^0(\underline{k}) + \omega - i\eta - \epsilon_{n''}^0(\underline{k}))^{-1} \left\{ \sum_m a_{n''}^{m*}(\underline{k}) T^m(\epsilon_n^0(\underline{k}) + \omega - i\eta) \times \right. \right.$$

$$\left. \left. \times a_{n'}^m(\underline{k}') \right\} (\epsilon_n^0(\underline{k}) + \omega - i\eta - \epsilon_{n'}^0(\underline{k}'))^{-1} \right] \langle \underline{k} n | P_x | n'' \underline{k}' \rangle \langle \underline{k}' n' | P_x | n \underline{k} \rangle \quad (1.33 \text{ a})$$

$$\begin{aligned}
 \epsilon_2^-(\omega) &= \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \text{Re} \sum_{\substack{k_n \\ \text{in occ.}}} \sum_{\substack{n', n'' \\ \text{occ}}} (2i\pi)^{-1} \left[(\epsilon_n^0(k) - \omega + i\eta - \epsilon_{n''}^0(k))^{-1} \times \right. \\
 &\left. \left\{ \sum_m a_{n''}^{m*}(k) T^m(\epsilon_n^0(k) - \omega + i\eta) a_{n'}^m(k') \right\} (\epsilon_n^0(k) - \omega + i\eta - \epsilon_{n'}^0(k'))^{-1} \right. \\
 &\left. - (\epsilon_n^0(k) - \omega - i\eta - \epsilon_{n''}^0(k'))^{-1} \left\{ \sum_m a_{n''}^{m*}(k) T^m(\epsilon_n^0(k) - \omega - i\eta) \times \right. \right. \\
 &\left. \left. \times a_{n'}^m(k') \right\} (\epsilon_n^0(k) - \omega - i\eta - \epsilon_{n'}^0(k'))^{-1} \right] \langle k_n | P_x | n'' k \rangle \langle k_n' | P_x | n k \rangle
 \end{aligned}
 \tag{1.33 b}$$

Après un bref calcul, le terme $\epsilon_2^\pm(\omega)$ qui correspond à la combinaison des deux processus en présence d'une impureté s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \epsilon_2^\pm(\omega) &= \frac{2e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \times N^{-1} \text{Re} \int_{\epsilon_{VB}-\omega}^{\epsilon_{VB}} \sum_m T^m(\epsilon + i\eta) d\epsilon \times \\
 &\times \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \sum_{n', n''} \left[(\epsilon + i\eta - \epsilon_n^0(\underline{k}))^{-1} a_n^m(\underline{k}) a_{n''}^m(\underline{k}') (\epsilon + i\eta - \epsilon_{n''}^0(\underline{k}'))^{-1} \times \right. \\
 &\times (\epsilon + \omega - i\eta - \epsilon_{n''}^0(\underline{k}'))^{-1} a_{n''}^m(\underline{k}') T^m(\epsilon + \omega - i\eta) a_{n'}^m(\underline{k}) \times \\
 &\times (\epsilon + \omega - i\eta - \epsilon_{n'}^0(\underline{k}))^{-1} - (\epsilon + i\eta - \epsilon_n^0(\underline{k}))^{-1} a_n^m(\underline{k}) a_{n''}^m(\underline{k}') \times \\
 &\times (\epsilon + i\eta - \epsilon_{n''}^0(\underline{k}'))^{-1} (\epsilon + \omega + i\eta - \epsilon_{n''}^0(\underline{k}'))^{-1} a_{n''}^m(\underline{k}') T^m(\epsilon + \omega + i\eta) \times \\
 &\left. \times a_{n'}^m(\underline{k}) (\epsilon + \omega + i\eta - \epsilon_{n'}^0(\underline{k}))^{-1} \right] \langle k' n'' | P_x | n'' k' \rangle \langle k_n' | P_x | n k \rangle
 \end{aligned}
 \tag{1.34}$$

1.2.4 Interprétation physique des différentes contributions

Les modifications du spectre optique induites par la substitution d'une impureté isoélectronique sont décrites par les trois termes de $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$. Les quantités $\epsilon_2^+(\omega)$ et $\epsilon_2^-(\omega)$ font intervenir deux processus physiques distincts à savoir des transitions interbandes directes dues à la présence des éléments de matrice dipolaire et des diffusions intrabandes provoquées par la présence du potentiel perturbateur dans $\Delta P_{kk'}^{nn'}(\epsilon)$. La combinaison de ces deux processus conduit à des transitions directes et indirectes qui peuvent correspondre soit à un phénomène d'absorption ou d'émission selon la nature du potentiel de perturbation. Si $\epsilon_2^+(\omega)$ décrit un processus d'absorption alors $\epsilon_2^-(\omega)$ décrira un processus d'émission et vice versa. Le terme $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$ représente une superposition des deux possibilités précédentes.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons établi le formalisme de l'absorption optique pour un alliage dilué afin d'étudier les transitions occasionnées par l'impureté. Pour calculer le spectre optique nous devons faire face aux difficultés habituelles inhérentes à l'intégration dans la zone de Brillouin (croisement des bandes). De plus nous sommes

confrontés aux problèmes des pôles qui apparaissent dans les expressions de $\epsilon_2^I(\omega)$.

Pour tester la validité du modèle et pour le comparer à l'expérience nous allons procéder par étapes, en commençant d'abord par une chaîne linéaire avant de passer à un cas tridimensionnel.

CHAPITRE II

Chaîne diatomique en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique

INTRODUCTION

2.1 Structures de bandes de la chaîne diatomique

2.1.1 Equation séculaire

2.1.2 Courbe de dispersion $\epsilon(\underline{k})$

2.1.3 Densité d'états

2.2 Fonction diélectrique en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.

2.2.1 Expression de la partie imaginaire pure $\epsilon_2^o(\omega)$

2.2.2 Expression des contributions à $\epsilon_2^I(\omega)$ dûes à l'impureté.

2.3 Problèmes d'ordre numérique.

2.3.1 Problème du pôle d'ordre 2 dans $\epsilon_2(\omega)$

2.3.2 Problème de la valeur limite de η

2.4 Résultats

Conclusion

INTRODUCTION

Comme l'étude de la fonction diélectrique d'un alliage dilué donne lieu à un calcul compliqué dans sa formulation générale nous commençons par l'application à un cas simple. le but est de maîtriser le formalisme du point de vue numérique et de mettre en évidence quantitativement les prévisions du modèle. Nous choisissons une chaîne linéaire diatomique en nous limitant à deux bandes hybridées. Dans ces conditions nous pouvons exprimer la structure de bandes et la densité d'états sous forme analytique. Seules la fonction diélectrique et la fonction de Hilbert intervenant dans les termes perturbatifs sont à évaluer numériquement. Après avoir résolu les difficultés d'intégration provenant du pôle de la fonction diélectrique et après avoir étudié l'influence du paramètre infinitésimal η nous montrons que la fonction diélectrique présente des structures induites par l'impureté. Dans notre approche simplifiée, ces structures peuvent effectivement être attribuées à des transitions indirectes (Chetouane, Hugel et Parlebas, 1986).

2.1 Structure de bandes de la chaîne diatomique

2.1.1 Equation séculaire

Nous considérons une chaîne diatomique AB avec une orbitale

s sur l'atome A et une p sur l'atome B.

Nous utilisons la méthode des liaisons fortes avec recouvrement nul entre orbitales. Mais nous tenons compte des intégrales de transfert appelées encore intégrales de potentiel entre premiers et seconds voisins. Dans ces conditions nous avons à traiter un système de deux bandes hybridées. L'Hamiltonien du cas pur se met sous la forme :

$$H^0 = \sum_{\underline{\lambda}\alpha} |\alpha \underline{\lambda}\rangle \epsilon_{\alpha} \langle \underline{\lambda}\alpha| + \sum_{\substack{\underline{\lambda}\mu \\ \alpha,\beta}} \left(|\alpha \underline{\lambda}\rangle t_{\underline{\lambda}\mu}^{\alpha\beta} \langle \mu\beta| \right) \quad (2.1)$$

$\underline{\lambda}$ et μ représentent les sites de la chaîne linéaire.

α, β désignent la nature des orbitales associées respectivement aux sites A et B ; $t_{\underline{\lambda}\mu}^{\alpha\beta} = \langle \underline{\lambda}\alpha | V | \mu\beta \rangle$ est l'intégrale de transfert entre premiers voisins.

Ces intégrales entre premiers voisins seront considérées comme constantes lors de l'application numérique.

Les fonctions propres $|n\underline{k}\rangle$ du système sont représentées par une combinaison linéaire des états de Bloch construits sur les orbitales atomiques $\alpha = s, p$:

$$|n\underline{k}\rangle = \sum_{\alpha} a_n^{\alpha}(\underline{k}) |\alpha \underline{k}\rangle \quad (2.2)$$

où n est l'indice de bandes et \underline{k} le vecteur d'onde ; $a_n^{\alpha}(\underline{k})$ est le coefficient d'hybridation. Les fonctions de Bloch sont traduites par l'équation générale suivante :

$$|\alpha \underline{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\lambda} e^{i\underline{k}\lambda} |\alpha \lambda\rangle \quad (2.3)$$

N est le nombre de cellules unités du cristal.

La solution de l'équation de Schrödinger du cristal :

$$H^{\circ} |n \underline{k}\rangle = \epsilon_n^{\circ}(\underline{k}) |n \underline{k}\rangle \quad (2.4)$$

peut-être trouvée en écrivant "l'équation séculaire". En négligeant le recouvrement entre les orbitales $\langle \lambda \alpha | \alpha' \lambda' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\lambda\lambda'}$, (comme nous l'avons déjà dit) l'équation séculaire se présente sous la forme du déterminant suivant :

$$\left| H_{\underline{k}\underline{k}}^{\circ \alpha\alpha'} - \epsilon_n^{\circ}(\underline{k}) \delta_{\alpha\alpha'} \right| = 0 \quad (2.5)$$

les éléments de matrice $H_{\underline{k}\underline{k}}^{\circ \alpha\alpha'}$ sont définis à partir des fonctions de base par le braket.

$$H_{\underline{k}\underline{k}}^{\circ \alpha\alpha'} \equiv \langle \underline{k} \alpha | H^{\circ} | \alpha' \underline{k} \rangle \quad (2.6)$$

2.1.2 Courbes de dispersion $\epsilon(k)$

Les courbes de dispersion sont obtenues par résolution du déterminant (2.5). A cet effet nous explicitons les éléments de matrice (2.6) en fonction des orbitales atomiques

centrées sur les sites du réseau :

$$H_{\underline{k}\underline{k}'}^{\alpha\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\underline{\lambda}} e^{i\underline{k}\underline{\lambda}} \langle \underline{\alpha} | H^0 | \alpha' \underline{\lambda} \rangle \quad (2.7)$$

avec :

$$\begin{aligned} \langle \underline{\alpha} | H^0 | \alpha' \underline{\lambda} \rangle &= \sum_{\alpha'' \underline{\lambda}''} \langle \underline{\alpha} | \alpha'' \underline{\lambda}'' \rangle E_{\alpha''}^0 \langle \underline{\lambda}'' \alpha'' | \alpha' \underline{\lambda} \rangle + \\ &+ \sum_{\substack{\alpha'' \beta \\ \underline{\lambda}'' \mu}} \langle \underline{\alpha} | \alpha'' \underline{\lambda}'' \rangle t_{\underline{\lambda}'' \mu}^{\alpha'' \beta} \langle \mu \beta | \alpha'' \underline{\lambda} \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

En négligeant les intégrales de recouvrement, la relation précédente prend la forme :

$$\begin{aligned} \langle \underline{\alpha} | H^0 | \alpha' \underline{\lambda} \rangle &= \sum_{\alpha'' \underline{\lambda}''} \delta_{\alpha \alpha''} \delta_{\underline{\lambda} \underline{\lambda}''} E_{\alpha''}^0 \delta_{\alpha'' \alpha'} \delta_{\underline{\lambda}'' \underline{\lambda}} + \\ &+ \sum_{\substack{\alpha'' \beta \\ \underline{\lambda}'' \mu}} \delta_{\alpha \alpha''} \delta_{\underline{\lambda} \underline{\lambda}''} t_{\underline{\lambda}'' \mu}^{\alpha'' \beta} \delta_{\beta \alpha'} \delta_{\underline{\lambda} \underline{\lambda}''} \end{aligned} \quad (2.9)$$

En effectuant la sommation, il reste simplement :

$$\langle \underline{\alpha} | H^0 | \alpha' \underline{\lambda} \rangle = E_{\alpha}^0 \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{\underline{\lambda} \underline{\lambda}} + t_{\underline{\lambda} \underline{\lambda}}^{\alpha \alpha'} \quad (2.10)$$

Les éléments de matrice deviennent alors :

$$H_{\underline{k}\underline{k}'}^{\alpha\alpha'} = E_{\alpha}^0 \delta_{\alpha \alpha'} + \sum_{\underline{\lambda} \neq \underline{\lambda}'} t_{\underline{\lambda} \underline{\lambda}'}^{\alpha \alpha'} e^{i\underline{k}\underline{\lambda}} \quad (2.11)$$

Nous considérons uniquement les premiers et seconds voisins et nous posons, $a = 2a_0$ avec a_0 distance entre premiers voisins. Les éléments du déterminant séculaire satisfont les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 H_{\underline{k}\underline{k}}^{\circ ss} &\equiv \epsilon_{s\underline{k}}^{\circ} = \epsilon_s^{\circ} + 2t^s \cos 2\underline{k}a_0 \\
 H_{\underline{k}\underline{k}}^{\circ pp} &\equiv \epsilon_{p\underline{k}}^{\circ} = \epsilon_p^{\circ} + 2t^p \cos 2\underline{k}a_0 \\
 H_{\underline{k}\underline{k}}^{\circ sp} &\equiv i\hbar_{\underline{k}} = 2it^{sp} \sin \underline{k}a_0
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

ϵ_s° et ϵ_p° représentent respectivement les niveaux d'énergie des orbitales s et p. Et t^s et t^p représentent les intégrales de transfert seconds voisins correspondantes. Par contre t^{sp} est l'intégrale de transfert entre orbitales s et p premiers voisins.

Avec ces notations le déterminant séculaire se réduit à :

$$\begin{vmatrix}
 \epsilon_{s\underline{k}}^{\circ} - \epsilon_n^{\circ}(\underline{k}) & i\hbar_{\underline{k}} \\
 -i\hbar_{\underline{k}} & \epsilon_{p\underline{k}}^{\circ} - \epsilon_n^{\circ}(\underline{k})
 \end{vmatrix} = 0
 \tag{2.13}$$

Les énergies de dispersion pour notre chaîne diatomique linéaire satisfont la relation :

$$\epsilon_n^{\circ}(\underline{k}) = \frac{1}{2} (\epsilon_{s\underline{k}}^{\circ} - \epsilon_{p\underline{k}}^{\circ}) + \frac{\hbar}{2} \left[(\epsilon_{s\underline{k}}^{\circ} - \epsilon_{p\underline{k}}^{\circ})^2 + (2\hbar_{\underline{k}})^2 \right]^{1/2}
 \tag{2.14}$$

où $n = +1$ désigne la bande de conduction (BC) et $n=-1$ la bande de valence (BV).

2.1.3 Densité d'états

Par définition la densité d'états partielle associée à la fonction atomique de symétrie α est donnée par (cf. Appendice III)

$$n^{\alpha}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\underline{n}, \underline{k}} |a_{\underline{n}}^{\alpha}(\underline{k})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{\underline{n}}^{\alpha}(\underline{k})) \quad (2.15)$$

Les coefficients d'hybridation $a_{\underline{n}}^{\alpha}(\underline{k})$ sont données par la résolution du problème aux valeurs propres $H^{\circ} |n\underline{k}\rangle = \epsilon^{\circ} |n\underline{k}\rangle$

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{s\underline{k}}^{\circ} - \epsilon_{\underline{n}}^{\circ}(\underline{k}) & 2it^s p_{s\underline{k}} \sin \underline{k} \cdot \underline{a}_0 \\ -2it \sin \underline{k} \cdot \underline{a}_0 & \epsilon_{p\underline{k}}^{\circ} - \epsilon_{\underline{n}}^{\circ}(\underline{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\underline{n}}^s(\underline{k}) \\ a_{\underline{n}}^p(\underline{k}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

En tenant compte des conditions de normalisation, les coefficients d'hybridation s'expriment par :

$$a_{\underline{n}}^p(\underline{k}) = \left[1 + \frac{t_k^2}{(\epsilon_{\underline{n}}^{\circ}(\underline{k}) - \epsilon_{s\underline{k}}^{\circ})^2} \right] \quad (2.17)$$

$$a_{\underline{n}}^s(\underline{k}) = \frac{t_k}{\epsilon_{\underline{n}}^{\circ}(\underline{k}) - \epsilon_{s\underline{k}}^{\circ}} a_{\underline{n}}^p(\underline{k})$$

Pour calculer la densité d'états nous passons à la somme continue $\left(\frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} \rightarrow \frac{2d}{2\pi} \int_{\underline{k}} \dots d\underline{k} \right)$:

$$n^{\circ\alpha}(\epsilon) = \frac{2d_0}{\pi} \sum_n \int_0^{\pi/2d_0} d\underline{k} \left| a_n^\alpha(\underline{k}) \right|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n^\circ(\underline{k})) \quad (2.18)$$

Dans cette expression nous avons tenu compte de la parité des fonctions $\epsilon_n^\circ(\underline{k})$ et $a_n^\alpha(\underline{k})$.

En remplaçant n par ± 1 , (2.18) peut s'écrire dans l'espace des énergies comme suit :

$$n^{\circ\alpha}(\epsilon) = \frac{2d_0}{\pi} \left\{ \int_{\epsilon_+^\circ(0)}^{\epsilon_+^\circ(\pi/2d_0)} \left| a_+^\alpha(\underline{k}) \right|^2 I^+(\epsilon_+^\circ(\underline{k})) \delta(\epsilon - \epsilon_+^\circ(\underline{k})) d\epsilon_+^\circ(\underline{k}) \right. \\ \left. - \int_{\epsilon_-^\circ(\underline{k})}^{\epsilon_-^\circ(\pi/2d_0)} \left| a_-^\alpha(\underline{k}) \right|^2 I^-(\epsilon_-^\circ(\underline{k})) \delta(\epsilon - \epsilon_-^\circ(\underline{k})) d\epsilon_-^\circ(\underline{k}) \right. \quad (2.19)$$

avec : $I^\pm(\epsilon) = \frac{1}{(d\epsilon/d\underline{k})}$

on pose :

$$n^{\circ\alpha}(\epsilon) = n^{\circ\alpha(+)}(\epsilon) + n^{\circ\alpha(-)}(\epsilon) \quad (2.20)$$

où $n^{\circ\alpha(-)}$ et $n^{\circ\alpha(+)}$ sont les densités d'états partielles

de l'atome issues respectivement de la bande de valence (-) et de la bande de conduction (+).

Dans le cas où $\alpha = \{s, p\}$ et en tenant compte de l'expression des coefficients d'hybridation.

$$n^{oP(-)}(\epsilon) = \frac{-2}{\pi} \left\{ 1 + \left(\frac{k(\epsilon)}{\epsilon - \epsilon_s^o(\epsilon)} \right)^2 \right\}^{-1} I^{(-)}(\epsilon)$$

$$n^{oS(+)}(\epsilon) = \frac{2}{\pi} \left\{ 1 + \left(\frac{k(\epsilon)}{\epsilon_p^o(\epsilon) - \epsilon} \right)^2 \right\}^{-1} I^{(+)}(\epsilon) \quad (2.21)$$

où :

$$\epsilon_s^o(\epsilon) = \epsilon_s^o + 2t^s g(\epsilon)$$

$$\epsilon_p^o(\epsilon) = \epsilon_p^o + 2t^p g(\epsilon)$$

$g(\epsilon)$ représente $\cos 2ka$ exprimé en fonction de l'énergie et a pour expression :

$$g(\epsilon) = \frac{\Gamma(\epsilon) + \left\{ \Gamma^2(\epsilon) - 16t^s t^p [\epsilon^2 - \epsilon(\epsilon_s^o + \epsilon_p^o) + \epsilon_s^o \epsilon_p^o - 2(t^{sp})^2] \right\}^{1/2}}{4t^s t^p}$$

avec

$$\Gamma(\epsilon) = 2\epsilon(t^s + t^p) - 2\epsilon_s^o t^p - 2\epsilon_p^o t^s - 2(t^{sp})^2$$

de même

$$k(\epsilon) = t^{sp} \left\{ 2(1 - g(\epsilon)) \right\}^{1/2}$$

Enfin $I^{\pm}(\epsilon)$ fait intervenir toutes les grandeurs caractéristiques des bandes d'énergie et s'écrit :

$$I^{\pm}(\epsilon) = \frac{l(\epsilon)}{2_0 (1-g^2(\epsilon))^{\frac{1}{2}} \left\{ -2(t^s + t^p) l(\epsilon) \pm 2(t^s - t^p)(\epsilon_s^0 - \epsilon_p^0 + 2(t^s - t^p)g(\epsilon)) \mp 4(t^s t^p) \right\}}$$

avec

$$l(\epsilon) = \left\{ (\epsilon_s^0 - \epsilon_p^0 + 2(t^s - t^p)g(\epsilon))^2 + (2h(\epsilon))^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

La densité d'états totale de la chaîne linéaire est la somme des densités d'états de l'atome $\alpha = \{s, p\}$

$$n^0(\epsilon) = \sum_{\alpha} n^{\alpha}(\epsilon) \tag{2.22}$$

La partie réelle $F^0(\epsilon)$ (cf. Appendice III) a été calculée par transformée de Hilbert :

$$f^{\alpha}(\epsilon) = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n^{\alpha}(\epsilon')}{\epsilon - \epsilon'} d\epsilon' \tag{2.23}$$

2.2 Fonction diélectrique en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique.

Nous rappelons que la fonction diélectrique en présence d'une impureté substitutionnelle se met sous la forme :

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2^0(\omega) + \epsilon_2^I(\omega) \tag{2.24}$$

Nous allons donner l'expression formelle de ces deux grandeurs dans le cas d'une chaîne diatomique .

2.2.1 Expression de la partie imaginaire pure $\epsilon_2^{\circ}(\omega)$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique pure $\epsilon_2^{\circ}(\omega)$ relative à une bande de valence et une bande de conduction s'écrit :

$$\epsilon_2^{\circ}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{M^2 \omega^2} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/2\omega_0}^{\pi/2\omega_0} d\underline{k} \left| \langle \underline{k} \nu | P_x | \underline{k} \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_v^{\circ}(\underline{k}) - \epsilon_c^{\circ}(\underline{k}) + \omega) \quad (2.25)$$

$\langle \underline{k} \nu | P_x | \underline{k} \rangle$ représente les éléments de matrice dipolaire que nous allons donner sous leur forme exacte. En tenant compte de la relation (2.2), ces éléments de matrice s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle \underline{k} \nu | P_x | \underline{k} \rangle = & \frac{1}{N} \left\{ \sum_{\lambda_A \lambda'_A} a_{\nu}^{s*}(\underline{k}) a_c^s(\underline{k}) \langle \lambda'_A S | P_x | s \lambda_A \rangle e^{i\underline{k}(\lambda_A - \lambda'_A)} \right. \\ & + \sum_{\lambda_A \lambda'_B} a_{\nu}^{p*}(\underline{k}) a_c^s(\underline{k}) \langle \lambda'_B P | P_x | s \lambda_A \rangle e^{i\underline{k}(\lambda_A - \lambda'_B)} \\ & + \sum_{\lambda_B \lambda'_A} a_{\nu}^{s*}(\underline{k}) a_c^p(\underline{k}) \langle \lambda'_A S | P_x | p \lambda_B \rangle e^{i\underline{k}(\lambda_B - \lambda'_A)} \\ & \left. + \sum_{\lambda_B \lambda'_B} a_{\nu}^{p*}(\underline{k}) a_c^p(\underline{k}) \langle \lambda'_B P | P_x | p \lambda_B \rangle e^{i\underline{k}(\lambda_B - \lambda'_B)} \right\} \quad (2.26) \end{aligned}$$

Les règles de sélection imposent que $\langle \lambda_B P | P_x | p \lambda_B \rangle = \langle \lambda_A S | P_x | s \lambda_A \rangle = 0$ et l'hermiticité de P_x conduit à la propriété suivante :

$$\langle \lambda_A S | P_x | p \lambda_B \rangle = - \langle \lambda_B P | P_x | s \lambda_A \rangle \quad (2.27)$$

En tenant compte des deux relations précédentes on obtient :

$$\langle \underline{k} \nu | P_x | c \underline{k} \rangle = 2 \langle \underline{a}_0 P | P_x | S_0 \rangle \cos \underline{k} \underline{a}_0 \left(a_c^s(\underline{k}) a_v^{p*}(\underline{k}) - a_c^p(\underline{k}) a_v^s(\underline{k}) \right) \quad (2.28)$$

Les éléments de matrice $\langle \underline{k} \nu | P_x | c \underline{k} \rangle$ dépendent de \underline{k} et par conséquent de la symétrie des états.

Pour calculer l'expression (2.25) nous passons dans l'espace des énergies ϵ_k ($\epsilon_k = \epsilon_v^p(k) - \epsilon_c^s(k)$). Après un bref calcul nous pouvons écrire :

$$\epsilon_2^{(0)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{M^2 \omega^2} |\langle \underline{a}_0 P | P_x | S_0 \rangle|^2 \left\{ J(\omega) (1 + X(\omega)) \left(a_c^s(\omega) a_v^{p*}(\omega) - a_c^p(\omega) a_v^s(\omega) \right)^2 \right\} \quad (2.29)$$

$$\text{où : } J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\left\{ [(\epsilon_s^0 - \epsilon_p^0) + 2(\epsilon^s - \epsilon^p) X(\omega)]^2 + [2H(\omega)]^2 \right\}^{1/2}}{[1 - X^2(\omega)]^{1/2} \left\{ 2(\epsilon^p - \epsilon^s) [(\epsilon_s^0 - \epsilon_p^0) + 2(\epsilon^s - \epsilon^p) X(\omega)] + 8(\epsilon^{sp})^2 \right\}}$$

$$X(\omega) = - \frac{\left\{ [4(\epsilon_s^0 - \epsilon_p^0)(\epsilon^s - \epsilon^p) - 8\epsilon^{sp2}] - [4(\epsilon_s^0 - \epsilon_p^0)(\epsilon^s - \epsilon^p) - 8\epsilon^{sp2}] - 16B(\omega) \right\}}{8(\epsilon^s - \epsilon^p)^2}$$

$$\text{et : } H(\omega) = \epsilon^{sp} [2(1 - X(\omega))]^{1/2}$$

$$B(\omega) = (\epsilon^s - \epsilon^p)^2 [8\epsilon^{sp2} + (\epsilon_s^0 - \epsilon_p^0)^2 - \omega^2]$$

$a_c^s(\omega)$ et $a_v^{p*}(\omega)$ représentent les coefficients d'hybridation exprimés en fonction de l'énergie ω .

2.2.2 Expression des contributions à $\epsilon_2^I(\omega)$ dues à l'impureté.

Dans notre modèle à deux bandes les coefficients d'hybridation sont réels. Il en résulte une simplification de l'expression de la fonction de densité spectrale puisqu'elle sera aussi réelle. En supposant que l'impureté localisée sur le site A ne perturbe pas le site B, l'expression (1.31) s'écrira :

$$\epsilon_2^+(\omega) = -\frac{4\pi^2 e^2}{M^2 \omega^2} |\langle a_0 P | P_x | s_0 \rangle|^2 \int_0^{\pi/2} dk A(k) \times$$

$$\times \text{Im} \left\{ T^S(\epsilon_v^o(k) + \omega + i\eta) (\epsilon_v^o(k) + \omega - \epsilon_c^o(k) + i\eta)^{-2} \right\}$$

(2.30)

où $A(k) = \frac{1}{\pi^2} \cos^2 k a_0 |a_c^s(k)|^2 (a_c^s(k) a_v^p(k) - a_c^p(k) a_v^s(k))^2$

T décrit la modification subie par le spectre en présence de l'impureté par l'intermédiaire du potentiel perturbatif U^S et s'exprime par ailleurs en fonction des grandeurs $f^{oS}(\epsilon)$ et $n^{oS}(\epsilon)$ du spectre pur données par la fonction de Green dans l'appendice III :

$$T^S(\epsilon_v^o(k) + \omega + i\eta) = U^S \left\{ 1 - U^S \left[f^{oS}(\epsilon_v^o(k) + \omega) - i\pi n^{oS}(\epsilon_v^o(k) + \omega) \right] \right\}$$

(2.31)

L'expression de $\epsilon_2^-(\omega)$ a la même forme que $\epsilon_2^+(\omega)$ et s'écrit :

$$\epsilon_2^-(\omega) = -\frac{4\pi^2 e^2}{M^2 \omega^2} |\langle a_0 p | P_\alpha | s_0 \rangle|^2 \int_0^{\pi/2 a_0} dk \mathcal{B}(k) \times$$

$$\times \text{Im} \left\{ T^S (\epsilon_c^0(k) - \omega + i\eta) (\epsilon_c^0(k) - \omega - \epsilon_v^0(k) + i\eta)^{-2} \right\}$$

(2.32)

où $\mathcal{B}(k) = \frac{1}{\pi^2} \cos^4 k a_0 |a_v^S(k)|^2 (a_c^S(k) a_v^P(k) - a_c^P(k) a_v^S(k))$

La densité spectrale $\rho(n\underline{k}, n'\underline{k}, \epsilon)$ qui intervient dans l'expression (1.31 d) n'est plus diagonale à cause de l'hybridation des bandes. Dans ce cas $\epsilon_2^\pm(\omega)$ se met sous forme :

$$\epsilon_2^\pm(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \frac{1}{N} \int_{\epsilon_{VB}^L - \omega}^{\epsilon_{VB}^L} d\epsilon \sum_{\underline{k}\underline{k}'} \left\{ \Delta\rho_{\underline{k}\underline{k}'}^{vv}(\epsilon) \langle \underline{k}'v | P_\alpha | c\underline{k}' \rangle \times \right.$$

$$\times \Delta\rho_{\underline{k}'\underline{k}}^{cc}(\epsilon + \omega) \langle \underline{k}c | P_\alpha | v\underline{k} \rangle$$

$$+ \Delta\rho_{\underline{k}\underline{k}'}^{cc}(\epsilon) \langle \underline{k}'c | P_\alpha | v\underline{k}' \rangle \Delta\rho_{\underline{k}'\underline{k}}^{vv}(\epsilon + \omega) \langle \underline{k}v | P_\alpha | v\underline{k} \rangle$$

$$+ \Delta\rho_{\underline{k}\underline{k}'}^{vc}(\epsilon) \langle \underline{k}'c | P_\alpha | v\underline{k}' \rangle \Delta\rho_{\underline{k}'\underline{k}}^{vc}(\epsilon + \omega) \langle \underline{k}c | P_\alpha | v\underline{k} \rangle$$

$$\left. + \Delta\rho_{\underline{k}\underline{k}'}^{cv}(\epsilon) \langle \underline{k}'v | P_\alpha | c\underline{k}' \rangle \Delta\rho_{\underline{k}'\underline{k}}^{cv}(\epsilon + \omega) \langle \underline{k}v | P_\alpha | c\underline{k} \rangle \right\}$$

(2.33)

$\Delta \rho$ est définie dans le premier chapitre et les éléments de matrice de P sont donnés par (2.28).

Le calcul des contributions (2.30), (2.32) et (2.33) posent des problèmes de convergence que nous allons aborder dans le paragraphe suivant.

2.3 Problèmes d'ordre numérique :

De façon générale, notre formalisme basé sur la technique des fonctions de Green conduit à deux difficultés d'ordre numérique qu'il faut maîtriser. D'une part le pôle double dans l'expression de $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$ et d'autre part la valeur limite de la grandeur infinitésimale η . L'étude suivante a pour but de déterminer une procédure de convergence pour le pôle et de fixer une valeur limite de η .

2.3.1 Problème du pôle d'ordre 2 dans $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$

Les trois termes $\epsilon_2^+(\omega)$, $\epsilon_2^-(\omega)$ et $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$ présentent un pôle double qui a lieu lorsque l'énergie $\omega = \epsilon_c(k) - \epsilon_v(k)$, alors que l'intégration s'effectue dans l'espace du vecteur d'onde \underline{k} . Nous commençons d'abord par réduire le pôle d'ordre deux en utilisant l'astuce suivante :

$$\frac{f(z-\omega)}{(z-\omega)^2} = \frac{f(z) - f(\omega)}{(z-\omega)^2} + \frac{\partial}{\partial \omega} \left[\frac{f(\omega)}{(z-\omega)} \right] \quad (2.34)$$

avec ω très voisin de ζ . Cette transformation aboutit alors au calcul de deux termes dont le premier ne pose plus de problème de convergence parce que le numérateur et le dénominateur tendent vers zéro simultanément quand on se rapproche du pôle. Il nous reste à évaluer le deuxième terme qui présente maintenant un pôle simple. Le principe est de se placer dans l'espace des énergies de part et d'autre de la discontinuité d'une quantité $\Delta\omega$ et de déterminer les bornes correspondantes dans l'espace des \underline{k} . Concrètement on fixe η et on fait varier $\Delta\omega$ considéré comme un paramètre jusqu'à ce que l'intégrale converge. Dans le cas de la chaîne linéaire les bornes d'intégration ne posent pas de problèmes puisque les énergies s'expriment analytiquement en fonction des \underline{k} . A trois dimensions lorsqu'on est près des continuités on fait un découpage très fin dans l'espace réciproque et pour chaque petit élément de volume dans la zone de Brillouin on ne prend en considération que les énergies telles que $\epsilon_c(\underline{k}) - \epsilon_v(\underline{k}) > \omega + \Delta\omega$ et $\epsilon_c(\underline{k}) - \epsilon_v(\underline{k}) < \omega - \Delta\omega$.

La fig (2.1) montre $\epsilon_2^-(\omega)$ calculée pour des valeurs $\Delta\omega$ telles que $10^{-5} < \Delta\omega < 7.10^{-3}$ avec η fixé, on constate que l'on obtient des structures clairement définies lorsque $\Delta\omega \ll 10^{-4}$. De plus cette figure montre que la convergence est pratiquement atteinte pour ces valeurs et que les structures apparaissent aux mêmes énergies lorsqu'on fait varier $\Delta\omega$.

2.3.2 Problème de la valeur limite de η

Nous représentons sur la fig (2.2) la partie imaginaire $\epsilon_2^-(\omega)$ lorsqu'on fixe $\Delta\omega$ et on fait varier la valeur infinitésimale η . On remarque que les structures apparaissent nettement que lorsque η est suffisamment petit à savoir $\eta \leq 5 \cdot 10^{-4}$. De même, comme le cas précédent, en faisant varier η les structures restent aux mêmes énergies. Ces deux études précédentes montrent que nous pouvons admettre que la convergence est atteinte pour une valeur $\Delta\omega = 10^{-5}$ et pour $\eta = 10^{-5}$.

2.4 Résultats

Nous présentons sur la fig (2.3) la structure de bandes correspondant à nos énergies de dispersion et les densités d'états partielles et totales associées. Nous remarquons que ces densités d'états présentent des pics infinis aux bords des bandes caractéristiques de la chaîne linéaire (cf. Parlebas et al., 1978), mais non physiques. En particulier on ne peut pas étudier les états liés avec un tel type de densité parce que l'intégrale de Hilbert présente elle aussi des structures infinies fig (2.4) (le critère de détermination des états liés a été rappelé dans l'appendice III) : en effet supposons que le potentiel d'impureté tende vers 0, l'inverse de ce potentiel tendra

vers l'infini, mais on aura quand même un état lié (ce qui n'est pas physique) à cause des branches infinies de l'intégrale de Hilbert.

Le but de notre étude est la mise en évidence de structures induites par l'impureté et plus particulièrement l'existence de transitions indirectes. A cet effet nous montrons sur la fig (2.5) la partie imaginaire $\epsilon_2^{\circ}(\omega)$ pure qui ne présente pas de structure particulière sauf une branche infinie pour l'énergie minimum ω_m . Pour l'énergie maximum ω_M , $\epsilon_2^{\circ}(\omega)$ pure est zéro et non pas infinie comme on aurait pu s'y attendre parce que nous avons pris des éléments de matrice P , non pas constants, mais fonction du vecteur d'onde \underline{k} . Pour $k = \pm \frac{\pi}{2a}$, ces éléments s'annulent. Si on fait varier l'hybridation, les largeurs de bandes sont modifiées mais l'allure générale de $\epsilon_2^{\circ}(\omega)$ reste la même.

Nous avons calculé les trois termes $\epsilon_2^+(\omega)$, $\epsilon_2^-(\omega)$ et $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$ qui interviennent dans $\epsilon_2(\omega)$ de la chaîne diatomique perturbée. Ces trois contributions ont été normalisées par le facteur $K = \frac{4\pi^2 e^2 |\langle a_0 P | P_c | S_0 \rangle|^2}{M^2 \omega^2}$. Elles ont été obtenues en considérant un potentiel répulsif sur l'atome A, ce qui dans nos hypothèses implique que c'est la bande de conduction qui est principalement modifiée. La fig (2.6) rassemble ces trois contributions. Nous constatons que seule $\epsilon_2^-(\omega)$ décrivant la perturbation subie par la bande de conduction présente des

structures, que $\epsilon_2^+(\omega)$ est sans structures et de signe opposé à $\epsilon_2^-(\omega)$ et que $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$ est négligeable devant les deux autres. La contribution totale $\epsilon_2^I(\omega)$ présente des structures pour $\omega = 4$ et $\omega = 7$ que nous pouvons attribuer sans ambiguïté à des transitions indirectes entre le bas de BV et le bas de la BC et entre le haut de la BV et le haut de la BC. De plus nous avons vérifié que les structures sont indépendantes de l'intensité du potentiel perturbateur fig (2.7).

Conclusion

Le modèle d'absorption optique appliqué à une chaîne linéaire met en évidence des structures induites par l'impureté qui peuvent être attribuées à des transitions indirectes. Cependant le modèle ne peut pas être confronté à l'expérience, car l'utilisation de la chaîne linéaire prévoit une densité d'états infinie. Une telle densité n'est pas réaliste car elle donne lieu à des états liés quelque soit l'intensité du potentiel perturbatif. Pour éviter un tel inconvénient nous présentons au quatrième chapitre une application à un cas tridimensionnel mais au préalable (chapitre III) nous nous intéressons d'abord au calcul de $\epsilon_2(\omega)$ dans le cas où l'une des deux bandes est plate (cf Flyiou, Parlebas et Khan Phil Mag, 1987) ayant en vue une application au système '4f' (bande quasi-plate) de Terre Rare.

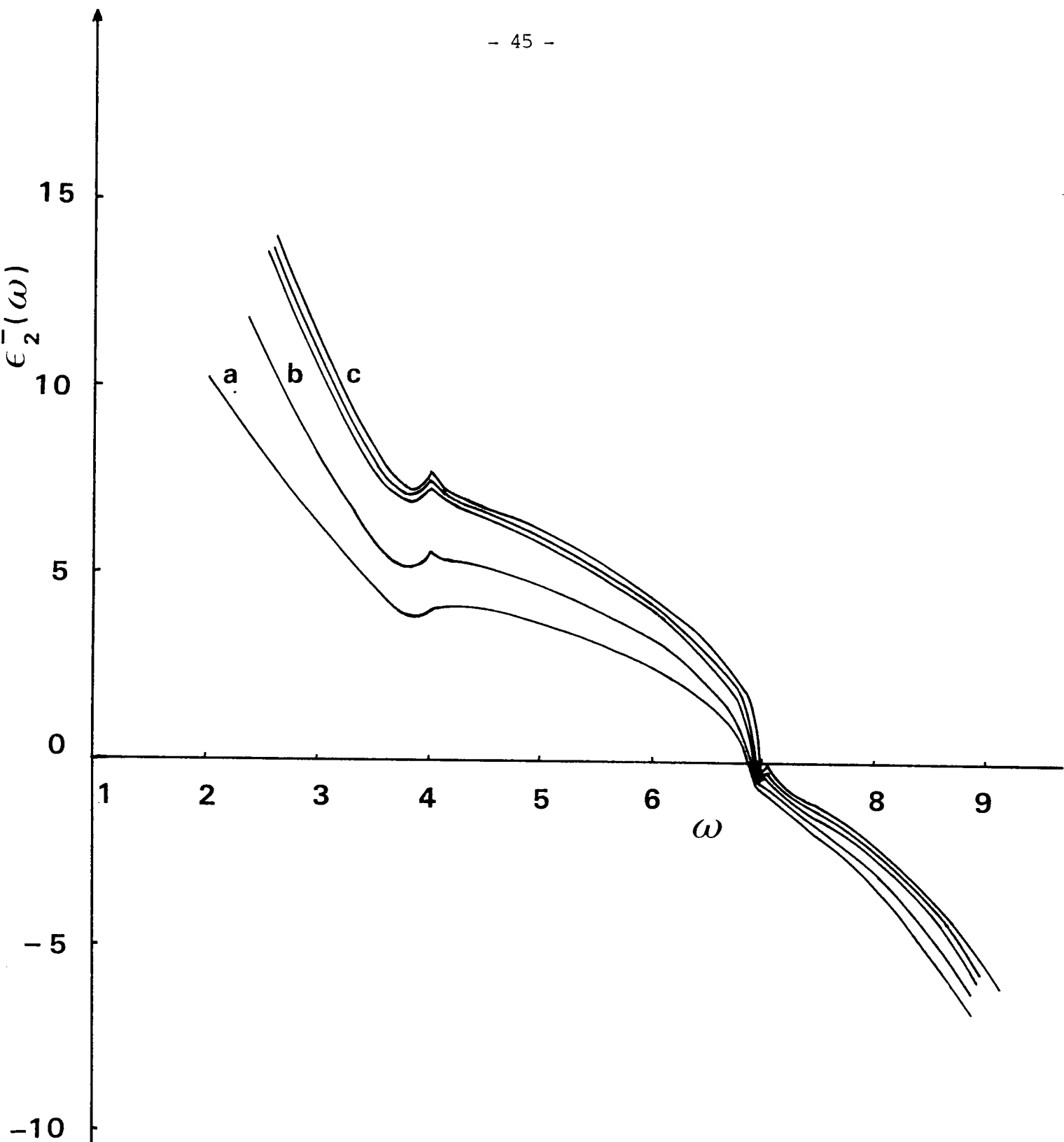


Fig (2.1) : Contribution $\epsilon_2^-(\omega)$ de l'impureté à la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour $\tilde{U}^m = v^m/\epsilon_j = 2$; $m = \{s, p\}$; $\gamma = 5 \cdot 10^{-4}$ et différentes valeurs de $\Delta\omega$ (a) $\Delta\omega = 7 \cdot 10^{-3}$; (b) $2 \cdot 10^{-3}$; (c) 10^{-4} ; $5 \cdot 10^{-5}$ et 10^{-5} .

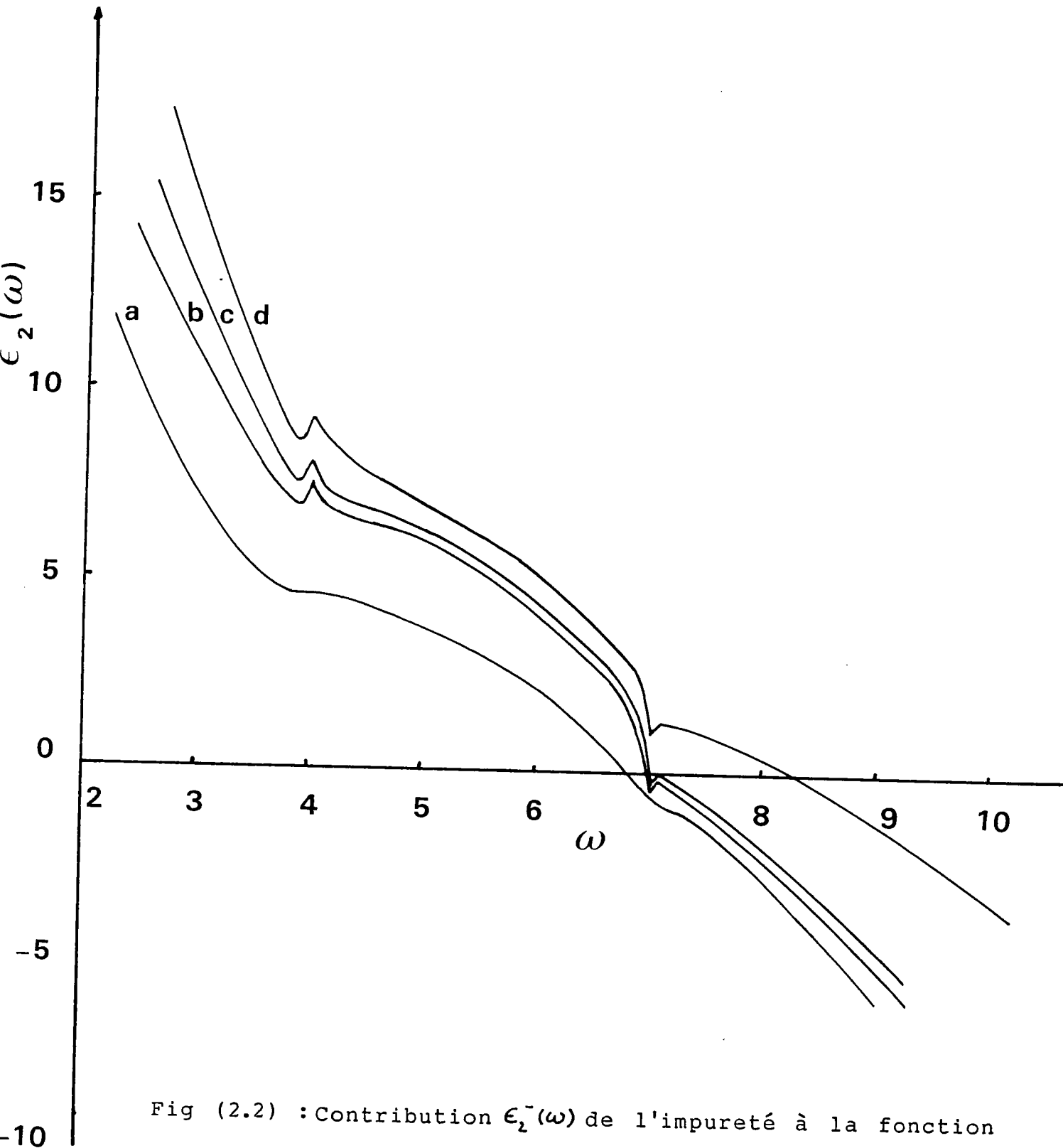


Fig (2.2) : Contribution $\epsilon_2^-(\omega)$ de l'impureté à la fonction dielectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour $\tilde{\nu}^m = \nu^m / \epsilon_T = 2$; $m = \{s, p\}$; $\Delta\omega = 10^{-5}$ et différentes valeurs de η (a) 10^{-2} ; (b) $5 \cdot 10^{-4}$; (c) 10^{-4} ; (d) 10^{-5} .

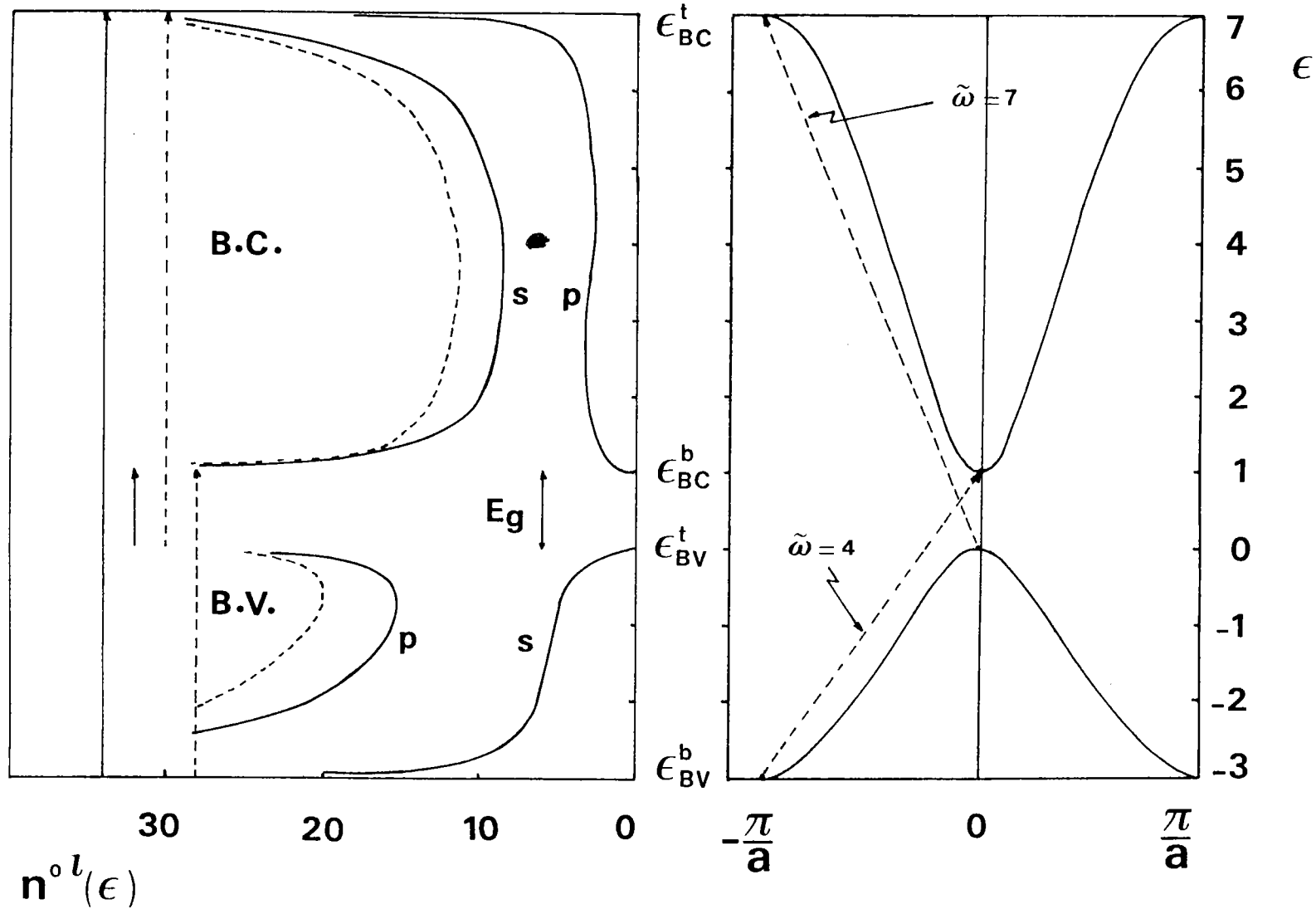


Fig (2.3) : Bandes de Valence et conduction avec leur densité d'états partielle s et p en trait plein et totale en pointillée. Les transitions directes sont représentées en traits pleins et les transitions indirectes en traits hachurés.

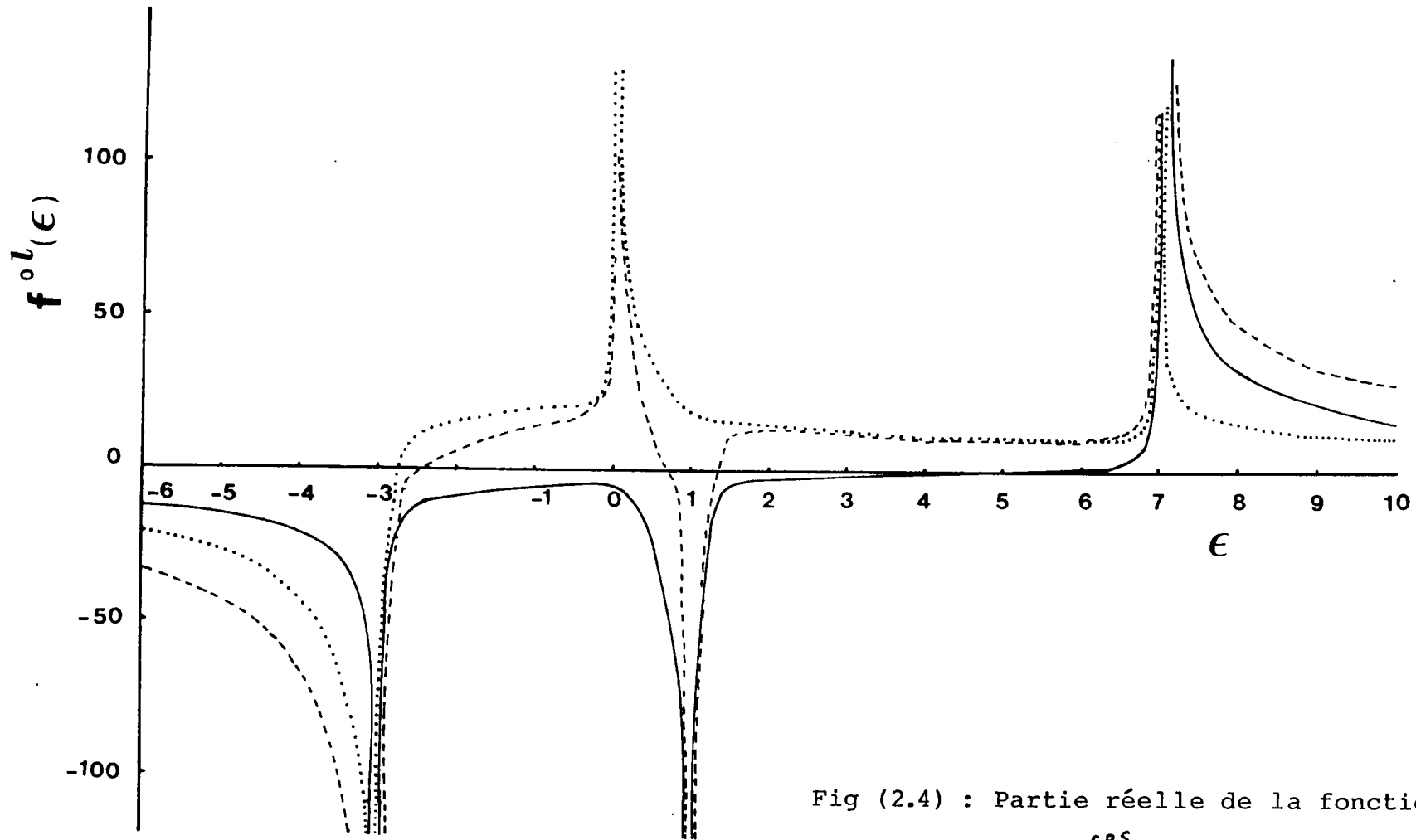


Fig (2.4) : Partie réelle de la fonction de Green.

- $f^{oS}(\epsilon)$
- $f^{oP}(\epsilon)$
- $f^o(\epsilon) = f^{oS}(\epsilon) + f^{oP}(\epsilon)$

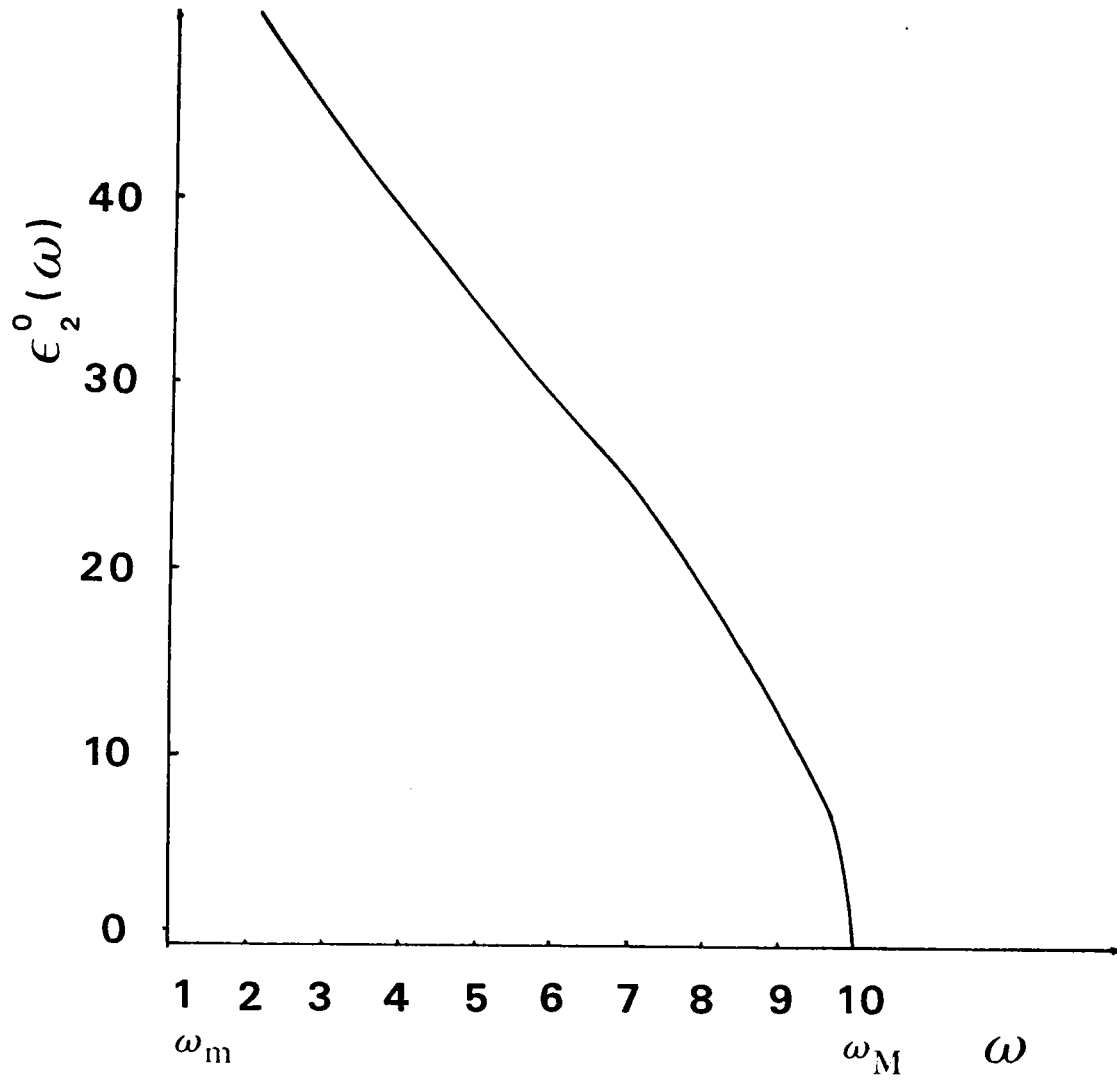


Fig (2.5) : Partie imaginaire de la fonction diélectrique non perturbée $\epsilon_2^0(\omega)$.

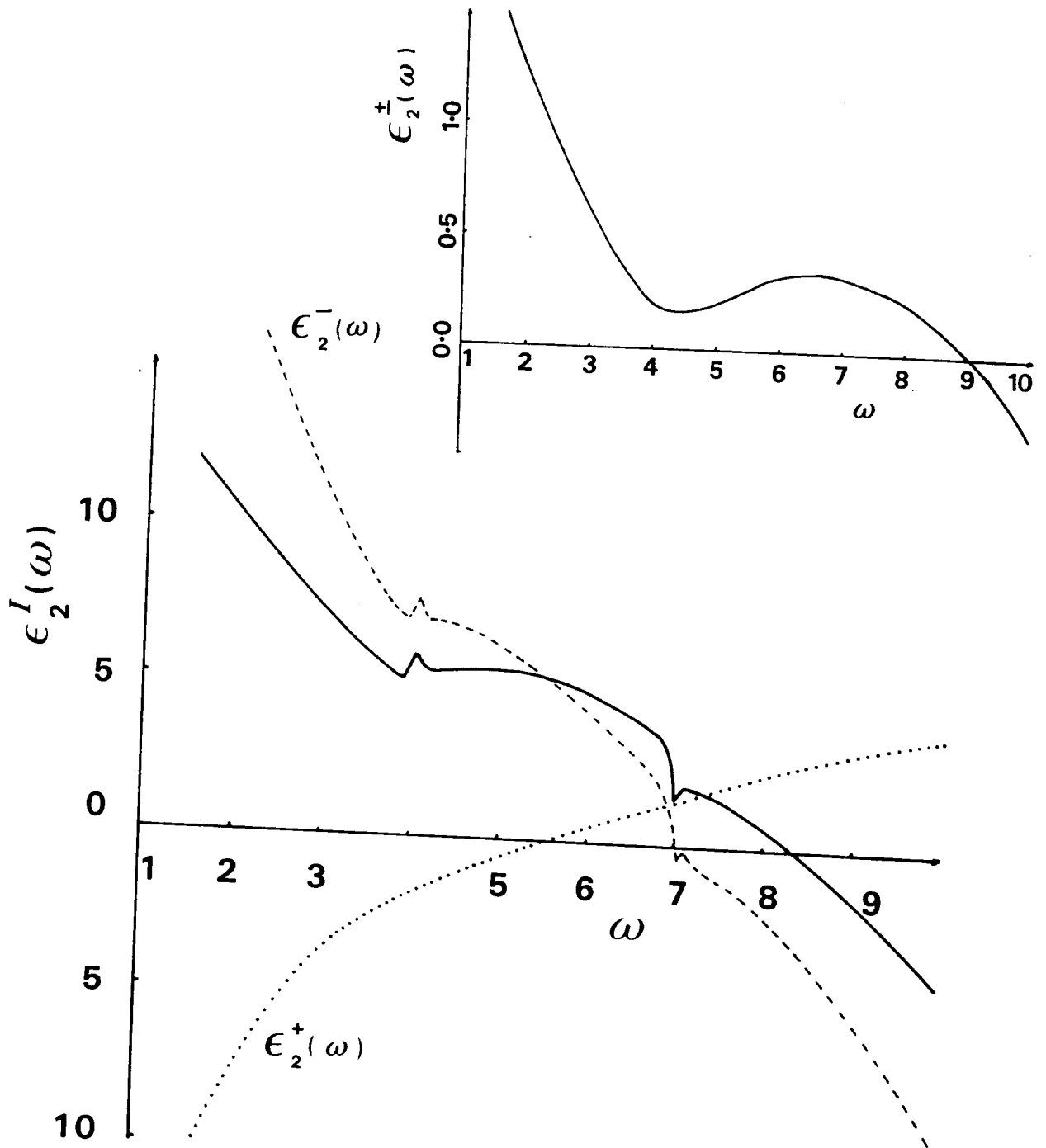


Fig (2.6) : Contribution $\epsilon_2^-(\omega)$, $\epsilon_2^+(\omega)$ et $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$ de l'impureté à la fonction diélectrique. La somme $\epsilon_2^I(\omega)$ des trois contributions est représentée en traits pleins.

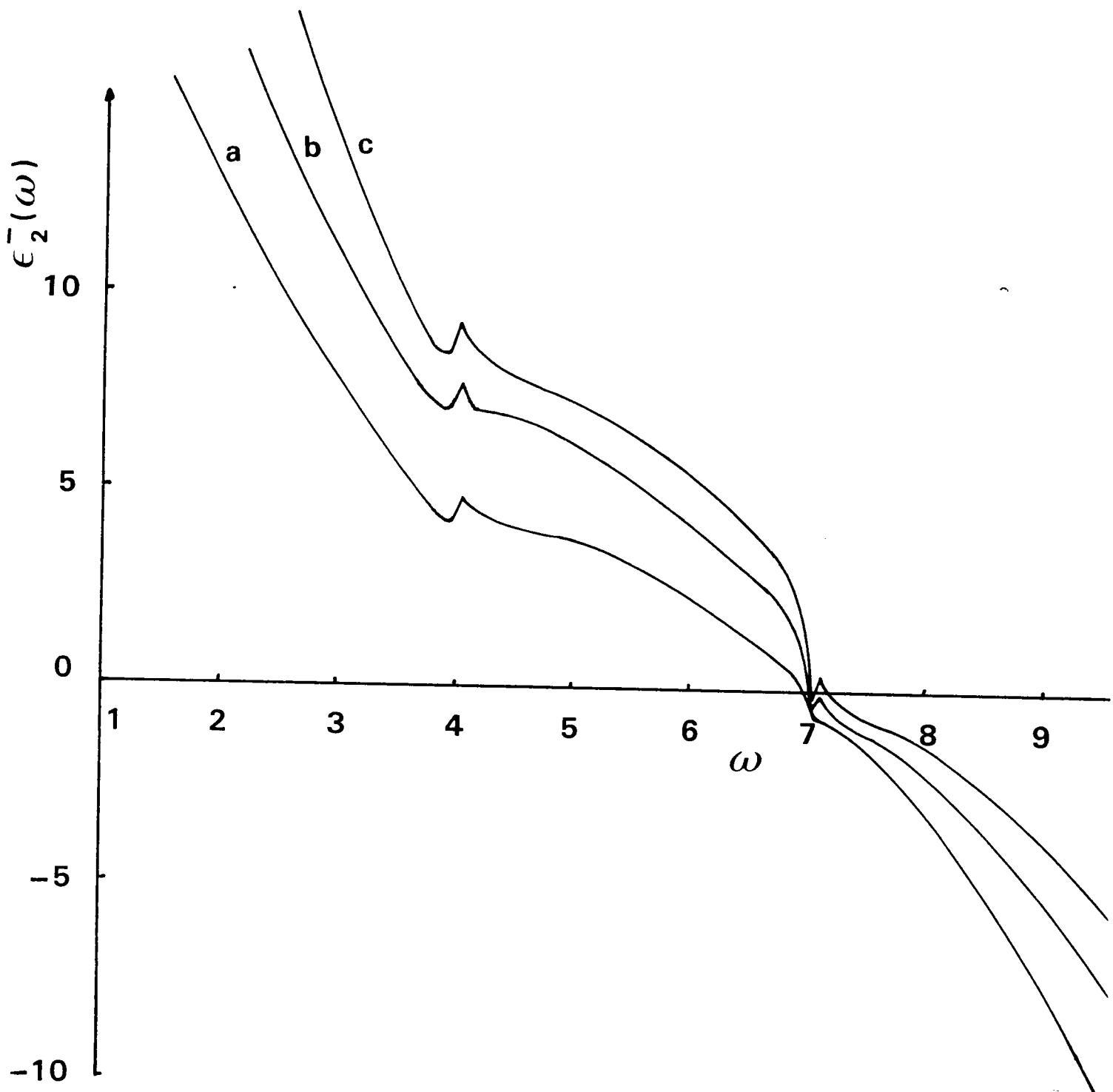


Fig (2.7) : Contribution $\epsilon_2^-(\omega)$ de l'impureté à la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour $\Delta\tilde{\omega} = 10^{-5}$; $\eta = 5 \cdot 10^{-4}$ et différentes valeurs du potentiel d'impureté (a)1; (b)2; (c)3.

CHAPITRE III

Modèle d'absorption optique '4f' dans les composés semi-conducteurs de Terre-Rare

INTRODUCTION

3.1 Rappel sur la situation expérimentale et théorique dans les composés semi-conducteurs de Terre-Rare.

3.1.1 Situation expérimentale des composés de
Terre Rare.

3.1.2 Description de Hammoud et al. des composés de
Terre Rare.

3.2 Modèle à deux bandes pour SmS

3.2.1 Hamiltonien du système pur.

3.2.2 Hamiltonien et variation de densité d'états
du système perturbé.

3.3 Fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ en présence de U_{fd}

3.3.1 Expression de $\epsilon_2^o(\omega)$ et $\epsilon_2^I(\omega)$ en présence de U_{fd}

3.3.2 Expression de $\epsilon_2^o(\omega)$ et $\epsilon_2^I(\omega)$ en fonction de la densité d'états.

3.4 Application au sulfure de samarium (SmS)

Conclusion

INTRODUCTION

Parmi les composés de Terre-Rare qui présentent des transitions de valence, on dispose des courbes optiques expérimentales dans la phase semi-conductrice et métallique dans le cas du sulfure de samarium (Batlogg, Kaldis, Schlegel et Wachter, 1976). Du point de vue théorique Hammoud, Parlebas et Gauthier (1985) ont montré que ces transitions sont essentiellement engendrées par un potentiel d'interaction électron - trou localisé sur le site de la Terre Rare. Ce potentiel apparaît lors de la transition d'un électron f vers le bas de la bande d ($4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$). Ce potentiel noté U_{fd} est encore appelé potentiel de Falicov-Kimball (1969). Il a été utilisé par Kotani et Toyozawa (1974) en théorie de spectroscopie de coeur (cf aussi Parlebas et Kotani, 1985).

Le but de notre étude est de se servir des conclusions de Hammoud et al. (1985) en calculant les spectres optiques en présence du potentiel d'interaction électron-trou. Pour cela nous adaptons notre formalisme au cas du composé SmS en considérant une bande de valence 4 f plate et une bande de conduction 5d dispersive. Nous montrons que dans ces conditions, nous pouvons exprimer $\epsilon_2(\omega)$ en fonction de la densité d'états perturbée. Nous simulons la densité d'états d par une simple densité semi-elliptique pour montrer

l'effet du potentiel perturbatif U_{fd} sur le spectre d'absorption optique $\epsilon_2(\omega)$. Nous arrivons de cette façon à proposer une explication qualitative (cf. Parlebas, Chetouane et Hugel, 1987) des spectres expérimentaux de SmS (Batlogg et al., 1976). Cependant les applications possibles de notre étude ne sont pas limitées au cas de SmS comme en témoignent les résultats récents sur des composés similaires à base de Tm ou Yb (Syassen, H Winzen, Leger, Oki, Suryanarayanan et Bach, 1986).

3.1 Rappel sur la situation expérimentale et théorique dans les composés semi-conducteurs de Terre-Rare.

3.1.1 Situation expérimentale des composés de Terre-Rare.

Les composés de Terre-Rare subissent une transition de valence lorsqu'ils sont soumis à des contraintes extérieures de pression ou de température, ou lorsqu'on effectue une substitution d'impureté, ou encore lorsqu'il existe un écart à la stoechiométrie. La modification de la valence correspond à une transition électronique de la bande 4 f vers la bande de conduction 5d. Les transitions de phase correspondantes obtenues par substitution d'impureté ont été étudiées sur les alliages de

SmS principalement du point de vue expérimental (cf. Bucher et Maines, 1972 ; Jayaraman, Dernier et Longinotti, 1975 ; Jayaraman et Maines, 1979 ; Gronau et Metfessel, 1977).

L'influence de l'écart à la stoechiométrie à été observée par des mesures de conductivité électrique sur les alliages de SmS (Zhuzé, Goncharova, Kartenko, Komarova, Parfeneva, Sergeeva et Smirnov, 1973). Au voisinage de la stoechiométrie la conductivité augmente fortement ce qui indique une transition semi-conducteur semi-métal. De même d'autres alliages tels que TmSe montrent une forte sensibilité à la stoechiométrie (cf. Bucher, Anders, Di salvo, Maita, Gossard, Cooper et Hull, 1975).

Sous pression hydrostatique la transition de phase dans SmS s'accompagne d'un effondrement du réseau et d'un changement des propriétés de transport. Lorsque la pression devient supérieure ou égale à la pression critique, la résistivité passe d'un comportement isolant à un comportement semi-métallique, puis à un comportement franchement métallique lorsque la pression est très élevée (cf Lapierre, Ribault, Holtzberg et Flouquet, 1981).

Des mesures optiques ont été effectuées par Batlogg et al. (1976) sur SmS dans la phase semi-conductrice et métallique. Les structures observées sur la courbe de

réflectivité dans la phase semi-conductrice ont été attribuées à des transitions $4f^6 \rightarrow B.C.$, tandis que l'allure de la courbe de réflectivité dans la phase métallique a été attribuée à un comportement d'électrons libres.

Dans ce qui suit nous allons essayer d'expliquer du moins qualitativement les résultats d'absorption optique à l'aide du modèle à deux bandes étudié au chapitre précédent. A cet effet il nous reste à définir le potentiel perturbatif qui intervient dans le cas SmS.

3.1.2 Description de Hammoud et al. des composés de Terre-Rare.

Hammoud et al. (1985) ont étudié la transition de valence des composés de Terre-Rare du point de vue électronique. Comme la transition de valence est associée à une transition $f \rightarrow d$, Hammoud et al. (1985) ont présenté un modèle à deux bandes en interaction sous l'effet d'un potentiel U_{fd} de type Falicov-Kimball (1969). U_{fd} représente l'interaction entre le trou laissé dans la bande 4f et l'électron de la bande de conduction. Hammoud (cf., thèse de 3ème cycle, 1983) a montré qu'en l'absence d'hybridation, la transition de valence est du premier ordre et se produit entre des valences à valeurs entières ($Sm^{2+} (U=2) \rightarrow Sm^{3+}$

($U=3$) à partir d'une valeur critique U_{fd}^c de U_{fd} .

En introduisant l'hybridation (cf. thèse d'état, 1986) la nature de la transition ne change pas, mais la valeur critique de U_{fd} est modifiée et la transition se produit maintenant pour des valences à valeurs non entières (valeurs "intermédiaires").

Cette étude montre l'importance du potentiel U_{fd} dans le processus des transitions de valence parce qu'à U_{fd}^c la valeur de la valence change brutalement (voir fig. (3.1)). A la suite de ce travail nous allons introduire le même potentiel perturbatif U_{fd} dans notre modèle à deux bandes pour en calculer l'influence sur les courbes $\epsilon_1(\omega)$ de la phase métallique de SmS.

3.2 Modèle à deux bandes pour SmS

Comme dans le cas de Hammoud et al. (1985) nous allons utiliser un modèle à deux bandes non hybridées pour simuler la situation de SmS. De plus on remplace la configuration $4f^6$ par $4f^1$. Cela revient à négliger la dégénérescence des orbitales f mais non leur spin : en effet on suppose U_{ff} infini pour éviter que deux électrons f de spins opposés occupent le même site.

3.2.1 Hamiltonien du système pur

Le composé SmS est caractérisé par les états 4f, 5d et 6s sur les sites de samarium et par les états 3p sur les sites de soufre dont nous ne tenons pas compte dans cette étude. A la suite des travaux de Hammoud et al. (1985) nous considérons que U_{fd} est un facteur essentiel pour induire la transition de phase. Avant la transition l'Hamiltonien s'écrit :

$$H^{\circ} = H_f^{\circ} + H_{ff}^{\circ} + H_d^{\circ} + H_{fd}^{\circ} \quad (3.1)$$

H_f° représente l'énergie des excitations

H_{ff}° est l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons f : elle s'exprime en fonction de U_{ff} représentant l'énergie d'interaction entre une paire d'électrons f ($U_{ff} \rightarrow \infty$).

H_d° représente les états d'énergie d (ou s).

H_{fd}° est l'énergie d'hybridation entre les états d de conduction et les états f de valence.

L'hybridation entre les états f et d peut être importante dans le Cerium et donne lieu à un mécanisme de transfert $f \rightarrow d$ non négligeable. Par contre son importance est moindre pour le samarium et d'un ordre de grandeur plus petit que l'effet du potentiel perturbatif U_{fd} . En adoptant les conclusions de Hammoud et al. (1985) nous allons négliger dans un premier temps le terme d'hybridation fd.

L'Hamiltonien décrivant la bande de conduction 5d non hybridée s'écrit :

$$H_d^0 = \sum_{\underline{k}} \epsilon_d^0(\underline{k}) |d_{\underline{k}}\rangle \langle \underline{k}d| \quad (3.2)$$

$\langle \underline{k}d|$ représente la fonction de Bloch d et $\epsilon_d^0(\underline{k})$ l'énergie de dispersion de la bande de conduction d. La bande de valence construite à partir des orbitales f qui n'ont pas de recouvrement n'est pas dispersive et se traduit par une énergie constante ϵ_f^0 .

3.2.2 Hamiltonien et variation de densité d'états du système perturbé.

Lorsqu'un électron f d'un site $\underline{\lambda}$ est excité par suite de l'absorption d'un photon d'énergie ω il est éjecté vers la bande de conduction en laissant derrière lui un trou dans l'état f^0 . Ce trou produit alors un potentiel attractif $-U_{fd}$ ($U_{fd} > 0$) sur les états de la bande d de conduction. L'Hamiltonien correspondant s'écrit :

$$H = H_d^0 + \delta V^d \quad (3.3)$$

où $\delta V^d = -U_{fd} |d_{\underline{\lambda}}\rangle \langle \underline{\lambda}d|$ décrit la perturbation sur le site $\underline{\lambda}$. En introduisant les fonctions de Bloch, l'Hamiltonien perturbé correspondant à la bande de conduction se met sous

la forme :

$$H = H_d^0 - U_{fd} \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} |d_{\underline{k}}\rangle \langle \underline{k}'d| \quad (3.4)$$

H_d^0 est l'Hamiltonien de la bande de conduction avant la perturbation.

La densité d'états perturbée $n_{\lambda}^d(\epsilon)$ par la présence du potentiel U_{fd} sur un site λ est définie par la relation :

$$n_{\lambda}^d(\epsilon) = -\pi^{-1} \text{Im} G_{\lambda}^d(\epsilon) \quad (3.5)$$

où $G_{\lambda}^d(\epsilon) = \langle \lambda d | (\epsilon^+ - H)^{-1} | d \lambda \rangle$ est la fonction de Green de l'orbitale d en présence du potentiel perturbatif sur le site λ . L'énergie $\epsilon^+ = \epsilon + i\eta$ où η est un infiniment petit. En utilisant l'équation de Dyson ($G = G^0 + G^0 \delta v^d G$) nous exprimons $G_{\lambda}^d(\epsilon)$ en fonction de l'opérateur de Green non perturbé :

$$G_{\lambda}^d(\epsilon) = \frac{G_{\lambda}^{0d}(\epsilon)}{1 + U_{fd} G_{\lambda}^0(\epsilon)} \quad (3.6)$$

Nous supposons maintenant que la perturbation est localisée sur le site origine ($\lambda = 0$) et qu'elle agit essentiellement dans la bande d .

En tenant compte de (3.6), l'expression (3.5) peut se mettre sous la forme :

$$n_{\underline{0}}^d(\epsilon) = -\pi^{-1} \text{Im} \left[\frac{G_{\underline{0}}^{\circ d}(\epsilon)}{1 + U_{fd} G_{\underline{0}}^{\circ d}(\epsilon)} \right] \quad (3.7)$$

$n_{\underline{0}}^d(\epsilon)$ s'exprime encore en fonction de la densité d'états $n^{\circ d}(\epsilon)$ et de la fonction de Hilbert $f^{\circ d}(\epsilon)$ du système non perturbé (voir appendice III) :

$$n^d(\epsilon) = \frac{n^{\circ d}(\epsilon)}{[1 + U_{fd} f^{\circ d}(\epsilon)]^2 + [U_{fd} \pi n^{\circ d}(\epsilon)]^2} \quad (3.8)$$

D'une manière générale, la variation de la densité d'états due à la présence d'une perturbation localisée sur le site origine est donnée par :

$$\delta n_{\underline{0}}^d(\epsilon) = -\pi^{-1} \text{Im} \langle \underline{0}d | \delta G_{\underline{0}}^d(\epsilon) | d \underline{0} \rangle \quad (3.9)$$

où $\delta G_{\underline{0}}^d(\epsilon)$ est la différence entre les fonctions de Green du système perturbé et du système non perturbé :

$$\begin{aligned} \delta G_{\underline{0}}^d(\epsilon) &= G_{\underline{0}}^d(\epsilon) - G_{\underline{0}}^{\circ d}(\epsilon) \\ G_{\underline{0}}^d(\epsilon) &\equiv \langle \underline{0}d | G(\epsilon) | d \underline{0} \rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

où $G(\epsilon) \equiv \frac{1}{(\epsilon - H)}$

Nous avons introduit la densité d'états perturbée parce qu'elle va nous servir dans le paragraphe suivant pour exprimer $\epsilon_2(\omega)$.

3.3 Fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ en présence de U_{fd}

Nous utilisons une structure de bandes simplifiée limitée à une bande de valence (4f) entièrement plate et une bande de conduction (5d) ayant une certaine largeur en énergie pour étudier l'effet de U_{fd} sur le spectre d'absorption optique $\epsilon_2(\omega)$.

3.3.1 Expression de $\epsilon_2^0(\omega)$ et $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$ en présence de U_{fd}

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ donnée par l'expression générale (1.30) du premier chapitre s'écrit :

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2^0(\omega) + \epsilon_2^{\pm}(\omega) \quad (3.11)$$

où $\epsilon_2^0(\omega)$ représente la partie imaginaire de la fonction diélectrique du composé SmS avant la transition (configuration $4f^1 5d^0$)

$$\epsilon_2^0(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ occ.}} |\langle \psi_{\mathbf{k}} | P_z | \phi_{\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_f^0 + \omega - \epsilon_d^0(\mathbf{k})) \quad (3.12)$$

La contribution de la perturbation $\epsilon_2^{\pm}(\omega)$ se réduit à $\epsilon_2^+(\omega)$ puisqu'on suppose la bande de valence non perturbée. Ce terme correspond à l'effet du trou f (configuration $4f^0 5d^1$) et s'écrit :

$$\epsilon_2^+(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ occ.}} |\langle \psi_{\mathbf{k}} | P_z | \phi_{\mathbf{k}} \rangle|^2 \Delta e_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{cc}(\epsilon_f^0 + \omega) \quad (3.13)$$

$\Delta\rho_{\underline{k}\underline{k}}^{cc}(\epsilon_f^o + \omega)$ est la fonction densité spectrale qui tient compte de la modification apportée par le potentiel d'interaction attractif U_{fd} et s'écrit en l'absence d'hybridation sous la forme (cf. à l'équation (1.19) du chapitre I) :

$$\Delta\rho_{\underline{k}\underline{k}}^{cc}(\epsilon_f^o + \omega) \equiv \Delta\rho_{\underline{k}}^d(\epsilon_f^o + \omega) = \frac{U_{fd}}{N} \text{Im} \left\{ (\epsilon_f^o + \omega + i\eta - \epsilon_d^o(\underline{k}))^{-2} \times \right. \\ \left. \times (1 + U_{fd} G^{od}(\epsilon_f^o + \omega + i\eta))^{-1} \right\} \quad (3.14)$$

En utilisant le projecteur unité, $G^{od}(\epsilon_f^o + \omega)$ s'écrit encore :

$$G^{od}(\epsilon_f^o + \omega) = N^{-1} \sum_{\underline{k}} G_{\underline{k}}^{od}(\epsilon_f^o + \omega)$$

avec

$$G_{\underline{k}}^{od}(\epsilon_f^o + \omega) = (\epsilon_f^o + \omega - \epsilon_d^o(\underline{k}))^{-1} \quad (3.15)$$

3.3.2 Expression de $\epsilon_2^o(\omega)$ et $\epsilon_2^I(\omega)$ en fonction de la densité d'états

Comme nous considérons uniquement l'absorption intra atomique, c'est à dire des transitions s'effectuant entre les orbitales f et d d'un même site, l'élément de matrice dipolaire se réduit à :

$$\langle \underline{k}c | p_x | v \underline{k} \rangle = \langle \underline{\lambda}d | p_x | f \underline{\lambda} \rangle \equiv P_{x\lambda}^{df} \quad (3.16)$$

$P_{x\lambda}^{df}$ est indépendant du vecteur d'onde \underline{k} .

L'expression (3.12) se met alors sous la forme compacte suivante :

$$\epsilon_2^{\circ}(\omega) = k \omega^{-2} \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} \delta(\epsilon_f^{\circ} + \omega - \epsilon_d^{\circ}(\underline{k})) \quad (3.17)$$

où
$$k = \frac{4\pi^2 e^2 (P_{\alpha\lambda}^{df})^2}{\Omega_0 M^2}$$

Nous remarquons ainsi que la sommation sur \underline{k} de la fonction δ est juste la partie imaginaire de $G^{\circ d}(\epsilon_f^{\circ} + \omega)$. Dans ce cas l'expression (3.17) peut se réécrire :

$$\epsilon_2^{\circ}(\omega) = k \frac{1}{\pi \omega^2} \text{Im} \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} G_{\underline{k}}^{\circ d}(\epsilon_f^{\circ} + \omega + i\eta) \quad (3.18)$$

ou encore en fonction de la densité d'états non perturbée :

$$\epsilon_2^{\circ}(\omega) = k \frac{1}{\omega^2} n^{\circ d}(\epsilon_f^{\circ} + \omega) \quad (3.19)$$

$n^{\circ d}(\epsilon_f^{\circ} + \omega)$ est la densité d'états du système non perturbé.

La non dépendance en \underline{k} des éléments de matrice dipolaire permet d'écrire la partie perturbée de la fonction diélectrique sous la forme :

$$\begin{aligned} \epsilon_2^+ (\omega) \equiv \epsilon_2^d (\omega) = & \frac{k}{\pi \omega^2} \text{Im} \left[\left\{ \frac{1}{N} \sum_{\underline{k}} (\epsilon_f^{\circ} + \omega + i\eta - \epsilon_d^{\circ}(\underline{k}))^{-2} \right\} \right. \\ & \left. \times U_{fd} \left(1 + U_{fd} G^{\circ d}(\epsilon_f^{\circ} + \omega + i\eta) \right)^{-1} \right] \quad (3.20) \end{aligned}$$

La définition (3.15) permet d'introduire les fonctions de Green dans (3.20) et on obtient alors :

$$\epsilon_2^d(\omega) = \frac{-K}{\pi \omega^2} \operatorname{Im} \left\{ \frac{-\frac{U_{fd}}{N} \sum_{\underline{k}} [G_{\underline{k}}^{od}(\epsilon_f^o + \omega + i\eta)]^2}{1 + \frac{U_{fd}}{N} \sum_{\underline{k}} G_{\underline{k}}^{od}(\epsilon_f^o + \omega + i\eta)} \right\} \quad (3.21)$$

Dans l'expression (3.21), nous remarquons que le numérateur est la dérivée du dénominateur en fonction de ω , en utilisant la forme (3.15), l'expression (3.21) devient :

$$\epsilon_2^d(\omega) = -\frac{K}{\pi \omega^2} \frac{\partial}{\partial \omega} \operatorname{Im} \log \left\{ 1 + \frac{U_{fd}}{N} \sum_{\underline{k}} G_{\underline{k}}^{od}(\epsilon_f^o + \omega + i\eta) \right\} \quad (3.22)$$

ou encore :

$$\epsilon_2^d(\omega) = \frac{K}{\omega^2} \frac{\partial}{\partial \omega} \left(-\frac{1}{\pi} \operatorname{Arg} \left\{ 1 + U_{fd} G^{od}(\epsilon_f^o + \omega + i\eta) \right\} \right) \quad (3.23)$$

Nous remarquons que :

$$\delta N(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \delta(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Arg} \left\{ 1 + U_{fd} G^{od}(\epsilon + i\eta) \right\} \quad (3.24)$$

est une expression bien connue (cf appendice IV) : $\delta N(\epsilon)$ est le nombre total d'états électroniques d'énergie $\epsilon' \leq \epsilon$ qui sont déplacés par le potentiel attractif U_{fd} et $\delta(\epsilon)$ est le changement de phase correspondant dans la bande d. Cependant nous pouvons écrire l'expression (3.23) sous forme :

$$\epsilon_2^d(\omega) = \frac{K}{\omega^2} \frac{\partial}{\partial \omega} (\delta N(\epsilon_f^0 + \omega)) \quad (3.25)$$

En fait la dérivation dans (3.25) représente la variation de la densité d'états due au potentiel U_{fd} et peut se réécrire sous forme :

$$\epsilon_2^d(\omega) = \frac{K}{\omega^2} \left[n^d(\epsilon_f^0 + \omega) - n^{0d}(\epsilon_f^0 + \omega) \right] \quad (3.26)$$

$n^d(\epsilon_f^0 + \omega)$ représente la densité d'états due au potentiel perturbatif U_{fd} . $\epsilon_2^d(\omega)$ tend vers zero quand U_{fd} tend vers zéro. En tenant compte de (3.19) et (3.26), l'expression de la partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ normalisée par la constante K s'écrit :

$$\epsilon_2(\omega) = K \tilde{\epsilon}_2(\omega) \quad (3.27)$$

avec

$$\tilde{\epsilon}_2(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \left[\tilde{\epsilon}_2^0(\omega) + \frac{1}{N} \tilde{\epsilon}_2^d(\omega) \right] \quad (3.28)$$

Lorsqu'on considère que tous les sites S_m subissent une transition de phase (comme cela se passe au-dessus de la pression critique) nous pouvons supprimer le facteur $\frac{1}{N}$ qui apparaît dans l'expression (3.28). Finalement $\tilde{\epsilon}_2(\omega)$ devient:

$$\tilde{\epsilon}_2(\omega) = \frac{1}{\omega^2} n^d(\epsilon_f^0 + \omega) \quad (3.29)$$

Nous remarquons que la partie imaginaire de la fonction diélectrique est proportionnelle à la densité d'états dans l'état final de la transition de phase exprimée pour $\epsilon_f^0 + \omega$ (cf. equation 3.8)

3.4 Application au sulfure de samarium (SmS)

Pour une analyse qualitative des spectres expérimentaux obtenus par Batlogg et al. sur SmS (1976), nous avons jugé qu'il est suffisant de considérer une simple bande semi-elliptique de largeur $2W=3$ en unité d'énergie arbitraire, le bas de la B.C. étant considéré comme l'origine des énergies. Le niveau f est placé arbitrairement à -1. Nous montrons la densité d'états $n^{\circ d}(\epsilon)$ et la partie principale $f^{\circ d}(\epsilon)$ correspondante de la B.C. sur la fig (3.2). L'existence des états liés soutirés de la B.C. est discutée dans l'appendice IV; ils apparaissent au delà d'un potentiel seuil $U_{fd}^c = 0.938$. Sa position s'éloigne de la B.C. au fur et à mesure que U_{fd} devient de plus en plus attractif ($U_{fd} > U_{fd}^c$).

Nous représentons sur la fig (3.2) la partie imaginaire $\omega^2 \tilde{\epsilon}_2(\omega)$ correspondant à notre modèle simple pour différentes valeurs de potentiel $U_{fd} = \{0;3\}$. Pour $U_{fd} = 0$, $n^{d(x)}(\epsilon) = n^{\circ d}(\epsilon)$ et le spectre est exactement proportionnel à la densité d'états (avant la transition de phase) qui s'étend de $\omega_m =$

1 à $\omega_M = 4$. Ensuite pour $0 \leq U_{fd} \leq 0,938$ nous remarquons une résonance qui augmente progressivement dans la bande. Lorsque $U_{fd} > U_{fd}^c$, un état lié est extrait de la bande dans la zone des basses énergies et des états sont par conséquent perdus au niveau de la bande.

A ce stade, une comparaison qualitative avec les résultats expérimentaux de $\epsilon_2(\omega)$ dans SmS semi-conducteur (f^1) et métallique (f^0) est possible (fig (3.3) de Batlogg et al., 1976). En fait dans la phase semi-conductrice $\epsilon_2(\omega)$ reproduit grosso modo la forme de la B.C. exceptés les effets de multiplets, l'effet du champ cristallin et l'absorption des états 3 p de la B.V. qui ne sont pas pris en compte dans le présent travail. De même dans la phase métallique il apparaît une structure pointue dans les faibles énergies du spectre que nous pouvons facilement associer à l'effet du potentiel U_{fd} fig (3,2) pour $U_{fd} = 1$ par exemple. Cependant un calcul réaliste paraît nécessaire pour faire une comparaison plus précise avec les résultats expérimentaux. En conclusion notre modèle simple met l'accent sur une contribution importante (effet final de trou) au spectre d'absorption 'f' dans la phase métallique du composé SmS que Batlogg et al. (1976) attribuent uniquement au comportement des électrons libres. Nous pensons par contre que l'effet du potentiel U_{fd} sur la bande de conduction peut être important au point de créer une résonance aigue au bas de la bande de

conduction si bien que, dans ces conditions, les états de conduction ne sont plus entièrement libres.

Conclusion

Cette étude permet de proposer une interprétation qualitative du spectre optique de Batlogg et al. (1976). Celle-ci est basée sur l'importance du potentiel U_{fd} de type Falicov-Kimball dans les composés de Terre-Rare de type SmS. Avant la transition de phase, la bande de valence $4f$ est remplie ($U_{fd}=0$) et on retrouve qualitativement l'allure de $\epsilon_2(\omega)$ donnée par Batlogg et al. (1976) dans la phase semi-conductrice. Par contre, lorsque la transition de valence a eu lieu, les électrons de la bande de conduction subissent, d'après notre modèle, un potentiel attractif $-U_{fd}$ électron-trou. Si U_{fd} est suffisamment attractif, il entraîne une modification de la répartition des états électroniques dans la bande de conduction en les accumulant vers le bas de la bande. Le spectre d'absorption optique $\epsilon_2(\omega)$ calculé avec cette nouvelle densité d'états faiblement dispersés présente l'allure caractéristique d'un métal. Il en résulte que l'introduction de U_{fd} fournit un mécanisme suffisant pour la transition de phase de l'état semi-conducteur ($4f^1 5d^0$) vers l'état conducteur ($4f^0 5d^1$).

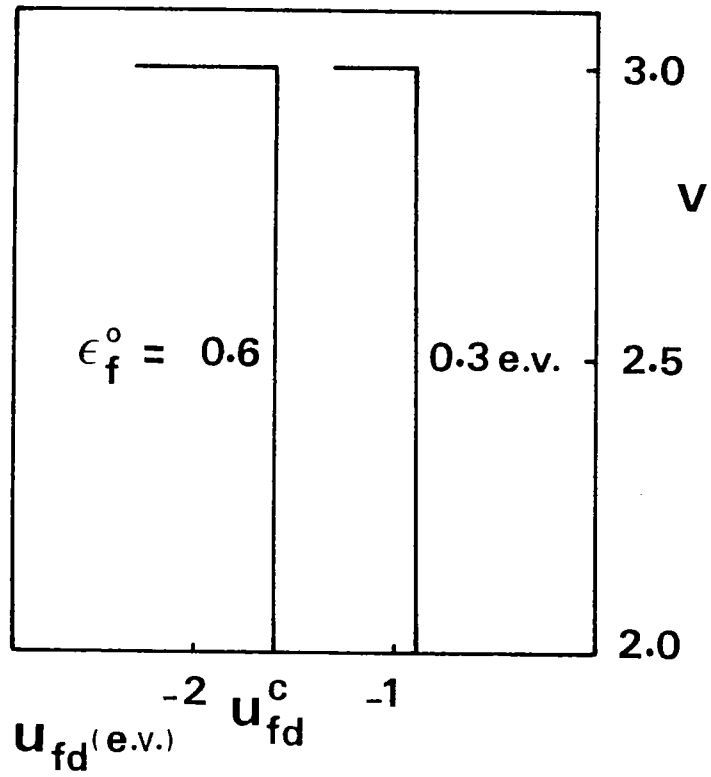


Fig (3.1) : Valence en fonction du potentiel attractif de Coulomb U_{fd} et de l'énergie d'excitation ϵ_f^0 .

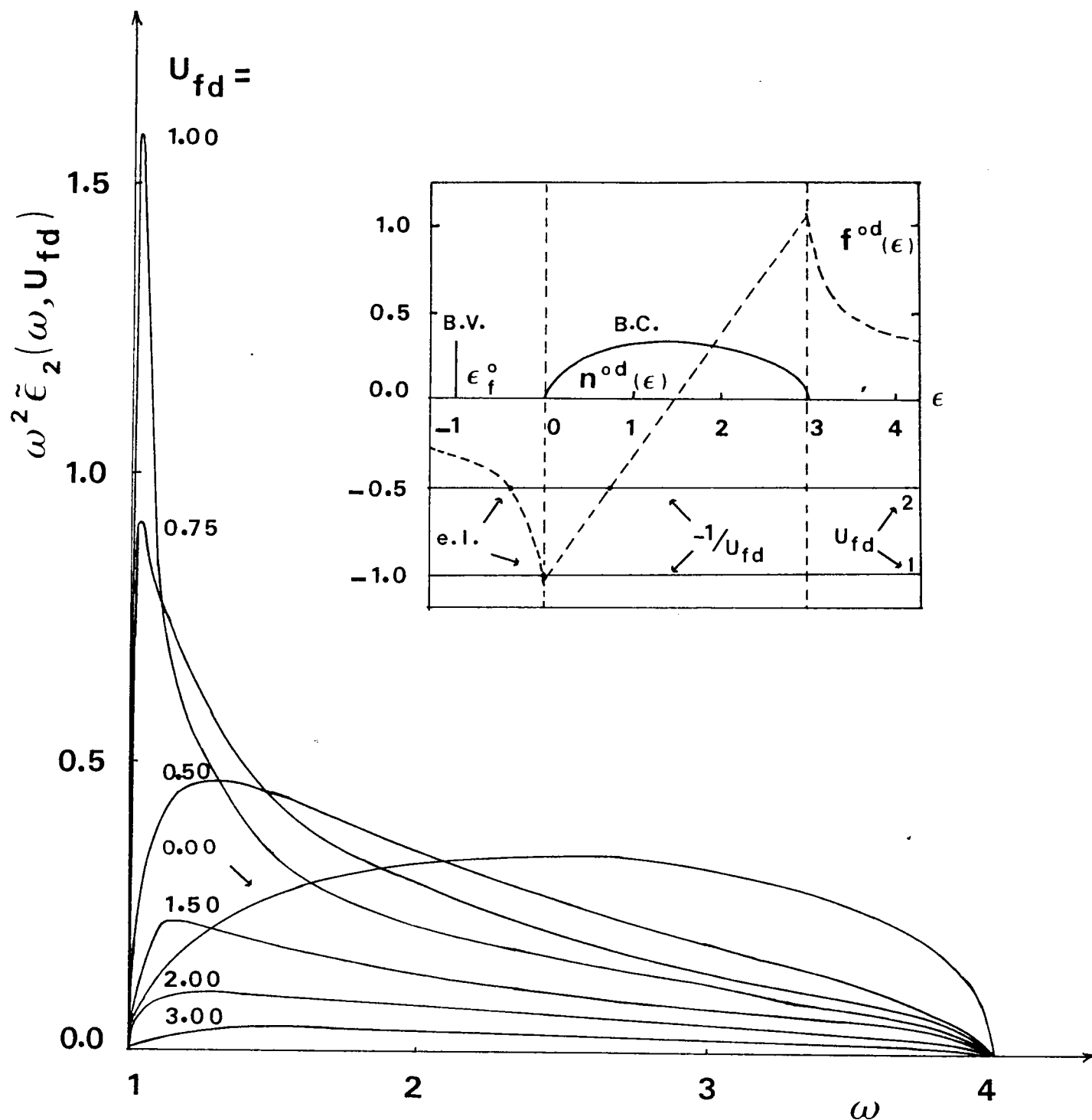


Fig (3.2) : Courbes $\omega^2 \tilde{\epsilon}_2(\omega, U_{fd})$ pour différentes valeurs du potentiel attractif de Coulomb en fonction de l'énergie ω du photon incident. Nous montrons notre densité d'états $n^{od}(\epsilon)$ semi-élliptique de la bande de conduction et sa partie principale $f^{od}(\epsilon)$. Les états liés (e.l.) apparaissent au potentiel seuil $U_{fd}^c = 0.938$ et pour des potentiels plus attractif avec $U_{fd} \geq U_{fd}^c$.

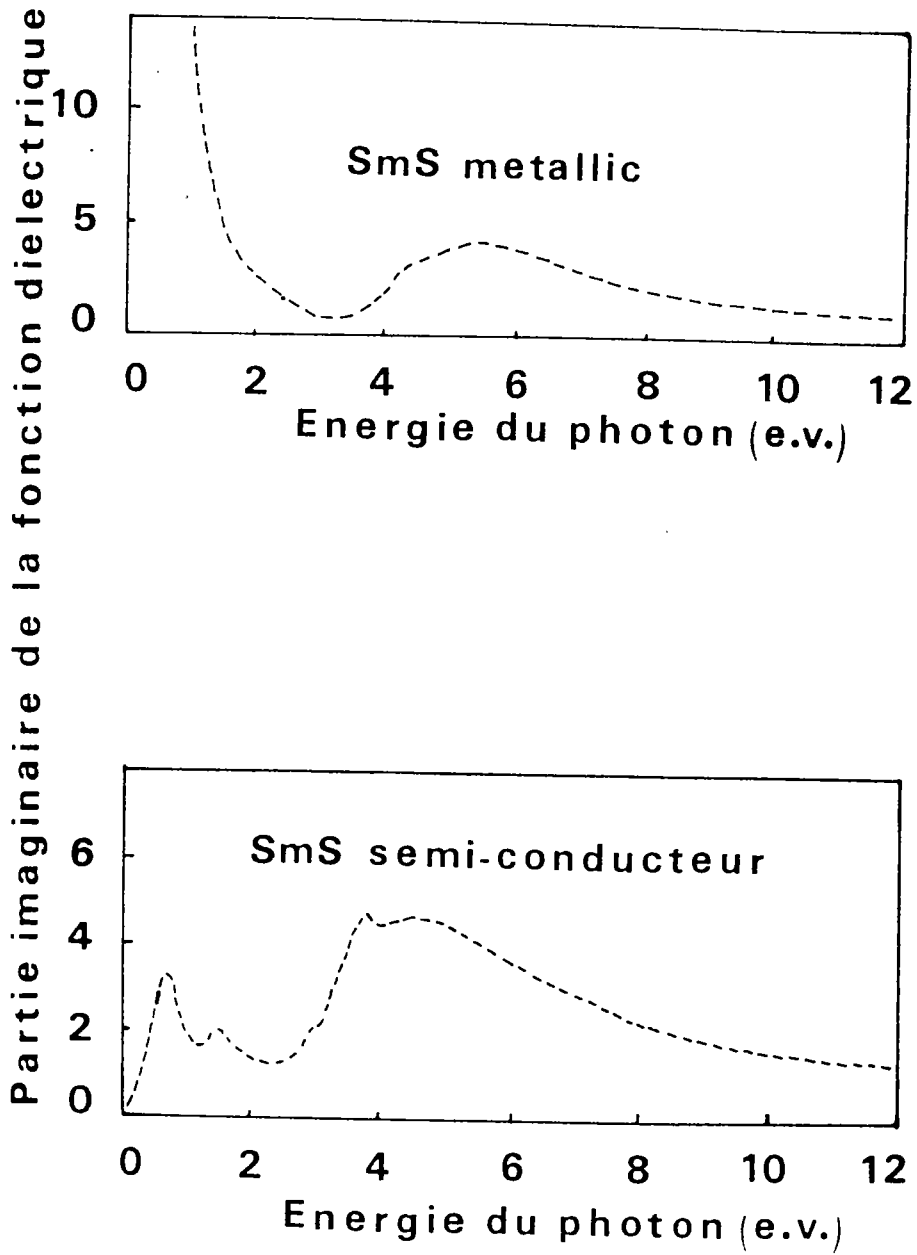


Fig (3.3) : Pour une comparaison qualitative, nous reproduisons la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ pour SmS métallique et semi-conducteur de Batlogg et al. (1976).

CHAPITRE IV

Semi-conducteur de type NaCl à deux bandes non hybridées en présence d'une impureté substitutionnelle isoélectronique

INTRODUCTION

4.1 Formalisme appliqué à un semi-conducteur de type NaCl à deux bandes non hybridées.

4.1.1 Structure de bandes et densités d'états

4.1.2 Fonction diélectrique de l'alliage dilué

4.1.2.1 Cas de l'alliage pur

4.1.2.2 Contribution de l'impureté $\epsilon_2^I(\omega)$ à
la fonction diélectrique

4.1.3 Expression de la réflectance différentielle en
présence d'une impureté substitutionnelle

4.2 Mise en évidence des transitions directes et indirectes pour un cristal de type NaCl à deux bandes non hybridées.

4.2.1 Etudes des transitions $p \rightarrow s$

4.2.2 Etude des transitions $s \rightarrow p$

4.2.3 Etudes des transitions $p \rightarrow d$ et $d \rightarrow p$

4.3 Généralisation.

4.4 Comparaison qualitative aux résultats expérimentaux.

Conclusion

INTRODUCTION

Le formalisme décrit au premier chapitre et appliqué à une chaîne linéaire a montré l'existence de transitions indirectes. Pour une chaîne linéaire ce type de transitions apparaît aux frontières de la zone de Brillouin où l'on observe une densité d'états infinie. Comme dans le cas d'un solide la densité d'états est finie on ne peut pas étendre d'emblée la même conclusion à un cas réaliste. Par ailleurs aucune estimation quantitative n'a été effectuée sur un cas tridimensionnel bien que Tokumoto (1980) ait proposé une interprétation en terme de transitions indirectes. Afin de tester le contenu du modèle, nous avons entrepris l'étude du cas réaliste pour comprendre le mécanisme des transitions optiques dans les alliages dilués. Nous considérons un semi-conducteur de type NaCl à deux bandes indépendantes de manière à être uniquement en présence d'une bande de valence et d'une bande de conduction. Nous montrons que se sont des transitions directes et indirectes qui sont responsables des structures obtenues dans la partie imaginaire de $\epsilon_2(\omega)$ différentielle ($\epsilon_2^{\text{alliage}}$ ϵ_2^{pure}). Nous calculons ensuite la réflectance différentielle pour la confronter aux résultats expérimentaux d'absorption optique des alliages de Nickel (Tokumoto, 1980).

4.1 Formalisme appliqué à un semi-conducteur de type NaCl à deux bandes non hybridées.

4.1.1 Structure de bandes et densités d'états.

Nous choisissons un cristal diatomique de type NaCl à deux bandes non hybridées et nous considérons une bande de valence (B.V.) issue d'une orbitale de l'anion A et une bande de conduction (B.C.) issue d'une orbitale du cation c. Les énergies de dispersion des fonctions s,p,d dans le cadre de la méthode LCAO sont obtenues par les relations classiques de Slater-Koster (1954) :

$$\begin{aligned} E_s(\underline{k}) &= A_s + 4B_s (\cos \varepsilon \cos \eta + \cos \eta \cos \xi + \cos \xi \cos \varepsilon) \\ E_p(\underline{k}) &= A_p + 4B_p \cos \varepsilon (\cos \eta + \cos \xi) + 4C_p \cos \eta \cos \xi \\ E_d(\underline{k}) &= A_d + B_d (4\cos \varepsilon \cos \eta + \cos \eta \cos \xi + \cos \xi \cos \varepsilon) \\ &\quad + 3C_d \cos \xi (\cos \varepsilon + \cos \eta) \end{aligned} \tag{4.1}$$

Les variables (ε , η et ξ) sont définies par :

$$\varepsilon = \frac{1}{2} k_x a ; \eta = \frac{1}{2} k_y a ; \xi = \frac{1}{2} k_z a \quad \text{et varient entre } 0 \text{ et } \pi .$$

Le paramètre du réseau est $a = 2a$ et $\underline{k} = (k_x, k_y, k_z)$ représente le vecteur d'onde. $A_s, B_s, A_p, B_p, C_p, A_d, B_d$ et C_d sont les constantes dont nous pouvons adapter les valeurs en respectant les signes conformes de la structure cfc.

La densité d'états du système pur a pour expression générale (cf. Appendice III) :

$$n^{\circ\alpha}(\epsilon) = \frac{4\pi}{N} \sum_{\underline{k} \in \Delta} |a_n^{\alpha}(\underline{k})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n(\underline{k})) \quad (4.2)$$

où $a_n^{\alpha}(\underline{k})$ sont les coefficients d'hybridation associés aux orbitales $\alpha = \{s, p, d\}$ et n est l'indice de bandes. La sommation est restreinte au domaine de base Δ égale au 48^{ème} de la zone de Brillouin (Z.B.).

La variation de la densité d'états due à la perturbation pour une orbitale α est définie de la manière suivante :

$$\delta n^{\alpha}(\epsilon) = -\pi^{-1} \text{Im} \langle \lambda^{\alpha} | \delta G_{\lambda}^{\alpha}(\epsilon) | \alpha \lambda \rangle \quad (4.3)$$

où $\delta G_{\lambda}^{\alpha}(\epsilon) = G_{\lambda}^{\alpha}(\epsilon) - G_{\lambda}^{\circ\alpha}(\epsilon)$ est la différence entre les fonctions de Green du système perturbé et non perturbé (cf. paragraphe 3.2.2 du chapitre III).

L'introduction de la variation de la densité d'états va nous servir à déterminer l'origine des transitions qui apparaissent dans le spectre d'absorption $\epsilon_2(\omega)$.

4.1.2 Fonction diélectrique de l'alliage dilué.

Nous rappelons que l'expression générale de la partie imaginaire de la constante diélectrique pour l'alliage dilué en présence d'une impureté substitutionnelle se met sous la forme :

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2^o(\omega) + \epsilon_2^I(\omega) \quad (4.4)$$

$\epsilon_2^o(\omega)$ est la partie imaginaire du système pur. Et $\epsilon_2^I(\omega)$ décrit la contribution de l'impureté.

4.1.2.1 Cas de l'alliage pur

L'absence d'hybridation dans notre modèle à deux bandes ne fait intervenir que des coefficients d'hybridation diagonaux tels que :

$$a_{\nu}^{\alpha}(\underline{k}) = 0 ; a_{c}^{\alpha}(\underline{k}) = 1 ; a_{\nu}^{\beta}(\underline{k}) = 1 \text{ et } a_{c}^{\beta}(\underline{k}) = 0$$

α et β désignent la nature de l'orbitale donnant naissance aux bandes de valence et de conduction. En supposant par ailleurs les éléments de matrice dipolaire constants, pour simplifier l'expression en vue de l'estimation numérique, la partie imaginaire de la constante diélectrique s'écrit :

$$\epsilon_2^o(\omega) = \frac{e^2}{2\pi M^2} \left| \langle \underline{0} \nu | P_x | \underline{0} c \rangle \right|^2 \omega^{-2} \int_{z.B.} \delta(\epsilon_{\nu}^o(\underline{k}) - \epsilon_c^o(\underline{k}) + \omega) d\underline{k} \quad (4.5)$$

Pour effectuer le calcul nous avons remplacé la fonction δ par $\tau^{-1} \times [(\epsilon_v^0(\underline{k}) - \epsilon_c^0(\underline{k}) - \omega)^2 - (\tau^{-1})^2]^{-1}$. τ est le temps de relaxation considéré comme un paramètre qui peut être ajusté pour chaque type de transition et sert à adapter les intensités des pics.

4.1.2.2 Contribution de l'impureté $\epsilon_2^I(\omega)$ à la fonction diélectrique.

Nous supposons que le potentiel perturbateur est localisé et qu'il n'agit pas sur les autres sites. Nous sommes alors dans les conditions de validité de la relation (1.30) que nous allons appliquer à notre modèle.

Lorsque l'impureté de substitution est sur le site C, la bande de conduction ressent seule l'effet de la perturbation et la contribution $\epsilon_2^I(\omega)$ se réduit à :

$$\epsilon_2^I(\omega) = N^{-1} \epsilon_2^+(\omega) \tag{4.6}$$

avec
$$\epsilon_2^+(\omega) = \frac{-e^2}{2\pi^2 M^2} \left| \langle \phi_v | P_x | \phi_c \rangle \right|^2 \omega^{-2} \int_{z.B.} \text{Im} \left\{ T^C (\epsilon_v^0(\underline{k}) + \omega + i\eta) \times \right. \\ \left. \times (\epsilon_v^0(\underline{k}) - \epsilon_c^0(\underline{k}) + \omega + i\eta)^{-2} \right\} d\underline{k} \tag{4.7}$$

De même lorsque l'impureté de substitution est sur le site A, elle perturbe la bande de valence et la contribution $\epsilon_2^I(\omega)$

se réduit alors à :

$$\epsilon_2^I(\omega) = N^{-1} \epsilon_2^-(\omega) \quad (4.8)$$

$$\text{avec } \epsilon_2^-(\omega) = \frac{-e^2}{2\pi^2 M^2} \left| \langle 0^v | \rho_z | c 0^v \rangle \right|^2 \omega^{-2} \int_{z.B.} \text{Im} \left\{ T^v(\epsilon_c^o(k) - \omega + i\eta) \times \right. \\ \left. \times (\epsilon_c^o(k) - \epsilon_v^o(k) - \omega + i\eta)^{-2} \right\} dk \quad (4.9)$$

où T^v et T^c est la fonction de l'alliage dilué de la bande de valence et de conduction respectivement. Elle s'exprime en fonction des grandeurs de l'alliage pur et de la diffusion sur le potentiel d'impureté U^v , U^c (cf. paragraphe (2.40) du chapitre III) :

$$T_{(\epsilon)}^{v(c)} = \frac{U^{v(c)}}{1 - U^{v(c)} (f^{o v(c)}(\epsilon) - i\pi n^{o v(c)}(\epsilon))} \quad (4.10)$$

Nous remarquons dans l'expression (4.10) que si le potentiel perturbatif est nul, alors la contribution de l'impureté $\epsilon_2^I(\omega)$ s'annule et $\epsilon_2(\omega)$ définie dans (1.30) se réduit à celui de l'alliage pur $\epsilon_2^o(\omega)$.

4.1.3 Expression de la réflectance différentielle en présence d'une impureté substitutionnelle.

La définition de la réflectance différentielle que nous

avons retenue se met sous la forme suivante :

$$\alpha(\omega) = \left(R_{\text{pure}} - R_{\text{alliage}} \right) / \left(R_{\text{pure}} + R_{\text{alliage}} \right) \quad (4.11)$$

R_{pure} représente le pouvoir réflecteur du cristal pur et R_{alliage} celui du cristal perturbé. Ce pouvoir réflecteur s'exprime en fonction de la partie réelle $\epsilon_R(\omega)$ et Imaginaire $\epsilon_I(\omega)$ de la fonction diélectrique et s'écrit alors sous forme générale :

$$R(\omega) = \frac{\left(\epsilon_R^2(\omega) + \epsilon_I^2(\omega) \right)^{1/2} - \left[2\epsilon_R(\omega) + 2\left(\epsilon_R^2(\omega) + \epsilon_I^2(\omega) \right) \right]^{1/2} + 1}{\left(\epsilon_R^2(\omega) + \epsilon_I^2(\omega) \right)^{1/2} + \left[2\epsilon_R(\omega) + 2\left(\epsilon_R^2(\omega) + \epsilon_I^2(\omega) \right) \right]^{1/2} + 1} \quad (4.12)$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'alliage $\epsilon_I(\omega)$ a été définie précédemment. La partie réelle $\epsilon_R(\omega)$ s'obtient par la relation de dispersion de Kramers-Kronig :

$$\epsilon_R(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \omega' \epsilon_I(\omega') \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4.13)$$

P représente la partie principale de l'intégrale précédente.

4.2 Mise en évidence des transitions directes et indirectes pour un cristal de type NaCl à deux bandes non hybridées.

4.2.1 Etude des transitions $p \rightarrow s$

Dans cette étude, la bande de valence (B.V.) provient de l'orbitale (p) de l'anion A et la bande de conduction (B.C.) est issue de l'orbitale (s) du cation C. Les paramètres des énergies de dispersion A_i, B_i, C_i avec $i=s, p$ ont été choisis de manière à obtenir une B.V. de largeur 0,0325 u.a. une bande interdite de 0,09 u.a. et une B.C. de 0,0475 u.a. de large. Nous présentons la structure de la bande correspondante associée à sa densité d'états sur la fig (4.1). La fonction diélectrique perturbée $\epsilon_2(\omega)$ par une impureté substitutionnelle de type attractif sur le site C est représentée sur la fig (4.2). Elle montre deux structure et un maximum déplacé par rapport à celui du spectre d'absorption pur. La courbe de $\epsilon_2^0(\omega)$ commence exactement à partir de la valeur du gap d'énergie et reflète la densité d'états jointe associée à notre structure de bande. Pour expliquer l'origine des modifications provenant de $\epsilon_2(\omega)$, nous avons porté notre attention sur la fonction diélectrique différentielle $\epsilon_2^{\text{alliage}} - \epsilon_2^{\text{pure}}$ qui dans notre développement est équivalente à $\epsilon_2^I(\omega)$. La courbe représentative de $\epsilon_2^I(\omega)$ calculée pour une valeur de η apparaît sur la fig (4.3). La présence de $\eta \neq 0$ élimine la

discontinuité des pôles dans $\Delta\epsilon$ mais en contre partie, ne respecte pas exactement la valeur du gap d'énergie dans le cas des courbes perturbées. Elle traduit à part des processus d'absorption habituels, des processus d'absorption manquants. Il est clair que le comportement de $\epsilon_2^I(\omega)$ est lié étroitement à la densité d'états différentielle qui présente de même des variations de densité d'états positives et négatives comme on peut le constater sur la fig (4.1).

De façon générale, un potentiel attractif sur un site du cristal modifie la répartition des états en les déplaçant du haut vers le bas de bandes. Ainsi des points ou direction de symétrie ayant une forte densité d'états situés dans la partie inférieure d'une bande vont présenter une accumulation d'états tandis que d'autres points ou directions de symétrie situés dans la partie supérieure présentent un manque d'états. La bande de conduction est principalement perturbée avec un déplacement d'états de la région XZW vers la région du point L. A cause de cette nouvelle distribution, l'impureté induit des transitions directes ou indirectes soient supplémentaires soient manquantes selon qu'elles sont issues des variations d'états positives ou négatives. Dans cette étude, seules des transitions directes ont été répertoriées. Les structures à 0,09 u.a. et 0,14 u.a. ont été attribuées à des transitions directes supplémentaires entre les points Γ et L de la B.V. vers les

mêmes points de la B.C ($\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$, $L_V \rightarrow L_C$), tandis que la structure à 0,17 u.a. correspond à des transitions directes manquantes au point x de la B.V. vers le même point de la B.C.. De plus lorsqu'on fait varier l'intensité du potentiel, les structures précédentes ont toujours lieu aux mêmes énergies fig (4.4). Pour des valeurs inférieures à 0,16 u.a. du potentiel perturbatif, la dépendance linéaire entre la hauteur des structures et l'intensité du potentiel est respectée. Dans ces conditions on peut remplacer l'équation de Dyson par son développement au premier ordre. La courbe de la réflectance différentielle de l'alliage dilué fig (4.5) reproduit l'allure de $\epsilon_2^I(\omega)$ et par comparaison avec la fig (4.2) nous indique que du point de vue expérimental il est préférable d'enregistrer directement la courbe différentielle.

4.2.2 Etude des transitions s \rightarrow p

Cette application consiste à intervertir la bande de valence et de conduction. Les orbitales de type "s" seront sur l'anion A et les orbitales de type "p" sur le cation c. Les largeurs respectives de B.V. , de B.C. et bande interdite sont : 0,0375 u.a.; 0,05 u.a. et 0,0975 u.a.. Nous visualisons cette structure de bandes avec sa densité d'états correspondante sur la fig (4.6). Nous montrons sur la fig (4.7) le spectre d'absorption optique de l'alliage

dilué pour une impureté de substitution sur le site C. Pour expliquer l'origine de ces structures nous procédons de la même manière que dans l'étude précédente en considérant la partie imaginaire de la fonction diélectrique différentielle fig (4.8). En analysant simultanément les courbes différentielles de la fonction diélectrique et de la densité d'états fig (4.6), nous pouvons conclure présentement à l'existence de transitions indirectes. Les transitions directes se composent d'une transition supplémentaire à 0,097 u.a. entre le point X des B.V. vers le point de la B.C. et de deux transitions manquantes à 0,14 u.a. et 0,185 u.a. entre les points L et Γ de la B.V. vers les mêmes points de la B.C. ($L_V \rightarrow L_C$, $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$). La transition indirecte supplémentaire apparaît à 0,123 u.a. entre le point X de la B.V. et la direction Q de la B.C.. La courbe de la réflectance différentielle de l'alliage dilué est représentée par la fig(4.9) et reproduit les mêmes caractéristiques que $\epsilon_2^I(\omega)$.

4.2.3 Etude des transitions $p \rightarrow d$ et $d \rightarrow p$

Nous considérons dans ce cas que la B.V. et la B.C. proviennent respectivement de l'orbitale "p" de l'anion A et de l'orbitale "d" du cation C. Nous adoptons une B.V. de 0,0325 u.a. de large ainsi que celle de la B.C. 0,0525 u.a. et 0,09 u.a. pour la largeur de la bande interdite. Cette

structure de bandes est donnée par la fig (4.10) ainsi que celle de la densité d'états correspondante. Nous reproduisons sur la figure (4.11) la courbe de $\epsilon_2(\omega)$ lorsque l'impureté de type attractif se trouve sur le site C. Le même principe s'applique pour interpréter les structures. Il s'agit de relier $\epsilon_2^F(\omega)$ représentée sur la fig (4.12) aux variations de la densité d'états différentielle donnée par la fig (4.10). Nous distinguons une transition directe et deux transitions indirectes. La structure à 0,09 u.a. correspond à une transition directe supplémentaire au point Γ de la B.V. vers la B.C. Les transitions indirectes apparaissent à 0,131 u.a. et 0,153 u.a. ont été attribuées, la première à une transitions supplémentaire entre le point Γ de la B.V. et X de la B.C. tandis que la seconde est une transitions manquante entre la région XZW de la B.V. vers le point L de la B.C.. Par ailleurs on retrouve l'allure de $\epsilon_2^I(\omega)$ sur la courbe de la réflectance différentielle fig (4.13).

Pour l'étude de la transition $d \rightarrow p$, on inverse les bandes précédentes en prenant comme largeur de la B.V. 0,0325 u.a., 0,05 u.a. pour la B.C. et une bande interdite de 0,10 u.a. de large. Cette structure avec sa densité d'états correspondante est donnée par la fig (4.14). Le spectre d'absorption $\epsilon_2(\omega)$ est représenté sur la fig (4.15). Dans $\epsilon_2^F(\omega)$, fig (4.16), les structures sont attribuées

uniquement à des transitions directes. La structure à 0,12 u.a. correspond à une transition supplémentaire au point X entre la B.V. et la B.C. et celles à 0,149 u.a. et 0,188 u.a.. Correspondent à des transitions manquantes entre les points L et Γ de la B.V. vers les mêmes points de la B.C. ($L_v \rightarrow L_c; \Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$). Nous représentons la réflectance différentielle sur la fig (4.17).

4.3 Généralisation

Bien entendu d'autres cas peuvent se présenter lorsque l'impureté se manifeste par un potentiel répulsif ou lorsque l'impureté change de site à l'intérieur du cristal.

Dans le cas d'un potentiel répulsif les processus d'absorption additionnels se transforment en processus soustractif et réciproquement. $\epsilon_2^I(\omega)$ se présente alors de façon symétrique par rapport à l'axe des énergies ω comme le montre l'exemple suivant où nous avons pris une impureté de type répulsif sur le site C fig(4.18).

Lorsqu'un potentiel de même signe change de site, la bande initialement non touchée supporte maintenant principalement les modifications. Les courbes présentent alors des caractéristiques différentes selon que l'on traite une impureté attractive dans la bande de valence ou de conduction.

A titre d'illustration un potentiel attractif dans la bande de conduction s donnera l'allure de la courbe de la fig(4.3) traduisant les transitions $p \rightarrow s$. Au contraire un potentiel attractif dans la bande de valence p donnera pratiquement le symétrique de la fig(4.8) traduisant les transitions $s \rightarrow p$, les structures apparaissant néanmoins à des énergies différentes.

Cette éventualité admet une explication commune qui repose sur la modification de la densité d'états. La raison est que lorsque le potentiel change de signe les mêmes points de la zone de Brillouin sont concernés mais le déplacement des états se fait sur l'échelle des énergies en sens contraire. Il en résulte que des points présentant une accumulation d'états vont se retrouver avec un défaut d'états et vice-versa. A une transition supplémentaire va correspondre une transition manquante.

De manière générale, pour mettre en évidence ces transitions indirectes nous essayons d'analyser d'abord toutes les structures en terme de transitions directes. Lorsque la position des structures sur l'axe des énergies ne peut pas être assignée à la différence des énergies verticales des bandes de valence et de conduction nous pouvons affirmer que nous avons affaire à des transitions indirectes.

4.4 Comparaison qualitative aux résultats expérimentaux

Nous ne pouvons pas faire de comparaison directe avec les résultats expérimentaux disponibles sur les alliages dilués du Ni (cf. Tokumoto, 1980). La raison est que notre modèle simplifié ne correspond pas à la structure de bandes du Ni métallique. De plus toutes les bandes ressentent simultanément l'effet du potentiel puisqu'elles proviennent des orbitales d'un même site atomique. Cependant nous pensons qu'au vu de nos résultats numériques, notre modèle est apte à décrire les spectres optiques différentiels. Cette affirmation s'appuie d'une part sur le fait qu'on retrouve les structures positives et négatives dans la réflectance différentielle calculée fig(4,9) et expérimentale (Tokumoto, 1980) et d'autre part qu'on dispose d'une explication simple permettant de comprendre le phénomène observé.

Conclusion

Notre modèle montre l'existence de transitions directes et indirectes dans le cas des transitions $s \rightarrow p$, et $p \rightarrow d$. Néanmoins les transitions de type, $p \rightarrow s$ et $d \rightarrow p$ peuvent aussi présenter des processus de non conservation du vecteur d'ondes, mais ils sont trop faibles pour apparaître clairement dans le spectre. L'exploration de la zone de

ou indirectes faisant intervenir des points de haute symétrie et non des directions. En particulier la première structure de tous les spectres optiques est intéressante car elle permet de confirmer la largeur de la bande interdite. Comme notre modèle décrivant la situation de l'alliage dilué fonctionne en terme de perturbation agissant sur la partie pure, il n'est pas en mesure de prévoir les effets de bandes proprementdit, à savoir la modification de leur largeur ou leur déplacement d'ensemble. Cela implique de travailler avec des concentrations et des potentiels faibles, afin que la répartition des états à l'intérieur de la bande soit prédominant par rapport à l'effet de bande.

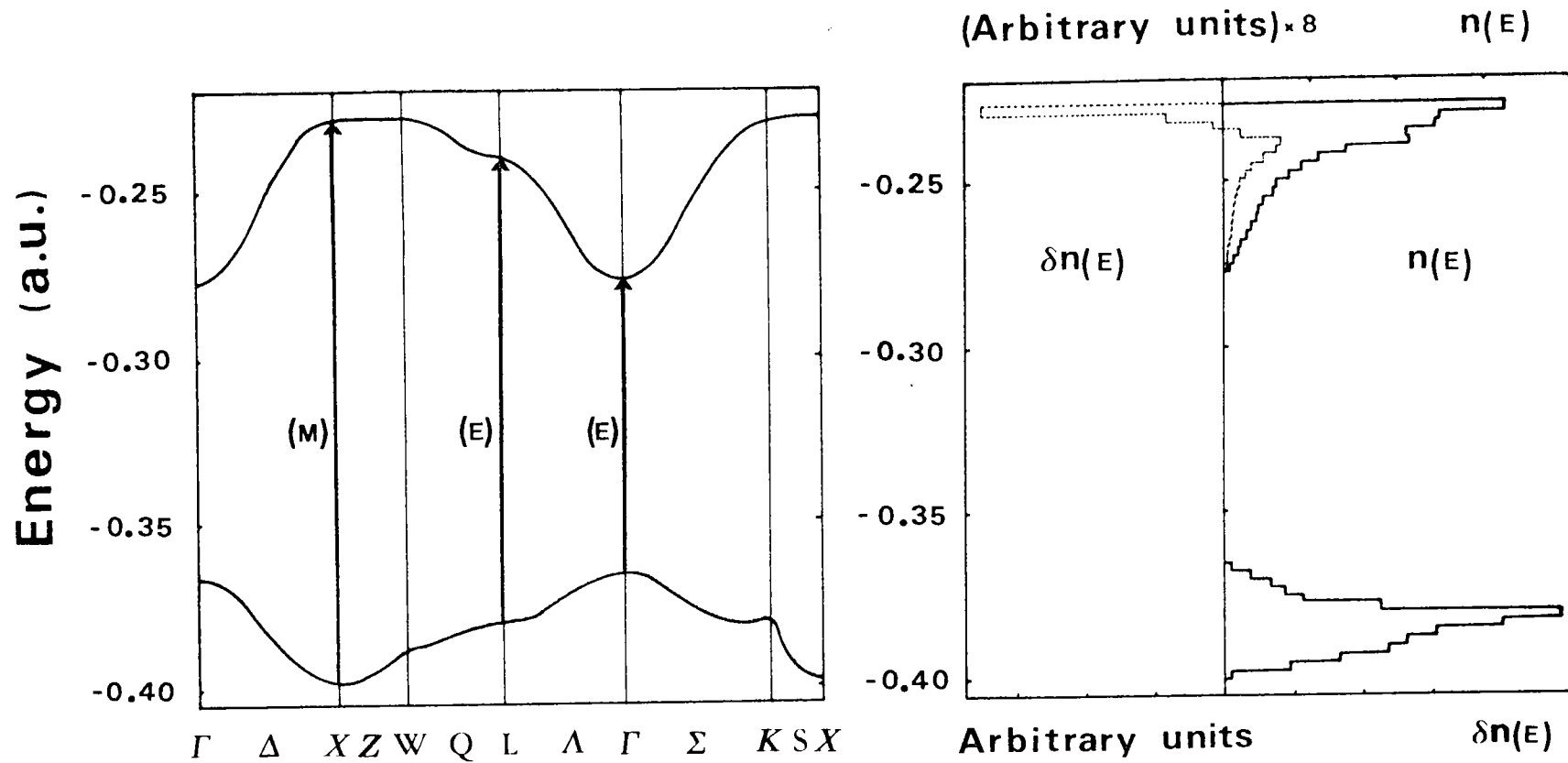


Fig (4-1) : Bandes de valence p et de conduction s avec leur densité d'états (en traits pleins). Les traits hachurés représentent la densité d'états différentielle ($\delta n = n_{\text{alliage}} - n_{\text{pure}}$) pour un potentiel d'impureté de 0.08 a.u. La valeur du rapport $n_{\text{pure}}/\delta n$ est 8. Les flèches montrent les transitions supplémentaires (E) et manquantes (M) induites par l'impureté.

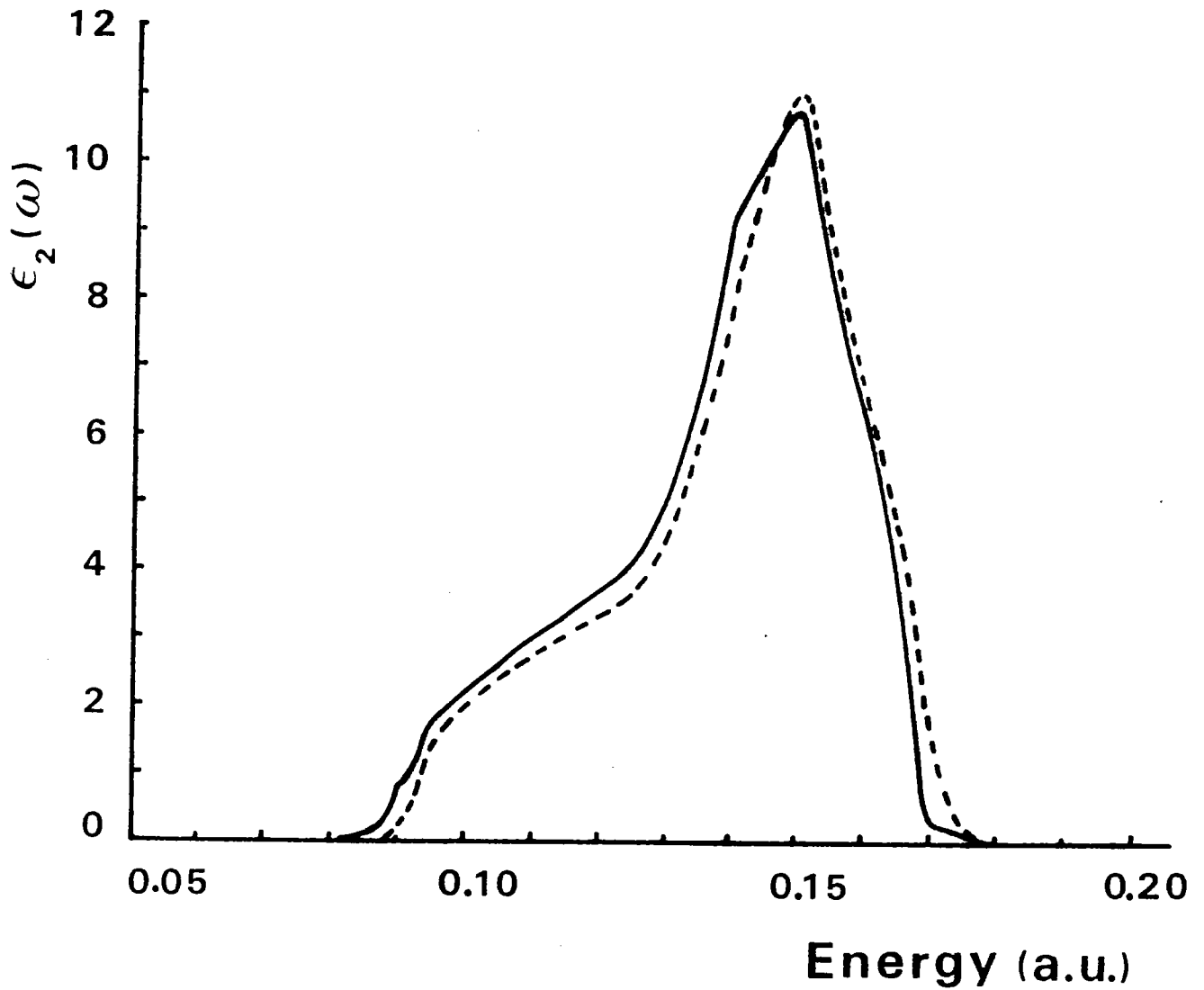


Fig (4.2) : Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique p \rightarrow s pour un alliage dilué avec 3% d'impuretés et un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u. La courbe de l'alliage pur est représentée en traits hachurés.

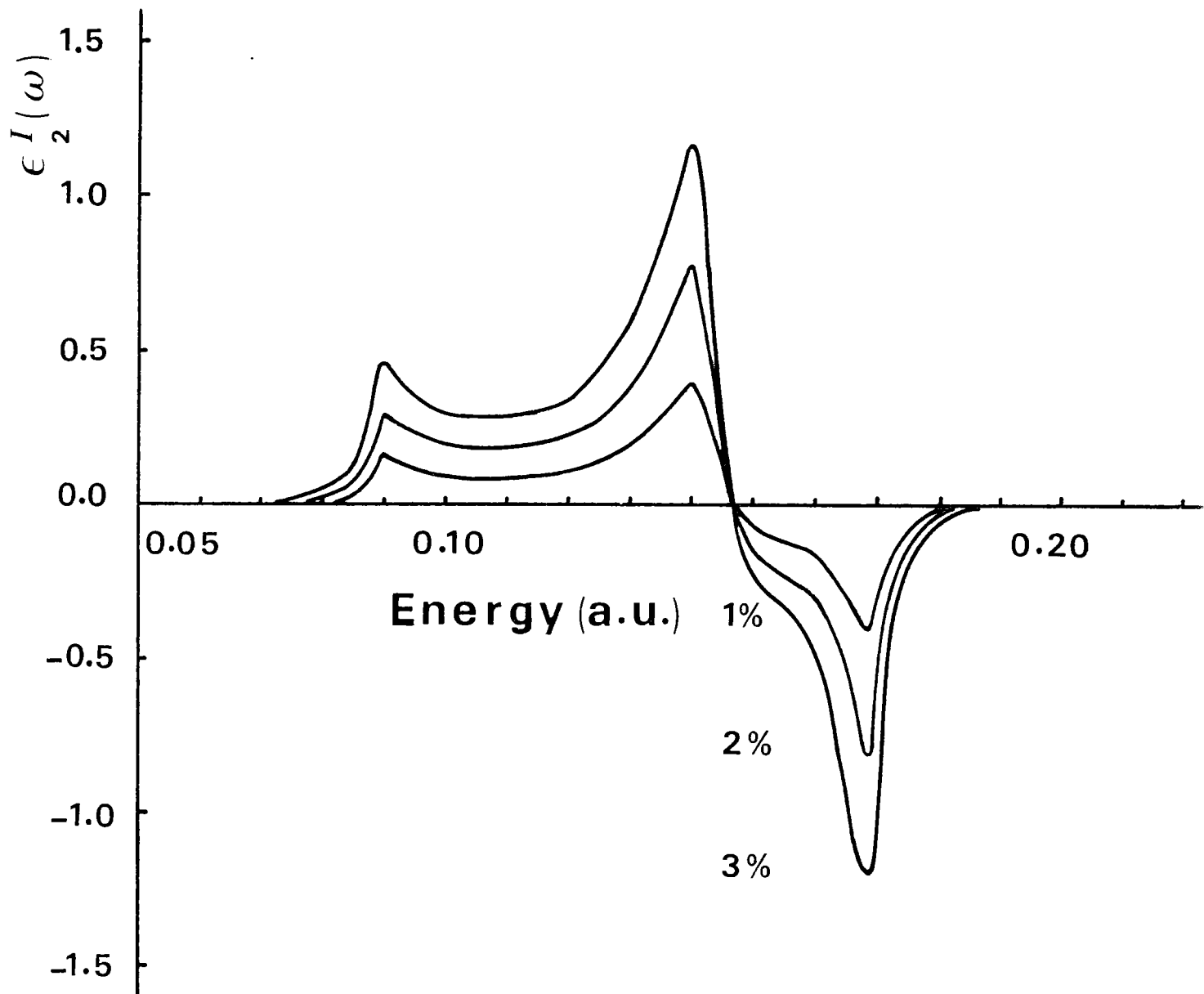


Fig (4.3) : Partie imaginaire $\epsilon_2^I(\omega)$ de la fonction diélectrique différentielle p→s pour différentes valeurs de la concentration et pour un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.

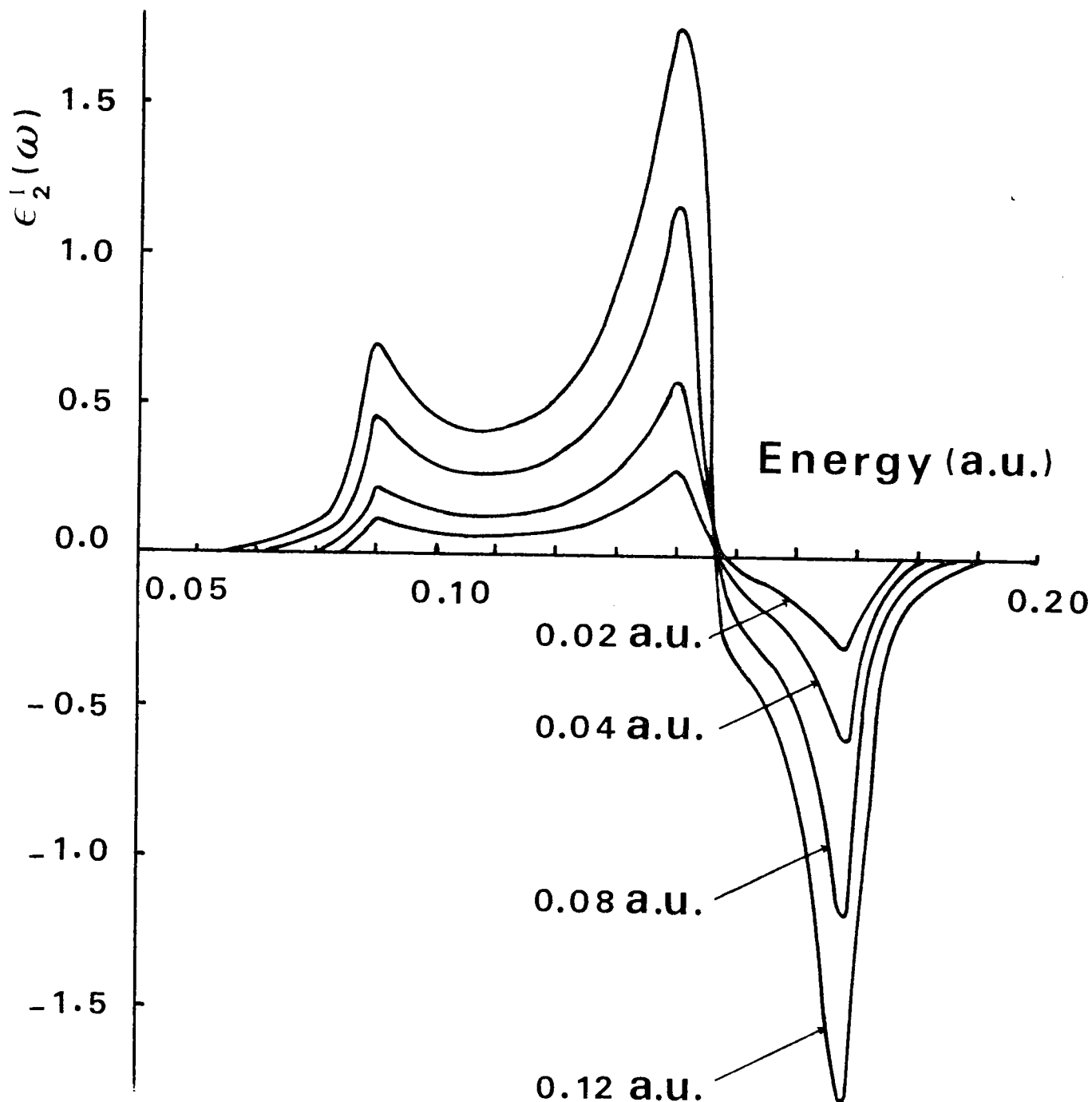


Fig (4.4) : Partie imaginaire $\epsilon_2^I(\omega)$ de la fonction diélectrique différentielle $p \rightarrow s$ pour une concentration d'impureté de 3% et pour différentes valeurs du potentiel d'impureté attractif.

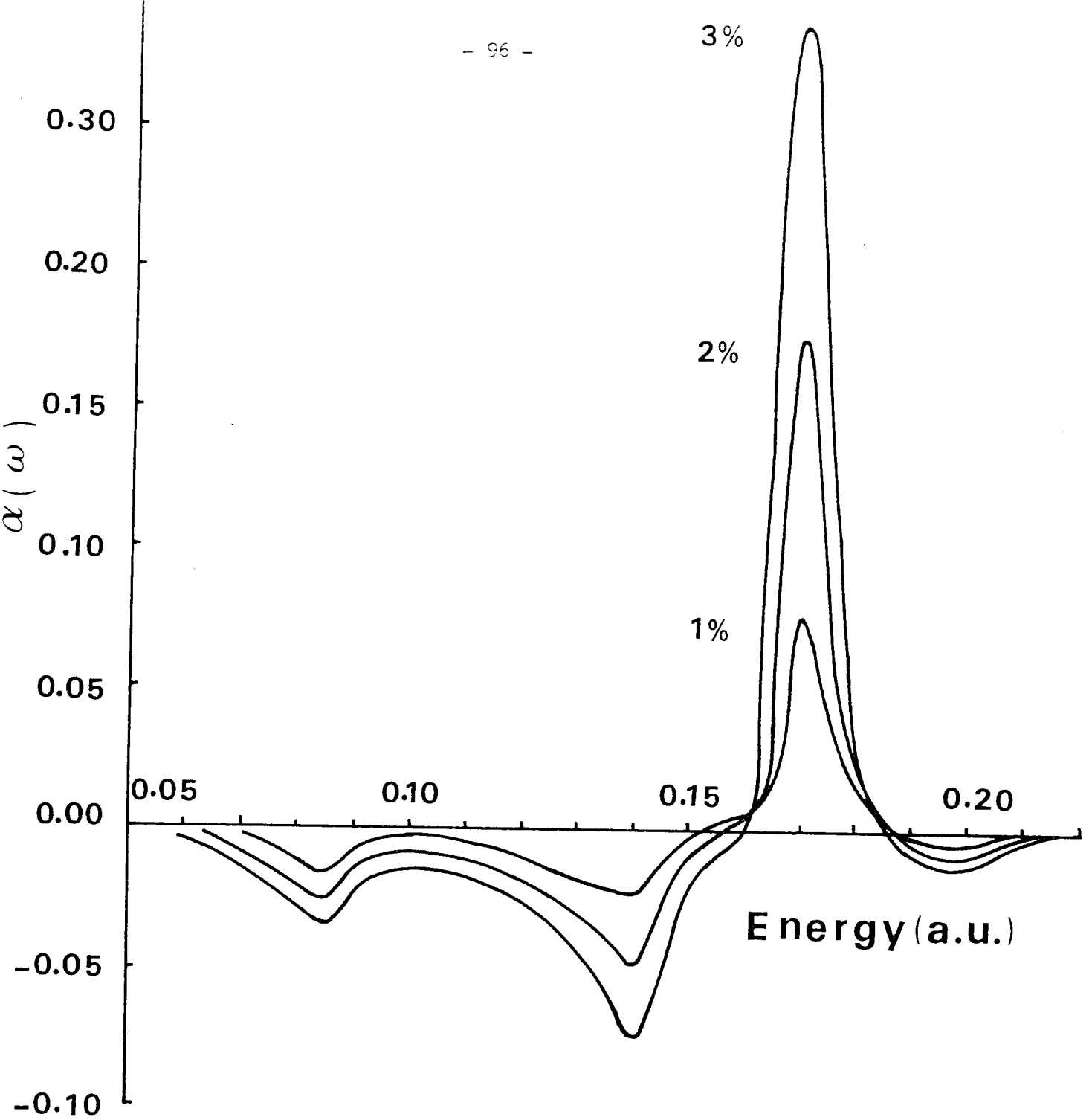


Fig (4.5) : Réflectance différentielle $p \rightarrow s$ de l'alliage dilué pour différentes concentrations en impuretés. Les courbes ont été obtenues avec un temps de relaxation de $8 \cdot 10^{-15}$ sec et un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.

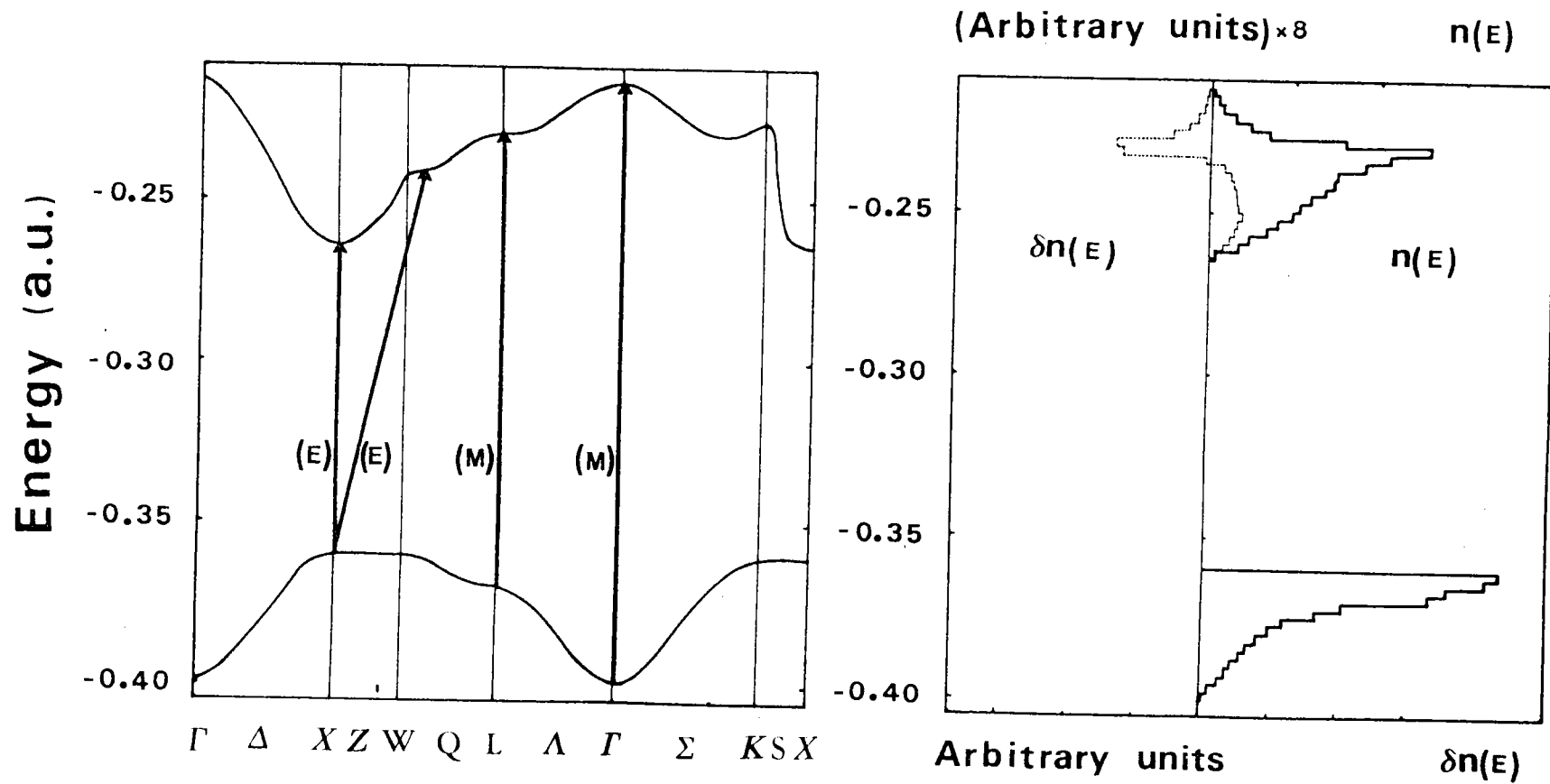


Fig (4.6) : Bandes de valence s et de conduction p avec leur densité d'états. Les traits hachurés représentent la densité d'états différentielle ($\delta n = n_{\text{alliage}} - n_{\text{pure}}$) pour un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u. La valeur du rapport $n_{\text{pure}}/\delta n$ est 8. Les flèches montrent les transitions supplémentaires (E) et manquantes (M) induites par l'impureté.

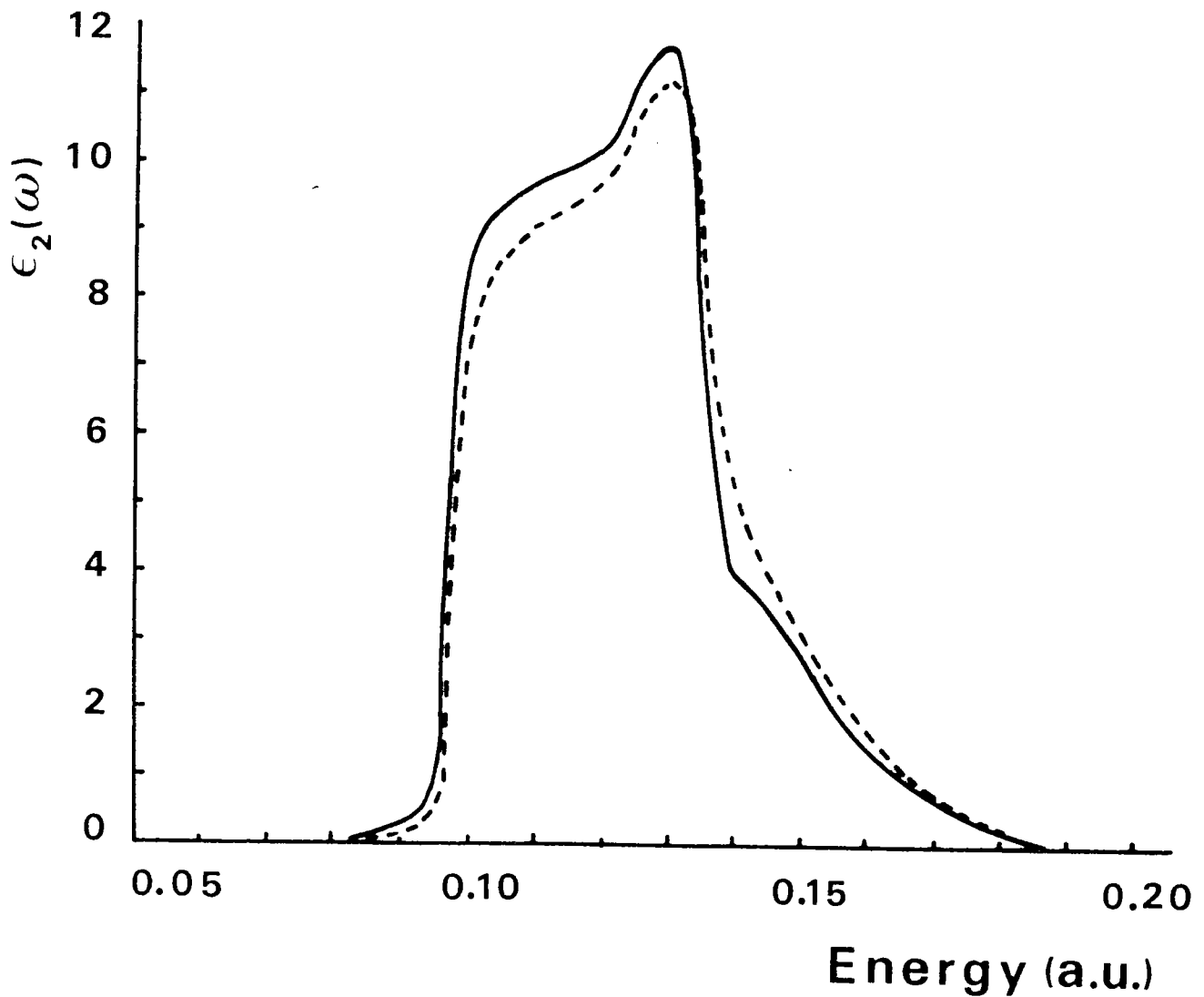


Fig (4.7) : Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $s \rightarrow p$ pour un alliage dilué avec 3% d'impuretés et un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u. La courbe de l'alliage pur est représenté en traits hachurés.

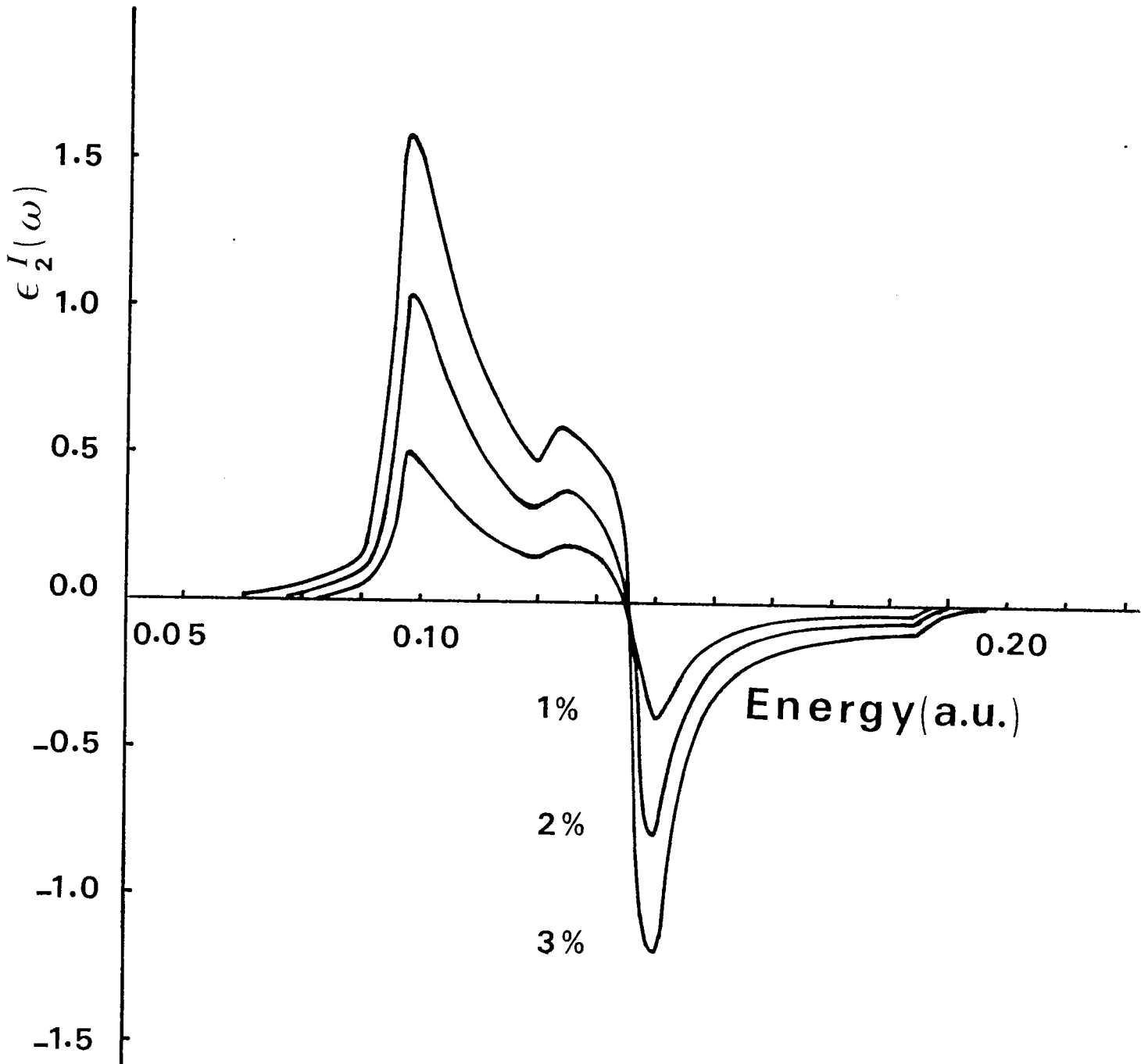


Fig (4.8) : Partie imaginaire $\epsilon_2^I(\omega)$ de la fonction diélectrique différentielle s→p pour différentes valeurs de la concentration et pour un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.

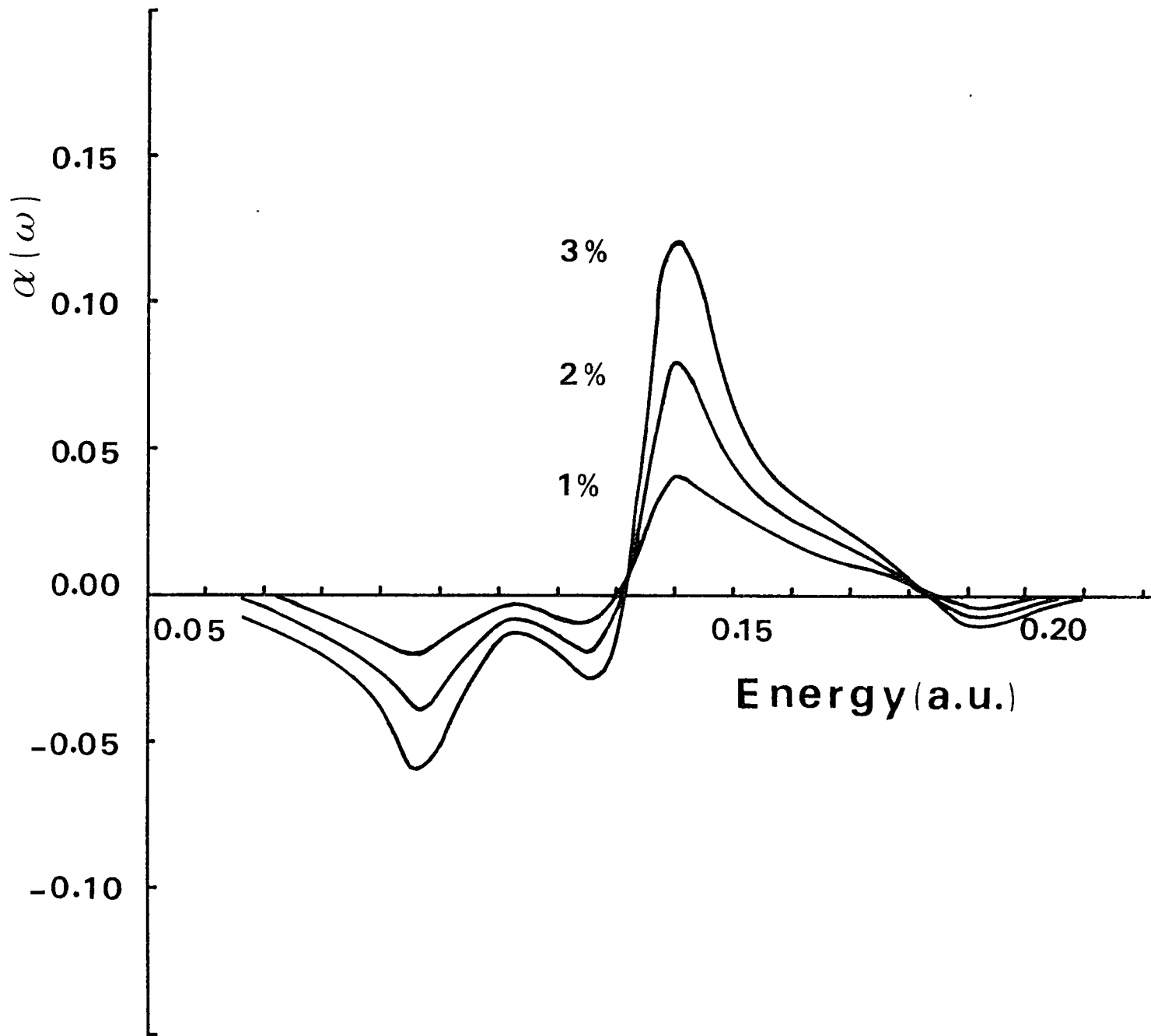


Fig (4.9) : Réflectance différentielle $s \rightarrow p$ de l'alliage dilué pour différentes concentrations en impuretés. Les courbes ont été obtenues avec un temps de relaxation de $6 \cdot 10^{-15}$ sec et un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.

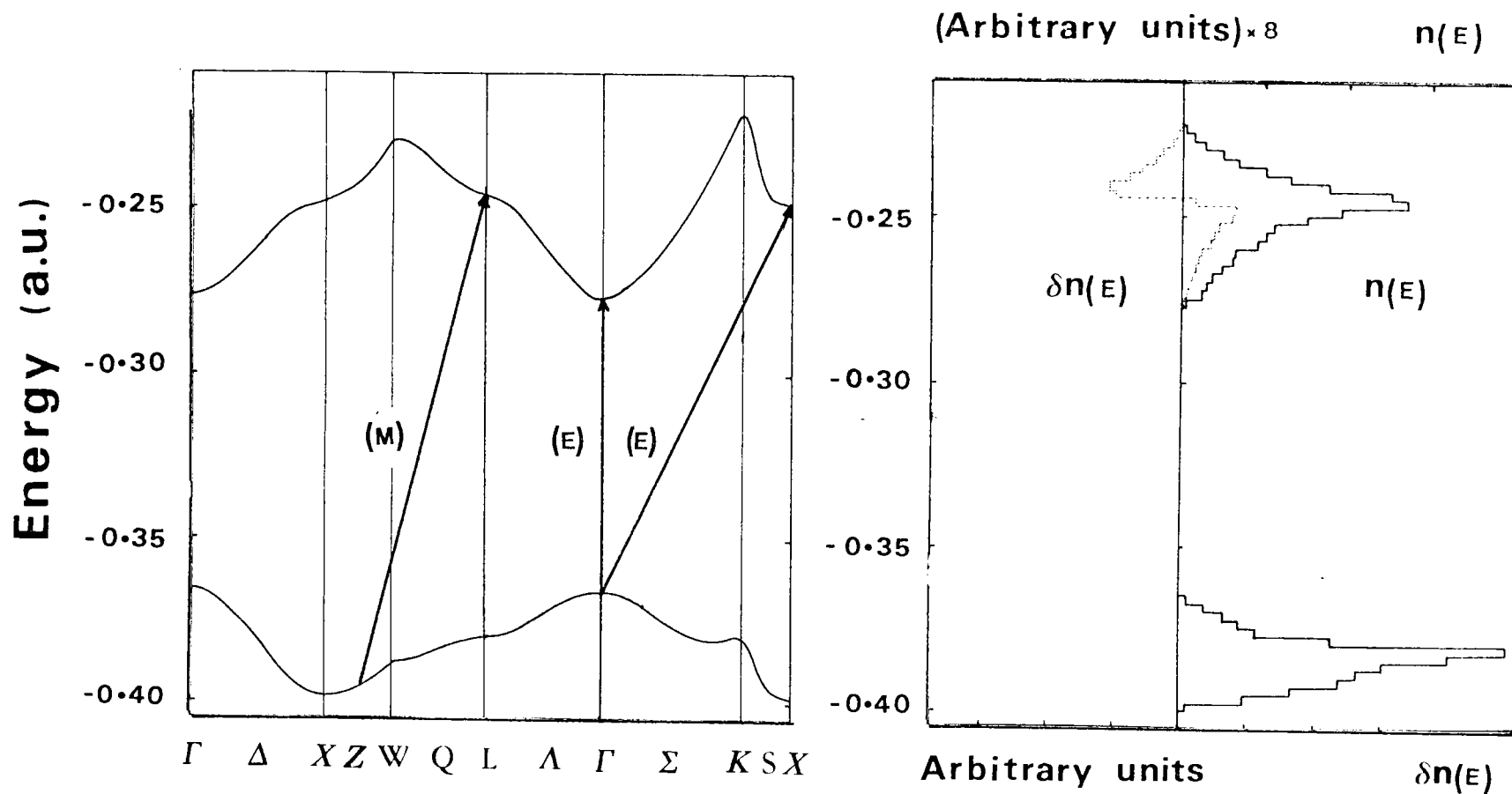


Fig (4.10) : Bandes de valence p et de conduction d avec leur densité d'états. La courbe en traits hachurés représente la densité d'états différentielle ($\delta n = n_{\text{alliage}} - n_{\text{pure}}$) pour un potentiel d'impureté de 0.08 a.u. La valeur du rapport $n_{\text{pure}} / \delta n$ est 8. Les flèches montrent les transitions supplémentaires (E) et manquantes (M) induites par l'impureté.

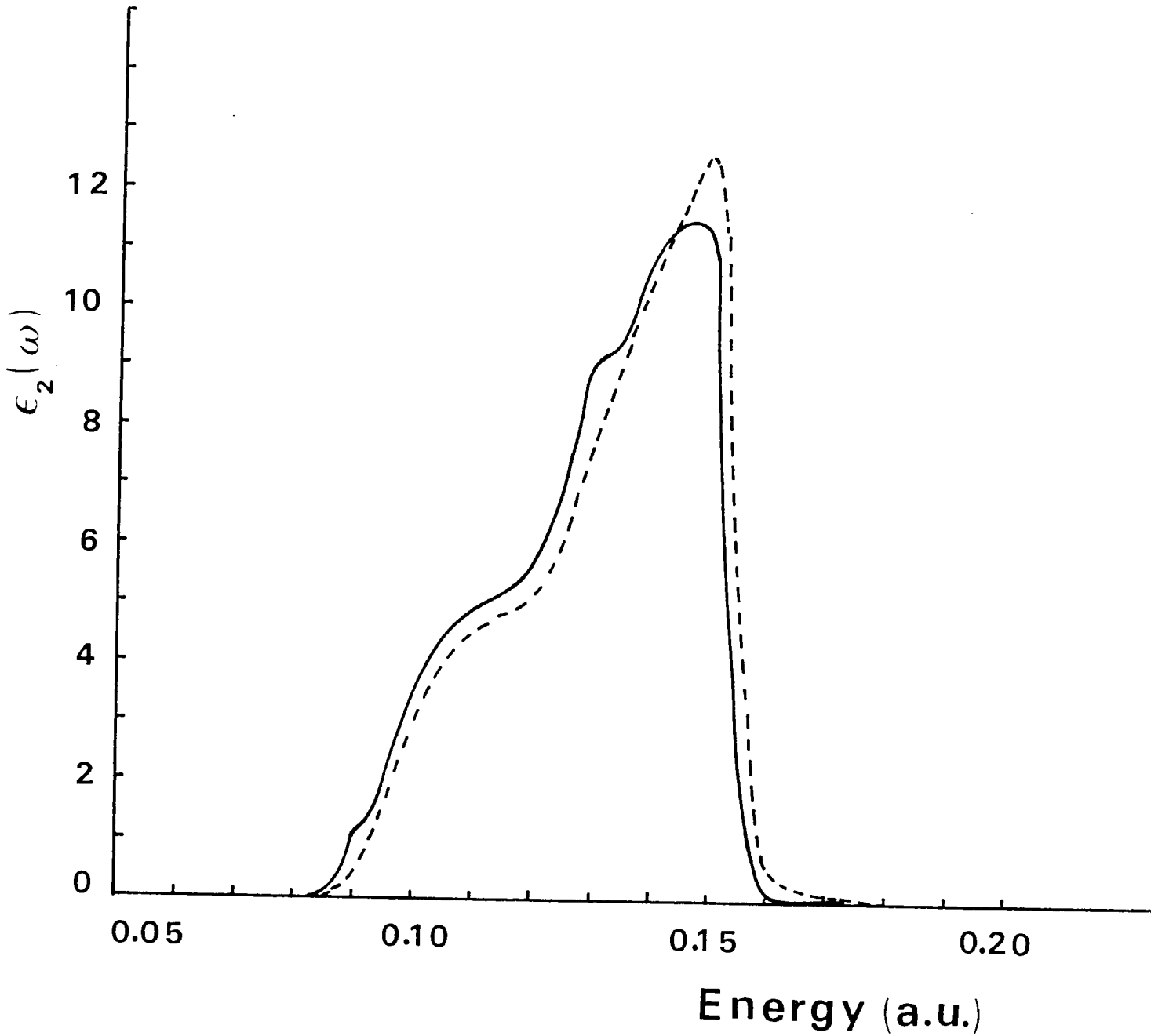


Fig (4.11) : Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $p \rightarrow d$ pour un alliage dilué avec 3% d'impuretés et un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.. La courbe de l'alliage pur est donnée en traits hachurés.

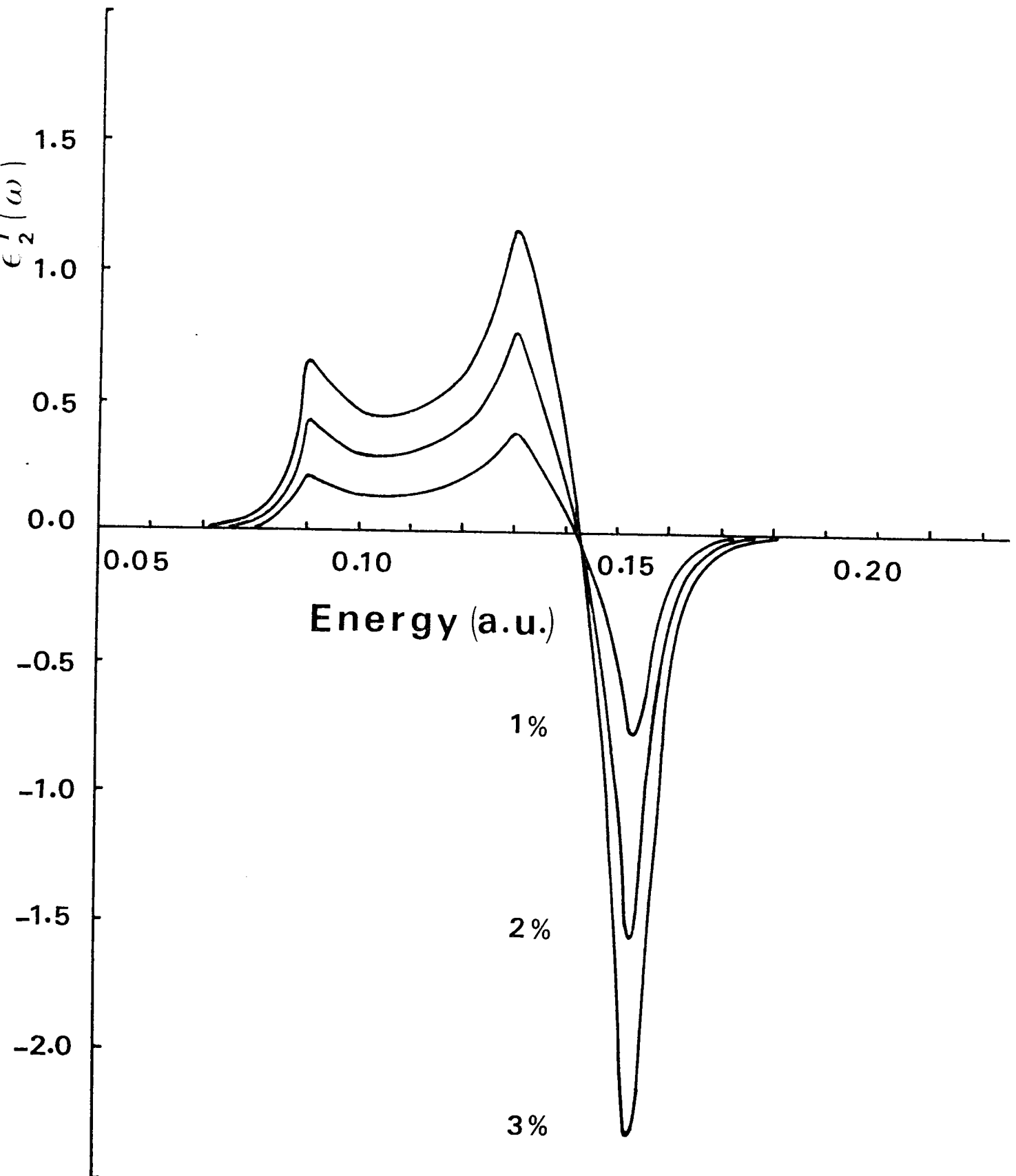


Fig (4.12) : Partie imaginaire $\epsilon_2''(\omega)$ de la fonction diélectrique p→d pour différentes valeurs de la concentration en impuretés et un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.

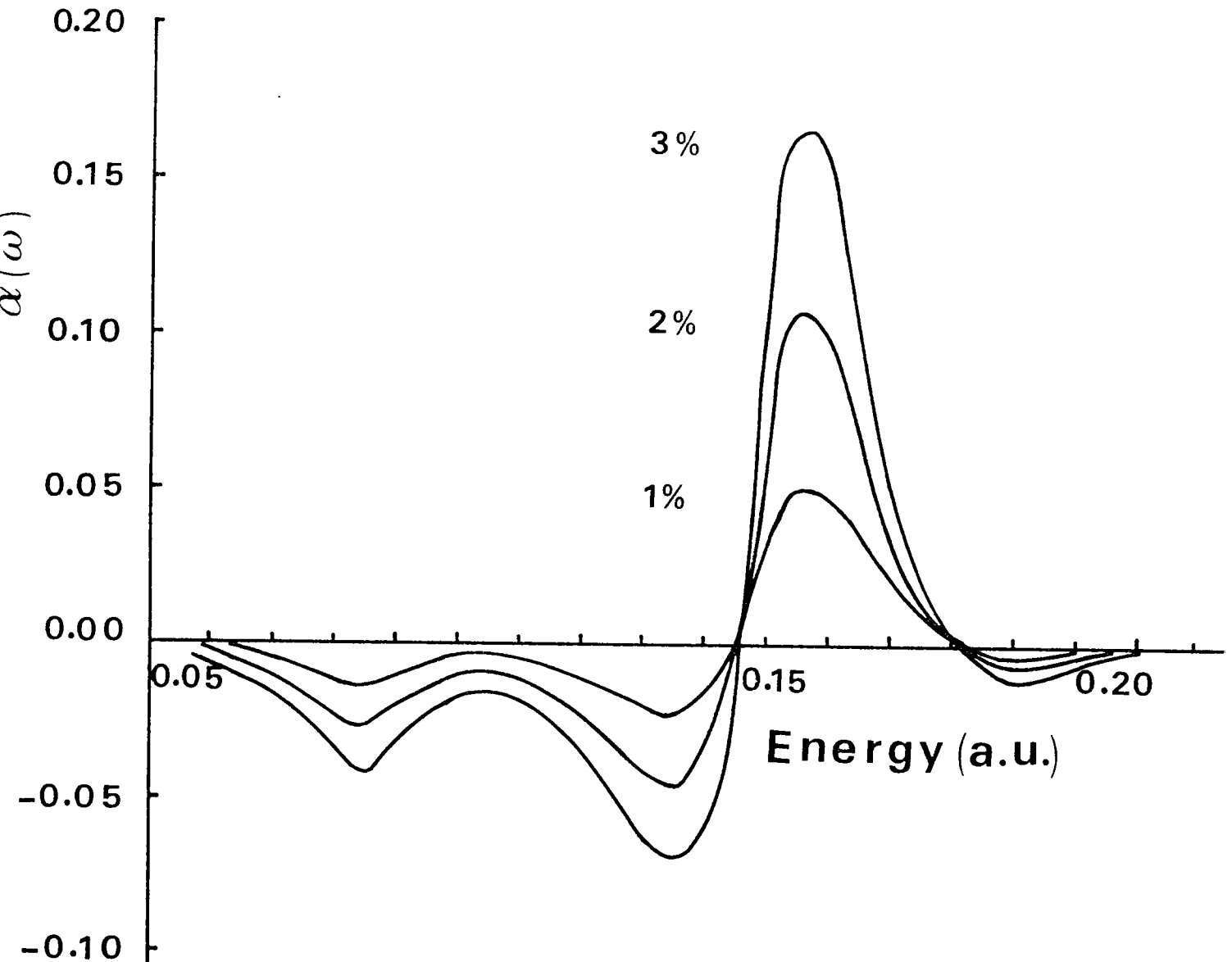


Fig (4.13) : Réflectance différentielle p-d de l'alliage dilué pour différentes concentrations en impuretés. Les courbes ont été obtenues avec un temps de relaxation de $8 \cdot 10^{-15}$ sec et un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.

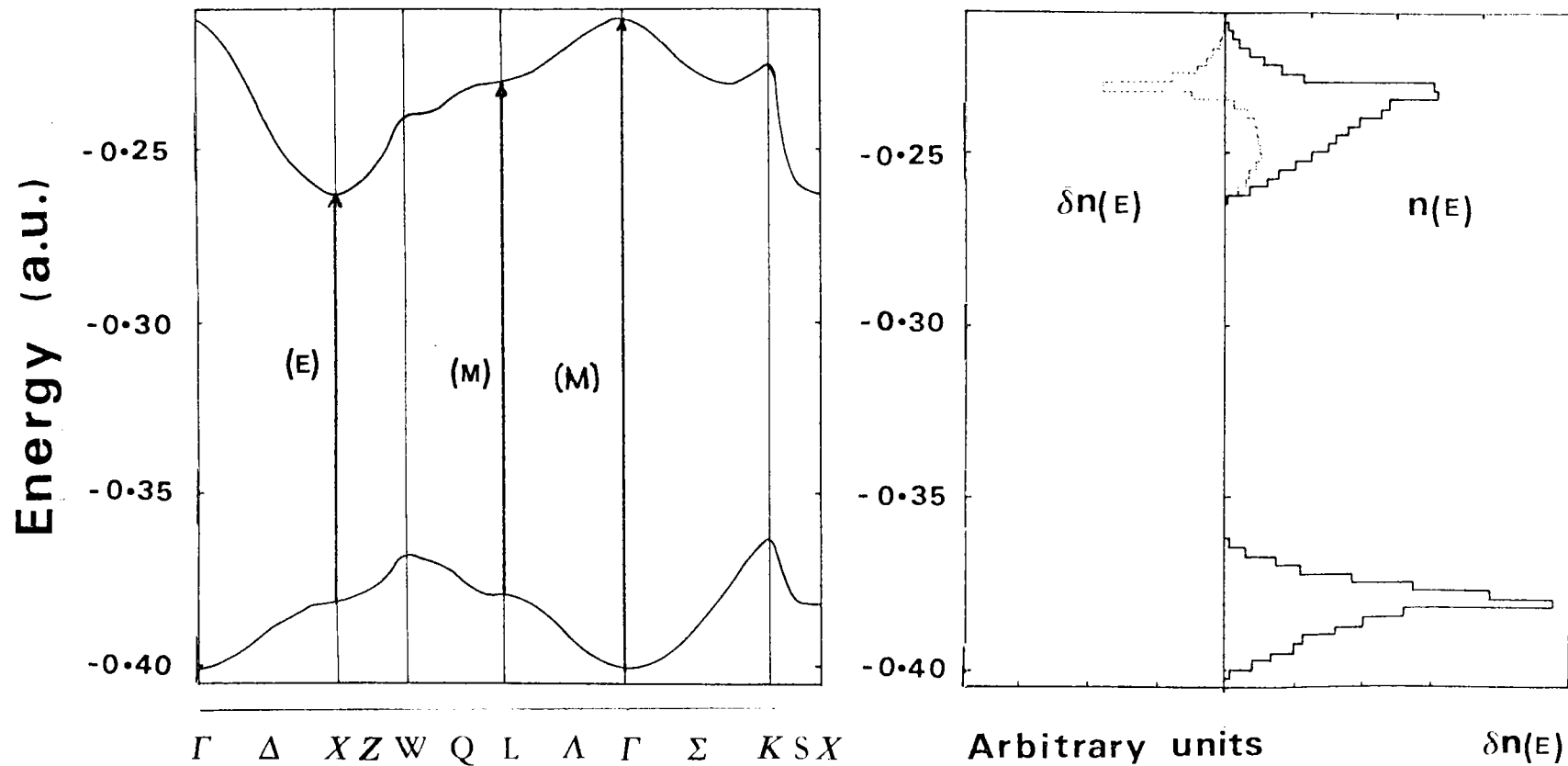


Fig (4.14) : Bandes de valence d et de conduction p avec leur densité d'états. La courbe en traits hachurés représente la densité d'états différentielle ($\delta n = n_{\text{alliage}} - n_{\text{pure}}$) pour un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u. La valeur du rapport $n_{\text{pure}}/\delta n$ est 8. Les flèches montrent les transitions supplémentaires (E) et manquantes (M) induites par l'impureté.

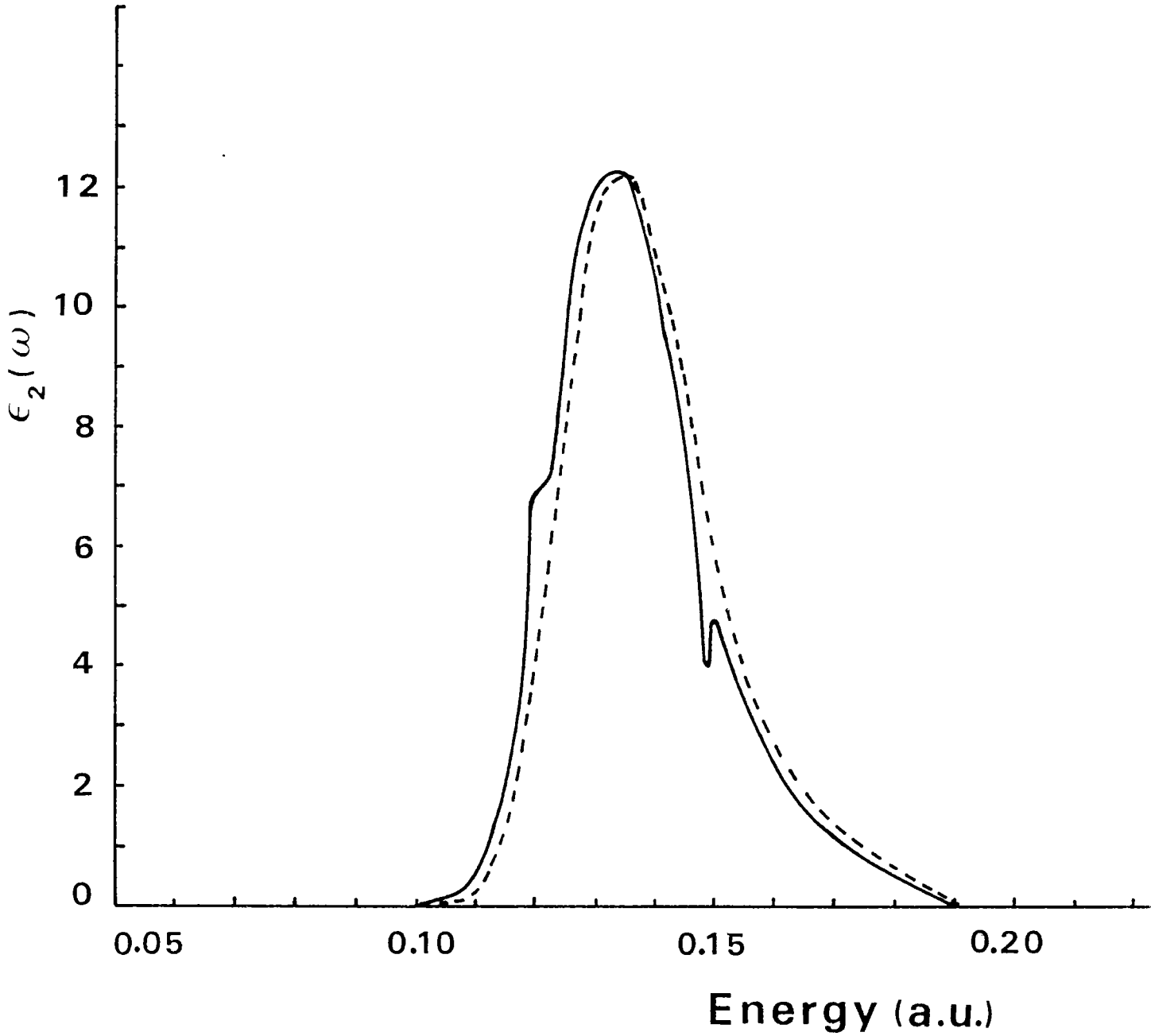
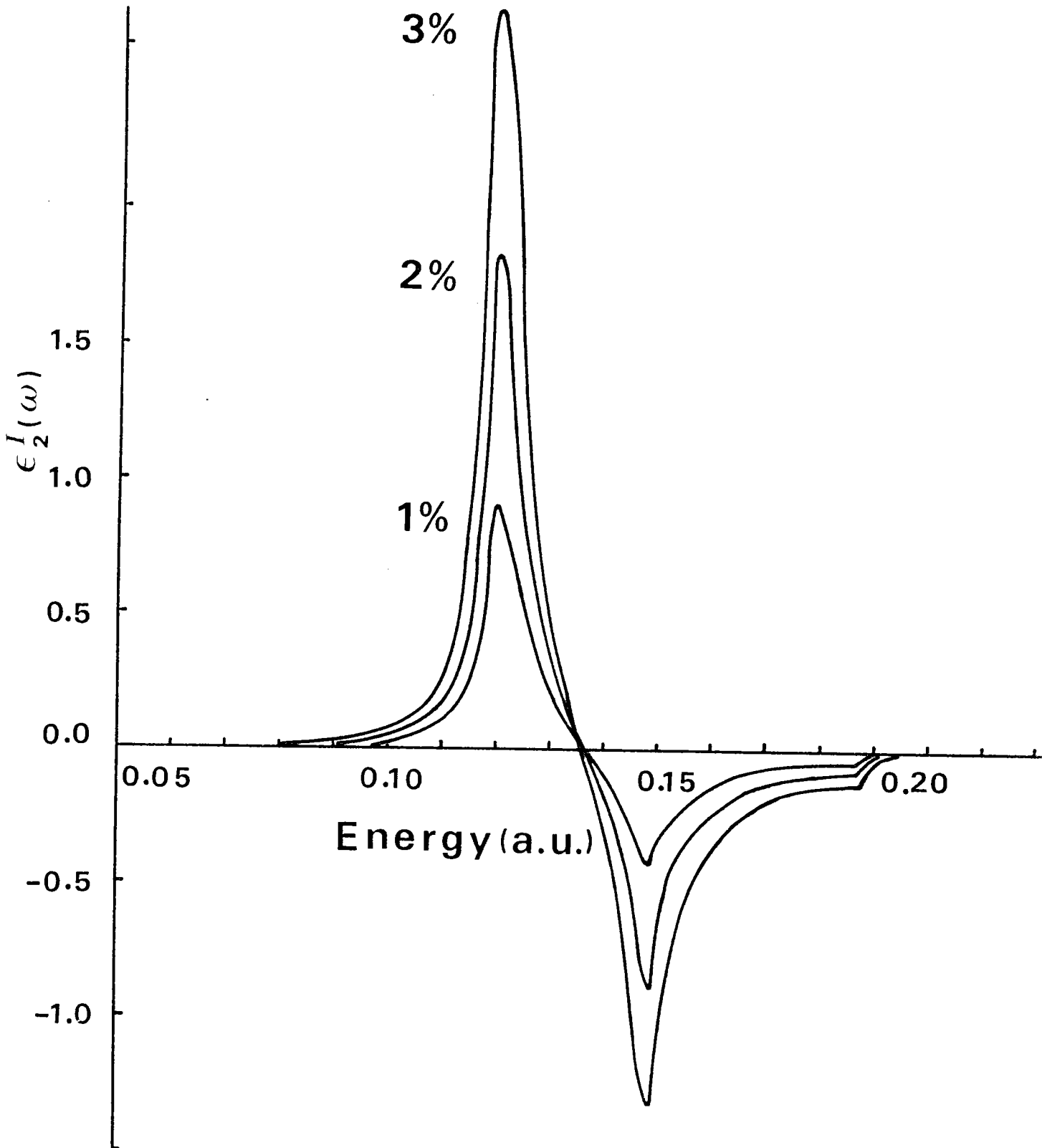


Fig (4.15) : Partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique $d \rightarrow p$ pour un alliage dilué avec 3% d'impuretés et un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.. La courbe de l'alliage dilué est donnée en traits hachurés.



Fig(4.16) : Partie imaginaire $\epsilon_2^I(\omega)$ de la fonction diélectrique différentielle $d \rightarrow p$ pour différentes valeurs de la concentration en impuretés et pour un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.

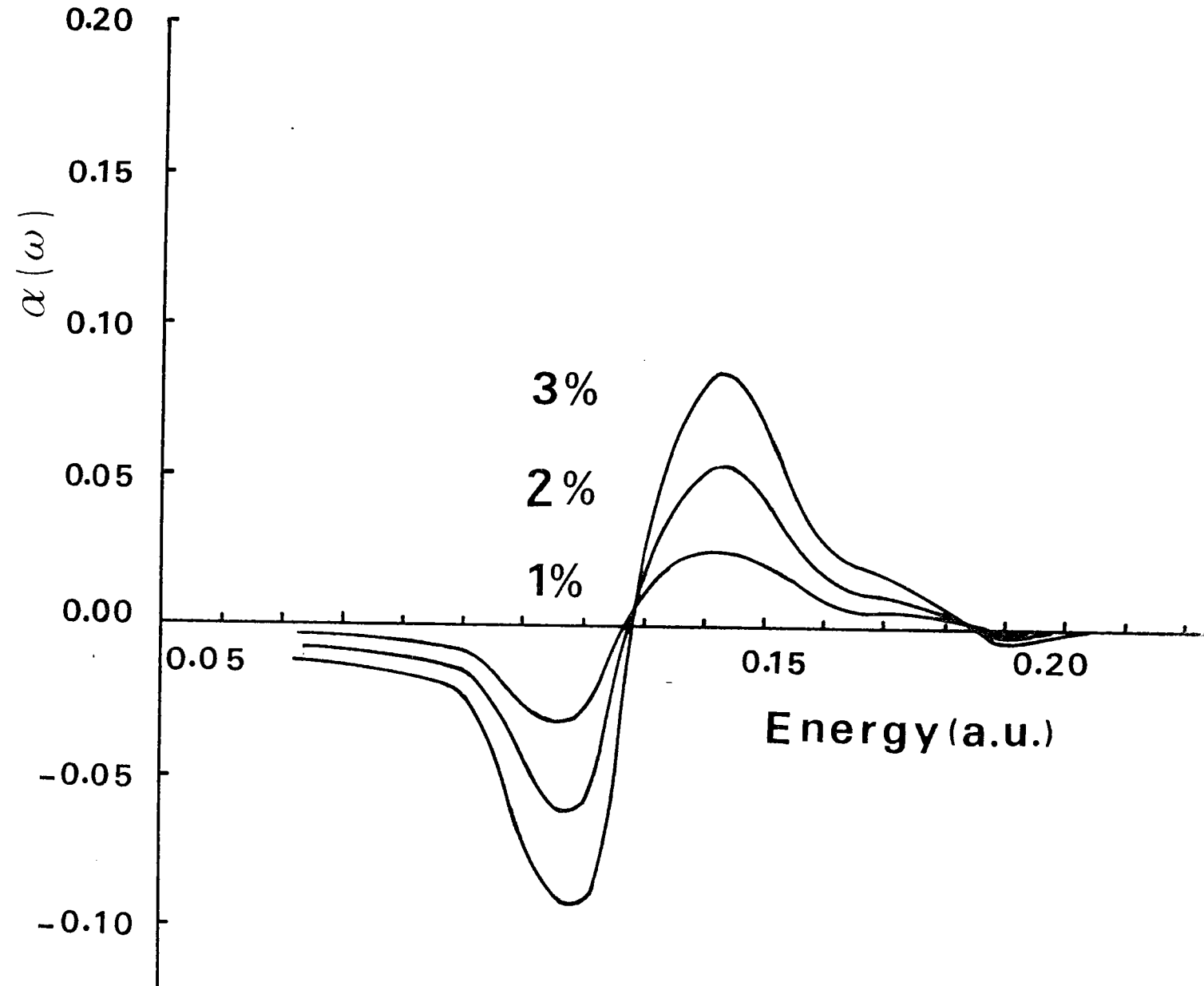


Fig (4.17) : Réflectance différentielle $d \rightarrow p$ de l'alliage dilué pour différentes concentrations en impuretés. Les courbes ont été obtenues avec un temps de relaxation de $5 \cdot 10^{-15}$ sec et un potentiel d'impureté attractif de 0.08 a.u.

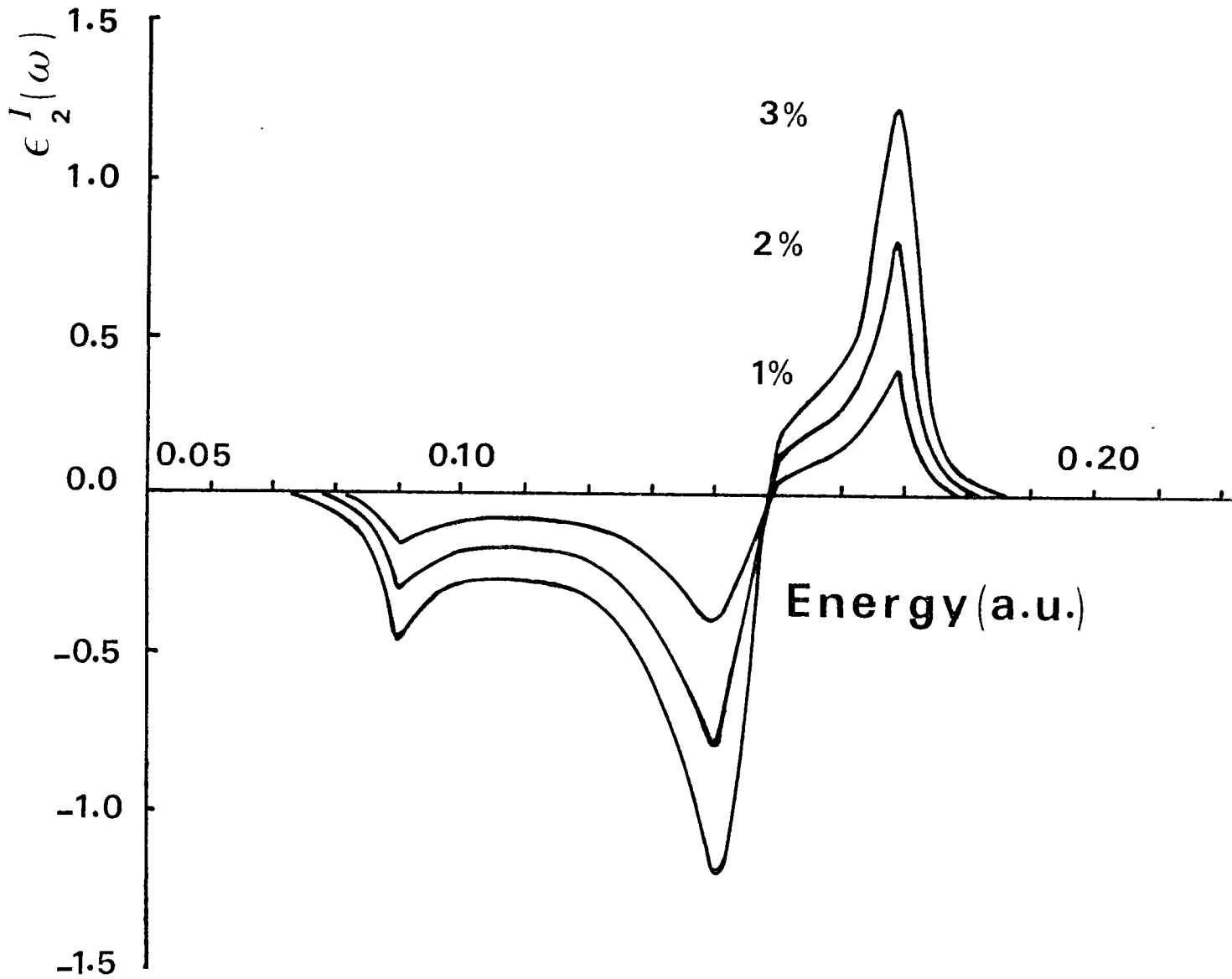


Fig (4.18) : Partie imaginaire $\epsilon_2^I(\omega)$ de la fonction diélectrique différentielle $p \rightarrow s$ pour différentes valeurs de la concentration en impuretés et un potentiel d'impureté répulsif sur le site C de 0.08a.u.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons montré que le modèle théorique établi par Parlebas et Mills était capable de prévoir l'existence de transitions directes et indirectes résultant de la perturbation causée par une impureté substitutionnelle. Pour une faible perturbation conservant le nombre d'états à l'intérieur d'une bande, tout défaut d'états va se retrouver sous forme d'états supplémentaires que la bande soit élargie ou non. Ainsi toute modification de la densité d'états, à l'exclusion d'un déplacement rigide des bandes, peut donner lieu à des transitions indirectes. Comme dans notre modèle "l'activation" des transitions indirectes trouve son origine dans la structure électronique de l'alliage les processus 2 (modification des bandes) et 3 (transitions indirectes) mentionnés dans l'introduction ne peuvent pas être considérés comme indépendants. Par contre pour Tokumoto (1980) ces deux processus n'ont pas la même origine mais sont malgré tout reliés. C'est l'existence des transitions indirectes dont il ne précise pas le mécanisme qui se fait au détriment des structures provenant des transitions directes puisque l'intensité d'oscillateur totale est conservée. Cet effet qui se manifeste par une structure négative dans le spectre différentiel peut tout aussi bien être attribuée à une réduction de la densité d'états. Bien que nous soyons favorables à notre interprétation puisqu'elle

englobe les deux processus, il faudra néanmoins attendre la confirmation expérimentale qui actuellement n'est pas capable de départager les deux points de vue.

Afin de confronter la validité de notre modèle il faut en outre tester son aptitude à donner une interprétation qualitative et quantitative pour l'ensemble des alliages dilués de nickel. Tous ces alliages présentent la même allure pour les courbes différentielles expérimentales alors que l'on pourrait s'attendre à un changement de signe puisque d'un potentiel perturbatif répulsif pour le Ti on passe à un potentiel perturbatif attractif pour le Cu.

Il reste par conséquent à entreprendre un calcul de bandes réaliste pour le nickel en portant spécialement l'attention sur le potentiel perturbatif qui ne doit plus être considéré comme constant. C'est uniquement à l'issue de cette étude complémentaire que le modèle pourra être considéré comme adapté au traitement des nouvelles structures apparaissant dans les spectres des alliages dilués.

APPENDICE I

Fonction de Green à une impureté

La fonction de Green est obtenue par la résolution de l'équation de Dyson. A cet effet on part de l'équation (1.12) du premier chapitre et on multiplie les deux membres de cette équation par $a_n^m(\underline{k})$. Par sommation sur $n\underline{k}$ on trouve :

$$\sum_{n\underline{k}} G(n\underline{k}, n'\underline{k}', z) a_n^m(\underline{k}) = \sum_{n\underline{k}} a_n^m(\underline{k}) G^o(n\underline{k}, z) \delta_{nn'} \delta_{\underline{k}\underline{k}'} +$$

$$+ N^{-1} \sum_{n\underline{k}} G^o(n\underline{k}, z) a_n^m(\underline{k}) \sum_m a_n^m(\underline{k}) v^m \sum_{n''\underline{k}''} a_{n''}^m(\underline{k}'') G(n''\underline{k}'', n'\underline{k}', z)$$

(1)

Comme les indices sont muets, on pose :

$$\sum_{n\underline{k}} G(n\underline{k}, n'\underline{k}', z) a_n^m(\underline{k}) = \sum_{n''\underline{k}''} G(n''\underline{k}'', n'\underline{k}', z) a_{n''}^m(\underline{k}'')$$

$$\equiv \gamma(n'\underline{k}', z)$$

(2)

En reportant (2) dans (1) on obtient le résultat suivant :

$$\gamma(n'\underline{k}', z) = \frac{\sum_{n\underline{k}} a_n^m(\underline{k}) G^o(n\underline{k}, z) \delta_{nn'} \delta_{\underline{k}\underline{k}'}}{1 - N^{-1} \sum_{n\underline{k}} G^o(n\underline{k}, z) a_n^m(\underline{k}) \sum_m a_n^m(\underline{k}) v^m}$$

(3)

En remplaçant l'expression précédente dans la relation de départ (1.12) on peut exprimer la fonction de Green perturbée uniquement à partir de la fonction de Green pure :

$$G(\underline{n}\underline{k}, \underline{n}'\underline{k}', z) = G^0(\underline{n}\underline{k}, z) \delta_{\underline{n}\underline{n}'} \delta_{\underline{k}\underline{k}'} + N^{-1} G^0(\underline{n}\underline{k}, z) \times$$

$$\left(\sum_m \frac{a_n^m(\underline{k}) \nu^m a_{n'}^m(\underline{k}')}{1 - N^{-1} \sum_{\underline{n}''\underline{k}''} G^0(\underline{n}\underline{k}, z) a_n^m(\underline{k}) \sum_{m'} a_{n'}^{m'}(\underline{k}') \nu^{m'}} \right) G^0(\underline{n}'\underline{k}', z)$$

APPENDICE II

Partie imaginaire de la fonction diélectrique
pour un alliage dilué.

Nous utilisons le résultat de F. Bassani et al. (1975) en remplaçant la fonction $\delta(\epsilon_j - \epsilon_i - \hbar\omega)$ par la partie imaginaire correspondante. C'est l'équation (1.20) du chapitre I :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega M^2 \omega^2} \text{Im} \{ S(\omega + i\eta) \} \quad (1)$$

D'après (1.21), $S(z)$ peut être pris comme la continuation analytique à partir de l'axe des imaginaires de la quantité:

$$S(i\omega_m) = \sum_{ij} \frac{|\langle i | P_x | j \rangle|^2 (f_i - f_j)}{\epsilon_j - \epsilon_i - i\omega_m}; \quad \omega_m = 2\pi k_B T m, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (2)$$

Or :

$$\frac{f_i - f_j}{\epsilon_j - \epsilon_i - i\omega_m} \equiv -\frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} \frac{1}{\epsilon_i - i\omega_n} \frac{1}{\epsilon_j - i\omega_n - i\omega_m}; \quad \omega_n = 2\pi k_B T (n + \frac{1}{2}) \quad (3)$$

Ces résultats sont standards en théorie de perturbation (par les diagrammes). Nous obtenons :

$$S(i\omega_m) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} \sum_{ij} \frac{\langle i | P_x | j \rangle \langle j | P_x | i \rangle}{(\epsilon_i - i\omega_n)(\epsilon_j - i\omega_n - i\omega_m)} \quad (4)$$

$|i\rangle$ et $|j\rangle$ désignent maintenant les états propres

électroniques du cristal perturbé. Nous pouvons les développer sur les états de Bloch de la matrice pure.

Alors :

$$|i\rangle = \sum_{nk} |nk\rangle \langle nk|i\rangle \quad (5)$$

où n est l'indice de bande et \underline{k} le vecteur d'onde. Donc :

$$\langle j|P_x|i\rangle = \sum_{n,n'} \sum_{\underline{k}} \langle j|n'\underline{k}\rangle \langle \underline{k}n'|P_x|n\underline{k}\rangle \langle \underline{k}n|i\rangle, \quad (6)$$

car pour les états de Bloch les éléments de matrice de P_x sont diagonaux en \underline{k} . Par conséquent :

$$S(i\omega_m) = \frac{1}{\beta} \sum_{\substack{n,n'' \\ i\omega_n}} \sum_{\underline{k},\underline{k}'} \sum_{ij} \langle \underline{k}'n''|P_x|n''\underline{k}'\rangle \langle \underline{k}n'|P_x|n\underline{k}\rangle \times \\ \times \frac{\langle \underline{k}n|i\rangle \langle i|n''\underline{k}'\rangle}{E_i - i\omega_n} \frac{\langle n''\underline{k}'|j\rangle \langle j|n'\underline{k}\rangle}{E_j - i\omega_n - i\omega_m} \quad (7)$$

H étant l'Hamiltonien de l'alliage pour un électron, on définit l'opérateur de Green à un électron par la relation :

$$G(n\underline{k}, n''\underline{k}', \zeta) = \langle \underline{k}n | \frac{1}{H - \zeta} | n''\underline{k}' \rangle, \text{ d'où l'équation (1.25) :}$$

$$S(i\omega_m) = \frac{1}{\beta} \sum_{\substack{n,n'' \\ i\omega_n}} \sum_{\underline{k},\underline{k}'} \langle \underline{k}'n''|P_x|n''\underline{k}'\rangle \langle \underline{k}n'|P_x|n\underline{k}\rangle \times \\ \times G(n''\underline{k}', n'\underline{k}, i\omega_n + i\omega_m) G(n\underline{k}, n''\underline{k}', i\omega_n) \quad (8)$$

Maintenant nous définissons :

$$G(n_{\underline{k}}, n''_{\underline{k}'}; \epsilon \pm i\eta) = G_R(n_{\underline{k}}, n''_{\underline{k}'}; \epsilon) \pm i\pi \rho(n_{\underline{k}}, n''_{\underline{k}'}; \epsilon) \quad (9)$$

Après plusieurs manipulations dans le plan complexe, s'écrit :

$$S(i\omega_m) = - \sum_{n, n''} \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon f(\epsilon) \langle \underline{k}' n'' | P_x | n'' \underline{k}' \rangle \langle \underline{k}' n' | P_x | n_{\underline{k}} \rangle \times \\ \times \left[G(n_{\underline{k}}, n''_{\underline{k}'}; \epsilon - i\omega_m) \rho(n''_{\underline{k}'}, n'_{\underline{k}}; \epsilon) + \rho(n_{\underline{k}}, n''_{\underline{k}'}; \epsilon) G(n''_{\underline{k}'}, n'_{\underline{k}}; \epsilon + i\omega_m) \right] \quad (10)$$

On remplace $i\omega_m$ par z puis par $\omega + i\eta$ par continuité dans le plan complexe.

$$S(\omega + i\eta) = - \sum_{n, n''} \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon f(\epsilon) \langle \underline{k}' n'' | P_x | n'' \underline{k}' \rangle \langle \underline{k}' n' | P_x | n_{\underline{k}} \rangle \times \\ \times \left[G_R(n_{\underline{k}}, n''_{\underline{k}'}; \epsilon - \omega) \rho(n''_{\underline{k}'}, n'_{\underline{k}}; \epsilon) + \rho(n_{\underline{k}}, n''_{\underline{k}'}; \epsilon) G_R(n''_{\underline{k}'}, n'_{\underline{k}}; \epsilon + \omega) \right] \\ + i\pi \sum_{n, n''} \sum_{\underline{k}, \underline{k}'} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon f(\epsilon) \langle \underline{k}' n'' | P_x | n'' \underline{k}' \rangle \langle \underline{k}' n' | P_x | n_{\underline{k}} \rangle \times \\ \times \left[\rho(n_{\underline{k}}, n''_{\underline{k}'}; \epsilon - i\omega) \rho(n''_{\underline{k}'}, n'_{\underline{k}}; \epsilon) - \rho(n_{\underline{k}}, n''_{\underline{k}'}; \epsilon) \rho(n''_{\underline{k}'}, n'_{\underline{k}}; \epsilon + \omega) \right] \quad (11)$$

Il est alors possible de montrer que :

$$\begin{aligned} \text{Im} [S(\omega + i\eta)] &= \text{Im} \left[i\pi \sum_{n_1, \dots, n''} \sum_{k, k'} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \left\{ f(\epsilon + \omega) - f(\epsilon) \right\} \times \right. \\ &\quad \left. \times \langle \underline{k}' n'' | \rho_x | n'' \underline{k}' \rangle \langle \underline{k}' n' | \rho_x | n \underline{k} \rangle \rho(n \underline{k}, n'' \underline{k}'; \epsilon) \rho(n'' \underline{k}', n' \underline{k}; \epsilon + \omega) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

D'autre part :

$$f(\epsilon) - f(\epsilon + \omega) = \frac{e^{\beta(\epsilon + \omega)} - e^{\beta\epsilon}}{(e^{\beta\epsilon + 1})(e^{\beta(\epsilon + \omega) + 1})} = (1 - e^{-\beta\omega}) \left[1 - f(\epsilon + \omega) \right] \quad (13)$$

ce qui donne la forme (1.27) :

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) &= \frac{8\pi^2 e^2}{i \Omega M^2 \omega^2} (1 - e^{-\beta\omega}) \sum_{n_1, \dots, n''} \sum_{k, k'} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon f(\epsilon) \left[1 - f(\epsilon + \omega) \right] \times \\ &\quad \times \text{Im} \left\{ i \langle \underline{k}' n'' | \rho_x | n'' \underline{k}' \rangle \langle \underline{k}' n' | \rho_x | n \underline{k} \rangle \rho(n \underline{k}, n'' \underline{k}'; \epsilon) \rho(n'' \underline{k}', n' \underline{k}; \epsilon + \omega) \right\} \end{aligned}$$

APPENDICE III

Densité d'états $n^{\circ\alpha}(\epsilon)$ et fonction de Hilbert $f^{\circ\alpha}(\epsilon)$.

Nous rappelons la définition de la fonction de Green qui nous permet d'obtenir les expressions de la densité d'états $n^{\circ}(\epsilon)$ et la fonction de Hilbert $f^{\circ\alpha}(\epsilon)$.

L'opération de Green $G^{\circ}(\epsilon)$ correspondant à l'Hamiltonien du système pur H° s'écrit :

$$G^{\circ}(\epsilon) = (\epsilon^+ - H^{\circ})^{-1} \quad (1)$$

où : $\epsilon^+ = \epsilon + i\eta \Big|_{\eta \rightarrow 0^+}$

Il peut s'écrire en fonction du projecteur unité $\sum_{\underline{n}\underline{k}} |\underline{n}\underline{k}\rangle \langle \underline{k}\underline{n}| = 1$ dans l'espace de Hilbert de $\{|\underline{n}\underline{k}\rangle\}$:

$$G^{\circ}(\epsilon) = \sum_{\underline{n}\underline{k}} \frac{|\underline{n}\underline{k}\rangle \langle \underline{k}\underline{n}|}{\epsilon^+ - \epsilon_{\underline{n}\underline{k}}^{\circ}} \quad (2)$$

ou encore :

$$G^{\circ}(\epsilon) \Big|_{\eta \rightarrow 0} = P \left(\sum_{\underline{n}\underline{k}} \frac{|\underline{n}\underline{k}\rangle \langle \underline{k}\underline{n}|}{\epsilon - \epsilon_{\underline{n}\underline{k}}^{\circ}} \right) - i\pi \sum_{\underline{n}\underline{k}} |\underline{n}\underline{k}\rangle \delta(\epsilon - \epsilon_{\underline{n}\underline{k}}^{\circ}) \langle \underline{k}\underline{n}| \quad (3)$$

où P est la partie principale de Cauchy et δ est la fonction de Dirac.

Enfin les éléments de matrice de $G^\circ(E)$ s'écrivent ainsi :

$$G_{\underline{k}\underline{k}'}^{\alpha\alpha'}(\epsilon) = \sum_n \frac{a_n^\alpha(\underline{k}) a_n^{\alpha'}(\underline{k}')}{\epsilon^+ - \epsilon_n^\circ(\underline{k})} \delta_{\underline{k}\underline{k}'} \quad (4 a)$$

Alors que les éléments de matrice entre site $\underline{\lambda}$ et $\underline{\lambda}'$ se mettent sous la forme :

$$G_{\underline{\lambda}\underline{\lambda}'}^{\alpha\alpha'}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{n\underline{k}} \frac{a_n^\alpha(\underline{k}) a_n^{\alpha'}(\underline{k}')}{\epsilon^+ - \epsilon_n^\circ(\underline{k})} e^{i\underline{k}(\underline{\lambda}' - \underline{\lambda})} \quad (4 b)$$

Remarquons que pour $\underline{\lambda} = \underline{\lambda}'$, $G^\circ(E)$ est diagonale par rapport à (α, α')

$$G_{\underline{\lambda}\underline{\lambda}}^{\alpha\alpha'}(\epsilon) = G_{\underline{\lambda}\underline{\lambda}}^{\alpha\alpha}(\epsilon) \delta_{\alpha\alpha'} \quad (4 c)$$

finalement (2.24) peut s'écrire :

$$G^{\circ\alpha}(\epsilon + i\eta) = \frac{1}{N} P \sum_{n\underline{k}} \frac{|a_n^\alpha(\underline{k})|^2}{\epsilon - \epsilon_n^\circ(\underline{k})} - i\pi \frac{1}{N} \sum_{n\underline{k}} |a_n^\alpha(\underline{k})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n^\circ(\underline{k})) \quad (5)$$

ou encore :

$$G^{\circ\alpha}(\epsilon + i\eta) = f^{\circ\alpha}(\epsilon) - i\pi n^{\circ\alpha}(\epsilon) \quad (6)$$

avec $f^{\circ\alpha}(\epsilon)$ correspond à la partie réelle de $G^{\circ\alpha}(\epsilon)$ ayant pour orbitale α et se définit comme suit :

$$f^{\circ\alpha}(\epsilon) = \frac{1}{N} P \sum_{n\underline{k}} \frac{|a_n^\alpha(\underline{k})|^2}{\epsilon - \epsilon_n^\circ(\underline{k})} \quad (7)$$

et $n^{\circ\alpha}(\epsilon)$ correspond à la densité d'états associée à la fonction atomique de symétrie α et se définit comme suit :

$$n^{\circ\alpha}(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{n\mathbf{k}} |a_n^{\alpha}(\mathbf{k})|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n^{\circ}(\mathbf{k})) \quad (8)$$

APPENDICE IV

Nombre d'états déplacés - états liés

Le nombre d'états déplacés d'énergie $\epsilon' \leq \epsilon$ dû à la perturbation δV est définie par la relation générale :

$$\delta Z(\epsilon) = -\pi^{-1} \text{Tr} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon} \delta G(\epsilon') d\epsilon' \quad (1)$$

où Tr est la trace de $\delta Z(\epsilon)$. $\delta G(\epsilon')$ est la variation de densité d'états perturbée qui se définit de la manière suivante :

$$\delta G(\epsilon) = -\pi^{-1} \text{Tr} \text{Im} (G(\epsilon) - G^0(\epsilon)) \quad (2)$$

où $G(\epsilon) \equiv (\epsilon^+ - H)^{-1}$ est la fonction de Green associée au problème de perturbation et $G^0(\epsilon) \equiv (\epsilon^+ - H^0)^{-1}$ représente la fonction de Green du système non perturbé. Ainsi nous pouvons réécrire $\delta Z(\epsilon)$ sous la forme générale :

$$\begin{aligned} \delta Z(\epsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Tr} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon} \left(\frac{1}{\epsilon'^+ - H^0 - \delta V} - \frac{1}{\epsilon'^+ - H^0} \right) d\epsilon' \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Tr} \text{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon} \frac{d(1 - \delta V G^0(\epsilon))}{1 - \delta V G^0(\epsilon)} \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Tr} \text{Im} \log (1 - \delta V G^0(\epsilon)) \end{aligned} \quad (3)$$

ou d'une manière équivalente :

$$\delta Z(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Arg Det} (1 - \delta V G^o(\epsilon)) \quad (4)$$

Cas particulier : En utilisant le fait que le potentiel est localisé sur le site origine et uniquement dans la bande d, un bref calcul permet d'écrire $\delta Z(\epsilon)$ sous la forme :

$$\delta Z(\epsilon) \equiv \frac{\delta(\epsilon)}{\pi} = -\frac{1}{\pi} \text{Arg} \left\{ 1 + U_{fd} G^{od}(\epsilon) \right\} \quad (5)$$

où $\delta(\epsilon)$ est le déphasage. $\delta Z(\epsilon)$ est le nombre d'états déplacés par le potentiel perturbatif U_{fd} dans la bande d.

La position d'états liés $\epsilon_{e.l.}$ s'obtient dans la bande interdite à partir de la relation :

$$1 + U_{fd} G^{od}(\epsilon_{e.l.}) = 0 \quad (6)$$

$G^{od}(\epsilon)$ est déjà définie en fonction des grandeurs du système pur dans l'appendice III. Le potentiel attractif U_{fd} peut s'il est assez fort, soutirer des états liés à partir de la bande de conduction.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. W. Anderson, Phys. Rev. 124, 41 (1961)
2. F. Bassani and G. Pastori Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in solids (Pergamon, New-York, 1975)
3. B. Battlogg, E. Kaldis, A. Schlegel and P. Wachter Phys. Rev. B 14 5503 (1976)
4. D. Beaglehole, Phys. Rev. B 14, 341 (1976)
5. D. Beaglehole, Appl. Opt. 7, 2218 (1968)
6. D. Beaglehole and T. J. Hendrickson, Phys. Rev. Lett. 22, 133 (1969)
7. A. J. Bennett and D. Penn, Phys. Rev. B 11, 3644 (1975)
8. Bucher E. and Maines R.G., solid state comm. 11 (1972) 1441
9. E. Bucher, K. Anders, F.J. di Salvo, J.P. Maita, A.C. Gossard, A.S. Cooper and G.W. Hull, phys. Rev. B 11, (1975) 500
10. B. Caroli, Phys. Kondens. Mater. 1, 346 (1963)
11. K. Chetouane, J. Hugel and J.C. Parlebas Phys. St. Solid b 135 805 (1986)
12. H. D. Drew and R. E. Doezema, Phys. Rev. Lett. 28, 1581 (1972)
13. L.M. Falicov and J.C. Kimball phys. Rev. Lett 22, 997 (1969)

14. M. Flyou, J.C. Parlebas and M.A. Khan, Phil Mag. (1987)
15. J. Friedel, Nuovo Cimento Suppl. 2, 287 (1958)
16. J. Friedel, in Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" Course 37, Theory of Magnetism in Transition Metals, edited by W. Marshall (Academic, New York, 1967)
17. M. Gronau and S. Methfessel, physica 86-88 B (1977) 218
18. Y. Hammoud, J.C. Parlebas and F. Gauthier, J. Phys. C18, 6603 (1985)
19. Y. Hammoud, thèse de 3ème cycle (1983)
20. Y. Hammoud, thèse d'Etats (1986)
21. H. Hasegawa and J. Kanamori, J. Phys. Soc. Jpn. 31, 382, (1971)
22. H. Hayakawa and J. Yamashita, Prog. Theor. Phys. 54, 952, (1975)
23. A. Jayaraman, P. Dernier and L.D. Longinotti, phys. Rev. B 11, (1975) 27
24. A. Jayaraman and R.G. Maines, phys. Rev. B 19 (1979) 4154
25. B.L. Joesten and F.C. Brown, Phys. Rev. 148, 919 (1966)
26. J. Kanamori, J. Appl. Phys. 36, 929 (1965)
27. B. Kjollerstrom, Philos. Mag. 19, 1207 (1969)
28. A. Kotani and J. Toyozawa, Phys. Soc. Jpn. 37, 912 (1974)
29. B. Y. Lao, R.E. Doezema, and H.D. Drew, Solid State Commun. 15, 1253 (1974)

30. F. Lapierre, M. Ribault, F. Holtzburger et J. Flouquet..
(1981)
31. H. Mariette, J. Chevallier, and P. Leroux-Hugon, Phys.
Rev. B 21, 5706 (1980)
32. L.S. Parfeneva, V.M. Sergeeva and I.A. Smirnov, Phys.
Stat. (a) 18 (1973) 63
33. J.C. Parlebas, K. Chetouane and J. Hugel, Phys. St.
Solid b 142, 217 (1987)
34. J.C. Parlebas and A. Kotani, J. Appl. Phys. 57, 3191
(1985)
35. J.C. Parlebas and D.L. Mills, Phys. Rev. B 17, 3853
(1978)
36. K. Syassen, H. Winzen, J.M. Léger, K. Oki, R.
Suryanarayanan and H. Bach, J. Phys. C 19 3753 (1986)
37. M. Tokumoto, H.D. Drew, and A. Bagchi, Phys. Rev. B 16,
3497 (1977)
38. M. Tokumoto, Phys. Rev. B 22, 638 (1980)
39. B. Velicky and K. Levin, Phys. Rev. B 2, 983 (1970)