

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA



N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences exactes, des Sciences de
la Nature et de la Vie

Département de Sciences de la Matière

Pour l'obtention du Diplôme de

Doctorat de Sciences

Option : Physique du solide

par :

MEZRAG Fadila

Thème

**Etude des propriétés optoélectroniques et
diélectriques des matériaux semiconducteurs**

Soutenue le : 08 / 07 / 2012, devant le Jury :

Lakhdar DEHIMI	Professeur	Président	Université de Biskra
Nadir BOUARISSA	Professeur	Rapporteur	Université d'Abha, Arabie Saoudite
Amjad MEFTAH	Professeur	Examinatrice	Université de Biskra
Mohamed Salah AIDA	Professeur	Examineur	Université de Constantine
Abdallah ATTAF	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Ferhat ALI SAHRAOUI	Professeur	Examineur	Université de Sétif

REMERCIEMENTS

Au terme de cette humble recherche, qui fut intense et intensifiée,

Je souhaite exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, Professeur Nadir Bouarissa pour avoir accepté de diriger ce travail. J'aimerais lui témoigner ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, ses qualités pédagogiques et scientifiques. Je voudrais lui avouer que, sans lui ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Aussi, j'adresse mes remerciements les plus chaleureux à M. Lakhdar Dehimi professeur à l'université de Biskra qui m'a honorée en acceptant d'être président de ce jury.

Je remercie aussi très vivement Mme Amjad Meftah, M. Abdallah Attaf professeurs à l'université de Biskra, M. Mohamed Salah Aida professeur à l'université de Constantine, M. Ferhat Ali Sahraoui professeur à l'université de Sétif, pour avoir accepté d'examiner mon travail, afin de l'enrichir de leurs précieux conseils.

Je ne pourrais jamais oublier le soutien moral, l'aide et l'encouragement de mon amie Wahiba Kara Mohamed, en un mot, merci pour son amitié précieuse.

Je réserve une reconnaissance particulière à ma mère et mon mari, ainsi qu'à toute ma famille.

Enfin, je destine mes derniers remerciements et non des moindres - pour leur dire toute ma reconnaissance- à mes amies Nafissa Moussaoui et Halima Ghallab, pour tout ce qu'elles ont fait pour moi.

Dédicaces

A mes enfants ,

Amira, Abderrahim, Hicham

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS..... i

DEDICACES..... ii

TABLE DES MATIÈRES..... iii

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I NOTIONS FONDAMENTALES SUR LA PHYSIQUE DES SEMICONDUCTEURS

I-1) Introduction..... 7

I-2) Définition d’un semiconducteur 7

I-2-1) La conduction électrique dans les semiconducteurs..... 8

I-2-2) La notion de bande d’énergie dans un semiconducteur..... 8

I-2-3) Bande interdite (gap énergétique) 9

I-2-3-1) Notion de gap direct et de gap indirect..... 10

I-2-4) La conduction électrique des électrons et des trou..... 11

I-2-5) Semiconducteur intrinsèque..... 12

I-2-6) Semiconducteur extrinsèque 13

I-2-7) Le dopage des semiconducteurs 13

I-3) Conclusion..... 14

Références bibliographiques citées dans le chapitre I..... 15

CHAPITRE II LES PROPRIETES PHYSIQUES DES SEMICONDUCTEURS ET LEURS IMPACT TECHNOLOGIQUE

II-1) Introduction 16

II-2) Les propriétés structurales des semiconducteurs..... 17

II-2-1) Les semiconducteurs cristallins..... 17

II-2-1-1) La constante de réseau..... 18

II-2-2) Les semiconducteurs non cristallins..... 18

II-3) les propriétés optiques des semiconducteurs..... 19

II-3-1) Les ondes électromagnétiques..... 19

II-3-2) Le spectre électromagnétique..... 20

II-3-3) La lumière visible..... 21

II-3-3-1) Notion de photon..... 21

II-3-3-2) Les couleurs du spectre visible..... 22

II-3-4) L’interaction rayonnement-matière..... 23

II-3-4-1) L'absorption fondamentale de la lumière.....	23
II-3-4-2) L'émission spontanée.....	23
II-3-4-3) L'émission stimulée.....	24
II-3-5) Les transitions directes et indirectes	25
II-3-6) L'indice de réfraction	28
II-4) Les propriétés diélectriques.....	28
II-4-1) La constante diélectrique statique $\epsilon(0)$ et de haute fréquence $\epsilon(\infty)$	28
II-4-2) La fonction diélectrique complexe.....	29
II-4-3) La réflexion optique.....	30
II-3-4-1) Relation avec l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption.....	30
II-3-4-2) Relation avec la constante diélectrique.....	30
II-5) L'impact technologique des semiconducteurs et leurs alliages.....	31
II-5-1) Les photodétecteurs.....	32
II-5-1-1) La cellule photoconductrice.....	32
II-5-1-2) La cellule photovoltaïque ou photodiode.....	32
II-5-1-3) La cellule Solaire ou photopile.....	33
II-5-2) Les photoémetteurs.....	33
II-5-2-1) Les diodes électroluminescentes (LED).....	34
II-5-2-2) Les diodes laser.....	35
II-6) Conclusion.....	36
Références bibliographiques citées dans le chapitre II.....	37
CHAPITRE III LES METHODES DE CALCUL DE LA STRUCTURE DE BANDES ELECTRONIQUES	
III-1) Introduction.....	38
III-2) L'approximation adiabatique.....	38
III-3) L'approximation à un électron.....	39
III-4) Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques.....	40
III-4-1) La théorie des liaisons fortes	40
III-4-2) La méthode des électrons presque libres.....	41
III-4-3) La méthode cellulaire.....	43
III-4-4) La méthode des ondes planes.....	44

III-4-5) La méthode des ondes planes augmentées(APW).....	44
III-4-6) La méthode des ondes planes orthogonalisées.....	45
III-4-7) La méthode multibandes KP.....	46
III-4-8) La méthode des pseudopotentiels (P.M).....	46
III-4-8-1) Formalisme mathématique de la méthode.....	47
III-4-8-2) Caractéristiques du pseudopotentiel.....	48
III-4-8-2-1) Le modèle local.....	49
III-4-8-2-1-1) Le Modèle d'Ashcroft.....	49
III-4-8-2-1-2) Le Modèle de Heine Abrenkov.....	49
III-4-8-2-2) Le modèle non local.....	50
III-4-8-2-2-1) La fonction de Heine Abarenkov.....	50
III-4-8-2-2-2) La fonction de Gauss.....	51
III-4-8-2-2-3) La fonction d'Aschkroft.....	51
III-4-8-3) La méthode empirique du pseudopotentiel (l'EPM).....	51
III-4-8-3-1) L'approximation empirique locale.....	52
III-4-9) Calcul de la structures de bandes électroniques des alliages semiconducteurs.....	54
III-4-9-1) Les composés binaires semiconducteurs.....	54
III-4-9-2) Les alliages semiconducteurs.....	55
III-4-9-3) L'approximation du cristal virtuel (VCA)	55
III-4-9-3-1) Le cas d'un alliage ternaire.....	55
III-4-9-3-1-1) L'Hamiltonien total du cristal.....	56
III-4-9-3-1-2) L'approximation du cristal virtuel améliorée (VCAA).....	57
III-4-9-3-2) Le cas d'un alliage quaternaire.....	59
III-4-9-3-3) Le cas d'un alliage pentenaire.....	61
III-5) Conclusion.....	62
Références bibliographiques citées dans le chapitre III.....	63
CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSIONS	
IV-1) Introduction.....	65
IV-2) Les propriétés électroniques.....	65
IV-2-1) Les alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$	67

IV-2-1-2) Le gap énergétique.....	67
IV-2-2) Les alliages quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	71
IV-2-2-1) Le gap énergétique.....	71
IV-2-2-2) Le gap énergétique en désaccord de maille.....	75
IV-3) Les propriétés optiques (Indice de réfraction).....	76
IV-3-1) Les alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$	77
IV-3-2) Les alliages quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	79
IV-4) Les propriétés diélectriques.....	81
IV-4-1) Les alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$	81
IV-4-1-1) La constante diélectrique de haute fréquence $\epsilon(\infty)$	81
IV-4-1-2) La constante diélectrique statique $\epsilon(0)$	82
IV-4-2) Les alliages quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$	86
IV-4-2-1) La constante diélectrique de haute fréquence $\epsilon(\infty)$ et la constante diélectrique statique $\epsilon(0)$	86
IV-5) Conclusion.....	88
Références bibliographiques citées dans le chapitre IV.....	90
CONCLUSION GENERALE.....	93
ABSTRACT	
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	
ANNEXE	

Introduction Générale

Introduction générale

L'usage et la connaissance de matériaux aux propriétés particulières a favorisé l'innovation technologique, qui a introduit dans notre environnement d'innombrables instruments et outils renfermant des mystères électroniques. Parmi ceux-ci, les semiconducteurs qui sont des matériaux clés des techniques actuelles, vu la richesse de leur comportement vis-à-vis des sollicitations auxquelles ils sont soumis [1].

Toutefois ils sont par excellence les matériaux de l'optoélectronique permettant de contrôler les électrons pour la détection, la modulation et l'émission de la lumière, en d'autres termes, ils servent à réaliser des composants et systèmes optiques [2].

Parmi les semiconducteurs eux-mêmes, les composés formés des éléments III-V de la classification de Mendeleïev qui ont des propriétés physiques remarquables entrent dans la plupart des composants de télécommunication. Par ailleurs les semiconducteurs II-VI ont longtemps constitué le prototype de matériaux radiatifs, grâce à leur bande interdite directe qui leur confère une forte efficacité radiative ainsi qu'à leur grande énergie du gap, conduisant à l'émission de photons situés dans le spectre du visible.

En revanche les matériaux à base d'alliages semiconducteurs (ternaires ou quaternaires..) sont d'intérêt pratique dans la technologie actuelle de l'optronique ; ils permettent l'élaboration des détecteurs et des émetteurs fonctionnant dans une gamme de longueur d'onde choisie, on peut, en jouant sur la composition de l'alliage, couvrir un grand intervalle de l'énergie du gap. [2]

Les halogénures alcalins à base de zinc et de cadmium sont des matériaux prometteurs dans l'amélioration des performances des dispositifs à base des matériaux semiconducteurs II-VI. entre autres, le CdSe qui est un composé promoteur dans la fabrication des cellules photoélectrochimiques et les cellules photoconductrices. Néanmoins, il se trouve qu'il subit une photocorrosion lors de son utilisation dans les cellules photoélectrochimiques, tandis que le ZnSe est très important pour les dispositifs émetteurs

de lumière et les dispositifs luminescents [3], car il est stable mais moins photoactif à cause de son large gap d'énergie [3-4].

Pour palier à ces inconvénients, le CdSe et le ZnSe peuvent être mélangés de façon à offrir des Alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$. L'importance de ces matériaux réside dans le fait que leur énergie de bande interdite et leur paramètre de maille peuvent être adaptés de manière indépendante, ce qui peut conduire à de nouveaux matériaux semi-conducteurs, assurant l'augmentation de l'absorption du spectre solaire et de la résistance pour la photocorrosion [3,5,6].

En fait, dans les couches minces, la concentration en zinc dans les alliages $Cd_{1-x}Zn_xSe$ joue un rôle important pour avoir des piles solaires photoelectrochimiques de haute performance [7]. Expérimentalement, les couches minces $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ont été fabriquées par évaporation à vide [8], épitaxie de faisceau moléculaire [9], faisceau d'électrons, pompage [10], dépôt chimique [11,12,13], technique de dépôt électrolytique [7], etc ...

Les propriétés physiques de matériaux semiconducteurs peuvent être aussi améliorées par l'emploi des alliages quaternaires semiconducteurs de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, qui présentent l'avantage de contrôler indépendamment le paramètre cristallin et la largeur de la bande interdite.

Néanmoins, les paramètres optoélectroniques des dispositifs dans de tels systèmes quaternaires ont été entravés par un manque de connaissance des paramètres du matériau utilisé. En fait, le développement de nouveaux dispositifs électroniques et optoélectroniques exigent une connaissance profonde des propriétés des matériaux utilisés, pour bien évaluer leur domaine d'application..[14].

Du côté théorique, les méthodes de calcul de la structure électronique peuvent fournir des données complémentaires importantes au travail expérimental. Les calculs du premier principe, basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), ont fait preuve dans plusieurs cas de leur utilité, pour comprendre la stabilité et la transition de phase structurale des composés semiconducteurs en calculant l'énergie totale [14,15].

Cependant, ces méthodes nécessitent techniquement un temps considérable de traitement. D'ailleurs, elles sous-estiment le calcul du gap [16] qui est fortement lié aux paramètres optiques et diélectriques.

Pour les alliages semiconducteurs, les calculs *ab initio* basés sur la DFT en utilisant l'approximation du cristal virtuel (VCA), donnent des résultats ni précis, ni fiables [17].

L'échec de cette approche est dû aux difficultés de traitement et aux complexités surgissant lors de l'introduction de l'effet du désordre dans les alliages.

Par analogie, les méthodes du pseudopotentiel empiriques (EPM), couplées à la VCA, en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel sont plus simples, donnant des résultats précis par rapport au temps de calcul et permettant d'obtenir la structure de bandes des alliages [18,19].

D'autre part, ces méthodes rapportent la totale dispersion des bandes de valence et de conduction et offre un gap énergétique fondamental qui est en bon accord avec l'expérience, fournissant ainsi les paramètres nécessaires de la structure de bandes énergétiques des semiconducteurs [20,21].

Ce travail, a pour but de contribuer à l'étude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$ et quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ du type III-V et II-VI, cristallisant dans la structure zinc blende.

Les paramètres qui seront présentés sont: d'une part, le gap énergétique direct et indirect qui est fortement liée à la longueur d'onde de fonctionnement des dispositifs optoélectroniques, [22,23] est par conséquent l'un des paramètres les plus importants des dispositifs électroniques, d'autre part, l'indice de réfraction (n) qui est une propriété physique quantifiant la réfraction de la lumière par un matériau, son estimation est donc importante pour les guides d'ondes dans les structures optoélectroniques telles que les diodes laser à hétérojonction et les amplificateurs optiques ou fibres optiques, enfin, la constante diélectrique, qui est le rapport de la permittivité d'un matériau à la permittivité du vide et qui est une expression de mesure du flux électrique.

Pour fournir une base pour la compréhension des concepts et des applications des dispositifs futures, nous avons pour la première fois, calculé les propriétés optiques des alliages quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ déposés sur le substrat ZnTe. Une attention particulière est accordée à l'étude de ces propriétés, lorsque la condition d'accord de maille entre l'alliage et le substrat n'est pas satisfaite .

Les calculs des propriétés électroniques sont principalement basés sur la méthode empirique pseudopotentiel (EPM), couplée à l'approximation du cristal virtuel (VCA), en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel, alors que les propriétés optiques et

diélectriques sont basées sur l'utilisation des formules empiriques, en combinant la méthode du pseudopotentiels au modèle de Harrison.

Pour ce faire, nous avons subdivisé ce manuscrit en quatre chapitres:

- ✓ Dans le premier chapitre, nous tenterons d'exposer quelques notions fondamentales sur la physique des semiconducteurs
- ✓ Dans le second chapitre, nous essayerons de donner quelques généralités sur les propriétés physiques des semiconducteurs, notamment, les propriétés structurales, optiques et diélectriques des matériaux semiconducteurs.
- ✓ Le troisième chapitre sera consacré aux méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques, où une attention particulière sera accordée à la méthode du pseudopotentiel empirique utilisée dans nos calculs, tout en exposant la théorie du cristal virtuel VCA, en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel comme un potentiel effectif appliquée au alliages semiconducteurs, à savoir les ternaires, les quaternaires et les penternaires.
- ✓ Enfin, concernant les calculs des différents paramètres relatifs aux alliages étudiés, nos résultats, leur interprétation et leur comparaison aux travaux théoriques et expérimentaux feront l'objet du quatrième chapitre.

Références bibliographiques citées dans l'introduction générale

- [1] <https://crppwww.epfl.ch/avcp/images/AMMAN.PDF>.
- [2] G. Roosen, « Matériaux semiconducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique », Ed. Hermes Science (2003).
- [3] K.R. Murali, M. Balasubramanian, Characteristics of pulse plated $Cd_xZn_{1-x}Se$ films, *Curr. Appl. Phys.* (2009), doi:10.1016/j.cap.2009.08.018.
- [4] K. Singh, R.K. Pathak, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2693.
- [5] S.Licht, *Electrochem. Soc. (Interface)* 6 (1993) 37.
- [6] T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3232.
- [7] S.D. Chavhan, R.S. Mane, T. Ganesh, W. Lee, S.-H. Han, S. Senthilarasu, S.-H. Lee, *J Alloy. Compd.* 474 (2009) 210.
- [8] V. Kishore, V. K. Saraswat, N.S. Saxsena, T.P. Sharma, *Bull. Mater. Sci.* 28 (2005) 431.
- [9] B. Schreder, T. KuKmmell, G. Bacher, A. Forchel, G. Landwehr, A Materny, W.Kiefer, *J. Cryst. Growth* 214/215 (2000) 787.
- [10] C. Trager-Cowan, D.M. Bagnall, F. McGow, W. McCallum, K.P.O'Donnell, P.C. Smith, P.J. Wright, B. Cockayne, K.A. Prior, J.T. Mullins, G. Horsburgh, B.C. Cavenett, *J. Cryst. Growth* 159 (1996) 618.
- [11] R.B. Kale, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.H.Han, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3109.
- [12] P.P. Hankare, P.A. Chate, M.R. Asabe, S.D.Delekar, I.S. Mulla, K.M. Garadkar, *J. Mater.Sci.: Mater. Electron.* 17 (2006) 1055.
- [13] D.S. Sutrave, G.S. Shahane, V.B.Patil, L.P. Deshmukh, *Mater. Chem.Phys.* 65 (2000) 298.
- [14] S. Adachi, « Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors », Wiley, Chichester, 2005.
- [15] T. Kobayasi, H. Nara, *Bull. Coll. Med. Sci. Tohoku Univ.* 2 (1993) 7.
- [16] A. Bechiri, N. Bouarissa, *Superlatt. Microstruct.* 39 (2006) 478.
- [17] K. Ichino, Y.-H.Wu, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, *J. Crystal Growth* 117 (1992) 527.

- [18] Y.P. Feng, K.L.Teo, M.F.Li, H.C. Poon, C.K. Ong, J.B. Xia, J. Appl.Phys. 74 (1993) 3948
- [19] K.L.Teo, Y.P. Feng, M.F.Li, T.C. Chong, J.B.Xia, Semicond. Sci. Technol. 9 (1994) 349
- [20] L.W. Wang, A. Zunger, Phys. Rev. B 51 (1995) 17398.
- [21] O. Madelung (Ed.), Semiconductors-Basic Data, Springer, Berlin, 1996.
- [22] S.Adachi, J. Appl.Phys. 61 (1987) 4869.
- [23] H.C.Casey, Jr. and M.B, Panish, Heterostructure Lasers (Academic, New York, 1978), Parts A and B.

Chapitre I

Notions fondamentales sur la physique des semiconducteurs

Notions fondamentales sur la physique des semiconducteurs

I-1) Introduction

Les technologies semiconducteurs ont connues la plus forte progression industrielle des vingt dernières années, demeurent un outil essentiel de développement des économies modernes et cela, grâce à leur propriétés physiques curieuses qui sont connues depuis longtemps.

Parmi ceux -ci, les matériaux semi-conducteurs des groupes III-V et II-VI de la classifications de Mendeleïev, qui ont un champ d'application très élargi.

Ces matériaux sont actuellement utilisés dans plusieurs composants électroniques très importants, ils jouent un rôle majeur dans les applications hyperfréquences, l'électronique de puissance mais surtout dans le domaine de l'optoélectronique [1].

Les alliages semi-conducteurs sont aussi considérés comme une classe importante des matériaux, grâce à la richesse de leurs structures électroniques et leurs propriétés physiques qui peuvent être ajustées et contrôlées, pour l'obtention d'un composant optoélectronique bien désiré [2] .

Ils ont trouvé une large application dans les dispositifs optiques et électroniques. Ces dernières années, la littérature sur les propriétés fondamentales de ces matériaux a rapidement augmenté, beaucoup de progrès et de découvertes majeurs ont été réalisés.

Pour une bonne maîtrise de ces composants optoélectroniques, il est évidemment nécessaire, d'avoir une connaissance des propriétés électriques de ces matériaux semiconducteurs [3].

Ils sont similaires aux isolants, à la différence près de leur bande interdite qui n'est pas plus grande, c'est de ce fait, que découle la propriété la plus caractéristique d'un semiconducteur.

I-2) Définition d'un semiconducteur

Un semiconducteur est un corps cristallin dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celles des isolants et des conducteurs, elles varient sur plusieurs ordres de grandeur, sous l'effet de :

- La température,

- L'éclairement,
- La présence d'impuretés (dopage) [4] .

I-2-1) La Conduction électrique dans les semiconducteurs

Un semiconducteur serai isolant à une température de 0°K, contrairement à un métal, alors qu' à température plus élevée, il devient un conducteur électronique par excitation thermique, comme c' est indiqué sur le schéma ci-contre [5] :

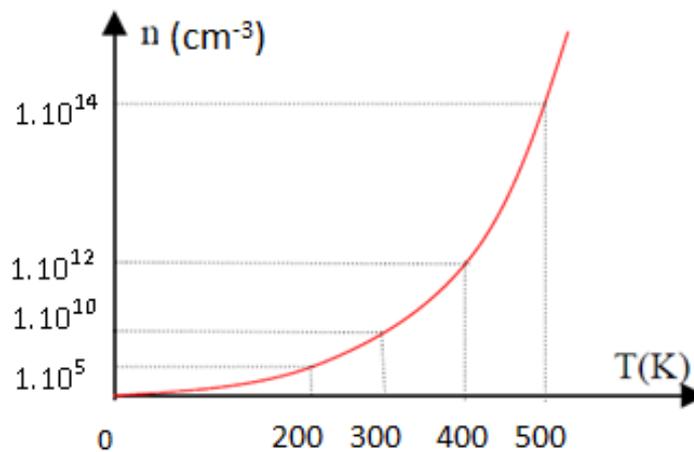


Figure 1-1) L'évolution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température (cas du silicium).

Un semiconducteur peut transporter de l'électricité et devenir conducteur , c'est cette propriété qui est à la source de la forte réactivité des semiconducteurs leur permette , en fait, d'être d'un intérêt technologique.

Pour mieux comprendre cette dynamique des électrons responsable du phénomène de conduction dans un semiconducteur, on fait appel à la théorie de bandes, qui décrit le comportement des électrons, dans le cas ou une excitation leur permet de devenir libres et participent à la conduction.

I-2-2) La notion de bandes d'énergie dans un semiconducteur

Le comportement électrique des semiconducteurs est généralement modélisé a l'aide de la théorie des bandes ; modèle quantique en physique des solides, qui détermine les

énergies permises des électrons dans un solides et permet de comprendre la notion de conductivité électrique, elle est issue de la théorie des orbitales moléculaires.

Ce modèle stipule qu'un électron peut prendre des valeurs d'énergie qu'on les nomme bandes permises, séparées par d'autres bandes appelées bandes d'énergies interdites.

Les bandes de faible énergie pleines, correspondant à des électrons participant au maintien de la structure cristalline ; ce sont des bandes dites de valence.

Les bandes de haute énergie vides, correspondant à des électrons participant à la conduction électrique, sont appelées bandes de conduction [6].

I-2-3) Bande interdite (gap énergétique)

Dans un semiconducteur comme dans un isolant, l'écart énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence est appelé largeur de bande interdite (Energy band gap), ou tout simplement gap noté E_g , dans le quel, un porteur de charge ne peut se retrouver.

C'est un paramètre fondamental, déterminant les propriétés électroniques et optiques des semiconducteurs et évaluant ainsi, leur domaine d'application.

Dans les isolants, cette valeur de bande interdite est si grande que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction.

Alors que pour les semiconducteurs, cette bande est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semiconducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur.

Par contre dans les métaux, on rencontre un chevauchement des bandes, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide [7].

Une structure de bandes comparative des trois types de matériaux métal, semiconducteur et isolant est représentée sur la figure (1-2).

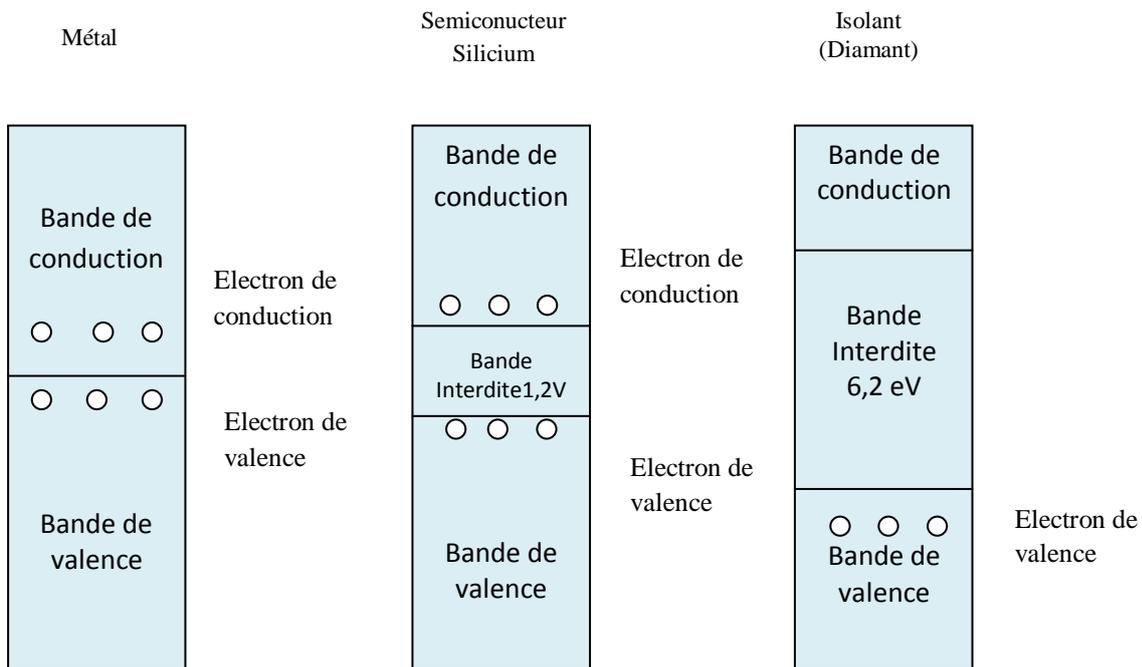


Figure 1-2) Les structures des bandes énergétiques: Métal, semiconducteur, isolant.

I-2-3-1) Notion de gap direct et de gap indirect

Cette notion de gap est liée à la représentation de la dispersion énergétique $E=f(k)$ d'un semiconducteur, donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde k .

Ce diagramme permet de définir les extrema des bandes de conduction et de valence. Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence [3].

Les structures de bandes représentées sur la figure (1-3) font apparaître deux types fondamentaux de semiconducteurs :

Ceux dans les quels, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des k ; sont dites semiconducteurs à gap indirect.

Ceux pour les quels, ces extrema sont situés en même point de l'espace des k ; sont dites semiconducteurs à gap direct [3].

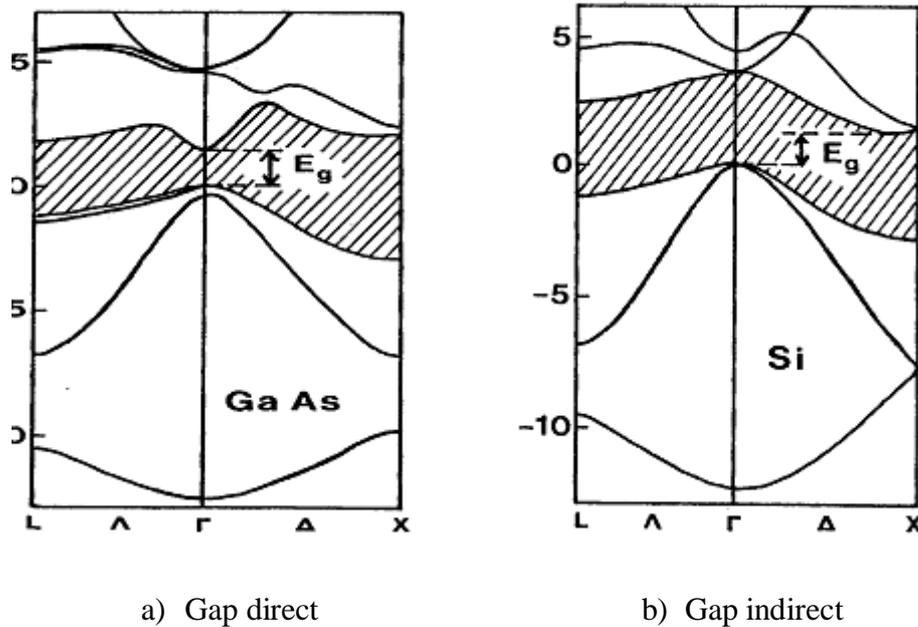


Figure 1-3) Gaps direct et indirect des semiconducteurs (GaAs, Si)

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction d'un semiconducteur avec un rayonnement électromagnétique .

Nous reviendrons plus en détails, sur ce rôle joué par le gap dans le prochain chapitre, sur les propriétés optiques des semiconducteurs.

Le phénomène de conduction dans les semiconducteurs est assuré par les porteurs de charge, ces porteurs de charge peuvent être des électrons ou des trous.

I-2-4) La conduction électrique des électrons et des trous

Le fait de fournir aux électrons de valence d'un semiconducteur, une énergie suffisante, capable de briser une liaison de valence et de créer ainsi des électrons mobiles, ces derniers peuvent avoir par la suite une transition vers la bande de conduction, les états vacants ainsi créés dans cette bande de valence, sont appelés trous, ils sont dus alors à l'interaction des électrons avec le réseau cristallin [4].

Sous l'action d'un champ électrique ou magnétique, tous les électrons meurent dans une direction faisant en sorte que les trous bougent dans la direction opposée. La neutralité du matériau impose que les trous et les électrons soient identiques [3].

Les physiciens supposent donc, que cette particule imaginaire (quasiparticule) doit avoir une charge positive, le rôle important joué par ces particules et dû au fait, qu'elles réagissent comme des porteurs de charges mobiles.

On peut dire que, la conduction électrique dans un semiconducteur a pour origine :

- Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction.
- Les états inoccupés ou trous, présents dans la bande de valence.

La répartition de ces porteurs est donnée sur le schéma si dessous [6]:

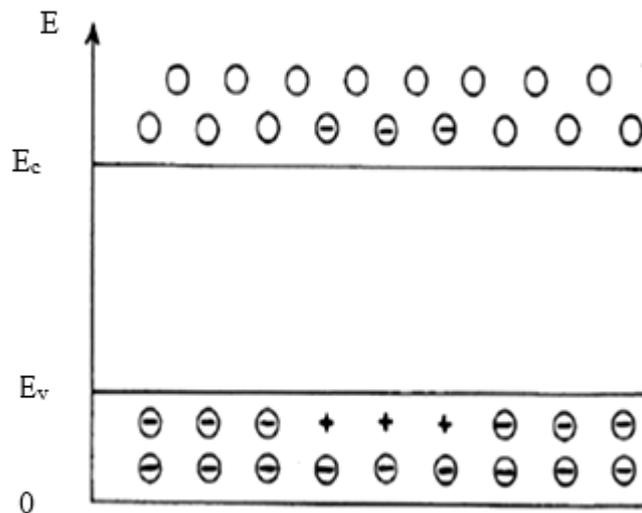


Figure 1-4) Répartition des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence à la température T. (Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre des trous dans la bande de valence).

Afin de comprendre le phénomène de conduction dans un semiconducteur, nous devons définir quelques termes importants pour la description des semiconducteurs.

I-2-5) Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur est dit intrinsèque, si ces propriétés électriques sont entièrement dues à sa composition chimique et à sa structure cristalline et non pas à la présence d'impuretés. Ce comportement correspond à son état pur, donc parfait ; sans défaut structural ou impuretés.

Toutefois, un semiconducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque, ces semiconducteurs ne conduisent pas ou très peu le courant sauf s'ils sont portés à haute température [3].

L'agitation thermique suffit pour fournir l'énergie nécessaire à la transition d'un électron, de la bande de valence à la bande de conduction, on parlera donc de conductivité intrinsèque celle-ci augmente avec la température.

I-2-6) Semiconducteur extrinsèque

Ces semiconducteurs sont d'un grand intérêt technique, car leur conductivité électrique peut être fortement modifiée par l'adjonction dans leurs structures cristallines d'impuretés spécifiques. Les propriétés électriques étant ainsi déterminées par la présence des impuretés, on parle de conductivité extrinsèque. L'adjonction délibérée d'impuretés à l'intérieur d'un semiconducteur intrinsèque est appelée dopage [3,4].

I-2-7) Le dopage des semiconducteurs

Cette technique consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés nommés impuretés dans un semiconducteur intrinsèque. La forte variabilité des propriétés électriques est due d'une part, à la nature des impuretés et d'autre part, à la manière selon laquelle elles s'incorporent dans le semiconducteur [4].

La technique du dopage augmente la densité des porteurs, par la suite la conductivité électrique augmente. Deux types de dopage sont envisagés [8] :

- Dopage du type P.
- Dopage du type N.

Le premier consiste à augmenter la densité des trous, pour ce faire, on introduit un certain nombre d'atomes pauvres en électrons dans le semiconducteur, afin de créer un excès de trous .

Le second augmente la densité des électrons dans le matériau semiconducteur par l'incorporation d'un certain nombre d'atomes riches en électrons.

Du point de vue énergétique, la formation des bandes interdites étant due à la régularité de la structure cristalline, les porteurs libres introduisent des états accessibles à l'intérieur de ces bandes, rendant le gap plus « perméable » à un niveau accepteur ou donneur selon le type de dopage P ou N. Dans le cas du silicium, ce caractère est décrit par les figures (1-5) et (1-6) [9] .

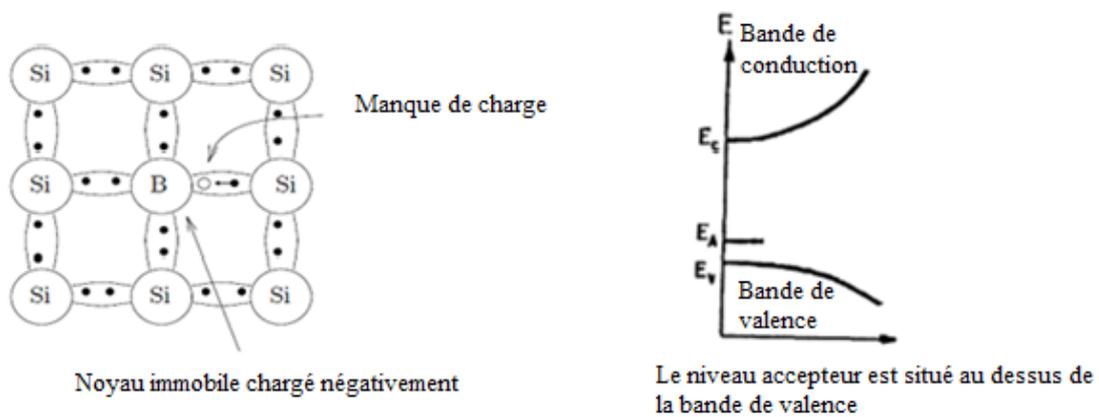


Figure 1-5) Représentation schématique de la substitution d'un atome de bore à un atome de Silicium (exemple du dopage P) avec la structure de bande énergétique relative.

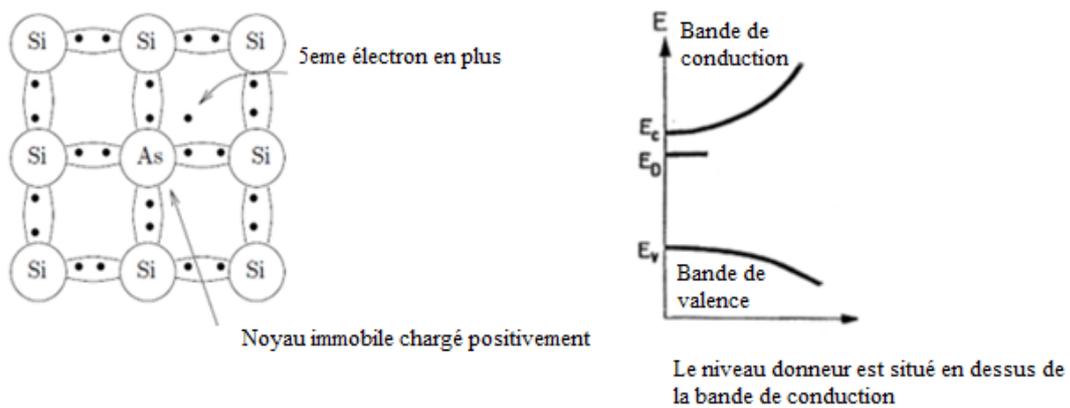


Figure 1- 6) Représentation schématique de la substitution d'un atome d'Arsenic à un atome de silicium (exemple du dopage N) avec la structure de bande énergétique relative.

I-3) Conclusion

Ces dernières années, les matériaux semi-conducteurs ont reçu beaucoup d'attention à cause de leur efficacité dans diverses applications intéressantes, surtout en optoélectronique. Chaque matériau possède ses propres propriétés permettant de le caractériser. La connaissance des propriétés physiques et du comportement de ces matériaux est évidemment essentielle pour l'évaluation de leur domaine d'application.

Références bibliographiques citées dans le chapitre I

- [1] G. Roosen, « Matériaux semiconducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique », Ed. Hermes Science (2003).
- [2] N. Bouarissa, R. Bachiri, Phys B. 322 (2002) 193.
- [3] H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et des composants électronique », 4 Ed. Masson (1998).
- [4] E. Mooser, « Introduction à la Physique du solide », 1 Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [5] www.creea.u-bordeaux.fr/physique_technologie_composants_puissance.pdf.
- [6] C. Ngô –Hélène Ngô, physique des semi-conducteurs, 3 Ed. Dunod, (2007).
- [7] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed. Dunod Université (1983).
- [8] Beiser A. Physique Appliquée : Cours et Problèmes. McGrawHill, série Schaum.
- [9] www.phytem.ens-cachan.fr/Semicond_transp05_06.pdf.

Chapitre II
Les propriétés Physiques des
semiconducteurs
et leur impact technologique

Les propriétés Physiques des semiconducteurs et leur impact technologique

II-1) Introduction

L'étude du fonctionnement des composants électroniques passe par une maîtrise préalable des phénomènes physiques régissant les propriétés des électrons dans le semiconducteur, il est par conséquent nécessaire de préciser les propriétés structurales, optiques et diélectriques de ces semiconducteurs, ces propriétés conditionnent les caractéristiques optiques et électriques de ces composants électroniques .

L'étude des propriétés optiques des semiconducteurs a récemment connu un intérêt croissant dû à leur capacité à manipuler la lumière, permettant ainsi le contrôle de l'émission et la propagation de cette lumière et pouvant être exploités dans plusieurs domaines, tels que les télécommunications, les sciences de la vie et l'énergie solaire. Les paramètres fondamentaux sont évidemment, l'état de la population électronique à l'équilibre thermodynamique et l'évolution de cette population lorsque le semiconducteur est soumis à une perturbation extérieure, soit une tension électrique ou un rayonnement électromagnétique [1].

La connaissance des propriétés diélectriques des semiconducteurs permet de décrire le comportement du cristal semiconducteur soumis à un champ magnétique, celles-ci dépendent sensiblement de la structure de bande du matériau, c'est pourquoi l'étude de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega, k)$ par spectroscopie optique s'est révélée très fructueuse et un outil essentiel dans la détermination de la structure de bandes électroniques [2], permettant ainsi la détermination du gap E_g du semiconducteur, celui- là joue un rôle important dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.

En plus du gap énergétique, certains matériaux semiconducteurs sont identifiés par leur maille cristalline « a ». Cette prompt identification a pu montrer l'intérêt pratique de la maîtrise des propriétés structurales de ces matériaux.

L'élaboration d'un composant semiconducteur consiste à une croissance épitaxiale successive d'une ou de plusieurs hétérostructures , une telle croissance nécessite un accord de maille entre ces matériaux , c'est pour cela ,en plus du gap énergétique on s'intéresse aussi a la maille cristalline « a » des semiconducteurs [3].

II-2) Les propriétés structurales des semiconducteurs

II-2-1) Les semiconducteurs cristallins

Les caractéristiques physiques fondamentales des semiconducteurs se manifestent lorsque le matériau se trouve à l'état solide particulier, dite état cristallin .

L'état cristallin se distingue des autres états solides par le fait que, les atomes s'organisent suivant un ordre défini.

Cet état est engendré par la répétition périodique d'atomes ou de groupement d'atomes (de même nature ou de nature différente) appelé motif du cristal ou maille suivant les trois directions de l'espace et qui permet, par translation, de générer la structure cristalline. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes [1].

L'immense majorité des semiconducteurs utilisés dans les applications électroniques (Si,Ge) ou optoélectroniques (GaAs, InP), sont basés sur la même structure cristalline, celle de diamant (Si , Ge) ou la structure Zinc blende (GaAs, InP). Ces deux structures sont présentées sur la figure si contre [4] :

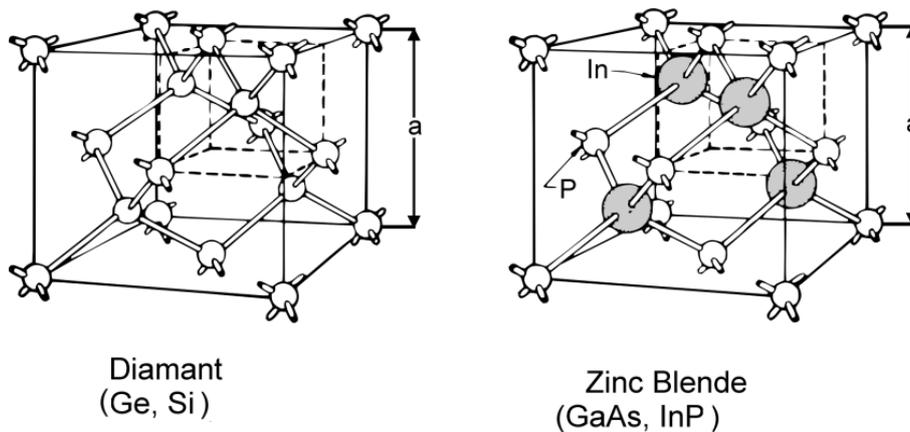


Figure 2-1) Structure cristalline Diamant et Zinc Blende.

Toutefois, les cristaux réels présentent des défauts inévitables susceptibles de modifier leur propriétés physiques.

II-2-1-1) La constante de réseau

C'est une grandeur utilisée pour d'écrire la maille d'un cristal, la maille cristalline est définie par trois paramètres a , b , c et par trois angles α , β , γ qu'ils font entre eux comme c'est présenté sur la figure (2-2). Suivant les valeurs relatives de ces six grandeurs on définit les différentes structures cristallines [5].

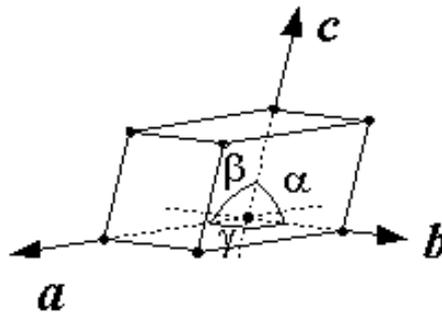


Figure 2-2) Réseau triclincique primitif de l'espace tridimensionnel.

C'est pour cela, la détermination de la constante du réseau est la première étape à faire pour déterminer la structure d'un cristal.

On voit clairement que, la connaissance de cette constante du réseau permet de calculer la densité des atomes et donc également la densité électronique. Néanmoins ces paramètres de réseau ne sont pas constants, ils peuvent varier en fonction de la température et de la pression.

II-2-2) Les semiconducteurs non cristallins

Des propriétés semiconductrices existent même dans des structures non cristallines en cours d'étude, certains matériaux sont promis à un avenir industriel tels que :

- Silicium amorphe,
- Polymères semiconducteurs,
- Verres semiconducteurs,
- Semiconducteurs organiques.

La détermination de toute structure cristalline est principalement basée sur l'utilisation des techniques optiques telles que, la diffraction des rayons x des photons, des neutrons et des électrons. Cette diffraction dépend elle-même de la structure cristalline et de la longueur d'onde de la radiation [2].

Cette étude nous a énormément incités pour mener une exploration des interactions rayonnement matière par l'étude des propriétés optiques des semiconducteurs.

II-3) Les propriétés optiques des semiconducteurs

Les propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission) sont d'intérêt pratique, leur étude a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique de ces matériaux [6].

Mais avant de considérer ces interactions lumière – matière, nous faisons un rappel des formalismes utiles pour décrire cette lumière électromagnétique.

II-3-1) Les ondes électromagnétiques

Un champ électromagnétique nous entoure en permanence, exactement comme l'air qui nous entoure. Ce champ est créé par la présence des particules chargées, comme les électrons et les protons, le déplacement de ces particules donne un courant électrique qui va donner à son tour un champ magnétique, une simple perturbation de ce champ électromagnétique permet de créer la propagation d'une onde électromagnétique.

Toute onde est caractérisée par deux paramètres, sa fréquence et sa longueur d'onde. La forme de cette onde est schématisée ci dessous:

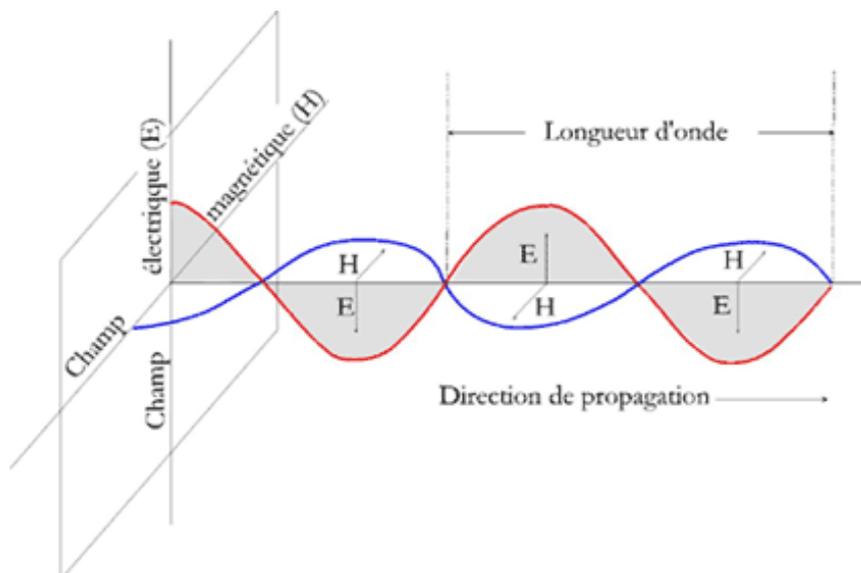


Figure 2-3) L'onde électromagnétique.

II-3-2) Le spectre électromagnétique

Les ondes électromagnétiques couvrent un grand nombre de phénomènes, elles sont extrêmement utiles dans notre vie de tous les jours.

Il faut dire que ces rayonnements ont la même nature. D'ailleurs ils portent des noms différents, mais c'est aussi parce qu'ils se manipulent très différemment les uns des autres, ces ondes sont :

- Les ondes radio,
- Micro ondes,
- Infrarouges,
- Lumière visible,
- Ultraviolet,
- Rayon X,
- Rayons gammas.

Tous ces noms désignent en fait le même phénomène « onde électromagnétique ». Chaque type de rayonnement est caractérisé par une gamme de fréquence, en partant de ceux qui ont les plus faibles fréquences, c'est ce qu'on appelle « spectre électromagnétique » présenté sur la figure (2-4) [7].

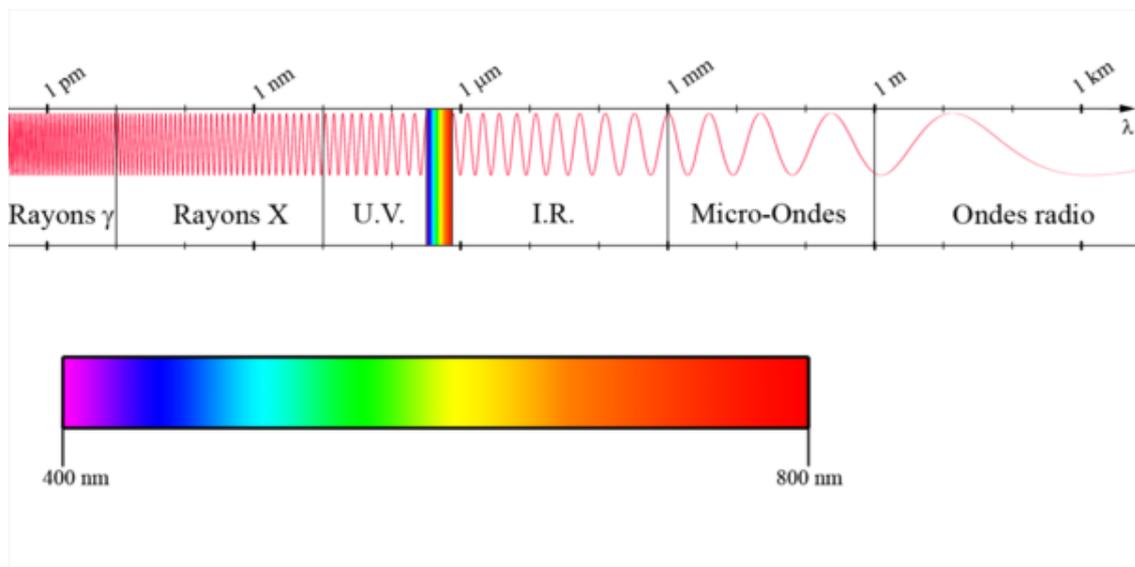


Figure 2-4) Le spectre électromagnétique.

II-3-3) La lumière visible

La lumière visible est justement une onde électromagnétique appelée aussi spectre optique, c'est la partie du spectre électromagnétique qui est visible pour l'œil humain. Il n'y a pas aucune limite exacte au spectre visible.

II-3-3-1 Notion de photon

Il faut savoir que la lumière n'est pas seulement une onde électromagnétique, en fait, elle est composée de particules appelées photon ; ou quanta de lumière, ils ont les propriétés d'une onde et celles d'une particule dans le vide. L'énergie du photon est donnée par la relation :

$$E = h\nu = \frac{h}{T} = \hbar\omega \quad (2-1)$$

h : La constante de Planck,

ω : La pulsation,

ν : La fréquence du rayonnement,

T : La période.

Avec,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} . \quad (2-2)$$

L'équation (2-1) peut être écrite de la manière suivante [1,2] :

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda(\mu)} \quad (2-3)$$

λ étant la longueur d'onde,

c : La célérité de la lumière.

C'est donc cette énergie qui va être échangée dans le cas d'une interaction rayonnement matière. Chaque photon a une couleur précise. Lors d'une interaction avec le matériau, la lumière peut communiquer de l'énergie aux particules qui peuvent aussi se débarrasser d'un excès de l'énergie en émettant un photon.

La couleur du photon est lié à son énergie, plus le photon est bleu plus il transporte de l'énergie, plus il est rouge moins il l'en transporte.

Donc on voit clairement que, la couleur du photon émis par l'électron dépend de la différence d'énergie entre les deux orbitales relatives au saut de l'électron, autrement dit, entre les niveaux d'énergie de leur structure de bandes.

II-3-3-2) Les couleurs du spectre visible

Le spectre visible est bien continu, on peut dire qu'il n'y a pas de frontière entre une couleur et la suivante. L'œil humain ne perçoit qu'une petite partie des ondes électromagnétiques. Nous ne percevons visuellement que les longueurs d'onde situées entre plus ou moins 380 et 720 nm (nanomètres), correspondant à ce que nous appelons le spectre visible. Ces limites rapprochées sont présentées sur la figure (2-5) [8].

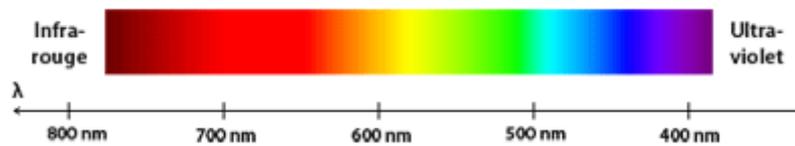


Figure 2-5) Couleurs du spectre visible et longueur d'onde correspondante.

Le choix d'un semiconducteur pour l'optoélectronique est évidemment fonction du type d'utilisation du composant, ainsi la courbe de sensibilité de l'œil conditionne le choix des matériaux nécessaire à la réalisation des systèmes d'affichage. L'œil humain possède une sensibilité maximale à la lumière visible se situe dans le jaune ($\lambda=0,555\mu\text{m}$), en éclairage normal et dans le vert ($\lambda=0,513\mu\text{m}$) en éclairage atténué comme c'est indiqué sur la figure (2-6) [1].

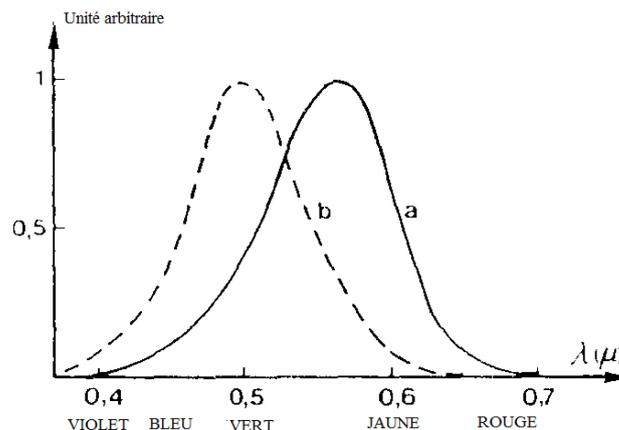


Figure 2-6) Spectre de sensibilité de l'œil. a) Eclairage moyen. b) Eclairage atténué.

II-3-4) l'interaction rayonnement- matière

La lumière interagit beaucoup avec la matière, elle peut être absorbée, réfléchiée, déviée ou émise par la matière.

L'interaction avec les atomes et plus particulièrement avec les électrons du semiconducteurs, peut se faire selon trois processus : l'absorption, l'émission instantanée et l'émission stimulée [1,9].

II-3-4-1) L'absorption fondamentale de la lumière

Un photon d'énergie $h\nu$ peut induire le saut d'un électron d'un état occupé de la bande de valence d'énergie E_1 , vers un état libre de la bande de conduction d'énergie E_2 appelé aussi état excité ($h\nu = E_2 - E_1$), c'est l'absorption fondamentale elle est présentée sur la figure (2-7). Ce processus sera mis à profit dans les capteurs de rayonnement.

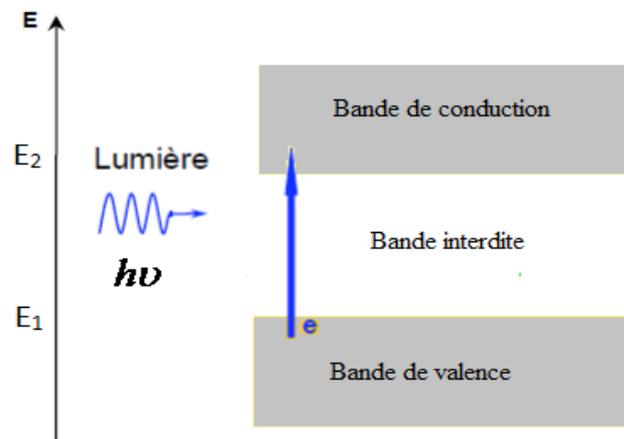


Figure 2-7) L'absorption fondamentale de la lumière par les porteurs.

II-3-4-2) L'émission spontanée

Si l'état excité est instable, l'électron dans la bande de conduction a tendance à revenir à son état d'équilibre et peut retomber spontanément sur un état vide de la bande de valence.

Une recombinaison électron- trou aura lieu avec émission d'un photon d'énergie $h\nu$, il s'agit d'une recombinaison radiative ; c'est l'émission spontanée (figure 2-8).

Ce phénomène est mis en évidence par les émetteurs de rayonnement et les diodes électroluminescentes [1].

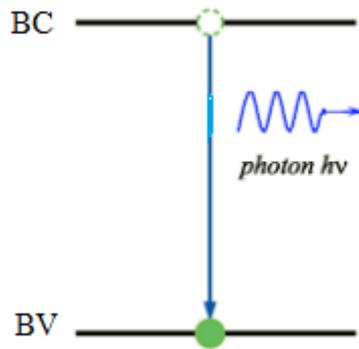


Figure 2-8) L'émission spontanée.

II-3-4-3) L'émission stimulée

Si le photon présent dans le semiconducteur résultant d'une émission spontanée excite un atome voisin, un retour à l'état d'équilibre de cet atome peut induire la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de la bande de valence avec émission d'un deuxième photon de même énergie, on parlera ainsi de l'émission stimulée.

Ce principe est utilisé dans le fonctionnement des lasers à semiconducteurs (lumière cohérente). Ce phénomène est présenté sur la figure ci contre.

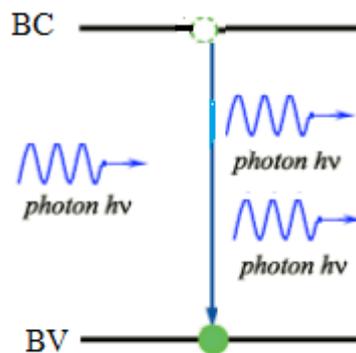


Figure 2-9) L'émission stimulée .

Ces différents processus sont conditionnés par les règles qui régissent les chocs élastiques entre deux particules, le photon et l'électron, ces règles sont : la conservation de l'énergie et la conservation de la quantité de mouvement décrites par les relations suivantes :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2-4)$$

$$\vec{P} = \hbar \vec{k} \quad (2-5)$$

On désigne par i et f , les états initial et final de l'électron, et par l'indice p l'état du photon, les règles de conservation s'écrivent alors :

$$E_f - E_i = \pm E_p \quad (2-6)$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \pm \vec{k}_p \quad (2-7)$$

\vec{k} étant le vecteur d'onde.

Le signe + correspond à l'absorption et le signe - à l'émission.

Le vecteur d'onde d'un photon est négligeable devant celui de l'électron, il l'en résulte une conservation du vecteur d'onde k , l'équation (2-7) s'écrit tout simplement :

$$\vec{k}_f \approx \vec{k}_i \quad (2-8)$$

La transition d'un électron se fait donc avec une conservation du vecteur k , on dit que les transitions sont radiatives; c'est-à-dire verticales dans l'espace des k .

C'est la raison pour la quelle les processus d'absorption ou d'émission d'un photon au voisinage du gap fondamental sont importants dans les matériaux à gap direct que dans ceux à gap indirect [1].

II-3-5) Les transitions directes et indirectes

Dans un semiconducteur, on s'intéresse surtout aux transitions à travers la bande interdite appelée gap. Notamment les recombinaisons électron-trou sont des transitions régies en mécanique quantique, par certaines règles de sélections citées ci-dessus (conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement) [9].

Dans l'étude des composants optoélectroniques, il est important d'avoir en esprit la relation énergie - longueur d'onde pour traduire en (eV) la caractéristique d'un rayonnement définie en μm [1].

Si la valeur $\frac{1.24}{\lambda(\mu)} < E_g (eV)$, le cristal semiconducteur sera transparent. Il devient opaque lorsque $\frac{1.24}{\lambda(\mu)} > E_g (eV)$. Le photon a alors une énergie suffisante pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Les Figure (2-10) et (2-11) représentent les structures de bandes du silicium (à gap indirect) et du GaAs (à gap direct).

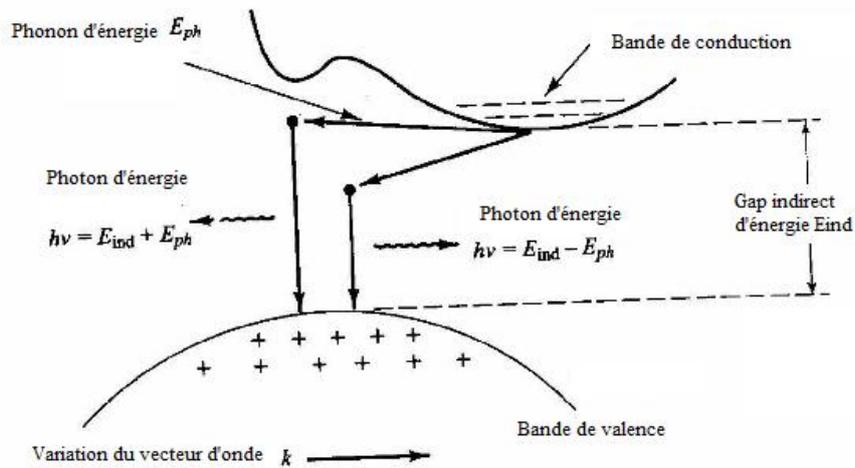


Figure 2-10) Transition à gap indirect (Si).

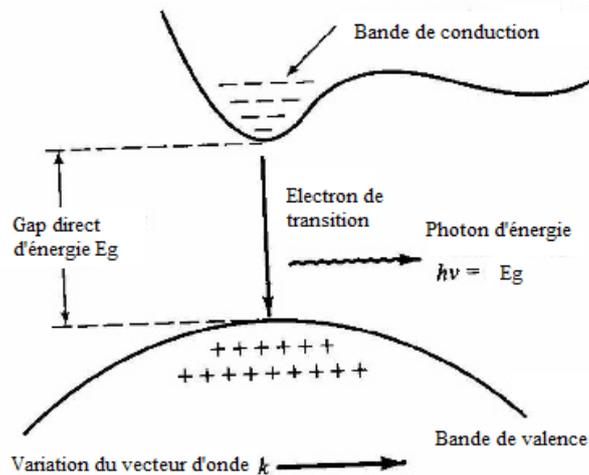


Figure 2-11) Transition à gap direct (GaAs).

Pour passer de la bande de conduction à la bande de valence, la recombinaison d'un électron (Figure 2-10) fait intervenir deux quanta :

- Emission d'un photon d'énergie $h\nu > E_g$ de vecteur d'onde négligeable.
- Emission ou absorption d'un phonon, caractérisé par un grand vecteur d'onde et une faible variation d'énergie.

Le phonon est un quanta de vibration du réseau cristallin dû à l'échange d'énergie absorbée lors d'une génération électron-trou, ou dissipée lors d'une recombinaison. En d'autre terme, c'est l'énergie échangée sous forme de chaleur.

On a à faire à une transition de type indirect de faible probabilité vue qu'elle nécessite l'intervention simultanée de deux quanta.

Dans le second cas (figure 2-11), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouve au même vecteur d'onde k , la recombinaison ne fait intervenir qu'un seul photon et la transition est dite directe, elle est par contre très probable [9,10].

La figure (2-12) représente les semiconducteurs à gap direct et à gap indirect et leur spectre d'émission correspondant [11].

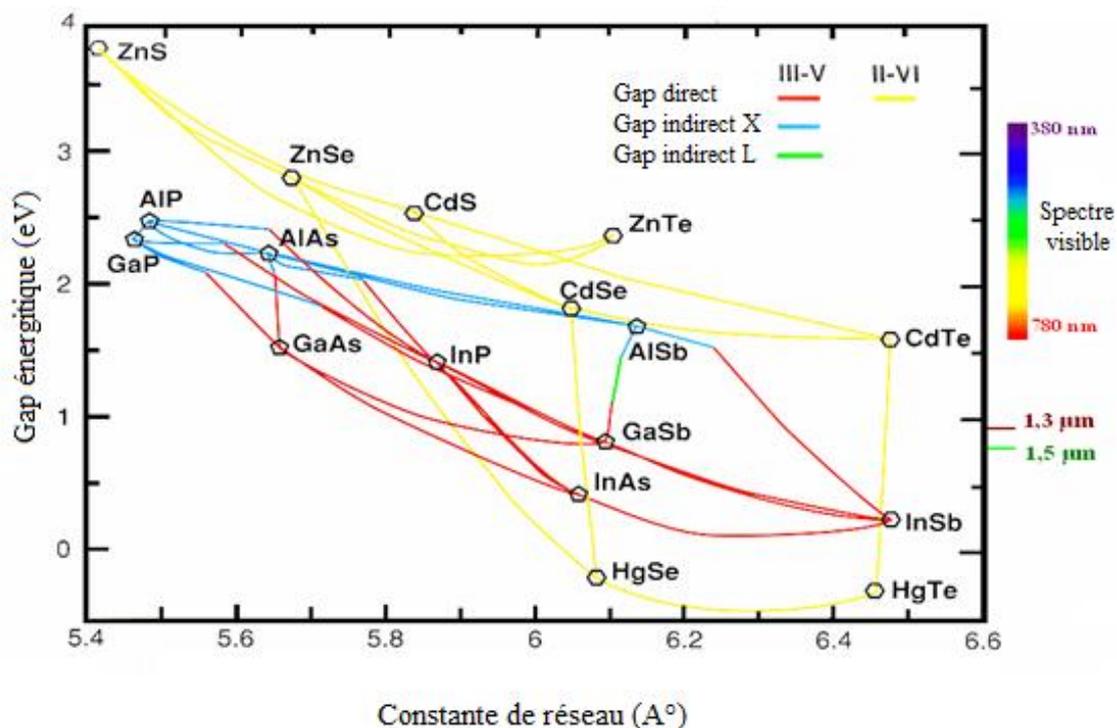


Figure 2-12) Semiconducteurs à gap direct et à gap indirect et leur spectre d'émission.

II-3-6) L'indice de réfraction

L'optimisation des composants optoélectroniques nécessite une connaissance précise de l'indice de réfraction des matériaux semiconducteurs. L'indice de réfraction est un nombre qui caractérise le pouvoir qu'un matériau possède à ralentir et à dévier la lumière.

Cet indice de réfraction (souvent noté n) est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide ($C = 299\,792\text{ km/s}$) et la vitesse de la lumière dans le matériau.

On peut même corréler le gap énergétique des semiconducteurs à leur indice de réfraction. De ce fait, plusieurs approches ont été envisagés, ils ont fait l'objet de notre étude pour le calcul de l'indice de réfraction des alliages semiconducteurs étudiés dans ce travail et qui seront développés dans le chapitre 4.

L'estimation de ce paramètre est importante pour les guides d'ondes optiques et dans les structures optoélectroniques ; comme les diodes laser à hétérojonctions, les amplificateurs optiques et les fibres optiques ...[12].

II-4) Les propriétés diélectriques

II-4-1) La constante diélectrique statique $\epsilon^{(0)}$ et de hautes fréquences $\epsilon^{(\infty)}$

La constante diélectrique appelée aussi permittivité électrique, décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique. Elle a des conséquences importantes sur les propriétés physiques du solide. Elle intervient dans de nombreux domaines, notamment, dans l'étude de la propagation des ondes électromagnétique, en particulier en optique, dans la détermination de l'indice de réfraction, la réflexion et l'absorption de la lumière.

Autrement dit, les excitations propres d'un matériau sont décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega, \vec{k})$, cette fonction dépend essentiellement de la fréquence et du vecteur d'onde \vec{k} [2].

Pour les petites valeurs de \vec{k} , cette fonction sera seulement fonction de la fréquence, on parlera ainsi de la constante diélectrique statique qui correspond à l'équilibre thermodynamique et la constante diélectrique $\epsilon^{(\infty)}$ correspondant à sa limite pour les hautes fréquences ; appelée aussi constante diélectrique optique .

Elle a été définie pour tenir compte de la contribution du cortège électronique des ions. Le tableau (2-1), présente des valeurs expérimentales de $\epsilon(0)$ et $\epsilon(\infty)$ pour quelques matériaux semiconducteurs [2].

Matériau	Constante diélectrique statique $\epsilon(0)$	Constante diélectrique optique $\epsilon(\infty)$
Si	11,7	11,7
Ge	15,8	15,8
InSb	17,7	15,6
InAs	14,9	12,3
InP	12,4	9,6
GaAs	12,9	10,9
GaSb	16 ,1	14,4
GaP	10,7	8 ,5

Tableau 2-1) Constantes diélectriques statique et optique de quelques matériaux semiconducteurs à 300 K°

II-4-2) La fonction diélectrique complexe

Dans les domaines de l'infrarouge, du visible et de l'ultraviolet, le vecteur d'onde k du rayonnement est très petit et peut être considéré comme nul en première approximation, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande par rapport aux dimensions du système .

Dans ce cas la fonction diélectrique $\epsilon(\omega, \vec{k})$ peut être exprimée sous une forme complexe comme suit [2,13]:

$$\epsilon = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (2-9)$$

Cette fonction diélectrique n'est pas accessible par l'expérience. Toutefois, elle peut être déterminée par des mesures du coefficient de réflexion $R(\omega)$, de l'indice de réfraction $n(\omega)$ et du coefficient d'extinction $k(\omega)$ appelé aussi coefficient d'absorption [2].

II-4-3) La réflexion optique

Les mesures optiques qui fournissent l'information la plus complète sur les systèmes électroniques, sont les mesures de réflexion de la lumière sous incidence normale.

Le coefficient de réflexion $R(\omega)$ à la surface du cristal, est une fonction complexe définit comme étant le rapport du champ électrique réfléchi au champ électrique incident, il est exprimé comme suit :

$$R(\omega) = E(ref) / E(inc) = \rho(\omega)e^{i\theta(\omega)} \quad (2-10)$$

$\theta(\omega)$, $\rho(\omega)$, sont respectivement la phase et l'amplitude du coefficient de réflexion [2].

II-4-3-1) Relation avec l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont liés au coefficient de réflexion $R(\omega)$ sous incidence normale par la relation suivante [2,6] :

$$R(\omega) = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \quad (2-11)$$

n étant l'indice de réfraction.

k étant le coefficient d'absorption.

II-4-3-2) Relation avec la constante diélectrique

Dans le cas d'un milieu isotrope ou un cristal cubique, \mathcal{E} se réduit à un scalaire. La réponse d'un système à une onde électromagnétique plane peut être décrite par l'indice de réfraction complexe comme suit [2,6,14] :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (2-12)$$

La partie réelle de $N(\omega)$ correspond à l'indice normal du cristal dans une région de transparence, tandis que, la partie imaginaire correspond à une absorption optique du cristal.

Les coefficients $n(\omega)$ et $k(\omega)$ seront calculés par le biais de l'équation (2-11) une fois le coefficient de réflexion est déterminé expérimentalement. Par contre la constante diélectrique sera déduite de la relation (2-12) et finalement on l'obtient sous sa forme complexe [2,14 ,15] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (2-13)$$

Avec

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (2-14)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2 n k \quad (2-15)$$

De ce fait , on peut conclure que la partie imaginaire de la fonction diélectrique étant liée aux phénomènes d'émission ou d'absorption du champ électromagnétique par le matériau.

On peut dire que, n et k sont reliés par des relations de dispersion, la connaissance de l'un dans tout le domaine des fréquences permet la détermination de l'autre [2].

II-5) L'impact technologique des semiconducteurs et leurs alliages

L'optoélectronique est le domaine de l'électronique qui exploite les phénomènes optiques en relation avec les porteurs de charge.

Elle met en évidence des phénomènes d'électroluminescence qui sont à la base des combinaisons radiatives électron- trou, régit par les semiconducteurs et cela pour la réalisation des composants photoémetteurs.

En parallèle, l'étude de ces phénomènes a permis de réaliser des photorecepteurs appelés aussi photodétecteurs, en parfaite concordance avec ces photoémetteurs.

II-5-1) Les photodétecteurs

Les photodétecteurs sont des dispositifs qui transforment la lumière qu'ils absorbent en grandeurs mesurables, à savoir un courant ou une tension électrique. Tout en se basant sur les phénomènes physiques que présentent les matériaux semiconducteurs.

II-5-1-1) La cellule photoconductrice

C'est un matériau semiconducteur qui exploite la conductivité électrique, assurée par la création des porteurs de charge, sous l'effet d'un éclairage.

La cellule est polarisée par une tension V débitant un courant électrique I par l'intermédiaire de deux contacts ohmiques comme c'est indiqué sur la figure (2-13). La conductance de la cellule est fonction de sa géométrie.

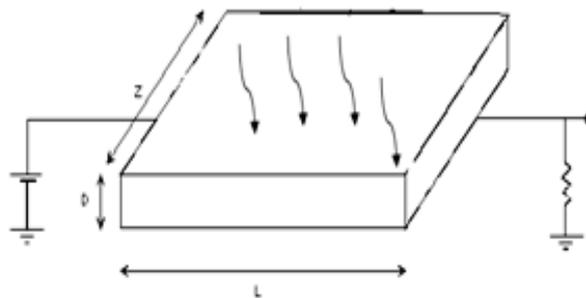


Figure 2-13) Cellule photoconductrice

Les semiconducteurs utilisés pour la réalisation de telles cellules sont :

- Les composés binaires (II-VI) CdS et CdSe dans le spectre visible.
- Le sulfure de plomb PbS dans le proche infrarouge.
- Les composés ternaires $Hg_xCd_{1-x}Te$ dont le gap varie en fonction de la fraction molaire x , permettent de réaliser ce type de cellule de sensibilité située entre 5 -15 μm . Ces détecteurs ont des application militaires [1].

II-5-1-2) La cellule photovoltaïque ou photodiode

L'effet photovoltaïque a été découvert par Antoine Becquerel en 1839, c'est la conversion de la lumière en électricité, mais il faudra attendre près d'un siècle pour que les scientifiques approfondissent et exploitent ce phénomène de la physique.

Une photodiode est formée d'une jonction PN créée en juxtaposant un semi-conducteur dopé N avec un semi-conducteur dopé P.

Les photons incidents créent des porteurs libres. Dans les régions N et P, ces photoporteurs minoritaires diffusent vers la zone de charge d'espace située entre les deux régions N et P et vont par la suite être propulsés par le champ électrique appliqué vers la région où ils deviennent majoritaires.

Ces porteurs contribuent à la création du courant par diffusion. Les paires électron – trou créées dans la zone d'espace sont dissociées par ce champ électrique. Le trou est repoussé vers la région P et l'électron vers la région N. Ces porteurs donnent naissance à un photocourant de génération. Le photocourant résultant contribue au courant inverse.

Le courant inverse est formé par ces deux contributions (photocourant de diffusion et photocourant de génération).

II-5-1-3) La cellule solaire ou photopile

Une photopile comprend essentiellement, une couche épaisse faite de matériau semiconducteur pour absorber la quasi-totalité du rayonnement incident et d'une jonction semi-conductrice.

Elle fonctionne exactement comme une photodiode mais sans polarisation extérieure, débitant un photocourant. Celui-ci est collecté au moyen des contacts métalliques reliés à un circuit électrique fermé [1].

Pour réaliser ces composants, on utilise soit du silicium monocristallin (très pur) ou de l'arséniure de gallium, ils offrent le meilleur rendement mais sont très coûteux, c'est pour cela on fait appel au silicium polycristallin ou à des matériaux en couches minces (sulfure de cadmium, silicium amorphe). Ils sont économiques mais de rendement plus faible. Ces cellules solaires sont notamment utilisées dans le domaine spatial [1].

II-5-2) Les photoémetteurs

Il se trouve que le phénomène d'émission dans les semiconducteurs a été utilisé pour la fabrication de divers dispositifs accommodés, pour assurer une fonction électronique désirée.

II-5-2-1) Les diodes électroluminescentes (LED)

La structure de base d'une diode électroluminescente LED (Light Emitting Diode) est une jonction PN polarisée en direct, les électrons qui sont majoritaires dans la région de type n sont injectés dans la région p, permettant ainsi de créer des recombinaisons électron-trou, provoquant une radiation lumineuse en quantité suffisante.

Ces diodes sont réalisées à base de matériaux semiconducteurs dont les recombinaisons sont essentiellement radiatives [1].

Le spectre d'émission, c'est-à-dire la couleur du rayonnement d'une diode électroluminescente est conditionné par le gap du matériau de type p, ou bien par le type du dopant.

Elles sont fabriquées à base des alliages semiconducteurs III-V du type $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, $\text{GaAl}_x\text{As}_{1-x}$ ou $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$, couvrant pratiquement tous le spectre du visible. La figure (2-14) montre le spectre d'émission de ces alliages [1].

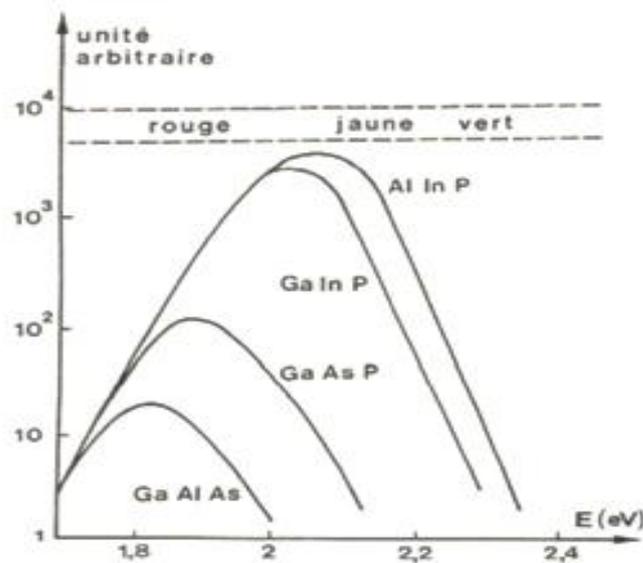


Figure 2-14) Spectre d'émission des différents alliages.

Les composés II-V et III-V à grand gap sont bien adaptés à l'émission bleue, toute fois, la maîtrise du dopage a longtemps compliqué la réalisation des jonctions PN pour ces matériaux.

Ces LED sont souvent utilisées dans l'affichage alphanumérique, optocoupleurs, transmission de signaux par fibre optique.....etc [1].

II-5-2-2) Les diodes laser

Comme tout laser, une diode laser est similaire à une diode électroluminescente, sauf que les deux régions n et p sont fortement dopées.

Elle fonctionne à l'aide d'un milieu amplificateur qui est le matériau semiconducteur mettant en évidence le phénomène de l'émission stimulée et d'un processus de pompage assuré par un courant électrique [1].

Ce courant va créer le peuplement de la bande de conduction. L'inversion de population est assurée par la création d'un très grand nombre de paires électrons-trous dans le matériau, résultant d'un bombardement électronique ou excitation optique.

L'émission d'une radiation lumineuse est régit par les phénomènes d'électroluminescence qui se basent sur l'émission d'un photon.

Cette diode laser peut être divisée en trois zones comme suit:

- Une couche de confinement de type n,
- Une zone active,
- Une couche de confinement de type p.

Ces couches de confinement sont utiles dans l'optimisation du courant dans la diode et l'augmentation de son rendement.

Ces diodes sont formées d'une structure multicouche, ce qui nécessite un accord de maille entre ces matériaux .

Ce paramètre important conditionne l'absence de contraintes au niveau des interfaces. Ces contraintes créent des centres de recombinaison non radiatives souvent non désirées.

La polarisation directe de la diode permet de peupler la bande de conduction et de créer par la suite , l'inversion de la population des électrons de la bande de conduction vers la bande de valence, ce qui augmente le phénomène de l'émission stimulée et formant ainsi de la lumière cohérente plus puissante et moins divergente.

En conséquence, ce type de diodes est bien adapté dans les télécommunications à fibre optique [1].

Ces lasers font partis aussi de notre vie, ils sont souvent utilisés pour:

- ✓ Soudure,
- ✓ Imprimante,
- ✓ Découpe,
- ✓ Chirurgie cardiaque,
- ✓ Chirurgie de l'œil,
- ✓ Diagnostique.

II-6) Conclusion

De nombreux efforts sont consacrés à la compréhension des propriétés fondamentales des matériaux semiconducteurs soumis à une interaction optique ou électrique. Ces propriétés sont essentiellement optiques, structurales et diélectriques.

Cependant, la connaissance de ces propriétés représente un intérêt fondamental dans la détermination des structures électroniques et atomiques de ces semiconducteurs et par la suite l'évaluation de leurs paramètres physiques, ce qui permet ainsi leur caractérisation.

La maîtrise de ces paramètres physiques rend ces matériaux d'un potentiel technologique, ils sont très exploitables surtout en photonique et en optoélectronique.

Références bibliographiques citées dans le chapitre II

- [1] H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et des composants électronique », 4 Ed. Masson (1998).
- [2] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed. Dunod Université (1983).
- [3] G. Roosen, « Matériaux semiconducteurs III-V, II-VI et nitrures pour l'optoélectronique », Ed. Hermes Science (2003).
- [4] Q. Tridoan, thèse de doctorat, université de Reims, Champagne.Ardenne, (2011).
- [5] E. Mooser, « Introduction à la Physique du solide », 1 Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [6] F. Abelés, « Optical Properties of Solids », North-Holland Publishing Company (1972).
- [7] www.sbarbati.wordpress.com.
- [8] www.gutenberg1point5.canalblog.com.
- [9] J. Boucher, J. Simonne, « Principes et fonctions de l'électronique intégrée », Ed Cepadues ,(1977).
- [10] C. Ngô –Hélène Ngô, physique des semi-conducteurs, 3 Ed. Dunod (2007).
- [11] <http://ebookbrowse.com/ele101-cnam-7-2008-dispositifs-optoelectroniques>
- [12] F. Mezrag, N Bouarissa, M Boucenna and L Hannachi Phys. Scr. 82 (2010) 035702.
- [13] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, « Electronic Structure and Optical properties of Semiconductors », Springer Series in Solide-State Sciences (1989).
- [14] Y. Farge, M. Fontana, « Perturbations électroniques et vibrationnelles localisées dans les solides ioniques ». Ed Masson & Cle Editeurs, paris, (1974).
- [15] S. Adachi, « Physical properties of III-V semiconductors compounds » A Wiley-InterScience Publication, Japan, (1992).

Chapitre III
Les méthodes de calcul de la
structure de bandes électroniques

Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques

III-1) Introduction

Parallèlement au progrès effectué dans le domaine expérimental, les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques, basées sur le développement des concepts de base de nouveaux algorithmes, ont fait un impact crucial, afin de comprendre les propriétés et les caractéristiques des matériaux et fournir par la suite, des données complémentaires pour les expérimentateurs.

Quoique pour le calcul de la structure de bandes électroniques, le majeur problème qu'on retrouve est que le potentiel cristallin n'est pas vraiment défini, ce qui rend difficile de trouver une solution générale à l'équation de Schrödinger qui permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes en état stationnaire de toutes les particules en interactions qui forment le cristal, ces particules sont donc les électrons et les noyaux atomiques. L'équation ci-dessous décrit l'Hamiltonien total du système moléculaire [1]:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (3-1)$$

T_e , T_n représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux.

V_{ee} , V_{en} et V_{nn} sont les énergies d'attraction électron - électron, électron - noyau et noyau - noyau respectivement.

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système, il faut résoudre l'équation de Schrödinger présentée comme suit :

$$H\psi(R, r) = E\psi(R, r) \quad (3-2)$$

Où R et r sont les coordonnées des noyaux et des électrons respectivement.

Cette équation donne précisément les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde d'un système, mais la résolution d'une telle équation dans sa forme générale ne peut être mener à terme sauf si on introduit certaines approximations.

III-2) L'approximation adiabatique

L'une des premières approximations utilisée, lorsqu'on veut résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes complexes contenant un ou deux électrons, c'est l'approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, elle sépare le mouvement de l'électron de celui du noyau, en se basant sur la notion de différence de masse entre celle du

noyau et celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère approximation, l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons.

Les états propres du système sont alors caractérisés par des fonctions d'onde qui sont produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire [2].

$$\psi(R, r) = \psi_n(R) \psi_e(R, r) \quad (3-3)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{en} \right] \psi_n(R) \psi_e(R, r) = E \psi_n(R) \psi_e(R, r) \quad (3-4)$$

L'Hamiltonien est découpé en deux Hamiltoniens, l'un électronique et l'autre nucléaire lié aux noyaux, ces derniers étant supposés fixes à leurs positions d'équilibre et l'équation de Schrödinger devient :

$$\left[T_e + V_{ee} + V_{en} \right] \psi_e(R, r) = E_e(R) \psi_e(R, r) \quad (3-5)$$

Pour connaître l'énergie et la fonction du système, il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, connue sous le nom du problème à N corps qui reste pratiquement impossible à résoudre.

Pour simplifier le problème, on fait appel à l'approximation à un électron dite l'approximation de Hartree- Fock

III-3) L'approximation à un électron

Cette approximation ramène le problème à N corps au problème à un électron [3], elle suppose que chaque électron évolue dans un potentiel moyen, créé par les noyaux et les autres électrons. Le problème est simplifié, en représentant le potentiel par un terme global $V(\mathbf{r})$ qu'on appelle potentiel du cristal, formé des potentiels atomiques relatifs à chaque atome et qui possède la périodicité du réseau $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ pour tous les vecteurs \vec{R} du réseau, il l'on résulte que l'équation de Schrödinger aura pour forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E(k) \psi(\mathbf{r}) \quad (3-6)$$

$\psi(\mathbf{r})$: représente la fonction d'onde propre du système.

$E(k)$: Energie propre du système.

K : Vecteur d'onde.

En fait, la détermination du potentiel du cristal $V(\vec{r})$ reste un problème majeur pour le calcul de la structure de bandes électroniques. Pour palier à cet inconvénient, on fait appel à la théorie des électrons presque libres (N.F.E.M) et celle des électrons fortement liés (T.B.M).

III-4) Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques

Il existe plusieurs méthodes théoriques pour calculer la structure de bandes électroniques, elles se basent toutes sur l'approximation de Hartree Fock.

III-4-1) La théorie des liaisons fortes

La théorie des liaisons fortes ou (L.C.A.O) (Linear Combination of Atomic Orbitals) considère que l'énergie d'interaction de l'électron avec le noyau est supérieure que son énergie cinétique. Cette approche théorique adopte l'état d'un électron lié à un atome isolé et le champ cristallin périodique comme une perturbation [4]. Dans cette méthode les fonctions d'ondes du cristal sont considérées comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques et sont écrites sous la forme d'une somme de Bloch d'orbitales atomiques [1].

L'Hamiltonien d'un électron dans un atome isolé est donné par :

$$H_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_a(r) \quad (3-7)$$

Où $V_a(r)$ est l'énergie potentielle de l'électron lié à l'atome en considération et qui répond à la périodicité du réseau. $V_a(r) = V_a(r + R)$.

Pour déterminer les fonctions propres et les valeurs propres, il suffit de résoudre l'équation de Schrödinger qui aura pour forme :

$$H_a \psi_a(r) = E_a \psi_a(r) \quad (3-8)$$

Avec E_a l'énergie de l'atome isolé

et $\psi_a(r)$ la fonction d'onde normée à l'unité.

La fonction d'onde ψ doit être formée à partir des fonctions d'onde atomiques $\psi_a(r - R_n)$ qui est la fonction d'onde de l'électron appartenant à la $n^{\text{ième}}$ atome, d'où

$$\psi(r) = \sum_n C_n \psi_a(r - R_n) \quad (3-9)$$

Les coefficients C_n sont choisis de manière à ce que la fonction $\psi_a(r)$ doit satisfaire à la condition de translation de Bloch :

$$\psi(r + R) = \exp(ikr) \psi_r \quad (3-10)$$

$$\text{D'où } C_n = \exp(ikR_n) \quad (3-11)$$

Par suite :

$$\psi(r) = \sum \exp(ikR_n) \psi_a(r - R_n) \quad (3-12)$$

L'énergie $E(k)$ sera calculée à partir de l'équation de Schrödinger qui devient :

$$H\psi(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_n V_a(r - R_n) + W(r) \right] \psi(r) = E(k)\psi(r) \quad (3-13)$$

$\sum_n V_a(r - R_n)$ est le potentiel périodiques dû aux atomes ,

$W(r)$ représente le potentiel d'interaction des atomes.

Cette méthode donne de bons résultats dans le cas des orbitales très localisées autour des noyaux, donc elle est mieux adaptée aux états du cœur mais elle est beaucoup moins adaptée aux électrons de valence [3].

III-4-2) La méthode des électrons presque libres

Dans le modèle des électrons presque libres (N.F.E.M) (Nearly Free Electron Model), l'énergie d'attraction de l'électron avec le champ potentiel du réseau cristallin est considérée très inférieure à l'énergie cinétique de l'électron et que le potentiel du réseau constitue une petite perturbation sur les états des électrons libres [1,2,3], une telle approximation montre mieux les états des électrons faiblement liés aux noyaux.

L'équation de Schrödinger pour un tel système est donnée par :

$$H\psi(r) = E\psi(r) \quad (3-14)$$

L'Hamiltonien de cette équation est alors présenté comme suit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + W(r) \quad (3-15)$$

Cette équation considère que le potentiel $V(r)$ est similaire à une perturbation de sorte que $V(r) = W(r)$.

L'énergie propre et la fonction propre pour une particule libre sont données par :

$$E^0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3-16)$$

$$\psi_k^0(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(ikr) \quad (3-17)$$

Où V est le volume du cristal.

Et $\psi_k^0(r)$ est normée à l'unité.

L'équation de Schrödinger pour un tel système devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^{(0)}(r) = E^{(0)} \psi^{(0)}(r) \quad (3-18)$$

Le calcul de $E(k)$ et de $\psi(r)$ nécessite une connaissance des éléments de la matrice de perturbation du potentiel périodique $V(r) = W(r)$ que l'on imagine être écrite en série de Fourier :

$$V(r) = W(r) = \sum_G V(G) \exp(iGr) \quad (3-19)$$

La théorie des perturbations permet d'évaluer l'énergie et la fonction d'onde du système :

$$E(k) = E^{(0)}(k) + E^{(1)}(k) + E^{(2)}(k) \quad (3-20)$$

$$\psi(r) = \psi^{(0)}(r) + \psi^{(1)}(r) + \psi^{(2)}(r) \quad (3-21)$$

Avec : En première approximation :

$$E^{(1)}(k) = \langle \psi_k^{(0)} | W | \psi_k^{(0)} \rangle \quad (3-22)$$

Et en deuxième approximation :

$$E^{(2)}(k) = \sum_{k \neq k'} \frac{|\langle \psi_k^{(0)} | W | \psi_{k'}^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \quad (3-23)$$

Les méthodes (A.F.E.M) et (L.C.A.O) peuvent être utilisées pour renforcer le calcul de la structure de bandes électroniques, sauf qu'elles représentent des cas extrêmes. Le majeur problème, c'est donc de trouver une forme du potentiel qui est à la fois presque atomique dans la région du cœur et ionique et faible dans les sites interstitielles, pour résoudre ce problème on fait appel à des techniques modernes telle que, la méthode cellulaire.

III-4-3) La méthode cellulaire

Cette méthode introduite par Wigner et Seitz [3], a été la première utilisée pour le calcul de la structure de bandes électroniques. Cette approche considère que si les conditions de Bloch sont respectées tels que:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (3-24)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3-25)$$

$$n(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}) = -\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})n(\mathbf{r} + \mathbf{R})\nabla\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3-26)$$

Avec : \mathbf{r} et $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ sont deux points de la même surface de la cellule
et n est le vecteur normal à la surface.

Ces relations forment bien une bonne solution de l'équation de Schrödinger à l'intérieur d'une cellule unitaire qui peut être déterminée pour n'importe quelle maille primitive.

Pour ce qui est du potentiel de la maille unitaire, il est remplacé par un potentiel sphérique $U(r_0)$ choisi comme potentiel d'un seul ion, tout en négligeant la contribution des ions voisins. L'équation de Schrödinger admet comme une solution complète :

$$\psi_{\text{Im}}(\mathbf{r}) = Y_{\text{Im}}(\theta, \varphi)\chi_I(r) \quad (3-27)$$

Où : $Y_{\text{Im}}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques.

$\chi_I(r)$ sont les fonctions radiales qui répondent à l'équation différentielle suivante :

$$\chi_I''(r) + \frac{2}{r}\chi_I'(r) + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{I(I+1)}{r^2}\right]\chi_I(r) = 0 \quad (3-28)$$

$\psi_{\text{Im}}(\mathbf{r})$ est aussi solution de l'équation de Schrödinger dans n'importe quelle combinaison linéaire.

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\text{Im}} A_{\text{Im}} Y_{\text{Im}}(\theta, \varphi)\chi_I(r) \quad (3-29)$$

Le calcul de l'énergie E s'effectue par l'utilisation des conditions aux limites donnant un système d'équation en A_{Im} en annulant le déterminant du système, par la suite le spectre $E(k)$ sera déterminé pour k fixe.

Les difficultés de cette méthode sont impliquées par les conditions aux limites sur la surface de la maille de Wigner Seitz [1,2] et le potentiel utilisé a une dérivée discontinue aux frontières entre deux mailles, alors que le vrai potentiel est presque plat ; donc constant.

III-4-4) La méthode des ondes planes

Dans cette approche, le potentiel du cristal $V(r)$ est considéré comme un potentiel périodique qu'on peut écrire sous la forme de série de Fourier [2].

$$V(r) = \sum_G V(G) \exp(iGr) \quad (3-30)$$

La fonction d'onde est aussi périodique et a pour forme :

$$\psi(r) = \sum_k C(k) \exp(ikr) \quad (3-31)$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r) + V(r)\psi(r) = E(k)\psi(r) \quad (3-32)$$

En reportant les développements des équations (30) et (31) dans (32), avec une multiplication par le terme $\exp(ikr)$ et en intégrant par la suite sur dr^3 , on déduit finalement le système d'équation pour les coefficients $C(k')$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} C(k')k'^2 + \sum_G C(k'-G)V(G) = E(k)C(k) \quad (3-33)$$

Une fois les coefficients $V(G)$ et $V(r)$ sont connus, les énergies $E(k)$ seront calculées à partir du système d'équations en $C(k')$.

III-4-5) La méthode des ondes planes Augmentées (APW)

Dans cette méthode proposée par J.C Slater, la fonction d'onde $\psi_k(r)$ est considérée comme une superposition d'ondes planes dans les régions interatomiques et de fonctions d'ondes atomiques dans la région du cœur ionique [5].

Cette méthode qui a été inspirée de la méthode cellulaire de Wigner Sietz [3], consiste à supposer que, le solide est formé d'un ensemble d'atomes, chaque atome contient un cœur sphérique de rayon r_0 , régit par un potentiel sphérique et une région interstitielle dont le potentiel est constant (égale à zéro). La forme de ce potentiel est donnée comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} V(|r-R|) & \text{si } |r-R| < r_0 \quad \text{Région du cœur} \\ 0 & \text{si } |r-R| > r_0 \quad \text{Région interstitielle} \end{cases} \quad (3-34)$$

Ce type de potentiel est appelé le potentiel de muffin-tin (nid d'abeilles) ; Pour cette forme de potentiel la fonction d'onde s'écrit d'une façon équivalente :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_k(r) = E\psi_k(r) \quad \text{pour } |r - R| < r_0 \quad (3-35)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_k(r) + U(|r - R|) = E\psi_k(r) \quad \text{pour } |r - R| > r_0$$

Ces fonctions d'ondes sont appelées ondes planes augmentées, elles sont continues en $r = r_0$ et ne présentent de ce fait, aucun problème de conditions aux limites [1]. Pour un électron cette fonction d'onde est représentée par cette équation :

$$\psi_k(r) = \Theta(r - r_0) A \exp(ik \cdot r) \sum_n \Theta(r - r_0) \psi_n^a(r) A_n \quad (3-36)$$

En admettant que

$$\Theta(r - r_0) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r > r_0 \\ 0 & \text{pour } r < r_0 \end{cases} \quad (3-37)$$

Techniquement, cette méthode nécessite un temps de traitement considérable, donc des machines plus performantes [6].

III-4-6) La méthode des ondes planes orthogonalisées

Cette méthode a été proposée par Herring en supposant que, dans un solide la fonction d'onde d'un électron de conduction était presque plane dans la région interatomique mais vu les oscillations rapides de la région du cœur, il est donc souhaitable qu'au voisinage du noyau d'utiliser des fonctions d'ondes atomiques $\psi_r^a(r)$ d'où le nom d'ondes planes orthogonalisées satisfaisant aux conditions de Bloch et sont définies ainsi par :

$$\Psi_k(r) = \exp(ik \cdot r) + \sum_c b_c \Phi_k^c(r) \quad (3-38)$$

C: définie le cœur. La sommation étant sur tous les niveaux du cœur.

$\Phi_k^c(r)$: est une fonction atomique.

b_c : une constante calculée par l'orthogonalité de Ψ_k avec chaque niveau du cœur.

$$\int dr \Phi_k^c(r) \Psi_k(r) = 0 \quad (3-39)$$

Il l'en résulte qu'on peut écrire :

$$b_c = - \int dr \Phi_k^c(r) \exp(ik \cdot r) \quad (3-40)$$

En s'attend nécessairement à ce que l'on ait toujours pour la résolution de l'équation de Schrödinger, une solution qui est une combinaison linéaire d'ondes planes orthogonalisées de la forme:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum C_k \Psi_k(\mathbf{r}) \quad (3-41)$$

Les coefficients C_k sont calculés à partir des conditions de Bloch alors que les énergies E_k sont obtenues en utilisant la méthode variationnelle [7].

En résumé, la technique a été adoptée avec succès dans l'étude des semiconducteurs du type (IV-IV) et (III-V). Par ailleurs, l'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'il est vraiment nécessaire, pour résoudre un tel système, de séparer les états du cœur des états de valence et de conduction.

III-4-7) La méthode Multibandes K.P

Bien que connues depuis longtemps, toutes les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques n'ont cessé de progresser ces dernières années. Il n'y a pas de supériorité d'une méthode par rapport à une autre, tout dépend du but cherché [8].

La description la plus économique des bandes d'énergie dans les semiconducteurs est l'approximation de masse effective, ce qui est également connu comme étant l'approche k.p, elle utilise un ensemble minimal de paramètres qui sont déterminés empiriquement à partir de l'expérience. Par l'emploi de la théorie de perturbation, elle fournit une continuité des bandes d'énergies, en un vecteur d'onde k au voisinage de certains points de haute symétrie, Seitz fut le premier à appliquer cette méthode [9].

Les fonctions d'onde électroniques obtenues, solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel du cristal périodique sont des fonctions de Bloch de la forme [10] :

$$\Phi_{km}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \Psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (3-42)$$

Avec n désignant l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

Parmi les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques c'est la méthode du pseudopotentiel, une attention particulière avec plus de détails est donnée à cette approche utilisée dans nos calculs.

III-4- 8) La méthode des pseudopotentiels (P.M)

La méthode du pseudopotentiel est utilisée pour calculer les énergies $E_n(k)$ et d'autres propriétés des semiconducteurs, la vertu majeure de cette approche est seulement les électrons de valence qui sont considérés.

Autrement dit, les électrons du cœur sont supposés gelés dans la configuration atomique et les électrons de valence se meuvent dans un potentiel périodique d'un seul électron.

Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode N.F.E.M pour résoudre l'équation de Schrödinger [11]. L'explication se repose également, sur une hypothèse importante qui utilise les propriétés d'orthogonalités des états de valence et de conduction avec les états du cœur, il faut dire que, dans ce contexte cette approche est similaire à la méthode des ondes planes orthogonalisées (O.P.W).

Toutefois , l'effet de l'orthogonalité est incluse dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé pseudopotentiel. Néanmoins, l'effet d'orthogonalisation aux états du cœur revient à extraire du potentiel cristallin, la contribution rapidement variable de la région du cœur. Le pseudopotentiel V_p est alors lentement variable, se qui autorise à envisager un traitement du problème en terme de perturbation [1].

III-4-8-1) Formalisme mathématique de la méthode

On adopte ici l'hypothèse suivant laquelle, la fonction d'onde exacte pour un électron de valence Ψ_k est une combinaison linéaire d'ondes planes orthogonalisées (O.P.W). Soit Φ_k^v l'onde plane pour ce développement et Φ_k^c les états atomiques occupés du cœur [11].

Il l'en résulte que l'on peut écrire Ψ_k de la manière suivante :

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \Phi_k^v(\mathbf{r}) + \sum \mathbf{b}_c \Phi_k^c(\mathbf{r}) \quad (3-43)$$

La fonction d'onde doit être orthogonale aux états du cœur ainsi,

$$\langle \Phi_k^v | \Psi_k \rangle = 0 \quad (3-44)$$

Par ailleurs la fonction d'onde Ψ_k satisfait à la relation :

$$\Psi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (3-45)$$

Cette expression de Ψ_k sera substituée dans l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (3-46)$$

En reportant les développements des équations (43) et (45) dans (46) on trouve :

$$H\Phi_k^v - H\sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\Psi_k \quad (3-47)$$

$$\text{Sachant que } H\Phi_k^c = E_k^c\Phi_k^c \quad (3-48)$$

Et par la suite :

$$H\Phi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \psi_k \quad (3-49)$$

Et d'une façon équivalente :

$$H\Phi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \left[\Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \right] \quad (3-50)$$

Où :

$$H\Phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (3-51)$$

On faisant intervenir le potentiel $V(r)$ en posant :

$$V(r)\Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (3-52)$$

L'équation (47) peut s'écrire alors de la façon condensée :

$$(H + V_R)\Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (3-53)$$

Si l'énergie est séparée en énergie cinétique et en énergie potentielle , l'expression (48) devient :

$$\left(\frac{P^2}{2m} + V_c + V_R \right) \Phi_k^v = \left(\frac{P^2}{2m} + V_p \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (3-54)$$

V_c est le potentiel attractif (négatif) du cœur.

V_R est le potentiel répulsif (positif).

V_p est le pseudopotentiel faible qu'on peut l'écrire comme : $V_p = V_c + V_R$

Φ_k^v est la pseudofonction d'onde.

Par ailleurs, il est important de noter que l'énergie ε_k correspondant à Φ_k^v n'est pas une pseudoénergie mais la vraie énergie correspondante à la fonction d'onde du système. Ce qui permet de dire que, la résolution de l'équation de Schrödinger se base sur la considération de ce pseudopotentiel en terme de perturbation.

III-4-8-2) Caractéristiques du pseudopotentiel

Le pseudopotentiel V_p est un opérateur qui n'a pas une expression locale $V_p(r)$, pour le connaître et l'introduire dans les calculs, il suffit de connaître ses éléments de matrice déterminés sur une base complète de fonctions.

Etant donné que E_k^v est légèrement supérieur à E_k^c , donc V_R est toujours positif, ainsi $V_p = V_c + V_R$ est très faible, d'où l'utilisation de la théorie des électrons presque libres pour le calcul des niveaux de valence.

Si on néglige l'effet du cœur, le pseudopotentiel devient local et dépend explicitement de la position r , sinon, le potentiel devient non local.

III-4-8-2-1) Le modèle local

Dans cette méthode, pour déterminer les fonctions propres et les valeurs propres de l'équation de Schrödinger, on s'attend nécessairement que l'on ait toujours une forme du potentiel.

En fait, un potentiel local dépendant de la variable r , reste le modèle le plus simple pour ce fait, plusieurs formes du potentiel ont été proposées

Le premier est considéré comme un potentiel coulombien à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur, il est présenté sous la forme suivante [11] :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ -\frac{Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (3-55)$$

Avec : Z est le nombre d'électron et r_c est le rayon du cœur.

III-4-8-2-1-1) Le modèle d'Ashcroft

Dans ce deuxième modèle, le potentiel est toujours similaire et souvent utilisé ; appelé aussi « the empty core potential » [12] c'est le potentiel des cœurs inoccupés présenté comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (3-56)$$

III-4-8-2-1-2) Le modèle de Heine Aberenkoy

Finalement, on rencontre ici un modèle qui ajoute une flexibilité [13] pour cet ajustement en utilisant un potentiel A supposé constant dans la région du cœur, dans ce cas le potentiel est :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (3-57)$$

Ce potentiel peut être non local (dépendant du moment angulaire), ceci dépend du choix de la constante A. La dépendance en énergie peut être introduite par la forme $A = A(E)$.

III-4-8-2-2) Le modèle non local

Le pseudopotentiel est à l'origine non local, il dépend de r et de l'énergie E. La dépendance en énergie peut être ainsi introduite, en remplaçant la constante A par des constantes différentes $A_l(E)$ dans la région du cœur et cela pour chaque valeur l du nombre quantique.

On peut donc écrire le pseudopotentiel non local sous la forme suivante [14] :

$$V_P = V_{NL}(r, E) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (3-58)$$

Où $A_l(E)$: est la constante de la dépendance du potentiel en énergie des états du cœur.

P_l est l'opérateur de projection de la l^{ième} composante des moments angulaires.

$f_l(r)$ est la fonction qui représente l'effet de l'état du cœur, elle a plusieurs formes, les plus utilisées sont celles de Heine et Aberencov et la forme Gaussienne.

III-4-8-2-2-1) La fonction de Heirne-Aberenkov

La fonction de Heirne-Aberenkov est simple, elle a une forme carrée, son expression est la suivante [15] :

$$f_l(r) = \begin{cases} 1 & r < R_c \\ 0 & r \geq R_c \end{cases} \quad (3-59)$$

Avec R_c le rayon du cœur ionique

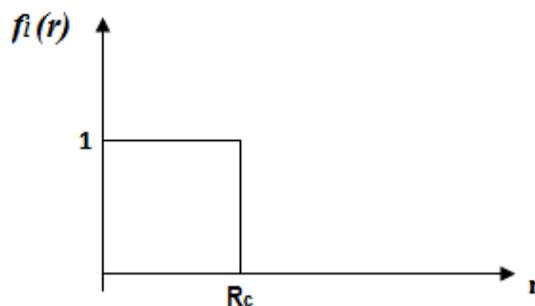


Figure 3-1) La fonction de Heirne-Aberenkov.

III-4-8-2-2-2) La fonction de Gauss

La fonction de Gauss est donnée par l'expression [16] :

$$f_l(r) = \exp\left(-r^2 / R_c^2\right) \quad (3-60)$$

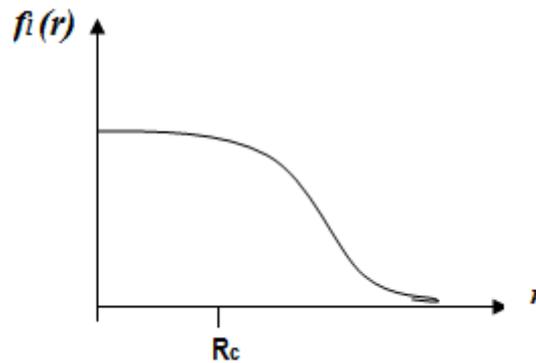


Figure 3-2) La fonction de Gauss.

III-4-8-2-2-3) La fonction d'Aschkroft

Dans ce cas, on emploie pour la fonction $f_l(r)$ la forme carrée, à cause de sa simplicité, sa précision et sa large application [12,17], l'effet du cœur est pris en considération dans une fenêtre unitaire pour $r < r_c$ et plus en s'éloigne plus l'effet est atténué jusqu'à l'annulation comme c'est indiqué sur la figure ci-dessous.

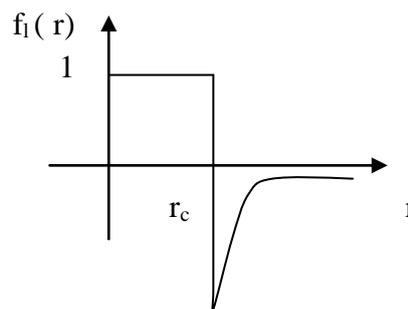


Figure 3-3) La fonction d'Aschkroft.

III-4-8-3) La méthode empirique du pseudopotentiel (l'E.P.M)

C'est une autre variante de la méthode des pseudopotentiels permettant de déterminer les paramètres entrant dans le calcul de la structure de bande électronique, en utilisant des données expérimentales [18]. On peut dire que cette technique a été appliquée avec succès aux semiconducteurs de structure spécifique, diamant et zinc blende.

L'EPM a deux approximations importantes :

- L'approximation empirique locale.
- L'approximation empirique non locale.

III-4-8-3-1) L'approximation empirique locale

Dans cette technique, la structure de bandes est calculée en utilisant seulement quelques termes de $V(G)$ que l'on obtient par des ajustements théoriques aux observations faites sur la réflexion et l'absorption des cristaux. On peut dire autrement que L'E.P.M résout le problème d'ajustement des facteurs de formes $V(G)$ du pseudopotentiel $V_p(r)$ que l'on imagine être une superposition linéaire des pseudopotentiels atomiques et peut être écrit comme suit [19] :

$$V_P(r) = \sum_{R, \tau} V_a(r - R - \tau) \quad (3-61)$$

R est un vecteur du réseau direct.

τ est le vecteur de translation du réseau direct.

Si on étend le potentiel dans le réseau réciproque, il aura la forme suivante:

$$V_p(r) = \sum_G S(G) V_a(G) \exp(iG \cdot r) \quad (3-62)$$

$V_a(G)$ est le facteur de forme

$S(G)$ est le facteur de structure donné par [11] :

$$S(G) = \frac{1}{N_a} \sum_r \exp(-iGr) \quad (3-63)$$

N_a étant le nombre d'atomes de base.

La pseudofonction d'onde $\Psi_{n,k}(r)$ et les énergies $E_n(k)$ seront les solutions de l'équation :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_p(r) \right] \Psi_{n,k}(r) = E_n(k) \Psi_{n,k}(r) \quad (3-64)$$

Où n représente l'indice de la bande.

$\Psi_{n,k}(r)$ sont des fonctions de Bloch.

Elles peuvent être développées en une série d'ondes planes. Cette technique du pseudopotentiel est pratiquement utilisée, car elle nécessite seulement un nombre réduit de facteurs de forme pour le calcul de la structure de bandes électroniques.

La procédure de calcul de l'E.P.M suit le diagramme ci-dessous [11].

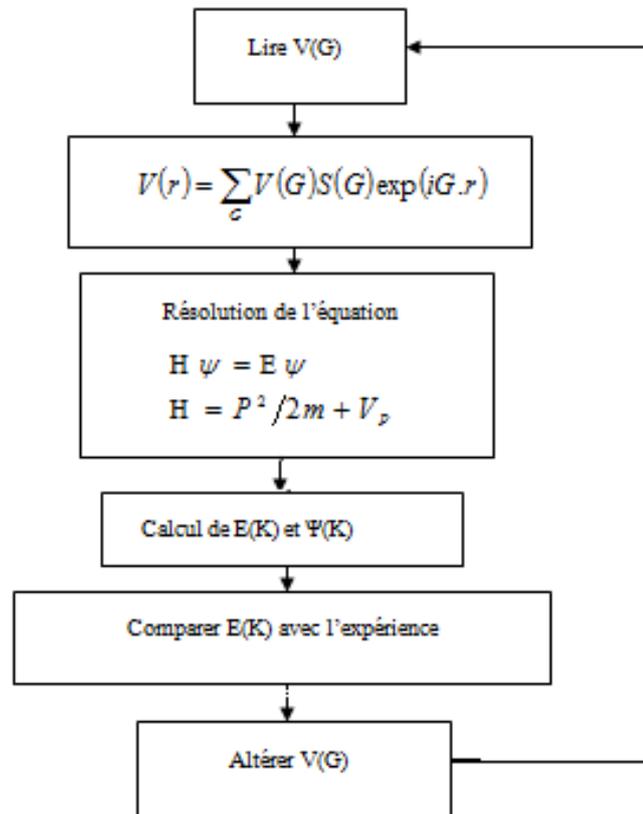


Figure 3- 4) L'Algorithme du calcul de l'EPM

On commence par choisir $V(G)$, la structure est introduite par le facteur de structure, l'équation de Schrödinger est résolue pour les énergies $E_n(k)$ et les pseudofonctions $\Psi_{n,k}(r)$, ces énergies sont par la suite comparées à l'expérience. Dans le cas d'un désaccord entre l'expérience et la théorie, $V(G)$ sera altéré. Néanmoins, la méthode a prouvé sa convergence par un nombre réduit d'itérations.

D'autres méthodes des pseudopotentiels ont été développées pour le calcul de la structures de bandes, notamment la méthode self-consistante qui utilise la fonction d'onde obtenue par L'EPM adoptée surtout pour le calcul des fonctions diélectriques et la méthode Ab initio appelée aussi pseudopotentiel du premier principe, utilisée dans le calcul de l'énergie totale et les propriétés structurales des solides .

III-4-9) Calcul de la structure de bandes électroniques des alliages semiconducteurs.

III-4-9-1) Les composés binaires semiconducteurs.

Les semiconducteurs les plus connus sont :

- Les éléments : Si, Ge, Se offrent des liaisons de covalence aussi fortes entre atomes mais l'absence de transition optique directe, réduit leur possibilité d'application à l'optoélectronique.
- Les composés binaires : InSb, GaAs (III-V)
CdS, CdSe (II-IV)
PbS, PbTe (IV-VI)

La liste complète des semiconducteurs II-V et II-VI peut être obtenue à partir de l'extrait du tableau de Mendeleïev suivant [20] :

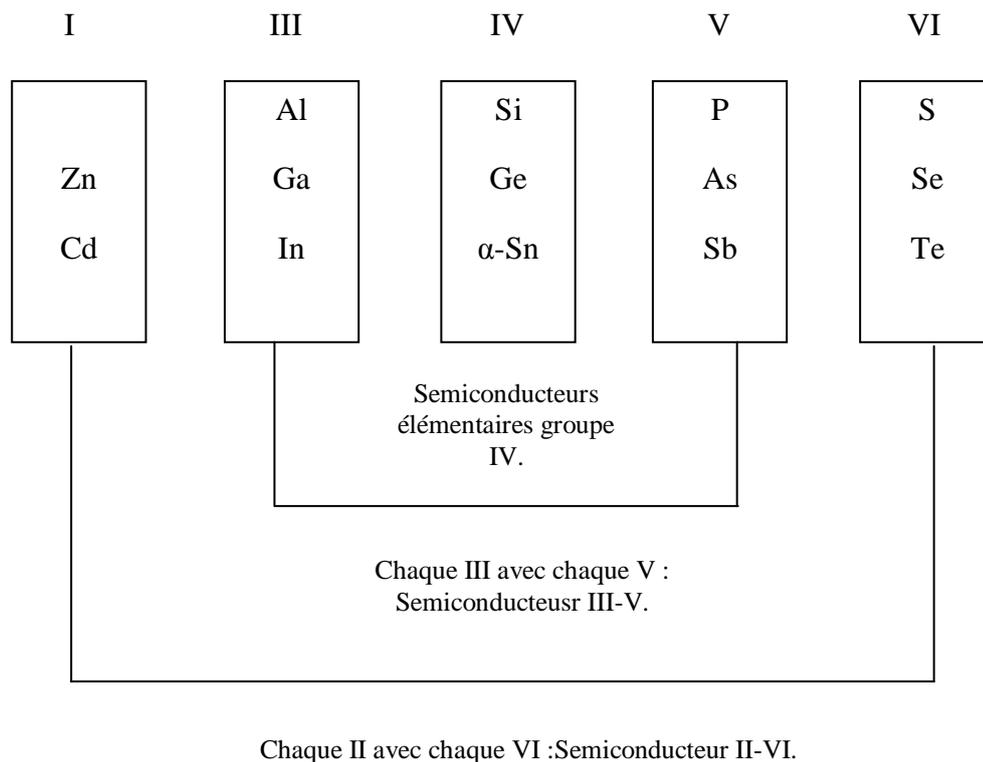


Tableau 3-1) Semiconducteurs du type III-V et II-VI et ceux du groupe IV.

III-4-9-2) Les alliages semiconducteurs

Une mention particulière est donnée aux alliages semiconducteurs, vu leur application dans le domaine de l'optoélectronique.

L'élaboration de ces alliages se fait à partir des composés binaires dont en fait varier leur composition, ils peuvent être binaires, ternaires, quaternaires ou pentaires suivant qu'ils renferment deux, trois, quatre ou cinq éléments respectivement.

Toutefois, dans un alliage, la structure cristalline basée sur la périodicité du réseau n'est plus respectée et le désordre est primordial suite à la distribution des atomes de ses composés dans les sites des sous réseaux [4]. Pour l'élaboration d'un alliage ternaire, quaternaire ou pentaire, avec une propriété physique de valeur spécifique, il est particulièrement important de relier cette propriété à la composition de l'alliage, pour cela, on fait appel à l'approximation du cristal virtuel.

III-4-9-3) L'approximation du cristal virtuel (VCA)

III-4-9-3-1) Le cas d'un alliage ternaire

L'approximation du cristal virtuel (VCA) est l'approche la plus simple, elle considère que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique virtuel avec un potentiel atomique moyen. Cet alliage ternaire de la forme $A_{1-x}B_xC$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire $(1-x)$ et des molécules BC avec une fraction molaire (x) [21].

Les propriétés physiques de cet alliage peuvent être représentées par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants binaires, plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [22].

La valeur moyenne $F(x)$ de la propriété physique de l'alliage ternaire, peut être liée linéairement à la concentration stœchiométrique x par la relation suivante:

$$\overline{F(x)}_{A_{1-x}B_xC} = x F_{BC} + (1-x) F_{AC} \quad (3-65)$$

Certaines propriétés suivent une interpolation linéaire, comme le paramètre du réseau donné par la loi de Vegard [23]:

$$a_{A_xB_{1-x}C}(x) = \overline{a(x)} = xa_{BC} + (1-x)a_{AC} \quad (3-66)$$

a_{BC} est la constante du réseau du composé BC

a_{AC} est la constante du réseau du composé AC

x est la concentration molaire.

D'autre part, le gap énergétique suit une dépendance quadratique qui est donnée pour la plupart des alliages ternaires par la forme suivante [10,24] :

$$E_{A_xB_{1-x}C}(x) = xE_{BC} + (1-x)E_{AC} + Cx(1-x) \quad (3-67)$$

Avec :

E_{BC} est le gap énergétique du composé BC.

E_{AC} est le gap énergétique du composé AC.

C est appelé « paramètre de courbure » ou « Bowing » prouvé expérimentalement. Ce paramètre est une contribution du désordre du réseau généré dans l'alliage ternaire par suite de la distribution des atomes des composés BC et AC dans les sites des deux sous réseaux.

Néanmoins la VCA donne un paramètre de courbure très différent de celui trouvé par l'expérience, d'où la nécessité d'introduire l'effet du désordre compositionnel dans le formalisme de la VCA, en ajoutant un terme correctif à l'Hamiltonien du cristal appelé potentiel du désordre effectif [25].

III-4-9-3-1-1) L'Hamiltonien total du cristal

La méthode EPM, couplée à l'approximation du cristal VCA, permet d'écrire l'Hamiltonien du cristal sous la forme suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V^P(r) \quad (3-68)$$

Avec :

$$V^P(r) = V_{vca}(r) + V_{dés}(r) \quad (3-69)$$

$V^P(r)$: Le potentiel du cristal

$V_{vca}(r)$: Le potentiel périodique du cristal virtuel.

$V_{dés}(r)$: Le potentiel non périodique dû au désordre compositionnel [26].

Ce potentiel du désordre $V_{dés}$ s'écrit d'après Baldereschi et Maschke comme suit [25] :

$$V_{dés}(r) = (1-x) \sum_{j_{AC}} \Delta(r - R_j) - x \sum_{j_{BC}} \Delta(r - R_j) \quad (3-70)$$

Où :

$$\Delta(r) = V_{BC}(r) - V_{AC}(r) \quad (3-71)$$

j_{BC} et j_{AC} indiquent que la sommation est sur les sites des molécules BC et AC respectivement.

La VCA considère les approximations suivantes :

$$\sum_{j_{BC}} \Delta(r - R_j) = x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (3-72)$$

Et

$$\sum_{j_{AC}} \Delta(r - R_j) = (1-x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (3-73)$$

Alors, si on considère ces approximations, le potentiel dû au désordre $V_{dés}(r)$ devient nul ce qui explique que l'effet du désordre n'est pas pris en considération dans cette approche et par conséquent on obtient un désaccord entre les résultats calculés et ceux de l'expérience .

Le remède à ce problème, c'est de prendre en compte cet effet du désordre ; chose prise en charge dans l'approximation du cristal virtuel améliorée VCAA.

III-4-9-3-1-2) L'approximation du cristal virtuel améliorée (VCAA)

Cette approche fait intervenir certaines approximations [27]:

$$\sum_{j_{BC}} \Delta(r - R_j) = \alpha x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (3-74)$$

Et

$$\sum_{j_{AC}} \Delta(r - R_j) = \beta (1-x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (3-75)$$

α et β étant des fonctions du désordre dépendantes de la composition x et de l'énergie potentielle. Le potentiel du désordre s'écrit alors :

$$V_{dés} = (\alpha - \beta) x (1-x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (3-76)$$

Considérant que le terme $(\alpha - \beta)$ est ajustable et par un calcul de probabilité, on aura :

$$\alpha - \beta = \pm \frac{1}{N(x(1-x))^{1/2}} \left[N^2 \frac{(1-x)}{x} + \sum_{n=0}^N C_n^N x^{N-n-1} (1-x)^{n-1} (n^2 - 2nN(1-x)) \right]^{1/2} \quad (3-77)$$

Où :

C_n^N représente la combinaison d'occupation des N sites par les composés BC ou AC.

Après simplification des calculs on aura :

$$\alpha - \beta = -[x(1-x)N]^{-1/2} \quad (3-78)$$

En substituant cette expression dans l'équation (3-76) on trouve :

$$V_{dés}(r) = -\left(\frac{x(1-x)}{N}\right)^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (3-79)$$

Si on considère tout les sites du cristal étudié, l'expression de $V_{dés}$ aura cette forme [25,28] :

$$V_{dés}(r) = -P (x(1-x))^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (3-80)$$

Ou encore :

$$P = \frac{\left(\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)^2 \right)^{1/2}}{\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)} \quad (3-81)$$

P : Est le facteur d'ajustement donnant le meilleur bowing .

I : Indique le ^{ième} plus proche voisin .

n : Pour inclure tous les sites du cristal.

di : La distance entre ^{ième} plus proche voisin [29].

Et finalement, l'expression du pseudopotentiel du cristal est la suivante :

$$V^P(r) = V_{vca}(r) - P(x(1-x))^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (3-82)$$

Comme elle peut être écrite sous une forme plus étendue [30]:

$$V^P(r) = xV_{BC}(r) + (1-x)V_{AC}(r) - P[x(1-x)]^{1/2} (V_{BC} - V_{AC}) \quad (3-83)$$

Ce même potentiel peut être donné sous forme de séries de Fourier :

$$V(r) = \sum_G V(G) \exp(iG \cdot r) \quad (3-84)$$

Avec $V(G)$ sont les facteurs de forme donnés par :

$$V(G) = xV_{BC}(G) + (1-x)V_{AC}(G) - P[x(1-x)]^{1/2} [V_{BC}(G) - V_{AC}(G)] \quad (3-85)$$

$V_{BC}(G)$ et $V_{AC}(G)$ sont les facteurs de formes des composés binaires BC et AC respectivement.

Cette expression a été utilisée pour calculer les gaps d'énergie de l'alliage ternaire semiconducteur $Cd_{1-x}Zn_xSe$ étudié dans notre travail, formé à partir des composés binaires CdSe et ZnSe. Les facteurs de forme de cet alliage sont estimés comme suit :

$$V_{CdZnSe}(G) = (1-x)V_{CdSe}(G) + xV_{ZnSe}(G) - p[x(1-x)]^{1/2} (V_{ZnSe}(G) - V_{CdSe}(G)) \quad (3-86)$$

III-4-9-3-2) Le cas d'un alliage quaternaire

Les alliages quaternaire sont d'intérêt particulier dans la technique actuelle à cause de l'avantage qu'ils offrent pour la conception des dispositifs aux propriétés souhaitées, ils ajoutent un degré de liberté du gap énergétique, couvrant ainsi, une gamme de longueur d'onde.

Ces alliages quaternaires sont de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, composés de quatre binaires AC, BC, AD et BD et caractérisés par la présence de deux coefficients stoechiométriques x et y, permettant d'ajuster de façon indépendante les propriétés physiques de l'alliage quaternaire, en utilisant les propriétés physiques de ses composés binaires en particulier son potentiel et son paramètre de maille.

La propriété physique $F(x, y)$ de ce type d'alliage est calculée par une interpolation linéaire des paramètres de ses composés binaires :

$$F_{ABCD}(x, y) = xyF_{AC} + (1-x)yF_{BC} + x(1-y)F_{AD} + (1-x)(1-y)F_{BD} \quad (3-87)$$

Cet alliage quaternaire peut être aussi formé d'alliages ternaires et si les valeurs des ternaires sont disponibles la propriété $F(x, y)$ aura cette expression [10,24]:

$$F_{alliage}(x, y) = \frac{x(1-x)[(1-y)F_{ABD} + yF_{ABC}] + y(1-y)[xF_{ACD} + (1-x)F_{BCD}]}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (3-88)$$

Pour un système quaternaire, la constante du réseau est donnée par la loi de Vegard [23].

$$a_{alliage} = xy a_{AC} + (1-x)y a_{BC} + x(1-y) a_{AD} + (1-x)(1-y) a_{BD} \quad (3-89)$$

a_{AC}, a_{BC}, a_{AD} et a_{BD} sont les constantes des réseaux des composés binaires formant l'alliage quaternaire.

Comme les alliages ternaires, le gap d'énergie de l'alliage quaternaire peut être aussi estimé comme étant la moyenne des gaps d'énergie de ses binaires [31,32,33].

Toutefois, Akio Sasaki [34] et ses collaborateurs ont proposé une interpolation pour le calcul de ce gap, en se basant sur la formule proposée par Thomson et Woolley appliquée aux ternaires[35] :

$$E_{alliage}(x, y) = E_{ABD}y + (1-y)E_{ABC} - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{(E_{ABD} + E_{ABC})/2}} y(1-y) \quad (3-90)$$

$$E_{ABC} = xE_{AC} + (1-x)E_{BC} - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{AC} + E_{BC})/2}} x(1-x) \quad (3-91)$$

$$E_{ABD} = xE_{AD} + (1-x)E_{BD} - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{(E_{AD} + E_{BD})/2}} x(1-x) \quad (3-92)$$

$$\alpha_{ABCD} = x\alpha_{ACD} + (1-x)\alpha_{BCD} \quad (3-93)$$

Les E_{ijk} et les E_{ik} sont respectivement, les gaps d'énergie des alliages ternaires et des composés binaires qui rentrent dans la composition de l'alliage quaternaire, par contre les α_{ijk} sont les affaiblissements des gaps .

Pour l'alliage quaternaire $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ formé des composés binaires ZnTe, CdTe, CdSe et ZnSe étudié dans ce travail, les facteurs de forme symétriques V_S et antisymétriques V_A sont calculés relativement à l'aide de l'expression (3-87) donnant :

$$V_S^{alliage} = xyV_S^{CdSe} + (1-x)yV_S^{ZnSe} + x(1-y)V_S^{CdTe} + (1-x)(1-y)V_S^{ZnTe} \quad (3-94)$$

Et :

$$V_A^{alliage} = xyV_A^{CdSe} + (1-x)yV_A^{ZnSe} + x(1-y)V_A^{CdTe} + (1-x)(1-y)V_A^{ZnTe} \quad (3-95)$$

Pour trouver une relation entre les deux concentrations molaire x et y , il faut respecter l'accord de maille entre l'alliage quaternaire et son substrat, ce qui permet de trouver une relation entre les deux concentrations molaire x et y .

III-4-9-3-3) Le cas d'un alliage penternaire

Un alliage penternaire est de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$, il est formé de six composés binaires AC, AD, AE, BC, BD et BE, la recherche de sa propriété physique revient à utiliser une interpolation des propriétés physiques de ses binaires, en utilisant trois concentrations molaires x , y et z , tout en se basant sur la théorie développée pour les alliages quaternaires.

La constante du réseau pour l'alliage penternaire est donnée par la loi de Vegard [23]:

$$a^{alliage}(x, y, z) = xy a_{AC} + xz a_{AD} + x(1-y-z)a_{AE} + (1-x)ya_{BC} + (1-x)za_{BD} + (1-x)(1-y-z)a_{BE} \quad (3-96)$$

Où :

a_{AC} , a_{BC} , a_{AD} , a_{AE} , a_{BE} et a_{BD} sont les constantes du réseau des composés AC, BC, AD, AE, BE et BD respectivement.

Dans le même formalisme, les facteurs de forme symétriques et antisymétriques de l'alliage penternaire sont calculés comme suit :

$$V^{S,A}_{VCA}(G) = xy V^{S,A}_{AC}(G) + xz V^{S,A}_{AD}(G) + x(1-y-x)V^{S,A}_{AE}(G) + y(1-x)V^{S,A}_{BC}(G) + z(1-x)V^{S,A}_{BD}(G) + (1-x)(1-y-z)V^{S,A}_{BE}(G) \quad (3-97)$$

Avec,

$V^{S,A}_{AC}(G)$, $V^{S,A}_{AD}(G)$, $V^{S,A}_{AE}(G)$, $V^{S,A}_{BC}(G)$, $V^{S,A}_{BD}(G)$ et $V^{S,A}_{BE}(G)$ sont les facteurs de formes symétriques et antisymétriques des composés binaires de l'alliage pentenaire. Les critères concernant l'accord des paramètres de maille entre l'alliage et le substrat restent toujours valables dans le cas des alliages pentenaires, permettant ainsi, de trouver une relation entre les différentes fractions molaires x , y et z .

III-5) Conclusion

Les calculs de la structure de bandes électroniques reposent sur un grand nombre d'hypothèses présentant chacune des difficultés propres dont il faut tester la validité par un retour à l'expérience. Ces méthodes sont adoptées selon le type de propriétés que l'on veut étudier, certaines nécessitent un calcul numérique très lourd, comme les méthodes des premiers principes, d'autres comme l'EPM permettent de calculer d'une façon relativement économique en terme du temps, des paramètres physiques en se basant sur l'utilisation d'un nombre réduit de facteurs de formes pour le calcul de la structure de bandes et c'est la raison principale qui rend cette méthode pratique.

Les alliages des composés semiconducteurs sont aussi considérés comme une classe importante de ces matériaux, grâce à l'ajustement et le contrôle de leur paramètres physiques en fonction de la composition, permettant ainsi, l'obtention d'un composant optoélectronique aux propriétés désirées.

Références bibliographiques citées dans le chapitre III

- [1] H. Mathieu, «Physique des Semiconducteurs et des Composants électronique », 4 Ed. Masson (1998).
- [2] P. Kiréev, « La Physique des semiconducteurs », Ed. Mir, Moscou (1975).
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid state Physics, Ed. Holt, Rinehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [4] C. Kittel, « Physique de l'état solide », Ed. Dunod université (1983).
- [5] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [6] A. Bechiri, Thèse de doctorat, Univ Constantine (2006).
- [7] E. Elbaz, « Mécanique quantique », Ed. Hermaun (1985).
- [8] F. Gautier, «Les principes de calcul de la structure de bandes et la notion de pseudopotentiel », Journal de Physique, Tome 28 (1967).
- [9] F. Seitz, « The modern theory of solids », New-York (1964).
- [10] I. Vurgaftman and J. R. Meyer Journal of applied physics, Volume 89, Number 11, (2001).
- [11] M.L. Cohen, J. R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical properties of Semiconductors, Springer Series in Solide-State Sciences, Ed. Springer, New York, (1989).
- [12] N .W .Ashcroft, Phys. Lett.23, 48 (1966).
- [13] V. Heine and J.V. Abarenkov, Philos. Mag. 9, 451 (1964).
- [14] H. Aourag, « Pseudopotentiel Method theory and practice», Winter College on Computational condensed matter physics (1995), University of Sidi- Bel-Abes.
- [15] I.V. Abarencov and V. Heine, Phil.Mag.12 (1965) 529.
- [16] H. Nara and T.Kobayasi, J. Phys. Soc. Japan 41 (1976) 1429.
- [17] W. A. Harisson, « Pseudopotentiels in theory of metals », Benjamin, New york (1966).
- [18] M. L. Cohen and T. Bergestresser Phys. Rev. 141, 789 (1966);

- [19] J.R Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev, B 14, (1976) 556.
- [20] E. Mooser, « Introduction à la Physique du solide », 1 Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [21] N. Bouarissa, Matter. Chem. Phys. 72 (2001) 387.
- [22] J.E. Bernard, A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199 (1987).
- [23] L. Vegard, Z. Phys. 5 (1921) 17.
- [24] S. Adachi, J, Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [25] S.J. Lee, T.S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, J. Phys. Condens. Matter 2 (1990) 3253.
- [26] N. Bouarissa, Phylos.Mag. B 80 (2000) 1743.
- [27] N. Bouarissa ,J.Phys. Chem.Solids 62 (2001)1163.
- [28] N. Bouarissa, Mater. Sci. Eng. B 86 (2001) 53.
- [29] N. Bouarissa, Superlattices and Microstructure, Vol. 26, No. 4, (1999). 280.
- [30] N. Bouarissa, K. Kassali, Phys State. Sol. (b) 228, No. 3, (2001) 665.
- [31] R. Hill, J. Phys. C.: Solid. Stat. Phys. 7, 521 (1974).
- [32] Y. P. Feng, K. L. Teo, M. F. Li, H. C. Poon, C.K. Ong and J. B. Xia, J. Appl. Phys. 74, 3948 (1993).
- [33] V. B. Gera, R. Gupta, and K. P. Jain, Phys. Rev. B36, 9657 (1987).
- [34] A. Sasaki, M. Nishiuma and Y. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 1698 (1980).
- [35] A. G. Thomson J. C. Wooly, Can. J. Phys. 45, 255 (1967).

Chapitre IV
Résultats et discussions

Résultats et discussions

IV-1) Introduction

Récemment, les chercheurs se sont intéressés de nouveau aux matériaux semiconducteurs II-VI, vu leurs larges utilisations dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques ainsi que le processus de fabrication des cellules solaires [1,2].

En raison de la dépendance des propriétés des alliages ternaires avec la composition, les alliages $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ont attiré beaucoup plus d'attention dans les domaines des dispositifs optoélectroniques et des cellules solaires photoélectrochimiques, grâce à leur large bande interdite et leur bonne stabilité tout en respectant l'environnement [3,4].

Les alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$ offrent des propriétés intermédiaires entre ceux des composés binaires, ces propriétés peuvent être améliorées par l'emploi des quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, qui ajoutent un degré de liberté au gap énergétique couvrant ainsi la bande spectrale avec le réglage double de la concentration en x et en y.

Les alliages quaternaires $A_x^{II}B_{1-x}^{II}C_y^{VI}D_{1-y}^{VI}$ sont des matériaux largement utilisés dans la fabrication des composants électroniques et surtout dans les hétérostructures doubles ; (diodes lasers bleues LED) [5,6].

IV-2) Les propriétés électroniques

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel empirique dans laquelle le potentiel du cristal est une superposition linéaire des potentiels atomiques, qui sont modifiés afin de reproduire le gap énergétique expérimental aux points choisis de la zone de Brillouin.

La nature empirique de la méthode du pseudopotentiel consiste à ajuster les facteurs de forme, afin de réaliser l'accord le plus étroit des niveaux d'énergies calculés avec les valeurs théoriques [7].

Ces facteurs de forme, initialement pris de la théorie, sont ajustés par la méthode non linéaire des moindres carrés [8,9] dont tous les paramètres sont optimisés sous un critère qui

consiste à minimiser la moyenne de la racine carrée, de l'écart des niveaux d'énergie défini par :

$$\delta = \left[\sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{ij})^2}{(m-n)} \right]^{1/2} \quad (4-1)$$

Où :

$$\Delta E_{ij} = E_{ij}^{\text{exp}} - E_{ij}^{\text{cal}} \quad (4-2)$$

E_{ij}^{exp} et E_{ij}^{cal} sont respectivement, les énergies observées et calculées entre l'état i avec $k = k_i$ et l'état j avec $k = k_j$, de la même paire (i, j) et N est le nombre de paramètres du pseudopotentiel empirique. Les valeurs des facteurs de forme sont modifiées par itération jusqu'à minimiser le δ [8, 10]

Dans la méthode du pseudopotentiel locale, ces facteurs de forme sont fonction du point pris de la zone de Brillouin.

Pour que les résultats semi empiriques reflètent fidèlement les résultats donnés par l'expérimentation, une interpolation quadratique a donné une grande priorité pour l'obtention d'un accord proche, entre la plus grande bande de valence et la plus basse bande de conduction au point choisi.

Les facteurs de forme pseudopotentiels symétriques et antisymétriques ajustés ainsi que les paramètres du réseau des composés binaires semiconducteurs CdSe et ZnSe dans la phase zinc blende, sont présentés dans le tableau (4-1).

Tableau 4-1) Les paramètres pseudopotentiels du CdSe et ZnSe.

composé	Facteurs de forme (Ry)						Paramètre du réseau (Å)
	$V_s(3)$	$V_s(8)$	$V_s(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
CdSe	-0.244129	0.007070	-0.007421	0.124697	0.129940	-0.008461	6.052
ZnSe	-0.225333	0.007070	-0.007421	0.116490	0.129940	-0.100180	5.668

Les valeurs des gaps d'énergie du CdSe et du ZnSe aux points de haute symétrie, Γ , X et L obtenues par la procédure d'ajustement, sont illustrées sur le tableau (4-2).

Tableau 4-2) Gaps d'énergie pour CdSe et ZnSe utilisés dans l'ajustement des facteurs de formes. (Les valeurs expérimentales sont données à température ambiante).

Composé	E_{Γ}^{Γ} (eV)	E_{Γ}^X (eV)	E_{Γ}^L (eV)
CdSe	1.69 ^{a)}	3.875 ^{b)}	3.612 ^{b)}
ZnSe	2.70 ^{c)}	3.18 ^{d)}	3.31 ^{d)}

^{a)} Valeur expérimentale indiquée dans Ref [11]

^{b)} Valeur théorique indiquée dans Ref [12]

^{c)} Valeur expérimentale indiquée dans Ref [13]

^{d)} Valeur théorique indiquée dans Ref [14].

Le formalisme peut être facilement généralisé dans le cas d'un alliage, en utilisant la VCA dans lequel le potentiel atomique est remplacé par une pondération de ceux des différents composés parents.

L'appel à cette méthode c'est que la structure électronique peut être calculée en résolvant une équation d'ondes de Schrödinger à un électron.

IV-2-1) Les alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$

Pour les alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$ étudiés, l'Hamiltonien est décrit par une composante due au cristal virtuel et une autre composante dans le quel l'effet du désordre est pris en compte comme une fluctuation autour du cristal virtuel [15]. Le paramètre du réseau de ces alliages est calculé en utilisant la loi de Vegard [16],

$$a_{CdZnSe}(x) = (1-x)a_{CdSe} + xa_{ZnSe} \quad (4-3)$$

IV-2-1-1) Le gap énergétique

Le gap énergétique direct (Γ - Γ) a été calculé en fonction de la concentration x en zinc, allant de 0 à 1, avec et sans désordre. Nos résultats sont présentés dans la Figure (4-1).

Notant que, en allant du CdSe à ZnSe (c.-à-d. en augmentant la concentration en zinc de $x = 0$ à 1), le gap direct du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ augmente de façon monotone, montrant un paramètre optique du gap de 0,26 eV. Cette valeur est légèrement supérieure à celle calculée par Poon et autres [17] qui est de 0,20 eV en utilisant l'approche VCA.

Les mesures expérimentales rapportées par Areshkin et autres [18], ont montré que le paramètre optique du gap énergétique de $Cd_{1-x}Zn_xSe$, pour les températures de 4,2 K et 77 K est de 0,35 eV. Cette valeur est plus grande que celle obtenue par nos calculs en appliquant la VCA et celle de Poon et autres. [17]. Néanmoins, notre résultat trouvé en utilisant la VCA est sous-estimé d'environ 26% par rapport à l'expérience, tandis que celui de Poon et autres [17] est sous-estimé de 43%. Nous voyons que, la VCA sous-estime le bowing optique du $Cd_{1-x}Zn_xSe$, cette sous-estimation a également été signalée pour les alliages ternaires $CdSe_xTe_{1-x}$ et $ZnSe_xTe_{1-x}$ [17]. Nous pouvons dire que la VCA n'est plus précise, vu l'existence d'ordre local dans ces alliages.

Afin de prendre en compte l'effet du désordre, la VCA améliorée a été utilisée. Dans cette approche le potentiel d'alliage a été exprimé comme suit : [15,19,20],

$$V_{alliage}(r) = V_{VCA}(r) + V_{dis}(r) \quad (4-4)$$

Où V_{VCA} est le potentiel du cristal périodique virtuel et $V_{dis}(r)$ représente le potentiel non périodique dû au désordre. Dans ce cas, les facteurs de forme pseudopotentiels $V(G)$ sont donnés par :

$$V_{CdZnSe}(G) = (1-x)V_{CdSe}(G) + xV_{ZnSe}(G) - p[x(1-x)]^{\frac{1}{2}}(V_{ZnSe}(G) - V_{CdSe}(G)) \quad (4-5)$$

Où G est le vecteur du réseau réciproque et p est traité comme un paramètre ajustable.

En utilisant la VCA améliorée, la dépendance du gap direct $E(\Gamma-\Gamma)$ du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ en fonction de la composition x a été calculé. Nos résultats sont tracés sur la Figure (4-1).

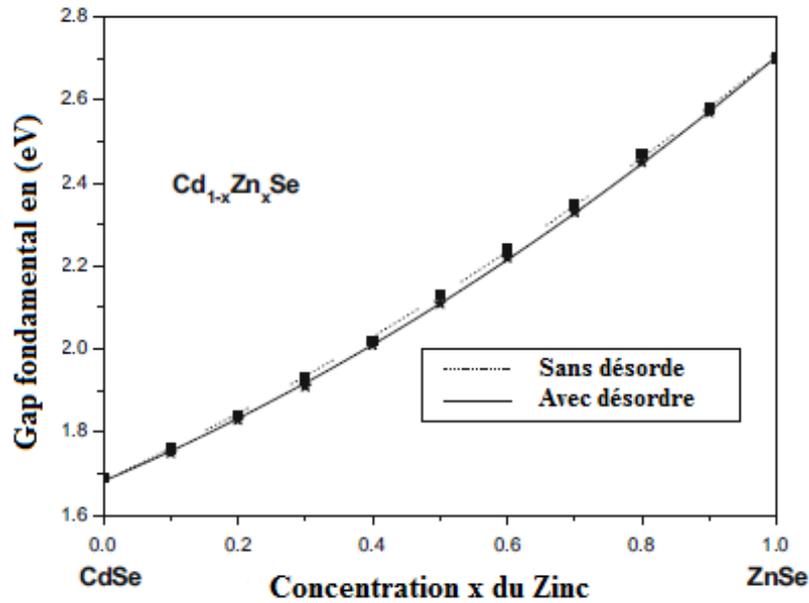


Figure 4-1) Le gap énergétique direct (Γ - Γ) de l'alliage semiconducteur $Cd_{1-x}Zn_xSe$

Nous observons que, en augmentant la concentration x en zinc de 0 à 1, le gap direct (Γ - Γ) de l'alliage ternaire $Cd_{1-x}Zn_xSe$ augmente de façon monotone de la valeur 1,69 eV (CdSe) à la valeur 2,70 eV (ZnSe).

Ainsi, pour une forte concentration du zinc, le gap fondamental du matériau étudié est plus élevé. Ceci limite l'efficacité de la cellule photoélectrochimique solaire [21].

Ce qui nous permet de dire que, la concentration du zinc dans le $Cd_{1-x}Zn_xSe$ joue un rôle important pour avoir une haute performance des cellules solaires photoélectrochimiques, pour cela nous devons se placer dans un intervalle de faible concentration du zinc afin d'améliorer la performance des cellules solaires photoélectrochimiques.

Le paramètre optique du gap direct, obtenu à partir des résultats utilisant la VCA améliorée est de 0,34 eV. Cette valeur est obtenue pour un facteur ajustable $p = 0.02$ à une température ambiante.

Dans certains cas, les expériences faites pour différentes températures, ont montré une variation du paramètre optique avec la température [17].

Toutefois, Boucenna et Bouarissa [22] ont récemment montré que, pour les alliages ternaires III-V l'effet de la température sur le paramètre optique est négligeable.

Par ailleurs, Vurgaftman et autres [23] suppose que le facteur optique pour les alliages semiconducteurs III-V est indépendant de la température. Alors que le facteur optique expérimental rapporté par Areshkin et autres [18] est de 0,35 eV obtenu à des températures de 4,2 K et 77 K, nous pouvons conclure que, l'accord entre nos résultats et l'expérience est très satisfaisant. Dans tout ce qui suit l'effet du désordre compositionnel est inclus dans le calcul.

Afin de voir la possibilité d'une transition du gap direct- indirect dans l'alliage étudié, la variation du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et ceux des gaps indirects ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) fonction de la concentration x du zinc est tracée sur la Figure(4-2).

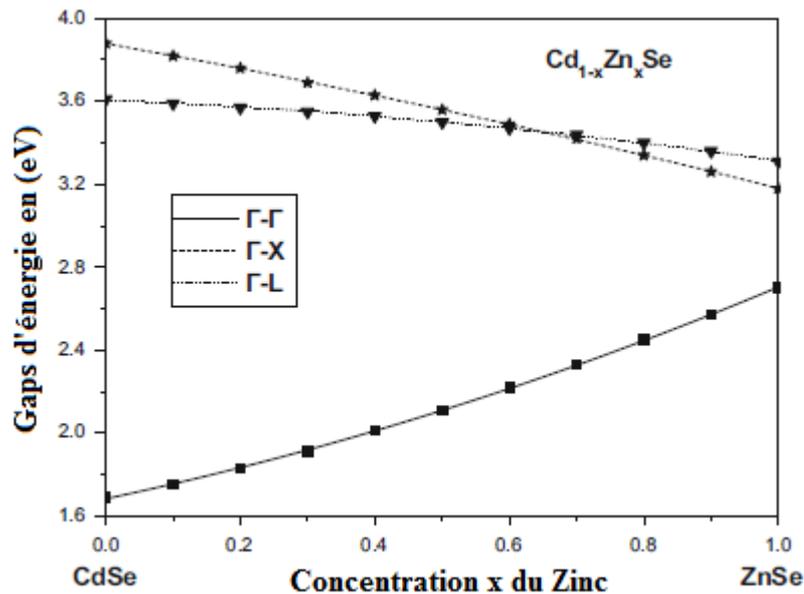


Figure 4-2) La variation du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et ceux des gaps indirects ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) en fonction de la concentration x en zinc de l'alliage semiconducteur $Cd_{1-x}Zn_xSe$.

Nous observons que les deux gaps indirects ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) diminuent de façon monotone avec l'augmentation de la concentration x en zinc, alors que le gap direct ($\Gamma - \Gamma$) augmente. Supposant que la courbe de la variation du gap direct E_g en fonction de la concentration en zinc est une interpolation quadratique, le paramètre optique du gap sera défini par la valeur b donné dans la relation :

$$E_g(x) = (1-x)E(0) + xE(1) - bx(1-x) \quad (4-6)$$

En utilisant l'équation (4-6), les gaps direct et indirect fonction de la concentration x en zinc dans le $Cd_{1-x}Zn_xSe$, sont exprimés par les relations analytiques suivantes :

$$E_{\Gamma-\Gamma}(x) = 1.69 + 0.67x + 0.34x^2 \quad (4-7)$$

$$E_{\Gamma-X}(x) = 3.88 - 0.58x - 0.12x^2 \quad (4-8)$$

$$E_{\Gamma-L}(x) = 3.61 - 0.14x - 0.16x^2 \quad (4-9)$$

Les valeurs de b calculées à partir des expressions (4-7 à 4-9) sont 0,34 eV, -0,12 eV et -0,16 eV pour les gaps ($\Gamma - \Gamma$), ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) respectivement.

Il convient de mentionner que, pour l'expérimentation, les paramètres optiques des gaps de l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ne sont pas disponibles, nos calculs du paramètre optique pour les gaps ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) sont pris comme référence.

Le comportement des gaps direct et indirect dans le $Cd_{1-x}Zn_xSe$ n'affiche pas de transition de gap pour toute la gamme de variation de la composition .

Ainsi, nous pouvons conclure que, le $Cd_{1-x}Zn_xSe$ est un semiconducteur à gap direct pour toutes les concentrations x du zinc, variant de 0 à 1.

Ceci est cohérent avec le fait que les deux composés parents du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ sont des matériaux à gap direct.

IV-2-2) Les alliages quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$

Dans le présent travail, les propriétés électroniques des alliages quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ déposés sur un substrat ZnTe sont étudiées .

L'EPM au sein de la VCA est simple et offre toujours un moyen raisonnablement précis pour l'obtention de la structure de bandes globale des alliages [24,25].

IV-2-2-1) Le gap énergétique

Pour les composés binaires ZnTe, CdTe, CdSe et ZnSe, les données expérimentales et théoriques des gaps énergétiques aux points de haute symétrie Γ , X et L de la zone de Brillouin, utilisées dans la procédure d'ajustement sont présentées dans le tableau (4-3).

Tableau 4-3) Gaps d'énergie pour les composés binaires ZnTe, CdTe, CdSe et ZnSe obtenus par un fit quadratique.

Composé	E_{Γ}^{Γ} (eV)	E_{Γ}^X (eV)	E_{Γ}^L (eV)
ZnTe	2.263 ^{a)}	3.05 ^{b)}	2.38 ^{b)}
CdTe	1.5045 ^{c)}	3.48 ^{d)}	2.47 ^{d)}
CdSe	1.69 ^{e)}	3.875 ^{f)}	3.612 ^{f)}
ZnSe	2.70 ^{g)}	3.18 ^{h)}	3.31 ^{h)}

^{a)} Valeur expérimentale indiquée dans Ref [26];

^{b)} Valeur expérimentale indiquée dans Ref [14];

^{c)} Valeur expérimentale indiquée dans Ref [27];

^{d)} Valeur théorique indiquée dans Ref [28];

^{e)} Valeur expérimentale indiquée dans Ref [11];

^{f)} Valeur théorique indiquée dans Ref [12];

^{g)} Valeur expérimentale indiquée dans Ref [13];

^{h)} Valeur théorique indiquée dans Ref [14].

Les facteurs de forme pseudopotentiels symétriques V_S et antisymétriques V_A ajustés, ainsi que les paramètres du réseau des composés binaires utilisés, sont donnés dans le tableau (4-4).

Tableau 4-4) Les facteurs de forme pseudopotentiels des composés ZnTe, CdTe, CdSe et ZnSe.

Composé	Les facteurs de forme (Ry)						Les paramètres du réseau (A°)
	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
ZnTe	-0.247293	0.021262	0.255724	0.030061	0.116	0.290414	6.1037
CdTe	-0.396388	0.198275	0.459548	0.1311	0.28	0.708145	6.48
CdSe	-0.404199	0.174645	0.340923	0.1311	0.28	0.572395	6.052
ZnSe	-0.225333	0.007070	-0.007421	0.116490	0.129940	-0.100180	5.668

Dans l'approche du pseudopotentiel local, V_S et V_A ne dépendent que de G . Pour l'alliage quaternaire $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ étudié, V_S et V_A sont écrits comme suit:

$$V_S^{alliage} = xyV_S^{CdSe} + (1-x)yV_S^{ZnSe} + x(1-y)V_S^{CdTe} + (1-x)(1-y)V_S^{ZnTe} \quad (4-10)$$

$$V_A^{alliage} = xyV_A^{CdSe} + (1-x)yV_A^{ZnSe} + x(1-y)V_A^{CdTe} + (1-x)(1-y)V_A^{ZnTe} \quad (4-11)$$

La variation du paramètre du réseau de l'alliage quaternaire étudié fonction des compositions x et y est supposée suivre la loi de Vegard, c'est-à-dire:

$$a_{alliage} = xy a_{CdSe} + (1-x)y a_{ZnSe} + x(1-y) a_{CdTe} + (1-x)(1-y) a_{ZnTe} \quad (4-12)$$

Où a_{CdSe} , a_{ZnSe} , a_{CdTe} et a_{ZnTe} sont les constantes du réseau du CdSe, ZnSe, CdTe et ZnTe.

La condition d'accord de maille pour le $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ déposé sur le substrat ZnTe est comme suit:

$$x = \frac{0.4357y}{0.0077y + 0.3763} \quad (4-13)$$

$$(0 \leq x \leq 1 \quad \text{et} \quad 0 \leq y \leq 0,879)$$

Le gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et indirects ($\Gamma-X$) et ($\Gamma-L$) du matériau étudié ont été calculés pour différentes compositions x et y du $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ avec le substrat ZnTe et sont tracés en fonction de la composition y dans la Figure (4-3).

On note que, tous les gaps d'énergie étudiés varient de façon non linéaire et non-monotone avec la composition y .

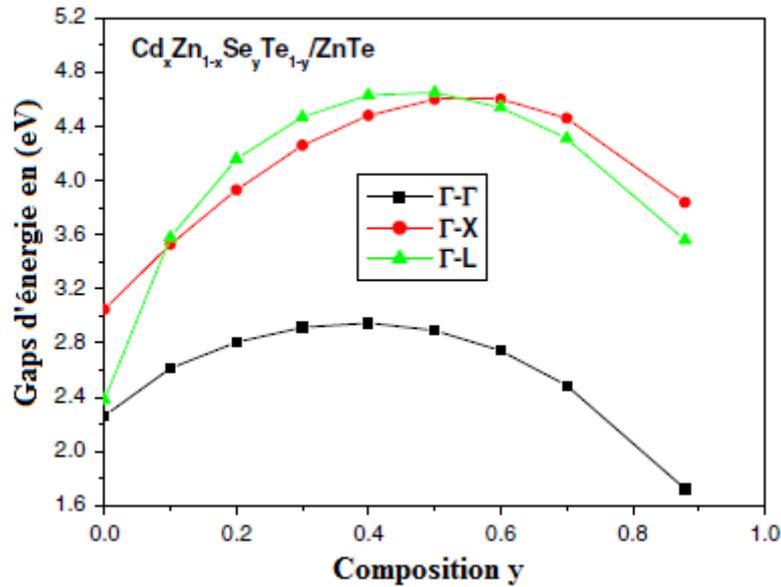


Figure 4-3) La variation du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et des gaps indirects ($\Gamma-X$) et ($\Gamma-L$) en fonction de la concentration y de l'alliage semiconducteur $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$.

La possibilité d'une transition du gap direct-indirect a été examinée dans ces calculs. Nos résultats indiquent que le $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ déposé sur le ZnTe ne montre aucune transition entre les structures directe et indirectes et cela pour toutes les valeurs de y allant de 0 à 0.879, d'où $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y} / ZnTe$ est un semiconducteur à gap direct pour toutes les valeurs possibles de x et y données dans l'équation (4-13).

Dans le cas d'un accord de maille avec le ZnTe, le gap fondamental varie de 1,72 eV à 2,95 eV. Les résultats obtenus pour les gaps d'énergie étudiés ($\Gamma-\Gamma$), ($\Gamma-X$) et ($\Gamma-L$) sont obtenus par un ajustement des moindres carrés, donnant les expressions analytiques suivantes:

$$E_{\Gamma-\Gamma}(y) = 2.27 + 3.70y - 4.89y^2 \quad (4-14)$$

$$E_{\Gamma-X}(y) = 3.00 + 6.01y - 5.70y^2 \quad (4-15)$$

$$E_{\Gamma-L}(y) = 2.62 + 8.58y - 8.68y^2 \quad (4-16)$$

Les termes quadratiques sont considérés comme des paramètres optiques. En absence de données expérimentales et théoriques du paramètre optique du $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ en accord de maille avec le substrat ZnTe, nos résultats sont des prédictions.

Il est intéressant de noter que, les tendances du bowing pour les gaps d'énergie aux points Γ , X et L , sont similaires.

IV-2-2-2) Le gap énergétique en désaccord de maille

Lorsque la condition d'accord de maille donnée par l'équation (4-13) n'est pas satisfaite pour chaque couple (x, y) ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,879$), il ya bien sûr une différence entre la constante du réseau de l'alliage quaternaire étudié et celle du substrat (ZnTe dans notre cas). Le désaccord de maille $\frac{\Delta a}{a_{ZnTe}}$ est exprimé par :

$$\frac{\Delta a}{a_{ZnTe}} = \frac{(a_{alloy} - a_{ZnTe})}{a_{ZnTe}} \times 100\% \quad (4-17)$$

Où a_{ZnTe} est la constante du réseau du ZnTe présentée dans le tableau (4-4).

La Figure (4-4) illustre nos résultats calculés des gaps d'énergie aux points Γ , X et L en désaccord de maille. Nous observons que tous les gaps d'énergie étudiés montrent une forte dépendance avec le désaccord de maille.

Le matériau étudié en désaccord de maille, présente des gaps d'énergie inférieurs par rapport à ceux du matériau en accord de maille (désaccord de maille est de 0%). Cela peut offrir des possibilités d'obtenir diverses gaps d'énergie, tout en contrôlant le pourcentage du désaccord de maille, en fixant la composition y et en variant x .

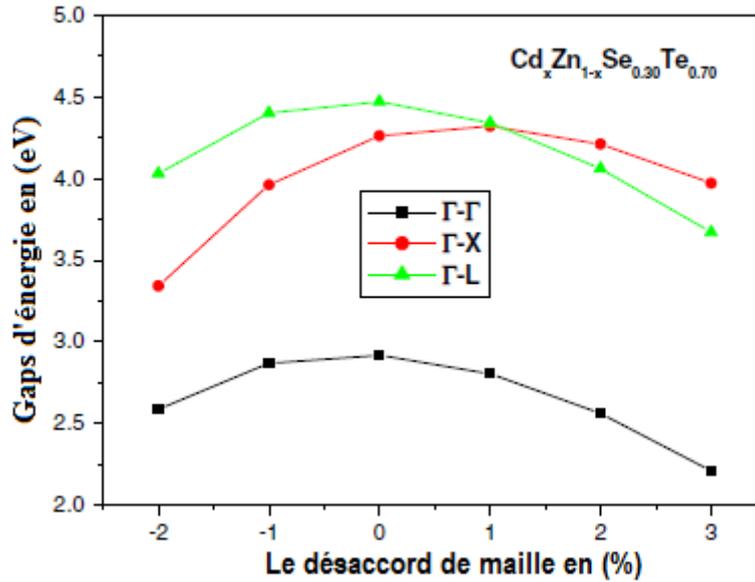


Figure 4-4) La variation du gap direct ($\Gamma-\Gamma$) et des gaps indirects ($\Gamma-X$) et ($\Gamma-L$) en fonction du pourcentage du désaccord de maille de l'alliage semiconducteur $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$.

IV-3) Les propriétés optiques (Indice de réfraction)

L'indice de réfraction (n) des semi-conducteurs est d'un intérêt important pour des considérations à la fois fondamentales et appliquées. En outre, les dispositifs tels que les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs, nécessitent une connaissance préalable de l'indice de réfraction [29].

Une corrélation entre n et E_g a des répercussions importantes sur la structure de bande des semiconducteurs, il serait utile de trouver une valeur acceptable de n d'un matériau quelconque à partir de cette relation. Dans le présent travail, l'indice n a été calculé en utilisant trois modèles différents, qui sont tous directement liés à E_g ,

1. La relation Moss basée sur le modèle atomique [30].

$$n = \sqrt[4]{\frac{k}{E_g}} \quad (4-18)$$

Où

E_g est le gap d'énergie et k une constante trouvée égale à 108eV.

2. Ravindra et autres proposent une relation linéaire entre n et E_g donnée par [31] :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (4-19)$$

Où

$$\alpha = 4.084 \text{ et } \beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$$

3. L'expression empirique de Hervé et Vandamme [32] donnée par :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (4-20)$$

Avec A et B sont des constantes numériques de valeurs 13.6 eV et 3.4 eV respectivement.

IV-3-1) Les alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$

Nos résultats calculés de l'indice de réfraction pour les composés CdSe, ZnSe et certains de leurs alliages ternaires sont donnés dans le tableau (4-5).

Tableau 4-5) Calcul des indices de réfraction du CdSe, ZnSe et $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 < x < 1$), comparés aux données théoriques.

Matériau	n calculé à partir de :			Données théoriques
	Relation Moss	Relation de Ravindra et autres	Relation de Hervé et Vandamme	
CdSe	2.83	3.04	2.85	2.5 ^{a)}
$Cd_{0.90}Zn_{0.10}Se$	2.80	3.00	2.82	
$Cd_{0.70}Zn_{0.30}Se$	2.74	2.90	2.75	
$Cd_{0.50}Zn_{0.50}Se$	2.67	2.78	2.66	
$Cd_{0.30}Zn_{0.70}Se$	2.61	2.64	2.58	
$Cd_{0.10}Zn_{0.90}Se$	2.55	2.49	2.49	
ZnSe	2.51	2.41	2.44	2.5 ^{a)}

^{a)} données théoriques Ref [33].

Pour faire une comparaison, nous avons présenté également des données théoriques. Notant que pour le CdSe, l'accord entre nos résultats et les données théoriques, sont mieux de 14%, 22% et 15% lors de l'utilisation des relations Moss, Ravindra et Hervé et Vandamme, respectivement.

Pour le ZnSe, nos résultats concordent avec les données connues de moins de 1%, 4% et 3% en utilisant les relations (4-18), (4-19) et (4-20) respectivement.

Il résulte de ces comparaisons que, le meilleur accord entre nos résultats et les données théoriques est atteint lorsque la relation Moss est utilisée. Ainsi, ce modèle a été appliqué dans tout ce qui suit pour le calcul des constantes diélectriques.

En raison du manque de données dans la littérature de l'indice de réfraction n du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ pour l'intervalle de composition $0 \leq x \leq 1$, les présents résultats seront donc comme des prédictions.

La dépendance de n de la concentration x du zinc est montré dans la Figure (4-5), pour les trois modèles envisagés.

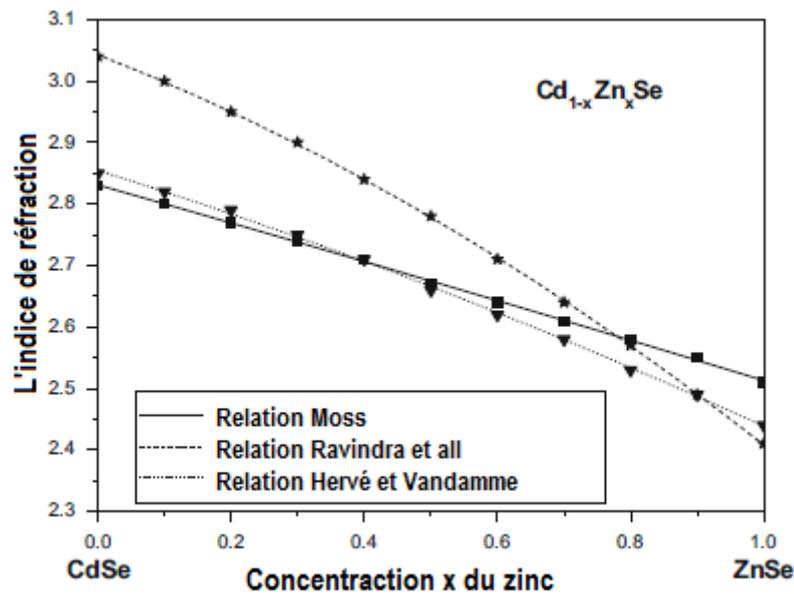


Figure 4-5) La variation de l'indice de réfraction n du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ en fonction de la concentration x du zinc pour les trois modèles.

La même tendance est observée pour tous les modèles utilisés, l'augmentation de la concentration x du zinc entraîne une diminution monotone de n .

Toutefois, le taux de diminution semble être dépendant du modèle utilisé. Etant donné que n est fortement liée à E_g qui augmente avec l'augmentation de la fraction molaire x du zinc (voir Figure 4-1), et que n diminue avec x (voir Figure 4-5), nous pouvons conclure que, dans les alliages $Cd_{1-x}Zn_xSe$, le matériau qui a le plus petit gap E_g a la plus grande valeur de n .

Ce comportement se trouve être généralement commun dans la plupart des alliages semi-conducteurs III-V et II-VI [34,35].

IV-3-2) Les alliages quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$

En utilisant l'équation (4-18), l'indice de réfraction du système $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}/ZnTe$ a été calculé pour différentes composition x et y .

Nos résultats sont donnés dans le tableau (4-6). Nous avons également présenté les données théoriques pour une éventuelle comparaison.

Tableau 4-6) Calcul de l'indice de réfraction (n) de l'alliage quaternaire zinc-blende $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ déposé sur le substrat ZnTe en fonction de la composition y .

Paramètre de composition y	n
0	2.63, 2.72 ^{a)}
0.2	2.49
0.3	2.47
0.5	2.47
0.7	2.57
0.879	2.81

^{a)} Données théoriques indiquées dans Ref [33].

Notant que, l'accord entre nos résultats pour $y = 0$ (ZnTe) et ceux de la Réf [33] est meilleur à 4%. Pour les valeurs de y différents de zéro, nos résultats sont des prédictions. La variation de n en fonction de y est représentée sur la Figure (4-6). Nous voyant clairement que, en augmentant la composition y de 0 à 0,879, n diminue de 2,63 pour $y = 0$ à 2,46 pour $y = 0,4$, puis il augmente progressivement jusqu'à 2,81 pour $y = 0,879$, la variation est donc non linéaire.

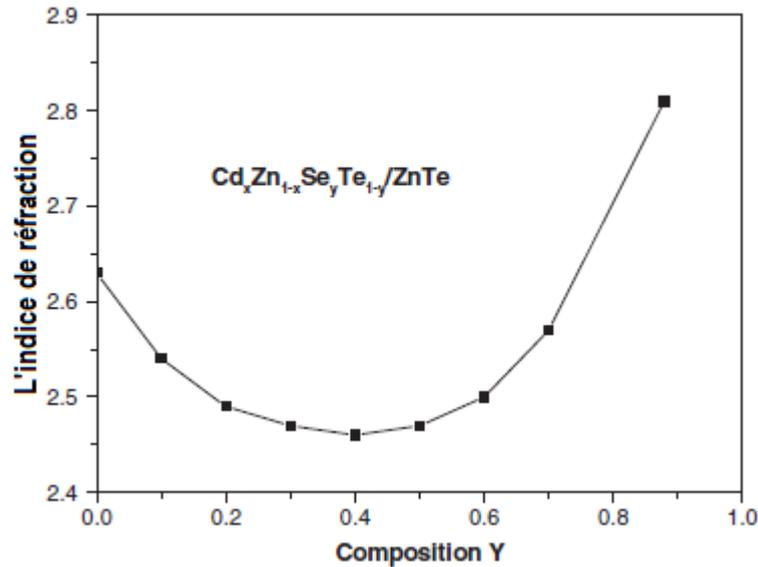


Figure 4-6) La variation de l'indice de réfraction n en fonction de la concentration y de l'alliage semiconducteur $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$.

La variation de n en fonction du pourcentage du désaccord de maille pour $Cd_xZn_{1-x}Se_{0.30}Te_{0.70}$ est présentée dans la Figure (4-7).

La valeur de n est renforcée lorsque les quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ ne sont pas en accord de maille avec ZnTe.

Encore une fois cela peut donner plus de chance d'obtenir des indices de réfraction différents. Le comportement de n concernant le désaccord de maille est opposé à celui du gap fondamental ($\Gamma - \Gamma$) présenté sur la Figure (4-4).

Ceci est un résultat attendu, puisque selon l'équation. (4-18), plus le matériau a un gap fondamental petit plus la valeur de n est grande.

Cette tendance se trouve être généralement commune à la plupart des III-V et II-VI semi-conducteurs [34, 35,36].

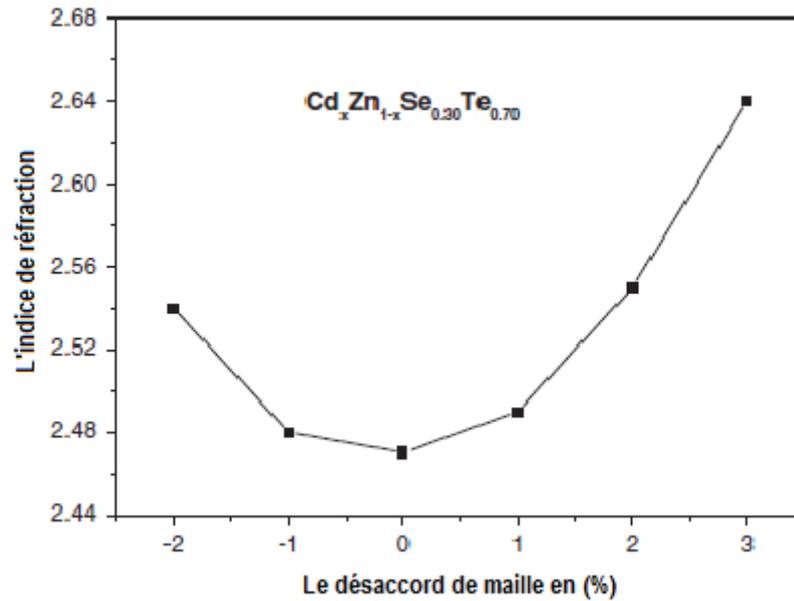


Figure 4-7) La variation de n en fonction du pourcentage du désaccord de maille pour



IV-4) Les propriétés diélectriques

IV-4-1) Les alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$

IV-4-1-1) La constante diélectriques de haute fréquence (ϵ_∞)

Basé sur les valeurs calculées de n obtenu à partir de la relation Moss (qui a été choisie par rapport aux autres modèles tel que mentionné ci-dessus), la constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) a été calculée pour différentes concentrations x du zinc dans l'intervalle 0-1 à l'aide de la relation suivante:

$$\epsilon_\infty = n^2 \quad (4-21)$$

Nos résultats sont illustrées dans le tableau (4-7). Aucune donnée n'est disponible pour ϵ_∞ du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 \leq x \leq 1$) et donc nos résultats sont des prévisions et peuvent servir comme référence pour les travaux futures. La Figure (4-8) affiche l'évolution de ϵ_∞ fonction de la concentration du zinc pour $Cd_{1-x}Zn_xSe$.

Remarquant, qu'en augmentant la concentration du zinc, ε_∞ décroît linéairement. Ce n'est pas surprenant puisque selon l'équation (4-21), on peut s'attendre à un comportement de ε_∞ qualitativement semblable à celui de n .

VI-4-1-2) La constante diélectrique statique (ε_0)

Dans ce présent travail, les calculs ont été étendus pour inclure la constante diélectrique statique (ε_0). A cet égard, ε_0 a été obtenue en utilisant la relation qui s'établit entre ε_0 et ε_∞ [37] comme suit :

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_\infty - 1} = 1 + \nu \quad (4-22)$$

Où ν est donné par :

$$\nu = \frac{\alpha_p^2 (1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad (4-23)$$

α_p est la polarité obtenue selon la définition de Vogl [38],

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad (4-24)$$

Dans l'équation (4-24) $V_S(3)$ et $V_A(3)$ sont les facteurs de forme pseudopotentiels symétriques et antisymétriques au point G (111) respectivement. α_c est la covalence définie comme,

$$\alpha_c = \sqrt{1 - \alpha_p^2} \quad (4-25)$$

Nos résultats en fonction des différentes concentrations x du zinc sont indiqués dans le tableau (4-7).

Tableau 4-7) Valeurs de la constante diélectrique de haute fréquence et de la constante diélectrique statique pour CdSe, ZnSe et $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 < x < 1$), comparées aux données théoriques.

Matériau	Constante diélectrique de haute fréquence ϵ_∞	Constante diélectrique statique ϵ_0
CdSe	7.99	12.11
$Cd_{0.90}Zn_{0.10}Se$	7.86	11.90
$Cd_{0.70}Zn_{0.30}Se$	7.52	11.36
$Cd_{0.50}Zn_{0.50}Se$	7.15	10.77
$Cd_{0.30}Zn_{0.70}Se$	6.81	10.23
$Cd_{0.10}Zn_{0.90}Se$	6.48	9.90
ZnSe	6.32	9.64; 9.1 ^{a)}

^{a)} Données théoriques indiquées dans Ref [33].

La valeur citée dans cette référence pour la constante diélectrique statique du ZnSe, est celle de la constante diélectriques de basse fréquence.

L'accord entre la valeur calculée de ϵ_0 pour ZnSe et celle indiquée dans Réf [33] est raisonnablement bon .

Les autres valeurs de ϵ_0 calculées pour $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 \leq x \leq 1$) sont données comme référence. La dépendance en concentration du zinc de ϵ_0 est tracée dans la Figure (4-8).

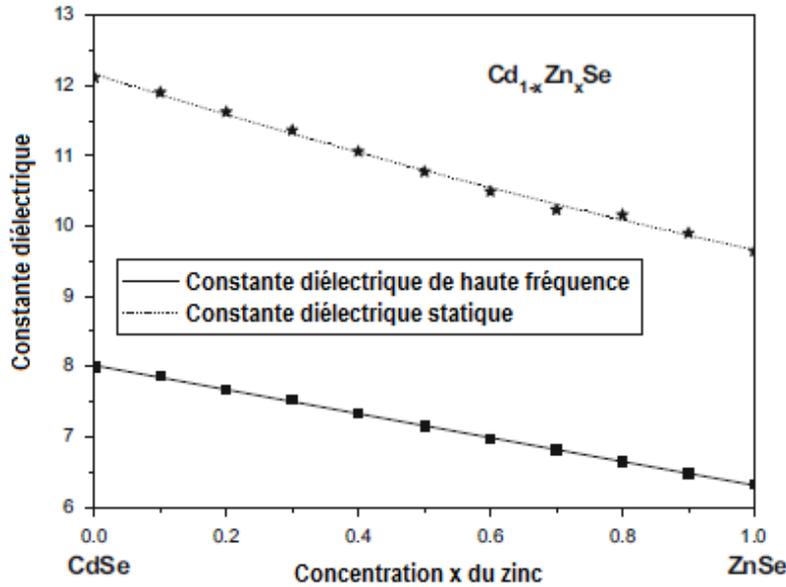


Figure 4-8) La variation de la constante diélectrique de haute fréquence et de la constante diélectrique statique en fonction de la composition du zinc dans $Cd_{1-x}Zn_xSe$.

Nous observons que ϵ_0 varie non linéairement avec x et suit le même comportement qualitatif que celui de ϵ_∞ .

En conséquence, on peut conclure qu'en augmentant la concentration en zinc du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ en allant du CdSe ($x = 0$) à ZnSe ($x = 1$) la capacité de stocker de l'énergie électrique potentielle sous l'influence d'un champ électrique diminue.

Comme n est fortement lié à E_g et le fait que ϵ_∞ et ϵ_0 dépend de n , une tentative a été faite pour mettre à l'échelle ϵ_∞ et ϵ_0 avec le gap E_g dans les alliages ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$ comme indiqué dans les Figures (4-9) et (4-10).

Cette échelle a été comparée à celle obtenue à partir des relations données très récemment par Adachi [39] pour les composés semi-conducteurs et qui lie ϵ_∞ et avec E_g , ces relations sont comme suit :

$$\epsilon_\infty = 11.26 - 1.42E_g \quad (4-26)$$

$$\epsilon_0 = 18.52 - 3.08E_g \quad (4-27)$$

En utilisant ces relations, ϵ_∞ et ϵ_0 du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ sont tracées en fonction du gap énergétique fondamental E_g (Figures 4-9 et 4-10).

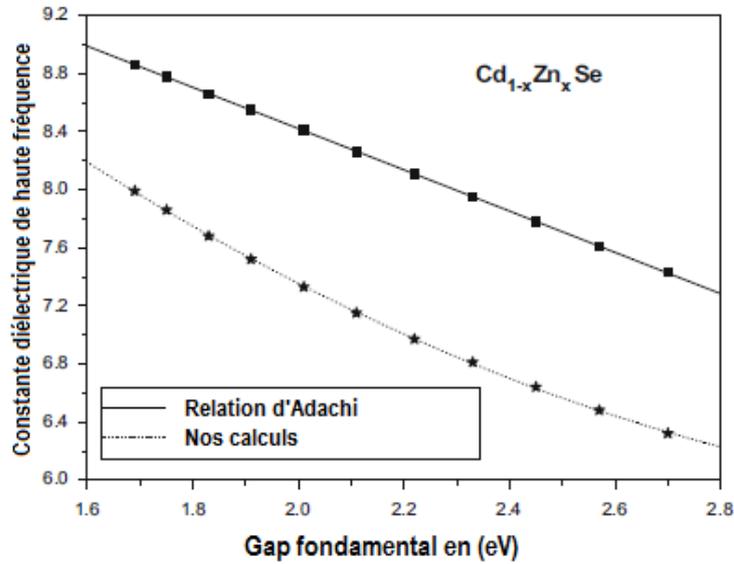


Figure 4-9) La variation de la constante diélectrique de haute fréquence en fonction du gap énergétique fondamental ($\Gamma - \Gamma$) du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ utilisant la relation d' Adachi [39].

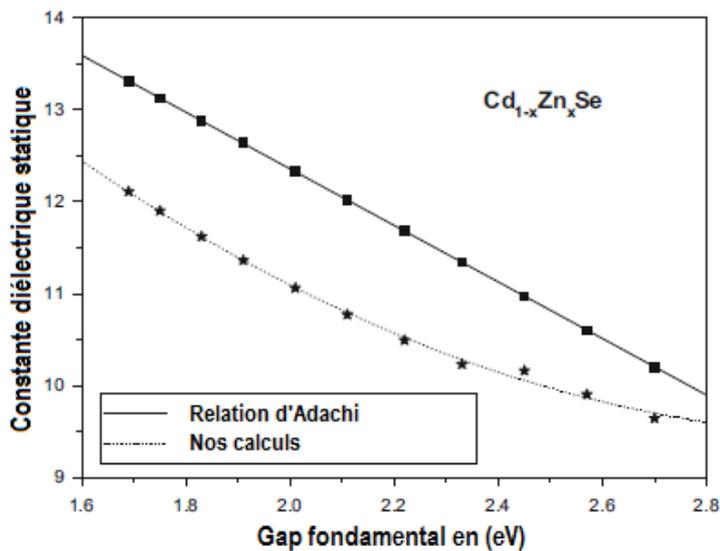


Figure 4-10) La variation de la constante diélectrique statique en fonction du gap énergétique fondamental ($\Gamma - \Gamma$) du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ utilisant la relation d' Adachi [39].

Une mise à l'échelle de nos données concernant ε_∞ et ε_0 avec E_g en utilisant une relation des moindres carrés a donné les relations suivantes :

$$\varepsilon_\infty = 13.34 - 4.13E_g + 0.57E_g^2 \quad (4-28)$$

$$\varepsilon_0 = 21.90 - 7.93E_g + 1.26E_g^2 \quad (4-29)$$

Ces équations indiquent clairement que notre échelle de données présentent un comportement non-linéaire en fonction de E_g , ce qui est différent du comportement linéaire estimé à partir des relations (4-26) et (4-27), proposées par Adachi [39] pour les composés semi-conducteurs.

IV-4-2) Les alliages quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$

IV-4-2-1) La constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) et la constante diélectrique statique (ϵ_0)

En utilisant l'équation (4-21), la constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) a été estimée pour différentes valeurs de composition x et y basée sur les valeurs calculées du n ,

Par ailleurs, la constante diélectrique statique (ϵ_0) a également été déterminée en utilisant les équations (4-21 à 4-25). Nos résultats concernant ϵ_∞ et ϵ_0 pour le $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ avec le substrat ZnTe pour les différentes valeurs de y , sont présentées dans le tableau (4-8).

Tableau 4-8) Calcul de la constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) et de la constante diélectrique statique (ϵ_0) pour $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ / ZnTe en fonction de la composition y .

Composition y	ϵ_∞	ϵ_0
0	6.91	7.04
0.2	6.20	6.69
0.3	6.09	6.76
0.5	6.11	7.02
0.7	6.59	7.66
0.879	7.91	9.23

Par manque de données expérimentales et théoriques dans la littérature de ε_∞ et de ε_0 pour les quaternaires étudiés, les présents résultats restent donc, comme des prédictions.

La variation de ε_∞ et ε_0 en fonction de la composition y pour $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}/ZnTe$ est tracée sur la Figure (4-11).

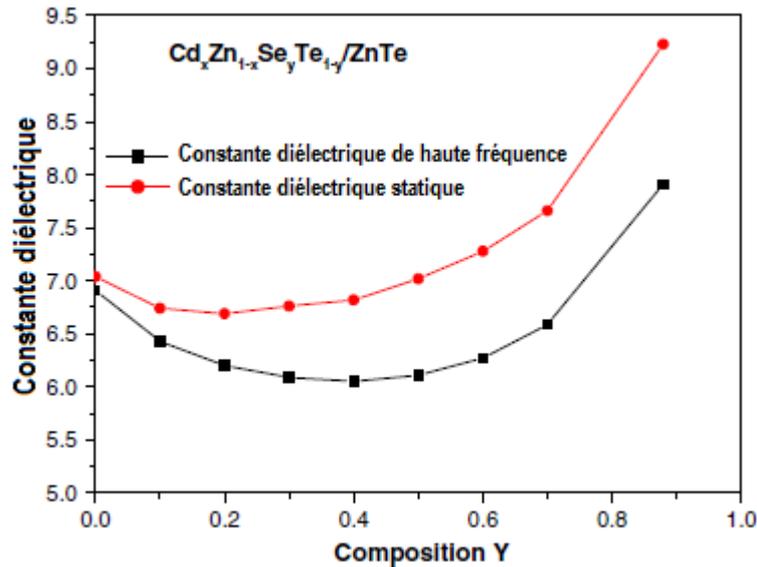


Figure 4-11) La variation de la constante diélectrique de haute fréquence et de la constante diélectrique statique du $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}/ZnTe$ fonction de la composition y .

Nous observons que pour les valeurs de y allant de 0 à 0,879, ε_∞ diminue de 6,91 pour $y=0$ à 6,05 pour $y = 0,4$, puis elle augmente progressivement jusqu'à 7,91 pour $y=0,879$. La situation est différente pour ε_0 qui diminue de 7,04 pour $y=0$ à 6,69 pour $y = 0,2$, alors qu'elle augmente jusqu'à 9,23 pour $y = 0,879$.

La tendance de ε_∞ et ε_0 indique que les deux constantes diélectriques augmentent pour des grandes concentrations de Se .

L'augmentation de la constante diélectrique conduit à l'augmentation de la densité de flux électrique. Cela permet aux quaternaires étudiés de tenir leur charge électrique pendant de longues périodes de temps ayant ainsi des grandes quantités de charges.

Généralement, les matériaux à haute constante diélectrique sont utilisés dans la fabrication de condensateurs de grandes capacités.

La variation de ε_∞ et de ε_0 en fonction du désaccord de maille $Cd_xZn_{1-x}Se_{0.30}Te_{0.70}$ est montré dans Figure (4-12).

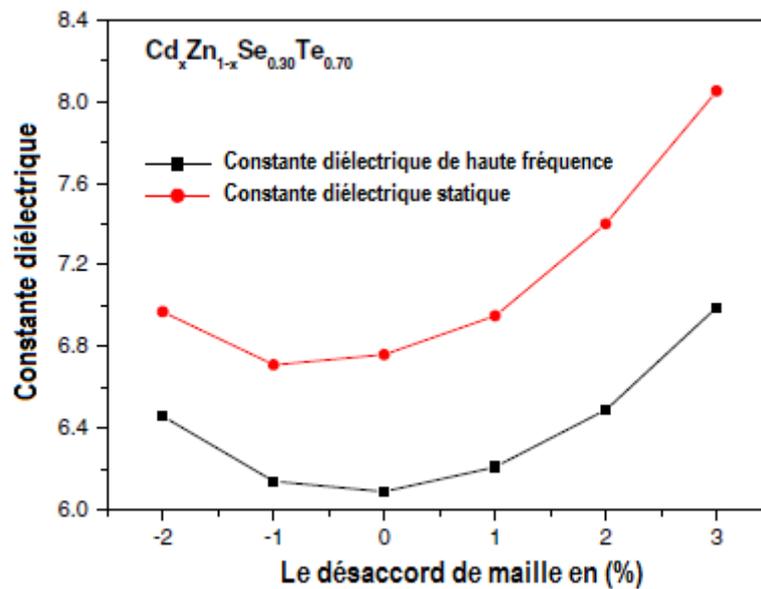


Figure 4-12) La variation de la constante diélectrique de haute fréquence et de la constante diélectrique statique du $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}/ZnTe$ fonction du pourcentage du désaccord de maille.

Nous remarquons que les deux valeurs de ϵ_∞ et ϵ_0 sont considérables lorsque le désaccord de maille devient plus grand. Cela peut également, augmenter la capacité du matériau étudié, accumuler de grandes quantités de charges pour une longue période de temps.

IV-5) Conclusion

En conclusion, la dépendance de la composition x des propriétés électroniques, optiques et diélectriques telles que, le gap énergétique, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques statique et de haute fréquence, de l'alliage ternaire $Cd_{1-x}Zn_xSe$ et de l'alliage quaternaire $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ en accord et en désaccord de maille avec le substrat ZnTe ont été étudiés.

Les calculs sont principalement effectués par l'emploi de la méthode du pseudopotential empirique EPM couplée à l'approximation du cristal virtuel VCA où l'effet du désordre compositionnel est ajouté comme un potentiel effectif. Le $Cd_{1-x}Zn_xSe$ est trouvé qu'il est un semiconducteur à gap direct pour toutes les concentrations x du zinc

variant de 0 à 1. Nos résultats montrent aussi que le $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ déposé sur le substrat ZnTe ne présente aucune transition entre les structures directes et indirectes pour toutes les valeurs de y . Dans le cas de l'alliage ternaire $Cd_{1-x}Zn_xSe$, l'accord entre nos résultats et les données théoriques, se trouve être raisonnablement bon, seulement quand l'effet du désordre compositionnel est pris en considération.

Références bibliographiques citées dans le chapitre IV

- [1] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka, A. Yoshida, *Thin Solid Films* 344 (1999) 519.
- [2] S.D. Chavhan, S.V. Bagul, R.R. Ahire, N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage, R. Sharma, *J. Alloy. Compd.* 436 (2007) 400.
- [3] P. S. Nair, K.P. Fritz, G.D. Scholes, *Chem. Commun.* (2004) 2084.
- [4] S.D. Chavhan, R.S. Mane, T. Ganesh, W. Lee, S.-H. Han, S. Senthilarasu, S.-H. Lee, *J Alloy. Compd.* 474 (2009) 210.
- [5] H. Jeon, J. Ding, A.V. Nurmikko, H. Luo, N. Samarth, J.K. Furdyna, W.A. Bonner, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2413.
- [6] In *Semiconductor and Semimetals*, edited by R.L. Gunshor and A.V. Nurmikko (Academic Press, New York, 1997), vol.44.
- [7] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer, Berlin, 1988.
- [8] T. Kobayasi, H. Nara, *Bull. Coll. Med. Sci. Tohoku Univ.* 2 (1993) 7.
- [9] N. Bouarissa, M. Boucenna, *Phys. Scr.* 79 (2009) 015701.
- [10] N. Bouarissa, T. Kobayasi, and H. Nara, *Solid. State. Commun.* 96 (1995) 689.
- [11] K. Ichino, Y.-H. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, *J. Crystal Growth* 117 (1992) 527.
- [12] L.W. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17398.
- [13] O. Madelung (Ed.), *Semiconductors-Basic Data*, Springer, Berlin, 1996.
- [14] G.-D. Lee, M.H. Lee, J. Ihm, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1459.
- [15] S.J. Lee, T.S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 3253.
- [16] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [17] H.C. Poon, Z.C. Feng, Y.P. Feng, M.F. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 2783.

- [18] A. G. Areshkin, G.S. Pekar, G.N.Polisskii, T.B. Popova, L.G. Suslina, D.L.Fedorov, Sov. Phys.-Solid State 28 (1986) 2109.
- [19] N. Bouarissa, Phys. Lett. A 245 (1998) 285.
- [20] A . Bechiri, F. Benmakhlouf, N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 77 (2003) 507 L.P.
- [21] Deshmukh, C.B. Rotti, K.M. Garadkar, Mater. Chem. Phys. 50 (1997) 45.
- [22] M. Boucenna, N. Bouarissa, Czech. J. Phys. 55 (2005) 65.
- [23] I. Vurgaftman, J.R.Meyer, L.R. Ram-Mohan, J. Appl.Phys. 89 (2001) 5815.
- [24] Y.P. Feng, K.L.Teo, M.F.Li, H.C. Poon, C.K. Ong, J.B. Xia, J. Appl.Phys. 74 (1993) 3948
- [25] K.L.Teo, Y.P. Feng, M.F.Li, T.C. Chong, J.B.Xia, Semicond. Sci. Technol. 9 (1994) 349.
- [26] O. Maksimov, M.C. Tamargo, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 782.
- [27] J. Yang, Y. Zidon, Y. Shapira, J. Appl. Phys. 91 (2002) 703.
- [28] A Kobayashi, O.F. Sankey, J.D. Dow, Phys. Rev. B 25 (1982) 6367.
- [29] N.M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, Infrared Phys. Technol. 50 (2007) 21.
- [30] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. (b) 100 (1980) 715.
- [31] N. M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, Phys. Stat. sol. (b) 93 (1979) k155.
- [32] P. Hervé, L.K.J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.
- [33] D.W.Palmer, WWW.Semiconductors.Co.Uk, 2008.03.
- [34] S.Adachi, J. Appl.Phys. 61 (1987) 4869.
- [35] L. Hannachi, N. Bouarissa, Physica B 404 (2009) 3650.
- [36] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 387.
- [37] S. Yu Davydov, S.K. Tikhonov, Semiconductors 32 (1998) 947.
- [38] P. Vogl, J.Phys. C: Solid State Phys. 11 (1978) 251.

[39] S. Adachi, Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors, Wiley, Chichester, 2005.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les composants électroniques mettent à profit les propriétés des électrons dans les semiconducteurs, il est par conséquent nécessaire de préciser les propriétés physiques de ces matériaux semiconducteurs, à savoir les propriétés électroniques optiques et diélectriques qui conditionnent les caractéristiques de ces composants électroniques.

Les propriétés électroniques, optiques et diélectriques et leur dépendance de la composition, telles que, le gap énergétique, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques, statique et de haute fréquence des alliages semiconducteurs, ternaire $Cd_{1-x}Zn_xSe$ et quaternaire $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$, celui-là en accord et en désaccord de maille avec le substrat ZnTe, ont été étudiées.

Les calculs sont principalement effectués par l'emploi de la méthode du pseudopotential empirique EPM, couplée à l'approximation du cristal virtuel VCA, où l'effet du désordre compositionnel est ajouté comme un potentiel effectif, cette méthode a fait preuve d'une efficacité particulière pour l'estimation des gaps.

Ainsi, nous avons pu conclure que, pour le $Cd_{1-x}Zn_xSe$, les deux gaps indirects ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) diminuent de façon monotone avec l'augmentation de la concentration x en zinc, alors que le gap direct ($\Gamma - \Gamma$) augmente et ne présente pas de transition de gap pour toute la gamme de la composition de zinc, il est par conséquent un semiconducteur à gap direct.

Une attention particulière a été portée à l'effet du désordre sur les propriétés électroniques des alliages ternaires. Nous avons trouvé que l'effet du désordre est important et nous ne pouvons pas le négliger. L'accord entre nos résultats et les données de la littérature est raisonnablement bon, seulement quand l'effet du désordre compositionnel est pris en considération.

Nos résultats ont montré que pour le $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ déposé sur le substrat ZnTe, tous les gaps d'énergie étudiés varient de façon non linéaire et non-monotone avec la

composition y allant de 0 à 0.879, et ne présentent aucune transition entre les structures directes et indirectes, de ce fait, cet alliage est à gap direct pour toutes les valeurs de x et y .

Aussi, tous les gaps d'énergie étudiés ont montré une forte dépendance avec le désaccord de maille.

Pour ce qui est de l'indice de réfraction n de l'alliage ternaire $Cd_{1-x}Zn_xSe$, il en ressort que le meilleur accord entre nos résultats et les données connues est atteint lorsque la relation Moss est utilisée. Ce modèle a par ailleurs été appliqué pour le calcul des constantes diélectriques.

Nous pouvons conclure aussi que, l'augmentation de la concentration x du zinc entraîne une diminution monotone de n et que le matériau qui a le plus petit gap E_g a la plus grande valeur de n .

En raison du manque de données dans la littérature de l'indice de réfraction n du $Cd_{1-x}Zn_xSe$, pour l'intervalle de composition $0 \leq x \leq 1$, les présents résultats seront considérés comme des références fiables.

Cependant, pour l'alliage quaternaire $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ la variation de n en fonction de la composition y est non linéaire, par contre, la valeur de n augmente lorsque les quaternaires ne sont pas en accord de maille avec ZnTe.

Pour ce qui est des constantes diélectriques de l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xSe$, nos résultats indique que, ϵ_0 varie non linéairement avec x et suit le même comportement qualitatif que celui de ϵ_∞ , l'accord entre la valeur calculée de ϵ_0 pour ZnSe et celle indiquée dans Réf [33] est raisonnablement bon. Les autres valeurs de ϵ_0 calculées pour $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 \leq x \leq 1$) seront prises comme référence.

Au final, nous avons constaté, qu'en augmentant la concentration en zinc du $Cd_{1-x}Zn_xSe$, en allant du CdSe ($x = 0$) à ZnSe ($x = 1$), la capacité de stocker de l'énergie électrique potentielle sous l'influence d'un champ électrique diminue.

Pour l'alliage quaternaire $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$, l'étude des constantes diélectriques nous a permis de trouver que, la tendance de ϵ_∞ et ϵ_0 indique que les deux constantes diélectriques augmentent pour des grandes concentrations de Se, et qu'elles ont des valeurs

considérables, lorsque le désaccord de maille devient plus grand. Cela peut également augmenter la capacité du matériau étudié, d'accumuler de grandes quantités de charges pour une longue période de temps.

Finalement, L'effet de la composition x pour l'alliages ternaire et celui des compositions (x, y) pour l' alliage quaternaire, nous a montré qu'il est possible en jouant sur les fractions molaires, de contrôler à volonté les gaps des alliages, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques. Le contrôle de ces paramètres est d'importance capitale pour la conception des dispositifs optoélectroniques .

Study of optoelectronic and dielectric properties of semiconductor materials

Abstract

In this work We report a study of optoelectronic and dielectric properties of the alloys semiconductors: ternary $Cd_{1-x}Zn_xSe$ and quaternary $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ in the zinc blende structure. These alloys have a significant interest to design optoelectronic devices such as solar cells, luminescent and light-emitting devices and the laser diodes.

The calculations are mainly based on the pseudopotential approach under the virtual crystal approximation. These methods are simple and expected to give quick and reasonably reliable results, useful for predicting the material properties in the full range of an alloys composition. Knowledge of physical properties and behavior of these materials is obviously essential for the evaluation of their application domain.

In the case of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ and a meaningful agreement with theoretical data is only obtained when the disorder effect is included in the calculation. The zinc concentration dependence of the selected features of $Cd_{1-x}Zn_xSe$, such as , energy band gaps, refractive index, and dielectric constants has been examined. All studied quantities are found to vary monotonically with zinc concentration x . The high-frequency and static dielectric constants have been scaled with the fundamental band-gap energy (E_g). Such scaling showed that the variation of the dielectric constants versus E_g exhibits a non-linear behavior.

Our results show that $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ in conditions of lattice matching and lattice mismatching to ZnTe is a direct band-gap semiconductor for all possible values of x and y ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.879$).

The studied features are found to be strongly dependent on the lattice mismatch percentage. The present investigation provide more opportunities to obtain diverse refractive indices and dielectric constants while still controlling the composition parameters (x and y) or the lattice mismatch percentage.

دراسة الخصائص الإلكترونية والضوئية والشبه العازلة للمواد النصف ناقلة

ملخص :

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية والضوئية والشبه العازلة للسبائك نصف الناقلة الثلاثية $Cd_{1-x}Zn_xSe$ والرابعة $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ المتبلورة بطور "أبريت الزنك"، هذه السبائك لها أهمية كبيرة في تصميم الأجهزة الإلكترونية والضوئية مثل: الخلايا الشمسية والمركبات المضاءة والديودات الليزرية.

حساباتنا معتمدة اساسا على طريقة شبه الكمون التجريبي المحلي المقرون بتقريب البلورة الافتراضية VCA. تعتبر هذه الطرق بسيطة وسريعة وموثوق بها بشكل معقول ومفيدة للتنبؤ بالخصائص المادية و هذا في مجمل القيم التركيبية X الخاصة بالسبيكة. ان معرفة الخصائص الفيزيائية وكذا سلوك هذه المواد يحدد بطبيعة الحال مجال تطبيقها.

في حالة السبائك من الشكل $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ، فان الحصول على الاتفاق مع المعطيات النظرية لا يتم إلا بتضمين تأثير الفوضى التركيبية في الحساب، ولقد تمت دراسة بعض الخصائص المختارة للسبائك واعتمادها على تركيز الزنك، مثل: النطاق الممنوع المباشر وغير مباشر، معامل الانكسار، ثابت العزل الكهربائي. جميع الكميات المدروسة تتغير بطريقة رتيبة بدلالة تركيز الزنك. كما تمت دراسة ثابت العزل الكهربائي عالي التردد وكذا الثابت الستاتيكي بدلالة النطاق الممنوع الاساسي فأظهرت الدراسة ان هذا التغير هو غير خطي

كما اظهرت النتائج ان السبائك الرباعية $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ المطابقة للشبكة ZnTe هي عبارة عن انصاف نواقل ذات نطاق مباشر لجميع قيم x و y (0 ≤ x ≤ 1)، (0 ≤ y ≤ 0.87) كما اثبتت النتائج ان الكميات المدروسة تعتمد بقوة على النسبة المئوية لعدم تطابق الشبكة. هذه الدراسة توفر فرصا للحصول على قيم مختلفة لمعامل الانكسار وثوابت العزل الكهربائي وهذا بالتحكم في القيم التركيبية x و y أو النسبة المئوية لعدم تطابق الشبكة.

Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs

Résumé :

Nous rapportons dans ce travail une étude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des alliages semiconducteurs : ternaires $Cd_{1-x}Zn_xSe$ et quaternaires $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$, dans la structure zinc blende. Ces alliages ont un intérêt important pour la conception des dispositifs optoélectroniques tels que, les cellules solaires, les dispositifs luminescents et les diodes laser.

Les calculs sont principalement basés sur l'approche du pseudopotentiel empirique avec l'approximation du cristal virtuel VCA. Ces méthodes sont simples, donnant des résultats rapides et raisonnablement fiables et sont utiles pour prédire les propriétés des matériaux dans toute la gamme de composition des alliages. La connaissance des propriétés physiques et le comportement de ces matériaux est évidemment essentiel pour l'évaluation de leur domaine d'application.

Dans le cas de l'alliage $Cd_{1-x}Zn_xSe$, l'accord avec les données théoriques n'est obtenue que lorsque l'effet du désordre compositionnel est inclus dans le calcul. La dépendance de la concentration en zinc des paramètres choisis du $Cd_{1-x}Zn_xSe$, tels que, le gap énergétique, constantes diélectriques indice de réfraction, ont été examinés. Toutes les quantités étudiées varient de façon monotone avec la concentration x en zinc. Les constantes diélectriques de haute fréquence et statique ont été mis à l'échelle avec le gap d'énergie fondamental, une telle mise à l'échelle a montré que la variation des constantes diélectriques par rapport à E_g présente un comportement non-linéaire.

Nos résultats montrent que le $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ en accord de maille avec ZnTe est un semiconducteur à gap direct, pour toutes les valeurs de x et y ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,879$).

Les quantités étudiées sont trouvées fortement dépendantes du pourcentage du désaccord de maille. La présente étude offre d'avantage possibilités pour obtenir des indices de réfraction et des constantes diélectriques, tout en contrôlant les paramètres de composition (x et y) ou le pourcentage de désaccord de maille.

Liste des Figures et des Tableaux

Figures :

Figure 1-1. L'évolution de la concentration des porteurs libres en fonction de la température (cas du silicium).

Figure 1-2. Les structures des bandes énergétiques: Métal, semiconducteur, isolant.

Figure 1-3. Gaps direct et indirect des semiconducteurs (GaAs, Si).

Figure 1-4. Répartition des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence à la température T. (Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre des trous dans la bande de valence).

Figure 1-5. Représentation schématique de la substitution d'un atome de bore à un atome de Silicium (exemple du dopage P) avec la structure de bande énergétique relative.

Figure 1-6. Représentation schématique de la substitution d'un atome d'Arsenic à un atome de silicium (exemple du dopage N) avec la structure de bande énergétique relative.

Figure 2-1. Structure cristalline Diamant et Zinc Blende.

Figure 2-2. Réseau triclinique primitif de l'espace tridimensionnel.

Figure 2-3. L'onde électromagnétique.

Figure 2-4. Le spectre électromagnétique.

Figure 2-5. Couleurs du spectre visible et longueur d'onde correspondante.

Figure 2-6. Spectre de sensibilité de l'œil. a) Eclaircissement moyen. b) Eclaircissement atténué.

Figure 2-7. L'absorption fondamentale de la lumière par les porteurs.

Figure 2-8. L'émission spontanée.

Figure 2-9. L'émission stimulée .

Figure 2-10. Transition à gap indirect (Si).

Figure 2-11. Transition à gap direct (GaAs).

Figure 2-12. Semiconducteurs à gap direct et à gap indirect et leur spectre d'émission.

Figure 2-13. Cellule photoconductrice.

Figure 2-14. Spectre d'émission des différents alliages.

Figure 3-1. La fonction de Heirne-Abarenkov .

Figure 3-2. La fonction de Gauss.

Figure 3-3. La fonction d'Aschkroft.

Figure 3- 4. L'Algorithme du calcul de l'EPM.

Figure 4-1. Le gap énergétique direct ($\Gamma - \Gamma$) de l'alliage semiconducteur $Cd_{1-x}Zn_xSe$

Figure 4-2. La variation du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et ceux des gaps indirects ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) en fonction de la concentration x en zinc de l'alliage semiconducteur $Cd_{1-x}Zn_xSe$.

Figure 4-3. La variation du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et des gaps indirects ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) en fonction de la concentration y de l'alliage semiconducteur $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$.

Figure 4-4. La variation du gap direct ($\Gamma - \Gamma$) et des gaps indirects ($\Gamma - X$) et ($\Gamma - L$) en fonction du pourcentage du désaccord de maille de l'alliage semiconducteur $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$

Figure 4-5. La variation de l'indice de réfraction n du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ en fonction de la concentration x du zinc pour les trois modèles .

Figure 4-6. La variation de l'indice de réfraction n en fonction de la concentration y de l'alliage semiconducteur $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$.

Figure 4-7. La variation de n en fonction du pourcentage du désaccord de maille pour $Cd_xZn_{1-x}Se_{0.30}Te_{0.70}$.

Figure 4-8. La variation de la constante diélectrique de haute fréquence et de la constante diélectrique statique en fonction de la composition du zinc dans $Cd_{1-x}Zn_xSe$.

Figure 4-9. La variation de la constante diélectrique de haute fréquence en fonction du gap énergétique fondamental ($\Gamma - \Gamma$) du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ utilisant la relation d' Adachi [39].

Figure 4-10. La variation de la constante diélectrique statique en fonction du gap énergétique fondamental ($\Gamma - \Gamma$) du $Cd_{1-x}Zn_xSe$ utilisant la relation d' Adachi [39].

Figure 4-11. La variation de la constante diélectrique de haute fréquence et de la constante diélectrique statique du $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}/ZnTe$ fonction de la composition y .

Figure 4-12. La variation de la constante diélectrique de haute fréquence et de la constante diélectrique statique du $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}/ZnTe$ fonction du pourcentage du désaccord de maille.

Tableaux :

Tableau 2-1. Constantes diélectriques statique et optique de quelques matériaux semiconducteurs à 300 K°.

Tableau 3-1. Semiconducteurs du type III-V et II-VI et ceux du groupe IV.

Tableau 4-1. Les paramètres pseudopotentiels du CdSe et ZnSe.

Tableau 4-2. Gaps d'énergie pour CdSe et ZnSe calculés par une interpolation quadratique. Les valeurs expérimentales sont données à température ambiante.

Tableau 4-3. Gaps d'énergie pour les composés binaires ZnTe, CdTe, CdSe et ZnSe obtenus par un fit quadratique.

Tableau 4-4. Les facteurs de forme pseudopotentiels des composés ZnTe, CdTe, CdSe et ZnSe.

Tableau 4-5. Calcul des indices de réfraction du CdSe, ZnSe et $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 < x < 1$), comparés aux données de la littérature.

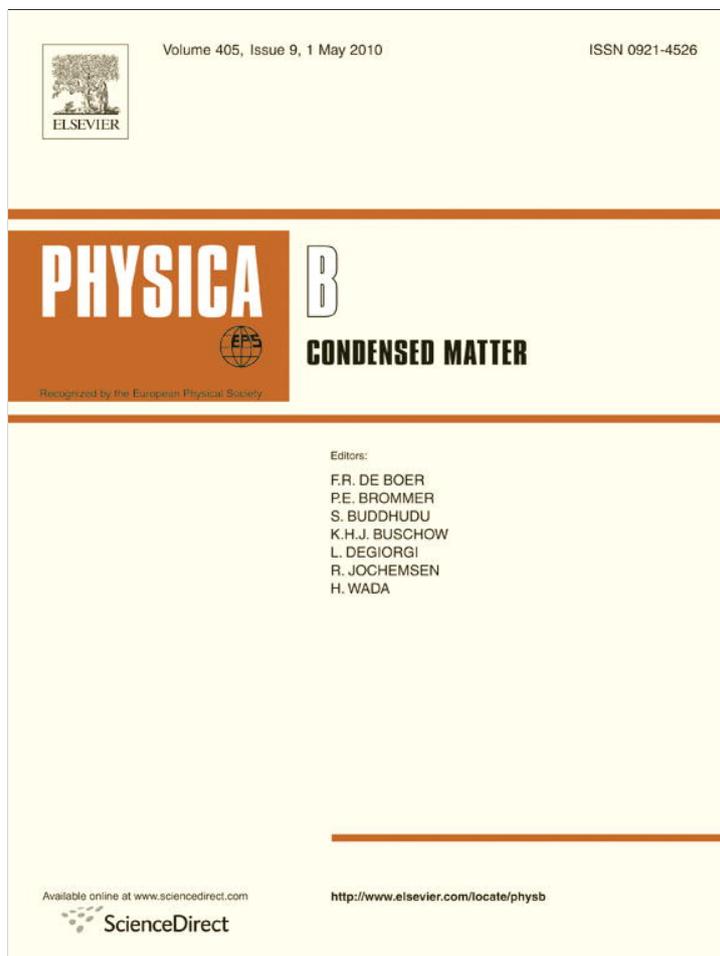
Tableau 4-6. Calcul de l'indice de réfraction (n) de l'alliage quaternaire zinc-blende $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y}$ déposé sur le substrat ZnTe en fonction de la composition y .

Tableau 4-7. Valeurs de la constante diélectrique de haute fréquence et de la constante diélectrique statique pour CdSe, ZnSe et $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 < x < 1$), comparées aux données de la littérature.

Tableau 4-8. Calcul de la constante diélectrique de haute fréquence (ϵ_∞) et de la constante diélectrique statique (ϵ_0) pour $Cd_xZn_{1-x}Se_yTe_{1-y} / ZnTe$ en fonction de la composition y .

Annexe

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



The effect of zinc concentration upon optical and dielectric properties of $Cd_{1-x}Zn_xSe$

F. Mezrag^a, W. Kara Mohamed^b, N. Bouarissa^{c,*}

^a Physics Department, Faculty of Science and Engineering, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

^b Centre Universitaire de Bordj-Bou-Arredj, El-Anasser, 34265 Bordj-Bou-Arredj, Algeria

^c Department of Physics, Faculty of Science, King Khalid University, Abha, P.O. Box 9004, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 January 2010

Received in revised form

5 February 2010

Accepted 8 February 2010

Keywords:

Optical properties
Dielectric properties
II–VI ternary alloys
CdZnSe

ABSTRACT

Theoretical investigations of the optical and dielectric properties of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ with zinc-blende crystal structure are reported. The calculations are mainly based on the pseudopotential framework within the virtual crystal approximation in which the effect of compositional disorder is involved. A meaningful agreement with the experimental optical band-gap bowing parameter is only obtained when the disorder effect is included in the calculation. The zinc concentration dependence of the selected features of $Cd_{1-x}Zn_xSe$, such as energy band-gaps, refractive index and dielectric constants has been examined. All studied quantities are found to vary monotonically with zinc concentration x . The high-frequency and static dielectric constants have been scaled with the fundamental band-gap energy (E_g). Such scaling showed that the variation of the dielectric constants versus E_g exhibits a non-linear behavior.
© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently renewed interest in II–VI semiconductor materials is attributed to their widespread use for the optoelectronic devices as well as solar cells fabrication process [1–3]. Zinc and cadmium chalcogenides are promising for improving II–VI semiconductor-based device performance. Namely, CdSe is a very promising candidate for photoelectrochemical cells and photoconductive cells, whereas ZnSe is a very important material for luminescent and light-emitting devices [4]. Nevertheless, CdSe is found to undergo photocorrosion when used in photoelectrochemical cells, whereas, ZnSe is reported to be more stable though less photoactive due to its wide band-gap [4–6]. To overcome this shortcoming, CdSe and ZnSe can be mixed so as to provide $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ternary alloys. The importance of these materials lies in the fact that their energy band-gaps and lattice parameter can be tailored independently which can lead to new semiconductor materials that may be suitable for accomplishing the twin tasks of increased absorption of solar spectrum and enhanced resistance towards photocorrosion [4,7,8].

Owing to the composition dependent properties of ternary alloys, $Cd_{1-x}Zn_xSe$ have attracted much attention in the fields of optoelectronic and photoelectrochemical solar cell devices because of its wide optical band-gap and good stability with respect to environment [9–11]. In fact, the zinc concentration in

$Cd_{1-x}Zn_xSe$ thin films plays important role for the high performance of photoelectrochemical solar cells [11]. Experimentally, thin films of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ have been fabricated by vacuum evaporation [12], molecular beam epitaxy [13], electron beam pumping [14], chemical bath deposition [10,15,16], electrodeposition technique [11], etc. On the theoretical side, reliable computational methods for electronic structure may provide important complementary data to the experimental work.

First-principles calculations based on the density functional theory (DFT) have in several cases proved to be very useful for the understanding of structural stability and structural phase transition in compound semiconductors through total energy calculations [17,18]. However, these methods are technically involved and computationally time consuming. Moreover, these calculations underestimate the band-gaps [19] which are strongly related to the optical and dielectric parameters. For semiconductor alloys, ab initio calculations based on the DFT within the virtual crystal approximation (VCA) do not give more accurate and reliable results [20]. The failure of the approach is due to the computational difficulties and complexities that arise in dealing with the disorder in the alloys. Compared with them, the empirical pseudopotential method (EPM) within the VCA that takes into account the effect of compositional disorder are simpler and give surprisingly accurate results considering the computing time and effort involved. On the other hand, they yield the complete band dispersion of valence and conduction bands, fundamental band-gap that is in good agreement with experiment, and reliably provides necessary band-structure parameters of semiconductors [21,22].

* Corresponding author.

E-mail address: n_bouarissa@yahoo.fr (N. Bouarissa).

In the present paper, we report a theoretical study of optical and dielectric properties for $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ternary alloys. We focus on the effect of zinc concentration upon the refractive index, high-frequency dielectric constant and static dielectric constant. Of particular interest, the effect of compositional disorder on the fundamental band-gap energy has been examined. The calculations are mainly based on the EPM under the VCA. To make allowance for the compositional disorder effect, a correction to the alloy potential has been introduced. The zinc-blende polytype is considered as a model system. Our results over the full compositional range of the material of interest are presented and compared where possible with available experimental and previous theoretical data. Relations expressing the fundamental band-gap energy dependence of the high-frequency and static dielectric constants have been proposed for $Cd_{1-x}Zn_xSe$ alloys and compared with those proposed by Adachi [23] for compound semiconductors.

The layout of this paper is given as follows: the method of calculation is described in Section 2. The results and overall conclusion are presented in Sections 3 and 4, respectively.

2. Computational method

In the present calculations the EPM approach was used. In the EPM, the crystal potential is represented by a linear superposition of atomic potentials, which are modified so as to reproduce the experimental band-gap energies at selected points in the Brillouin zone. To ensure the semi-empirical results accurately reflected what is known from experiment, the fitting procedure gave a high priority to obtaining close agreement for the highest valence band and lowest conduction band at the Γ -point. Adjustments to the specific pseudopotential form factors on which the band-structure calculation depends are made using a non-linear least-squares [24,25] fitting procedure. The experimental and known data band-gap energies at Γ , X and L high symmetry points used in the fitting procedure for CdSe and ZnSe are shown in Table 1. The dimension of our eigenvalue problem is a (136×136) matrix. The final adjusted symmetric V_S and antisymmetric V_A pseudopotential form factors and the used lattice constants for CdSe and ZnSe are listed in Table 2. The appeal of this method is that the electronic structure can be calculated by solving a one-electron Schrödinger wave equation.

Table 1
Band-gap energies for CdSe and ZnSe fixed in the fits. The experimental values are at room temperature.

Compound	E_T^V (eV)	E_T^X (eV)	E_T^L (eV)
CdSe	1.69 ^a	3.875 ^b	3.612 ^b
ZnSe	2.70 ^c	3.18 ^d	3.31 ^d

^a Experimental value reported in Ref. [26].

^b Theoretical values reported in Ref. [27].

^c Experimental value reported in Ref. [28].

^d Theoretical values reported in Ref. [29].

Table 2
Pseudopotential parameters for CdSe and ZnSe.

Compound	Form factors (Ry)						Lattice constant (Å)
	V_S (3)	V_S (8)	V_S (11)	V_A (3)	V_A (4)	V_A (11)	
CdSe	-0.244129	0.007070	-0.007421	0.124697	0.129940	-0.008461	6.052
ZnSe	-0.225333	0.007070	-0.007421	0.116490	0.129940	-0.100180	5.668

For the ternary alloys $Cd_{1-x}Zn_xSe$ being studied here, the Hamiltonian is described by a component due to the virtual crystal, and another component in which the disorder effects are included as fluctuations around the virtual crystal [30]. The lattice constant of the alloys of interest is calculated using Vegard's law [31]:

$$a_{CdZnSe}(x) = (1-x)a_{CdSe} + xa_{ZnSe} \quad (1)$$

3. Results and discussion

By employing VCA, the direct band-gap ($\Gamma-\Gamma$) of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ has been calculated for different zinc concentration x ranging from 0 to 1. Our results are displayed in Fig. 1 (dotted curve with filled square symbols). Note that as one goes from CdSe to ZnSe (i.e. by increasing the zinc concentration from $x=0$ to 1) the band-gap ($\Gamma-\Gamma$) increases monotonically suggesting an optical band-gap bowing parameter of 0.26 eV. This value is slightly larger than that of 0.20 eV calculated by Poon et al. [32] using VCA approach. The experimental measurements reported by Areshkin et al. [33] showed that the optical band-gap bowing parameter for $Cd_{1-x}Zn_xSe$ at temperatures of 4.2 and 77 K is 0.35 eV. That value is larger than those obtained by both our VCA and that of Poon et al. [32]. Nevertheless, our VCA result is underestimated by about 26% with respect to experiment, whereas that of Poon et al. [32] is underestimated by 43%. It is seen that VCA underestimates the band-gap bowing factor of $Cd_{1-x}Zn_xSe$. This underestimation has also been reported for $CdSe_xTe_{1-x}$ and $ZnSe_xTe_{1-x}$ ternary alloys [32]. It indicates that VCA is no longer valid and some kind of local order may exist in these alloys.

In order to take into account the disorder effect, an improved VCA has been used. In that approach the alloy potential was

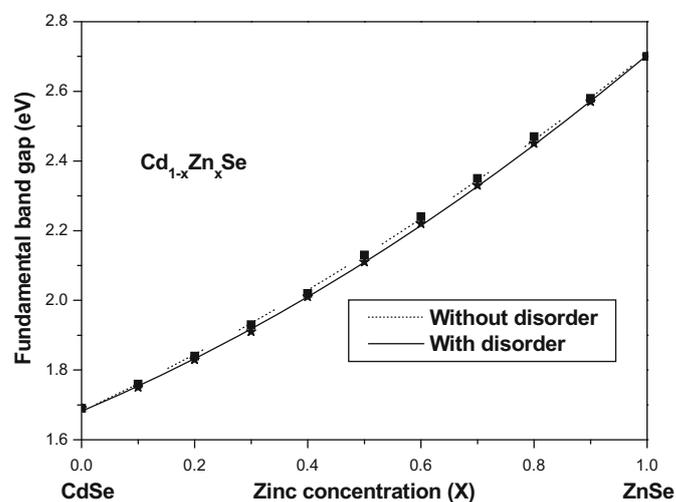


Fig. 1. Fundamental band-gap ($\Gamma-\Gamma$) in $Cd_{1-x}Zn_xSe$ versus zinc concentration, without disorder (dotted curve with filled square symbols) and with disorder (solid curve with filled star symbols).

expressed as [30,34,35]

$$V_{\text{alloy}}(r) = V_{\text{VCA}}(r) + V_{\text{dis}}(r) \quad (2)$$

where V_{VCA} is the periodic virtual crystal potential and $V_{\text{dis}}(r)$ represents the non-periodic potential due to the compositional disorder. In this case the pseudopotential form factors $V(G)$ are given by

$$V_{\text{CdZnSe}}(G) = (1-x)V_{\text{CdSe}}(G) + xV_{\text{ZnSe}}(G) - p[x(1-x)]^{1/2} (V_{\text{ZnSe}}(G) - V_{\text{CdSe}}(G)) \quad (3)$$

where G is a reciprocal lattice vector and p is treated as an adjustable parameter.

Using the improved VCA the composition dependence of the direct band-gap ($\Gamma-\Gamma$) for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ has been calculated. Our results are plotted in Fig. 1 (solid curve with filled star symbols). We observe that by increasing the zinc concentration x of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ from 0 to 1 the band-gap ($\Gamma-\Gamma$) value increases monotonically from 1.69 eV (CdSe) to 2.70 eV (ZnSe). Thus, for high concentrations of zinc, the fundamental optical band-gap of the material of interest becomes larger. This limits the efficiency of the photoelectrochemical solar cell [36]. Hence, the concentration of zinc in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ plays important role for the high performance of photoelectrochemical solar cells and one has to focus on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ at lower concentration of zinc in order to improve the performance of photoelectrochemical solar cell. The optical band-gap bowing factor obtained from the improved VCA results is determined and found to be 0.34 eV. This value is reached for $p=0.02$ obtained at room temperature. Experiments done at different temperatures in certain cases show quite some variation of the band-gap bowing factor with temperature [32]. However, Boucenna and Bouarissa [37] have recently shown that the effect of temperature on the optical band-gap bowing parameter in III-V ternary alloys is negligible. Moreover, Vurgaftman et al. [38] assumed that the bowing factor in III-V semiconductor alloys is independent of temperature. Giving the fact that the experimental bowing factor reported by Areshkin et al. [33] is 0.35 eV and was obtained at temperatures of 4.2 and 77 K, one can conclude that the agreement between our result and experiment is very satisfactory.

In all that follows the disorder effect is included in the calculation. In order to examine the possible extent of the direct-to-indirect band gap transition in the material of interest, the variation of the direct band-gap ($\Gamma-\Gamma$) and the indirect ones

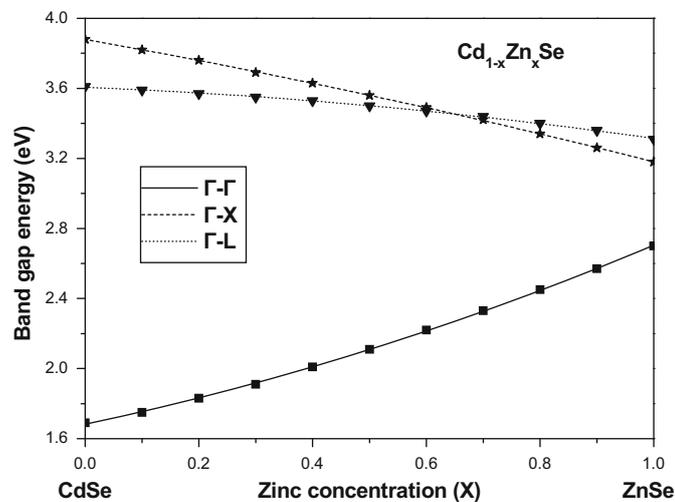


Fig. 2. Direct ($\Gamma-\Gamma$) (solid curve with filled square symbols) and indirect ($\Gamma-X$) (dashed curve with filled star symbols) and ($\Gamma-L$) (dotted curve with filled triangle symbols) band gap energies in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ versus zinc concentration.

($\Gamma-X$) and ($\Gamma-L$) versus zinc concentration x is plotted in Fig. 2. We observe that both indirect band-gaps ($\Gamma-X$) and ($\Gamma-L$) decrease monotonically with increasing the zinc concentration x , whereas the direct band-gap ($\Gamma-\Gamma$) increases. Assuming that the band-gap (E_g) versus zinc concentration curve is quadratic, one defines a band-gap bowing parameter b by the relation

$$E_g(x) = (1-x)E(0) + xE(1) - bx(1-x) \quad (4)$$

Using Eq. (4), the direct and indirect band-gaps versus zinc concentration x in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ are expressed by the following analytical relations:

$$E_{\Gamma-\Gamma}(x) = 1.69 + 0.67x + 0.34x^2 \quad (5)$$

$$E_{\Gamma-X}(x) = 3.88 - 0.58x - 0.12x^2 \quad (6)$$

$$E_{\Gamma-L}(x) = 3.61 - 0.14x - 0.16x^2 \quad (7)$$

The relevant values of b as calculated from the x dependent expressions (5–7) are 0.34, -0.12 and -0.16 eV for band-gaps ($\Gamma-\Gamma$), ($\Gamma-X$) and ($\Gamma-L$), respectively. For the fact that the experimental band-gap bowing factors for $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ are not available, our calculated ($\Gamma-X$) and ($\Gamma-L$) band-gap bowing factors are for reference. The behavior of the direct and indirect band-gaps in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ does not show a transition between the direct and indirect structures overall the composition range 0–1. Hence, one may conclude that $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ is a direct ($\Gamma-\Gamma$) band-gap semiconductor for all zinc concentrations x ranging from 0 to 1. This is consistent with the fact that both parent compounds of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ are direct band-gap materials.

The refractive index (n) of semiconductors is of considerable interest for both fundamental and applied considerations. In addition, devices such as photonic crystals, wave guides, solar cells and detectors require a pre-knowledge of the refractive index [39]. A correlation between n and E_g has significant bearing on the band structure of semiconductors and would be useful in finding an acceptable n value of the unknown material from this relation. In the present work, n has been calculated using three different models, all of which are directly related to E_g :

- (i) The Moss formula based on an atomic model [40],

$$n = \sqrt[4]{\frac{k}{E_g}} \quad (8)$$

where k is a constant with a value of 108 eV.

- (ii) The Ravindra et al. relation [41],

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (9)$$

with $\alpha=4.084$ and $\beta=-0.62 \text{ eV}^{-1}$.

- (iii) The Hervé and Vandamme empirical expression [42],

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (10)$$

where A and B are numerical constants with values of 13.6 and 3.4 eV, respectively.

The values of n obtained by using Moss, Ravindra et al. and Hervé and Vandamme relations, respectively, are 2.83, 3.04 and 2.85 for CdSe, and 2.51, 2.41 and 2.44 for ZnSe. The known values of n for CdSe and ZnSe quoted in Ref. [43] are 2.5 for both materials under load. Note that for CdSe, the agreement between our results and the known data is better than 14%, 22% and 15% when using Moss, Ravindra et al., and Hervé and Vandamme relations, respectively. For ZnSe, our results agree with the known data to within 1%, 4% and 3% when using relations (8), (9) and (10), respectively. It is clear from these comparisons that the better agreement between our results and known data is

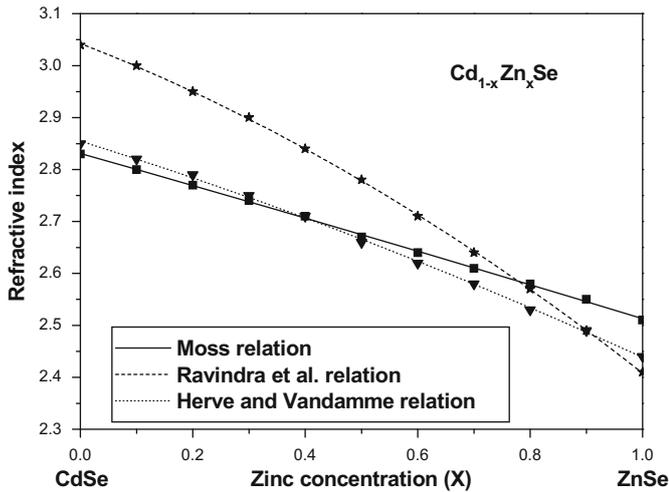


Fig. 3. Refractive index in $Cd_{1-x}Zn_xSe$ versus zinc concentration, calculated using: Moss relation (solid curve with filled square symbols), Ravindra et al. relation (dashed curve with filled star symbols) and Hervé and Vandamme relation (dotted curve with filled triangle symbols).

achieved when the Moss relation is used. Hence, the model has been preferred to other models and has been used in all that follows for the calculation of dielectric constants.

The zinc concentration dependence of n is shown in Fig. 3 for all the three models being considered here. The same trend for n is observed for all used models, in that increasing the zinc concentration x leads to a monotonic decrease of n . However, the rate of decrease seems to be dependent upon the used model. Since n is strongly connected with E_g and given the fact that E_g of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ increases with increasing the zinc concentration x (see Fig. 1), and n decreases with x (see Fig. 3), one may conclude that in $Cd_{1-x}Zn_xSe$, the smaller E_g gap material has a larger value of the n . This behavior is found to be generally common for most of the III–V and II–VI semiconductor alloys [44–47].

Based on the calculated values of n obtained from the Moss relation (which has been preferred to other models as mentioned above), the high-frequency dielectric constant (ϵ_∞) has been calculated for various zinc concentrations x in the range 0–1 using the following relation:

$$\epsilon_\infty = n^2 \quad (11)$$

The values of ϵ_∞ as illustrated by our results are 7.99, 7.15 and 6.32 for CdSe, $Cd_{0.50}Zn_{0.50}Se$ and ZnSe, respectively. To the best of the author's knowledge, so far no data are available for ϵ_∞ of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 \leq x \leq 1$) to compare with, and hence our results are predictions and may serve for a reference for future work. Fig. 4 (solid curve with filled square symbols) displays the evolution of the ϵ_∞ as a function of zinc concentration for $Cd_{1-x}Zn_xSe$. Note that by increasing the zinc concentration, ϵ_∞ decreases monotonically. This is not surprising since according to Eq. (11) one may expect such a behavior of ϵ_∞ to be qualitatively similar to that of n .

The calculations in the present work have been extended to include the static dielectric constant (ϵ_0). In this respect, ϵ_0 has been obtained using the relation that holds between ϵ_0 and ϵ_∞ [48] as follows:

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_\infty - 1} = 1 + v \quad (12)$$

where v is given by

$$v = \frac{\alpha_p^2(1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad (13)$$

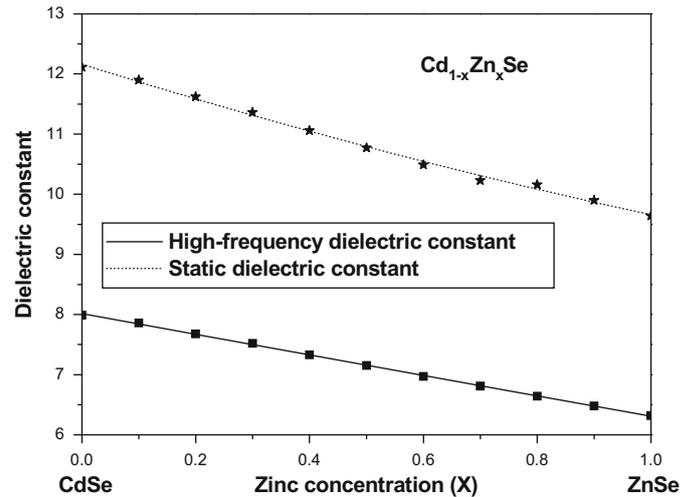


Fig. 4. High-frequency dielectric constant (solid curve with filled square symbols) and static dielectric constant (dotted curve with filled star symbols) in $Cd_{1-x}Zn_xSe$ versus zinc concentration.

α_p is the polarity which was obtained according to the Vogl definition [49],

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad (14)$$

$V_S(3)$ and $V_A(3)$ in Eq. (14) are the symmetric and antisymmetric pseudopotential form factors at $G(111)$, respectively. α_c is the covalency defined as

$$\alpha_c = \sqrt{1 - \alpha_p^2} \quad (15)$$

Our results regarding ϵ_0 for CdSe, $Cd_{0.50}Zn_{0.50}Se$ and ZnSe are 12.11, 10.77 and 9.64, respectively. Due to the lack of data in the literature (that we are aware of) from ϵ_0 of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ($0 \leq x \leq 1$), our obtained value for ZnSe is compared with that of 9.1 reported for the optical low frequency dielectric constant of ZnSe [43] showing reasonably good agreement. The zinc concentration dependence of ϵ_0 is plotted in Fig. 4 (dotted curve with filled star symbols). We observe that ϵ_0 varies non-linearly with x and exhibits almost the same qualitative behavior as that of ϵ_∞ . Accordingly, one may conclude that by increasing the zinc concentration of $Cd_{1-x}Zn_xSe$, the ability of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ to store electrical potential energy under the influence of an electric field decreases.

As n is strongly related to E_g and giving the fact that ϵ_∞ and ϵ_0 depends on n , an attempt has been made to scale ϵ_∞ and ϵ_0 with E_g in $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ternary alloys as shown in Figs. 5 and 6. This scaling has been compared with that obtained from the relations reported very recently by Adachi [23] for compound semiconductors. The relations proposed by Adachi [23] that scale ϵ_∞ and ϵ_0 with E_g are

$$\epsilon_\infty = 11.26 - 1.42E_g \quad (16)$$

$$\epsilon_0 = 18.52 - 3.08E_g \quad (17)$$

Using relations (16) and (17) for $Cd_{1-x}Zn_xSe$, we have plotted ϵ_∞ (Fig. 5, solid curve with filled square symbols) and ϵ_0 (Fig. 6, solid curve with filled square symbols) versus lowest direct band-gap energy E_g . A scaling of our data regarding ϵ_∞ and ϵ_0 with E_g (dotted curves with filled star symbols in Figs. 5 and 6, respectively) using a least-squares fit gives the following relations:

$$\epsilon_\infty = 13.34 - 4.13E_g + 0.57E_g^2 \quad (18)$$

$$\epsilon_0 = 21.90 - 7.93E_g + 1.26E_g^2 \quad (19)$$

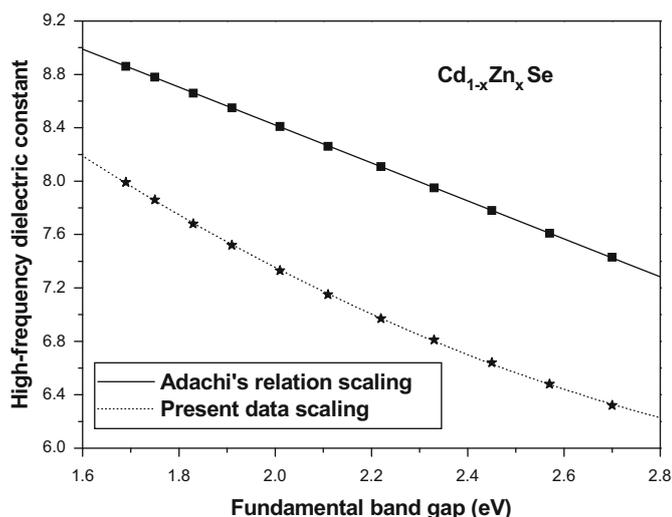


Fig. 5. Dependence of the high-frequency dielectric constant on the fundamental band-gap energy (E_g) in $Cd_{1-x}Zn_xSe$. The dotted curve with filled star symbols is the scaling of the present data; the solid curve with filled square symbols is the scaling made using Adachi's relation [23].

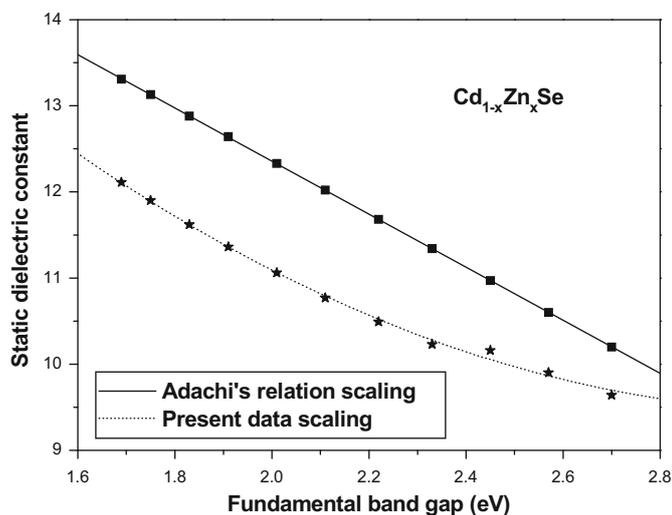


Fig. 6. Dependence of the static dielectric constant on the fundamental band-gap energy (E_g) in $Cd_{1-x}Zn_xSe$. The dotted curve with filled star symbols is the scaling of the present data; the solid curve with filled square symbols is the scaling made using Adachi's relation [23].

Eqs. (18) and (19) obtained from our data regarding $Cd_{1-x}Zn_xSe$ indicate clearly that our data scaling exhibit a non-linear behavior with respect to E_g which is different from the linear behavior estimated from relations (16) and (17) reported by Adachi [23] for compound semiconductors.

4. Conclusion

In summary, the composition dependence of the optical and dielectric properties of $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ternary mixed crystals has been studied. The calculations are mainly performed by means of the EPM within the VCA to which the compositional disorder effect is added as an effective potential. The agreement between our results and the known data in the literature is found to be reasonably good. The absorption at the optical gaps suggested that $Cd_{1-x}Zn_xSe$ is a direct band-gap semiconductor within the whole range of the zinc concentration x . It is shown that the lower

concentration of zinc in $Cd_{1-x}Zn_xSe$ plays important role in improving the performance of photoelectrochemical solar cell. The refractive index and high-frequency and static dielectric constants are found to decrease monotonically with increasing the zinc concentration x . The high-frequency and static dielectric constants have been scaled with E_g using both our data and those obtained from Adachi's suggested relations. Our data scaling showed that both dielectric constants exhibit a non-linear scaling behavior with respect to E_g . This does not agree with the linear scaling obtained using the data estimated from Adachi's proposed relations.

References

- [1] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Tanaka, A. Yoshida, *Thin Solid Films* 343 (1999) 516.
- [2] G. Laukaitis, S. Lindroos, S. Tamulevičius, M. Leskela, M. Račkaitis, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 396.
- [3] S.D. Chavhan, S.V. Bagul, R.R. Ahire, N.G. Deshpande, A.A. Sagade, Y.G. Gudage, R. Sharma, *J. Alloys Compd.* 436 (2007) 400.
- [4] K.R. Murali, M. Balasubramanian, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 734.
- [5] G.H. Schoemaker, E.P.A.M. Bakkers, J.J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2329.
- [6] K. Singh, R.K. Pathak, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2693.
- [7] S. Licht, *Electrochem. Soc. (Interface)* 6 (1993) 37.
- [8] T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3232.
- [9] P.S. Nair, K.P. Fritz, G.D. Scholes, *Chem. Commun.* (2004) 2084.
- [10] R.B. Kale, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.H. Han, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3109.
- [11] S.D. Chavhan, R.S. Mane, T. Ganesh, W. Lee, S.-H. Han, S. Senthilarasu, S.-H. Lee, *J. Alloys Compd.* 474 (2009) 210.
- [12] V. Kishore, V.K. Saraswat, N.S. Saxsena, T.P. Sharma, *Bull. Mater. Sci.* 28 (2005) 431.
- [13] B. Schreder, T. Kümmell, G. Bacher, A. Forchel, G. Landwehr, A. Materny, W. Kiefer, *J. Cryst. Growth* 214/215 (2000) 787.
- [14] C. Trager-Cowan, D.M. Bagnall, F. McGow, W. McCallum, K.P. O'Donnell, P.C. Smith, P.J. Wright, B. Cockayne, K.A. Prior, J.T. Mullins, G. Horsburgh, B.C. Cavenett, *J. Cryst. Growth* 159 (1996) 618.
- [15] P.P. Hankare, P.A. Chate, M.R. Asabe, S.D. Delekar, I.S. Mulla, K.M. Garadkar, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 17 (2006) 1055.
- [16] D.S. Suttrave, G.S. Shahane, V.B. Patil, L.P. Deshmukh, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 298.
- [17] S. Saib, N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B* 47 (2005) 379.
- [18] A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Villesuzanne, *Phys. Scr.* 80 (2009) 055702.
- [19] S. Saib, N. Bouarissa, *Solid State Electron.* 50 (2006) 763.
- [20] S. Saib, N. Bouarissa, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 486209.
- [21] N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B* 32 (2003) 139.
- [22] N. Bouarissa, M. Boucenna, *Phys. Scr.* 79 (2009) 015701.
- [23] S. Adachi, *Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Wiley, Chichester, 2005.
- [24] T. Kobayashi, H. Nara, *Bull. Coll. Med. Sci. Tohoku Univ.* 2 (1993) 7.
- [25] A. Bechiri, N. Bouarissa, *Superlatt. Microstruct.* 39 (2006) 478.
- [26] K. Ichino, Y.-H. Wu, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, *J. Crystal Growth* 117 (1992) 527.
- [27] L.W. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 17398.
- [28] O. Madelung (Ed.), *Semiconductors—Basic Data*, Springer, Berlin, 1996.
- [29] G.-D. Lee, M.H. Lee, J. Ihm, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1459.
- [30] S.J. Lee, T.S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 3253.
- [31] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [32] H.C. Poon, Z.C. Feng, Y.P. Feng, M.F. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 2783.
- [33] A.G. Areshkin, G.S. Pekar, G.N. Polisskii, T.B. Popova, L.G. Suslina, D.L. Fedorov, *Sov. Phys.-Solid State* 28 (1986) 2109.
- [34] N. Bouarissa, *Phys. Lett. A* 245 (1998) 285.
- [35] A. Bechiri, F. Benmakhlouf, N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 507.
- [36] L.P. Deshmukh, C.B. Rotti, K.M. Garadkar, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997) 45.
- [37] M. Boucenna, N. Bouarissa, *Czech. J. Phys.* 55 (2005) 65.
- [38] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5815.
- [39] N.M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, *Infrared Phys. Technol.* 50 (2007) 21.
- [40] V.P. Gupta, N.M. Ravindra, *Phys. Status Solidi B* 100 (1980) 715.
- [41] N.M. Ravindra, S. Auluck, V.K. Srivastava, *Phys. Status Solidi B* 93 (1979) k155.
- [42] P. Hervé, L.K.J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.
- [43] D.W. Palmer. Available from: <www.semiconductors.co.uk> (accessed 03.08).
- [44] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [45] N. Bouarissa, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2974.
- [46] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 387.
- [47] L. Hannachi, N. Bouarissa, *Physica B* 404 (2009) 3650.
- [48] S. Yu Davydov, S.K. Tikhonov, *Semiconductors* 32 (1998) 947.
- [49] P. Vogl, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11 (1978) 251.

Refractive index and dielectric constants of lattice matched and mismatched $\text{Cd}_x \text{Zn}_{1-x} \text{Se}_y \text{Te}_{1-y}$ quaternary alloys

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2010 Phys. Scr. 82 035702

(<http://iopscience.iop.org/1402-4896/82/3/035702>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 41.200.220.83

The article was downloaded on 04/09/2010 at 14:08

Please note that [terms and conditions apply](#).

Refractive index and dielectric constants of lattice matched and mismatched $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ quaternary alloys

F Mezrag¹, N Bouarissa², M Boucenna¹ and L Hannachi³

¹ Physics Department, Faculty of Science and Engineering, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

² Department of Physics, Faculty of Science, King Khalid University, Abha, PO Box 9004, Saudi Arabia

³ Department of Physics, Faculty of Science, University of Setif, 19000 Setif, Algeria

E-mail: n.bouarissa@yahoo.fr

Received 7 April 2010

Accepted for publication 19 July 2010

Published 1 September 2010

Online at stacks.iop.org/PhysScr/82/035702

Abstract

We report on a study of optical properties, namely the refractive index and high-frequency and static dielectric constants of zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ under conditions of lattice matching and lattice mismatching to ZnTe substrates. The calculations are mainly based on the pseudopotential approach under a virtual crystal approximation. Our results show that the $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe is a direct band-gap semiconductor for all possible values of x and y ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.879$). The studied features are found to be strongly dependent on the lattice mismatch percentage. The present investigation provides more opportunities to obtain diverse refractive indices and dielectric constants, while still controlling the composition parameters (x and y) and/or the lattice mismatch percentage.

PACS numbers: 71.20.-b, 78.20.Ci, 71.55.Gs, 78.20.-e, 77.22.-d

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version.)

1. Introduction

In the last few decades, compound semiconductors have attracted much interest. This is essentially due to their potential applications in electronic and optoelectronic devices. Almost all the semiconductors of practical interest are group IV, III-V and II-VI semiconductors, and the range of technical applications of such semiconductors is extremely wide. As a matter of fact, the investigation of properties of III-V and II-VI compounds and a very successful application of some of them in semiconductor devices increased the interest in tetrahedral compounds [1]. Nevertheless, the binary compound semiconductors maintain a limited number of discrete properties, such as a band gap and a lattice constant.

Numerous applications require intermediate properties, i.e. between those of binary compounds. This can be achieved by taking ternary alloys $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$ [2–4]. However, to add an additional degree of freedom to band-gap and lattice parameter tuning, one can use quaternary alloys

$\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ with adjustable x and y compositions. These materials can be lattice matched to binary substrates [5–10].

$\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$ quaternary alloys are materials widely used for application in a variety of electronic devices. The main goal has been the possible use of them in double heterostructure blue laser diodes (LDs) [11–14]. Nevertheless, optoelectronic device parameters in such quaternary systems have been hampered by a lack of definite knowledge of many different material parameters. In fact, the development of new electronic and optoelectronic materials depends not only on materials engineering at a practical level but also on a clear understanding of the properties of materials and the fundamental science behind these properties. It is the properties of a material that eventually determine its usefulness in applications [1].

In this paper, the optical properties of quaternary alloys $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe are reported. Special attention is given to the study of these properties when the lattice matching condition is not satisfied (lattice mismatched alloys). The purpose of this study

Table 1. Band-gap energies for ZnTe, CdTe, CdSe and ZnSe fixed in the fits.

Compound	E_{Γ}^{Γ} (eV)	E_{Γ}^X (eV)	E_{Γ}^L (eV)
ZnTe	2.263 ^a	3.05 ^b	2.38 ^b
CdTe	1.5045 ^c	3.48 ^d	2.47 ^d
CdSe	1.69 ^e	3.875 ^f	3.612 ^f
ZnSe	2.70 ^g	3.18 ^h	3.31 ^h

^aExperimental value reported in [23].^bExperimental values quoted by Lee *et al* [24].^cExperimental value reported in [25].^dTheoretical values reported in [26].^eExperimental value reported in [13].^fTheoretical values reported in [27].^gExperimental value reported in [28].^hTheoretical values reported in [24].

is to present the optical material parameters of lattice matched and mismatched $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ quaternary alloys. The parameters to be presented are: the direct and indirect band-gap energies, the refractive index and the high-frequency and static dielectric constants. The band-gap energy is strongly connected with the operating wavelength of the optoelectronic devices [6, 15] and hence it is one of the most important device parameters, whereas the refractive index forms an important part in the design of heterostructure lasers and other waveguiding devices [15]. To provide a basis for understanding future device concepts and applications, we have for the first time, to the best of our knowledge, computed the optical properties of lattice mismatched $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ and lattice matched $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ to the ZnTe substrate. The calculations are mainly based on the empirical pseudopotential method (EPM) under the virtual crystal approximation (VCA). The self-consistent pseudopotential method in the local density approximation usually underestimates the band gap [16, 17]. The quasi-particle model [18, 19] is reliable, but it is time consuming for the computation of quaternary alloys. The EPM within the VCA is simple and still offers a reasonably accurate means of obtaining the overall band structure of the alloys [7, 8].

2. Computational method

The calculations are performed using the EPM under the VCA. The empirical nature of the pseudopotential method is incorporated by adjusting the values of the pseudopotential form factors so as to achieve the closest agreement of the calculated energy levels with those known in the literature (see e.g. [20]). The empirical pseudopotential parameters are optimized using the nonlinear least-squares method [21, 22]. The experimental and known data regarding the band-gap energies for ZnTe, CdTe, CdSe and ZnSe at Γ , X and L high symmetry points in the Brillouin zone used in the fitting procedure are shown in table 1. The final local adjusted symmetric V_S and antisymmetric V_A pseudopotential form factors and the used lattice constants for binary compounds under load are given in table 2. In the local pseudopotential approach, V_S and V_A are only dependent on the magnitude of G .

The formalism can be easily generalized to the case of an alloy using the VCA in which the atomic potential is replaced by a weighted average of those of the individual elements. In practice, V_S and V_A of an alloy can be expressed in terms of those of the binary compounds involved. Thus, for the quaternary system of interest, namely $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$, the V_S and V_A are written as

$$V_S^{\text{alloy}} = xyV_S^{\text{CdSe}} + (1-x)yV_S^{\text{ZnSe}} + x(1-y)V_S^{\text{CdTe}} + (1-x)(1-y)V_S^{\text{ZnTe}}, \quad (1)$$

$$V_A^{\text{alloy}} = xyV_A^{\text{CdSe}} + (1-x)yV_A^{\text{ZnSe}} + x(1-y)V_A^{\text{CdTe}} + (1-x)(1-y)V_A^{\text{ZnTe}}. \quad (2)$$

The variation of the lattice constant of the quaternary alloy of interest versus compositions x and y is assumed to follow Vegard's law, i.e.

$$a_{\text{alloy}} = xy a_{\text{CdSe}} + (1-x)y a_{\text{ZnSe}} + x(1-y)a_{\text{CdTe}} + (1-x)(1-y)a_{\text{ZnTe}}, \quad (3)$$

where a_{CdSe} , a_{ZnSe} , a_{CdTe} and a_{ZnTe} are the lattice constants of CdSe, ZnSe, CdTe and ZnTe, respectively.

The lattice matching condition for the $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ quaternary system on the ZnTe substrate will be obtained later by using expression (3).

The refractive index (n) has been obtained using the Moss formula [29]

$$n = \sqrt[4]{\frac{k}{E_g}}, \quad (4)$$

where E_g stands for the energy band gap and the constant k is taken to be 108 eV, which is the revised value suggested by Ravindra and Srivastava [30]. The model has been preferred to other models [31, 32], because it is found to give better agreement with the known data for n in II–VI semiconductors [33].

The high-frequency dielectric constant (ε_{∞}) is estimated using the relation

$$\varepsilon_{\infty} = n^2. \quad (5)$$

The static dielectric constant (ε_0) is calculated using the following expression [34]:

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_{\infty} - 1} = 1 + \frac{\alpha_p^2 (1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4}, \quad (6)$$

where α_p is the polarity as defined by Vogl [35]:

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)}. \quad (7)$$

$V_S(3)$ and $V_A(3)$ in equation (7) are the symmetric and antisymmetric pseudopotential form factors at G (111), respectively. α_c is covalency defined as

$$\alpha_c = \sqrt{1 - \alpha_p^2}. \quad (8)$$

Table 2. Pseudopotential parameters for ZnTe, CdTe, CdSe and ZnSe.

Compound	Form factors (Ryd)						Lattice constant (Å)
	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
ZnTe	-0.247 293	0.021 262	0.255 724	0.030 061	0.116	0.290 414	6.1037
CdTe	-0.396 388	0.198 275	0.459 548	0.1311	0.28	0.708 145	6.48
CdSe	-0.404 199	0.174 645	0.340 923	0.1311	0.28	0.572 395	6.052
ZnSe	-0.225 333	0.007 070	-0.007 421	0.116 490	0.129 940	-0.100 180	5.668

3. Results and discussion

The lattice matching condition for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ on the ZnTe substrate is as follows:

$$x = \frac{0.4357y}{0.0077y + 0.3763} \quad (0 \leq x \leq 1, \quad 0 \leq y \leq 0.879). \quad (9)$$

The direct (Γ - Γ), and indirect (Γ -X) and (Γ -L) band-gap energies of the material under load have been calculated at various composition parameters x and y . Taking as the reference energy level the top of the valence band at Γ point, the curves for conduction Γ , X and L valleys of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe are plotted against the composition y in figure 1. It is to be noted from figure 1 that all band-gap energies of interest vary nonlinearly and non-monotonically with the composition y . The extent of the direct-to-indirect band-gap transition has been examined in these calculations. Our results indicate that $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe does not show a transition between the direct and indirect structures over all of the y composition range 0–0.879; hence, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}/\text{ZnTe}$ is a direct band-gap semiconductor for all possible values of x and y given in equation (9). Lattice matched to ZnTe, the lowest energy (Γ - Γ) varies in the range 1.72–2.95 eV. The obtained results concerning the (Γ - Γ), (Γ -X) and (Γ -L) energy band gaps of interest are fitted by a least-squares procedure giving the following analytical expressions:

$$E_{\Gamma-\Gamma}(y) = 2.27 + 3.70y - 4.89y^2, \quad (10)$$

$$E_{\Gamma-X}(y) = 3.00 + 6.01y - 5.70y^2, \quad (11)$$

$$E_{\Gamma-L}(y) = 2.62 + 8.58y - 8.68y^2. \quad (12)$$

The unit of energy is eV. The quadratic terms are referred to as band-gap bowing parameters. In the absence of experimental and previous theoretical data on band-gap bowing factors of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe, our results are predictions. Note that the bowing trends of the Γ , X and L energy gaps are similar.

When the lattice matching condition given by equation (9) is not satisfied, for each couple (x, y) ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.879$), there is of course a difference between the lattice constant of the quaternary alloy under load and that of the substrate (ZnTe in our case). The lattice mismatch $\Delta a/a_{\text{ZnTe}}$ is expressed by

$$\frac{\Delta a}{a_{\text{ZnTe}}} = \frac{(a_{\text{alloy}} - a_{\text{ZnTe}})}{a_{\text{ZnTe}}} \times 100\%, \quad (13)$$

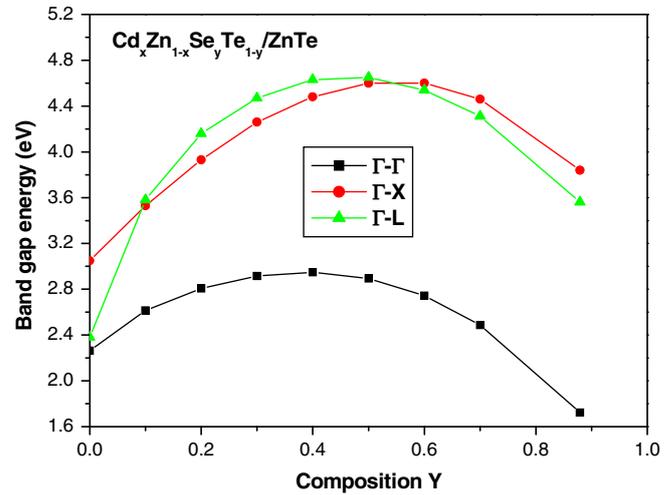


Figure 1. Direct (Γ - Γ) and indirect (Γ -X) and (Γ -L) band-gap energies in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe versus the composition parameter y .

where a_{ZnTe} is the lattice constant of ZnTe given in table 2. Figure 2 illustrates our calculated results on the lattice mismatch dependence of the conduction Γ , X and L valleys of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$. We observe that all band-gap energies of interest show a strong dependence on lattice mismatch. Once the material under load is lattice mismatched, all band gaps decrease with respect to those when the material is lattice matched to ZnTe (lattice mismatch is 0%). This may provide more opportunities to obtain diverse energy band gaps while still controlling the lattice mismatch percentage by fixing the composition parameter y and varying the value of x .

The refractive index (n) is a physical property that quantifies the refraction of light by a solid or liquid. Estimation of n is important for optical wave guiding in optoelectronic structures such as heterojunction LDs, optical amplifiers or optical fibers. Using equation (4), the refractive index of the system $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}/\text{ZnTe}$ has been calculated for different composition parameters x and y . Our results are given in table 3. Also shown for comparison are the known data from the literature. Note that the agreement between our result regarding $y=0$ (i.e. ZnTe) and that of [36] is better than 4%. For compositions y larger than zero, our results are predictions. The variation of n against the composition y is depicted in figure 3. Note that as the composition parameter y increases from 0 to 0.879, n decreases from 2.63 for $y=0$ to 2.46 for $y=0.4$ and then increases gradually up to 2.81 for $y=0.879$. The variation is nonlinear.

The variation of n as a function of the lattice mismatch percentage for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$ is displayed in figure 4. Note that the value of n is enhanced once the quaternaries

Table 3. Calculated refractive index (n), optical high-frequency dielectric constant (ϵ_∞) and optical static dielectric constant (ϵ_0) of zinc-blende $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe for various compositions y .

Composition parameter y	n	ϵ_∞	ϵ_0
0	2.63, 2.72 ^a	6.91	7.04
0.2	2.49	6.20	6.69
0.3	2.47	6.09	6.76
0.5	2.47	6.11	7.02
0.7	2.57	6.59	7.66
0.879	2.81	7.91	9.23

^aThe known data from [36].

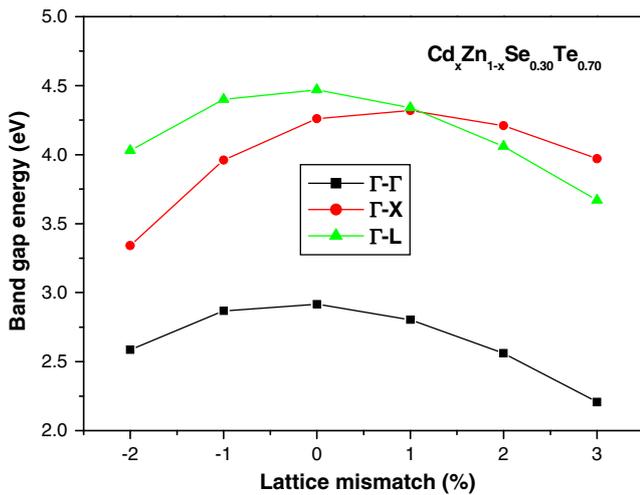


Figure 2. Direct ($\Gamma-\Gamma$) and indirect ($\Gamma-X$) and ($\Gamma-L$) band-gap energies in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$ versus the lattice mismatch percentage.

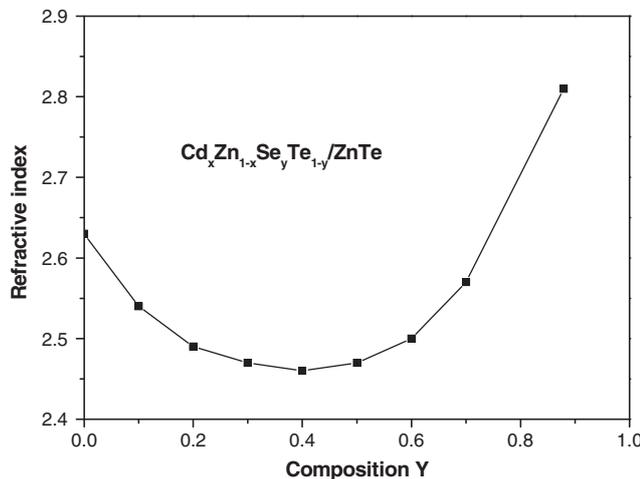


Figure 3. Refractive index in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe versus the composition parameter y .

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ are not lattice matched to ZnTe. Again this may give more opportunities to obtain diverse refractive indices. The behavior of n with respect to the lattice mismatch is opposite to that of the fundamental band gap ($\Gamma-\Gamma$) shown in figure 2. This result is an expected one, since according to equation (4), the smaller fundamental band-gap material has a larger value of n . This trend is found to be generally common for most of the III-V and II-VI semiconductors [6, 37, 38].

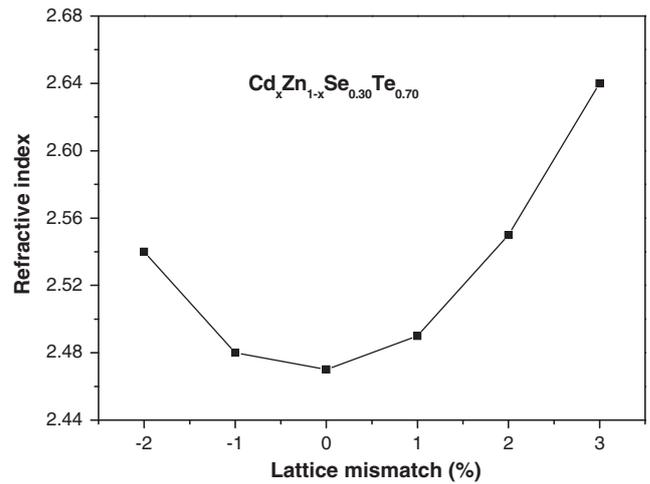


Figure 4. Refractive index in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$ versus the lattice mismatch percentage.

The dielectric constant is the ratio of the permittivity of a substance to the permittivity of free space. It is an expression of the extent to which a material concentrates electric flux. Based on the calculated values of n , the high-frequency dielectric constant (ϵ_∞) has been estimated for different composition parameters x and y using equation (5). Besides, the static dielectric constant (ϵ_0) has also been determined using equations (6)–(8). Our results regarding ϵ_∞ and ϵ_0 for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe at various composition parameters x and y are listed in table 3. Due to lack of both experimental and theoretical data, in the literature, on the ϵ_∞ and ϵ_0 of quaternaries of interest, to the best of our knowledge the present results stand, therefore, as predictions for ϵ_∞ and ϵ_0 . The variation of ϵ_∞ and ϵ_0 as a function of composition y for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}/\text{ZnTe}$ is plotted in figure 5. We observe that as y increases from 0 to 0.879, ϵ_∞ decreases from 6.91 at $y = 0$ to 6.05 at $y = 0.4$ and then it increases gradually up to 7.91 for $y = 0.879$. The situation is different for ϵ_0 , which decreases from 7.04 at $y = 0$ to 6.69 at $y = 0.2$ and then increases up to 9.23 for $y = 0.879$. The trends of ϵ_∞ and ϵ_0 indicate that both dielectric constants increase for large Se concentrations. The increase in the dielectric constant leads to an increase in the electric flux density. This enables quaternaries under load to hold their electric charge for long periods of time and/or to hold large quantities of charge. Generally, materials with high dielectric constants are useful in the manufacture of high-value capacitors.

The lattice mismatch dependence of ϵ_∞ and ϵ_0 for $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$ is shown in figure 6. We note that both values of ϵ_∞ and ϵ_0 are highly enhanced when the lattice mismatch becomes larger. This may also increase the ability of the material of interest to hold large quantities of charge for a long period of time.

4. Conclusion

The optical properties, namely the refractive index and dielectric constants of lattice matched and mismatched $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ quaternary alloys, have been investigated using the EPM under the VCA. A summary of the key findings

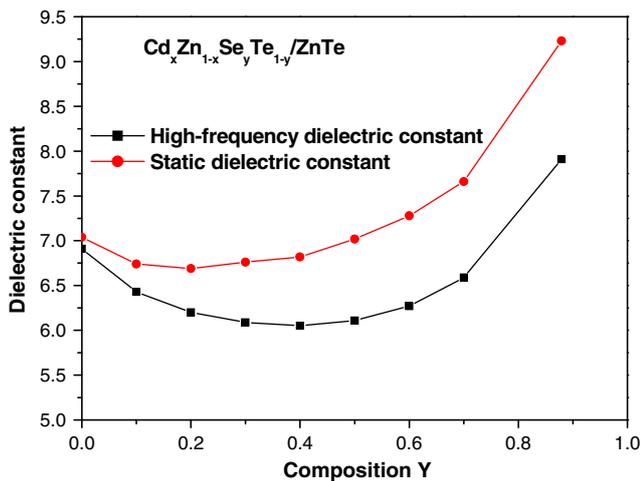


Figure 5. High-frequency and static dielectric constants in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to ZnTe versus the composition parameter y .

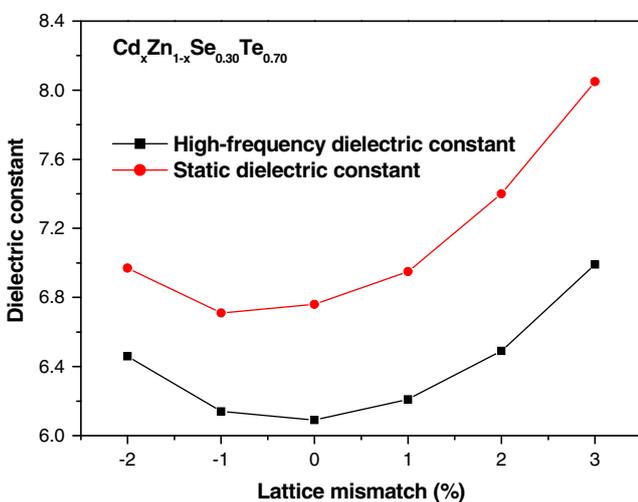


Figure 6. High-frequency and static dielectric constants in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$ versus the lattice mismatch percentage.

is follows: (i) the agreement between our results and the known data that are available only for binary compounds of interest is good. (ii) The direct and indirect band gap energies, refractive index and high-frequency and static dielectric constants of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ quaternaries lattice matched to ZnTe vary nonlinearly with the composition parameter y . (iii) $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$ lattice matched to the ZnTe substrate is found to be a direct band-gap semiconductor for all possible values of x and y ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.879$). (iv) All the studied optical parameters showed a strong dependence on the lattice mismatch percentage.

These results indicate that by varying the composition parameter y and/or the lattice mismatch percentage of

the system $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}/\text{ZnTe}$, one may have more opportunities to obtain diverse refractive indices and dielectric constants, which can improve the properties of the crystals.

References

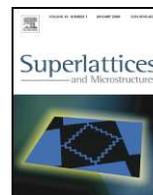
- [1] Adachi S 2005 *Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Chichester: Wiley)
- [2] Bouarissa N 1998 *Phys. Lett. A* **245** 285
- [3] Bouarissa N 2007 *Physica B* **393** 73
- [4] Lindsay A, O'Reilly E P, Andreev A D and Ashley T 2008 *Phys. Rev. B* **77** 165205
- [5] Adachi S 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 5863
- [6] Adachi S 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 4869
- [7] Feng Y P, Teo K L, Li M F, Poon H C, Ong C K and Xia J B 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 3948
- [8] Teo K L, Feng Y P, Li M F, Chong T C and Xia J B 1994 *Semicond. Sci. Technol.* **9** 349
- [9] Yang F and Zheng R 2007 *Solid State Commun.* **141** 555
- [10] Hafaiedh A and Bouarissa N 2009 *Mater. Chem. Phys.* **115** 122
- [11] Jeon H, Ding J, Nurmikko A V, Luo H, Samarth N, Furdyna J K and Bonner W A 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 2413
- [12] Sun G, Shahzad K, Gaines J M and Khurgin J B 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 310
- [13] Ichino K, Wu Y-H, Kawakami Y, Fujita S and Fujita S 1992 *J. Crystal Growth* **117** 527
- [14] Gunshor R L and Nurmikko A V (ed) 1997 *Semiconductor and Semimetals* vol 44 (New York: Academic)
- [15] Casey H C Jr and Panish M B 1978 *Heterostructure Lasers Parts A and B* (New York: Academic)
- [16] Surch M P, Li M F and Louie S G 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4289
- [17] Saib S and Bouarissa N 2006 *Solid State Electron.* **50** 763
- [18] Hybertsen M S and Louie S G 1985 *Phys. Rev. B* **32** 7005
- [19] Hybertsen M S and Louie S G 1986 *Phys. Rev. B* **34** 5390
- [20] Cohen M L and Chelikowsky J R 1988 *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors* (Berlin: Springer)
- [21] Kobayashi T and Nara H 1993 *Bull. Coll. Med. Sci. Tohoku Univ.* **2** 7
- [22] Bouarissa N and Boucenna M 2009 *Phys. Scr.* **79** 015701
- [23] Maksimov O and Tamargo M C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 782
- [24] Lee G-D, Lee M H and Ihm J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1459
- [25] Yang J, Zidon Y and Shapira Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 703
- [26] Kobayashi A, Sankey O F and Dow J D 1982 *Phys. Rev. B* **25** 6367
- [27] Wang L W and Zunger A 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17398
- [28] Madelung O (ed) 1996 *Semiconductors—Basic Data* (Berlin: Springer)
- [29] Moss T S 1950 *Proc. Phys. Soc. B* **63** 167
- [30] Ravindra N M and Srivastava V K 1979 *Infrared Phys.* **19** 603
- [31] Ravindra N M, Auluck S and Srivastava V K 1979 *Phys. Status Solidi b* **93** k155
- [32] Hervé P and Vandamme L K J 1994 *Infrared Phys. Technol.* **35** 609
- [33] Bouarissa N 2007 *Physica B* **399** 126
- [34] Yu Davydov S and Tikhonov S K 1998 *Semiconductors* **32** 947
- [35] Vogl P 1978 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** 251
- [36] Palmer D W 2008 www.semiconductors.co.uk
- [37] Bouarissa N 2001 *Mater. Chem. Phys.* **72** 387
- [38] Hannachi L and Bouarissa N 2009 *Physica B* **404** 3650



Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlattices



Energy gaps and carrier effective masses of quasi-binary $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ crystals

W. Kara Mohamed^a, F. Mezrag^b, N. Bouarissa^{c,*}

^a Centre Universitaire de Bordj-Bou-Argeridj, El-Anasser, 34265 Bordj-Bou-Argeridj, Algeria

^b Physics Department, Faculty of Science and Engineering, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

^c Department of Physics, Faculty of Science, King Khalid University, Abha, P.O. Box 9004, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 August 2009

Received in revised form

16 October 2009

Accepted 2 November 2009

Available online 25 November 2009

Keywords:

Quasi-crystals

Electronic properties

Pseudopotentials

ABSTRACT

We present a pseudopotential calculation within the virtual crystal approximation of the energy band gaps and electron and heavy-hole effective masses in zinc blende $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ quasi-binary crystals. To make allowance for the compositional disorder, the Hamiltonian is described by a component due to the virtual crystal, and another component in which the disorder effects are included. In general, our results are in good agreement with the available experimental data to within a few per cent. The study showed that the calculated electronic quantities in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ are significantly different from those in the GaP and ZnSe parent compounds. This could provide more diverse opportunities to obtain desired electronic properties. The information gathered by the present work may be useful for visible applications.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, efforts have been made to provide a deeper understanding of electronic properties of semiconductors. Binary compound semiconductors maintain a limited number of discrete properties (band gap and lattice constant). However, numerous applications require intermediate properties (between those of the binary compounds) [1]. The desired intermediate properties can be obtained by growing solid solutions of two binary compound semiconductors.

An additional degree of freedom for band-gap and lattice parameter tuning can be achieved by introducing quaternary alloys [2–4]. These can be formed by lattice matching to a binary compound.

* Corresponding author.

E-mail address: n_bouarissa@yahoo.fr (N. Bouarissa).

Table 1
Band-gap energies at room temperature for GaP and ZnSe fixed in the fits.

Compound	E_T^T (eV)	E_T^X (eV)	E_T^L (eV)
GaP	2.78 ^a	2.26 ^a	2.6 ^a
ZnSe	2.70 ^b	3.18 ^c	3.31 ^c

^a Ref. [15].

^b Ref. [16].

^c Ref. [17].

Table 2
Pseudopotential parameters for GaP and ZnSe.

Compound	Form factors (Ry)						Lattice constant (Å)
	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
GaP	−0.210510	0.03	0.072244	0.132668	0.07	0.02	5.451
ZnSe	−0.225333	0.007070	−0.007421	0.116490	0.129940	−0.100180	5.668

However, miscibility gaps in the pseudo-quaternary systems and phase separation are the main obstacles for quaternary alloy solidification from melts [5–7].

A new class of quasi-binary semiconductor alloys has been synthesized. This has been achieved by mixing III–V and III–V or III–V and II–VI compounds. Bulk crystals grown from the melt have been reported by Dutta and Ostrogorsky [5,8]. Their investigation was focused on quasi-binary $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{InAs})_x$ crystals. Brodovoi et al. [9] reported the growth of $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$, whereas Glicksman et al. [10] have reported the behavior of the electron energy bands in solid solutions of $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$. The quasi-binary alloys were found to exhibit band gaps [5,11], structural quality [8], optical and vibrational properties [12] significantly different from those of conventional quaternary alloys. This may provide more diverse opportunities to achieve desired physical properties.

In addition to the experimental advances, reliable computational methods for electronic structure calculations may provide important complementary data to the experimental work. This has prompted us to make such a theoretical study on quasi-binary $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ crystals. The choice of the GaP–ZnSe quasi-binary system for this study was motivated by the close lattice constants of the parent compounds, the tunability of the band gap and electronic properties.

The paper is organized as follows. Following this brief introduction, the computational method adopted in this work is described in Section 2. The results are presented and discussed in Section 3. Finally, a summary of the present work is given in Section 4.

2. Computational method

The calculations are mainly based on the empirical pseudopotential method (EPM) within an improved virtual crystal approximation (VCA) approach. The zinc blende polytype is considered as a model system.

In the EPM, the crystal potential is represented by a linear superposition of atomic potentials, which are modified to obtain good fits to the known band gaps at selected points in the Brillouin zone. The band-gap energies for GaP and ZnSe fixed in the fits at the T , X and L high-symmetry points are given in Table 1. Since the potential can be Fourier expanded in plane waves, an eigenvalue equation for determining an E – k relationship can be established. The dimension of our eigenvalue problem is a (136×136) matrix; however, a basis set of 59 plane-waves is found to give a good convergence. This involves a much smaller computational effort as regards the first-principles technique. The pseudopotentials are characterized by a set of atomic form factors. Adjustments to the specific pseudopotential form factors on which the band structure calculation depends are made using a nonlinear least-squares fitting procedure [13,14]. The final adjusted pseudopotential form factors along with the lattice constants of GaP and ZnSe used are listed in Table 2.

For the quasi-binary $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ crystals of interest, the Hamiltonian is described by a component due to the virtual crystal, and another component in which the disorder effects are

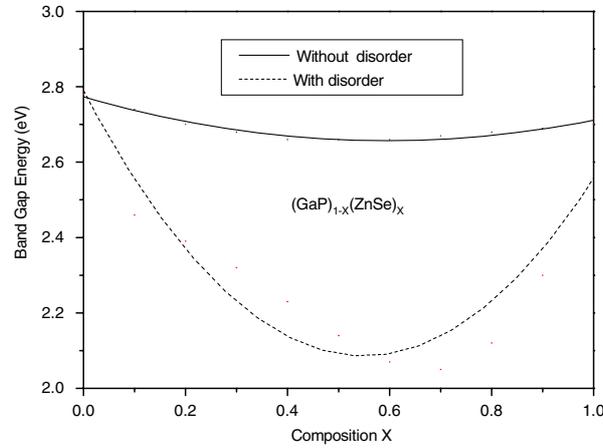


Fig. 1. Direct band-gap energy E_{Γ}^F in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ as a function of composition x , without disorder (solid curve) and with disorder (dashed curve). The solid and dashed lines are fitted curves drawn using the least-squares method.

included as fluctuations around the virtual crystal. Hence, the symmetric and antisymmetric form factors are obtained as [18,19]

$$V_G^{S,A} = (1-x)V_{\text{GaP}}^{S,A} + xV_{\text{ZnSe}}^{S,A} - p[x(1-x)]^{\frac{1}{2}}(V_{\text{ZnSe}}^{S,A} - V_{\text{GaP}}^{S,A}), \quad (1)$$

where p is an adjustable parameter that simulates the disorder effect.

The lattice constant of the quasi-binary crystal under load is calculated using Vegard's law [20],

$$a(x) = (1-x)a_{\text{GaP}} + xa_{\text{ZnSe}}, \quad (2)$$

where a_{GaP} and a_{ZnSe} are the lattice constants of GaP and ZnSe, respectively.

The effective mass of the electrons and heavy holes is determined for various compositions x from the band curvature at the Γ valley using the relation

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2E(k)}{dk^2}, \quad (3)$$

where E is the electron energy and k the wave vector in a periodic potential field of a semiconductor.

3. Results

The dependence of the direct band-gap energy E_{Γ}^F on the composition x for $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ quasi-binary crystals is shown in Fig. 1. Note that the use of the VCA alone, i.e. without taking into account the compositional disorder effect (Fig. 1, solid curve), gives a nonlinear variation of E_{Γ}^F with respect to x with a small band-gap bowing parameter. The latter has been obtained using a least-squares fit of the E_{Γ}^F data. Its value is found to be 0.33 eV. This value does not seem to be in quantitative agreement with that of 2.33 eV reported by Glicksman et al. [10] using a quadratic fit of the E_{Γ}^F data obtained from detailed optical measurements near the band gap of the GaP–ZnSe system. This discrepancy is mainly attributed to the use of the VCA that neglects the compositional disorder effect, in which the mixing ratio of the cations and anions is the main factor controlling the extent of disorder. Zunger and Jaffe [21] pointed out that the assumptions in the VCA are not satisfied in solid solutions of a number of III–V compounds, in that the individual bonds preserve spacing close to those in the pure crystals. Hence, although Vegard's law may be satisfied, the assumption of individual “composite” potentials at regular anion and cation sites is not a good one. By taking account of the compositional disorder (Fig. 1, dashed curve), E_{Γ}^F varies nonlinearly with x exhibiting a large band-gap bowing parameter of 2.32 eV, which is in excellent agreement with that quoted by Glicksman et al. [10]. The value of 2.32 eV

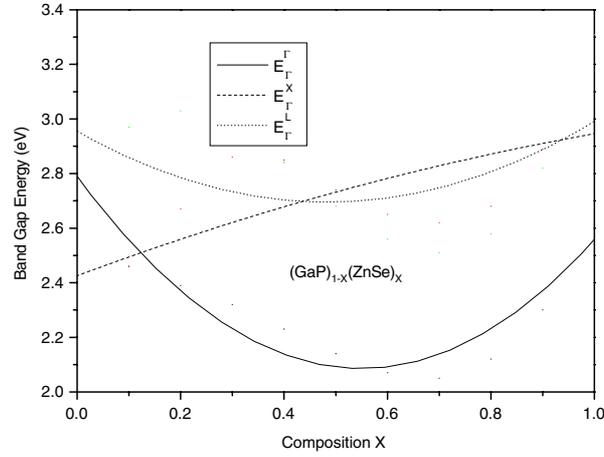


Fig. 2. Direct E_{Γ}^{Γ} (solid curve) and indirect E_{Γ}^X (dashed curve) and E_{Γ}^L (dotted curve) band-gap energies in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ as a function of composition x . The solid, dashed and dotted lines are fitted curves drawn using the least-squares method.

is reached for $p = -2.04$. The observed bowing parameter b_{expt} is separated into two contributions: (i) a contribution b_I present in an ideal hypothetical alloy described by the VCA and (ii) a contribution b_{II} due to disorder effects [22,23]. In our case, $b_I = 0.33$ eV and $b_{\text{expt}} = 2.33$ eV. Therefore, $b_{II} = 2$ eV, which would then require a large contribution to the bowing parameter from disorder. Thus, the effect of the retention of the identity of the bonds in the solutions is to give a smaller value to the contribution to the bowing parameter from the “intrinsic” term, and a much larger value for that from disorder. A similar behavior of E_{Γ}^{Γ} with respect to x has been reported in $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{GaAs})_x$ quasi-binary crystals [11] showing a large bowing parameter. The large bowing exhibited by E_{Γ}^{Γ} versus x in the quasi-binary crystals of interest is probably due to alterations in the local bond structures between the Ga–P and Zn–Se.

In all that follows, the compositional disorder effect is included. The variation of the direct (E_{Γ}^{Γ}) and indirect (E_{Γ}^X) and (E_{Γ}^L) energy band gaps as a function of composition x for $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ is displayed in Fig. 2. Note that all band gaps being studied here vary nonlinearly with x , exhibiting different band-gap bowing parameters. A quadratic fit of our energy gap data using a least-squares procedure has provided the following analytical expressions:

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = 2.79 - 2.55x + 2.32x^2 \quad (4)$$

$$E_{\Gamma}^X(x) = 2.42 + 0.70x - 0.18x^2 \quad (5)$$

$$E_{\Gamma}^L(x) = 2.95 - 1.07x + 1.11x^2. \quad (6)$$

All energies are expressed in eV. The quadratic terms correspond to the band-gap optical bowing parameters. The relevant values of this parameter as calculated from the x -dependent expressions (4)–(6) are 2.32, -0.18 and 1.11 eV for E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^X and E_{Γ}^L , respectively. Since there are no experimental data available on indirect band-gap bowing parameters for $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, our calculated values may serve as a reference. However, one should mention that Eq. (4) agrees well with the fitted quadratic equation, $E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = 2.78 - 2.52x + 2.33x^2$, reported by Glicksman et al. [10]. A bowing of magnitude of 0.18 eV for E_{Γ}^X is consistent with the situation in solid solutions of the III–V compounds, where the bowings of the indirect transitions are smaller than those of the direct transitions [24–26]. It should be noted that, down to $x \approx 0.12$, the gap is indirect (Γ –X); however, an indirect to direct transition occurs at this composition, which corresponds to a band-gap energy of the order of 2.50 eV. Thus, beyond this concentration (i.e. $x \approx 0.12$), the system under load becomes a Γ – Γ direct gap semiconductor. Besides, one can also note that, in the composition range 0.50–0.80, the fundamental band gap ranges between 2.05 and 2.14 eV. This behavior allows important technological properties of the system of interest in the visible region of the electromagnetic spectrum.

Table 3
Band-gap energies for $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ at some concentrations x ($0 < x < 1$).

Composition x	Band-gap energy (eV)		
	E_T^f	E_T^x	E_T^l
0.18	2.40 ^a , 2.41 ^b	2.63 ^a ; 2.33 ^b	3.03 ^a
0.30	2.32 ^a , 2.23 ^b	2.86 ^a ; 2.45 ^b	2.97 ^a
0.50	2.14 ^a , 2.10 ^b	2.74 ^a ; 2.82 ^b	2.68 ^a
0.53	2.11 ^a , 2.10 ^b	2.71 ^a ; 2.89 ^b	2.64 ^a
0.70	2.05 ^a , 2.16 ^b	2.62 ^a ; 3.37 ^b	2.51 ^a

^a Present work.

^b Estimated values from the quadratic relations reported in Ref. [10].

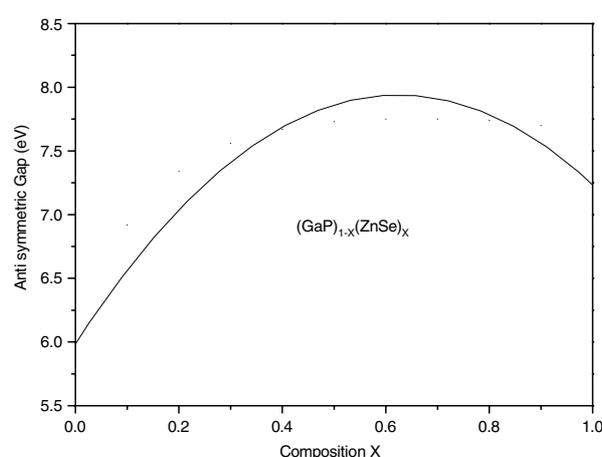


Fig. 3. Antisymmetric gap in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ as a function of composition x . The solid line is a fitted curve drawn using the least-squares method.

The calculated direct and indirect band-gap energies of the zinc blende $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ system for some compositions x in the range 0–1 are listed in Table 3. Also shown for comparison are the available experimental data quoted by Glicksman et al. [10]. The agreement between our calculated E_T^f and E_T^x band-gap energies and those reported in Ref. [10] is better than 6% and 22%, respectively. Due to the lack of both experimental and theoretical data for E_T^l indirect band gaps, our results are predictions.

The interpretation of trends in the optical gaps in terms of the chemical bonding and ionicity has received a great interest [27,28]. In fact, the ionicity of a semiconductor is an important parameter that makes easy distinction between covalent and ionic bonding in solids [29–31]. In this respect, Chelikowsky et al. [32] have reported that the energy gap between the first and the second valence bands at the X high-symmetry point in the Brillouin zone (termed the antisymmetric gap) may give information on the ionic character of the material under load. In the present case, the antisymmetric gap in GaP (5.52 eV) is found to be smaller than that in ZnSe (7.31 eV), thus suggesting that GaP is less ionic than ZnSe. This is consistent with the Phillip's ionicity scale [29], where the ionicity factor (f_i) of GaP is 0.327 and that of ZnSe 0.630. The variation of the antisymmetric gap versus composition x in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ is plotted in Fig. 3. Note that on going from GaP to ZnSe the antisymmetric gap varies nonlinearly, showing a large upward bowing parameter. In fact, increasing the composition x from 0 up to 0.7 increases gradually the ionicity character of the $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ system. However, when x exceeds the value of 0.7 the ionicity of the material of interest decreases slightly down to that of ZnSe.

The dependence of the valence band width (VBW) on the composition x for $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ quasi-binary crystals is displayed in Fig. 4. Note that on increasing the composition x from 0 (GaP) to 1 (ZnSe) the VBW decreases nonlinearly from 13.05 eV to 12.33 eV. Thus, the addition of more ZnSe molecules

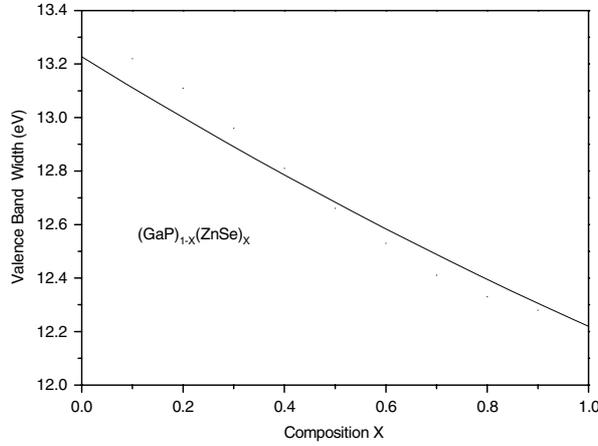


Fig. 4. Valence band width in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ as a function of composition x . The solid line is a fitted curve drawn using the least-squares method.

in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ changes the VBW. The larger value of the VBW in GaP with respect to that of ZnSe is consistent with the general trend that the VBW in semiconductors decreases with increasing lattice constant [33,34]. This can be attributed to a reduction of hybridization with increasing separation of atomic constituents.

The effective masses of electrons and heavy holes, which are strongly connected with the carrier mobility, are important material parameters describing most carrier transport properties in semiconductors [35,36]. Using Eq. (3), we have calculated the electron and heavy-hole effective masses for GaP, ZnSe and their quasi-binary crystals $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ at various compositions x ($0 < x < 1$). Our results regarding conduction and valence band edge electron and heavy-hole effective masses (in units of the free electron mass m_0) at the Γ point of the Brillouin zone are found to be, respectively, 0.12 and $0.36m_0$ for GaP and 0.17 and $0.63m_0$ for ZnSe. The agreement between our results concerning the electron effective mass and the experimental ones of 0.114 and $0.137m_0$ [37] is better than 6% and 25% for GaP and ZnSe, respectively. As regards the heavy-hole effective mass, our results are compared to those of 0.52 and $0.82m_0$ of the density of states heavy-hole effective masses quoted by Adachi in Ref. [37] for GaP and ZnSe, respectively. The agreement seems to be not as good as that for electron effective masses. For the electron effective mass, it is worth noting that the agreement between our results and experiment in case of GaP is better than that in case of ZnSe. The reason could be attributed to the fact that the energy band gap at the Γ valley of GaP is greater than that of ZnSe. As long as the band-gap energy is small, the interaction between the conduction and valence bands becomes stronger, which affects the parabolicity of the energy dispersion relation $E(k)$ assumed in Eq. (3). The compositional dependence of the electron and heavy-hole effective masses at Γ is shown in Figs. 5 and 6, respectively. We observe that, on going from GaP ($x = 0$) to ZnSe ($x = 1$), the electron effective mass at Γ increases monotonically up to $x \approx 0.9$; then it decreases. The situation appears to be slightly different for the heavy-hole effective mass, which increases monotonically up to $x \approx 0.7$; then it decreases rapidly. The curves represent the results of quadratic least-squares fits to our data, giving the following analytical expressions:

$$\frac{m_e^*(\Gamma)}{m_0} = 0.11 + 0.21x - 0.13x^2 \quad (7)$$

$$\frac{m_{hh}^*(\Gamma)}{m_0} = 0.32 + 1.66x - 1.26x^2. \quad (8)$$

The quadratic terms in Eqs. (7) and (8) stand for the effective mass bowing parameters that are thought to arise from the composition disorder. The bowing factor of the heavy-hole effective mass is larger in magnitude than that of the electron effective mass, thus suggesting that the heavy-hole effective

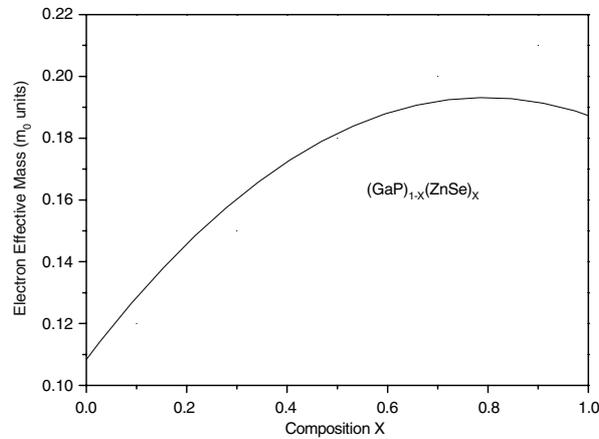


Fig. 5. Effective mass of the electron (in units of the free electron mass m_0), at the Γ point of the Brillouin zone in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ as a function of composition x . The solid line is a fitted curve drawn using the least-squares method.

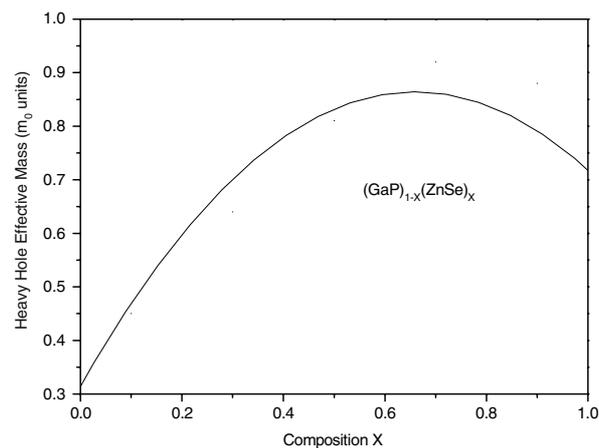


Fig. 6. Effective mass of the heavy hole (in units of the free electron mass m_0), at the Γ point of the Brillouin zone in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ as a function of composition x . The solid line is a fitted curve drawn using the least-squares method.

masses are more sensitive to the disorder effect than the electron effective masses. This could be traced back to the similarity of the first conduction bands of GaP and ZnSe in the vicinity of the Γ point.

4. Summary

In summary, based on the pseudopotential formalism within the VCA we have investigated the electronic properties of $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ quasi-binary crystals. As a first approximation, the VCA did not explain the energy band-gap bowing parameter of $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, and hence a compositional disorder effect was required within the calculation.

The system of interest is found to exhibit features of both direct and indirect band-gap semiconductors that are dependent on the composition x . Our calculation predicted that the crossover from an indirect to a direct band gap occurs at the composition x of the order of 0.12, which corresponds to an energy band gap of about 2.50 eV. The theoretical expression that describes the behavior of the

direct energy band gap (Γ – Γ) versus composition x agreed very well with that suggested by Glicksman et al. using a quadratic fit of optical measurement data.

The antisymmetric gap and VBW have also been calculated as a function of composition x . In this respect, information regarding the ionicity character of the quasi-binary crystals of interest was obtained. Our results were found to agree with the Phillips ionicity scale trends.

Electron and heavy-hole effective masses in the quasi-binary crystals under load were also calculated at the Γ valley for various compositions x and approximated by quadratic polynomial forms. The agreement between our results and the existing experimental data was generally good.

The study showed that the electronic properties in $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ are different from those in the GaP and ZnSe parent compounds, which may offer more diverse opportunities for energy band gaps and carrier transport properties in semiconductors.

References

- [1] C. Marín, A.G. Ostrogorsky, *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 194.
- [2] N. Bouarissa, *Superlattices Microstruct.* 26 (1999) 279.
- [3] K. Iga, S. Kinoshita, *Process Technology for Semiconductor Lasers*, Springer, Berlin, 1996.
- [4] M. Quillec, *Materials for Optoelectronics*, Kluwer Academic Pub., Boston, 1996.
- [5] P.S. Dutta, A.G. Ostrogorsky, *J. Cryst. Growth* 197 (1999) 1. and references cited therein.
- [6] J.-L. Lazzari, E. Tourmié, F. Pitard, A. Joullié, B. Lambert, *Mater. Sci. Eng. B* 9 (1991) 125.
- [7] K. Nakajima, K. Osamura, K. Yasuda, Y. Murakami, *J. Cryst. Growth* 41 (1977) 87.
- [8] P.S. Dutta, A.G. Ostrogorsky, *J. Cryst. Growth* 198–199 (1999) 384.
- [9] V.A. Brodovoi, N.G. Vyali, L.M. Knorozok, *Semiconductors* 32 (1998) 274.
- [10] M. Glicksman, A. Catalano, A. Wold, *Solid State Commun.* 49 (1984) 799.
- [11] N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B* 32 (2003) 139.
- [12] N. Bouarissa, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2974.
- [13] T. Kobayashi, H. Nara, *Bull. Coll. Med. Sci. Tohoku Univ.* 2 (1993) 7.
- [14] A. Bechiri, N. Bouarissa, *Superlattices Microstruct.* 39 (2006) 478.
- [15] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, vol. 1, World Scientific, 1996.
- [16] O. Madelung (Ed.), *Semiconductors—Basic Data*, Springer, Berlin, 1996.
- [17] G.-D. Lee, M.H. Lee, J. Ihm, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1459.
- [18] S.J. Lee, T.S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 3253.
- [19] N. Bouarissa, *Phys. Lett. A* 245 (1998) 285.
- [20] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [21] A. Zunger, J.E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 662.
- [22] J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3199.
- [23] A. Ben Fredj, Y. Oussaifi, N. Bouarissa, M. Said, *Phys. Status Solidi (b)* 243 (2006) 2780.
- [24] A.M. Joullie, C. Alibert, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 5472.
- [25] C. Alibert, G. Bordure, A. Laugier, J. Chevallier, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 1301.
- [26] C. Alibert, G. Bordure, A. Laugier, *Surf. Sci.* 37 (1973) 623.
- [27] N. Bouarissa, *Infrared Phys. Technol.* 40 (1999) 117.
- [28] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 107.
- [29] J.C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors*, Academic Press, New York, 1973.
- [30] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, CA, 1980.
- [31] N. Bouarissa, *Physica B* 399 (2007) 126.
- [32] J.R. Chelikowsky, T.J. Wagener, J.H. Weaver, A. Jin, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 9644.
- [33] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer, Berlin, 1988.
- [34] L. Hannachi, N. Bouarissa, *Physica B* 404 (2009) 3650.
- [35] D.L. Rode, *Semiconductors and Semimetals*, R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), *Transport Phenomena*, vol. 10, Academic Press, New York, 1975, p. 1.
- [36] N. Bouarissa, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1440.
- [37] S. Adachi, *Properties of Group IV, III–V and II–VI Semiconductors*, Wiley, Chichester, 2005.

Optoelectronic and dielectric properties of GaAs_xSb_{1-x} ternary alloys

F. Mezrag · N. Y. Aouina · N. Bouarissa

Received: 22 December 2004 / Accepted: 5 October 2005 / Published online: 6 June 2006
© Springer Science+Business Media, LLC 2006

Abstract Based on the pseudopotential scheme under the virtual crystal approximation in which the effect of compositional disorder is involved, the dependence of optoelectronic properties of GaAs_xSb_{1-x} on alloy composition x have been studied. Our results showed generally good agreement with the available experimental data. The material of interest is found to exhibit features of both direct and indirect band-gap semiconductor depending on the alloy composition x . The method used has been combined with the Harrison bond-orbital model and employed to calculate the dielectric constants and their composition dependence.

Introduction

III–V binary compound semiconductors are being investigated for possible applications in various electronic and photonic devices. Solid solutions between III–V compounds have become increasingly important for micro-electronical applications, giving the possibility to choose the energy range e.g for optoelectronic or laser applications more appropriate than with the binary compounds [1, 2].

Using GaSb with GaAs (both components are direct gap semiconductors), the gallium arsenide antimonide (GaAs_xSb_{1-x}) ternary semiconductor alloys can be obtained. The latter is most often encountered with the

$x = 0.5$ composition that matches the lattice constant of InP, although it should also be noted that at $x = 0.91$ is lattice matched to InAs [2].

The energy band-gaps and optical and dielectric constants are important parameters that are required to model quantum structures. A precise knowledge of the band structure of the material of interest is necessary to evaluate its expectable domain of application, and the direct–indirect transition crossover composition value is particularly of prime importance. Moreover, to design and fabricate wave-guide devices, the refractive index has to be precisely known as a function of wavelength and composition. Although several experimental and theoretical investigations of optoelectronic and dielectric properties of III–V ternary semiconductor alloys have been reported [2, 3], so far, to the best of our knowledge, there has been relatively little work on the properties of GaAs_xSb_{1-x}. For that, further studies of the properties of GaAs_xSb_{1-x} system are required.

In the present paper we have investigated the composition dependence of the energy band-gaps of GaAs_xSb_{1-x} ternary alloys using the empirical pseudopotential method (EPM) within the virtual crystal approximation (VCA) which takes into account the effect of compositional disorder. The knowledge of the energy gaps has allowed us to obtain the refractive index and its composition dependence using three different models, namely, the modified Moss relation [4] based on an atomic model, the relation of Ravindra et al. [5] which governs the linear variation of refractive index with energy gap in semiconductors and the empirical relation of Hervé and Vandamme [6]. Attention has also been given to the behavior of the refractive index with respect to the photon energy using the analytical expression based on the simplified model of interband transitions reported by Adachi [7]. Combining the used method with the Harrison bond-orbital model, we have

F. Mezrag · N. Y. Aouina · N. Bouarissa (✉)
Physics Department, Faculty of Science and Engineering,
University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria
e-mail: N_Bouarissa@yahoo.fr

calculated the dielectric constant and studied its variation versus arsenide concentration x .

Calculations

The local model empirical pseudopotential method (EPM) has been used so as to calculate the electronic structure of the material under investigation. The EPM is based on adjusting the pseudopotential form factors in order to reproduce measured band gap energies at selected points in the Brillouin zone. For that, we have used the non-linear least squares method [8] for the optimization of the empirical pseudopotential parameters. The experimental band gap energies for GaSb and GaAs binary compounds used in the fitting procedure are shown in Table 1. The dimension of our eigenvalue problem is a (136×136) matrix. However, 59 plane waves give generally a good convergence.

The alloy potential is calculated within the virtual crystal approximation (VCA), where a non-periodic potential due to the compositional disorder [12, 13] has been included. Thus, the potential of the alloy is taken as,

$$V_{\text{alloy}}(r) = V_{\text{VCA}}(r) + V_{\text{dis}}(r) \quad (1)$$

where $V_{\text{VCA}}(r)$ is the periodic virtual crystal potential and $V_{\text{dis}}(r)$ is the non-periodic potential due to the compositional disorder. Hence, the final expression for the pseudopotential form factors was,

$$V_{\text{alloy}}(G) = (1-x)V_{\text{GaSb}}(G) + xV_{\text{GaAs}}(G) - p[x(1-x)]^{\frac{1}{2}}[V_{\text{GaAs}}(G) - V_{\text{GaSb}}(G)] \quad (2)$$

where p is an adjustable parameter. When the VCA is used alone (without taking into account the disorder effect), p equals to zero. However, when the compositional disorder is included, the value of p is found to be 0.71, which gives a E_{g}^{Γ} band gap bowing parameter of 1.2 eV in agreement with the experimental one reported in ref. [1].

The lattice constant of the alloy of interest is obtained according to Vegard's rule [14],

$$a_{\text{alloy}}(x) = (1-x)a_{\text{GaSb}} + xa_{\text{GaAs}} \quad (3)$$

The refractive index (n) has been calculated using three different models that are related directly to the energy band-gap E_{g} as follows,

(i) The Moss formula [4] based on an atomic model,

$$E_{\text{g}}n^4 = k \quad (4)$$

where E_{g} is the energy band gap and k is a constant with a value of 108 eV [4].

(ii) The Ravindra et al. [5] relation,

$$n = \alpha + \beta E_{\text{g}} \quad (5)$$

with $\alpha = 4.084$ and $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$

(iii) The Hervé and Vandamme [6] empirical expression,

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_{\text{g}} + B}\right)^2} \quad (6)$$

for $\omega \ll \omega_0$, where ω_0 is the ultraviolet resonance frequency, $A = 13.6 \text{ eV}$ and $B = 3.4 \text{ eV}$

In order to show the variation of the refractive index as a function of the photon energy for a given values of the composition x , we have adopted the same model used by Adachi [7],

$$n(\omega) \approx \varepsilon_1(\omega)^{0.5} \quad (7)$$

where $\varepsilon_1(\omega)$ is the real part of the dielectric function given by,

$$\varepsilon_1(\omega) = A \left[f(\chi_0) + \frac{1}{2} \left[\frac{E_0}{E_0 + \Delta_0} \right]^{1.5} f(\chi_{0s}) \right] + B \quad (8)$$

with

$$f(\chi_0) = \chi_0^{-2} \left[2 - (1 + \chi_0)^{0.5} - (1 - \chi_0)^{0.5} H(1 - \chi_0) \right] \quad (9a)$$

$$f(\chi_{0s}) = \chi_{0s}^{-2} \left[2 - (1 + \chi_{0s})^{0.5} - (1 - \chi_{0s})^{0.5} H(1 - \chi_{0s}) \right] \quad (9b)$$

Table 1 Band-gap energies of GaSb and GaAs

Compound	Band-gap energy (eV)					
	E_{g}^{Γ}		E_{g}^{X}		E_{g}^{L}	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
GaSb	0.725 ^{a,b}	0.72 ^c	1.03 ^b	1.02 ^c	0.761 ^b	0.78 ^c
GaAs	1.42 ^d	1.42 ^c	1.81 ^d	1.81 ^c	1.72 ^d	1.72 ^c

^a Ref. [9]

^b Ref. [10]

^c Present calculations

^d Ref. [11]

$$\chi_0 = \frac{\hbar\omega}{E_0} \tag{10a}$$

$$\chi_{0s} = \frac{\hbar\omega}{E_0 + \Delta_0} \tag{10b}$$

where $\hbar\omega$ is the photon energy and

$$H(y) = \begin{cases} 1 & \text{for } y \geq 0 \\ 0 & \text{for } y < 0 \end{cases} \tag{11}$$

where A and B are parameters obtained by fitting Eq. (8) to the experimental III–V binary data[7].

The static dielectric constant (ϵ_0) has been calculated for each composition x in the range 0 to 1 using the relation which holds between ϵ_0 and high-frequency dielectric constant (ϵ_∞) within the Harrison model [15],

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_\infty - 1} = 1 + \vartheta \tag{12}$$

where ϑ is given by [15],

$$\vartheta = \frac{\alpha_p^2(1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \tag{13}$$

α_p is the polarity which was determined using the Vogl [16] definition,

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)} \tag{14}$$

$V_S(3)$ and $V_A(3)$ are the symmetric and antisymmetric form factors for a given composition x at G(111), respectively.

α_c is the covalency of the material of interest defined as,

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_p^2 \tag{15}$$

Note that the high-frequency dielectric constant (ϵ_∞) has been estimated using the relation [17],

$$\epsilon_\infty = n^2 \tag{16}$$

Results

The final local adjusted symmetric V_S and antisymmetric V_A pseudopotential form factors and used lattice constants for binary compounds GaSb and GaAs are listed in Table 2.

Figure 1 shows the composition dependence of band-gap energies, namely the direct band-gap E_0 (taken as the transition $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$) and the indirect ones E_g^X (taken as the transition $\Gamma_v \rightarrow X_c$) and E_g^L (taken as the transition $\Gamma_v \rightarrow L_c$) for the ternary alloy $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$. The solid and dashed lines are fitting curves to $E = a + bx + cx(x - 1)$, where c is the band-gap bowing parameter. The analytical expressions are as follows:

$$E_0 = 0.68 + 0.51x - 1.21x^2 \tag{17}$$

$$E_g^X = 0.94 - 1.51x + 2.31x^2 \tag{18}$$

$$E_g^L = 0.72 - 1.07x + 2.02x^2 \tag{19}$$

The unit of the energy is eV. Accordingly, all band-gap energies increase non-linearly on going from GaSb to GaAs. The system transition between the direct and indirect structures occurred twice. Firstly, at the composition $x \cong 0.048$ which corresponds to an estimated crossover band-gap of 0.62 eV. This transition is originated by L-conduction band. The second transition occurred at $x \cong 0.59$ corresponding to a crossover band-gap of 0.82 eV and is originated by Γ -conduction band. Thus, our results suggest that the material of interest is a direct band-gap ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$) semiconductor for the composition $0 \leq x < 0.048$ and $0.59 < x \leq 1$ and is an indirect band-gap ($\Gamma_v \rightarrow L_c$) semiconductor for $0.048 < x < 0.59$.

Table 3 gives some resulting energy band-gaps in the alloy being studied here for different concentrations x ($0 < x < 1$). At $x = 0.5$, the material of interest is an indirect ($\Gamma_v \rightarrow L_c$) band-gap with $E_g^L = 0.73$ eV. $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ is most often encountered with this composition that matches the lattice constant of InP [2]. Another interesting composition is $x=0.91$ at which the alloy under investigation is lattice matched to InAs [2]. Our results show that at this composition, $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ is a direct ($\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$) semiconductor band-gap with $E_g^\Gamma = E_0 = 1.17$ eV.

The composition dependence of the refractive index has been calculated according to the relations (4–6) given in the section ‘Calculations’. Our results together with known data [18] are plotted in Fig. 2. Accordingly, a non-linear behavior of the refractive index can be clearly noticed for all three used models. A similar behavior has been reported for the refractive index in the $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ As ternary alloy system [19]. Unlike this non-linear behavior, the known data of the refractive index exhibit linearity with respect to composition x . This discrepancy is mainly attributed to the fact that our results are obtained from the calculation of the refractive index for each composition x taking into account

Table 2 Pseudopotential form factors and lattice constants for GaSb and GaAs

Compound	Form factors (Ryd)						Lattice constant (Å)
	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
GaSb	-0.191206	0.005	0.043533	0.04534	0.03	0	6.118
GaAs	-0.239833	0.0126	0.059625	0.060536	0.05	0.01	5.653

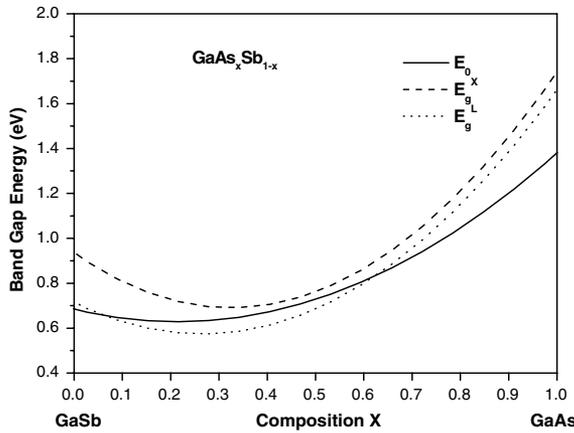


Fig. 1 Direct and indirect band-gap energies in $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ as a function of As content x

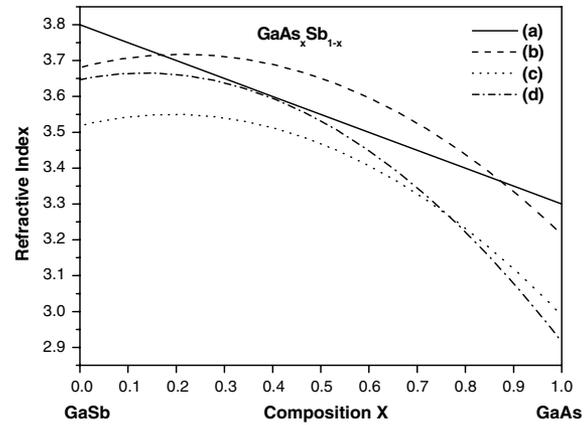


Fig. 2 Refractive index as a function of As content x , in $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ calculated from: (a) known data from the literature [18]. The refractive index is obtained using: (b) Ravindra et al.’s relation; (c) Hervé and Vandamme relation; and (d) Moss relation

the effect of compositional disorder, while the known data for the alloy of interest are just an interpolation between binary parent compounds GaSb and GaAs. The non-linearity with respect to x obtained in our results arises from the effects of alloy disorder. Thus, we are more confident to our results. We do believe however, that the Ravindra et al. model [5] gives better values of the refractive index than the other used models. This is because the values of the refractive index for GaSb and GaAs are closer to experiment when using the expression (5) as clearly seen in Table 4. The lines (b), (c) and (d) in Fig. 2 correspond to the best fit of our results to the expression,

$$n(x) = a + bx + cx^2 \tag{20}$$

The resulting values of a , b and c using the different models are listed in Table 5.

Using the analytical relation [7] based on the simplified model of interband transitions, the refractive index of the alloy of interest has been calculated as a function of

the photon energy for $x = 0.02$, $x = 0.3$ and $x = 0.7$. Our results are shown in Fig. 3. The solid lines give our best fit to the calculated data. Accordingly, for all values of x , the refractive index exhibit non-linearity with respect to the photon energy showing however different refractive index bowing parameters for different values of alloy composition x . This arises from the effects of compositional alloy disorder on the refractive index which depend on the alloy concentration x . However, it should be noted that the refractive index decreases with increasing the photon energy on going from $\hbar\omega = 1.2$ to 3.2 eV, whatever the x value used in our calculations. Thus, the change of the arsenide concentration does not have an effect on the behavior of the refractive index with respect to the photon energy. This is not the case for $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ where it has been reported that the change of the aluminum composition may strongly affect the behavior of the refractive index with respect to the photon energy [19].

Table 3 Calculated band-gap energies of $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ for different concentrations x

Ternary alloy	Band-gap energy (eV)		
	E_g^Γ	E_g^X	E_g^L
$\text{GaAs}_{0.10}\text{Sb}_{0.90}$	0.60	0.70	0.55
$\text{GaAs}_{0.30}\text{Sb}_{0.70}$	0.64	0.70	0.58
$\text{GaAs}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}$	0.75	0.81	0.73
$\text{GaAs}_{0.70}\text{Sb}_{0.30}$	0.92	1.02	0.96
$\text{GaAs}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$	1.17	1.39	1.33

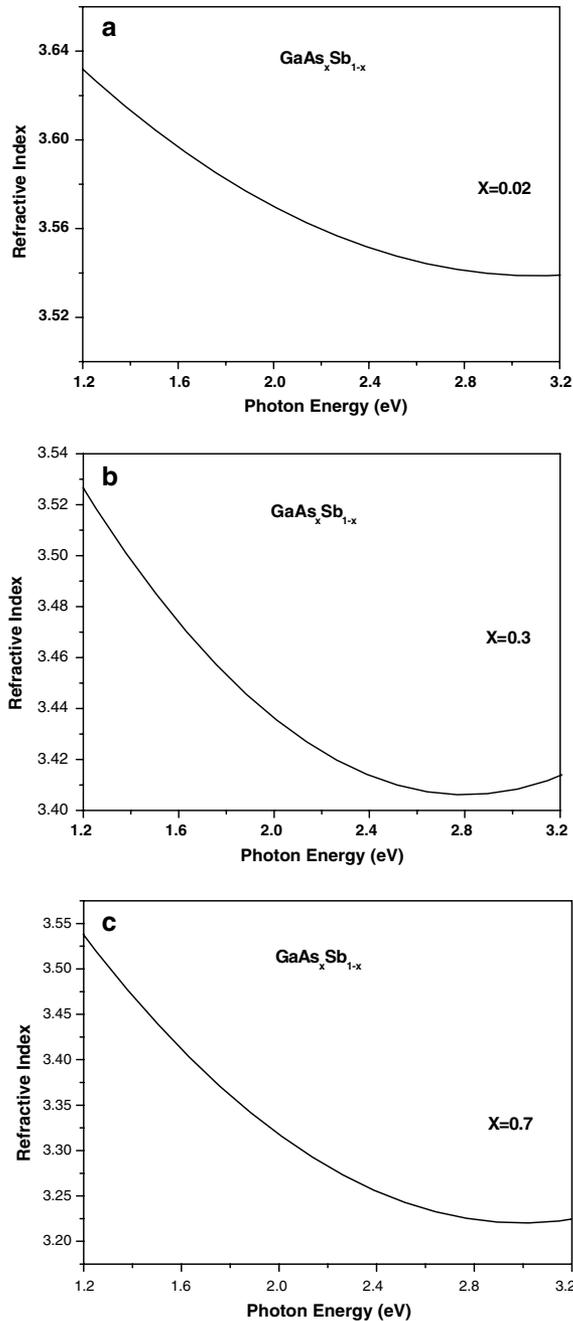


Fig. 3 (a) Refractive index as a function of the photon energy, in $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ for $x = 0.02$. (b) Refractive index as a function of the photon energy, in $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ for $x = 0.3$. (c) Refractive index as a function of the photon energy, in $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ for $x = 0.7$

The composition dependence of the static dielectric constant (ϵ_0) has been obtained according to the expression (12) using different models for the calculation of the high-frequency dielectric constant (ϵ_∞) that was directly deduced from the relation (16). Our results are displayed in Fig. 4. For comparison, known data [18] are also plotted. In view of Fig. 4, one can note that ϵ_0 decreases with increasing x on going from GaSb to GaAs showing a strong non-linear

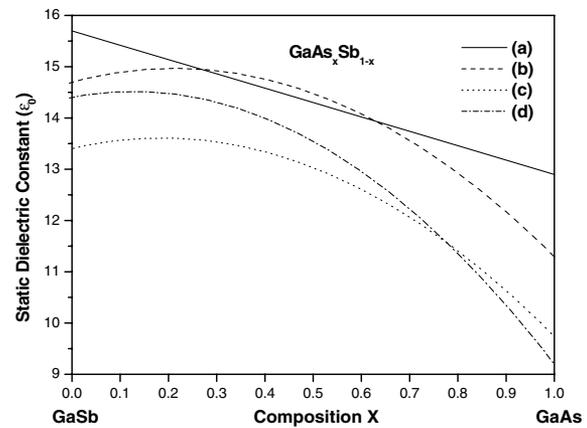


Fig. 4 Static dielectric constant as a function of As content x , in $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$. (a) Known data from the literature [18]. The refractive index is obtained using (b) Ravindra et al.’s relation; (c) Hervé and Vandamme relation; and (d) Moss relation

behavior for all used models in contrast to the linear behavior exhibited by the known data reported in ref. [18]. This is an expected result since our results are related to the refractive index discussed previously in the present work (Fig. 2). Once again we are confident to our results since those reported in ref. [18] were just an interpolation between the ϵ_0 of GaSb and GaAs. It seems as well that the Ravindra et al. model [5] leads to the obtention of values for ϵ_0 that are closer to experiment than the other used models. This is clearly seen in Table 6 for GaSb and GaAs binary parent compounds. The lines (b), (c) and (d) in Fig. 4 are the best fit of our calculated data by a least squares procedure. The analytical expressions are as follow:

$$\epsilon_0(x) = 14.4 + 1.77x - 6.97x^2 \tag{21}$$

$$\epsilon_0(x) = 14.7 + 2.52x - 5.92x^2 \tag{22}$$

$$\epsilon_0(x) = 13.41 + 2.17x - 5.84x^2 \tag{23}$$

The expressions (21–23), correspond to the Moss [4] Ravindra et al. [5] and Hervé and Vandamme [6] models, respectively.

Summary

In summary, the composition dependence of energy band-gaps and optical and dielectric constants of $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ ternary semiconductor alloys has been

Table 4 Refractive indices of GaAs_xSb_{1-x} for different compositions x

Material	n (calculated using relation (4))	n (calculated using relation (5))	n (calculated using relation (6))	n (known)
GaSb	3.5	3.64	3.45	3.8 ^a
GaAs _{0.10} Sb _{0.90}	3.74	3.74	3.58	3.75 ^b
GaAs _{0.50} Sb _{0.50}	3.49	3.63	3.44	3.55 ^b
GaAs _{0.90} Sb _{0.10}	3.11	3.37	3.15	3.35 ^b
GaAs	2.95	3.2	2.99	3.3 ^a

^aRef. [20].^bKnown data for $0 < x < 1$ are estimated from the linear relation suggested in ref. [18]**Table 5** Values of the parameters a , b , and c obtained by fitting the dependence of the refractive index of GaAs_xSb_{1-x} on x to $n = a + bx + cx^2$

Model	a	b	c
Moss [4]	3.65	0.27	-1
Ravindra et al. [5]	3.68	0.36	-0.83
Hervé and Vandamme [6]	3.52	0.33	-0.86

Table 6 Static dielectric constants of GaAs_xSb_{1-x} for different compositions x

Material	ϵ_0 calculated using relation (4) for n	ϵ_0 calculated using relation (5) for n	ϵ_0 calculated using relation (6) for n	ϵ_0 known
GaSb	13.28	14.34	12.89	15.70 ^a
GaAs _{0.10} Sb _{0.90}	15.17	15.17	13.91	15.42 ^b
GaAs _{0.50} Sb _{0.50}	13.20	14.33	12.85	14.30 ^b
GaAs _{0.90} Sb _{0.10}	10.57	12.40	10.83	13.18 ^b
GaAs	9.53	11.23	9.79	12.90 ^a

^aRef. [18].^bKnown data for $0 < x < 1$ are estimated from the linear relation suggested in ref. [18]

investigated. Our calculations are based on the EPM within the VCA which takes into account the effect of compositional disorder. The scheme used was combined with the Harrison bond-orbital model and employed for the calculation of the static dielectric constants. The agreement between our results and the available experimental data is found to be generally satisfactory. The material under study is found to be a direct band-gap semiconductor in the composition range $0 \leq x < 0.048$ and $0.59 < x \leq 1$, and an indirect band-gap semiconductor in the composition range $0.048 < x < 0.59$. Unlike, the linear behavior suggested in the literature for the refractive index with respect to alloy composition x , our results for all used models showed that the refractive index varies non-linearly with respect to x exhibiting a strong bowing parameter that is believed to be due to the effect of alloy disorder. It should be noted, however, that the Ravindra et al. model gives better values of the refractive index with respect to experiment as compared to other used models. The behavior of the refractive index with respect to the photon energy is found to be independent of the arsenide concentration. The composition dependence of the static dielectric constant showed as well a non-linear behavior and suggested that the use of the values of the refractive index obtained according to Ravindra et al. model for calculating the static dielectric constant gives better results.

References

- Madelung O (eds) (1996) Semiconductors—basic data. Springer, Berlin
- Vurgaftman I, Meyer JR, Ram-Mohan LR (2001) J Appl Phys 89:5815
- Bouarissa N (2001) Mater Sci Eng B 86:53
- Gupta VP, Ravindra NM (1980) Phys Stat Sol (b) 100:715
- Ravindra NM, Auluck S, Srivastava VK (1979) Phys Stat Sol (b) 93:K155
- Hervé PJL, Vandamme LKJ (1994) Infrared Phys Technol 35:609
- Adachi S (1987) J Appl Phys 61:4869
- Kobayasi T, Nara H (1993) Bull Coll Med Sci Tohoku Univ 2:7
- Zollner S, Garriga M, Humlicek J, Gopalan S, Cardona M (1991) Phys Rev B 43:4349
- Alibert C, Joullie A, Joullie AM, Ance C (1983) Phys Rev B 27:4946
- Aspnes DE, Olson CG, Lynch DW (1976) Phys Rev Lett 37:766
- Lee SJ, Kwon TS, Nahm K, Kim CK (1990) J Phys Condens Matter 2:3253
- Bouarissa N (1998) Phys Lett A 245:285
- Vegard L (1921) Z Phys 5:17
- Davydov SYu, Tikhonov SK (1998) Semiconductors 32:947 and references cited therein
- Vogl P (1978) J Phys C 11:251
- Samara GA (1983) Phys Rev B 27:3494
- Levinshtein M, Rumyantsev S, Shur M (eds) (1999) Handbook series on semiconductor parameters, vol 2. World Scientific, Singapore
- Bouarissa N (2001) Matter Chem Phys 72:387
- Levinshtein M, Rumyantsev S, Shur M (eds) (1996) Handbook series on semiconductor parameters, vol 1. World Scientific, Singapore