

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA  
جامعة محمد خيضر بسكرة



La faculté des sciences exactes et des sciences de  
la nature et de la vie  
Département de Sciences de la matière

Thèse de doctorat  
Présentée par  
KARA MOHAMED Wahiba  
Option : Physique des solides

**Thème**

---

Les Structures de bandes électroniques et les propriétés  
relatives aux semiconducteurs quasi binaires  
 $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$

---

Soutenue le: 09 / 07 / 2012

Devant le jury:

M <sup>r</sup> N. Sengouga	Professeur	Président
M <sup>r</sup> N. Bouarissa	Professeur	Rapporteur
M <sup>me</sup> A. Meftah	Professeur	Examinatrice
M <sup>r</sup> A. Helmaoui	Professeur	Examineur
M <sup>r</sup> A. Belghachi	Professeur	Examineur

2011/2012



# *Dédicaces*



## **Dédicaces**

**A tous ceux qui me sont chers.**

# *Remerciements*



# REMERCIEMENTS

La description de tout travail réalisé débute par des remerciements. Toutefois, il paraît difficile de remercier en seulement quelques lignes et comme je le voudrais toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de cette thèse car une thèse n'est pas l'histoire d'une seule personne.

Cette thèse m'a permis de m'enrichir aux plans scientifiques et techniques et également au plan humain. Sur tous ces aspects, je me dois de remercier tous ceux qui ont contribué à ce que je parvienne au bout de ce manuscrit.

Mes premiers remerciements vont tout naturellement à mon directeur de thèse Monsieur le professeur Bouarissa Nadir qui n'a jamais cessé d'avoir pleine confiance en me proposant un sujet original et prometteur. Il a été très disponible malgré ses charges, il a toujours pris le temps de répondre très clairement à mes questions (même quand elles étaient confuses). Ses qualités scientifiques ne sont plus à démontrer et j'en témoigne, encore plus, comme beaucoup de gens de ses grandes qualités humaines qui m'ont permis de réaliser ce travail et de faire mes premiers pas dans la recherche dans un environnement très agréable. Veuillez trouver ici Toute ma gratitude Monsieur Bouarissa Nadir.

Je remercie chaleureusement Monsieur le professeur Sengouga Noureddine de l'université de Biskra d'avoir accepté de présider le jury et de m'honorer de sa présence .

Je suis très reconnaissante au professeur Meftah Afak de l'université de Biskra et aux professeurs Abderrahmane Belghachi et Abderrachid Helmaoui de l'université de Bechar d'avoir accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Je tiens à remercier Monsieur Boumehrez Mohamed et Saïga Djamel pour leurs gentillesse incomparables et leurs aides continues.

Je suis très émue par le professionnalisme de l'administration de Biskra, je leurs dis un grand merci à tous d'être toujours disponibles et facilitant toutes les tâches administratives pour aiser les doctorants et surtout d'être à l'écoute quand il le faut.

Je remercie Mezrag Fadila , mon binôme d'ingénieur et ma compagne de recherche, sans elle je n'aurais jamais abouti, merci beaucoup très chère Fadila.

Un merci spécial pour celle que je ne peux décrire en quelques lignes, à "twin of my soul" lakhlef Nora.

Un merci pour tous les gens que je ne peux citer, tout le monde sans exception, à l'université ou ailleurs, surtout la famille et encore surtout mon père, tout le monde m'a aidé, par un sourire, par un encouragement, par une information, tout le monde avait confiance en moi et ceci m'a donné de l'énergie pour m'assumer et aboutir.

J'adresse mes remerciements à tous mes collègues et amis.

# *Résumés*



## ملخص

في هذا العمل قمنا باكتشاف الخصائص الالكترونية ، البصرية و العازلة لسبائك انصاف النواقل الشبه ثنائية  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  التي هي جزء من فئة جديدة من أشباه الموصلات. هذه المواد لديها خصائص مختلفة إلى حد كبير عن السبائك الرباعية المرتبطة بها.

ويمكن الحصول على سبائك أشباه الموصلات الشبه الثنائية عن طريق خلط المركبات (III-V و III-V et II-VI) مع مزج مزايا البعض وتخطي عيوب البعض الآخر، وبذلك فتح مجال واسع لتطوير الأجهزة الإلكترونية الجديدة. وهذا قد يتيح فرصا للوصول إلى التنوع للخصائص المطلوبة علما ان هذه السبائك لها تطبيقات كثيرة في مجال الأجهزة الالكتروضوئية مثل الصمامات الكهرومتألقة و الصمامات الليزرية لأن المركبات GaP و ZnSe ذات البنية البلورية zinc blend لها تطبيقات في البصري. ومع ذلك فإن ZnSe لين نسبيا، الشيء الذي أدر على مدى صلاحيتها للتطبيق في الأشعة تحت الحمراء.

بخلط المركبات الثنائية GaP و ZnSe، تحتفظ بقدرتها على البعث في المجال الطول الموجي تحت الحمراء مع زيادة كبيرة في صلابة ZnSe دون التأثير على خصائصها الضوئية.

وتعتمد حساباتنا على طريقة الكمون الكاذب التحريبي (EPM) المحلي المقرون بالبلورة الافتراضية (VCA) مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير العشوائية في الخصائص. فأى تباعد عن الخطية يرجع إلى تأثير العشوائية في التركيب. هذه الطريقة هي بسيطة لكنها تعطي نتائج سريعة و موافقة مع المعطيات التجريبية الموجودة و الحسابات النظرية المتوقّرة.

النتائج المحصّل عليها للدّطاق المباشر و الغير المباشر، بنيات عصابات الطاقة ، كثافة الشحنة الإلكترونية ، النطاق الضد متناظر، الكتلة الفعلية ، مؤشر الانكسار و ثوابت العزل الساكنة و ذات النبض العالي لسبائك الشبه ثنائية  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  المبلورة في النظام zinc blend موافقة الى حدّ ما المعطيات لتجريبية و النظرية الموجودة و نتائج أخرى تعتبر توقعات لعدم وجود البيانات.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons fait une investigation sur les propriétés électroniques, optiques et diélectriques relatives aux alliages semi-conducteurs quasi binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  qui font partie d'une nouvelle classe de semi-conducteurs. Ces matériaux présentent des gaps d'énergie, des qualités structurales, optiques et des propriétés vibrationnelles significativement différentes de celles des alliages quaternaires associés.

Les alliages semi-conducteurs quasi-binaires peuvent être obtenus en mélangeant des composés (III-V et III-V) ou (III-V et II-VI) couplant les mérites des uns et palliant les défaillances des autres, ouvrant un grand éventail pour concevoir des dispositifs électroniques nouveaux. Cela peut offrir des possibilités plus diversifiées pour atteindre les propriétés physiques souhaitées sachant que ces alliages ont un intérêt important pour concevoir des dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes et les diodes laser car les matériaux Le GaP et le ZnSe, cristallisant dans la structure zinc blende, ont des applications dans les systèmes optiques. Toutefois, le ZnSe est relativement soft, ce qui limite sa pertinence pour l'application dans l'infrarouge.

En mélangeant les composés GaP et le ZnSe, Ces matériaux gardent toujours une bonne transmission dans la gamme de longueur d'onde infrarouge avec une augmentation considérable de la dureté du ZnSe sans pour autant détériorer ses propriétés optiques.

Nos calculs sont basés sur la méthode du pseudopotentiel empirique (EPM) combinée avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) en tenant compte de l'effet du désordre et toute non linéarité des propriétés des alliages est due à l'effet du désordre compositionnel. Ces méthodes sont simples et donnent des résultats rapides et raisonnablement fiables par comparaison aux données existantes.

Nos résultats, pour les gaps directs et indirects, les structures de bandes, les densités de charges électroniques, les gaps antisymétriques, la masse effective, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques statique et de haute fréquence des alliages quasi binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  cristallisant dans la phase zinc-blende, sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. Et des prévisions pour d'autres par manque de données.

## Abstract

In this work, we made an investigation on the electronic properties, optical and dielectric of the quasi binary semiconductor alloys  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  which are part of a new class of semiconductors exhibiting band gaps, structural quality, optical and vibrational properties significantly different from those of the conventional quaternary alloys.

These materials, combining class (III-V) and class (II-VI) with the merits and overcoming the shortcomings, may provide more diverse opportunities to achieve desired physical properties opening a wide range to develop new electronic devices.

GaP and ZnSe crystallize in cubic zinc-blende structure. Both materials have applications in optical systems. However, ZnSe is relatively soft, which limits its suitability for the application of infrared window

By mixing GaP and ZnSe compounds, These materials still have good transmission in the long-wavelength infrared range with a considerable increase in the hardness of ZnSe without deteriorating the optical properties.

Our calculations are based on the empirical pseudopotential method (EPM) combined with the virtual crystal approximation (VCA). Any non-linearity is due to the effect of compositional disorder. These methods are simple and expected to give quick and reasonably reliable results also providing an efficient and accurate means for predicting the material properties in the full range of an alloy's composition discovering new materials with desired material properties.

Our results for direct and indirect gaps, band structures, densities of electronic loads, the antisymmetric gaps, the effective mass, the refractive index, static dielectric constants and high frequency of the quasi-binary alloys  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  crystallizing in zinc-blende phase are in very good agreement with available experimental and theoretical results. And forecasts for other due to lack of data.

# *Table des matières*



# Tables des matières

**Remerciements**

**Résumé**

**Table des matières**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4

## **Chapitre I : généralités sur les semiconducteurs et leurs alliages**

<b>I.1.</b> Introduction .....	5
<b>I.2.</b> La notion des semiconducteurs.....	5
<b>I.3.</b> Les propriétés électriques des semiconducteurs.....	5
<b>I.3.1.</b> La notion d'électrons - trous dans les semiconducteurs.....	6
<b>I.3.2.</b> Les différents types de semiconducteurs.....	7
<b>a.</b> Les semiconducteurs intrinsèques.....	7
<b>b.</b> Les semiconducteurs extrinsèques.....	7
<b>b.1.</b> Les semiconducteurs extrinsèques dopés N.....	8
<b>b.2.</b> Les semiconducteurs extrinsèques dopés P.....	8
<b>I.4.</b> Les propriétés optiques des semiconducteurs.....	10
<b>I.4.1.</b> Notions de base optiques .....	10
<b>I.4.2.</b> L'interaction rayonnement-matière .....	11
<b>I.4.3.</b> L'interaction rayonnement – semiconducteur.....	13
<b>I.4.4.</b> L'indice de réfraction .....	16
<b>I.5.</b> Les propriétés diélectriques des semiconducteurs.....	16
<b>I.5.1.</b> La Fonction diélectrique.....	17
<b>I.5.2.</b> La relation entre un diélectrique et l'indice de réfraction.....	19

<b>I.6.</b> Les propriétés structurales des semiconducteurs.....	20
<b>I.6.1.</b> La structure cristalline.....	21
<b>I.6.2.</b> Le paramètre du réseau.....	22
<b>I.7.</b> Quelques applications des propriétés des semiconducteurs.....	24
<b>I.7.1.</b> Les applications en électronique.....	24
<b>I.7.2.</b> Les applications optoélectroniques.....	24
<b>a.</b> Détecteurs de radiation électromagnétique.....	25
<b>a.1.</b> Détecteurs d'ultra violet.....	26
<b>a.2.</b> Détecteurs photovoltaïques.....	26
<b>b.</b> Les émetteurs de radiation électromagnétique.....	27
<b>b.1.</b> Les Diodes électroluminescentes.....	28
<b>b.2.</b> Les lasers.....	29
<b>I.8.</b> Conclusion.....	30
Références bibliographiques.....	32

## **Chapitre II : la théorie des bandes d'énergie et des alliages semiconducteurs**

<b>II.1.</b> Introduction.....	34
<b>II.2.</b> Définition de la théorie des bandes.....	34
<b>II.3.</b> Niveaux d'énergie d'un atome isolé.....	34
<b>II.4.</b> Niveaux d'énergie d'un solide.....	34
<b>II.4.1.</b> Ondes et particules.....	34
<b>II.4.2.</b> structure de bandes d'un édifice cristallin.....	35
<b>II.5.</b> Statistique de Fermi-Dirac.....	35
<b>II.5.1.</b> Niveau de Fermi.....	35
<b>II.5.2.</b> Conséquences pour les matériaux.....	36
<b>II.6.</b> La notion du gap direct et indirect.....	38

<b>II.7.</b> Classification des semiconducteurs.....	40
<b>II.8.</b> La théorie des alliages.....	43
<b>II.8.1.</b> Notions de base sur les solutions solides.....	43
<b>II.8.2.</b> La structure de bandes des solutions solides.....	46
<b>II.8.3.</b> L'approximation du cristal virtuel (V.C.A).....	46
<b>II.8.3.1.</b> Pour un alliage binaire de la forme $A_xB_{1-x}$ .....	46
<b>II.8.3.1.1.</b> La dépendance en composition.....	46
<b>II.8.3.1.2.</b> Le potentiel du désordre effectif.....	48
<b>II.8.3.1.3.</b> L'approximation du cristal virtuel améliorée (VCAA).....	49
<b>II.8.3.2.</b> Pour un alliage ternaire de la forme $A_xB_{1-x}C$ .....	49
<b>II.8.3.3.</b> Pour un alliage quaternaire de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ .....	50
<b>II.8.3.4.</b> Pour un alliage pentenaire de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$ .....	51
<b>II.8.3.5.</b> Pour un alliage quasi binaire de la forme $(AB)_{1-x}(CD)_x$ .....	52
<b>II.9.</b> Conclusion.....	53
Références bibliographiques.....	54

### **Chapitre III : les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des semiconducteurs**

<b>III.1.</b> Introduction.....	56
<b>III.2.</b> L'équation de Schrödinger.....	56
<b>III.2.1.</b> L'Hamiltonien du cristal.....	56
<b>III.2.2.</b> Les approximations de base.....	57
<b>III.2.2.1.</b> L'approximation adiabatique.....	57
<b>III.2.2.2.</b> Les approximations du champ autocohérent .....	57
<b>a.1.</b> L'approximation de Hartree.....	57
<b>a.2.</b> L'approximation de Hartree-Fock.....	58
<b>a.3.</b> L'approximation de Hartree-Fock-Slater.....	58
<b>III.3.</b> Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques.....	59
<b>III.3.1.</b> Les méthodes de calculs élémentaires.....	59

<b>III.3.1.1.</b> La méthode de calcul des électrons libres.....	59
<b>III.3.1.2.</b> La méthode de calcul des électrons presque libres.....	59
<b>III.3.2.</b> Les méthodes de calculs avancés .....	60
<b>III.3.2.1.</b> La méthode des liaisons fortes.....	60
<b>III.3.2.2.</b> La méthode cellulaire.....	60
<b>III.3.2.3.</b> La méthode des ondes planes.....	61
<b>III.3.2.4.</b> La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	61
<b>III.3.2.5.</b> La méthode des ondes planes orthogonales (OPW).....	62
<b>III.3.2.6.</b> La méthode Kohn Koring Rostoker(KKR).....	62
<b>III.3.2.7.</b> La méthode des KP.....	62
<b>III.3.2.8.</b> La méthode des pseudopotentiels (PM).....	63
<b>a.1.</b> L'hypothèse de base.....	64
<b>a.2.</b> Le formalisme mathématique du pseudopotentiel.....	64
<b>a.3.</b> Les propriétés des pseudopotentiels.....	66
<b>a.4.</b> Le calcul des éléments de la matrice des pseudopotentiels.....	66
<b>a.5.</b> Les modèles des pseudopotentiels.....	67
<b>1.</b> Le modèle local.....	67
<b>1.1.</b> Le modèle de Heine Abarenkov.....	68
<b>1.2.</b> Le modèle d'Aschkroft.....	68
<b>2.</b> Le modèle non local .....	68
<b>2.1.</b> La fonction de Heine Abarenkov .....	68
<b>2.2.</b> Le modèle de Gauss .....	69
<b>2.3.</b> La fonction d'Aschkroft .....	69
<b>III.3.2.9.</b> La méthode empirique des pseudopotentiels (EPM) .....	70
<b>III.3.2.9.1.</b> La méthode empirique des pseudopotentiels locale.....	70
<b>III.4.</b> Conclusion .....	72
Références bibliographiques .....	73

## **Chapitre IV : les résultats et discussions**

<b>IV.1.</b> Introduction .....	74
---------------------------------	----

<b>IV.2.</b> Étude des propriétés électroniques .....	75
<b>IV.2.1.</b> Structure de bandes électroniques .....	77
<b>IV.2.2.</b> Le gap d'énergie .....	79
<b>IV.2.3.</b> La largeur de la bande de valence .....	85
<b>IV.2.4.</b> Les masses effectives des électrons et des trous .....	85
<b>IV.2.5.</b> La densité de charge électronique .....	89
<b>IV.3.</b> Étude des propriétés optiques .....	91
<b>IV.3.1.</b> L'indice de réfraction .....	91
<b>IV.4.</b> Étude des propriétés diélectriques .....	93
<b>IV.4.1.</b> La constante diélectrique de haute fréquence $\epsilon_{\infty}$ .....	93
<b>IV.4.2.</b> La constante diélectrique statique $\epsilon_0$ .....	95
<b>IV.5.</b> Conclusion .....	97
Références bibliographiques .....	98
Conclusion générale .....	100

Annexes

## *Liste des tableaux*



## Liste des tableaux

<b>Tab.II.1.</b> La liste de certains semiconducteurs	41
<b>Tab.II.2.</b> Les groupes des semiconducteurs	41
<b>Tab.IV.1.</b> Gap d'énergies pour le GaP et le ZnSe fixés après le fit	76
<b>Tab.IV.2.</b> Les facteurs de forme ainsi que les constantes de réseau du GaP et du ZnSe	76
<b>Tab.IV.3.</b> Valeurs de gaps d'énergies de l'alliage $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ pour différentes Compositions $x$ ( $0 \leq x \leq 1$ )	83
<b>Tab.IV.4.</b> Les indices de réfraction $n$ des alliages $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ pour différentes Compositions $x$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).	92
<b>Tab.IV.5.</b> Les constantes diélectriques de haute fréquence $\epsilon_\infty$ des alliages $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ pour différentes compositions $x$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).	94
<b>Tab.IV.6.</b> Les constantes diélectriques statiques $\epsilon_0$ des alliages $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ pour différentes Compositions $x$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).	96

## *Liste des figures*



## Liste des figures

<b>Fig.I.1.</b> La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux	6
<b>Fig.I.2.</b> La dualité de la conductivité électrique dans les semiconducteurs	6
<b>Fig.I.3.</b> Le bilan électronique pour un semiconducteur intrinsèque a. Diagramme des bandes d'énergie b. Densités d'états énergétiques c. Distributions de Fermi-Dirac d. Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p )	7
<b>Fig.I.4.</b> Les semiconducteurs extrinsèques type N	8
<b>Fig.I.5.</b> Les semiconducteurs extrinsèques type P	9
<b>Fig.I.6.</b> Le bilan électronique pour un semiconducteur extrinsèque a. Diagramme des bandes d'énergie b. Densités d'états énergétiques c. Distributions de Fermi-Dirac d. Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p )	9
<b>Fig.I.7.</b> Les effets du rayonnement sur les différents matériaux	11
<b>Fig.I.8.</b> Le spectre des rayonnements électromagnétiques	12
<b>Fig.I.9.</b> Diagramme des longueurs d'ondes absorbées par certains semiconducteurs	12
<b>Fig.I.10.</b> Les différents types d'absorption	14
<b>Fig.I.11.</b> Les différents types d'émission spontanée	14
<b>Fig.I.12.</b> Émission stimulée sans et avec amplification	15
<b>Fig.I.13.</b> L'indice de réfraction d'un matériau	16
<b>Fig.I.14.</b> L'effet d'un champ électrique à l'échelle microscopique	17
<b>Fig.I.15.</b> La réponse d'un diélectrique à une excitation alternative	18
<b>Fig.I.16.</b> La variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence	19
<b>Fig.I.17.</b> La relation entre l'optique et le diélectrique	19
<b>Fig.I.18.</b> La relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux SCs	20

---

<b>Fig.I.19.</b> La structure zinc blend des matériaux semiconducteurs	21
<b>Fig.I.20.</b> La longueur d'onde, le gap énergétique et le paramètre du réseau des matériaux SCs les plus communs.	22
<b>Fig.I.21.</b> L'ajustement du paramètre de maille en fonction de la composition $x$	24
<b>Fig.I.22.</b> Les propriétés optiques des semiconducteurs et leurs applications	25
<b>Fig.I.23.</b> Le principe de la photoconduction dans les semiconducteurs	25
<b>Fig.I.24.</b> L'absorption d'un photon dans la zone de déplétion d'une jonction PN	27
<b>Fig.I.25.</b> La variation de la longueur d'onde en fonction du gap du semiconducteur	27
<b>Fig.I.26.</b> Les diodes électroluminescentes et leurs symboles électroniques	28
<b>Fig.I.27.</b> L'utilisation des OLEDs dans la construction des écrans	29
<b>Fig.II.1.</b> La structure de bandes des électrons libres et d'électrons dans un cristal	35
<b>Fig.II.2.</b> La structure de bandes des matériaux	37
<b>Fig.II.3.</b> La structure de bandes des semiconducteurs dopés N et P	38
<b>Fig.II.4.</b> Le gap direct et le gap indirect dans un semiconducteur à gap indirect	39
<b>Fig.II.5.</b> Les gaps directs et indirects	39
<b>Fig.II.6.</b> Les cas possibles des solutions solides	45
<b>Fig.II.7.</b> Les différents systèmes des solutions solides	45
<b>Fig.III.1.</b> La création des gaps énergétiques	59
<b>Fig.III.2.</b> Les équipotentielles de la maille primitive	60
<b>Fig.III.3.</b> Les conditions initiales de la méthode	63
<b>Fig.III.4.</b> Le potentiel d'interactions entre deux atomes en fonction de la distance $r$	66
<b>Fig.III.5.</b> La fonction de Heine Abarenkov	69
<b>Fig.III.6.</b> La fonction de Gauss	69
<b>Fig.III.7.</b> La fonction d'Aschkroft	69
<b>Fig.III.8.</b> L'algorithme de fonctionnement de l'EPM local	72

<b>Fig.IV.1.</b> La structure de bande électronique de l'alliage semiconducteur (GaP) <sub>0.50</sub> (ZnSe) <sub>0.50</sub>	78
<b>Fig.IV.2.</b> La variation du gap direct d'énergie $E_g^\Gamma$ en fonction de la composition x de l'alliage sans désordre (-----) et avec désordre (.....)	79
<b>Fig.IV.3.</b> Gaps d'énergie directs et indirects en fonction de la concentration molaire x dans l'alliage quasi binaire (GaP) <sub>1-x</sub> (ZnSe) <sub>x</sub>	81
<b>Fig.IV.4.</b> La variation du gap antisymétrique de l'alliage quasi binaire (GaP) <sub>1-x</sub> (ZnSe) <sub>x</sub> en fonction de la concentration x ( courbe approximée par les moindres carrés)	84
<b>Fig.IV.5.</b> La Largeur de bande de valence VBW dans l'alliage quasi binaire (GaP) <sub>1-x</sub> (ZnSe) <sub>x</sub> en fonction de la concentration x ( courbe ajustée par les moindres carrés)	85
<b>Fig.IV.6.</b> La masse effective des électrons dans l'alliage quasi binaire (GaP) <sub>1-x</sub> (ZnSe) <sub>x</sub> en fonction de la concentration x ( courbe ajustée par les moindres carrés)	87
<b>Fig.IV.7.</b> La masse effective des trous dans l'alliage quasi binaire (GaP) <sub>1-x</sub> (ZnSe) <sub>x</sub> en fonction de la concentration x ( courbe ajustée par les moindres carrés)	88
<b>Fig.IV.8.</b> La densité de charge électronique au point $\Gamma$ de la somme des quatre bandes de valence selon la direction [111] de l'alliage quasi binaire (GaP) <sub>0.5</sub> (ZnSe) <sub>0.5</sub>	89
<b>Fig.IV.9.</b> La densité de charge électronique au point $\Gamma$ pour la première bande de conduction selon la direction [111] de l'alliage quasi binaire (GaP) <sub>1-x</sub> (ZnSe) <sub>x</sub> pour x=0.50	90
<b>Fig.IV.10.</b> La variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition x de l'alliage quasi binaire (GaP) <sub>1-x</sub> (ZnSe) <sub>x</sub>	93
<b>Fig.IV.11.</b> Les constantes diélectriques de haute fréquence $\epsilon_\infty$ des alliages (GaP) <sub>1-x</sub> (ZnSe) <sub>x</sub> pour différentes Compositions x ( $0 \leq x \leq 1$ ).	94
<b>Fig.IV.12.</b> Les constantes diélectriques statiques $\epsilon_0$ des alliages (GaP) <sub>1-x</sub> (ZnSe) <sub>x</sub> pour différentes Compositions x ( $0 \leq x \leq 1$ ).	96

# *Introduction générale*



# Introduction générale

En moins d'un siècle, l'homme est passé du problème de prouver l'existence des atomes à celui de les manipuler un par un, de les assembler en fonction de ses besoins, pour créer des matériaux nouveaux aux propriétés étonnantes. Autant de progrès est toujours synonymes de nouveaux questionnements fondamentaux qui se posent.[1]

L'élaboration des matériaux aux propriétés et aux performances voulues exige, la connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques (diffusion, arrangement des atomes, recristallisation, apparition de phases, etc.) étant donné que la science des matériaux est basée sur la relation entre les propriétés, les performances du matériau et sa morphologie structurale. Tous les matériaux sont semblables, ils diffèrent selon l'application, il se peut qu'un matériau soit performant pour une fonction et non pas pour une autre. Alors pour obtenir les fonctionnalités qu'on veut d'un dispositif électronique conçu, il faut bien choisir les propriétés du matériau avec lequel il est réalisé, ça veut dire bien choisir sa structure cristalline, ses propriétés électroniques, ses propriétés optiques et ainsi de suite car c'est à l'échelle microscopique qu'on taille avec précision notre composant à l'échelle macroscopique. [2]

Parmi les matériaux utilisés, on trouve les semiconducteurs qui sont au cœur de nombreuses technologies électroniques de pointe qui façonnent les réseaux du futur. Les matériaux semiconducteurs utilisés présentent des caractéristiques fixes, qu'elles répondent aux besoins ou non. Pour avoir plus de liberté dans les propriétés, l'emploi des alliages semiconducteurs s'avère une solution miracle. En mélangeant les éléments entre eux, on peut fabriquer tout type d'alliages, des binaires, des ternaires, des quaternaires, des pentaires et même des quasi binaires, tout dépend des propriétés que l'on veut obtenir. Ainsi les propriétés des alliages s'étendent sur un intervalle de valeurs de la composition  $x$  allant du premier composé parent jusqu'au deuxième, permettant ainsi, un choix de roi des paramètres voulus selon l'application donnée.

Certains paramètres des alliages sont basés sur une interpolation linéaire de ceux des composés parents tels que le paramètre du réseau, la masse effective, mais d'autres tels que le gap énergétique dévie un peu de la linéarité par un terme correctif appelé bowing ou le paramètre de courbure tiré généralement de l'expérimentation. [3]

Dans la théorie des alliages, plus le nombre de composés utilisés est grand plus on élargit l'éventail d'ajustement des paramètres mais en parallèle, on voit croître la complexité des modèles qui les régissent. Pour garder le plus grand nombre de composés tout en bénéficiant de la simplicité des binaires, une nouvelle classe a été explorée c'est celle des quasi binaires, un mélange ouvrant plus de liberté dans le choix des propriétés en mixant différentes classes, profitant des avantages des uns et palliant les inconvénients des autres. Ainsi le monde des matériaux semiconducteurs est toujours en expansion et ne cesse de modifier et de se diversifier contrôlé par un marché hautement concurrentiel et sans cesse en mutation, tout ceci exige un suivi et un développement continu des connaissances à la fois sur la structure des matériaux et sur les relations entre cette structure et les propriétés d'emploi.

L'expérimentation avait toujours un pas en avant par rapport à la simulation, c'est évident, mais ces derniers temps, avec la poussée géante de l'outil informatique, et les souplesses qu'il a apporté, la simulation a pris de l'élan pour soutenir les expériences et les nourrir de datas pour les valider. L'utilisation de simulations numériques permet désormais de comprendre des systèmes de plus en plus proches du réel en négligeant les approximations prises au départ par manque d'outils puissants. Plus encore, leur caractère prédictif est aujourd'hui utilisé par la communauté expérimentale avant de passer au concret. [4]

Pour développer toutes ces notions dans cette thèse, on a suivi un plan présentant quatre chapitres, débuté par une introduction générale exposant toutes les données associées au sujet étudié tout en dévoilant les failles existantes pour en procurer une solution à débattre.

Le premier chapitre a été consacré aux notions de base régissant le fonctionnement des matériaux semiconducteurs, détaillant toutes ses propriétés et mettant en valeur ses qualités par rapport aux autres matériaux, tout en mettant en valeur, en premier lieu, la possibilité d'exploiter les fonctionnalités de ces matériaux semiconducteurs dans le domaine technologique, en exposant certaines caractéristiques intrinsèques ou extrinsèques, pour plus de contrôle, et comment pouvoir les utiliser pour les appliquer dans un domaine selon l'application, soit électronique, microélectronique ou optoélectroniques. En deuxième lieu, du point de vue conception, c'est-à-dire présenter les données pour en créer des dispositifs appropriés et avoir de nouvelles idées pour un meilleur exploit des vertus des matériaux semiconducteurs.

Dans le chapitre deux, on explore la matière au niveau microscopique en détaillant la théorie des bandes pour comprendre les fonctionnalités apparentes. On expose aussi, d'un autre point de vue, la théorie des alliages et les formules qui les régissent pour déterminer toutes les propriétés physiques de l'alliage pour pouvoir les ajuster selon l'application voulue.

Une fois toutes les données sont exposées , le chapitre trois vient pour détailler les méthodes de calcul utilisées pour la simulation, en exposant tous les modèles selon leur chronologie et en montrant leurs applications , leurs avantages et leurs inconvénients , pour en finir avec celle choisie pour nos calculs qui est la méthode du pseudopotentiel empirique l'EPM couplée avec l'approximation du cristal virtuel améliorée la VCAA.

Le dernier chapitre expose les calculs effectués, leurs validités par rapport à l'existant, en argumentant les résultats trouvés en fonction des hypothèses de démarrage. Ces travaux ont fait l'objet de publication internationale.

Pour en finir, une conclusion résumant tout le travail et exposant les perspectives possibles dans cet axe vient pour éclaircir le chemin à suivre aux futurs preneurs.

## *Références bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [1] Louis Marchildon, " Mécanique quantique ", Bruxelles, 2000.
- [2] Francis Lévy, " physique et technologie des semiconducteurs ", édition première, 1995, lausanne.
- [3] L. Vegard, Z. Phys. 5, 17,1921.
- [4] H.Baaziz, "étude des propriétés électriques et structurales des alliages semiconducteurs pentenaires ", thèse de doctorat option physique des matériaux, Batna, 2006.

# *Chapitre I*

## *Généralités sur les semiconducteurs et leurs alliages*



<i>I.1. Introduction</i>	5
<i>I.2. La notion des semiconducteurs</i>	5
<i>I.3. Les propriétés électriques des semiconducteurs</i>	5
<i>I.4. Les propriétés optiques des semiconducteurs</i>	10
<i>I.5. Les propriétés diélectriques des semiconducteurs</i>	16
<i>I.6. Les propriétés structurales des semiconducteurs</i>	20
<i>I.7. Quelques applications technologiques des propriétés des semiconducteurs</i>	24
<i>I.8. Conclusion</i>	30

## Chapitre I : Généralités sur les semiconducteurs et leurs alliages

<b>I.1.</b> Introduction .....	5
<b>I.2.</b> La notion des semiconducteurs.....	5
<b>I.3.</b> Les propriétés électriques des semiconducteurs.....	5
<b>I.3.1.</b> La notion d'électrons - trous dans les semiconducteurs.....	6
<b>I.3.2.</b> Les différents types de semiconducteurs.....	7
<b>a.</b> Les semiconducteurs intrinsèques.....	7
<b>b.</b> Les semiconducteurs extrinsèques.....	7
<b>b.1.</b> Les semiconducteurs extrinsèques dopés N.....	8
<b>b.2.</b> Les semiconducteurs extrinsèques dopés P.....	8
<b>I.4.</b> Les propriétés optiques des semiconducteurs.....	10
<b>I.4.1.</b> Notions de base optiques .....	10
<b>I.4.2.</b> L'interaction rayonnement-matière .....	11
<b>I.4.3.</b> L'interaction rayonnement – semiconducteur.....	13
<b>I.4.4.</b> L'indice de réfraction .....	16
<b>I.5.</b> Les propriétés diélectriques des semiconducteurs.....	16
<b>I.5.1.</b> La Fonction diélectrique.....	17
<b>I.5.2.</b> La relation entre un diélectrique et l'indice de réfraction.....	19
<b>I.6.</b> Les propriétés structurales des semiconducteurs.....	20
<b>I.6.1.</b> La structure cristalline.....	21
<b>I.6.2.</b> Le paramètre du réseau.....	22
<b>I.7.</b> Quelques applications des propriétés des semiconducteurs.....	24
<b>I.7.1.</b> Les applications en électronique.....	24
<b>I.7.2.</b> Les applications optoélectroniques.....	24
<b>a.</b> Détecteurs de radiation électromagnétique.....	25
<b>a.1.</b> Détecteurs D'ultra violet.....	26
<b>a.2.</b> Détecteurs photovoltaïques.....	26
<b>b.</b> Les émetteurs de radiation électromagnétique.....	27
<b>b.1.</b> Les Diodes électroluminescentes.....	28
<b>b.2.</b> Les lasers.....	29
<b>I.8.</b> Conclusion.....	30
Références bibliographiques.....	32

# **Chapitre I : Généralités sur les semiconducteurs et leurs alliages**

## **I.1. Introduction**

Les propriétés des matériaux sont souvent les limites de performances des systèmes conçus. La connaissance de ces propriétés s'avère primordiale mais il faut nécessairement savoir que ces propriétés macroscopiques sont très liées aux structures élémentaires de ces matériaux, c.à.d. descendre jusqu'à l'échelle atomique.

Le silicium fut découvert en 1824 par J.J. Berzelius à Stockholm, en Suède. C'est, après le carbone, l'élément le plus abondant de la terre, Le germanium est découvert par le savant allemand Clemens Winkler en 1886, il peut être trouvé dans beaucoup d'endroits, mais en concentrations faibles.

Actuellement les technologies de circuits intégrés utilisent encore le silicium et le germanium comme matériau semiconducteur de base de largeur de bande interdite moyenne s'adaptant aux contraintes imposées par les applications à des températures normales, soit de 0 à 100°C. La performance de ces technologies se dégrade progressivement à de plus hautes températures. [I.1]

En électronique rapide ou optoélectronique, les propriétés du silicium sont insuffisantes (mobilités, transitions indirectes.....), dans de telles applications, d'autres composés semiconducteurs sont préférables.

## **I.2. La notion des semiconducteurs**

Un semiconducteur est un matériau caractérisé par des propriétés physico-chimiques bien déterminées obéissant à des lois typiques évoquant l'ensemble des composants et dispositifs dont le fonctionnement est étroitement lié à l'utilisation de ces semiconducteurs.

## **I.3. Les propriétés électriques des semiconducteurs**

La conductivité des semiconducteurs est entre celle des métaux et celle des isolants se comportant comme des isolants au zéro absolu, conduisant de l'électricité de façon limitée à température ambiante comme le montre la figure ci dessous. Leurs

caractéristiques peuvent être modifiées en fonction de la température ou en fonction des impuretés ajoutées en les dopant afin d'altérer leurs propriétés électriques. [I.2]

Ces variations dans la conductivité électrique sous l'influence de divers facteurs font des semiconducteurs les matériaux de choix pour l'électronique et ses applications.

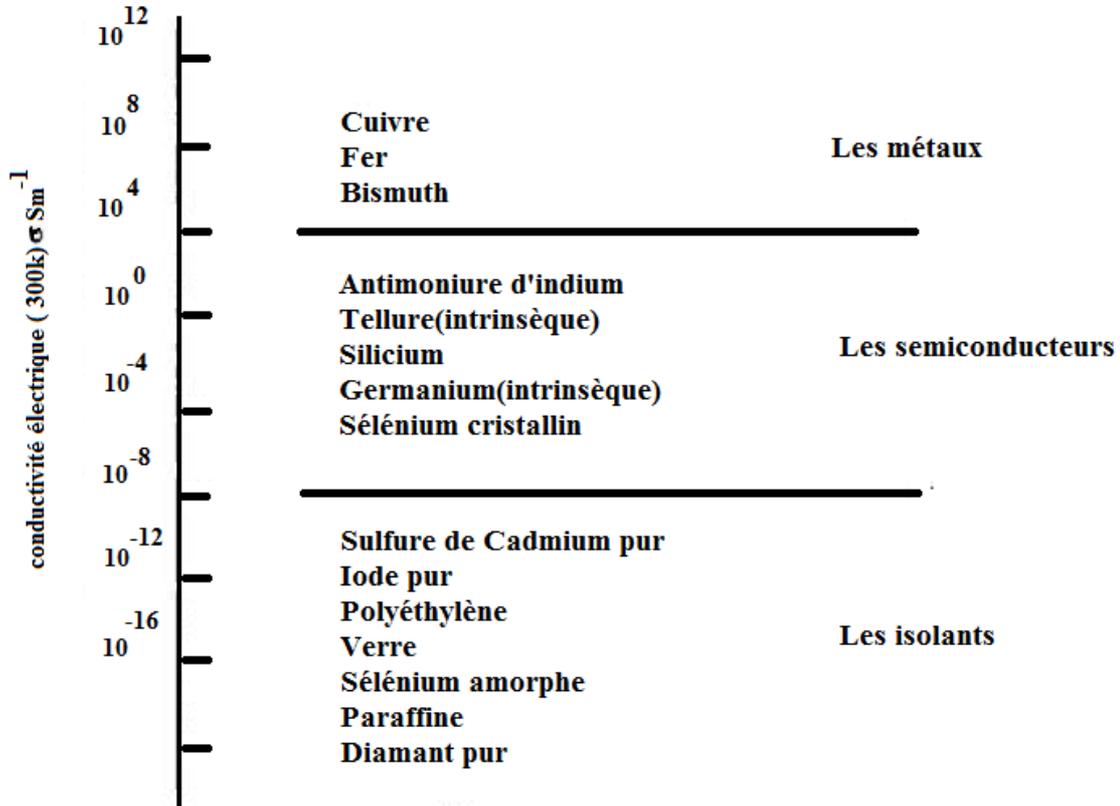


Fig.I.1. La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux

### I.3.1. La notion d'électrons - trous dans les semiconducteurs

Les porteurs libres intrinsèques dans un semiconducteur est double, soit des électrons (charge négative) soit des trous (charge positive) dont le nombre  $n_i$  et  $p_i$  est fonction de la température. La neutralité du matériau fait que  $n_i$  doit être égal à  $p_i$ , comme le représente la figure ci-dessous. [I.3]

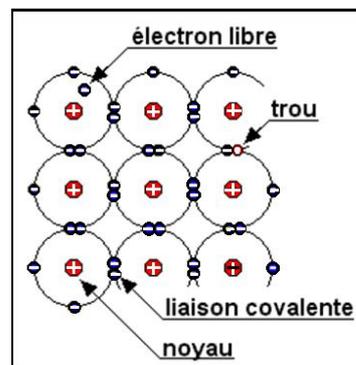


Fig.I.2. La dualité de la conductivité électrique dans les semiconducteurs.

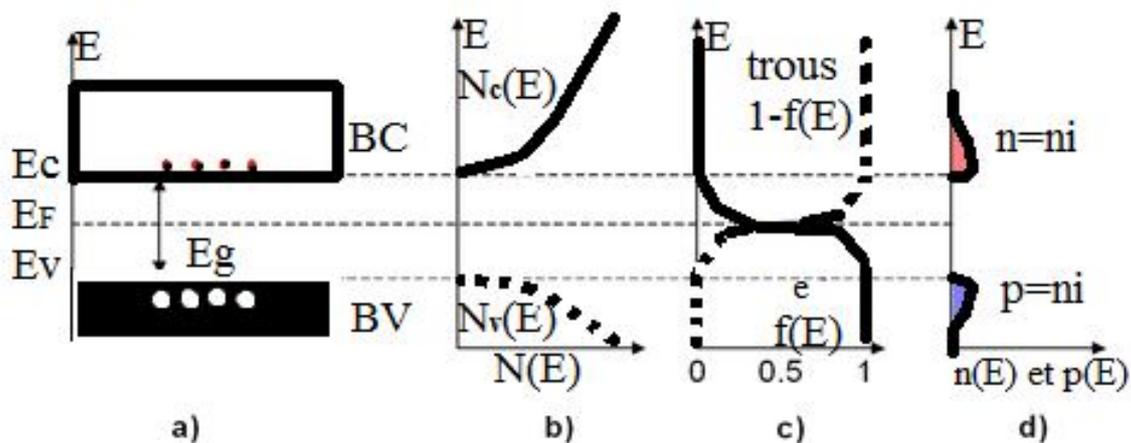
Ce nombre est très faible comparé au nombre d'atomes par cristal, d'où la conductivité intrinsèque est considérée comme faible.

Le fait d'augmenter soit le nombre d'électrons soit le nombre des trous modifie énormément les propriétés électriques des semiconducteurs.

### I.3.2. Les différents types de semiconducteurs

#### a. Les semiconducteurs intrinsèques

Ce sont des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisés présentant un réseau cristallin parfaitement périodique tout en ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour  $10^{13}$  atomes de l'élément semiconducteur). Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leur conductivité augmente avec la température, la figure ci-dessous donne un résumé global des semiconducteurs intrinsèques du point de vu structure de bandes et distributions des charges. [I.4]



**Fig.I.3.** le bilan électronique pour un semiconducteur intrinsèque.

- a.** Diagramme des bandes d'énergie **b.** Densités d'états énergétiques **c.** Distributions de Fermi-Dirac **d.** Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs  $n$  et  $p$ )

#### b. Les semiconducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage, lui conférant des propriétés électriques adaptées aux applications électroniques (diodes, transistors, etc...) et optoélectroniques (émetteurs et récepteurs de lumière, etc...).

### b.1. Les semiconducteurs extrinsèques dopés N

En introduisant des atomes pentavalents tels que le phosphore P, l'arsenic As (dopage N) dans un cristal, certaines liaisons se casent laissant place à ces extra atomes qui ont cinq électrons de valence, ce qui comble les liaisons en laissant un électron libre dans le cristal peu lié au noyau ( $E \approx 0.01\text{eV}$ ) et passe aisément dans la bande de conduction.

Les atomes pentavalents ou donneurs deviennent des ions positifs après le passage des électrons excédentaires dans la bande de conduction. [I.5]

Ceci qui augmente considérablement la conductivité du matériau dopé. Les charges négatives (électrons) sont dits majoritaires, comme on peut le voir dans la figure suivante.

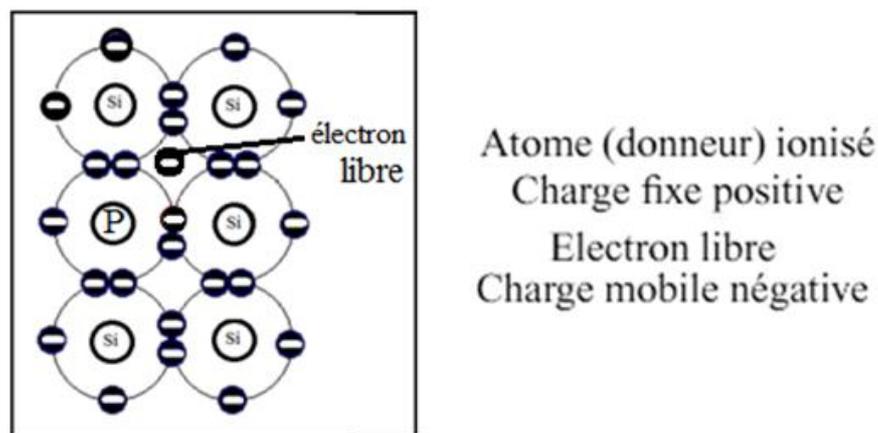


Fig.I.4. Les semiconducteurs extrinsèques type N

### b.2. Les semiconducteurs extrinsèques dopés P

Dans ce cas on introduit des atomes trivalents tels que gallium Ga, l'indium In, le bore B, l'aluminium Al. Il manque, alors, à l'impureté un électron de valence pour assurer les 4 liaisons avec les atomes de silicium voisins.

Un faible apport d'énergie ( $0.05\text{eV}$ ) suffit pour qu'un électron d'un silicium voisin soit capté par l'impureté : il y a formation d'un trou peu lié et donc mobile.

Les atomes trivalents (accepteurs) deviennent des ions négatifs par capture d'un électron. Compte tenu des taux de dopage, ces trous sont beaucoup plus nombreux que les porteurs intrinsèques du cristal pur.

La conduction extrinsèque de type P (positive) augmente et est assurée par des trous, les trous deviennent majoritaires. la figure ci-dessous explique clairement le phénomène.

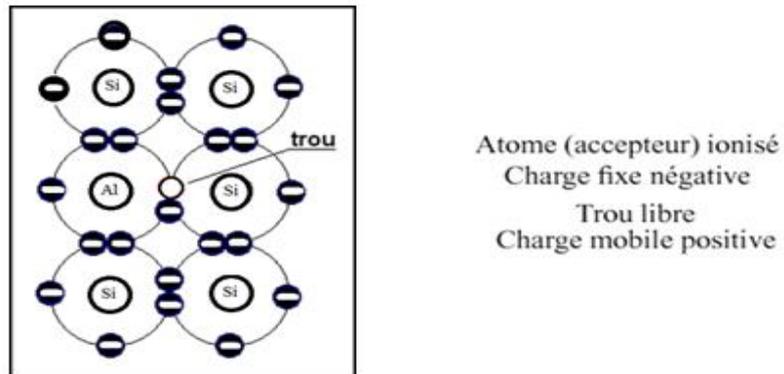


Fig. I.5. Les semiconducteurs extrinsèques type P

Un bilan général du point de vu structure de bande, distribution des charges des deux types des semiconducteurs est illustré à titre indicatif et à titre comparatif.

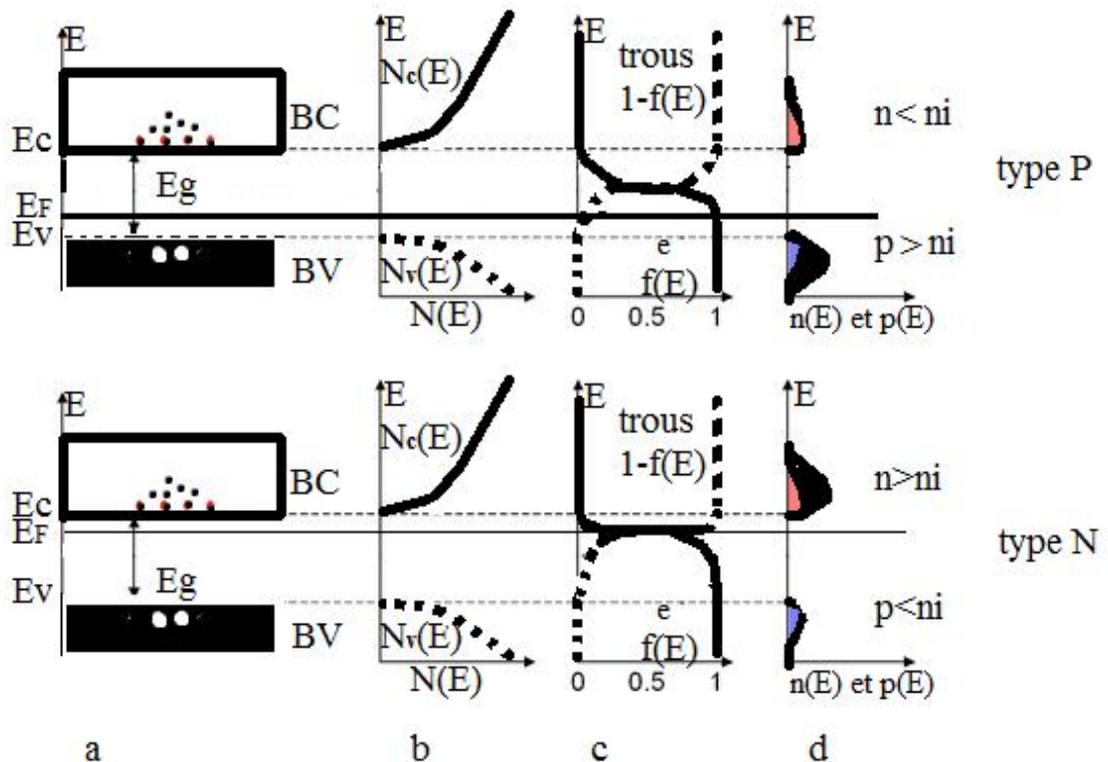


Fig.I.6. le bilan électronique pour un semiconducteur extrinsèque

- a. Diagramme des bandes d'énergie
- b. Densités d'états énergétiques
- c. Distributions de Fermi-Dirac
- d. Densités énergétiques de porteurs (les densités de porteurs n et p)

Tous ces phénomènes de variation de conductivité trouvent leurs explications dans la théorie des bandes qu'on va expliciter ultérieurement.

## I.4. Les propriétés optiques des semiconducteurs

L'étude des propriétés optiques des semiconducteurs se voit de deux angles différents :

- soit qu'on veut traiter les propriétés caractéristiques de l'interaction matériau semiconducteur rayonnement électromagnétique (l'absorption sélective donnant une couleur au matériau, la réflexion de la lumière, ainsi que l'émission) et l'utiliser comme moyen de mesure donnant certaines valeurs spécifiques telles que le gap énergétique ( seuil d'absorption ), distributions des niveaux d'impuretés etc.
- soit qu'on veut utiliser les interactions électromagnétiques avec les semiconducteurs en vue de développer des applications et des dispositifs optiques.[I.6]

### I.4.1. Notions de base optiques des semiconducteurs

Le rayonnement électromagnétique est un transfert d'énergie. Il peut être décrit de manière corpusculaire comme la propagation de photons, ou de manière ondulatoire comme une onde électromagnétique. Il se manifeste sous la forme d'un champ électrique couplé à un champ magnétique.[I.7]

La dualité onde-particule , un affrontement concurrent entre les théories, est un concept des fondements de la mécanique quantique , un principe selon lequel tous les objets à l'échelle microscopique présentent simultanément des propriétés d'ondes et de particules.L'absence de représentation adéquate de la réalité des phénomènes oblige à adopter, selon le cas, un des deux modèles, onde ou particule.

La propagation de ce rayonnement donne lieu à de nombreux phénomènes observés tels que l'atténuation, l'absorption, la diffraction et la réfraction, le décalage vers le rouge, les interférences, les échos, les parasites électromagnétiques et les effets biologiques.

La décomposition du rayonnement électromagnétique en ses différentes composantes en termes de fréquence (ou période), d'énergie des photons ou encore de longueur d'onde associée, les quatre grandeurs  $\nu$  (fréquence),  $T$  (période),  $E$  (énergie) et  $\lambda$  (longueur d'onde) donne ce qu'on appelle le spectre électromagnétique qui est abusivement considéré comme l'ensemble des fréquences possibles pour tous les rayonnements électromagnétiques.

Ces paramètres étant liés deux à deux par les relations suivantes :

$$E = h\nu = \frac{h}{T} \quad \text{désignant l'énergie transportée par le photon} \quad (\text{I.1})$$

$$c = \lambda\nu = \frac{\lambda}{T} \quad \text{désignant le déplacement dans le vide du photon} \quad (\text{I.2})$$

$$\text{Donc} \quad E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.3})$$

Avec :  $h$  la constante de Planck (approx.  $6,626069 \times 10^{-34}$  J·s  $\approx 4,13567$  feV/Hz)

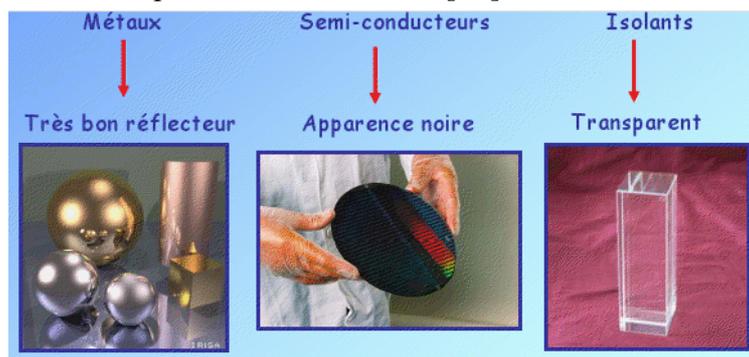
$c$  la vitesse de la lumière (exactement 299 792 458 m/s)

La lumière visible fait partie du rayonnement électromagnétique mais ne constituant qu'une petite tranche du spectre électromagnétique comme on le voit sur la figure 8 du spectre complet donnée ci dessous.

#### I.4.2. L'interaction rayonnement-matière

Les effets d'un rayonnement sur un atome désignent l'ensemble des interactions rayonnement-matière. La figure ci-dessous montre les effets visuels de cette interaction.

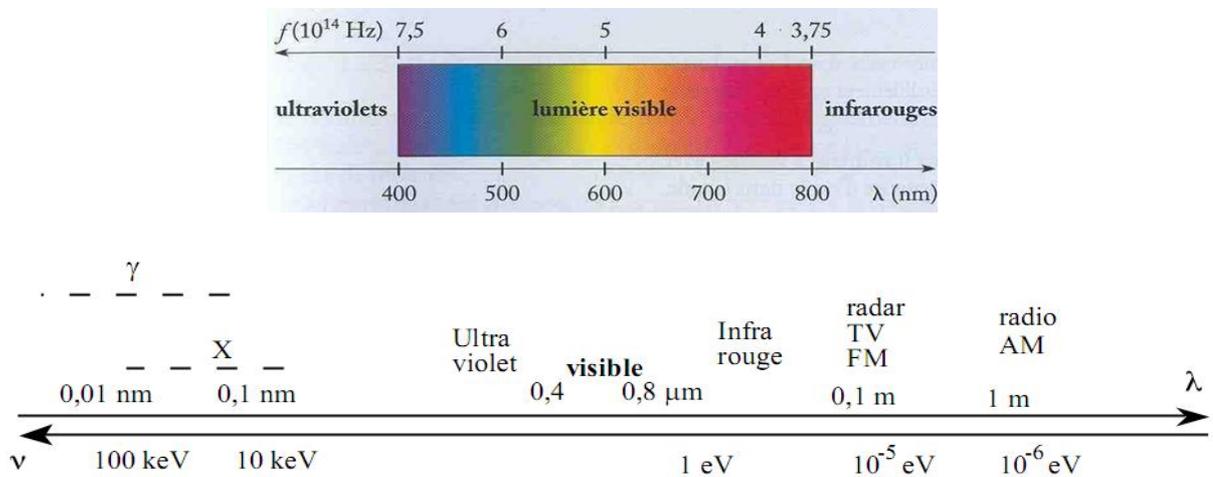
On utilise les rayonnements pour analyser les atomes de manière indirecte en observant la manière dont ils perturbent un rayonnement incident, permettant ainsi de caractériser la structure de la matière (cristal) par les méthodes de diffraction, ou bien caractériser les énergies de liaisons de la matière par les méthodes spectrométriques qui donnent le spectre d'absorption et de réémission.[I.8]



**Fig.I.7.** Les effets du rayonnement sur les différents matériaux.

Donc l'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

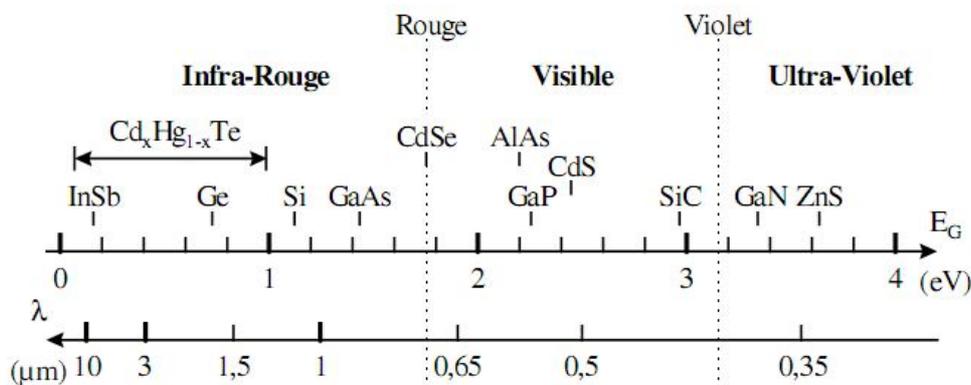
Le spectre du rayonnement électromagnétique est classé selon la longueur d'onde, comme le montre la figure ci-dessous,



**Fig.I.8.** Le spectre des rayonnements électromagnétiques

Cette diversité repose sur les propriétés optiques des semiconducteurs c.à.d. leurs façons d’agir face à une excitation électromagnétique soit par absorption ou émission ou même réflexion une fraction spectrale du flux lumineux peut être absorbée par le matériau selon son coefficient d’absorption  $a(\lambda)$ . Pour les semiconducteurs, ce coefficient est caractérisé par une fenêtre de transparence limitée du côté des courtes longueurs d’onde par un seuil d’absorption.

Si ce seuil est dans l’infrarouge, le semiconducteur absorbe la lumière visible et il est dit opaque. Par contre, si la longueur d’onde du seuil atteint le visible, le semiconducteur est alors transparent en prenant une couleur allant du rouge au jaune si le seuil diminue. [I.9]



**Fig. I.9.** Diagramme des longueurs d’ondes absorbées par certains semiconducteurs

Si le seuil est dans l'ultra violet, le cristal est totalement transparent pour le visible et apparaît sans couleur propre comme dans le cas du verre ou du diamant.

La figure ci-dessous montre cette diversité où les semiconducteurs occupent diverses plages d'ondes allant de l'infrarouge à l'ultra violet

Les atomes, dans la nature, présentent des transitions dont les énergies correspondent à des longueurs d'onde visible ce qui permet d'envisager leur utilisation pour les transmissions optiques.

### **I.4.3. Interaction rayonnement - semiconducteur**

Les semi-conducteurs sont caractérisés par leur bande interdite ou gap, des niveaux interdits pour les électrons séparant deux ensembles de niveaux permis par les électrons, la bande de conduction complètement vide à 0°k et la bande de valence pleine à 0°K.[I.10]

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semiconducteur avec un rayonnement électromagnétique et par suite dans le fonctionnement des composants optoélectroniques.

#### **1- Absorption fondamentale**

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

On dit qu'il y a absorption, le phénomène est illustré sur la figure ci-dessous en spécifiant les différents cas possibles.

Les semiconducteurs parfaits, intrinsèques et sans impuretés ou défauts sont transparents pour des radiations d'énergie inférieure à leurs gaps et ils absorbent quasiment toute la lumière sur une épaisseur d'environ un micromètre près du seuil ce qui définit la longueur d'onde de coupure  $\lambda_c$ .

Les impuretés modifient le spectre d'absorption optique et augmentent la longueur d'onde de coupure.[I.11]

La première cause d'émission de lumière dans les semiconducteurs est l'émission spontanée de photons jouant un rôle important dans les dispositifs de génération de lumière (diodes électroluminescentes et lasers).[I.12]

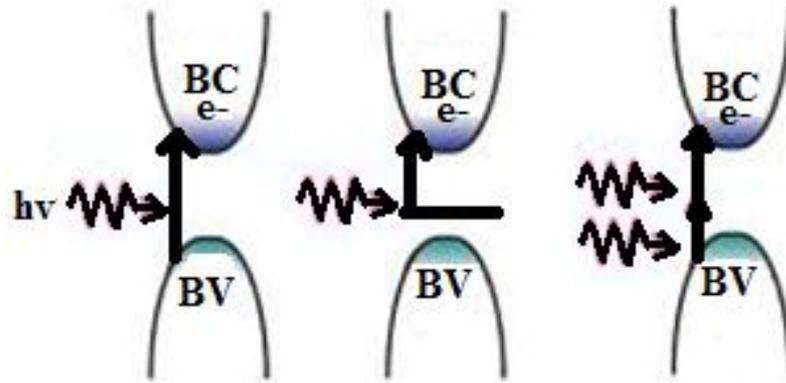


Fig.I.10. Les différents types d'absorption

## 2- Émission spontanée

Lorsqu'un électron de la bande de conduction retombe spontanément sur un état vide de la bande de valence, il y'a émission spontanée.

La photoluminescence intrinsèque se fait soit bande-à-bande correspondant à l'émission issue de la recombinaison d'un trou dans la bande de valence et d'un électron dans la bande de conduction.

La photoluminescence intrinsèque peut se faire sur une impureté profonde. Quant à la photoluminescence extrinsèque se fait

- soit entre les niveaux des impuretés ajoutées et les bandes du système.
- soit elle se fait directement entre les niveaux des impuretés ajoutées, comme le montre la figure ci-dessous.

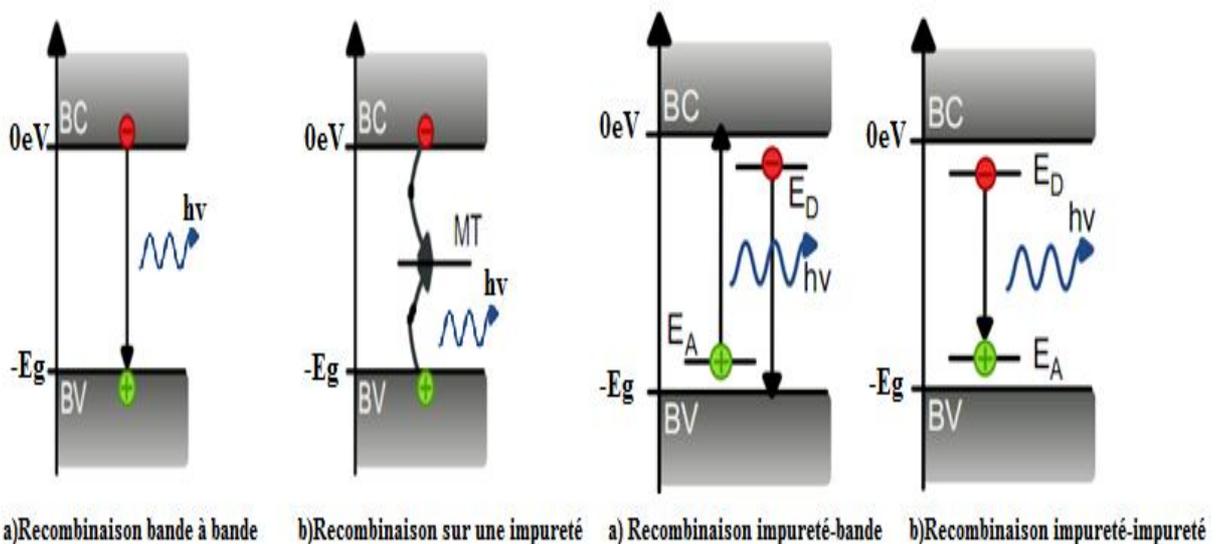


Fig.I.11. Les différents types d'émission spontanée

### 3- Émission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée. Le phénomène est illustré dans la figure ci-dessous.

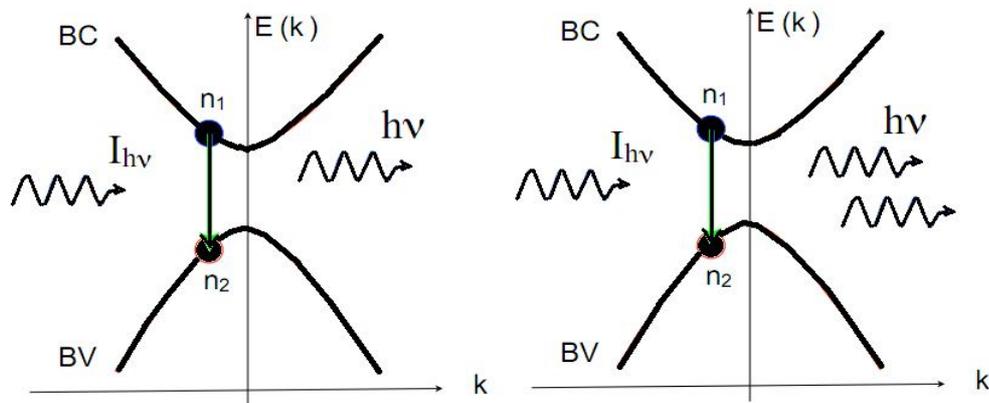


Fig.I.12. Émission stimulée sans et avec amplification

Pour générer de la lumière par émission stimulée il faut que celle-ci soit supérieure à l'absorption. [I.13] Il faut donc réaliser une inversion de population qui n'est pas facile à obtenir en pratique car elle correspond à une situation très éloignée de l'équilibre. Seule l'émission spontanée peut conduire à l'émission de lumière dans les systèmes peu excités tels que les diodes électroluminescentes.

A partir de l'émission, il est possible d'obtenir des informations sur les structures ou les états des systèmes physiques, à la fois par l'intensité lumineuse mais également par la longueur d'onde de l'émission.

En se basant sur ces propriétés, les matériaux semiconducteurs interviennent dans les quatre types essentiels de composants optoélectroniques tels que les émetteurs, les détecteurs, les guides d'ondes et les modulateurs de rayonnements électromagnétiques.

Chaque matériau possédant un gap spécifique et ceci lui est associé une certaine longueur d'onde, donc une certaine fonction électronique.

La modulation du gap énergétique s'avère, donc, nécessaire pour réaliser n'importe quel matériau semiconducteur pour un cahier de charge spécifique d'une application électronique, bien sûr avec certains compromis qui surgissent lors du passage de la simulation à la pratique.

#### I.4.4. L'indice de réfraction [I.14]

L'indice de réfraction  $n$  d'une substance est une de ses constantes physiques susceptible de la caractériser au même titre que sa densité ou son point de fusion ou d'ébullition. C'est l'une des notions importantes de l'optique. Cette grandeur caractérise la modification de la propagation des ondes lumineuses par leur interaction avec le milieu matériel dans lequel elles se propagent. Le processus est représenté dans la figure ci-dessous.

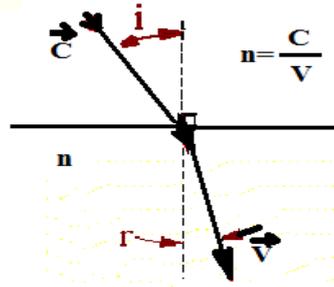


Fig.I.13. L'indice de réfraction d'un matériau

L'indice de réfraction dépend du type de matériau utilisé qu'il soit monocristallin, polycristallin ou amorphe et du taux d'impuretés dans le matériau. En général, il est lié au gap énergétique du matériau, plus le gap est grand, plus l'indice est petit.

En électromagnétisme, l'indice de réfraction se définit à partir de la constante diélectrique  $\epsilon$ , substance isolante capable d'emmagasiner de l'énergie électrostatique caractérisée par sa permittivité ou constante diélectrique pouvant prendre des valeurs complexes dans des milieux absorbants.

Connaitre l'indice de réfraction d'un matériau est très important pour la réalisation des dispositifs électroniques tels que les guides d'ondes, les cellules solaires etc. Plusieurs approches ont touchées cet indice qui est lié au gap énergétique fondamental du matériau.

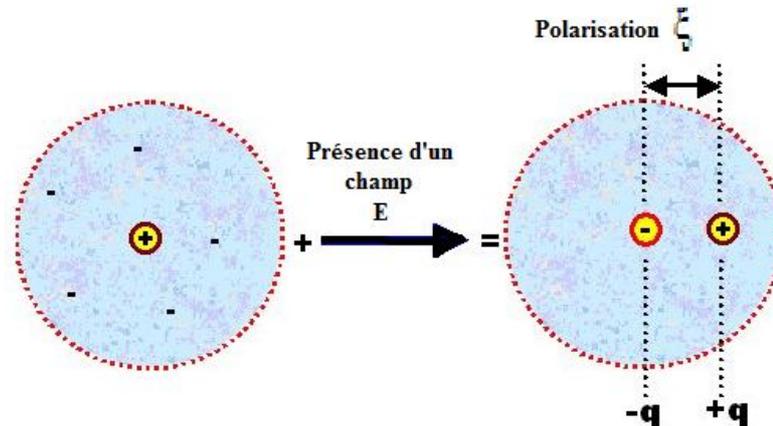
Donc pouvoir choisir un indice pour une application quelconque revient à ajuster ce gap c.à.d. affiner la structure du matériau pour qu'il puisse répondre aux exigences de l'application.

#### I.5. Les propriétés diélectriques des semiconducteurs

Un matériau est dit diélectrique si ses électrons ne peuvent pas, par définition, se déplacer sur des grandes distances (de façon macroscopique). Autrement dit, c'est un milieu ne pouvant pas conduire le courant électrique. De ce point de vue, on l'appelle parfois isolant électrique tels que le vide, le verre et de nombreux plastiques.[I.15]

Malgré ce caractère d'impossibilité des milieux diélectriques de conduire le courant, ils présentent de nombreux critères électriques.

La propriété la plus importante d'un diélectrique est la polarisation sous l'action d'un champ électrique externe. Comme le montre clairement la figure ci-dessous.



**Fig.I.14.** L'effet d'un champ électrique à l'échelle microscopique.

En effet les atomes qui constituent le matériau peuvent se présenter sous forme de dipôles électrostatiques pouvant interagir avec un champ électrique. Cette interaction s'exprime sous forme d'une polarisation reliée à ce champ électrique, au niveau microscopique, par une polarisabilité, et au niveau macroscopique, par la susceptibilité électrique  $\chi$ .

Les semiconducteurs font partie des matériaux diélectriques et ils sont donc polarisables. Ils sont le siège d'un champ électrique interne s'ils sont soumis à un champ externe, caractérisé par un paramètre déterminant à l'échelle macroscopique qui est la constante diélectrique  $\epsilon$ . [I.16] Les semiconducteurs sont alors des matériaux polarisables pouvant conduire de l'électricité conjuguant ainsi les propriétés des conducteurs et des diélectriques.

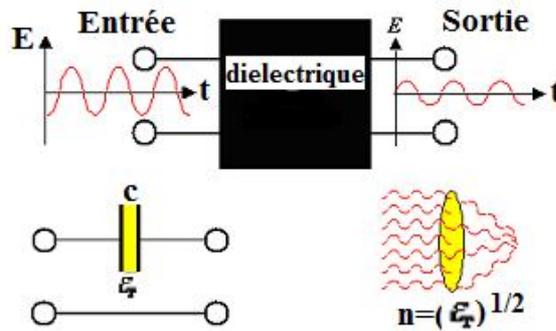
### I.5.1. La Fonction diélectrique

Présentant un champ électrique, cette polarisation créée dans le milieu diélectrique intervient dans des phénomènes mettant en jeu des ondes électromagnétiques, comme la lumière. [I.17] Les équations de Maxwell permettent alors de montrer que la partie réelle de la susceptibilité électrique  $\chi$  modifie la vitesse  $c$  d'une onde lumineuse qui se propage dans le matériau par rapport à la vitesse  $c_0$  qu'elle aurait dans le vide selon la relation :

$$c_0 = c\sqrt{1 + \Re(\chi)} \quad (\text{I.4})$$

Par analogie, cette relation est comparable à celle de l'indice de réfraction  $n$  d'un milieu ( $c_0 = c/n$ ). Cela explique le phénomène de réfraction de la lumière. D'autre part, la partie imaginaire correspond à une absorption de la lumière par le matériau.

Pour bien concrétiser le fonctionnement physique d'un diélectrique, on peut le schématiser comme une "boîte noire" ayant à l'entrée un signal sous la forme d'un champ électrique alternatif  $E$  et on observe la sortie comme indiqué dans la figure ci-dessous. L'entrée serait une tension simple alternance dans le cas du condensateur et serait une onde lumineuse dans le cas d'une lentille optique avec un indice de réfraction  $n$ .



**Fig.I.15.** La réponse d'un diélectrique à une excitation alternative .

Si l'entrée est une superposition de plusieurs , alors on l'écrit sous forme de decomposition de fourier comme suit :

$$E_{in} = E_{in} * \exp (i\omega t) \tag{I.5}$$

Le diélectrique suit linéairement et la sortie aura la même forme comme suit :

$$E_{out} = E_{out} * \exp (i(\omega t + \phi)) \tag{I.6}$$

Qu'on peut l'écrire sous cette forme plus simple comme suit :

$$E_{out} = f(\omega) * E_{in} \tag{I.7}$$

Où :  $f(\omega)$  est appelée la fonction diélectrique du matériau exprimant la relation entre son entrée et sa sortie, qu'on peut écrire comme suit : [I.18]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + j * \epsilon''(\omega) \tag{I.8}$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{1 + (\frac{\omega}{\omega_0})^2} \tag{I.9}$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\frac{\omega}{\omega_0})(\epsilon_S - \epsilon_{\infty})}{1 + (\frac{\omega}{\omega_0})^2} \tag{I.10}$$

Avec : les conditions aux limites comme suit :

$$\epsilon'(\omega = 0) = \epsilon_s \tag{I.11}$$

$$\epsilon'(\omega = \infty) = \epsilon_\infty$$

La variation de la fonction diélectrique en fonction de la fréquence est illustrée sur la figure ci dessous.

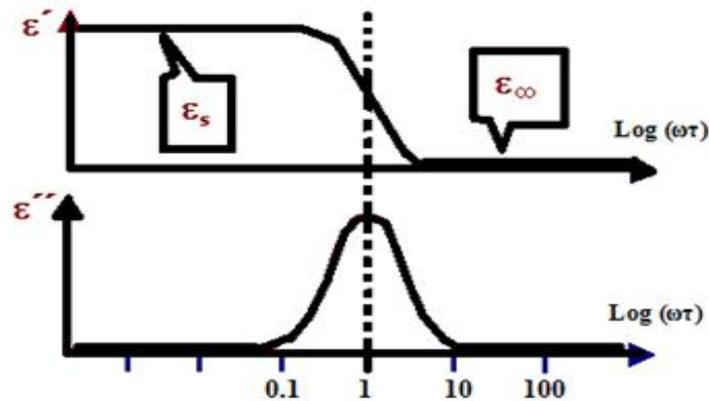


Fig.I.16. La variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.

### I.5.2. La relation entre un diélectrique et l'indice de refraction

En frappant un matériau diélectrique avec un rayon avec un certain angle, plusieurs phénomènes se produisent en se basant sur les principes de l'optique, et la réaction du matériau dépendra énormément de sa nature comme le montre la figure ci-dessous.

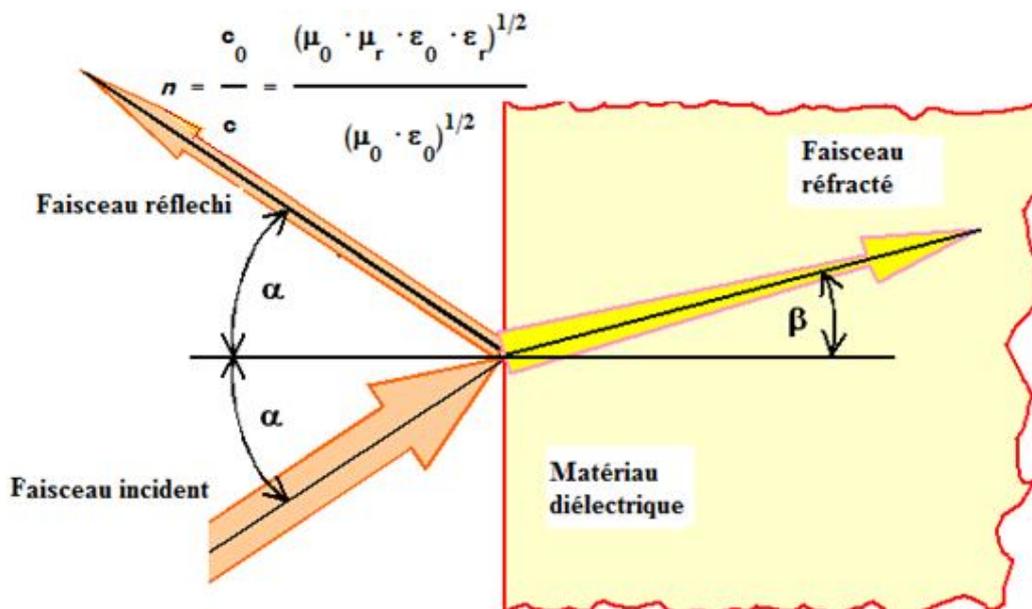


Fig.I.17. La relation entre l'optique et le diélectrique.

Sachant que l'indice de réfraction  $n$  est proportionnel à la racine carrée de la constante diélectrique  $\epsilon$  comme suit : [I.19]

$$n = \epsilon^{1/2} \tag{I.12}$$

Et sachant aussi que cette fonction diélectrique est complexe, l'indice s'écrit alors comme suit :

$$n^* = n + jk \tag{I.13}$$

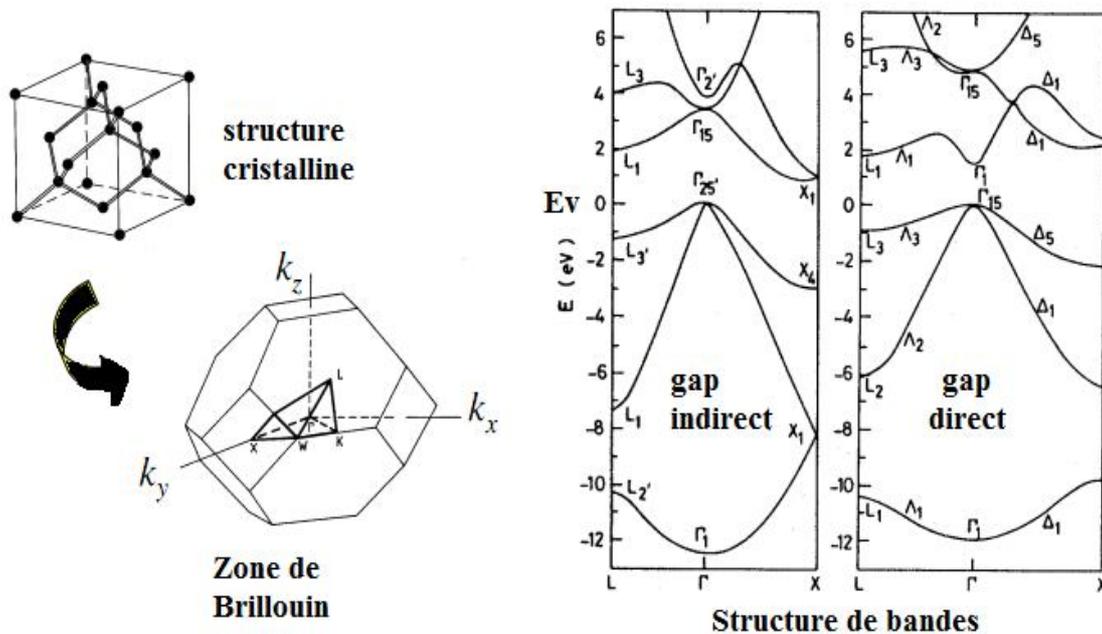
De la relation (1-5), on peut écrire ceci :

$$(n^*)^2 = (n + jk)^2 = \epsilon = \epsilon' + j\epsilon'' \tag{I.14}$$

D'après tout ce qu'on a vu, on peut dire qu'un diélectrique ne répond pas aux excitations de haute fréquence, et ceci doit être pris en compte lors du choix du matériau et de l'application à laquelle il est choisi.

### I.6. Les propriétés structurales des semiconducteurs

La formation d'un matériau est une structure complexe dans l'espace réciproque dont la première zone de Brillouin [I.20] qui est représentée ci-dessous. De cette complexité de structure découle une complexité de la structure de bandes d'énergie des semiconducteurs comme illustré ci-dessous dans la même figure.



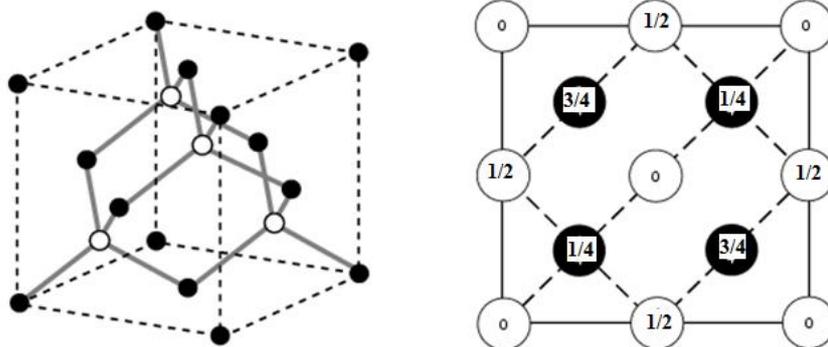
**Fig.I.18.** La relation entre la structure cristalline et la structure de bandes des matériaux semiconducteurs

Les bandes peuvent avoir plusieurs extrema et peuvent être dégénérées à certains endroits de la zone de Brillouin. Et delà, on obtient les semiconducteurs à un gap direct ou indirect.

### I.6.1. La structure cristalline

Un grand nombre de solides se cristallisent dans une structure périodique. L'immense majorité des semi-conducteurs utilisés dans les applications électroniques (Si, Ge) ou optoélectroniques (composés III-V comme le GaAs ou GaP ) sont basés sur la même structure cristallographique formant un cristal avec arrangement Zinc blende dite aussi sphalérite , comme le montre la figure ci-dessous .

Les atomes du réseau sont à liaisons tétraédriques se décomposant en deux sous réseaux cubiques faces centrées décalés l'un par rapport l'autre par un quart de la diagonale du cube d'une valeur de  $(a/4, a/4, a/4)$ ,  $a$  étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube.



**Fig.I.19.** La structure zinc blende des matériaux semiconducteurs.

Certains composés semiconducteurs II-VI (comme ZnSe ) cristallisent en deux structures l'une cubique zinc blende, la plus stable et la plus utilisée, et l'autre hexagonale, dite aussi wurtzite.

A partir du réseau cristallin, on définit le réseau réciproque, qui est le système de coordonnées [énergie - vecteur d'onde] dans lequel on représente les variations des fréquences de vibrations du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde  $k$  caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique).

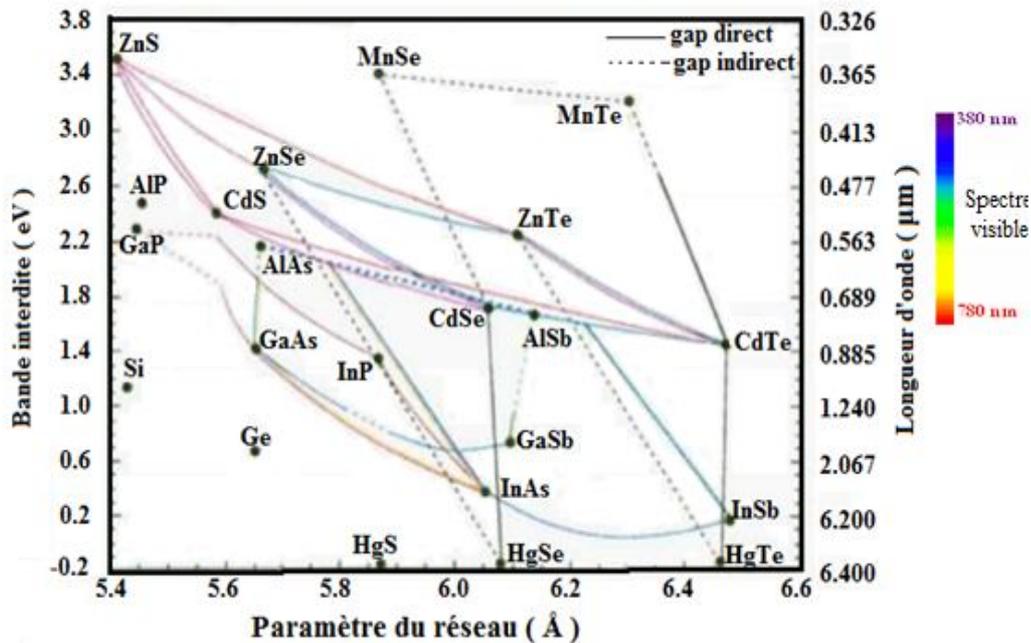
Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire correspond à la première zone dite de Brillouin. Elle présente un

centre de symétrie  $\Gamma$  à l'origine ( $k=0$ ), et un certain nombre d'axes de symétries, trois axes équivalents  $\langle 100 \rangle$  coupant le bord de la zone de Brillouin aux points X, et quatre axes équivalents  $\langle 111 \rangle$  avec les points correspondants L.

Les alliages cristallisant dans la structure Zinc-blende sont des cristaux simples manquant d'un centre de symétrie. Cette structure présente un taux de compacité d'ordre 0.35 (taux de remplissage). Elle est donc considérée comme étant une structure ouverte, d'où la possibilité d'insérer autres atomes légers [I.21]. Donc il devient possible d'avoir des alliages de tout type aux propriétés différentes généralement mieux que celles de ses constituants. D'après la théorie des alliages, le paramètre du réseau, un paramètre très important lors de la croissance des matériaux semiconducteurs, est ajustable, donc, on peut jouer sur la structure.

### I.6.2. Le paramètre du réseau

Les chercheurs explorent continuellement de nouvelles techniques afin de répondre à la demande sans cesse croissante de nouveaux produits. Ce développement exige la maîtrise des matériaux utilisés dans la conception des composants. La plupart de ces matériaux sont obtenus par alliage sur des substrats standard. Ils pourraient a priori couvrir une large gamme de compositions et donc d'applications comme le montre la figure ci-dessous.



**Fig.I.20.** La longueur d'onde, le gap énergétique et le paramètre du réseau des matériaux semiconducteurs les plus communs.

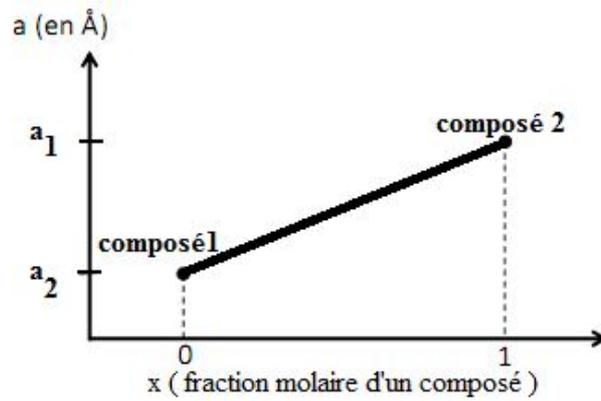
La majorité des matériaux semiconducteurs utilisés dans l'électronique cristallisent dans le système cubique, alors le réseau est alors entièrement défini par une seule grandeur dite  $a$  qui est la constante du réseau ou le paramètre de maille cristalline. Le paramètre de maille d'une structure dépend de la nature des éléments chimiques mis en jeu. Une maille cristalline est d'autant plus grande que le numéro atomique des éléments la constituant est grand. [I.22]

Dans la structure cristalline, il existe des axes où l'on ne rencontre aucune liaison, permettant alors l'implantation de dopants favorisant le contrôle de certaines propriétés du matériau sans le modifier pour autant. Ainsi dans le cas d'une structure donnée, l'incorporation d'indium, par exemple, dans la maille cristalline augmente le paramètre de maille. Le choix des matériaux pour une application donnée doit nécessairement mener à des compromis. Pour les applications industrielles les critères économiques s'ajoutent en plus des considérations techniques. Opter pour une application électronique veut dire, par exemple, choisir une longueur d'onde de fonctionnement.

Le critère de choix d'un composé semiconducteur est basé sur la possibilité qu'il possède d'incorporer d'autres éléments en fonction du rapport entre le paramètre du réseau et les dimensions des atomes qui le constituent, et ainsi pouvoir étendre sa gamme de longueurs d'onde sur un domaine plus large en fonction, bien sûr, des atomes incorporés et du taux d'incorporation.

La possibilité de réaliser des alliages ternaires, quaternaires ou quasi binaires ouvre la possibilité de réaliser des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une très large gamme de longueurs d'onde. Le paramètre de réseau, lui aussi, est fonction de la composition offrant plus de flexibilité dans le choix de tel ou tel matériau semiconducteur pour une application donnée selon le domaine d'utilisation.

Le choix du paramètre de maille de l'alliage en fonction de la composition  $x$  bien sûr et en restant toujours dans l'intervalle des valeurs des paramètres des composés parents. Comme le montre la figure ci-dessous.



**Fig.I.21.** L'ajustement du paramètre de maille en fonction de la composition  $x$ .

En choisissant un alliage donné avec un paramètre de maille  $a$ , on peut avoir une idée sur le gap associé et ainsi la longueur d'onde absorbée ou émise.

## I.7. Quelques applications des propriétés des semiconducteurs

L'avènement de l'ère du semiconducteur a révolutionné le développement technologique, ils sont utilisés dans un large éventail d'appareillages. Le rythme vertigineux des percées technologiques survenues dans le domaine des semi-conducteurs a donné lieu à des systèmes électroniques de plus en plus complexes. [I.23]

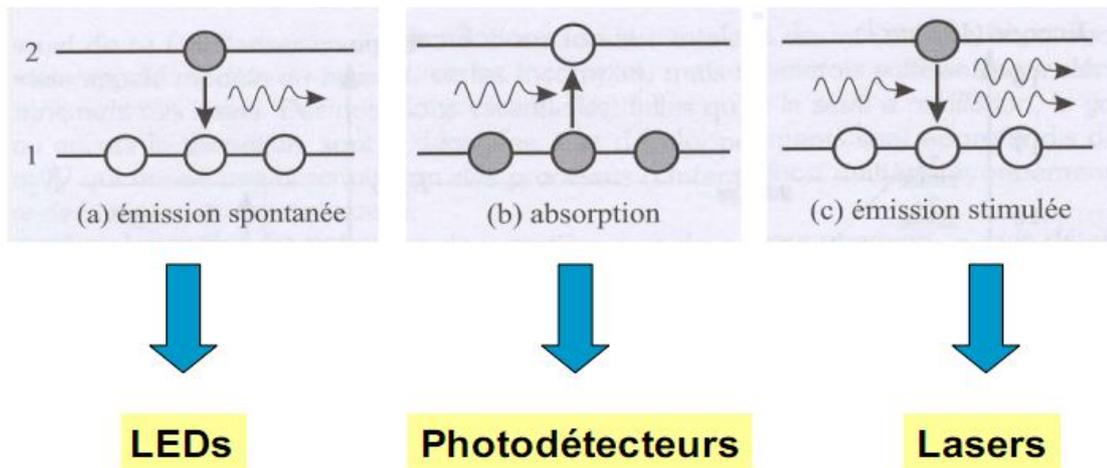
Comprendre les concepts de base des semiconducteurs et leurs comportements microscopiques et l'utiliser à l'échelle macroscopique pour donner naissance à des dispositifs électroniques avec des performances compétitives. Selon la propriété utilisée, on va exposer quelques dispositifs déjà conçus.

### I.7.1. Les applications en électronique

Utiliser la propriété majeure des semiconducteurs qui est le contrôle de la conductivité pour réaliser soit des diodes, en tant qu'interrupteurs, régulateurs, soit des transistors, en tant qu'amplificateurs, switches, suiveurs, ou soit des varistances en tant que résistance réglable. [I.24]

### I.7.2. Les applications optoélectroniques

Les matériaux semiconducteurs interviennent dans la construction de détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée, la figure ci-dessous montre les trois phénomènes ainsi que leurs domaines d'applications. [I.25]

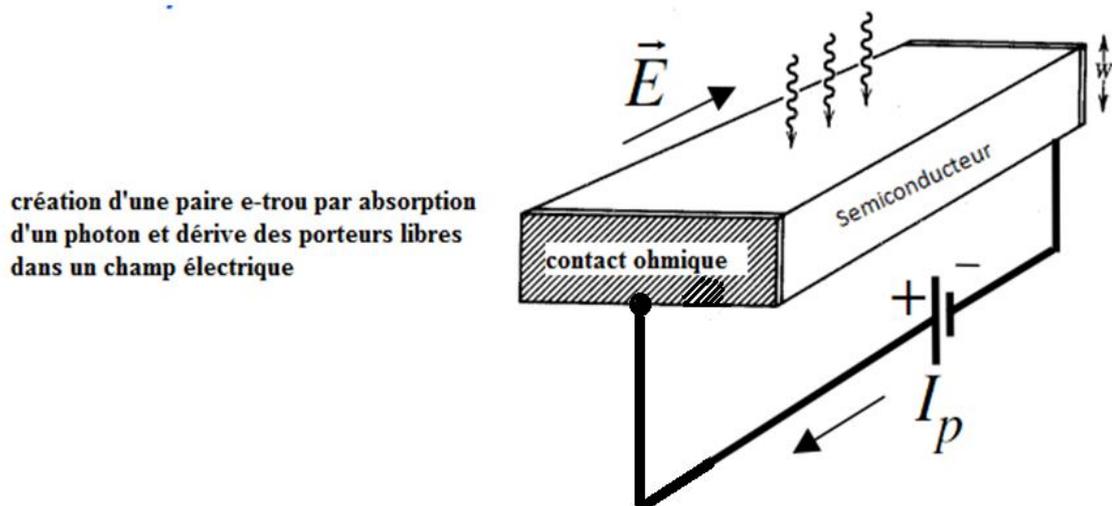


**Fig.I.22.** Les propriétés optiques des semiconducteurs et leurs applications.

Dans ces applications, on exploite la réaction des semiconducteurs à une excitation lumineuse. Les électrons du matériau sont mis en jeu soit par perte soit par gain de photon. Dans ce cas là, on peut citer plusieurs dispositifs selon le phénomène utilisé dans le matériau.

### a. Détecteurs de radiation électromagnétique

Le principe de base repose sur la création d'une paire électron-trou en illuminant un matériau semiconducteur utilisé selon son gap c.-à-d. selon la longueur d'onde du rayonnement à détecter comme le montre le schéma ci-dessous



**Fig.I.23.** Le principe de la photoconduction dans les semiconducteurs.

On peut citer plusieurs dispositifs mettant à profit ce phénomène tels que les détecteurs UV, détecteurs photovoltaïques et bien sûr, il y en a plusieurs qu'on ne peut énumérer dans ce contexte. [I.26]

### **a.1. Détecteurs d'ultra violet**

Les rayons Ultra Violet ont une grande longueur d'onde d'une valeur de 280nm, sont produits par Le soleil en grandes quantités. La couche d'ozone en absorbe une grande partie, le reste pénètre l'atmosphère. [I.27]

Les détecteurs de rayonnement UV sont capables de déceler des rayonnements entre 265 nm et 280 nm, la plage des UV présentant le moins de parasites.

Ces détecteurs trouvent leurs applications dans les deux secteurs, le militaire et le civile. On peut les utiliser soit comme :

- dosimètre personnel dans les milieux riches en UV
- détecteurs d'incendies,
- identification ou guidage des missiles par leurs traces.

Les photo-détecteurs disponibles actuellement sont à la base de matériaux ayant des gaps couvrant les UV en terme de longueurs d'ondes, par exemple ,un film mince de diamant dont le gap  $E_g$  est de 5,4 eV , l'équivalent d'une longueur d'onde de 230nm , ou d'un film de SiC dont le gap  $E_g$  est de 2,9 eV , l'équivalent d'une longueur d'onde de 430nm ; néanmoins l'usage d'un filtrage est nécessaire car ces dispositifs ne possèdent pas une sélectivité précise des UV. Les nitrures d'éléments de la colonne III présente un fort intérêt pour la détection optique grâce à leurs gaps énergétiques variant entre 1,9 eV (650nm) et 6,2 eV (200nm). En utilisant les alliages, une combinaison des éléments III-V a donné naissance à de bons détecteurs et surtout qu'ils sont stables dans des environnements physiques et chimiques à risque.

### **a.2. Les détecteurs photovoltaïques [I.28]**

Les détecteurs photovoltaïques occupent une place privilégiée dans la conversion de l'énergie lumineuse en une énergie électrique. [I.29] Ces détecteurs exploitent les caractéristiques de la jonction PN. Les paires électron-trou créées par absorption de photons sont séparés par le champ électrique existant dans la jonction donnant lieu à une certaine différence de potentielle DDP aux bornes du semiconducteur utilisé. Cette DDP est proportionnelle au flux des photons absorbés bien sur.une fois le circuit est fermé, un courant  $I$  s'établit, comme le montre la figure ci-dessus.

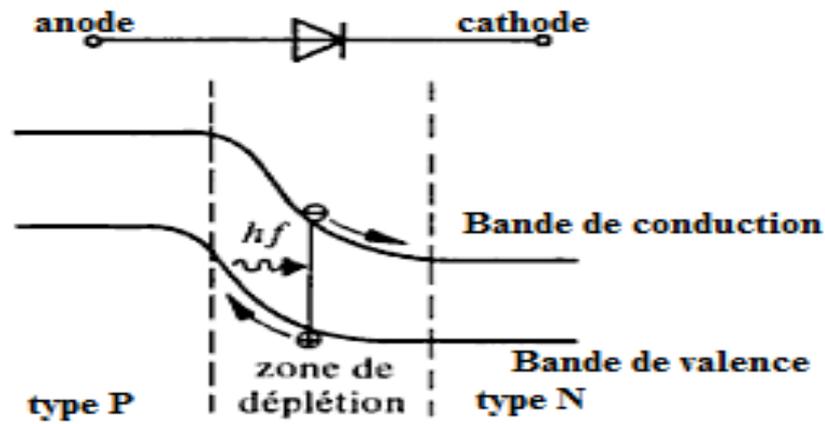


Fig.I.24. L'absorption d'un photon dans la zone de déplétion d'une jonction PN

**b. Les émetteurs de radiation électromagnétique**

Plus de 70 ans, l'émission d'une radiation électromagnétique par un semiconducteur, selon l'excitation utilisée, fût constatée et dont l'explication a été donnée et comprise plus tard en se basant sur la théorie des semiconducteurs. [I.30]

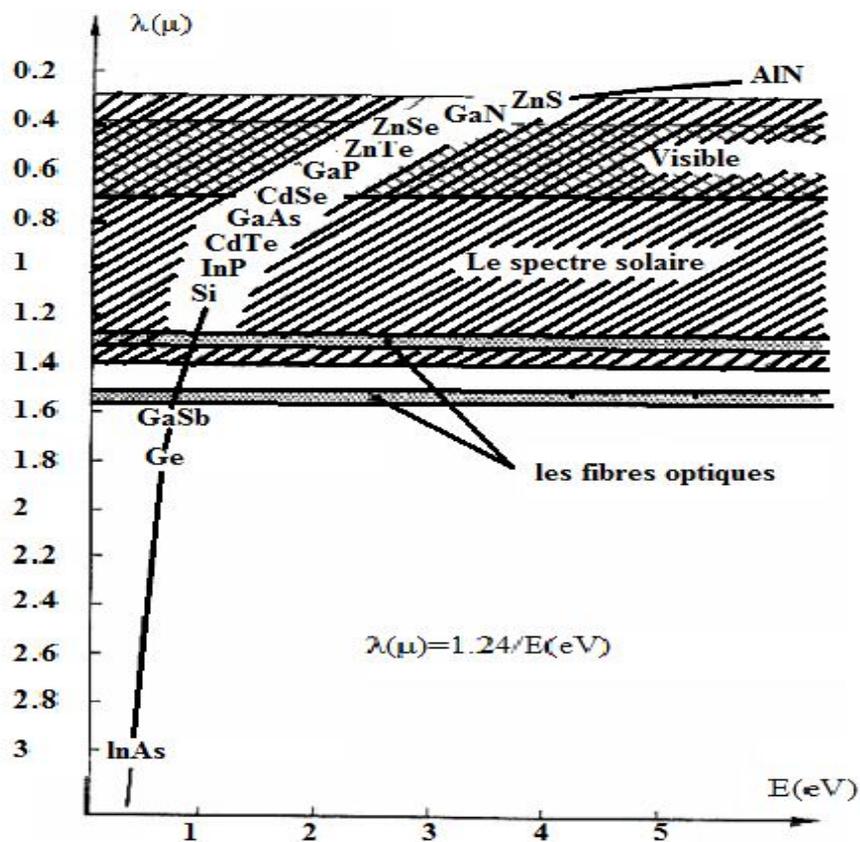


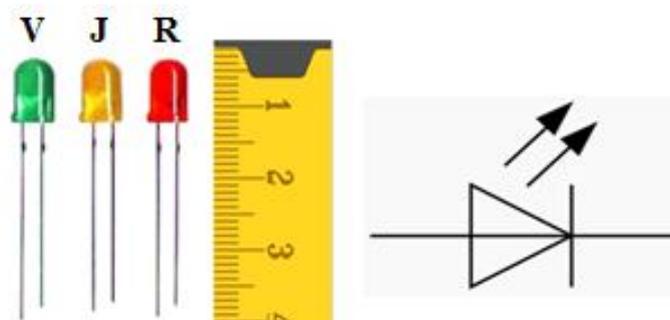
Fig.I.25. La variation de la longueur d'onde en fonction du gap du SC.

Sous certaines conditions, la recombinaison de porteurs de charge provoque l'émission d'une radiation lumineuse. Afin d'obtenir une émission en quantité suffisante, le matériau de base dans lequel est formée la jonction, est dopé jusqu'à la dégénérescence.

La longueur d'onde du rayonnement émis est déterminée par la largeur de la bande interdite et dépend donc du matériau utilisé. Toutes les valeurs du spectre lumineux peuvent être atteintes avec les matériaux actuels. La figure ci-dessus donne la variation des longueurs d'ondes des émissions de certains semiconducteurs les plus utilisés en fonction de l'énergie. L'utilisation de ce phénomène a été exploitée dans plusieurs applications, tels que l'éclairage, l'affichage, signalisation avec des conditions d'utilisations simples, un meilleur rendement et des performances remarquables relativement, bien sûr, aux autres composants utilisés dans le même domaine vis-à-vis du rapport entre l'énergie dissipée et l'énergie lumineuse émise.

### b.1. Les diodes électroluminescentes

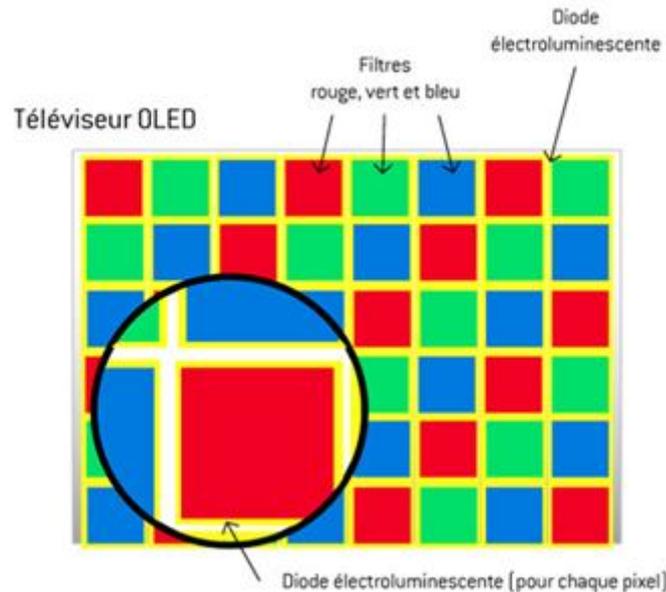
Le choix d'un matériau semiconducteur pour une diode électroluminescente (DEL) dépend de la longueur d'onde d'émission désirée qui est en relation directe avec la valeur du gap du matériau et de sa nature pour avoir un rendement élevé. Une diode électroluminescente, généralement appelées les DEL ou LED (de l'anglais *light-emitting diode*), est l'un des composants optoélectroniques les plus connus, capable d'émettre de la lumière une fois mise en circuit.[I.31] Étant une diode, les LED sont unidirectionnelles ne laisse passer le courant électrique que dans un seul sens comme le montre la figure ci-dessous, de plus elle produit un rayonnement monochromatique ou polychromatique en convertissant l'énergie électrique.



**Fig.I.26.** Les diodes électroluminescentes et leurs symboles électroniques.

Les LED sont utilisées dans le domaine des communications courtes distances (Infra Rouge sur fibres optiques), l'éclairage général, aussi dans la construction des écrans

de télévision plats et comme source d'illumination principale dans les écrans de télévision à LED comme le montre la figure ci dessous.



**Fig.I.27.** L'utilisation des OLEDs dans la construction desc écrans.

## b.2. Les lasers

Pour réaliser des composants optoélectroniques efficaces, il faut favoriser certains phénomènes par rapport aux autres, par exemple, favoriser les recombinaisons radiatives, pour avoir soit absorption ou émission spontanées. En utilisant le phénomène de l'émission en le stimulant, on a pu créer ce qu'on appelle les lasers qui sont d'une très large utilisation et dans tous les domaines. [I.32] La diode Laser, encore appelée Laser à semiconducteurs, Laser à injection, Laser à jonction, Laser à hétérojonctions, Laser à puits quantiques ou même Laser à diode dit LD est une diode à semiconducteur, précisément une diode électroluminescente, conçue et utilisée de façon à exploiter l'effet laser.

L'émission stimulée ou un photon incident induit la recombinaison radiative d'une paire électron-trou. Le photon émis possède la même phase et la même direction que le photon incident. C'est le mécanisme découvert par Einstein en 1917 par lequel le rayonnement peut être amplifié et qui est exploité dans tout type de laser.

Les diodes Laser sont très utilisées comme convertisseurs de signaux du domaine électronique dans le traitement et stockage des informations et au domaine optique (ou photonique) dans leur transmission. La modulation de la porteuse optique par les signaux électriques se fait directement par le courant injecté. Cette de modulation directe est différente de la modulation externe qui s'effectue dans un composant modulateur

spécifique, Leur intérêt dans ces domaines réside dans cette technique utilisée qui est plus économique en coût de composants comme de puissance et de commande.

En s'appuyant sur de nouveaux concepts, il est possible de contourner certaines limitations des sources d'émissions. Par exemple, l'absence de sources dans la région spectrale 3-5  $\mu\text{m}$  du moyen infrarouge qui est très intéressante du point de vue des applications constituant une fenêtre de transparence de l'atmosphère pour les transmissions optiques, ne tient qu'à des limitations fondamentales. [I.33]

## I.8. Conclusion

Pour comprendre le fonctionnement des composants électroniques réalisés à l'aide des matériaux ou alliages semi-conducteurs, il nous faut connaître la théorie des atomes. Ainsi les propriétés d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises. La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Les semiconducteurs se comportent en fonction de la population d'électrons et de trous dans chacune des bandes de conduction et de valence. Et de ce fait, les semiconducteurs se distinguent des autres solides par leurs propriétés très différentes, l'intérêt vient du fait que l'on sait très bien contrôler ces propriétés par une excitation externe contrôlable par l'utilisateur (dopage, champ électrique, onde électromagnétique etc. ...).

L'avènement des alliages semiconducteurs, le contrôle des propriétés est plus vaste du fait que l'on peut ajuster ces propriétés en fonction des paramètres stœchiométriques ouvrant ainsi un large domaine d'applications microélectroniques et optoélectroniques. L'optoélectronique des semiconducteurs repose sur les phénomènes quantiques élémentaires d'absorption et d'émission de photons. Ils sont associés à des transitions électroniques entre les états de la bande de valence, de conduction et d'impuretés. Les transitions directes ont une grande probabilité de réalisation, par contre les transitions indirectes sont bien moins probables. Les matériaux semiconducteurs présentent un riche éventail de propriétés optiques mises en valeurs dans de nombreuses applications pratiquent telles que les détecteurs de rayonnement lumineux et de sources de radiation spontanée ou stimulée comme les photoconducteurs, les photocathodes, les photodiodes, photovoltaïques, quant au domaine d'émission, on peut citer les diodes électroluminescentes, les lasers à injection, l'affichage, les télécommunications, etc.

La réalisation de dispositifs adaptés aux exigences repose sur les atouts des domaines étendus de la variation de la composition chimique. L'avenir des matériaux semiconducteurs se voit très prometteur et on est dans l'axe de la fabrication de petits dispositifs plus puissants et plus rentables, vers une technologie plus rapide, plus efficace et en plus moins chère, c'est la nanotechnologie de l'avenir.

## *Références bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [I.1] Francis Lévy, " physique et technologie des semiconducteurs ", édition première, 1995, lausanne.
- [I.2] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérald Zambelli, " Introduction à la science des matériaux ", troisième édition, 1999
- [I.3] Steven S. Zumdahl, " Chimie générale ", 1999
- [I.4] Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John McBrewster, " Semiconducteurs ", VDM Publishing House Ltd., 2010
- [I.5] Michel Sauzade, " Introduction à l'électronique analogique ", Paris sud, 1995
  
- [I.6] Roland Lévy, Jean-Michel Jonathan, " L'optique non linéaire et ses matériaux ", EDP sciences, 2000
- [I.7] Peter William Atkins, " Éléments de chimie physique », 1998.
- [I.8] Douglas C. Giancoli, " Physique générale: Ondes, optique et physique moderne ", New Jersey, éditions de la Chenelière, Inc. (Montréal), 1989.
- [I.9] Lakhdar GACEM, "cristallogenèse et caractérisations du diphosphate  $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite  $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ", thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Biskra, 2010.
- [I.10] libero zuppiroli, " Traité de la lumière ", 2009.
- [I.11] François A. Reuse, " Électrodynamique et optique quantiques ", 2007.
- [I.12] Louis Marchildon, " Mécanique quantique ", Bruxelles, 2000.
- [I.13] Richard Taillet, " Optique physique: Propagation de la lumière ", université de Bruxelles, 2006.
- [I.14] Jean-Louis Coutaz, " Optoélectronique térahertz ", EDP Sciences, 2008.
- [I.15] Maurice Gerl, Jean-Paul Issi, " Traité des matériaux: Physique des matériaux », Lausanne, 1997.
- [I.16] Laurent Sartre, " Physique des ondes PC-PSI ", Bréal, 2004.
- [I.17] Fabrice Goubin, " Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques ", 2003.
- [I.18] Jean-Claude Peuzin, Damien Gignoux, " Physique des diélectriques: avec problèmes et exercices corrigés ", EDP Sciences, 2009.
- [I.19] Jules Jamin, Edmond Marie Léopold Bouty, " Cours de physique de l'École polytechnique: Instruments de mesure. Hydrostatique. Physique moléculaire ", New York, 1891.
- [I.20] Jean-François Marucco, " Chimie des solides ", EDP Sciences, 2004.
- [I.21] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérald Zambelli, " Introduction à la science des matériaux ", 1999.

- [I.22] Jean-Luc Bonardet, Gérard Papin, " L'indispensable en état solide ", édition Julien Barret, 2004 .
- [I.23] H. Mathieu, " Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques ", 4Ed , Masson , 1998.
- [I.24] André Moliton, " Electronique Et Optoelectronique Organiques ", collection télécom springer, 2011.
- [I.25] Romain Maciejko , " Optoélectronique », école Polytechnique de Montréal, 2002.
- [I.26] Abdallah Lyoussi, " Détection de rayonnements et instrumentation nucléaire ", EDP Sciences, 2010.
- [I.27] Daniel Blanc, " Détecteurs de particules ", 1959.
- [I.28] Pierre-André Paratte et Philippe Robert , " Traité d'électricité , systèmes de mesures ", 1996.
- [I.29] Yacouba Diawara , "Détecteurs photovoltaïques au silicium amorphe hydrogéné" 1990
- [I.30] Gilles Willett , " De la communication à la télécommunication ", 1989.
- [I.31] Laurent Berthelot, " Réalisation et caractérisation de composants luminescents à base de semiconducteurs organiques: Diodes à hétérojonction " , 1999 .
- [I.32] Ronald Brown , " Les lasers : instruments de la technique moderne ", 1969.
- [I.33] Fabien Bretenaker, Nicolas Treps , " Le laser : 50 ans de découvertes ", 2010

# Chapitre II

## *La théorie des bandes d'énergie et des alliages semiconducteurs*



<i>II.1 Introduction</i>	34
<i>II.2. Définition de la théorie des bandes</i>	34
<i>II.3. Niveaux d'énergie d'un atome isolé</i>	34
<i>II.4. Niveaux d'énergie d'un solide</i>	34
<i>II.5. Statistique de Fermi-Dirac</i>	35
<i>II.6. La notion du gap direct et indirect</i>	38
<i>II.7. Classification des semiconducteurs</i>	40
<i>II.8. La théorie des alliages</i>	43
<i>II.9. Conclusion</i>	53

## Chapitre II : La théorie des bandes d'énergie et des alliages semiconducteurs

<b>II.1.</b> Introduction.....	34
<b>II.2.</b> Définition de la théorie des bandes.....	34
<b>II.3.</b> Niveaux d'énergie d'un atome isolé.....	34
<b>II.4.</b> Niveaux d'énergie d'un solide.....	34
<b>II.4.1.</b> Ondes et particules.....	34
<b>II.4.2.</b> structure de bandes d'un édifice cristallin.....	35
<b>II.5.</b> Statistique de Fermi-Dirac.....	35
<b>II.5.1.</b> Niveau de Fermi.....	35
<b>II.5.2.</b> Conséquences pour les matériaux.....	36
<b>II.6.</b> La notion du gap direct et indirect.....	38
<b>II.7.</b> Classification des semiconducteurs.....	40
<b>II.8.</b> La théorie des alliages.....	43
<b>II.8.1.</b> Notions de base sur les solutions solides.....	43
<b>II.8.2.</b> La structure de bandes des solutions solides.....	46
<b>II.8.3.</b> L'approximation du cristal virtuel (V.C.A).....	46
<b>II.8.3.1.</b> Pour un alliage binaire de la forme $A_xB_{1-x}$ .....	46
<b>II.8.3.1.1.</b> La dépendance en composition.....	46
<b>II.8.3.1.2.</b> Le potentiel du désordre effectif.....	48
<b>II.8.3.1.3.</b> L'approximation du cristal virtuel améliorée (VCAA).....	49
<b>II.8.3.2.</b> Pour un alliage ternaire de la forme $A_xB_{1-x}C$ .....	49
<b>II.8.3.3.</b> Pour un alliage quaternaire de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ .....	50
<b>II.8.3.4.</b> Pour un alliage pentenaire de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$ .....	51
<b>II.8.3.5.</b> Pour un alliage quasi binaire de la forme $(AB)_{1-x}(CD)_x$ .....	52
<b>II.9.</b> Conclusion.....	53
Références bibliographiques.....	54

# Chapitre II : La théorie des bandes d'énergie et des alliages semiconducteurs

## II.1. Introduction

Pour comprendre le comportement apparent des semiconducteurs aux différentes sollicitations externes, il faut bien aller au delà du macroscopique et ceci en détaillant les concepts théoriques des bandes d'énergie. L'étude de l'électron libre existant seul sans aucune interaction est la base du modèle pour reproduire le comportement réel d'un semiconducteur. [II.1]

## II.2. Définition de la théorie des bandes

La théorie des bandes n'est qu'une modélisation des valeurs d'énergie permises pour les électrons dans un solide ne pouvant occuper que certaines valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles qui sont eux même séparées par d'autres dites interdites. Cette modélisation nous amène à ce qu'on appelle les bandes d'énergie ou les structures de bandes. Cette modélisation explique clairement la différence de comportement entre les différents matériaux. [II.2]

## II.3. Niveaux d'énergie d'un atome isolé

Définis par la mécanique quantique, les électrons d'un atome isolé gravitent autour du noyau occupant certains niveaux d'énergie. Ces niveaux étant quantifiés ne pouvant prendre que deux électrons de spin opposés par niveau, selon bien sûr le principe de Pauli. Le remplissage des électrons se fait par couche dont les niveaux d'énergie sont très rapprochés les uns des autres. Dans la couche  $n$ , il y a  $n^2$  niveaux possibles recevant deux électrons chacun, autrement dit,  $2n^2$  électrons par couche.

## II.4. Niveaux d'énergie d'un solide

### II.4.1. Ondes et particules

Basé sur la mécanique quantique, chaque électron est associé à une onde de même vitesse que la particule elle-même et de longueur d'onde  $\lambda$  en relation avec la quantité de mouvement  $p$  de la particule selon la formule de De Broglie comme suit :

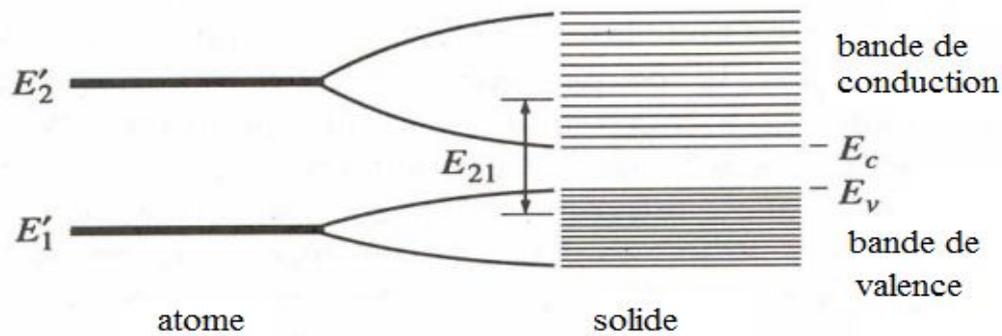
$$\lambda = h/p \tag{II.1}$$

Avec  $h$  la constante de Planck.

De même, chaque système quantique est caractérisé par une fonction d'onde qui est solution de l'équation de Schrödinger qui donne une série d'énergie discrète pour le cas d'un atome isolé.

## II.4.2. Structures de bandes d'un édifice cristallin

Dans un solide, où les atomes sont arrangés selon un réseau périodique, chaque atome donne naissance à une multitude de niveaux très rapprochés qui pourront être occupés par une paire d'électrons de spin opposés. Vu le grand nombre d'états possibles, ces niveaux d'énergie permis se voient comme de bandes continues tout en étant séparées par d'autres interdites correspondant à des niveaux d'énergies qu'un électron ne peut avoir, comme le montre la figure ci-dessous : [II.3]



**Fig. II.1.** La structure de bandes des électrons libres et d'électrons dans un cristal.

Cette répartition dépend énormément de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac.

## II.5. Statistique de Fermi-Dirac

### II.5.1. Niveau de Fermi

La valeur de l'énergie dite de Fermi  $E_F$  représente la limite entre les états libres et les occupés tels que tous les niveaux

$E < E_F$  sont occupés et  $E > E_F$  sont libres au zéro absolu.

L'agitation thermique des atomes donne de l'énergie aux électrons leurs permettent d'accéder aux niveaux supérieurs qui sont libres, comme dans le cas des conducteurs. Cette répartition électronique est régie par une probabilité d'occupation dite statistique de Fermi-Dirac décrite par la formule suivante :

$$f_{FD} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{KT}\right)} \quad (\text{II.2})$$

Avec  $KT = 26 \times 10^{-3}$  eV à 30 K

## II.5.2. Conséquences pour les matériaux

### a. Cas d'un isolant

Dans ce cas, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui est très large pour être franchie par les électrons de bas niveau énergétique, comme pour le diamant dont le gap est de 16 à 17 eV, même en appliquant un champ électrique, l'énergie des électrons ne peut être accrue et le matériau est dit alors un isolant.

### b. Cas d'un conducteur

À température ambiante, les électrons se répartissent autour du niveau de Fermi de telle sorte que leur énergie peut être accrue au dépend d'un champ électrique appliqué, dans ce cas on dit que le matériau est dit conducteur.

### c. Cas d'un semiconducteur

Pour les cas des semiconducteurs, le gap est intermédiaire de l'ordre de 1 eV (1,1 eV pour le Si et de 0,7 eV pour le Ge). Dès que la température s'élève, certains électrons du bas niveau de la bande de valence passent à la bande de conduction laissant un trou derrière. Le niveau de Fermi a pour valeur comme suit :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} = E_V + \frac{\Delta W}{2} \quad (\text{II.3})$$

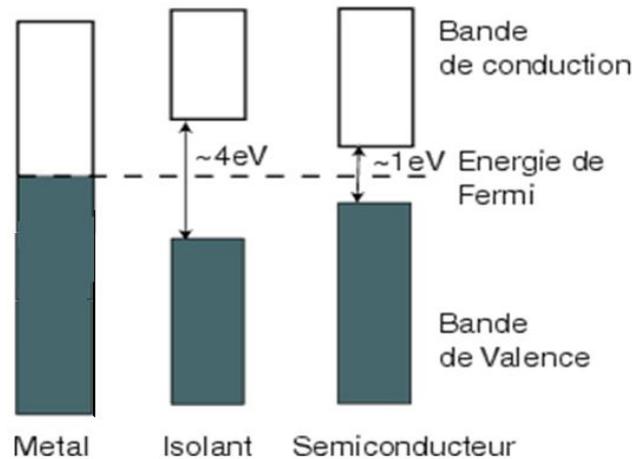
Avec  $\Delta W = E_C - E_V$  représentant le gap (II.4)

Dans ce cas intrinsèque et à température ambiante, la densité des électrons  $n$  de conduction est similaire à celle des trous  $p$  mais reste toujours relativement faible pour être comparable à celle des conducteurs et elle est donnée comme suit :

$$n = p = n_i \quad (\text{II.5})$$

$$np = n_i^2 = AT^3 \exp\left(-\frac{\Delta W}{KT}\right) \quad (\text{II.6})$$

La figure ci-dessous explicite les trois cas des matériaux comme suit :



**Fig.II.2.** La structure de bandes des matériaux

Une fois dopé, une bande d'énergie très étroite est introduite à l'intérieur de la bande interdite près de la bande de conduction dans le cas type N. Ces niveaux donneurs sont occupés par des électrons en excès et par conséquent passent facilement à la bande de conduction.

On a toujours le produit  $np = n_i^2$  valable avec  $N_d$  nettement supérieur à la densité intrinsèque  $n_i$  mais celle des trous  $p$  est égale à  $\frac{n_i^2}{N_d}$  est relativement faible. Ce qui fait que la conduction est faite principalement par les électrons qui sont majoritaires.

Pour le type P, un niveau accepteur s'introduit près de la bande de valence. Les électrons de la bande de valence passent aisément à ce niveau, à température ambiante, laissant des trous derrière formant les porteurs de charge majoritaires et dans ce cas  $N_a$  dépasse beaucoup  $n_i$  mais la densité des électrons  $n$  qui est égale à  $\frac{n_i^2}{N_a}$  est faible. La figure ci-dessus résume tous les cas étudiés. [II.4]

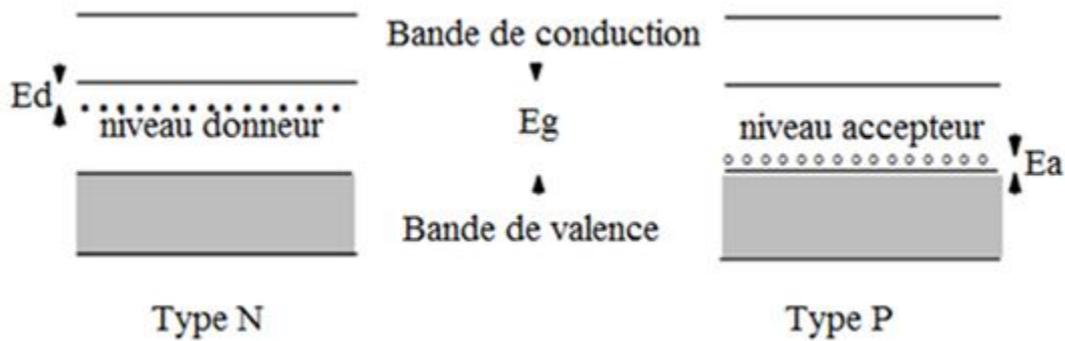


Fig.II.3. La structure de bandes des semiconducteurs dopés N et P

## II.6. La notion du gap direct et du gap indirect dans un semiconducteur

Un semiconducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde  $k$ . Un semiconducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde  $k$ . L'appellation gap « indirect » est justifiée par le fait que les électrons libres de la bande de conduction ont toujours tendance à se placer au minimum de la bande de conduction pour minimiser leur énergie. [II.5]

En l'absence d'excitation extérieure (pas de photons incidents) ces électrons descendront dans la bande de valence en son sommet qui lui est toujours au centre de la zone de Brillouin. Pour descendre dans la bande de valence les électrons d'un semiconducteur à gap indirect doivent donc changer fortement leur quantité de mouvement. Ceci ne peut pas être fait qu'à partir de l'échange de quantité de mouvement avec les photons. La seule manière pour les électrons de modifier leur quantité de mouvement est de l'échanger avec les phonons. Ils descendront donc par l'intermédiaire d'un mécanisme additionnel. En ce sens la transition n'est pas directe ce qui justifie la terminologie. Lorsque les photons ont une énergie inférieure au gap direct, ils pourront être absorbés par transition électronique vers le minimum absolu de la bande de conduction pour autant que leur énergie soit supérieure au gap fondamental. Pour que de telles transitions puissent avoir lieu les électrons doivent, non seulement échanger leur énergie avec les photons, mais doivent aussi échanger leur quantité de mouvement avec un phonon qui sont toujours présents dépendant de l'agitation thermique du réseau cristallin, de telles transitions peuvent toujours avoir lieu.

Pour les semiconducteurs à gap direct, les électrons peuvent redescendre directement dans la bande de valence en émettant un photon (juste pour la conservation de l'énergie). Dans un semiconducteur à gap indirect, on a bien entendu aussi un gap direct d'énergie supérieure. Mais, puisque ce sont les transitions obliques (c.-à-d., avec modification de quantité de mouvement) qui sont favorisées énergétiquement (les électrons se placent au minimum absolu de la bande de conduction) et qui ont donc lieu en pratique, on appelle le gap indirect le gap « fondamental » pour le différentiel du gap direct de plus grande énergie ce qui est montré sur la figure ci dessous.

0

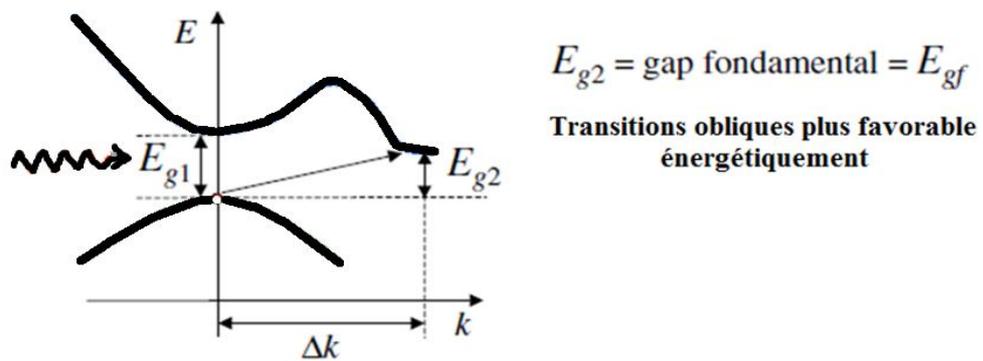


Fig.II.4. le gap direct et le gap indirect dans un semiconducteur à gap indirect.

La distinction entre les semi conducteurs à gap direct et indirect est très importante notamment dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semiconducteurs à gap indirect qui sont illustrés ci dessous.

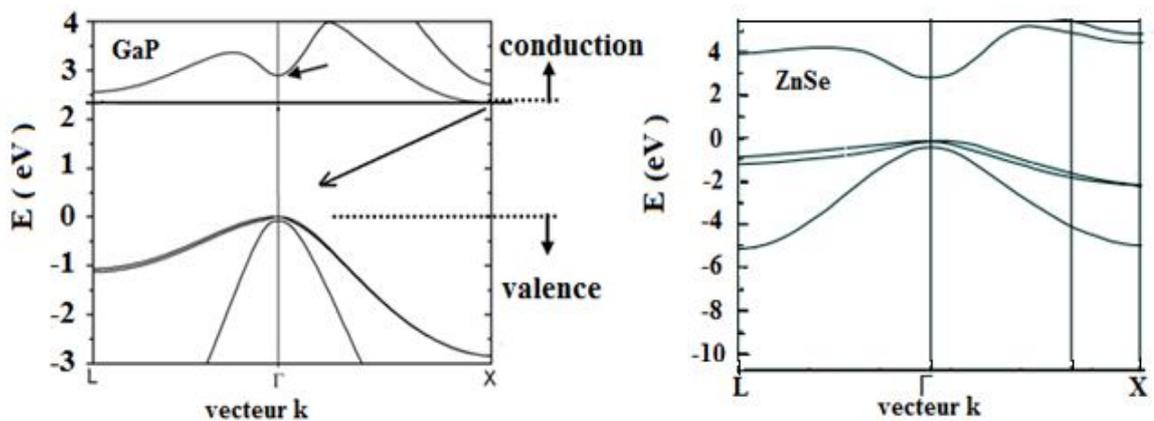


Fig.II.5. Les gaps directs et indirects.

L'interaction du rayonnement avec les électrons d'un semiconducteur se manifeste en trois processus selon la valeur de l'énergie du rayonnement  $hc/\lambda$  par rapport au gap  $E_g$ ,

## II.7. La classification des semiconducteurs

Le germanium et le silicium sont les semiconducteurs typiques et leur technologie était la plus ancienne et la plus maîtrisée. Ils sont tétravalents appartenant à la colonne IVB du tableau périodique. [II.6]

Les matériaux semi-conducteurs les plus communs sont des solides inorganiques cristallins tels que :

- Semiconducteurs élémentaires :

- simples : Si, Ge, (colonne IV)

- complexes : Se (colonne VI)

- Semiconducteurs composés :

- binaires : GaAs (meilleur émetteur de lumière que le Si), GaN, SiGe . . .

- alliages ternaires :  $Al_xGa_{1-x}As$  (dispositifs optoélectroniques comme les diodes lasers, transistors particuliers)

- alliages quaternaires : GaInAsP (diodes lasers)

Plus récemment, certains solides organiques (notamment utilisés pour des écrans d'affichage souples). On peut les classer suivant les groupes des atomes qui les composent comme l'explique le tableau ci-dessous. On trouve une très grande variété de matériaux "semiconducteurs", construits avec des liaisons covalentes (éléments du groupe IV), ou des liaisons qui deviennent de plus en plus ioniques quand on s'éloigne du groupe IV. [II.7]

Colonne		Semi-conducteur
IV		Ge, Si
III-V	binaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, InP, InSb
	ternaire	$Al_xGa_{1-x}As$ , $GaAs_yP_{1-y}$
	quaternaire	$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
II-VI	binaire	CdS, HgTe, CdTe, ZnSe, ZnS
	ternaire	$Cd_xHg_{1-x}Te$
III-V/II-VI III-V/III-V	quasi binaires	$(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$ $(GaAs)_{1-x}(InAs)_x$

**Tab.II.1.** La liste de certains semiconducteurs.

D'autres semi-conducteurs existent ou ont été réalisés à partir des éléments des colonnes III et V, ou encore des colonnes II et VI, un morceau du tableau de Mendeleïev illustre les éléments mis en cause pour former ces semiconducteurs selon le tableau ci-dessous.

III- V				
Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Groupe V	Groupe VI
	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	II- VI		

**Tab.II.2.** Les groupes des semiconducteurs.

Les semiconducteurs de type II-VI sont constitués d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI. Certains

semi-conducteurs II-VI sont à petit gap alors que d'autres, comme ZnS, ZnSe sont à grand gap. La majorité sont à gap direct et sont donc utilisés dans des dispositifs optoélectroniques. [II.8] Quant aux matériaux semiconducteurs III-V sont fabriqués à partir d'un ou plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique des éléments (bore, aluminium, gallium, ...), et d'un ou plusieurs éléments de la colonne V (azote, phosphore, arsenic, antimoine, ...) tel que le phosphure de gallium (GaP). Les semi-conducteurs III-V sont presque tous à gap direct et sont les champions des dispositifs optoélectroniques. Cependant, le gap reste toujours inférieur à 2 eV environ et on ne peut pas les considérer comme des matériaux grand gap. En particulier, le domaine visible n'est pas couvert par ces semi-conducteurs III-V classiques. Les semi-conducteurs III-V ont prouvé leur efficacité dans les dispositifs lasers dans les domaines du rouge et de l'infrarouge par contre les matériaux II-VI constituent de bons candidats pour la réalisation de dispositifs à courte longueur d'onde dans le domaine du bleu et de l'ultraviolet.

L'étude des propriétés de ces matériaux et en particulier de la structure de bandes montre que parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel dû au manque de flexibilité du gap et de la fragilité du réseau cristallin lié au caractère ionique des liaisons (particulièrement dans les matériaux II-VI).

Pour trouver un matériau semiconducteur taillé sur mesure pour une application telle (optiques) dépend essentiellement de notre capacité à personnaliser son gap énergétique. Par exemple, Le matériau préféré pour les lasers à semi-conducteurs bleu-vert est le GaN, mais son gap d'énergie le met dans la région de l'ultraviolet. Ceci peut être modifié en remplaçant certains atomes de gallium par des atomes d'indium, élément plus lourd réduisant le gap.

L'intérêt pratique de ces semiconducteurs est considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages ternaires, quaternaires ou même quasi binaires plus rigides et d'améliorer la qualité de l'interface II-VI/III-V, tout en évitant de dégrader les propriétés des composés parents, où l'on peut ajuster les caractéristiques en jouant sur la composition  $x$  dans l'alliage et cette liberté ouvre grand la porte à de nouveaux matériaux aux propriétés sélectives selon l'utilisateur et selon l'application. [II.9] Plus récemment, les alliages quaternaires II-V ont été élaborés en vue de leur application dans le domaine des composants optoélectroniques dans le domaine de la région spectrale du bleu jusqu'au proche ultraviolet.

En voulant garder le nombre maximal de constituants tout en étant plus simple que les quaternaires, une nouvelle classe des quasi binaires fût explorés ces dernières années, un alliage binaire à deux composés chacun, réunissant des composés de la classe II-V avec la classe II-IV, en essayant de profiter des deux gammes et peut être palier à certains inconvénients qui apparaissent dans les classes séparés .Tout ceci sera détaillé dans le chapitre quatre.

## II.8. La théorie des alliages

Par alliage, on entend un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux uniquement réservé aux métaux et qui s'est très vite associée à d'autres matériaux, notamment les céramiques et les polymères. Peu après le développement des techniques modernes de la croissance cristalline et la purification des semi-conducteurs, plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires ont été réalisés. L'utilisation de ces derniers dans les domaines de la microélectronique et l'optoélectronique a encouragé les chercheurs à développer le côté théorique ainsi que l'expérimental. [II.10]

Certains composés semiconducteurs sont des matériaux très intéressants pour leurs propriétés électroniques (mobilité des charges) et optoélectroniques (gap direct).pour faire varier ces propriétés, il faut jouer sur la structure électronique et ajuster la largeur de la bande interdite. Ceci est réalisé à l'aide d'alliages. Les domaines étendus de la composition chimique variable sont des atouts pour la réalisation de dispositifs adaptés aux exigences. Le progrès effectué dans les différents domaines par les chimistes, les physiciens et technologistes a contribué d'une manière efficace à l'étude et à la fabrication des matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs III-V et II-VI.

### II.8.1. Notions de base sur les solutions solides

La dissolution des substances solides dans des solvants se comprend intuitivement, mais la solubilité d'un solide dans un autre est un cas parfaitement analogue difficile à saisir. Le mélange de deux éléments A et B à l'état solide forme ce qu'on appelle une solution solide dont l'élément mineur est le soluté, l'autre étant le solvant. Les solutions solides sont les phases solides d'un alliage où les concentrations relatives des constituants est variable à l'échelle microscopique sans pour autant altérer leur homogénéité à l'échelle macroscopique. [II.11]

On distingue différents alliages selon le nombre d'atomes mis en jeu. On peut citer par exemple :

- les binaires de la forme  $A_x B_{1-x}$  où  $x$  représente le taux de substitution d'atomes de A dans B. si  $x$  est compris entre 0 et 1 alors, on dit qu'il y a une totale miscibilité entre A et B par contre si  $x$  est compris entre 0 et une valeur  $c$ , on dit qu'il y a une miscibilité partielle.
- les ternaires de la forme  $A_x B_{1-x} C$
- les quaternaires de la forme  $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$  Ce type d'alliages semi-conducteurs fait intervenir quatre composés binaires et caractérisé par la présence de deux coefficients stœchiométriques  $x$  et  $y$ .
- les quasi binaires de la forme  $(AB)_x (CD)_{1-x}$  ce type d'alliages présentent quatre composés binaires mais sous forme d'alliages binaires faisant intervenir un seul coefficient stœchiométrique.

On distingue différentes façons d'aboutir à une solution solide, on cite : [II.12]

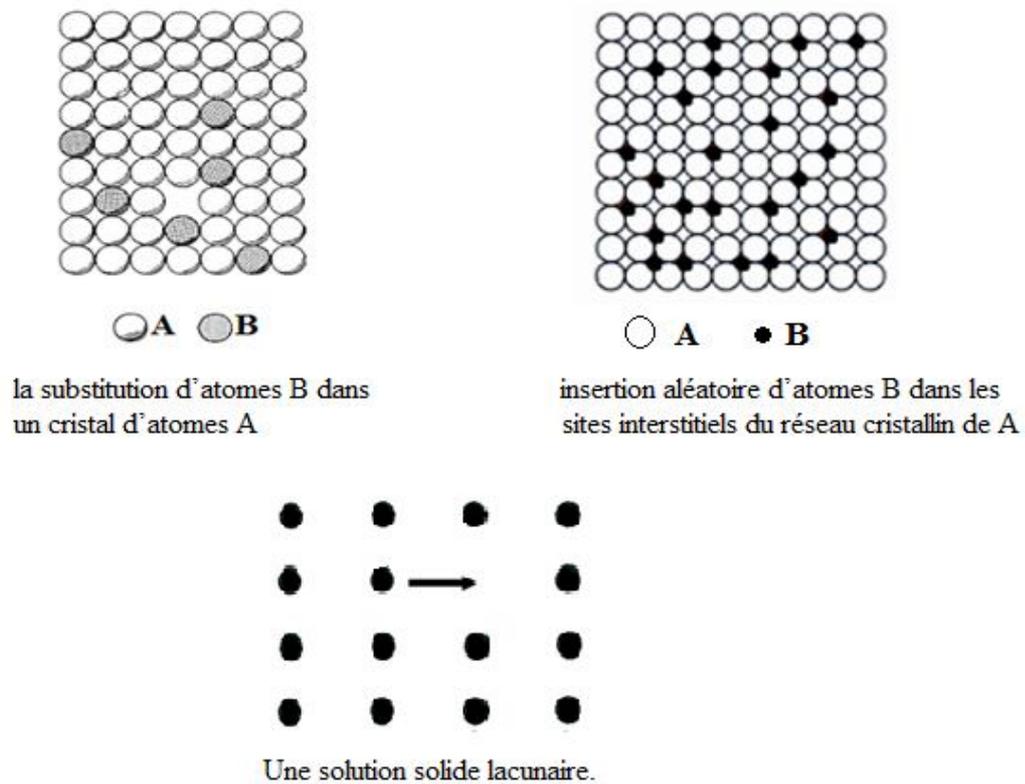
-les solutions solides de substitution où les atomes du solvant sont remplacés, dans les nœuds du réseau, par des atomes du soluté.

-les solutions solides d'insertion où les atomes du soluté se trouvent place dans les sites interstitiels du réseau du solvant à condition que les dimensions soient plus petites par rapport à ceux du solvant limitant ainsi la solubilité selon cette procédure. [II.13]

-les solutions solides lacunaires où la dissolution d'un constituant se fait en créant des lacunes dans le sous réseau de l'autre.

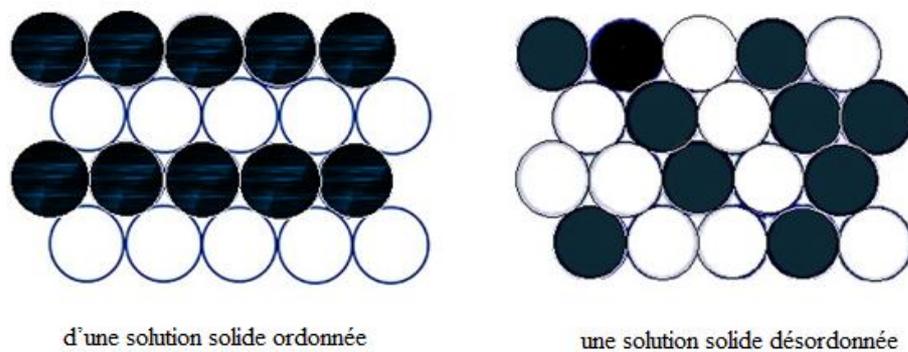
-les alliages amorphes dans le cas des verres où la cristallisation ne se produit qu'après une certaine température.

Les différents états des solutions solides sont représentés dans la figure ci-dessous.



**Fig.II.6.** Les cas possibles des solutions solides.

Les solutions solides peuvent être des systèmes ordonnés dans le cas où les atomes d'un constituant occupent leurs sites périodiquement limitant ainsi le domaine des concentrations. Par contre les systèmes désordonnés présentent des plages de concentration plus étendues vu le caractère aléatoire d'occupation des sites par les atomes de l'un des constituants, tout ceci est illustré dans la figure ci-dessous.



**Fig.II.7.** Les différents systèmes des solutions solides

Certains paramètres qui sont nécessaires mais pas suffisants tels que le facteur de taille, le facteur d'électronégativité et le facteur de valence conditionnent l'apparition des solutions solides.

### II.8.2. La structure de bandes des solutions solides

La périodicité du cristal par translation du motif élémentaire est la base de la structure de bandes des solides, mais il se trouve que cette notion est préservée lorsque cette périodicité est détruite . [II.14] Le désordre associé à l'alliage décale les niveaux d'énergie sans changement de leur largeur. Par contre leurs propriétés sont fortement liées à la composition molaire  $x$ .

### II.8.3. L'approximation du cristal virtuel (V.C.A)

Cette approche est la plus utilisée pour sa simplicité d'application tout en assurant des résultats s'accordant aux données expérimentales.

#### II.8.3.1. Pour un alliage binaire de la forme $A_xB_{1-x}$

Cette approche postule que l'alliage est presque un réseau périodique monoatomique (virtuellement) ayant un potentiel moyen . [II.15]

l'hamiltonien dans la VCA et donné par la formule suivante :

$$H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_B(r) \right] + x[V_A(r) - V_B(r)] \quad (\text{II.7})$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + xV_A(r) + (1 - x)V_B(r) \quad (\text{II.8})$$

Où  $V_A$  et  $V_B$  étant les potentiels des constituants A et B.

Plusieurs méthodes ont été appliquées pour l'étude des propriétés optiques et électroniques des alliages semi-conducteurs (III-V, II-VI, ...) mais l'E.P.M couplée avec l'approche du cristal virtuel V.C.A reste la plus utilisée vue sa simplicité tout en offrant des résultats compatibles avec les données expérimentales .

#### II.8.3.1.1. La dépendance en composition

Les alliages ne sont pas traités comme un nouveau composé à part entière, mais comme un composé intermédiaire entre ses constituants ainsi que leurs propriétés qui se

déduisent par une interpolation linéaire en fonction des deux constituants comme suit :  
[II.16]

$$T(x) = xT_A + (1 - x)T_B \quad (\text{II.9})$$

$$T(x) = T_B + (T_A - T_B)x \quad (\text{II.10})$$

Où  $T$  est le paramètre physique ( $T_A$  et  $T_B$  étant les paramètres physiques des constituants A et B).

$x$  la composition molaire

Les premiers travaux ont montrés que la constante du réseau de l'alliage  $a(x)$  suit la loi dite de Végard comme suit : [II.17]

$$a(x) = xa_A + (1 - x)a_B \quad (\text{II.11})$$

Où :  $a_A$  et  $a_B$  les constantes du réseau des constituants A et B.

Certaines propriétés des alliages dévient de l'interpolation linéaire vers une autre quadratique de la forme :

$$T(x) = xT_A + (1 - x)T_B + dx(1 - x) \quad (\text{II.12})$$

$$T(x) = a + bx + cx^2 \quad (\text{II.13})$$

Où :  $a = T_B$ ,  $b = T_A - T_B + c$  et  $c = -d$

Le paramètre de non linéarité ' $c$ ' est nommé le paramètre de courbure où le bowing. Sachant que la VCA néglige l'effet du désordre, ce paramètre est très différent de celui donné par l'expérience.

Pour pallier à ce désaccord, le bowing est calculé différemment comme suit :

$$c_{\text{exp}} = c_i + c_e \quad (\text{II.14})$$

Tel que le  $c_i$  est dit le bowing intrinsèque dû à la VCA Et le  $c_e$  est dit le bowing extrinsèque dû au désordre.

Contrairement à la tendance de la constante du réseau  $a(x)$  qui est une moyenne pondérée  $a(x)$ , on a constaté que les gaps d'énergies dévient considérablement de la moyenne des gaps d'énergies de ces constituants qui est comme suit :

$$E_g(x) = xE_A + (1 - x)E_B \quad (\text{II.15})$$

En effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie  $E_g(x)$  peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante :

$$E_g(x) = xE_A + (1 - x)E_B + Cx(1 - x) \quad (\text{II.16})$$

Où  $C$  est le paramètre de courbure optique.

Le paramètre de courbure optique  $C$  des gaps d'énergie est généralement positif [II.18] sauf quelques exceptions pour quelques alliages où on le trouve négatif.

### II.8.3.1.2. Le potentiel du désordre effectif

Le potentiel du désordre d'une distribution des atomes des constituants dans un alliage est donné comme suit selon Baldereschi et Maschke : [II.19]

$$V_{\text{dés}} = (1 - x) \sum_{j_A} \Delta(r - R_j) - x \sum_{j_B} \Delta(r - R_j) \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Avec :} \quad \Delta(r) = V_A(r) - V_B(r) \quad (\text{II.18})$$

$j_A$  et  $j_B$  indiquent que la sommation est sur les sites des molécules A et B respectivement.

Pour la VCA, on avait pris les approximations suivantes de telle façon à annuler l'effet du désordre :

$$\sum_{j_A} \Delta(r - R_j) = x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{II.19})$$

$$\sum_{j_B} \Delta(r - R_j) = (1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{II.20})$$

Pour corriger ceci, on introduit  $\alpha$  et  $\beta$  nommées fonctions du désordre dépendant de la fraction molaire  $x$ . Les approximations prennent la forme suivante :

$$\sum_{j_A} \Delta(r - R_j) = \alpha x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{II.21})$$

$$\sum_{j_B} \Delta(r - R_j) = \beta(1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{II.22})$$

Le potentiel du désordre devient alors comme suit :

$$V_{\text{dés}} = (\alpha - \beta)x(1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{II.23})$$

Au fil des années, plusieurs approximations ont été faites sur le terme  $(\alpha - \beta)$ , seule qui a donné des résultats s'accordant avec l'expérience tout en ayant une explication physique de l'approximation prise a été retenue. Enfin, le potentiel du désordre effectif a pris l'expression suivante :

$$V_{\text{dés}}(r) = -P(x(1 - x))^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{II.24})$$

Avec : P un terme ajustable pour donner un meilleur bowing

### II.8.3.1.3. L'approximation du cristal virtuel améliorée (VCAA)

Dans les années soixante dix, Baldereschi et Maschke ont traité l'effet du désordre compositionnel comme une perturbation mais restant toujours incapable d'expliquer le paramètre de courbure [II.20]. Les efforts requis pour cette méthode sont importants rendant son application assez difficile. Dans l'approximation du cristal virtuel améliorée VCAA, le potentiel dû au désordre compositionnel est ajouté au potentiel périodique du cristal, le pseudopotentiel du système devient [II.21] :

$$V(r) = V_{VCA} + V_{dés} \quad (II.25)$$

$$V(r) = V_{VCA} - P(x(1-x))^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (II.26)$$

Où :  $V_{VCA}$  le potentiel périodique du cristal virtuel.

$V_{dés}$  le potentiel non périodique dû au désordre compositionnel.

L'équation (I-18) peut être écrite sous une forme plus étendue comme suit [II.22] :

$$V(r) = xV_A(r) + (1-x)V_B(r) - P[x(1-x)]^{1/2}[V_A - V_B] \quad (II.27)$$

En termes de séries de Fourier, le potentiel  $V(r)$  devient alors comme suit :

$$V(r) = \sum_G V(G) \exp(iG \cdot r) \quad (II.28)$$

Avec  $V(G)$  est le facteur de forme donné par :

$$V(G) = xV_A(G) + (1-x)V_B(G) - P[x(1-x)]^{1/2}[V_A(G) - V_B(G)] \quad (II.29)$$

$V_A(G)$  et  $V_B(G)$  sont les facteurs de formes des constituants de l'alliage.

### II.8.3.2. Pour un alliage ternaire de la forme $A_x B_{1-x} C$ [II.23]

Dans le cas d'un alliage ternaire, on le considère composé de molécules AC avec la fraction molaire  $x$  et de molécules BC avec la fraction  $(1-x)$ . tout le raisonnement fait pour les binaires sont les mêmes pour les ternaires avec une certaine adaptation bien sur de formules aux composés constituants. Pour la propriété physique d'un alliage ternaire est comme suit :

$$T(x) = xT_{AC} + (1-x)T_{BC} \quad (II.30)$$

Où  $T_{AC}$  et  $T_{BC}$  étant les paramètres physiques des constituants binaires AC et BC.

La constante du réseau de l'alliage est une moyenne de leurs composés binaires comme suit :

$$a(x) = xa_{AC} + (1 - x)a_{BC} \quad (\text{II.31})$$

Où :  $a_{AC}$  est la constante du réseau du composé AC

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

Pour le gap énergétique de l'alliage ternaire est donné par :

$$E_g(x) = xE_{AC} + (1 - x)E_{BC} + C x (1 - x) \quad (\text{II.32})$$

Où  $E_{AC}$  est le gap du composé AC

Et  $E_{BC}$  est le gap du composé BC

Le modèle local empirique du pseudopotentiel couplé avec l'approche VCAA donne les expressions suivantes :

$$V(r) = V_{VCA} + V_{dés} \quad (\text{II.33})$$

$$V(r) = V_{VCA} - P[x(1 - x)]^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (\text{II.34})$$

$$V(r) = xV_{AC}(r) + (1 - x)V_{BC}(r) - P[x(1 - x)]^{1/2}[V_{AC} - V_{BC}] \quad (\text{II.35})$$

L'expression sous une forme plus condensée, en termes de séries de Fourier,  $V(r)$  devient :

$$V(r) = \sum_G V(G) \exp(iG \cdot r) \quad (\text{II.36})$$

Avec  $V(G)$  est le facteur de forme donné par :

$$V(G) = xV_{AC}(G) + (1 - x)V_{BC}(G) - P[x(1 - x)]^{1/2}[V_{AC}(G) - V_{BC}(G)] \quad (\text{II.37})$$

$V_{AC}(G)$  et  $V_{BC}(G)$  sont les facteurs de formes des constituants de l'alliage ternaire bien sûr.

### II.8.3.3. Pour un alliage quaternaire de la forme $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$

Un alliage quaternaire est formé de quatre composés binaires avec deux coefficients stœchiométriques  $x$  et  $y$  paramétrant ainsi les propriétés du quaternaire en fonction de ses constituants binaires.

Ainsi la constante du quaternaire est estimée comme suit :

$$a(x, y) = xy a_{AC} + (1 - x)y a_{BC} + x(1 - y)a_{AD} + (1 - x)(1 - y)a_{BD} \quad (\text{II.38})$$

Où  $a_{AC}$ ,  $a_{BC}$ ,  $a_{AD}$  et  $a_{BD}$  sont les constantes respectives du réseau des composés AC, BC, AD et BD

$x$  et  $y$  sont les concentrations molaires.

Pour un système quaternaire, les facteurs de forme sont comme suit [II.24] :

$$V_{VCA}(G) = xyV_{AC}(G) + (1-x)yV_{BC}(G) + x(1-y)V_{AD}(G) + (1-x)(1-y)V_{BD}(G) \quad (\text{II.39})$$

Avec  $V_{AC}(G)$ ,  $V_{BC}(G)$ ,  $V_{AD}(G)$  et  $V_{BD}(G)$  sont les facteurs de formes des constituants de l'alliage.

Connaissant les propriétés des ternaires associés et en tenant compte du désordre, la formule précédente devient alors comme suit :

$$V(G) = V_{VCA}(G) - x(1-x)[yC_{ABC} + (1-y)C_{ABD}] - y(1-y)[xC_{ACD} + (1-x)C_{BCD}] \quad (\text{II.40})$$

Avec :  $C_{ABC}$ ,  $C_{ABD}$ ,  $C_{ACD}$  et  $C_{BCD}$  sont les paramètres de courbure des facteurs de formes des ternaires suivants  $A_xB_{1-x}C$ ,  $A_xB_{1-x}D$ ,  $A_yC_{1-y}D$  et  $BC_yD_{1-y}$  respectivement

Dans le cas des quaternaires, il faut tenir compte de l'accord de maille entre l'alliage quaternaire et son substrat pour trouver une relation entre les deux concentrations molaire  $x$  et  $y$ .

#### II.8.3.4. Pour un alliage pentenaire de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$

L'alliage pentenaire  $A_xB_{1-x}C_yD_zE_{1-y-z}$  est composé de six composés binaires dont il dépend énormément. La constante de l'alliage pentenaire est donnée par la formule suivante :

$$a(x, y, z) = xy a_{AC} + xz a_{AD} + x(1-y-x) a_{AE} + (1-x) y a_{BC} + (1-x) z a_{BD} + (1-x)(1-y-z) a_{BE} \quad (\text{II.41})$$

Où :  $a_{AC}$ ,  $a_{BC}$ ,  $a_{AD}$ ,  $a_{AE}$ ,  $a_{BE}$  et  $a_{BD}$  sont les constantes respectives du réseau des composés AC, BC, AD, AE, BE et BD

$x$ ,  $y$  et  $z$  sont les concentrations molaires.

Pour un système pentenaire, les facteurs de forme sont comme suit :

$$V_{VCA}(G) = xyV_{AC}(G) + xzV_{AD}(G) + x(1 - y - x)V_{AE}(G) + y(1 - x)V_{BC}(G) \quad (II.42)$$

$$+ z(1 - x)V_{BD}(G) + (1 - x)(1 - y - z)V_{BE}(G)$$

Avec :  $V_{AC}(G)$ ,  $V_{BC}(G)$ ,  $V_{AD}(G)$ ,  $V_{AE}(G)$ ,  $V_{BE}(G)$  et  $V_{BD}(G)$  sont les facteurs de formes des constituants binaires de l'alliage .

Dans le cas des alliages penternaires, le dépôt se fait sur deux substrats, donc pour trouver une relation entre les concentrations molaire  $x$ ,  $y$  et  $z$ , il faut tenir compte de l'accord de maille entre l'alliage et ses deux substrats.

### II.8.3.5. Pour un alliage quasi binaire de la forme $(AB)_{1-x}(CD)_x$ [II.25]

La constante du réseau est calculée en utilisant la même règle de Vegard :

$$a(x) = (1 - x)a_{AB} + xa_{CD} \quad (II.43)$$

$a_{AB}$  et  $a_{CD}$  Sont les constantes respectives du réseau des composés binaires AB et CD.

les facteurs de forme utilisés pour le calcul des propriétés de l'alliage quasi binaire de la forme  $(AB)_{1-x}(CD)_x$  en utilisant la VCA sont donnés comme suit :

$$V_{VCA}(G) = (1 - x)V_{AB}(G) + xV_{CD}(G) \quad (II.44)$$

En appliquant, maintenant la VCAA, la formule devient alors :

$$V(G) = V_{VCA}(G) - P[x(1 - x)]^{\frac{1}{2}}(V_{CD} - V_{AB}) \quad (II.45)$$

$$V(G) = (1 - x)V_{AB}(G) + xV_{CD} - P[x(1 - x)]^{\frac{1}{2}}(V_{CD} - V_{AB}) \quad (II.46)$$

Avec  $V_{AB}(G)$  et  $V_{CD}(G)$  les facteurs de formes des composés binaires AB et CD

Pour le cas de l'alliage étudié  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  , on applique ces formules pour calculer les propriétés de l'alliage quasi binaire .

Pour la constante du réseau, elle est donnée comme suit :

$$a(x) = (1 - x)a_{GaP} + xa_{ZnSe} \quad (II.47)$$

Pour les facteurs de forme sont calculés ainsi :

$$V(G) = (1 - x)V_{GaP}(G) + xV_{ZnSe} - P[x(1 - x)]^{\frac{1}{2}}(V_{ZnSe} - V_{GaP}) \quad (II.48)$$

Dans cette formule, on varie la valeur de P jusqu'à l'obtention d'un bon accord avec les valeurs de l'expérience.

## **II.9. Conclusion**

Les différences de comportement entre un isolant, un semi-conducteur et un conducteur s'explique selon la façon dont les bandes d'énergie sont réparties, du moins schématiquement. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap : dans le cas des isolants, les deux bandes sont séparées par un gap important. Pour les conducteurs, le gap n'existe pas et la bande de conduction se superpose à une partie de la bande de valence. Pour les semiconducteurs, ces propriétés sont réglables et ajustables soit par dopage soit par le contrôle de la fraction molaire dans le cas des alliages, et ceci augmente l'éventail de choix de matériaux selon l'application désirée.

## *Références bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [II.1] Tahar Neffati, " cours et exo corrigés introduction à l'électronique analogique ", Dunod, 2008, Paris.
- [II.2] Henri Alloul, " physique des électrons dans les solides , structures de bandes ", Sept 2007.
- [II.3] Francis Lévy, " physique et technologie des semiconducteurs ", édition première, 1995, lausanne.
- [II.4] Steven S. Zumdahl , " Chimie générale " ,1999
- [II.5] Anthony C. Jones,Paul O'Brien,Paul O'Brien (Ph.D.), " CVD of compound semiconductors: precursor synthesis, development and application ",1997.
- [II.6] G. Olivier, " Mécanique quantique approfondie ", O. P. U. 1983.
- [II.7] Y. Quéré, " Physique des matériaux », Ellipses, Paris , 1988.
- [II.8] P. Y. Yu and M. Cardona,"Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties", springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York, 2001.
- [II.9] C. Kittel, " Physique de l'état solide ", Dunod université ,2001.
- [II.10] Neil W. Ashcroft,N. David Mermin, " Physique des solides ", 2002
- [II.11] Génard Lesoult , " Technique de l'ingénieur ", M 58
- [II.12] Société française de physique, EDP Sciences, " Journal de physique: Proceedings ", Volume 10,Numéros 10 à 11 de Journal de physique: 1155-4339, 2006
- [II.13] Jean-Paul Baïlon, Jean-Marie Dorlot, " Des matériaux ", presses internationales, école polytechnique de Montréal, 2000
- [II.14] Miguel Ocio , " Propriétés électriques et structure de bande de solutions solides  $Pb_{[1-x]}Sn_{[x]}Te$ , 1972
- [II.15] Louis Jacques Thénard (baron), " Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique ", Volume 1,1813, édition 1940
- [II.16] Société d'encouragement pour l'industrie nationale, Paris. Commission des alliages, " Contribution à l'étude des alliages ", édition Chamerot et Renouard, Université de Princeton ,1901
- [II.17] L. Vegard, Z. Phys. 5, 17,1921.
- [II.18] Stéphane Turcotte, " Propriétés optoélectroniques d'hétérostructures de Ga(In)AsN", thèse de doctorat philosophique (génie physique) école polytechnique de Montréal, juillet 2008.
- [II.19] A. Baldereschi and K. Maschke, Solid Stat. Commun. 16, 99 , 1975
- [II.20] A. Baldereschi, E. Hese, K. Maschke, H. Neumann, K.-R. Schulze and K. Unger: J. Phys. C :Solid State Phys. 10, 4709 , 1977.
- [II.21] S.J. Lee, T.S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, J. Phys. Condens. Matter 2 , 3253,1990.
- [II.22] N. Bouarissa, Phys. Lett. A 245 , 285 , 1998.

**[II.23]** J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36, 3199, 1987.

**[II.24]** N. Bouarissa, R.N.West and H.Aouag, Phys. Stat sol (b), 188, 723,1995.

**[II.25]** N. Bouarissa, Journal of Phys. And chem. Of solids, vol 67, issue 7, July 2006.

# *Chapitre III*

## *Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des semiconducteurs*



<i>III.1.Introduction</i>	56
<i>III.2.L'équation de Schrödinger</i>	56
<i>III.3.Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques</i>	59
<i>III.4.Conclusion</i>	72

## **Chapitre III : les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des semiconducteurs**

<b>III.1.</b> Introduction .....	56
<b>III.2.</b> L'équation de Schrödinger .....	56
<b>III.2.1.</b> L'Hamiltonien du cristal .....	56
<b>III.2.2.</b> Les approximations de base .....	57
<b>III.2.2.1.</b> L'approximation adiabatique .....	57
<b>III.2.2.2.</b> Les approximations du champ autocohérent .....	57
<b>a.1.</b> L'approximation de Hartree .....	57
<b>a.2.</b> L'approximation de Hartree-Fock .....	58
<b>a.3.</b> L'approximation de Hartree-Fock-Slater .....	58
<b>III.3.</b> Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques .....	59
<b>III.3.1.</b> Les méthodes de calculs élémentaires .....	59
<b>III.3.1.1.</b> La méthode de calcul des électrons libres .....	59
<b>III.3.1.2.</b> La méthode de calcul des électrons presque libres .....	59
<b>III.3.2.</b> Les méthodes de calculs avancés .....	60
<b>III.3.2.1.</b> La méthode des liaisons fortes .....	60
<b>III.3.2.2.</b> La méthode cellulaire .....	60
<b>III.3.2.3.</b> La méthode des ondes planes .....	61
<b>III.3.2.4.</b> La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	61
<b>III.3.2.5.</b> La méthode des ondes planes orthogonales (OPW) .....	62
<b>III.3.2.6.</b> La méthode Kohn Koring Rostoker(KKR) .....	62
<b>III.3.2.7.</b> La méthode des KP .....	62
<b>III.3.2.8.</b> La méthode des pseudopotentiels (PM) .....	63
<b>a.1.</b> L'hypothèse de base .....	64
<b>a.2.</b> Le formalisme mathématique du pseudopotentiel .....	64
<b>a.3.</b> Les propriétés des pseudopotentiels .....	66
<b>a.4.</b> Le calcul des éléments de la matrice des pseudopotentiels .....	66
<b>a.5.</b> Les modèles des pseudopotentiels .....	67
<b>1.</b> Le modèle local .....	67

<b>1.1.</b> Le modèle de Heine Abarenkov .....	68
<b>1.2.</b> Le modèle d'Aschkroft .....	68
<b>2.</b> Le modèle non local .....	68
<b>2.1.</b> La fonction de Heine Abarenkov .....	68
<b>2.2.</b> Le modèle de Gauss .....	69
<b>2.3.</b> La fonction d'Aschkroft .....	69
<b>III.3.2.9.</b> La méthode empirique des pseudopotentiels (EPM) .....	70
<b>III.3.2.9.1.</b> La méthode empirique des pseudopotentiels locale .....	70
<b>III.4.</b> Conclusion .....	72
Références bibliographiques .....	73

# Chapitre III : Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des semiconducteurs

## III.1. Introduction

La description d'un matériau sous entend connaître ses propriétés électroniques, structurales, optiques ...qui reflètent les interactions entre les particules qui le constituent (électrons et noyaux). La mécanique classique a échoué pour répondre alors la mécanique quantique prend la relève. Celle ci est basée essentiellement sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui décrit fidèlement l'état stationnaire des électrons et des noyaux atomiques du matériau. La résolution de cet équation s'avère difficile par manque d'une expression analytique du potentiel du cristal, ceci complique énormément le calcul de la structure de bandes. On se trouve forcé de faire des approximations pour la recherche des solutions [III.1] en utilisant bien sur ces dernières années la puissance remarquable de l'outil informatique.

## III.2. L'équation de Schrödinger

Les formulations abstraites de Dirac ont donné un cadre précis à la mécanique ondulatoire de Schrödinger. Le problème se résume dans la description du mouvement de particules dans l'espace dont la base est l'ensemble des états de position qui dépend d'une fonction scalaire que Schrödinger appelé fonction d'onde. Schrödinger s'est aperçu qu'il était possible de passer du formalisme particulaire au formalisme ondulatoire en remplaçant les coordonnées hamiltoniennes du premier formalisme par des opérateurs différentiels. Ce qui aboutit à sa célèbre équation.

$$H\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{III.1})$$

Où :  $\mathbf{R}$  les coordonnées des noyaux,  $\mathbf{r}$  celles des électrons,  $E$  l'énergie totale du système et  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  la fonction d'onde du système [III.2].

En s'inspirant des travaux de Planck et de De Broglie, Schrödinger parvient alors à exprimer : l'hamiltonien  $H$  du système considéré.

### III.2.1. L'Hamiltonien du cristal

Un cristal est constitué de particules, ions et électrons interagissant entre eux par des forces électrostatiques attractives ou répulsives donnant naissance à ce qu'on appelle l'Hamiltonien du cristal s'écrivant comme suit :

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

- $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,
- $T_n$  l'énergie cinétique des noyaux,
- $V_{ee}$  l'énergie de répulsion électron - électron,
- $V_{en}$  l'énergie d'attraction électron – noyau
- $V_{nn}$  l'énergie de répulsion noyau – noyau

La résolution de l'équation (III.1) avec cet hamiltonien total du cristal ne se fait qu'avec certaines approximations.

### III.2.2. Les approximations de base

#### III.2.2.1. L'approximation adiabatique

L'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [III.3] est la première à être utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approximation consiste dans la séparation des mouvements des électrons et des noyaux, du point de vue masse.

L'Hamiltonien se décompose ainsi en une partie électronique et une partie nucléaire due aux noyaux considérés fixes par rapport aux électrons. La solution recherchée de  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  est aussi découplé et s'écrit sous la forme suivante :

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{III.3})$$

Ceci ramène l'équation de Schrödinger à un système à deux équations indépendantes comme suit :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}] \psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{III-4})$$

$$[T_n + V_{nn} + E_e(\mathbf{R})] \psi_n(\mathbf{R}) = E \psi_n(\mathbf{R}) \quad (\text{III-5})$$

Cette équation traduit l'évolution d'un système à N corps et reste encore difficile à résoudre, on a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

#### III.2.2.2. Les approximations du champ autocohérent

##### a.1. L'approximation de Hartree

Dans cette approximation, les électrons sont considérés indépendants, chacun se déplace dans le champ moyen des autres électrons et noyaux.

Le problème se réduisant à une particule seulement, l'équation (3-4) peut s'écrire comme suit :

$$H_i \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{ext}}(r) + V_i(r) \quad (\text{III.7})$$

Où  $V_{\text{ext}}$  est le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux

$V_i(r)$  est le potentiel de Hartree détermine les fonctions d'ondes mono électroniques  $\psi_i(r)$ .

### a.2. L'approximation de Hartree-Fock

Pour pallier au problème trouvé dans les solutions de l'Hamiltonien (3-7) violant le principe d'exclusion de Pauli dû à la non-antisymétrisation par rapport à l'échange de deux électrons quelconques.

Hartree et Fock ont généralisé ce concept tout en respectant le principe de Pauli en écrivant la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater. Ceci conduit aux équations de Hartree Fock pour un système à une particule [III.4], comme même ces équations restent difficiles à résoudre lorsque le système contient plusieurs électrons.

L'équation générale du solide s'écrit ainsi :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E(k) \psi(r) \quad (\text{III.8})$$

Où :  $V(r)$  est le potentiel cristallin, terme possédant la périodicité du réseau.

Le caractère non local du potentiel d'échange est le majeur problème dans les approximations de Hartree Fock, en plus elles ne tiennent pas compte des interactions entre électrons de spins anti parallèles.

### a.3. L'approximation de Hartree-Fock-Slater

Dans ces approximations [III.5], Slater a suggéré qu'en présence d'un potentiel périodique de réseau, on pouvait simplifier les équations de Hartree Fock en remplaçant le terme d'échange par une énergie locale en ajoutant un terme supplémentaire exprimant l'effet de l'échange. Toutefois ces approximations conduisent à des résultats pas toujours

satisfaisants. Pour résoudre le système d'équations obtenues par les approximations, plusieurs méthodes de résolution peuvent être appliquées pour obtenir les états électroniques du cristal.

### III.3. Les méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques

#### III.3.1. Les méthodes de calculs élémentaires

##### III.3.1.1. La méthode de calcul des électrons libres

Ce modèle [III.6] explique tout simplement les propriétés des métaux où les électrons de valence sont aussi de conduction et de ce fait possèdent des fonctions d'ondes très étendues, et tous les niveaux d'énergie leurs sont permis. Ainsi le potentiel d'interaction dans l'équation de Schrödinger est nul. L'énergie totale est purement cinétique. Ce modèle présente certaines limitations concernant la distinction entre isolants et semiconducteurs.

##### III.3.1.2. La méthode de calcul des électrons presque libres

Dans ce modèle, les interactions avec le champ du réseau est tellement petite devant l'énergie cinétique de la particule presque libre qu'on la considère comme perturbation périodique. Ceci reflète exactement l'état des électrons périphériques qui sont faiblement attachés au noyau. [III.7] Ainsi on peut écrire l'Hamiltonien comme suit :

$$H = T + V(r) \quad (III.9)$$

Avec :  $V(r)$  exprimant la perturbation

Ainsi en utilisant la théorie des perturbations, certaines corrections seront portées sur les énergies et les fonctions d'ondes du système non perturbé. Dans certains cas, les corrections portées sur les énergies sont négligeables et leurs spectres inchangés. Par contre, dans d'autres cas, le spectre est fortement modifié qu'il apparait ce qu'on appelle les bandes interdites (souvent appelé gap énergétique) aux limites de la zone de Brillouin. [III.8]

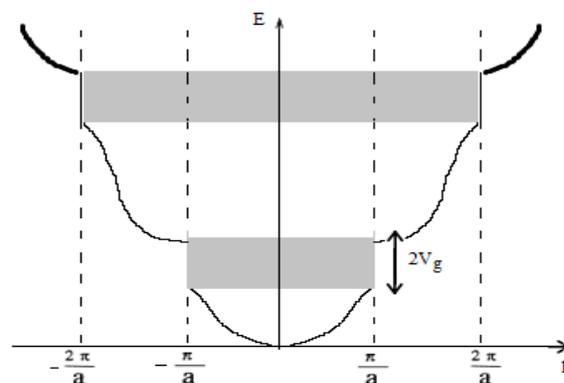


Fig. III.1. La création des gaps énergétiques

Ce modèle s'applique principalement aux structures cristallines compactes.

### III.3.2. Les méthodes de calculs avancés

#### III.3.2.1. La méthode des liaisons fortes

Dans cette méthode, les niveaux d'énergie, les fonctions d'ondes associées ainsi que le potentiel du cristal est de nature atomique. [III.9] On considère le nuage électronique d'un nœud quelconque du réseau, l'Hamiltonien du système est périodique et est égal à l'Hamiltonien de l'atome comme suit :

$$H = H_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_a(r) \quad (\text{III.10})$$

Où :  $v_a(r)$  est l'énergie potentielle de l'électron lié à l'atome considéré. Ainsi l'équation de Schrödinger peut être résout en remplaçant  $H$  par  $H_a$  comme suit :

$$H_a \psi_a(r) = E_a \psi_a(r) \quad (\text{III.11})$$

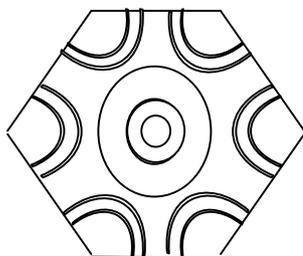
La méthode des liaisons fortes à l'avantage que la structure de bande peut-être définie en terme d'un petit nombre de paramètres d'interaction, ces derniers ayant une simple interprétation physique en tant qu'interaction entre les électrons d'atomes voisins.

#### III.3.2.2. La méthode cellulaire

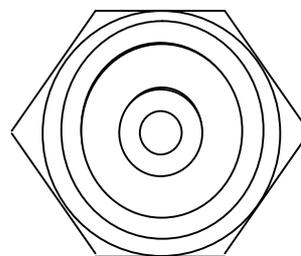
Ce fût la première tentative de calcul de la structure de bandes présentée par Wigner et Seitz [III.10] en se basant sur la relation de Bloch :

$$\psi(r + R) = \exp(ik \cdot R) \psi(r) \quad (\text{III.12})$$

Cette méthode consiste à diviser la maille élémentaire en cellules ne contenant qu'un seul atome. La première approximation à faire est de remplacer le potentiel périodique  $V(r)$  dans la cellule par un potentiel à symétrie sphérique  $U(r)$  produit par les ions du centre de la cellule tout en négligeant le potentiel des ions voisins .



Le vrai potentiel



le potentiel sphérique approximatif

Fig. III.2. Les équipotentielles de la maille primitive

Ainsi les solutions de Schrödinger prennent la forme suivante :

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_l(r) \quad (\text{III.13})$$

Où :

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques

et  $\chi_l(r)$  les fonctions radiales qui satisfaisant l'équation de Schrödinger.

Ainsi n'importe quelle combinaison linéaire de  $\psi_{lm}(r)$  est aussi solution de l'équation de Schrödinger. Les difficultés de cette méthode sont essentiellement le contrôle des conditions aux limites entre deux mailles élémentaires adjacentes qui est responsable de la cohésion du solide imposée pour valider la périodicité de la structure cristalline. [III.11]

### III.3.2.3. La méthode des ondes planes

Pour résoudre l'équation de Schrödinger en tenant compte de la périodicité du réseau cristallin, on choisit une forme particulière de la fonction d'onde établie par Bloch.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \quad (\text{III.14})$$

En remplaçant l'équation (3-13) dans l'équation de Schrödinger suivante

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{r}) \quad (\text{III.15})$$

On obtient l'équation suivante en faisant toutes les approximations :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u_{\mathbf{k}} + V(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}} \right] = E u_{\mathbf{k}} \quad (\text{III.16})$$

Quand  $k$  tend vers 0, les  $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  s'approchent vers les fonctions atomiques  $\phi(\mathbf{r})$

Pour le calcul de la relation de dispersion  $E_n(\mathbf{k})$ , on doit connaître l'expression décrivant le potentiel cristallin. [III.12]

### III.3.2.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Dans cette méthode, les fonctions d'ondes sont sphériques le potentiel est de type atomique et elles sont considérées des ondes planes si le potentiel est constant. De telles

fonctions d'ondes sont appelées ondes planes augmentées. Elles sont continues aux limites de la sphère évitant ainsi les problèmes de conditions aux limites de la méthode cellulaire. [III.13]

### III.3.2.5. La méthode des ondes planes orthogonales (OPW)

Les fonctions d'ondes planes ne peuvent combiner entre les oscillations rapides du cœur ionique et celles de la région de valence. Une méthode intermédiaire a été proposée par Hering pour satisfaire les deux conditions en même temps en considérant des ondes planes orthogonales au niveau du cœur d'où l'appellation de la méthode : ondes planes orthogonalisées.

La fonction d'onde O.P.W. est donnée alors comme suit :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{c}} b_{\mathbf{c}} \Phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.17})$$

$\mathbf{c}$  définit le cœur, donc on fait la sommation sur tous les niveaux du cœur.

La constante  $b_{\mathbf{c}}$  est calculée par l'orthogonalité de  $\psi_{\mathbf{k}}$  avec chaque niveau du cœur.

$\Phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{c}}$  exprime une fonction atomique au voisinage du noyau, loin de celui-ci, elle se comporte comme une onde plane tout en étant orthogonale avec les états fondamentaux. Le seul inconvénient de cette méthode est le fait de séparer les états du cœur des états de valence et de conduction, sinon elle est très utilisée et avec succès. [III.14]

### III.3.2.6. La méthode Kohn Koring Rostoker(KKR)

Le principe de la méthode est de choisir une fonction d'essai  $|\Psi\rangle$  dépendante d'un ou plusieurs paramètres ajustée pour minimiser l'énergie. Le choix de cette fonction est une combinaison linéaire d'autres états. En minimisant la formule de l'Hamiltonien du système pris indépendant du temps et dont le spectre est discret et non dégénéré [III.15], on obtient un système de  $n$  équations à  $n$  inconnues dont les racines existent si le déterminant est non nul. La plus petite des racines représente l'état fondamental du système.

### III.3.2.7. La méthode des KP

Cette méthode fût utilisée pour la première fois par Bardeen (1937) et Seitz [III.16] (1940) pour trouver les masses effectives. Puis, elle fût étendue par Shockley [III.17] pour le calcul des bandes dégénérées. En tenant compte de l'effet des interactions spin orbite,

Dresslhaus, kip et Kittel [III.18], et Kane [III.19] ont pu montre que cette méthode peut être considérée comme empirique. La méthode K .P est utilisée pour étudier les structures de bandes et les fonctions d’ondes à proximité des points de haute symétrie.

Soit l’équation de Schrödinger comme suit :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \Phi_{kn}(r) = E \Phi_{kn}(r) \quad (\text{III.18})$$

On prend bien sûr les fonctions d’ondes sous la forme de Bloch comme suit :

$$\Phi_{kn}(r) = \exp(ikr) \Psi_{nk}(r) \quad (\text{III.19})$$

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

On trouve les solutions à proximité d’un état donné  $k_0$  connu. La suite du calcul fait intervenir la symétrie de l’Hamiltonien, en admettant que l’interaction n’est possible qu’entre la bande de conduction et la bande de valence dont les fonctions d’ondes correspondent aux fonctions d’ondes atomiques (s, p, d ...). Puis on détermine les niveaux d’énergie pour les bandes de conduction et de valence.

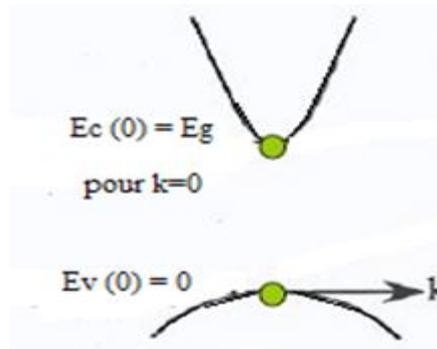


Fig. III.3. Les conditions initiales de la méthode

### III.3.2.8. La méthode des pseudopotentiels (PM)

L'approche du pseudopotentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Cette méthode fût introduite pour la première fois en 1934 par Fermi en étudiant les états atomiques des couches minces [III.20]. Des années après, Hellman utilise la notion du pseudopotentiel pour le calcul des niveaux d'énergie dans les métaux alcalins .Ces premiers pseudopotentiels sont qualifiés d'empiriques ; ce qui signifie qu'ils ne sont pas obtenus par calcul mais que les données expérimentales sont

utilisées pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus (le potentiel) qui donneront un bon accord entre la théorie et l'expérience.

Sans ressources informatiques, la résolution des calculs complexes (impliquant les fonctions d'onde atomiques) s'avère impossible. Avant d'être remplacés par des pseudopotentiels ab initio plus efficaces, l'utilisation des pseudopotentiels va énormément procurer, en plusieurs d'années, des connaissances dans le domaine de l'état solide.

### a.1. L'hypothèse de base

Une distinction entre les états des couches profondes associées aux électrons liés et ceux de la bande de conduction (électrons libres) doit se faire et dans ce cas, on distingue essentiellement deux types de particules, les ions et les électrons, possédant tous les deux les mêmes énergies. Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, la théorie des perturbations est appliquée vu que le pseudopotentiel évoqué est considéré comme faible.

### a.2. Le formalisme mathématique du pseudopotentiel

Dans la méthode OPW, la fonction  $\Psi$  est donnée par la somme des ondes planes  $\Phi_k^v$  et des états atomiques occupés du cœur  $\Phi_k^c$ , et s'écrit comme suit : [III.21]

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (3.20)$$

Sachant que  $\Psi_k$  est orthogonale aux états du cœur  $\Phi_c$  alors :

$$\left\langle \Phi_k^c \left| \Psi_k \right. \right\rangle = 0 \quad (III.21)$$

Donc on peut réécrire la formule comme suit :

$$\Psi_k = \Phi_k^v - \sum_c \left\langle \Phi_k^c \left| \Phi_k^v \right. \right\rangle \Phi_k^c \quad (III.22)$$

En plus  $\Psi_k$  vérifie l'équation de Schrödinger  $H \Psi_k = E_k \Psi_k$ , alors on peut écrire :

$$H \Phi_k^v - H \sum_c \left\langle \Phi_k^c \left| \Phi_k^v \right. \right\rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (III.23)$$

Sachant, en plus, que  $\Phi_k^c$  vérifie aussi l'équation de Schrödinger.

$H \Phi_k^c = E_k^c \Phi_k^c$  alors l'équation (III.22) devient comme suit :

$$H \Phi_k^v - E_k^c \sum_c \left\langle \Phi_k^c \left| \Phi_k^v \right. \right\rangle \Phi_k^c = E_k^c \Psi_k \quad (\text{III.24})$$

$$= E_k^c \left[ \Phi_k^v + \sum_c - \left\langle \Phi_k^c \left| \Phi_k^v \right. \right\rangle \Phi_k^c \right] \quad (\text{III.25})$$

D'où l'on peut déduire la formule suivante :

$$H \Phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \left\langle \Phi_k^c \left| \Phi_k^v \right. \right\rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (\text{III.26})$$

Avec :

$$\sum_c (E_k - E_k^c) \left\langle \Phi_k^c \left| \Phi_k^v \right. \right\rangle \Phi_k^c = V_R \Phi_k^v \quad (\text{III.27})$$

Alors l'équation (III.25) s'écrit comme suit :

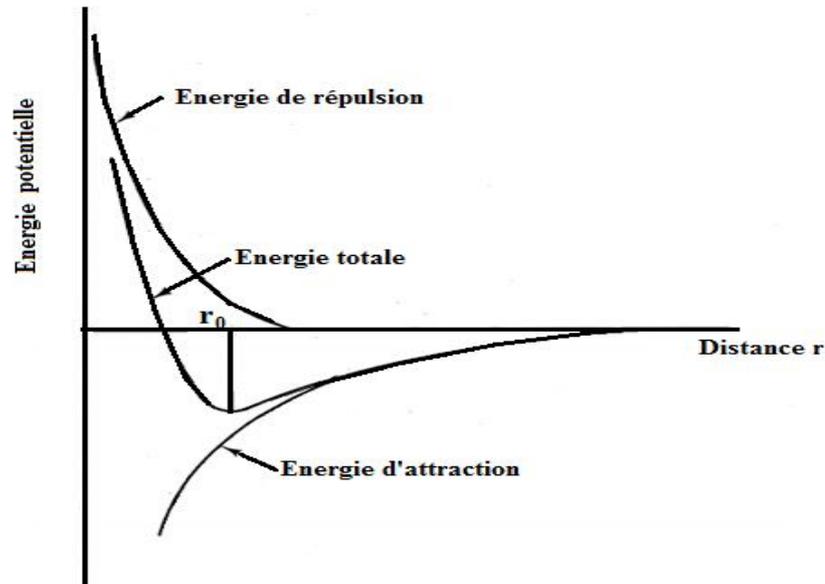
$$H \Phi_k^v + V_R \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v$$

$$(H + V_R) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (\text{III.28})$$

$$\left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_c + V_R \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v$$

Avec :  $V_p = V_c + V_R$  qui est le pseudopotentiel considéré comme faible.

Où  $V_c$  représentant le potentiel attractif du cœur (-)  $V_R$  représentant le potentiel répulsif (+)



**Fig.III.4.** Le potentiel d'interactions entre deux atomes en fonction de la distance  $r$

Pour la résolution de l'équation de Schrödinger, on va considérer le pseudopotentiel comme perturbation.

### a.3. Les propriétés des pseudopotentiels

Sachant que les énergies  $E_k^v$  sont légèrement supérieures à  $E_k^c$ , alors le potentiel  $V_R$  est toujours positif donc le  $V_p$  est faible en valeur, c'est pour cela qu'il est approximé dans la résolution à une perturbation. Aussi, l'emploi de la notion des électrons presque libres est justifié alors. Selon qu'on néglige ou non l'effet du cœur, le pseudopotentiel, il est soit local ou non local. Quand il est pris pour local, il va en dépendre de la position  $r$  et il s'écrit comme suit :

$$V_R = V(r, r') = \sum_c (E_k^v - E_k^c) \left\langle \Phi_k^c \left| \Phi_k^v \right. \right\rangle \Phi_k^c \quad (\text{III.29})$$

### a.4. Le calcul des éléments de la matrice des pseudopotentiels

Le pseudopotentiel  $V_p$  est pris en compte par ses éléments de la matrice, pour le caractériser, il faut l'écrire dans une base de fonction quelconque. L'ensemble des ondes planes est considérée comme une base complète et elle est le plus souvent utilisée :

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ikr) \quad (III.30)$$

Avec  $\Omega$  étant le volume

$K$  est le vecteur de l'espace réciproque non restreint à la zone de Brillouin.  
(Base complète)

Par définition, le pseudopotiel  $V_p$  s'écrit comme suit :

$$V_p = V_c + \sum_c (E_k - E_k^c) \left| \Phi_k^c \right\rangle \left\langle \Phi_k^c \right| \quad (III.31)$$

L'élément de matrice du pseudopotiel, entre deux ondes planes de vecteurs d'ondes  $k$  et  $k+q$ , est noté comme suit :

$$\langle k+q | V_p | k \rangle \quad (III.32)$$

En remplaçant  $V_p$  par sa valeur dans l'équation (3-30), on obtient ceci :

$$\langle k+q | V_p | k \rangle = \langle k+q | V_c | k \rangle + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle k+q | \Phi_k^c \rangle \langle \Phi_k^c | k \rangle \quad (III.33)$$

## a.5. Les modèles des pseudopotentiels

### 1. Le modèle local

L'Hamiltonien d'un électron dans un cristal est pris comme la somme de son énergie cinétique et son potentiel dépendant de sa position comme suit :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(r) \quad (III.34)$$

Dans le cas du modèle local, le potentiel est pris comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ -\frac{Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (III.35)$$

Où :  $Z$  est la valence atomique.

$r_c$  étant le rayon du cœur utilisé pour ajuster les données atomiques.

### 1.1. Le modèle de Heine Abarenkov [III.22]

Heine Abarenkov ont considéré que le potentiel du cœur vaut  $A$  constante pour avoir plus de flexibilité dans le paramétrage des données et  $V(r)$  sera comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ A & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{III-36})$$

### 1.2. Le modèle d'Aschkroft [III.23]

Ashcroft a supposé que le cœur est inoccupé, et alors son potentiel sera nul, le potentiel complet de l'électron devient alors comme ceci :

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Ze}{r} & r > r_c \\ 0 & r \leq r_c \end{cases} \quad (\text{III.37})$$

## 2. Le modèle non local

Étant donné que le potentiel du cœur peut être non local, cette non localité est corrigée par la dépendance de ce potentiel en fonction de l'énergie sous forme de constantes différentes pour chaque état quantique et peut s'écrire comme suit :

$$V_P = V_{NL}(r, E) = \sum_i A_i(r, E) f_i(r) P_i \quad (\text{III.38})$$

Où  $A_i(r, E)$  est appelée énergie des états profonds, c'est la constante de la dépendance du potentiel en énergie des états du cœur.

$P_i$  est l'opérateur de projection de la  $i^{\text{ème}}$  composante des moments angulaires.

$f_i(r)$  est la fonction représentant l'effet de l'état du cœur possédant plusieurs formes telle que la forme Gaussienne, carré, et la forme de Aschkroft.

### 2.1. La fonction de Heine Abarenkov [III.24]

La fonction est une fenêtre d'amplitude unitaire et de durée  $r_c$  et peut être modélisée comme suit :

$$f_1(r) = \begin{cases} 1 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (\text{III.39})$$

Avec  $r_c$  le rayon du cœur ionique

Cette fonction toute simple exprime l'effet du cœur avec une certaine pondération unitaire.

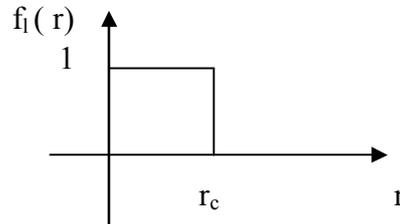


Fig. III.5. La fonction de Heine Abarenkov

### 2.2. Le modèle de Gauss [III.25]

Dans ce cas, l'effet du cœur est pris en compte sous forme gaussienne, comme suit :

$$f_1(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{r_c^2}\right) \quad (\text{III.40})$$

Et dont la représentation serait comme suit :

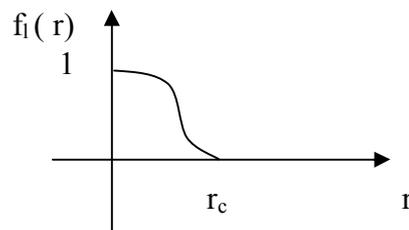


Fig. III.6. La fonction de Gauss

### 2.3. La fonction d'Aschkroft

Pour le cas de cette fonction, l'effet du cœur est pris en compte par une fenêtre unitaire de durée  $r_c$ , puis plus en s'éloigne plus l'effet est atténué jusqu'à l'annulation, comme le montre la figure ci-dessous.

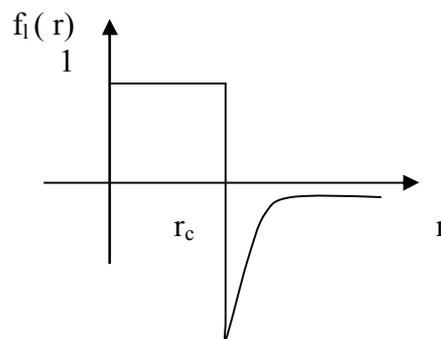


Fig. III.7. La fonction d'Aschkroft

### III.3.2.9. La méthode empirique des pseudopotentiels (EPM)

Cette méthode est utilisée spécifiquement pour les semiconducteurs à structure diamant ou zinc blend.

L'EPM présente deux approximations importantes :

- l'approximation empirique locale
- l'approximation empirique non local.

#### III.3.2.9.1. La méthode empirique des pseudopotentiels locale

Les facteurs de forme  $V(G)$  du pseudopotentiel  $V_p(r)$  sont ajustés par l'EPM comme suit : [III.26]

$$V_p(r) = \sum_{R,r} V_a(r - R - \tau) \quad (III.41)$$

Avec  $R$  est un vecteur du réseau direct.

$\tau$  est le vecteur de base de translation du réseau direct.

En étendant le potentiel dans le réseau réciproque, il aura la forme suivante :

$$V_p(r) = \sum_G S(G)V_a(G)\exp(iG \cdot r) \quad (III.42)$$

Avec  $V_a(G)$  est le facteur de forme

$S(G)$  est le facteur de la structure donné par comme suit :

$$S(G) = \frac{1}{N_a} \sum_r \exp(-iGr) \quad (III.43)$$

Où :  $N_a$  le nombre d'atomes de base.

Cette approximation est basée sur l'interpolation des facteurs de forme à partir de données expérimentales. Étant donné que le potentiel  $V_p(r)$  est faible, on peut se contenter de trois facteurs de forme symétriques  $V^s(G)$  et trois autres antisymétriques  $V^A(G)$  avec  $G^2$  qui prend les valeurs 3,4 et 11 [III.27]. Pour le cas structure diamant les facteurs antisymétriques  $V^A(G)$  sont nuls. Une fois le potentiel  $V_p(r)$  est déterminé, on peut écrire l'équation de Schrödinger donnant les pseudo fonctions et les spectres d'énergie comme suit :

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V_p(r) \right] \Psi_{n,k}(r) = E_n(k) \Psi_{n,k}(k) \quad (III.44)$$

Avec  $n$  indice de la bande

$V_p$  le pseudopotentiel

$\Psi_{n,k}$  les fonctions de Bloch pouvant être développées en série d'ondes planes.

Les facteurs de forme des structures étudiées sont donnés comme suit : [III.28].

$$V(G) = V^S(G) \cos(G\tau) + iV^A(G) \sin(G\tau) \quad (\text{III.45})$$

Avec :

$$V^S(G) = \frac{1}{2}[V_A(G) + V_B(G)] \quad (\text{III.46})$$

$$V^A(G) = \frac{1}{2}[V_A(G) - V_B(G)] \quad (\text{III.47})$$

$$\tau = \pm \frac{1}{8}(1,1,1)a \quad (\text{III.48})$$

Où :  $a$  est le paramètre du réseau

Le procédé de calcul de l'EPM est basé sur le choix des facteurs de forme  $V(G)$  de la structure dont on doit connaître le paramètre du réseau. La résolution de l'équation de Schrödinger donne les valeurs propres  $E(k)$  de l'énergie et les pseudos fonctions d'ondes  $\psi_{n,k}$ . Les résultats ( $E(k)$ ) sont comparés avec ceux de l'expérience. Le processus se répète, généralement, un nombre fini d'itérations jusqu'à l'obtention d'un bon accord.

Avec les  $E(k)$  et les  $\psi_{n,k}$ , on peut déduire les gaps, les densités de charge etc. qui seront comparés à l'expérience, en cas de désaccord, les facteurs de forme sont modifiés et le processus se répète jusqu'à la convergence.

L'un des mérites de l'EPM est le nombre réduit d'itérations pour la convergence ainsi que l'emploi d'un nombre restreint de facteurs de forme. Néanmoins d'autres méthodes du pseudopotentiel ont été développées telles que la méthode self consistant utilisée pour le calcul des fonctions diélectriques et la méthode abinitio nommée aussi du premier principe utilisée pour le calcul de l'énergie totale afin d'étudier les propriétés structurales des solides.

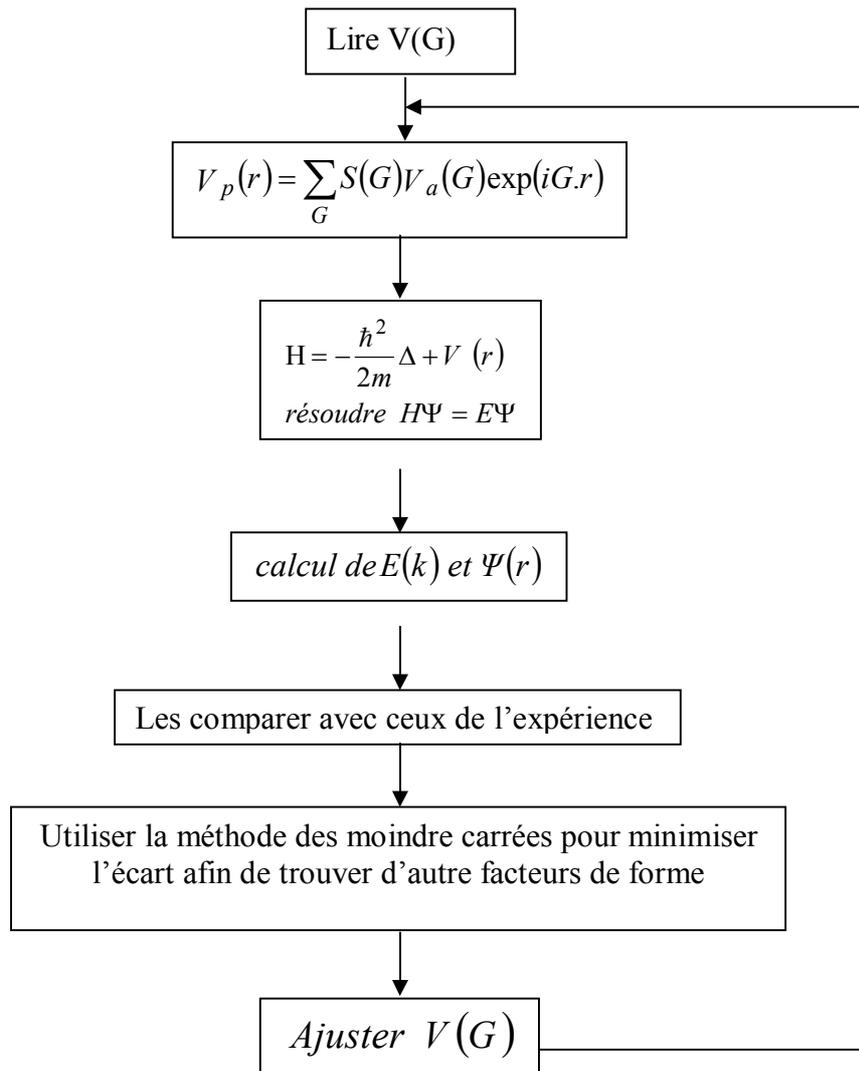


Fig.III.8. L'algorithme de fonctionnement de l'EPM local

### III.5. Conclusion

Le choix de la méthode des pseudopotentiels empirique l'EPM est basé essentiellement sur le fait d'obtenir les états de valence sans calculer pour autant les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description de propriétés physiques d'un système. Les états réels sont décrits par des pseudos fonctions d'ondes ayant une représentation dans l'espace de Fourier par un nombre limité d'ondes planes minimisant ainsi les calculs numériques.

## *Références bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [III.1] S. Bounab, Thèse de magister, Univ. De Constantine, Algeria, 2002.
- [III.2] H. Mathieu, " Physique des Semiconducteurs et des Composants électronique ", 4 Ed. Masson (1998) 21, 23, 24, 25, 33, 419, 420.
- [III.3] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 ,1927.
- [III.4] S. R. Bare, J. A. Stroschio, and W. Ho, Surf. Sci. 150399 , 1985 .
- [III.5] J.C.Slater, Phys.Rev.81, 385 , 1951.
- [III.6] A. Sommerfeld, Z. Phys. 47, 1 , 1928.
- [III.7] P. Kiréev, " La Physique des semiconducteurs ", édition Mir, Moscou,1975.
- [III.8] C. Kittel, " Physique de l'état solide ", Ed. Dunod Université 287, 325. 1983.
- [III.9] W. A. Harrison, «Electronic Structure and the Properties of Solids ", Freeman, San Francisco, 1980.
- [III.10] E. P. Wigner and F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 , 1933.
- [III.11] W. A. Harisson," Pseudopotentiels in theory of metals ", Benjamin, New York, 1966.
- [III.12] L.Bouchlaleg, Thèse de magister, Univ. De Batna, Algérie ,2000.
- [III.13] Peter Y.Yu Manuel Cardona, »Fundamentals of semiconductors ", Ed.Springer,2002.
- [III.14] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169, 1940.
- [III.15] G. Olivier, " Mécanique quantique approfondie ", O. P. U., 1983.
- [III.16] F. Seitz, " The modern theory of solids ", New-York ,1964.
- [III.17] W. Shockely, Phys. Rev. 78, 173 , 1950.
- [III.18] G. Dresslhauss, A. Kip and C. Kittel, Phys. Rev. 98, 368 , 1955.
- [III.19] E. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, 82 ,1956.
- [III.20] M. L. Cohen and J. R. Chelikowsky, "Electronic structure and optical properties of semiconductors ", Spring-Verlag, Berlin, (1989).
- [III.21] J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [III.22] J. V. Abarenkov and V. Heine, Phil. Mag. 9, 451, 1965.
- [III.23] N. W. Aschroft, Phys. Rev. Lett. 23, 48 (1966).
- [III.24] J. V. Abarenkov and V. Heine, Phil. Mag. 12, 529 (1965).
- [III.25] H. Nara and T. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. 41, 1429 (1976).
- [III.26] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556, (1976).
- [III.27] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 32, 674 (1974);W. A. Harisson, Phys. Rev. B14, 702 (1976).
- [III.28] N.Bouarissa , chem . Phys. 65 (2000) 107 .

# *Chapitre IV*

## *Résultats et discussions*



<i>IV.1. Introduction</i>	74
<i>IV.2. Étude des propriétés électronique</i>	75
<i>IV.3. Étude des propriétés optiques</i>	91
<i>IV.4. Étude des propriétés diélectriques</i>	93
<i>IV.5. Conclusion</i>	97

## Chapitre IV : les résultats et discussions

IV.1. Introduction .....	74
IV.2. Étude des propriétés électroniques .....	75
IV.2.1. Structure de bandes électroniques .....	77
IV.2.2. Le gap d'énergie .....	79
IV.2.3. La largeur de la bande de valence .....	85
IV.2.4. Les masses effectives des électrons et des trous .....	85
IV.2.5. La densité de charge électronique .....	89
IV.3. Étude des propriétés optiques .....	91
IV.3.1. L'indice de réfraction .....	91
IV.4. Étude des propriétés diélectriques .....	93
IV.4.1. La constante diélectrique de haute fréquence $\epsilon_{\infty}$ .....	93
IV.4.2. La constante diélectrique statique $\epsilon_0$ .....	95
IV.5. Conclusion .....	97
Références bibliographiques .....	98

# Chapitre IV : résultats et discussions

## IV.1. Introduction

Le progrès scientifique est très lié au développement de la physique des semiconducteurs en mettant à profit leurs propriétés électroniques pour réaliser certains dispositifs électroniques.

C'est pour cela que récemment, les chercheurs se sont concentrés pour mieux comprendre ces propriétés électroniques.

Les propriétés des composés binaires sont les plus connues néanmoins elles sont fixes tels que le gap énergétique, le paramètre du réseau etc. Alors que certaines applications exigent des propriétés intermédiaires à celles des composés binaires [IV.1] qu'on peut obtenir soit par croissance de deux composés binaires, soit par l'utilisation des alliages quaternaires ouvrant la possibilité d'ajuster les propriétés (gap, constante du réseau...) en variant seulement la composition des alliages [IV.2,3].

L'amélioration des propriétés électroniques des matériaux est donc en relation directe avec la notion d'alliages à plusieurs composants donnant naissance à de nouveaux matériaux ayant un large degré de liberté dans le gap couvrant ainsi une certaine gamme spectrale.

D'un autre côté, les alliages quaternaires présentent une certaine miscibilité du gap lors de la solidification en phase de séparation [IV.4, 5]

Pour palier à ces inconvénients tout en gardant un nombre de quatre composés dans l'alliage, une nouvelle classe de matériaux appelée semiconducteurs quasi binaires a été synthétisée, en mixant des composés (III-V) et (III-V) ou bien (III-V) et (II-VI) [IV.6].

Les premiers travaux expérimentaux ont été reportés par Dutta et Ostrogosky [IV.4, 7]. ainsi que Brodovoi et autres [IV.8] visant la croissance et la mesure d'absorption optique des matériaux quasi binaires  $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{InAs})_x$  et  $(\text{InSb})_{1-x}(\text{CdTe})_x$  du côté théorique, les caractéristiques des quasi binaires  $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{InAs})_x$  citant le gap énergétique, la densité de charge, l'indice de réfraction les constantes diélectriques ainsi que l'étude fréquentielle des phases ont été récemment détaillés par N.Bouarissa et autres par l'approche pseudopotentielle.[IV.9, 10].

Par contre, le comportement électronique des quasi binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  a été traité par Glickman et autres. [IV.6]

Cette prompt investigation a pu montrer que les propriétés des matériaux quasi binaires sont différentes de celles des matériaux quaternaires associés ouvrant ainsi de larges opportunités physiques désirées telles que le gap [IV.4, 11], qualités structurales [IV.7], optiques et vibrationnelles. [IV.10]

D'un autre coté et en parallèle avec l'expérimentation, les méthodes de calculs des structures électroniques peuvent fournir d'importantes données et de nouvelles idées pour perfectionner le coté expérimental.

Les composés binaires GaP et ZnSe cristallisent dans la structure zinc blend possédant tous les deux des applications dans le domaine optique. Le composé GaP est fabriqué à coût modéré donnant des diodes émettrices (rouge, orange et vert leds). Alors que le composé ZnSe est utilisé comme un matériau infrarouge avec un large rang d'onde mais à cause de son comportement doux, ses applications dans le domaine infrarouge restent limitées.

En mixant les deux composés pour en synthétiser les quasi binaires, on ouvre d'autres volets d'applications optiques : d'une part en maintenant les qualités des composés binaires tout en palliant leurs faiblesses et d'autre part en améliorant la douceur du ZnSe sans détruire ses qualités optiques à grande gamme. Ceci a été reporté par Lee et Do [IV.12] en faisant la croissance du matériau quasi binaire  $(\text{ZnSe})_{1-x}(\text{CuMSe})_x$  ( $M=\text{Al}, \text{Ga}$  ou bien  $\text{In}$ ) prouvant que ces nouveaux matériaux améliorent nettement les faiblesses du ZnSe tout en profitant de ses mérites.

Cette étude nous a énormément incités à mener une première exploration théorique de l'alliage quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  en utilisant la méthode empirique du pseudo potentielle couplée à l'approximation du cristal virtuel introduisant l'effet du désordre compositionnel.

Le choix du matériau a été basé sur le fait que les composés parents possèdent des propriétés proches telles que le gap énergétique et la constante du réseau.

## IV.2. Étude des propriétés électroniques

Les calculs sont principalement basés sur la méthode empirique pseudopotentielle (EPM) avec l'utilisation de l'approximation du cristal virtuel (VCA) améliorée selon le modèle de la structure zinc blend.

Dans l'EPM, le potentiel du cristal est représenté par une superposition linéaire des potentiels atomiques qui sont modifiés et ajustés pour avoir les mêmes valeurs du gap d'énergie connus aux points choisis dans la zone de Brillouin.

Les gaps d'énergies du GaP et du ZnSe obtenues par interpolation quadratique (fit) aux points de haute symétrie  $\Gamma$ , X et L sont présentés dans le tableau 1.

Composant	$E_{\Gamma}^{\Gamma}$ (eV)	$E_{\Gamma}^X$ (eV)	$E_{\Gamma}^L$ (eV)
GaP	2.78 <sup>a</sup>	2.26 <sup>a</sup>	2.6 <sup>a</sup>
ZnSe	2.70 <sup>b</sup>	3.18 <sup>c</sup>	3.31 <sup>c</sup>

**Tab.IV.1.** Gap d'énergies pour le GaP et le ZnSe fixés après le fit.

<sup>a</sup> Ref. [IV.13], <sup>b</sup> Ref. [IV.14] et <sup>c</sup> Ref. [IV.15]

Sachant que le potentiel peut être exprimé dans l'espace de Fourier des ondes planes, une équation aux valeurs propres pour la détermination des énergies  $E(k)$  peut être établie. La dimension du problème est une matrice de (136 x 136), mais une base de 59 ondes planes a suffi pour donner une bonne convergence. Cela réduit énormément le temps du calcul par rapport à la technique du premier principe.

Composant	Les Facteurs de forme (Ry)						Les constantes du réseau (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

**Tab.IV.2.** Les facteurs de forme ainsi que les constantes du réseau du GaP et du ZnSe.

Les valeurs des facteurs de forme ajustés ainsi que les constantes du réseau du GaP et du ZnSe utilisés sont illustrés dans le tableau 2.

Les pseudopotentiels sont caractérisés par un ensemble de facteurs de forme atomiques, sur lesquels en dépend le calcul de la structure de bande, ajustés d'une manière spécifique en utilisant la procédure non-linéaire des moindres carrés [IV.16, 17].

Le mélange de deux semi-conducteurs binaires pour former un alliage est une technique très courante et souvent utilisé pour produire une toute nouvelle gamme de matériaux dont les propriétés fondamentales peuvent être réglées en ajustant les propriétés des constituants [IV.18, 19].

Généralement, de tels alliages sont supposés avoir des propriétés qui varient linéairement entre les deux constituants en utilisant la VCA.

Néanmoins, dans certains cas comme dans le cas des quasi binaires, cette procédure (VCA) n'est qu'approximative et la dépendance réelle est non linéaire et plus compliquée. Cette dépendance non linéaire est rapportée dans certaines références [IV.9,20].

Pour le cas des quasi-binaire étudiés  $(\text{GaP})_{1-x} (\text{ZnSe})_x$ , l'hamiltonien est décrit par une composante due au cristal virtuel et une autre décrivant l'effet du désordre sous forme de fluctuations autour de ce cristal, de telle manière que les facteurs de forme symétriques et antisymétriques soient déterminés selon l'équation suivante [IV.21, 22] :

$$V_G^{S,A} = (1 - x)V_{\text{GaP}}^{S,A} + xV_{\text{ZnSe}}^{S,A} - P[x(1 - x)]^{\frac{1}{2}}(V_{\text{ZnSe}}^{S,A} - V_{\text{GaP}}^{S,A}) \quad (\text{IV.1})$$

Où :  $p$  est un paramètre ajustable qui simule l'effet du désordre.

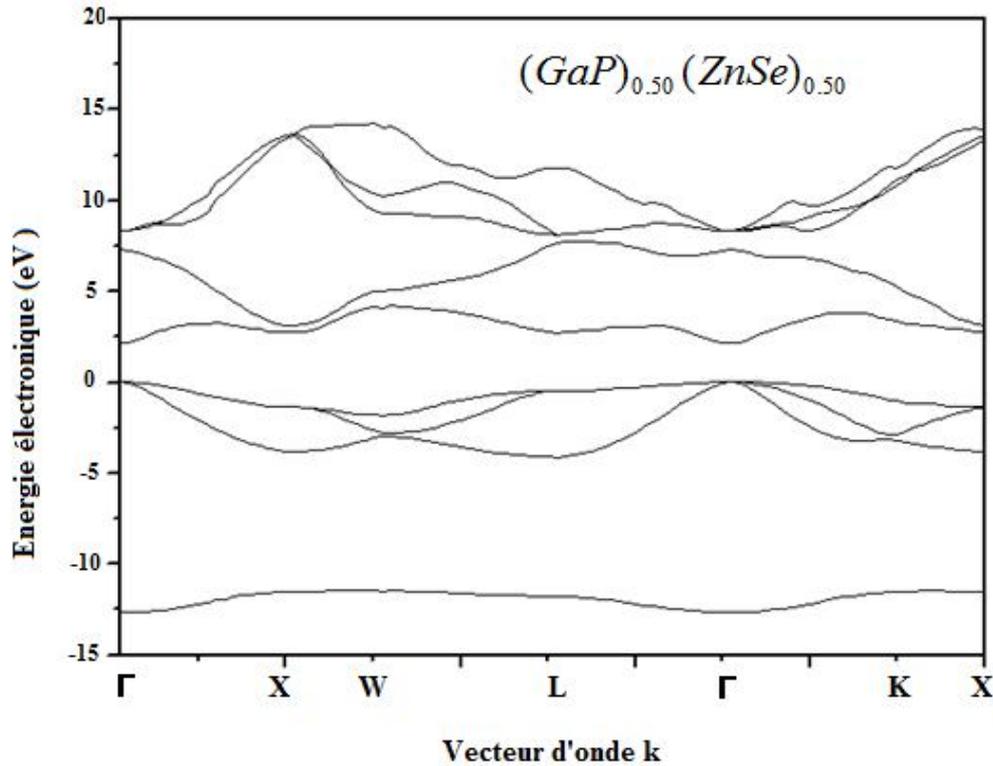
La constante du réseau est calculée en utilisant la règle de Vegard [IV.23].

$$a(x) = (1 - x)a_{\text{GaP}} + xa_{\text{ZnSe}} \quad (\text{IV.2})$$

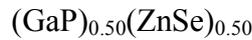
### IV.2.1. Structure de bandes électroniques

L'étude de la structure de bande électronique de l'alliage  $(\text{GaP})_{1-x} (\text{ZnSe})_x$  est calculée aux points de hautes symétries dans la zone de Brillouin, en utilisant la VCA avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel.

Vu la similarité de ces structures, seule la structure de bande électronique de l'alliage zinc blend  $(\text{GaP})_{0.50} (\text{ZnSe})_{0.50}$  est présentée dans la Figure 1 ci-dessous.



**Fig.IV.1.** La structure de bande électronique de l'alliage semiconducteur



La référence zéro d'énergie est le maximum de la bande de valence. On remarque que le maximum de la bande de valence est au point  $\Gamma$  et que le minimum de la bande de conduction est aussi au point  $\Gamma$ , l'alliage quasi binaire  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$  est un semiconducteur au gap direct E ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ).

On note la présence de quatre bandes de valence distinctes. La plus basse des bandes de valence présente la forme habituelle attendue pour les matériaux zinc blend [IV.24].

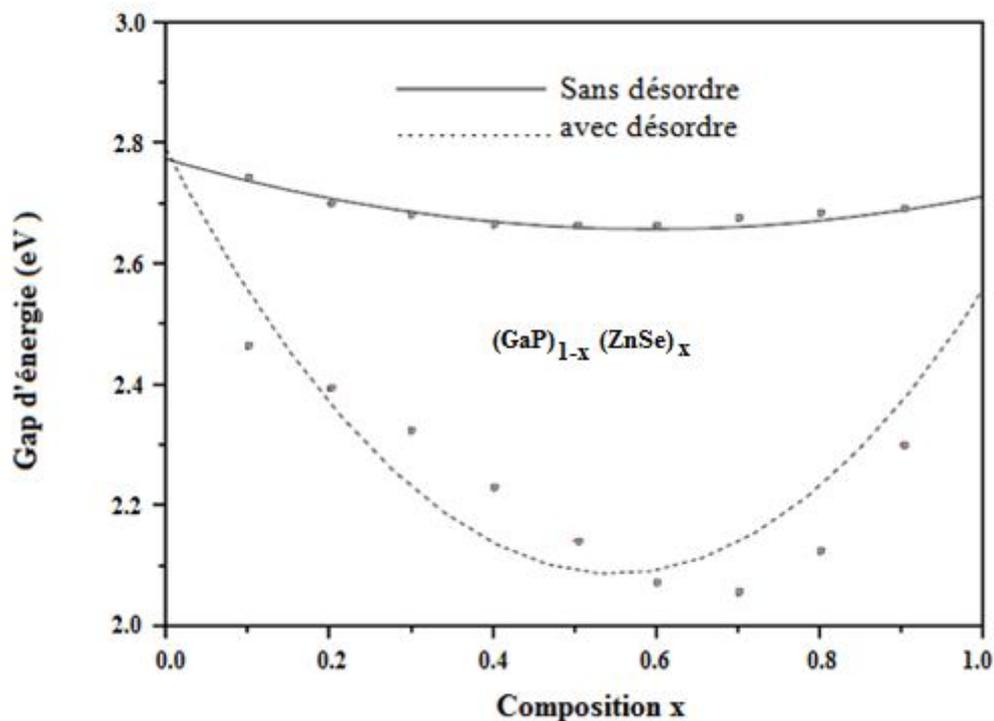
La largeur de la bande de valence est de 12,66 eV. On note que ces bandes sont moins dispersifs que les bandes de conduction car les électrons des bandes de conduction sont délocalisés, alors ceci les rend plus dispersées que les bandes de valence. La première bande de conduction est surtout à caractère cationique s.

Qualitativement, la structure des bandes électroniques de l'alliage quasi binaire étudié  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$  sont presque similaires à ceux du composé binaire ZnSe [IV.25] et à ceux des alliages quaternaires  $Ga_{0.50}In_{0.50}As_{0.41}Sb_{0.59}$  / GaSb [IV.24].

Du point de vue quantitatif, la principale différence réside dans le changement de la valeur du gap énergétique fondamental.

#### IV.2.2. Le gap d'énergie

Pour connaître les transitions optiques, l'étude de la dépendance du gap d'énergie direct en fonction de la composition  $x$  pour les quasi binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ , avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel, s'avère nécessaire et elle est montré dans la Figure 2. Les deux courbes sont interpolées avec la procédure des moindres carrés.



**Fig.IV.2.** La variation du gap direct d'énergie  $E_g^\Gamma$  en fonction de la composition  $x$  de l'alliage sans désordre (—) et avec désordre (.....)

Notant que l'utilisation de la VCA seule c'est-à-dire sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel (Fig. 1, courbe pleine), donne une variation non linéaire de  $E_g^\Gamma$  en fonction de la concentration  $x$  avec un petit paramètre optique du gap direct. Ce dernier a été obtenu en faisant une interpolation des valeurs de  $E_g$  en utilisant une procédure des moindres carrés.

La valeur de ce paramètre optique est de à 0,33 eV, valeur qui ne semble pas être en bon accord avec celle rapportée par Glicksman et autres [IV.6] qui est de 2,33 eV en utilisant une interpolation quadratique des valeurs de  $E_g$  en prenant des mesures optiques près du gap énergétique du système (GaP-ZnSe).

Cet écart entre les paramètres optiques est du principalement au fait que la VCA néglige l'effet du désordre compositionnel, seul le rapport du mélange des cations et des anions est le principal facteur contrôlant l'ampleur du désordre.

Zunger et Jaffe [IV.26] ont souligné que les hypothèses de la VCA ne sont pas satisfaites dans les solutions solides d'un certain nombre de composés (III-V), dans lesquelles les liaisons individuelles préservent le même espacement que dans les cristaux purs. Cette explication n'est pas bonne malgré que la loi Vegard puisse être satisfaite.

En tenant compte de l'effet du désordre compositionnel (Fig. 2, courbe en pointillés),  $E_g^\Gamma$  ( $E_g^\Gamma$  étant la transition  $\Gamma_v - \Gamma_c$ ) varie non linéairement avec  $x$  présentant une grande valeur du paramètre optique de 2.32 eV qui est en excellent accord avec celui cité par Glicksman et autres [IV.6].

La valeur de 2,32 eV du bowing optique est obtenue pour la valeur de  $p$ , paramètre simulant l'effet du désordre, prise égale à 2.04.

Le paramètre optique observé  $b_{\text{expt}}$  est séparé en deux contributions :

- ❖ une contribution  $b_1$  présente dans un alliage idéal décrite par la VCA.
- ❖ et une contribution  $b_2$  due aux effets du désordre [IV.27, 28].

Dans notre cas,  $b_1 = 0.33 \text{ eV}$

et  $b_{\text{expt}} = 2.33 \text{ eV}$ .

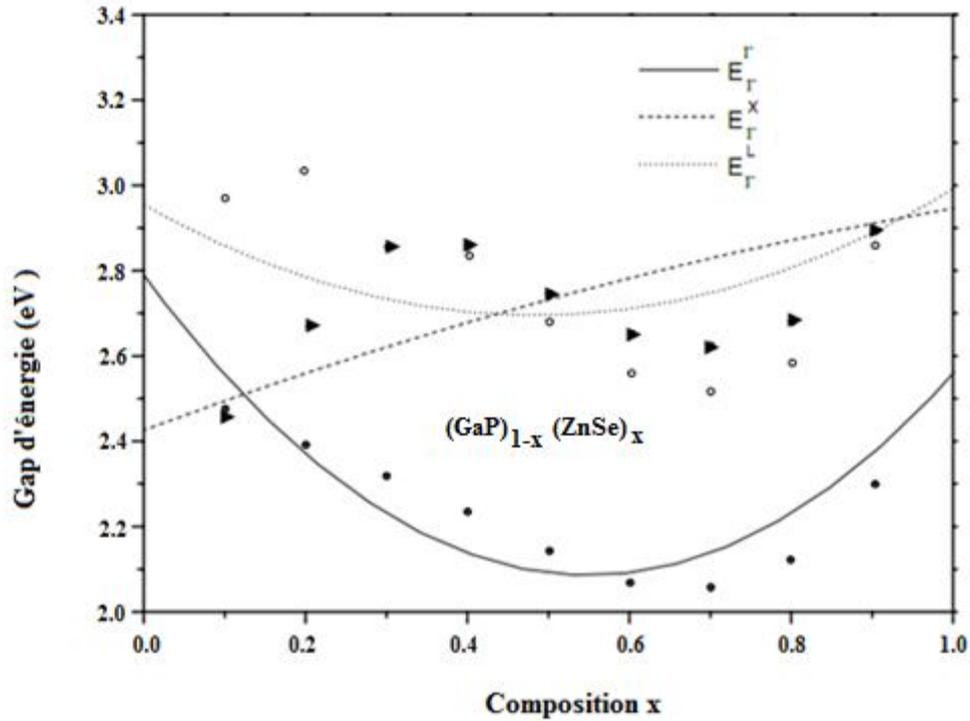
Par conséquent,  $b_2 = 2 \text{ eV}$ , exprimant une large contribution du désordre.

Ainsi, pour conserver les liaisons dans les solutions, il suffit d'attribuer une petite valeur à la contribution du paramètre optique sans tenir compte de l'effet du désordre et une valeur beaucoup plus grande pour les effets du désordre.

Un comportement similaire de  $E_g^\Gamma$  en fonction de la concentration  $x$  a été rapporté dans les alliages quasi binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  [IV.11] montrant un important paramètre optique. Ceci est probablement dû aux modifications dans les liaisons locales entre le GaP et ZnSe.

On voit clairement l'importance du désordre compositionnel, C'est pourquoi, dans tous ce qui suit et pour tous les calculs, on va prendre en considération cet effet.

La figure 3 montre la variation des gaps d'énergies direct et indirect de l'alliage  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  en fonction de la concentration  $x$ . ( $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma}^X$ ,  $E_{\Gamma}^L$ ) à l'aide de l'approximation VCAA.



**Fig.IV.3.** Gaps d'énergie directs et indirects en fonction de la concentration molaire  $x$  dans l'alliage quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$

En allant du GaP ( $x=0$ ) vers le ZnSe ( $x=1$ ), les trois gaps d'énergie varient non linéairement avec la fraction molaire  $x$ , présentant des paramètres optiques différents.

Un ajustement quadratique des données en utilisant une interpolation (fit) de la forme :

$$E = a + bx + cx(x - 1) \quad (\text{IV.3})$$

Où  $c$  est le paramètre de courbure du gap d'énergie qui est le paramètre optique.

Leurs expressions analytiques sont comme suit :

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = 2.79 - 2.55x + 2.32x^2 \quad (\text{IV.4})$$

$$E_{\Gamma}^X(x) = 2.42 + 0.70x - 0.18x^2 \quad (\text{IV.5})$$

$$E_{\Gamma}^L(x) = 2.95 - 1.07x + 1.11x^2 \quad (\text{IV.6})$$

Les valeurs pertinentes du paramètre optique calculé à partir des expressions de  $E(x)$  sont :

$$2.32 \text{ eV} \quad \text{pour} \quad E_{\Gamma}^{\Gamma}$$

$$0.18 \text{ eV} \quad \text{pour} \quad E_{\Gamma}^X$$

$$\text{Et de } 1.11 \text{ eV} \quad \text{pour} \quad E_{\Gamma}^L$$

Il convient de mentionner que l'équation (IV.4) correspond bien à celle rapporté par Glicksman et autres [IV.6] donnée comme suit :

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = 2.78 - 2.52x + 2.33x^2 \quad (\text{IV.7})$$

Comme il n'y a pas des données expérimentales disponibles sur le bowing optique des gaps indirects, nos calculs peuvent servir de référence.

On remarque que la valeur de 0.18 eV pour le gap indirect  $E_{\Gamma}^X$  est cohérente dans les solutions solides des composés III-V où le bowing des transitions indirectes est plus petit que celui des transitions directes [IV.29, 30].

La figure 2, montre trois transitions de gap. La première pour une concentration de  $x=0.12$ . Le gap de notre alliage passe de  $E_{\Gamma}^X$  (indirect  $\Gamma v - Xc$ ) au  $E_g^{\Gamma}$  (direct  $\Gamma v - \Gamma c$ ) avec une valeur de  $E_g = 2.50 \text{ eV}$ .

Ainsi, au-delà de cette concentration (c.-à-d.  $x = 0.12$ ), l'alliage étudié devient un Semiconducteur à gap direct.

Par ailleurs, on peut aussi noter que, dans l'intervalle de concentrations allant de  $x=0.50$  à  $x=0.80$ , le gap fondamental varie entre 2,05 eV et 2,14 eV.

Ce comportement permet d'importantes propriétés technologiques de l'alliage étudié dans la région du visible du spectre électromagnétique.

La valeur de l'écart d'énergie entre le niveau le plus élevé des bandes de valence et le niveau le plus bas des bandes de conduction à  $\Gamma$  est de 2,14 eV.

Cette valeur est à moins de 2% par rapport à celle rapportée par Glicksman et autres [IV.6] estimée à partir de la relation quadratique expérimentale et qui est de 2,10 eV.

L'examen des structures de bandes électroniques, nous informe amplement sur la nature du gap de l'alliage étudié à des concentrations spécifiques.

Les valeurs calculées de gaps direct et indirect de l'alliage quasi binaire zinc blend  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  sont présentées dans le tableau 3, ainsi que les données expérimentales disponibles cités par Glicksman et autres [IV.6].

L'accord entre nos valeurs calculées  $E_g^\Gamma$  et  $E_g^X$  avec celles de Glicksman et autres est mieux jusqu'à 6% et 22% respectivement.

En raison de l'absence de données expérimentales et théoriques pour le gap indirect pour  $E_g^L$ , nos calculs sont justes à titre prédictoire.

Composition x	Gap d'énergie (eV)		
	$E_g^\Gamma$	$E_g^X$	$E_g^L$
0.18	2.40 <sup>a</sup> - 2.41 <sup>b</sup>	2.63 <sup>a</sup> - 2.33 <sup>b</sup>	3.03 <sup>a</sup>
0.30	2.32 <sup>a</sup> - 2.23 <sup>b</sup>	2.86 <sup>a</sup> - 2.45 <sup>b</sup>	2.97 <sup>a</sup>
0.50	2.14 <sup>a</sup> - 2.10 <sup>b</sup>	2.74 <sup>a</sup> - 2.82 <sup>b</sup>	2.68 <sup>a</sup>
0.53	2.11 <sup>a</sup> - 2.10 <sup>b</sup>	2.71 <sup>a</sup> - 2.89 <sup>b</sup>	2.64 <sup>a</sup>
0.70	2.05 <sup>a</sup> - 2.16 <sup>b</sup>	2.62 <sup>a</sup> - 2.37 <sup>b</sup>	2.51 <sup>a</sup>

**Tab.IV.3.** Les valeurs de gaps d'énergies de l'alliage  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  pour différentes Compositions x ( $0 \leq x \leq 1$ ).

<sup>a</sup> nos calculs et <sup>b</sup> Ref. [IV.6]

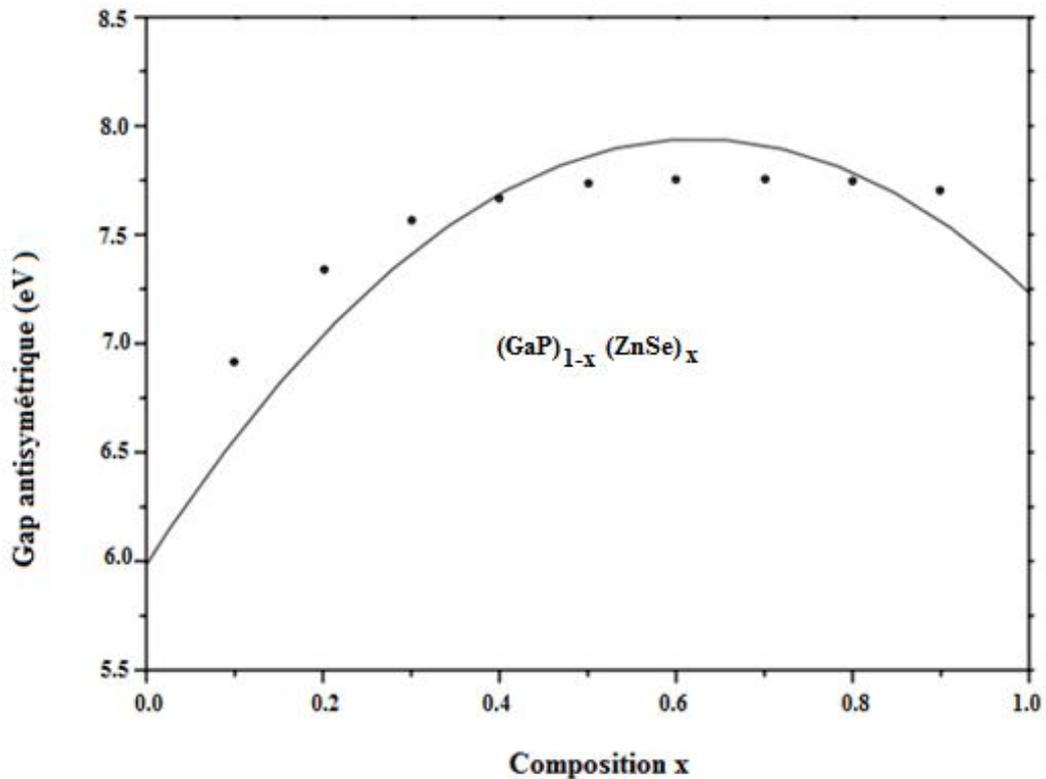
Du point de vue liaisons chimiques et ionicité, l'interprétation du gap optique a fait l'objet de beaucoup de recherches [IV.31, 32].

En fait, l'ionocité d'un semi-conducteur est un paramètre important avec lequel on peut distinguer entre liaison covalente et ionique dans les solides [IV.33, 19].

A cet égard, Chelikowsky et autres. [IV.34] ont rapporté que le gap antisymétrique (l'écart d'énergie entre la première et la seconde bande de valence au point X) peut donner des renseignements sur le caractère ionique du matériau.

La figure 4 montre la variation du gap antisymétrique en fonction de la composition  $x$ , cette variation augmente non linéairement et présentant un paramètre optique important en allant du GaP ( $x=0$ ) avec un gap de 5,52 eV vers le ZnSe ( $x=1$ ) avec un gap de 7,31 eV c.-à-d. du moins ionique jusqu'au plus ionique, ce qui est cohérent avec l'échelle de l'ionicté de Phillip [IV.33], où le facteur d'ionicté (FI) du GaP est de 0,327 et celle du ZnSe est de 0,630.

Le gap antisymétrique de l'alliage  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  pris en fonction de la fraction molaire  $x$  varie progressivement de  $x=0$  jusqu'à  $x=0.7$ , augmentant ainsi l'ionicté de l'alliage  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ . En dépassant la valeur de  $x=0.7$ , l'ionicté de l'alliage diminue légèrement vers celle du ZnSe.



**Fig.IV.4.** la variation du gap antisymétrique de l'alliage quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  en fonction de la concentration  $x$  ( courbe approximée par les moindres carrés)

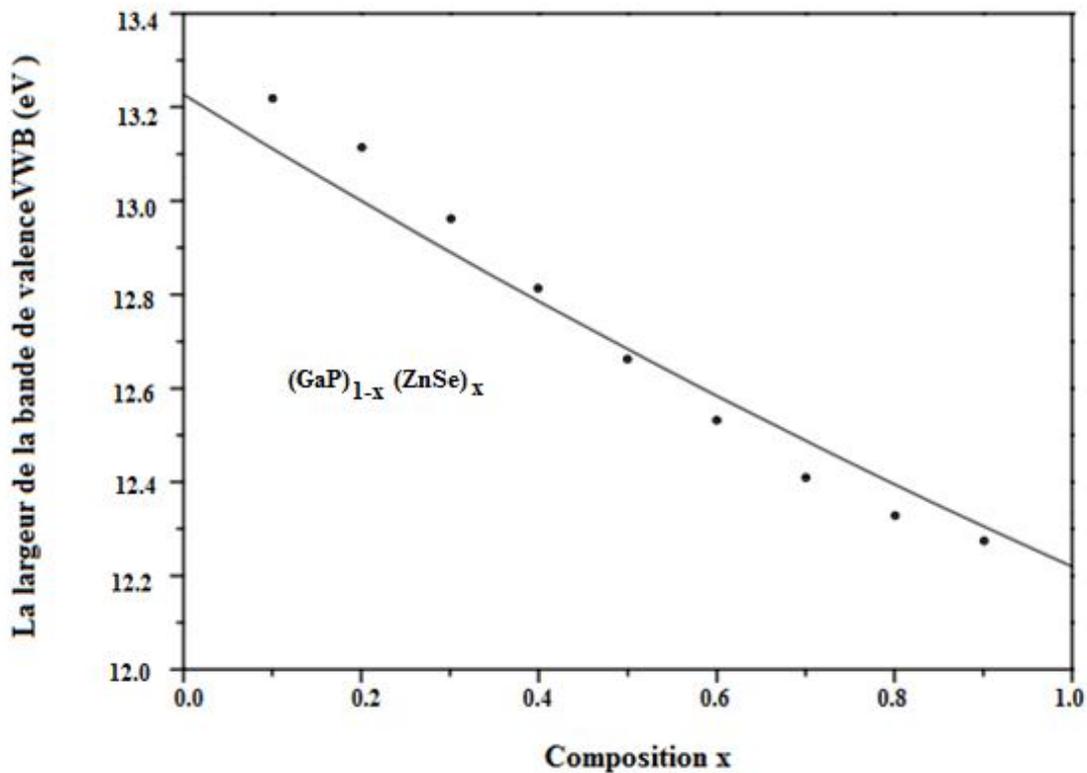
### IV.2.3. La largeur de la bande de valence

La dépendance de la bande passante de valence (VBW) sur la composition de la fraction molaire  $x$  de l'alliage quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  est affiché dans la Figure 5.

Notant que l'augmentation de la composition  $x$  de 0 (GaP) à 1 (ZnSe), la largeur de la bande de valence VBW diminue non linéairement de la valeur 13.05 eV à 12,33 eV.

Ainsi, plus on ajoute des molécules du ZnSe dans l'alliage  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ , plus la largeur de la bande de valence VBW change en diminuant du GaP vers le ZnSe et ceci reste cohérent avec la tendance générale que la largeur de la bande de valence VBW dans les semiconducteurs diminue avec l'augmentation de la constante du réseau [IV.35, 36].

Cela peut être attribué à une réduction de l'hybridation avec une séparation croissante des constituants atomiques.



**Fig.IV.5.** La Largeur de bande de valence VBW dans l'alliage quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  en fonction de la concentration  $x$  ( courbe ajustée par les moindres carrés)

### IV.2.4. Les masses effectives des électrons et des trous

Le calcul des masses effectives des électrons et des trous lourds est fortement lié à

la mobilité des porteurs de charges qui sont des paramètres important des matériaux décrivant les propriétés du transport des semiconducteurs [IV.37, 38].

En utilisant l'équation (8), nous avons calculé les masses effectives des électrons et trous lourds pour le GaP, ZnSe et leurs cristaux quasi-binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  pour différentes valeurs de la composition  $x$  ( $0 < x < 1$ ).

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (\text{IV.8})$$

Nos résultats concernant la limite des masses effectives des électrons et de trous lourds concernant les bandes de conduction et de valence (par unité de masse d'électron libre  $m_0$ ) au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin se trouvent être respectivement comme suit :

- ❖  $0,12 m_0$  et  $0,36 m_0$  pour le GaP
- ❖ et de  $0,17 m_0$  et  $0,63 m_0$  pour le ZnSe.

Quant à la masse effective des électrons de l'expérimentation [IV-39] est de :

- ❖  $0,114 m_0$  pour le GaP
- ❖ et de  $0,137 m_0$  pour le ZnSe

L'accord entre nos résultats, concernant la masse effective des électrons et ceux de l'expérimentation est meilleur de 6% pour le GaP et de 25% pour le ZnSe.

Il est intéressant de noter que l'accord est meilleur dans le cas du GaP que dans le cas du ZnSe.

La raison pourrait être due au fait que le gap d'énergie au point  $\Gamma$  du GaP est supérieur à celui du ZnSe.

Tant que le gap d'énergie est faible, l'interaction entre les bandes de conduction et de valence devient plus forte, ce qui affecte énormément la courbure de l'énergie de dispersion  $E(k)$  dans l'équation 8.

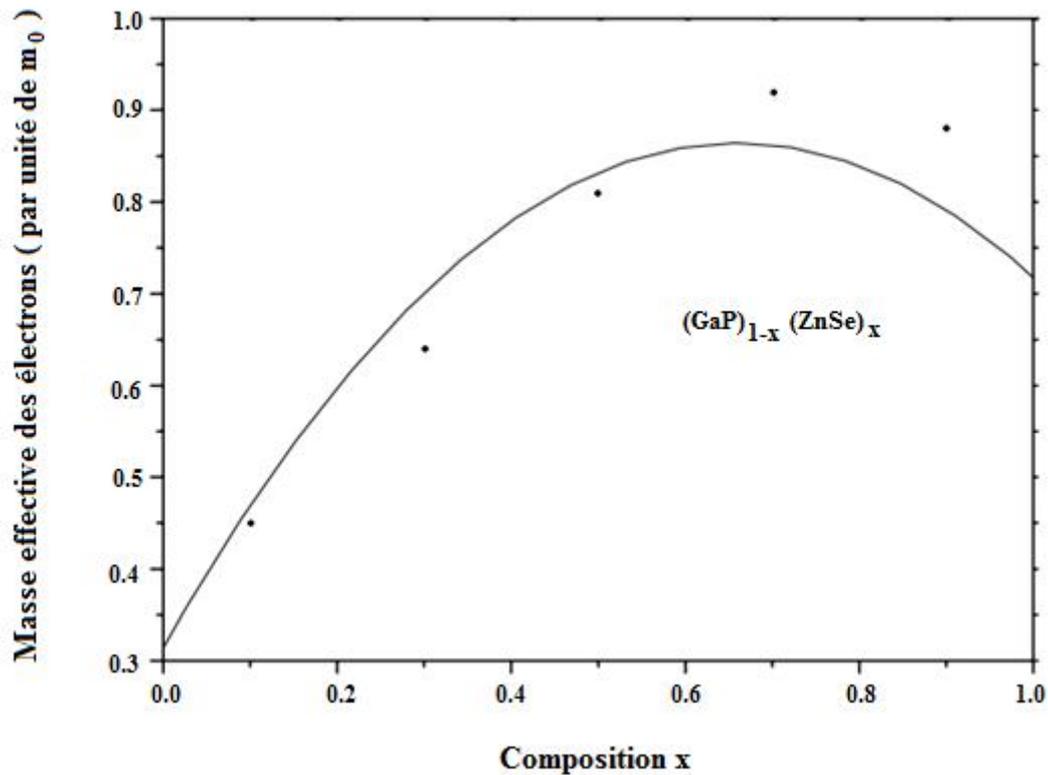
En ce qui concerne les masses effectives des trous citées par Adachi [IV.39] sont comme suit :

- ❖  $0,52 m_0$  pour le GaP

❖ et de  $0.82 m_0$  pour le ZnSe

L'accord ne semble pas être aussi bon que celui des masses effectives des électrons.

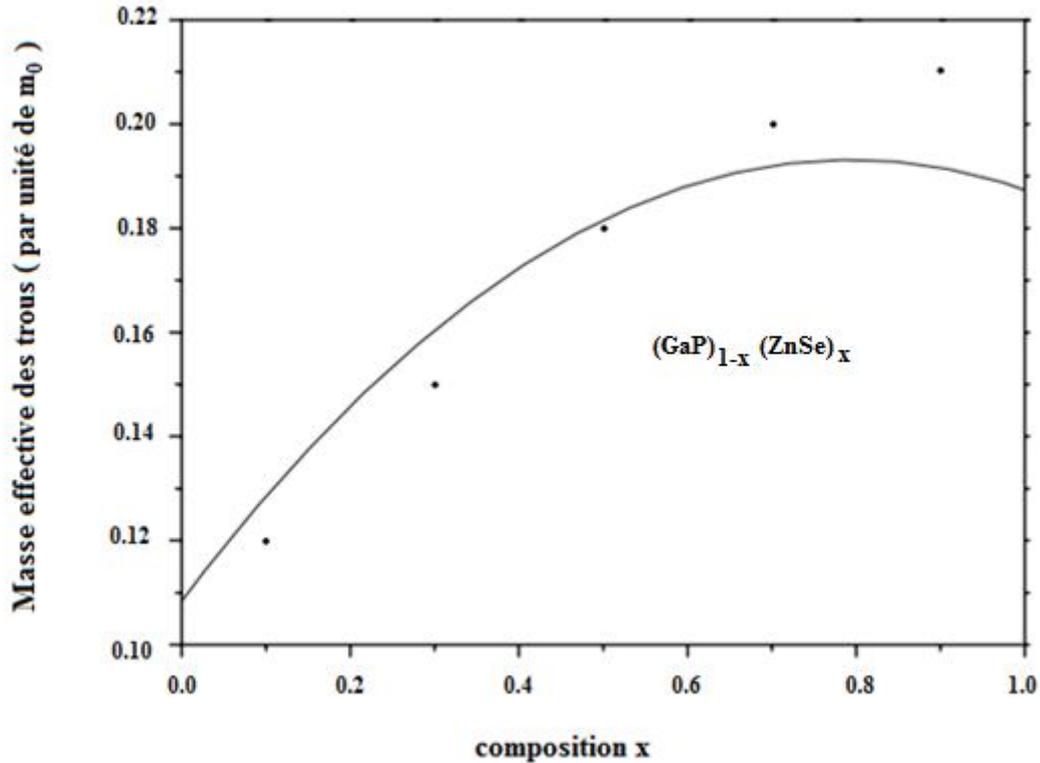
La variation des masses effectives des électrons et des trous lourds en fonction de la composition au point  $\Gamma$  est montrée dans les figures 6 et 7 respectivement.



**Fig.IV.6.** La masse effective des électrons dans l'alliage quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  en fonction de la concentration  $x$  (courbe ajustée par les moindres carrés)

D'après les courbes, nous observons qu'en allant du GaP ( $x = 0$ ) vers le ZnSe ( $x = 1$ ), la masse effective des électrons au point  $\Gamma$  augmente de façon monotone jusqu'à  $x \approx 0,9$  puis elle diminue.

La situation semble être légèrement différente pour la masse effective des trous, elle augmente d'une façon monotone jusqu'à  $x \approx 0,7$  puis elle diminue rapidement.



**Fig.IV.7.** La masse effective des trous dans l'alliage quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  en fonction de la concentration  $x$  (courbe ajustée par les moindres carrés)

Cette variation est non linéaire présentant une vaste courbure, l'interpolation des moindres carrés pour les deux courbes donne les expressions analytiques suivantes

$$\frac{m_e^*(\Gamma)}{m_0} = 0.11 + 0.21x - 0.13x^2 \quad (\text{IV.9})$$

$$\frac{m_{hh}^*(\Gamma)}{m_0} = 0.32 + 1.66x - 1.26x^2 \quad (\text{IV.10})$$

Les termes quadratiques dans les équations (9) et (10) représentent les bowing optiques des masses effectives qui sont très affectés par le désordre compositionnel.

Le facteur de courbure de la masse effective des trous est plus grand en amplitude, que celui des électrons. Ceci est dû au fait que la masse effective des trous est plus sensible au désordre.

Cela pourrait être dû à la similarité des premières bandes de conduction du GaP et du ZnSe au voisinage du point  $\Gamma$ .

### IV.2.5. La densité de charge électronique

La densité de charge électronique est une sonde utile pour la compréhension des liaisons chimiques dans les matériaux qui découle de la structure de bandes [IV.40, 41].

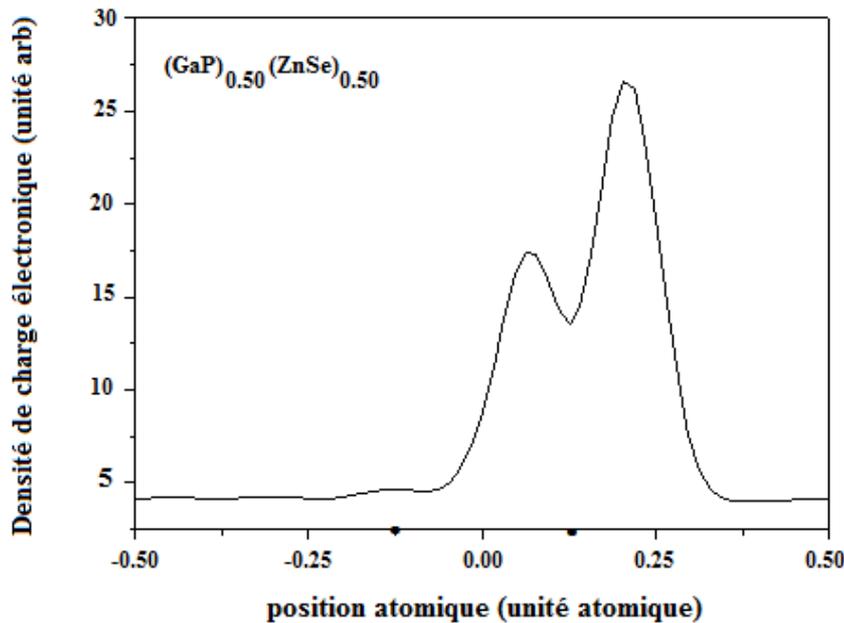
Pour calculer la densité de charge à un point  $k$  spécifiques dans une bande donnée  $n$ , nous évaluons  $\rho_{n,k}(r)$  comme étant égal à :

$$\rho_{n,k}(r) = e|\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (\text{IV.11})$$

Où  $\psi_{n,k}(r)$  est la fonction pseudo d'onde à l'état  $k$  dans la  $n^{\text{ième}}$  bande

$k = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$  représente le point  $\Gamma$  ( $a$  est la constante du réseau).

Pour la première bande de conduction  $n=5$ , la densité de charge électronique calculée le long de la direction  $[111]$  de la somme des quatre bandes de valence au point  $\Gamma$  est représentée dans la Figure 8.



**Fig.IV.8.** La densité de charge électronique au point  $\Gamma$  de la somme des quatre bandes de valence selon la direction  $[111]$  de l'alliage quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  pour  $x=0.50$

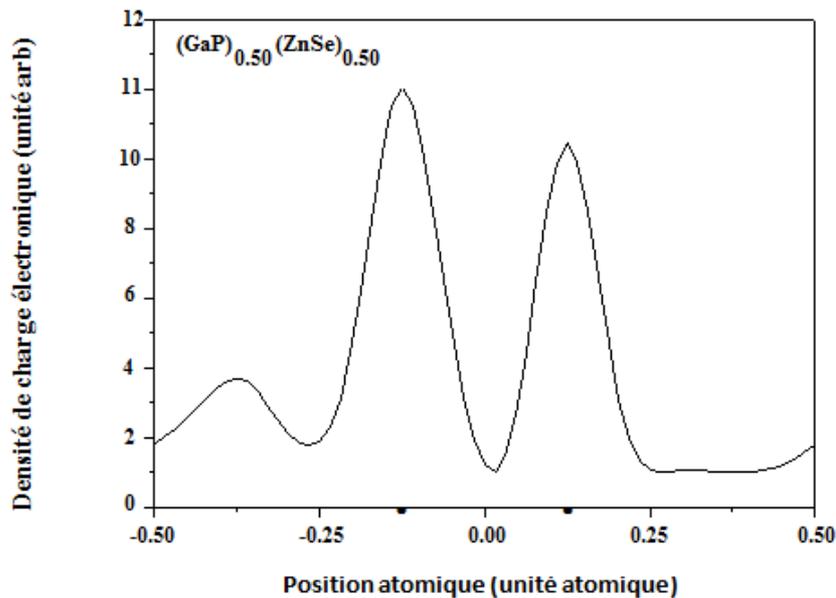
Nous observons que la totalité de la densité de charge électronique est déplacé vers l'anion (P, SE). La valeur maximale de la distribution de charge des électrons de valence

donne généralement une information sur la principale contribution à la formation des liaisons chimiques. Dans notre cas, ce maximum est situé près du site atomique occupé par les anions.

Pratiquement, il n'y a aucune charge dans les régions interstitielles indiquant la force du caractère ionique de la liaison entre les atomes (Ga, Zn) et (P, Se).

La forme du profil de la densité représentée dans la figure 8 semble différente de celles des semi-conducteurs binaires (III-V) [IV.32] et (II-VI) [IV.36]. Cette différence est peut être une conséquence immédiate de la différence dans les ionicités correspondantes.

La figure 9 illustre la densité de charge électronique calculée le long de la direction [111] pour la première bande de conduction au point  $\Gamma$  pour l'alliage quasi binaire  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$ .



**Fig.IV.9.** La densité de charge électronique au point  $\Gamma$  pour la première bande de conduction selon la direction [111] de l'alliage quasi binaire  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  pour  $x=0.50$

Notant que la majorité de la charge est localisée au niveau de l'anion et du cation et elle atteint son maximum au niveau du cation (Ga, Zn).

Le site occupé par l'anion semble être moins entouré par la densité de charge électronique que celui occupé par le cation.

Au niveau de la liaison, le minimum de la densité de charge est situé à environ mi-chemin de la liaison.

Dans les régions interstitielles, nous notons que la densité de charge dans la région près du cation est plus importante que celle de la région près de l'anion.

### IV.3. Etude des propriétés optiques

#### IV.3.1. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction  $n$  d'un milieu à une longueur d'onde donnée mesure le facteur de réduction de la vitesse de la lumière (ou autres ondes) dans le milieu.

Les rayons de lumière changent de direction lorsqu'ils passent d'un matériau à un autre mettant en jeu le rapport des indices de réfraction.

La connaissance de l'indice  $n$  des semi-conducteurs est essentielle pour les dispositifs électroniques tels que les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs [IV.42].

Dans ce travail, cet indice a été calculé en utilisant trois modèles différents, qui sont tous directement liés au gap énergétique fondamental comme suit :

##### 1. La formule de Moss basé sur le modèle atomique [IV.43]

$$n = 4\sqrt{k/E_g} \quad (\text{IV.12})$$

Où  $k$  est une constante de valeur de 108 eV.

##### 2. La relation de Ravindra et ses collaborateurs [IV.44]

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (\text{IV.13})$$

Avec  $\alpha = 4.084$

Et  $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$

##### 3. L'expression empirique de Hervé et Vandamme [IV.45]

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2} \quad (\text{IV.14})$$

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

Nos résultats concernant l'indice de réfraction du GaP et du ZnSe ainsi que certains de leurs cristaux quasi-binaire sont présentés dans le tableau 4.

Les données disponibles dans la littérature sont également montrées à titre de comparaison.

Le meilleur accord entre nos résultats et les données connues est obtenue lorsque la relation de Moss est utilisée.

Pour le composé GaP, l'accord entre nos résultats (en utilisant la relation de Moss) et les données connues est mieux de 13%, tandis que pour le composé ZnSe, notre résultat est en accord avec celui mentionné dans la référence [IV.46] à moins de 1%.

Vu le manque de données expérimentales et théoriques dans la littérature pour l'indice  $n$  du  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  dans l'intervalle de composition  $x$  ( $0 < x < 1$ ), en fonction de nos connaissances, nos résultats seront pris comme des prévisions fiables.

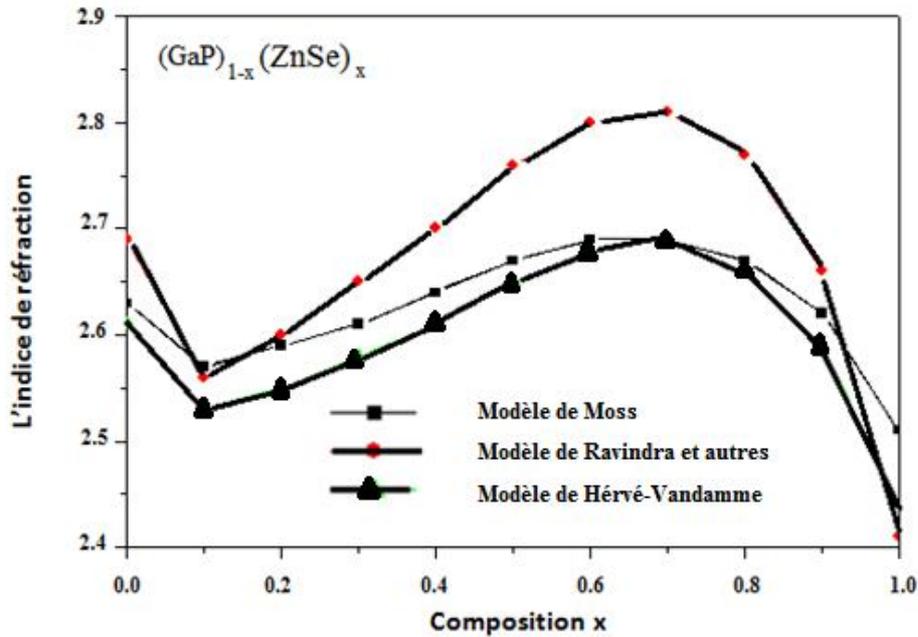
Matériau	$n$ calculé à partir de :			Indices connus
	La relation de Moss	La relation de Ravindra et al.	La relation de Hervé et Vandamme	
GaP	2.63 <sup>a</sup>	2.69 <sup>a</sup>	2.61 <sup>a</sup>	3.02 <sup>b</sup>
$(GaP)_{0.70}(ZnSe)_{0.30}$	2.61 <sup>a</sup>	2.65 <sup>a</sup>	2.58 <sup>a</sup>	
$(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$	2.67 <sup>a</sup>	2.76 <sup>a</sup>	2.65 <sup>a</sup>	
$(GaP)_{0.30}(ZnSe)_{0.70}$	2.69 <sup>a</sup>	2.81 <sup>a</sup>	2.69 <sup>a</sup>	
ZnSe	2.51 <sup>a</sup>	2.41 <sup>a</sup>	2.44 <sup>a</sup>	2.5 <sup>c</sup>

**Tab.IV.4.** Les indices de réfraction  $n$  des alliages  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  pour différentes

Compositions  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). <sup>a</sup> nos calculs, <sup>b</sup> Ref. [IV.47] et <sup>c</sup> Ref. [IV.456]

En utilisant les relations ((VI-12), (VI-13), (VI-14)), les indices tracés en fonction de la concentration  $x$  sont illustrés dans la figure 10.

Notant que la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition  $x$  présente un comportement non-linéaire pour tous les modèles utilisés. Cette non-linéarité est due à l'effet du désordre.



**Fig.IV.10.** La variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition  $x$  de l'alliage quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$

Bien que du point de vue quantitatif, les valeurs de  $n$  obtenues à partir des trois modèles utilisés diffèrent les uns des autres, qualitativement les modèles utilisés présentent la même tendance.

La variation de l'indice  $n$  pour des compositions faibles de  $x$  ( $x < 0,1$ ) diminue rapidement avec l'augmentation  $x$ , alors qu'il augmente de façon monotone avec l'augmentation de  $x$  de 0,1 à 0,7.

Quand  $x$  dépasse la valeur de 0,7, l'indice diminue de nouveau de façon monotone.

La diminution ou l'augmentation de l'indice de réfraction est directement lié à la valeur du gap en fonction de  $x$ . Il diminue quand le gap augmente et vice versa.

## IV.4. Étude des propriétés diélectriques

### IV.4.1. La constante diélectrique de haute fréquence $\epsilon_\infty$

Basé sur les valeurs calculées de l'indice  $n$  obtenu à partir de la relation de Moss, la constante diélectrique de haute fréquence  $\epsilon_\infty$ , a été estimée pour différentes compositions  $x$  en utilisant l'expression suivante :

$$\epsilon_{\infty} = n^2 \quad (\text{IV.15})$$

Nos résultats avec les données connues disponibles uniquement pour le GaP (pour la comparaison) sont présentés dans le tableau 5

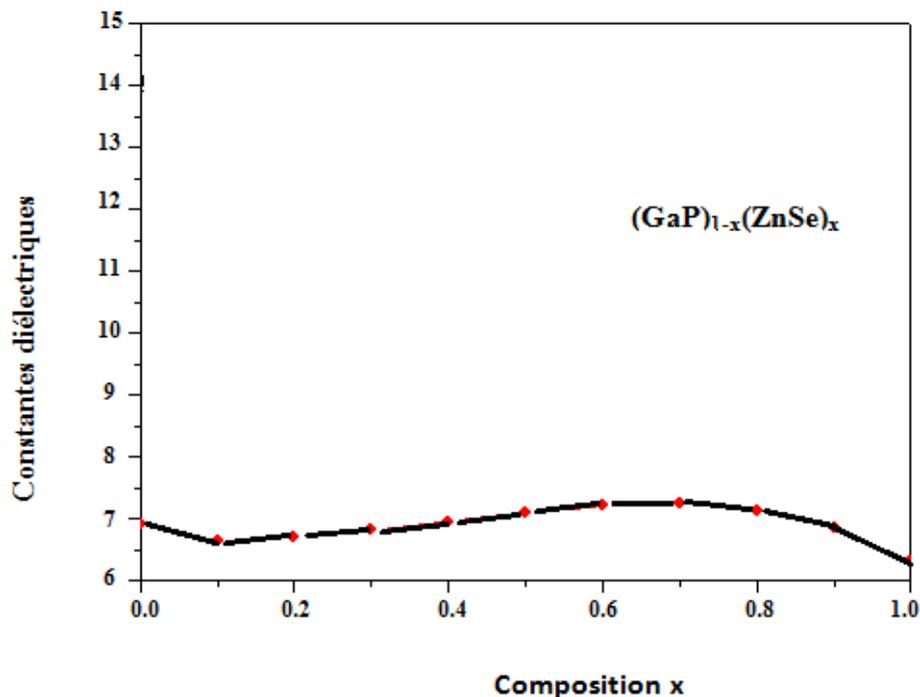
matériau	$\epsilon_{\infty}$
GaP	6.93 <sup>a</sup> ; 9.11 <sup>b</sup>
(GaP) <sub>0.70</sub> (ZnSe) <sub>0.30</sub>	6.82 <sup>a</sup>
(GaP) <sub>0.50</sub> (ZnSe) <sub>0.50</sub>	7.10 <sup>a</sup>
(GaP) <sub>0.30</sub> (ZnSe) <sub>0.70</sub>	7.26 <sup>a</sup>
ZnSe	6.32 <sup>a</sup>

**Tab.IV.5.** Les constantes diélectriques de haute fréquence  $\epsilon_{\infty}$  des alliages (GaP)<sub>1-x</sub>(ZnSe)<sub>x</sub>

pour différentes compositions x (  $0 \leq x \leq 1$  ). <sup>a</sup> nos calculs <sup>b</sup> Ref. [IV.47]

Notre résultat pour le GaP est plus petit que celui rapporté dans la littérature [IV.47]. Pour les alliages (GaP)<sub>1-x</sub>(ZnSe)<sub>x</sub> (c'est à dire pour  $0 < x \leq 1$ ), nos résultats sont des prévisions par manque de données expérimentales ou théoriques.

La variation de la constante  $\epsilon_{\infty}$  Pour les alliages (GaP)<sub>1-x</sub>(ZnSe)<sub>x</sub> en fonction de a composition x est présentée dans la figure 11.



**Fig.IV.11.** Les constantes diélectriques de haute fréquence  $\epsilon_{\infty}$  des alliages (GaP)<sub>1-x</sub>(ZnSe)<sub>x</sub> pour différentes Compositions x (  $0 \leq x \leq 1$  ).

Nous observons que  $\varepsilon_\infty$  varie de façon non monotone avec la concentration  $x$ . Ce comportement est qualitativement semblable à celui de l'indice de réfraction en fonction de  $x$ . Ce n'est pas surprenant vu la relation qui les relie ensemble (IV.15).

#### IV.4.2. La constante diélectrique statique $\varepsilon_0$

Nous avons également calculé la constante diélectrique statique  $\varepsilon_0$  en utilisant la relation suivante [IV.48] :

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_\infty - 1} = 1 + \nu \quad (\text{IV.16})$$

Où  $\nu$  est donné par la formule suivante :

$$\nu = \frac{\alpha_p^2 (1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad (\text{IV.17})$$

Avec  $\alpha_p$  est la polarité qui a été estimée à partir de la définition Vogl [IV.49] comme suit :

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad (\text{IV.18})$$

$V_S(3)$  et  $V_A(3)$  dans l'équation (VI-18) représentent les facteurs de forme pseudopotentiels symétrique et antisymétrique respectivement.

Nos résultats concernant la constante diélectrique statique  $\varepsilon_0$  pour différentes compositions  $x$  sont représentés dans le tableau 6. A titre de comparaison et de validation de la méthode, les valeurs du Gap et du ZnSe rapportés dans la littérature sont également présentés.

On note clairement l'accord entre la valeur de la constante diélectrique statique  $\varepsilon_0$  du ZnSe estimée par nos calculs avec celle mentionnée dans la littérature [IV.46].

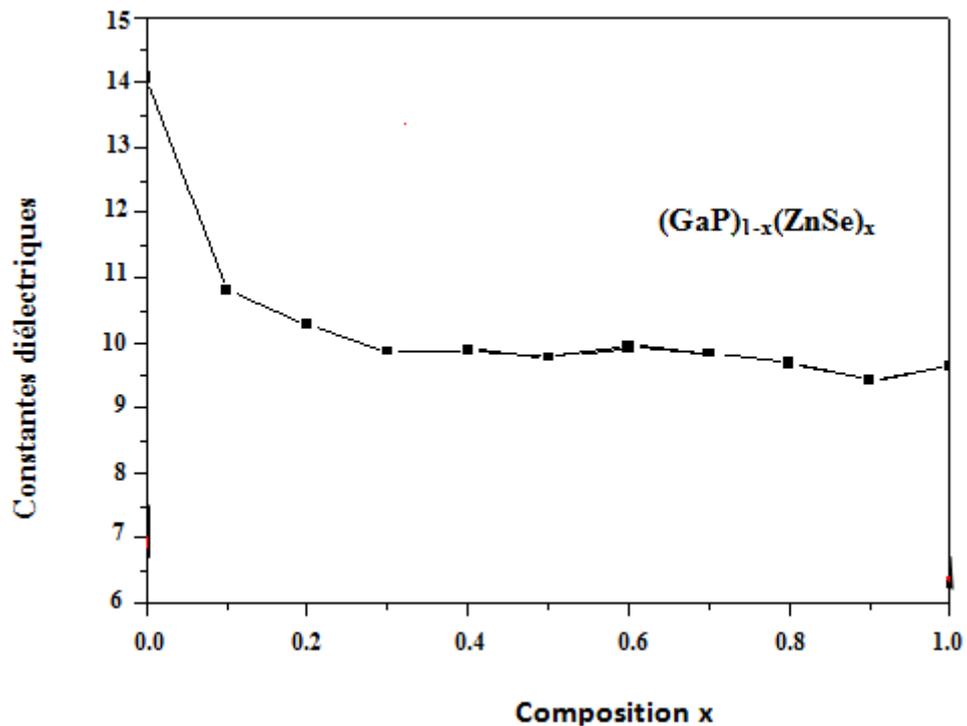
La même remarque donnée pour la constante de haute fréquence, les valeurs de la constante statique pour les différents alliages  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  ( $0 < x < 1$ ) sont des références et peuvent servir pour des travaux expérimentaux à l'avenir.

matériau	$\epsilon_0$
GaP	14.07 <sup>a</sup> ; 11.1 <sup>b</sup>
(GaP) <sub>0.70</sub> (ZnSe) <sub>0.30</sub>	9.87 <sup>a</sup>
(GaP) <sub>0.50</sub> (ZnSe) <sub>0.50</sub>	9.78 <sup>a</sup>
(GaP) <sub>0.30</sub> (ZnSe) <sub>0.70</sub>	9.85 <sup>a</sup>
ZnSe	9.64 <sup>a</sup> ; 9.1 <sup>c</sup>

**Tab.IV.6.** Les constantes diélectriques statiques  $\epsilon_0$  des alliages (GaP)<sub>1-x</sub>(ZnSe)<sub>x</sub> pour différentes Compositions x (  $0 \leq x \leq 1$  ).

<sup>a</sup> nos calculs, <sup>b</sup> Ref. [IV.47] et <sup>c</sup> Ref. [IV.46]

La variation de la constante diélectrique statique  $\epsilon_0$  en fonction de la composition x est montrée dans la figure 12.



**Fig.IV.12.** Les constantes diélectriques statiques  $\epsilon_0$  des alliages (GaP)<sub>1-x</sub>(ZnSe)<sub>x</sub> pour différentes Compositions x (  $0 \leq x \leq 1$  ).

Nous observons qu'elle varie de façon non monotone avec  $x$  et présente un comportement différent de celui de  $\varepsilon_\infty$ .

Les tendances de  $\varepsilon_\infty$  et de  $\varepsilon_0$  indiquent que le stockage et la dissipation de l'énergie électrique et magnétique dans le matériau étudié dépend fortement de la composition  $x$  dans l'alliage.

## VI.5. Conclusion

En résumé, la structure électronique et les propriétés des alliages quasi-binaires  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  ont été étudiés et calculés avec l'EPM couplée avec la VCA améliorée qui prend en compte l'effet du désordre de la composition.

Comme première approximation, la VCA n'a pu donner d'explications sur les bowings calculés des alliages  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ , l'introduction de l'effet du désordre s'avère primordial.

Ces alliages présentent les caractéristiques des semiconducteurs à gap direct et à gap indirect simultanément, selon la composition de la fraction molaire  $x$ .

L'accord entre nos résultats et les données disponibles dans la littérature a été généralement jugé raisonnable.

## *Références bibliographiques*



## Références bibliographiques

- [IV.1] C. Marín, A.G. Ostrogorsky, *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 194.
- [IV.2] N. Bouarissa, *Superlattices Microstruct.* 26 (1999) 279. [3-3] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457, 1927.
- [IV.3] M. Quillec, "Materials for Optoelectronics", Kluwer Academic Pub., Boston, 1996.
- [IV.4] P.S. Dutta, A.G. Ostrogorsky, *J. Cryst. Growth* 197 (1999) 1. and references cited therein
- [IV.5] K.Nakajima, K.Osamura, K.Yasuda, Y.Murakami, *J. Cryst. Growth* 41 (1977) 87.
- [IV.6] M. Glicksman, A. Catalano, A. Wold, *Solid State Commun.* 49 (1984) 799
- [IV.7] P.S. Dutta, A.G. Ostrogorsky, *J. Cryst. Growth* 198–199 (1999) 384.
- [IV.8] V.A. Brodovoi, N.G. Vyali, L.M. Knorozok, *Semiconductors* 32 (1998) 274.
- [IV.9] N. Bouarissa, *Europ. Phys. J. B* 32 (2003) 139.
- [IV.10] N. Bouarissa, *Mater. Lett.* 60 (2006) 2974.
- [IV.11] N. Bouarissa, *Eur. Phys. J. B* 32 (2003) 139.
- [IV.12] W. I. Lee, Y. R. Do, *Bull. Korean Chem. Soc.* 16 (1995) 588.
- [IV.13] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), "Handbook Series on Semiconductor Parameters", vol.1, World Scientific, 1996.
- [IV.14] O. Madelung (Ed.), "Semiconductors-Basic Data", Springer, Berlin, 1996.
- [IV.15] G.-D. Lee, M.H.Lee, J. Ihm, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1459.
- [IV.16] T. Kobayasi, H. Nara, *Bull. Coll. Med. Sci. Tohoku Univ.* 2 (1993) 7.
- [IV.17] A. Bechiri, N. Bouarissa, *Superlattices Microstruct.* 39 (2006) 478.
- [IV.18] P. Harrison, 2000, "Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics" (New York: Wiley).
- [IV.19] N. Bouarissa, *Physica B* 399 (2007) 126.
- [IV.20] W. Kara Mohamed, F. Mezrag, N. Bouarissa, *Superlatt. Microstructure* 47 (2010) 341.
- [IV.21] S.J.Lee, T.S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990) 3253.
- [IV.22] N. Bouarissa, *Phys. Lett. A* 245 (1998) 285.
- [IV.23] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [IV.24] N. Bouarissa, *Superlatt. Microstructure* 26 (1999) 279.
- [IV.25] A. Bechiri, F. Benmakhlouf, N. Bouarissa, *Physics Procedia* 2 (2009) 803.
- [IV.26] A. Zunger, J.E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 662.
- [IV.27] J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3199.

- [IV.28] A. Ben Fredj, Y. Oussaifi, N. Bouarissa, M. Said, *Phys. Status Solidi (b)* 243 (2006) 2780.
- [IV.29] A.M. Joullie, C. Alibert, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 5472.
- [IV.30] C. Alibert, G. Bordure, A. Laugier, *Surf. Sci.* 37 (1973) 623.
- [IV.31] N. Bouarissa, *Infrared Phys. Technol.* 40 (1999) 117.
- [IV.32] N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 107.
- [IV.33] J.C. Phillips, "Bonds and Bands in Semiconductors", Academic Press, New York, 1973.
- [IV.34] J.R. Chelikowsky, T.J. Wagener, J.H. Weaver, A. Jin, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 9644.
- [IV.35] M.L. Cohen, J.R. Chelikowsky, "Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors", Springer, Berlin, 1988.
- [IV.36] L. Hannachi, N. Bouarissa, *Physica B* 404 (2009) 3650.
- [IV.37] D.L. Rode, "Semiconductors and Semimetals", R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), *Transport Phenomena*, vol. 10, Academic Press, New York, 1975, p. 1.
- [IV.38] N. Bouarissa, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1440.
- [IV.39] S. Adachi, "Properties of Group IV, III–V and II–VI Semiconductors", Wiley, Chichester, 2005.
- [IV.40] S. L. Richardson, M. L. Cohen, S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 1177.
- [IV.41] K. B. Joshi, N.N. Patel, *Pramana J. Phys.* 70 (2008) 295.
- [IV.42] N. M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, *Infrared Phys. Technol.* 50 (2007) 21.
- [IV.43] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, *Phys. Stat. Sol. (b)* 100 (1980) 715.
- [IV.44] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, *Phys. Stat. Sol. (b)* 93 (1979) k 155.
- [IV.45] P. Hervé, L. K.J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.
- [IV.46] D.W. Palmer, [www.semiconductors.co.uk](http://www.semiconductors.co.uk), 2008.03.
- [IV.47] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), "Handbook Series on Semiconductor Parameters", vol.2 World Scientific, 1999.
- [IV.48] S. Yu. Davydov, S. K. Tikhonov, *Semiconductors* 32 (1998) 947.
- [IV.49] P. Vogl, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 11 (1978) 251

## *Conclusion générale*



## Conclusion générale

Le progrès technologique ne cessera jamais tant qu'il y a l'être humain qui cherche toujours à s'améliorer, à se satisfaire et à faire moins de tâches avec plus de confort et de luxe. C'est dans ce sens, que la compétition trouve sa place dans le domaine de l'industrie, incitant les scientifiques à produire en qualité et en coût. Sur cette base, les savants cherchent toujours à mettre à profit les propriétés de la matière première pour concevoir de nouveaux produits donnant de meilleurs rendements avec un prix de revient minime.

Dans le domaine des matériaux qui est la base de tous les dispositifs fabriqués, on est tout le temps en train de fonder d'autres théories afin d'explorer autres classes de matériaux. L'emploi des semiconducteurs s'est avéré très fructueux et divers dispositifs ont prouvé leurs importances dans notre vie. L'exploit d'autres classes de matériaux ouvre un grand éventail de recherches de matériaux magiques, petits et rapides. Ce qui nous a incités à faire une investigation d'une nouvelle classe de matériaux.

Ce travail est une contribution modeste à l'étude des propriétés structurales, électroniques, optiques et diélectriques des alliages semi-conducteurs quasi binaires basés sur les deux classes très importantes dans le domaine de l'optoélectronique et qui ont déjà fait leurs preuves de mérites qu'est la classe (III-V) et la classe (II-VI). Le  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  était choisi pour cette étude, pour exploiter les qualités des deux composés tout en adoucissant leurs inconvénients en étant ensemble.

La méthode utilisée est celle du pseudopotentiel empirique l'EPM couplée avec l'approximation du cristal virtuel VCA, qui a déjà fait preuve d'une efficacité particulière pour estimer les gaps directs  $E_0$  (gap  $\Gamma$ - $\Gamma$ ) et les gaps indirects ( $\Gamma$ -X) et ( $\Gamma$ -L), ainsi que leurs paramètres de courbure. Celui du gap direct est en excellent accord avec celui cité par Glicksman dans ses travaux. Mais pour les gaps indirects, nos résultats sont des prévisions par manque de données.

Pour toutes les valeurs de  $x$  au-delà de 0.12, l'alliage étudié devient un semiconducteur à gap direct. Par ailleurs, dans l'intervalle de concentrations allant de  $x=0,50$  à  $x=0,80$ , le gap fondamental varie entre 2,05 eV et 2,14 eV

Ces variantes permettent d'importantes propriétés technologiques de l'alliage étudié dans la région du visible du spectre électromagnétique.

L'ionicité de l'alliage présente deux intervalles, dans le premier on observe une augmentation jusqu'à une valeur supérieure à ceux des composés parents. Puis dans le deuxième intervalle, une légère diminution s'observe pour atteindre celle du ZnSe.

Une autre cohérence se remarque dans la valeur de la bande de valence qui diminue avec l'augmentation du paramètre du réseau, ce dernier augmente en incorporant des molécules de ZnSe.

Le calcul des masses effectives des électrons et trous nous donne une idée sur les phénomènes du transport dans l'alliage étudié. Nos calculs pour les masses effectives des électrons sont moins écartés de ceux de la littérature mais cet écart augmente pour les masses effectives des trous.

Pour comprendre les liaisons chimiques dans le matériau semiconducteur quasi binaire  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ , on a calculée la densité de charge électronique. Ce profil est trouvé très différent de celui des composés parents et ceci est une conséquence immédiate de la différence dans les ionicités correspondantes.

Les propriétés électroniques obtenues (les structures de bandes, les densités de charges électroniques et les masses effectives) sont en parfait accord avec les prédictions théoriques et expérimentales. Cela prouve la puissance de la procédure d'ajustement et la qualité des facteurs de forme utilisés.

Concernant les propriétés optiques, l'indice de réfraction a été calculé selon trois modèles existant mais seule la relation de Moss a donné des résultats comparables pour les composés parents, pour les autres valeurs de l'indice pour tout l'intervalle de la composition  $x$  reste à titre prédictoire par manque de données.

De même pour les constantes diélectriques de l'alliage sous étude, elles présentent soit un accord avec les données soit qu'elles sont prises pour des données prédictives pour l'expérimentation.

Le comportement non linéaire de toutes les propriétés sous forme d'écart par rapport aux données existantes est dû essentiellement à l'effet du désordre. Une attention particulière a été portée à cet effet et il a été prouvé que l'effet du désordre est important et on ne peut le négliger. Ainsi, il est possible, en jouant sur le dosage (fractions molaires) de contrôler à volonté certaines caractéristiques pour les ajuster à l'application mettant en valeur le pouvoir de l'effet de la composition  $x$  pour les alliages.

Le contrôle de ces paramètres est d'importance capitale pour la conception de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Ces résultats sont d'un intérêt primordial à titre de confirmation et d'accord avec ce qui existe où à titre prédictoire restant à approuver expérimentalement pour confirmer leurs validités et la possibilité d'en créer de tels matériaux aux propriétés trouvées.

# *Annexes*





Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/superlattices](http://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<sup>a</sup>, F. Mezrag<sup>b</sup>, N. Bouarissa<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Centre Universitaire de Bordj-Bou-Argeridj, El-Anasser, 34265 Bordj-Bou-Argeridj, Algeria

<sup>b</sup> Physics Department, Faculty of Science and Engineering, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

<sup>c</sup> 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](mailto:n_bouarissa@yahoo.fr) (N. Bouarissa).

**Table 1**  
Band-gap energies at room temperature for GaP and ZnSe fixed in the fits.

Compound	$E_g^c$ (eV)	$E_g^v$ (eV)	$E_g^d$ (eV)
GaP	2.78 <sup>a</sup>	2.26 <sup>a</sup>	2.6 <sup>a</sup>
ZnSe	2.70 <sup>b</sup>	3.18 <sup>c</sup>	3.31 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ref. [15].

<sup>b</sup> Ref. [16].

<sup>c</sup> 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.

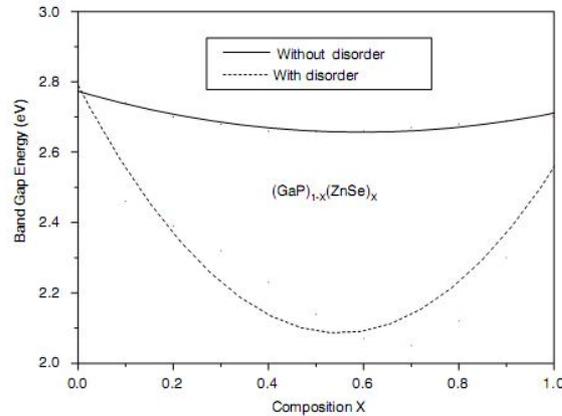
The paper is organized as follows. Following this brief introduction, the computational method adopted in this work is described in Section 2. The results are presented and discussed in Section 3. Finally, a summary of the present work is given in Section 4.

## 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  $\Gamma$ ,  $X$  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  $(136 \times 136)$  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  $E_G^f$  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]

$$V_C^{S,A} = (1-x)V_{\text{GaP}}^{S,A} + xV_{\text{ZnSe}}^{S,A} - p[x(1-x)]^{\frac{1}{2}}(V_{\text{ZnSe}}^{S,A} - V_{\text{GaP}}^{S,A}), \quad (1)$$

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  $a_{\text{GaP}}$  and  $a_{\text{ZnSe}}$  are the lattice constants of GaP and ZnSe, respectively.

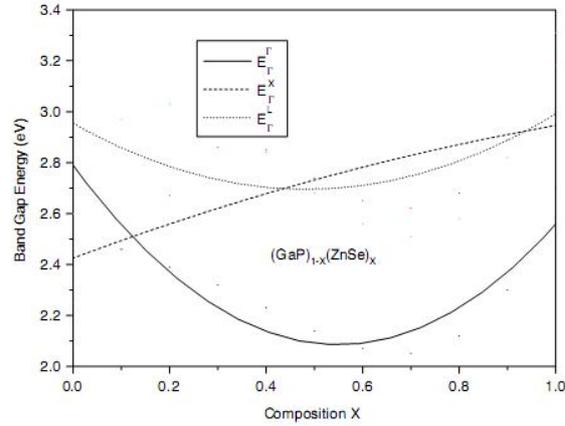
The effective mass of the electrons and heavy holes is determined for various compositions  $x$  from the band curvature at the  $\Gamma$  valley using the relation

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2E(k)}{dk^2}, \quad (3)$$

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  $E_G^f$  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  $E_G^f$  with respect to  $x$  with a small band-gap bowing parameter. The latter has been obtained using a least-squares fit of the  $E_G^f$  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  $E_G^f$  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),  $E_G^f$  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  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  (solid curve) and indirect  $E_{\Gamma}^X$  (dashed curve) and  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  (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  $b_{\text{expt}}$  is separated into two contributions: (i) a contribution  $b_1$  present in an ideal hypothetical alloy described by the VCA and (ii) a contribution  $b_{\text{II}}$  due to disorder effects [22,23]. In our case,  $b_1 = 0.33$  eV and  $b_{\text{expt}} = 2.33$  eV. Therefore,  $b_{\text{II}} = 2$  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  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  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  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$  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 ( $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ) and indirect ( $E_{\Gamma}^X$ ) and ( $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ) 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:

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = 2.79 - 2.55x + 2.32x^2 \quad (4)$$

$$E_{\Gamma}^X(x) = 2.42 + 0.70x - 0.18x^2 \quad (5)$$

$$E_{\Gamma}^{\Gamma}(x) = 2.95 - 1.07x + 1.11x^2. \quad (6)$$

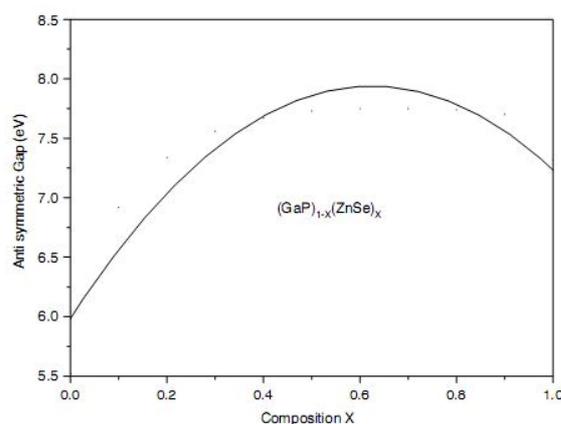
All energies are expressed in eV. The quadratic terms correspond to the band-gap optical bowing parameters. The relevant values of this parameter as calculated from the  $x$ -dependent expressions (4)–(6) are 2.32,  $-0.18$  and 1.11 eV for  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ ,  $E_{\Gamma}^X$  and  $E_{\Gamma}^{\Gamma}$ , 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  $E_{\Gamma}^X$  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 ( $\Gamma$ – $X$ ); 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  $\Gamma$ – $\Gamma$  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)		
	$E_r^r$	$E_r^x$	$E_r^l$
0.18	2.40 <sup>a</sup> , 2.41 <sup>b</sup>	2.63 <sup>a</sup> ; 2.33 <sup>b</sup>	3.03 <sup>a</sup>
0.30	2.32 <sup>a</sup> , 2.23 <sup>b</sup>	2.86 <sup>a</sup> ; 2.45 <sup>b</sup>	2.97 <sup>a</sup>
0.50	2.14 <sup>a</sup> , 2.10 <sup>b</sup>	2.74 <sup>a</sup> ; 2.82 <sup>b</sup>	2.68 <sup>a</sup>
0.53	2.11 <sup>a</sup> , 2.10 <sup>b</sup>	2.71 <sup>a</sup> ; 2.89 <sup>b</sup>	2.64 <sup>a</sup>
0.70	2.05 <sup>a</sup> , 2.16 <sup>b</sup>	2.62 <sup>a</sup> ; 3.37 <sup>b</sup>	2.51 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Present work.

<sup>b</sup> Estimated values from the quadratic relations reported in Ref. [10].

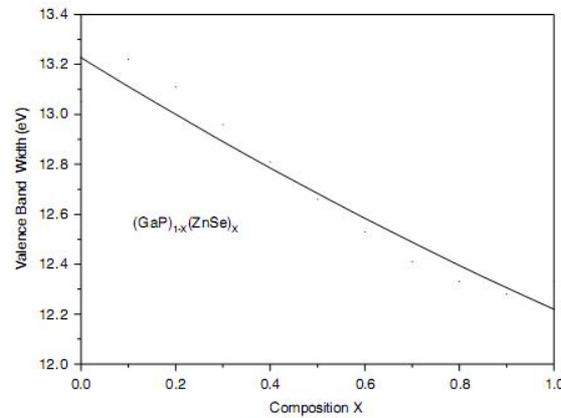


**Fig. 3.** Antisymmetric gap in  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  as a function of composition  $x$ . The solid line is a fitted curve drawn using the least-squares method.

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  $E_r^r$  and  $E_r^x$  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  $E_r^l$  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.

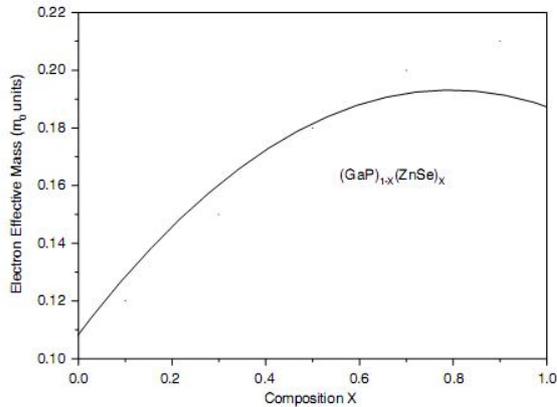
in  $(\text{GaP})_{1-x}(\text{ZnSe})_x$  changes the VBW. The larger value of the VBW in GaP with respect to that of ZnSe is consistent with the general trend that the VBW in semiconductors decreases with increasing lattice constant [33,34]. This can be attributed to a reduction of hybridization with 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  $\Gamma$  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  $\Gamma$  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  $\Gamma$  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  $\Gamma$  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:

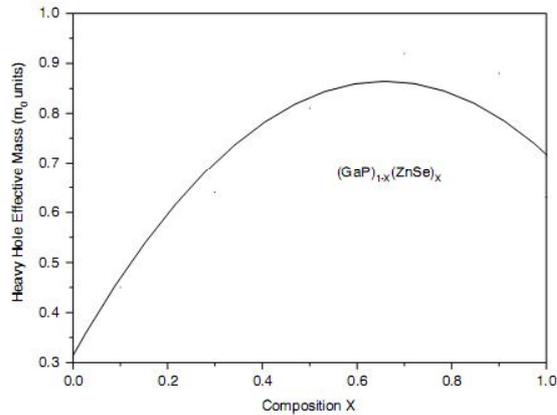
$$\frac{m_e^*(\Gamma)}{m_0} = 0.11 + 0.21x - 0.13x^2 \quad (7)$$

$$\frac{m_{hh}^*(\Gamma)}{m_0} = 0.32 + 1.66x - 1.26x^2. \quad (8)$$

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  $\Gamma$  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  $\Gamma$  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  $\Gamma$  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 ( $\Gamma$ – $\Gamma$ ) 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  $\Gamma$  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. Quilic, *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. Tournié, F. Pitard, A. Joullie, 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. Levinshstein, 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.

## **Electronic structure and related properties for quasi-binary $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$ crystals**

<sup>a)</sup> W. Kara Mohamed, F. Mezrag <sup>b)</sup>, M. Boucenna <sup>b)</sup> and N. Bouarissa <sup>c)</sup> \*

<sup>a)</sup> Centre Universitaire de Bordj-Bou-Argeridj, El-Anasser, 34265 Bordj-Bou-Argeridj,  
Algeria

<sup>b)</sup> Physics Department, Faculty of Science and Engineering, University of M'sila, 28000  
M'sila, Algeria

<sup>c)</sup> Department of Physics, Faculty of Science, King Khalid University, Abha, P.O.Box 9004,  
Saudi Arabia  
(in press)

### **Abstract**

The results of pseudopotential calculations of the band structure and related electronic and optical properties of quasi-binary  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  crystals in the zinc-blende structure are presented. Trends in bonding and ionicity are discussed in terms of electronic charge densities. Besides, the composition dependence of the refractive index and dielectric constants are reported. The computed values are in reasonable agreement with experimental data. The results suggest that, for a proper choice of the composition  $x$ ,  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  could provide more diverse opportunities to achieve desired electronic and optical properties of the crystals which would improve the performances of devices fabricated on them.

**PACS:** 71.20.-b; 71.23.Ft;

**Keywords:** Electronic structure; Optical properties; Quasi-crystals ; Pseudopotentials.

\* Corresponding author: n\_bouarissa@yahoo.fr

## 1. Introduction

Quasi-binary semiconductor alloys can be achieved by mixing III-V and III-V or III-V and II-VI compounds [1-4]. These materials were found to exhibit band gaps [1,5], structural quality [2], optical and vibrational properties [6] significantly different from those of conventional quaternary alloys. This may provide more diverse opportunities to achieve desired physical properties.

The growth of quasi-binary  $(GaSb)_{1-x}(InAs)_x$  and  $(InSb)_{1-x}(CdTe)_x$  crystals has been reported by Dutta and Ostrogorsky [1,2] and Brodovoi et al. [3], respectively. In addition, optical absorption measurements for crystals  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  were reported [4]. On the theoretical side, features of  $(GaSb)_{1-x}(InAs)_x$  such as energy band gaps, electronic charge densities, refractive index, dielectric constants and phonon frequencies have been recently investigated by Bouarissa [5,6] using pseudopotential approach.

GaP and ZnSe crystallize with cubic zinc-blende structure (space group  $F\bar{4}3m$ ). Both materials have applications in optical systems. GaP is used in the manufacture of low-cost red, orange, and green light-emitting diodes (LEDs), whereas ZnSe is used to form II-VI light-emitting diodes, and diode lasers. The latter is used as an infrared optical material with a remarkably wide transmission wavelength range. However, ZnSe is relatively soft, which limits its suitability for the application of infrared window [7-9].

By mixing GaP and ZnSe compounds, quasi-binary  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  crystals can be achieved. This may give other opportunities for achieving desired electronic band structure and related properties. Moreover, the softness of ZnSe mentioned above was expected to be overcome when using  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  systems [10]. Recently, Lee and Do [11] have reported the crystal growth and characterization of the solid solutions  $(ZnSe)_{1-x}(CuMSe_2)_x$  ( $M = Al, Ga, \text{ or } In$ ) using chemical vapor transport technique and showed that these materials still have good transmission in the long-wavelength infrared range with a considerable increase in the hardness of ZnSe (i.e. these materials improve the hardness of ZnSe without deteriorating the optical properties).

We study here the electronic band structure, valence and conduction charge densities and optical properties of quasi-binary  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  crystals by means of the empirical pseudopotential method (EPM) under the virtual crystal approximation (VCA). Since the

VCA is known to lead to band bowing parameters that deviate from experiments [5,12-15], a correction to the alloy potential has been introduced. The zinc-blende polytype is considered as a model system. In the following sections the computational method used in the calculations is described and the results of the calculations are presented and compared where possible with experimental and previous theoretical data.

## 2. Theoretical aspects and computations

The calculations have been performed using essentially the EPM. In the pseudopotential theory the strong true potential of the ions is replaced by a weaker potential valid for the valence electrons, the pseudopotential  $V(r)$ . This replacement can be justified mathematically and shown to reproduce correctly the conduction and valence band states [16]. The total wave function is separated into an oscillatory part and a smooth part, the so called pseudowave function. The method involves empirical parameters to fit the experimental data for the band-gaps at specific high-symmetry points in the Brillouin zone. The band-gap energies for GaP and ZnSe fixed in the fits at the  $\Gamma$ , X and L high-symmetry points are listed in table 1. 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 [20,21] fitting procedure, until acceptable accuracy is achieved. The form factors obtained from the fitting procedure for GaP and ZnSe are given in table 2. The values used for the lattice constants are 5.451 Å for GaP, and 5.668 Å for ZnSe.

Mixing two binary semiconductors together to form an alloy is a very common and often used technique for producing a whole new range of materials whose fundamental properties can be tuned by adjusting the properties of the constituents [22,23]. Generally, such alloys are assumed to have properties that vary linearly between the two constituents, a procedure that is known as the VCA. Nevertheless, in some instances such as in the case of quasi-binary crystals, such a VCA is only approximate and the actual dependence is more complicated where a non linear dependence is reported [5,15].

In the present work, the Hamiltonian of  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  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 in such a way that the symmetric and antisymmetric form factors are determined by [24],

$$V_G^{S,A} = (1-x)V_{GaP}^{S,A} + xV_{ZnSe}^{S,A} - p[x(1-x)]^{\frac{1}{2}}(V_{ZnSe}^{S,A} - V_{GaP}^{S,A}) \quad (1)$$

Where  $p$  is an adjustable parameter that simulates the disorder effect.

The lattice constant of  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  is calculated using the Vegard's rule [25].

### 3. Results and discussion

The computed electronic band structure of zinc-blende  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$  is shown in Fig.1. The valence band maximum is taken as energy zero. The latter is at  $\Gamma$  and consists of the triply degenerate  $\Gamma_{15}$  in the absence of the spin-orbit interaction terms in this work. The conduction band minimum is at  $\Gamma$  as well. Hence, one may conclude that  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$  is a direct ( $\Gamma - \Gamma$ ) band-gap semiconductor. Four distinct sets of occupied valence bands can be observed. The lowest valence bands have the usual shape expected for the known zinc-blende materials [26]. The first conduction band at  $\Gamma$  is predominantly of cationic  $s$  character. The width of the energy gap between the highest level of the valence bands and the lowest one of the conduction bands at  $\Gamma$  is 2.14 eV. This value agrees to within 2% with that of 2.10 eV estimated from the experimental quadratic relation reported by Glicksman et al. [4]. The valence band width is 12.66 eV. Note that the valence bands are less dispersive than the conduction bands. This may be traced back to the fact that the conduction bands are more delocalized than the valence ones. Qualitatively, the overall shapes of the valence and conduction bands of the material of interest are almost similar to those of binary compound ZnSe [27] and quaternary alloys  $Ga_{0.50}In_{0.50}As_{0.41}Sb_{0.59} / GaSb$  [26]. From the quantitative point of view, the main difference lies in the change in the fundamental band-gap.

The electronic charge density is a useful probe for the understanding of the chemical bonds in materials [28-32]. To compute the charge density at a specific k point in a given band  $n$ , we evaluate  $\rho_{n,k}(r)$  as,

$$\rho_{n,k}(r) = e|\psi_{n,k}(r)|^2 \quad (2)$$

Where  $\psi_{n,k}(r)$  is the electronic pseudo wave function and  $k = \frac{2\pi}{a}(0,0,0)$  stands for the  $\Gamma$  point ( $a$  is the lattice constant). For the first conduction band,  $n$  is equal to 5.

The computed electronic charge density along the [111] direction for the sum of the four valence bands at the  $\Gamma$ -point for  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$  is plotted in Fig.2. We observe that most of the electronic charge density is shifted towards the anion (P,Se). The maximum value of the charge distribution of valence electrons gives usually an information about the main contribution to the formation of chemical bond. In our case it is situated near the atomic site occupied by the anion. Practically, there is no charge in the interstitial regions. These are indications of the strong ionic character of the bonding between (Ga,Zn) and (P,Se) atoms. The shape of the profile of  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$  seems to be different and so in regard to details from those of III-V [31] and II-VI [33] binary semiconductors. This difference is thought to be an immediate consequence of the difference in the corresponding ionicities.

Fig.3. displays the computed electronic charge density along the [111] direction for the first conduction band at the  $\Gamma$ -point for  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$ . Note that the majority of the charge is localized at the anion and cation sites where it reaches its maximum at the cation (Ga,Zn). The site occupied by the anion appears to be less surrounded by the electronic charge density than that occupied by the cation. In the bonding region, the minimum of the charge density is situated approximately half way along the bond. Hence, the charge

distribution is antibonding and s-like. In the interstitial regions, we note that the charge density in the region nearest to the cation is more important than that in the region nearest to the anion.

The refractive index,  $n$ , of a medium is a measure of how much the speed of light (or other waves such as sound waves) is reduced inside the medium. Knowledge of the  $n$  of semiconductors is essential for devices such as photonic crystals, wave guides, solar cells and detectors [34]. In the present paper,  $n$  has been calculated using three different models, all of which are directly related to the fundamental energy band gap ( $E_g$ ) as follows,

(i). The Moss formula based on an atomic model [35],

$$n = \sqrt[4]{\frac{k}{E_g}} \quad (3)$$

Where  $k$  is a constant with a value of 108 eV.

(ii). The Ravindra et al. relation [36],

$$n = \alpha + \beta E_g \quad (9)$$

With  $\alpha = 4.084$  and  $\beta = -0.62 \text{ eV}^{-1}$ .

(iii). The Hervé and Vandamme empirical expression [37],

$$n = \sqrt{1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (10)$$

Where  $A$  and  $B$  are numerical constants with values of 13.6 and 3.4 eV, respectively.

Our results regarding  $n$  for GaP, ZnSe and some of their quasi-binary crystals are listed in table 3. also shown for comparison are the available data in the literature. Making a compromise between GaP and ZnSe results, it appears that the better agreement between our results and the known data is obtained when Moss relation is used. For GaP compound, the agreement between our result (using Moss relation) and the known data is better than 13%, whereas for ZnSe compound, our result agree with that quoted in Ref. [39] to within 1%. For

lack of both experimental and theoretical data in the literature from  $n$  of  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  in the composition range  $0 < x < 1$ , to the author's knowledge, the present results stand, therefore, as reliable predictions for the  $n$ .

The composition dependence of  $n$  has been calculated using relations (3)-(5). Our results are plotted in Fig.4. Note that the variation of  $n$  against the composition  $x$  exhibits a non-linear behavior for all used models. This non-linearity is believed to arise from the strong effects of disorder. Although from the quantitative point of view, the values of  $n$  obtained from the three used models differ from each other, qualitatively the used models exhibit the same trend. The variation of  $n$  versus  $x$  is non-monotonic where one finds that at low compositions  $x$  ( $x < 0.1$ )  $n$  decreases rapidly with increasing  $x$ , then it increases monotonically with increasing  $x$  from 0.1 up to 0.7. When  $x$  exceeds the value of 0.7 up to 1,  $n$  decreases again monotonically.

Based on the calculated values of  $n$  obtained from the Moss relation, the high-frequency dielectric constant,  $\epsilon_{\infty}$ , has been estimated for various compositions  $x$  using the expression:

$$\epsilon_{\infty} = n^2 \tag{6}$$

Our results are tabulated in table 4. Also shown for comparison are the known data which are available only for GaP. The  $\epsilon_{\infty}$  for GaP as illustrated by our result is smaller than that reported in the literature [38]. In other cases (i.e. for  $0 < x \leq 1$ ), our results are predictions. The variation of  $\epsilon_{\infty}$  as a function of  $x$  for  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  is displayed in Fig.5. We observe that  $\epsilon_{\infty}$  varies non-monotonically with  $x$ . This behavior is qualitatively similar to that of  $n$  with  $x$ . This is not surprising since according to the relation (6),  $\epsilon_{\infty}$  is equal to the square of  $n$ .

We have also calculated the static dielectric constant,  $\varepsilon_0$ . In this respect,  $\varepsilon_0$  has been obtained using the relation [40],

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_\infty - 1} = 1 + \nu \quad (7)$$

Where  $\nu$  is given by,

$$\nu = \frac{\alpha_p^2(1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad (8)$$

$\alpha_p$  is the polarity that was estimated from the Vogl definition [41],

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad (9)$$

$V_S(3)$  and  $V_A(3)$  in equation (9) represent the symmetric and antisymmetric pseudopotential form factors at  $G(111)$ , respectively.  $\alpha_c$  is the covalency defined by,

$$\alpha_c = \sqrt{1 - \alpha_p^2} \quad (10)$$

Our results concerning  $\varepsilon_0$  for different compositions  $x$  are depicted in table 4. For comparison, the values of  $\varepsilon_0$  reported in the literature for GaP and ZnSe are also presented. Note that while our value of  $\varepsilon_0$  for ZnSe agrees well with that quoted in Ref. [39] for optical low frequency dielectric constant, that for GaP is smaller than the value reported in Ref.[38]. For  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  ( $0 < x < 1$ ), our results are only for reference and may serve for future experimental work. The composition dependence of  $\varepsilon_0$  for  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  is shown in Fig.5. We observe that  $\varepsilon_0$  varies non-monotonically with  $x$  and exhibits a behavior different from that of  $\varepsilon_\infty$ . The trend of  $\varepsilon_\infty$  and  $\varepsilon_0$  indicates that the storage and dissipation of electric and magnetic energy in the material of interest depends strongly on the composition  $x$ .

#### 4. Conclusion

In summary, the electronic structure and related properties for quasi-binary  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  crystals have been investigated. The calculations were essentially based on the EPM within an improved VCA that takes into account the effect of compositional disorder. The agreement between our results and the available data in the literature was found to be generally reasonable. The analysis of the total valence electron charge density indicated that there is a strong ionic character of the bonding between (Ga,Zn) and (P,Se) atoms, whereas that of the conduction electron charge density suggested that the charge distribution is antibonding and s-like. The variation of the band parameters such as the refractive index and dielectric constants as a function of the composition  $x$  is found to be non-monotonic for all studied quantities.

The present study showed that the electronic and optical properties of  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  are strongly dependent on the composition  $x$  and hence for a proper choice of  $x$ , the quasi-binary crystals under load could provide more diverse opportunities to achieve desired electronic and optical properties of the crystals.

## References

- [1] P.S. Dutta, A.G. Ostrogorsky, J. Cryst. Growth **197** (1991) 1 and references cited therein.
- [2] P.S. Dutta, A.G. Ostrogorsky, J. Cryst. Growth **198/199** (1999) 384.
- [3] V. A. Brodovoi, N. G. Vyali, L.M. Knorozok, Semiconductors **32** (1998) 274.
- [4] M. Glicksman, A. Catalano, A. Wold, Solid State Commun. **49** (1984) 799
- [5] N. Bouarissa, Europ. Phys. J. B **32** (2003) 139.
- [6] N. Bouarissa, Mater. Lett. **60** (2006) 2974.
- [7] C. -M. Niu, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, J. Solid State Chem. **85** (1990) 262.
- [8] J. Dicarolo, M. Albert, K. Dwight, A. Wold, J. Solid State Chem. **87** (1990) 443.
- [9] P. Wu, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, Mater. Res. Bull. **24** (1989) 49.
- [10] H. -S. Shen, G.-Q. Yao, X.-C. He, K. Dwight, A. Wold, Mater. Res. Bull. **23** (1988) 153.

- [11] W. I. Lee, Y. R. Do, Bull. Korean Chem. Soc. **16** (1995) 588.
- [12] N. Bouarissa, Phys. Lett. A **245** (1998) 285.
- [13] G. Bohm, K. Unger, Phys. Stat. Sol. (b) **216** (1999) 961.
- [14] L. Tirado-Mejia, J. I. Marin-Hurtado, H. Ariza-Calderon, Phys. Stat. Sol. (b) **220** (2000) 255.
- [15] W. Kara Mohamed, F. Mezrag, N. Bouarissa, Superlatt. Microstructure **47** (2010) 341.
- [16] M. L. Cohen, J. R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Springer, Berlin, 1988.
- [17] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol.1, World Scientific, 1996.
- [18] O. Madelung (Ed.), Semiconductors-Basic Data, Springer, Berlin, 1996.
- [19] G.-D. Lee, M.H.Lee, J. Ihm, Phys. Rev. B **52** (1995) 1459.
- [20] T. Kobayasi, H. Nara, Bull. Coll. Med. Sci. Tohoku Univ. **2** (1993) 7.
- [21] N. Bouarissa, M. Boucenna, Phys. Scr. **79** (2009) 015701.
- [22] P. Harrison, 2000, Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics (New York: Wiley).
- [23] N. Bouarissa, Physica B **399** (2007) 126.
- [24] S. J. Lee, T.S. Kwon, K. Nahm, C.K. Kim, J.Phys. Condens. Matter **2** (1990) 3253.
- [25] L. Vegard, Z. Phys. **5** (1921) 17.
- [26] N. Bouarissa, Superlatt. Microstructure **26** (1999) 279.
- [27] A. Bechiri, F. Benmakhlouf, N. Bouarissa, Physics Procedia **2** (2009) 803.
- [28] S. L. Richardson, M. L. Cohen, S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. B **33** (1986) 1177.
- [29] R. Hoffmann, Rev. Mod. Phys. **60** (1988) 601.
- [30] N. Bouarissa, Infrared Phys. Technol. **39** (1998) 265.
- [31] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. **65** (2000) 107.
- [32] K. B. Joshi, N.N. Patel, Pramana J. Phys. **70** (2008) 295.
- [33] L. Hannachi, N. Bouarissa, Physica B **404** (2009) 3650.
- [34] N. M. Ravindra, P. Ganapathy, J. Choi, Infrared Phys. Technol. **50** (2007) 21.
- [35] V. P. Gupta, N. M. Ravindra, Phys. Stat. Sol. (b) **100** (1980) 715.
- [36] N. M. Ravindra, S. Auluck, V. K. Srivastava, Phys. Stat. Sol. (b) **93** (1979) k 155.

[37] P. Hervé, L. K.J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* **35** (1994) 609.

[38] M. Levinshtein, S. Rumyantsev, M. Shur (Eds.), *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, vol.2 World Scientific, 1999.

[39] D.W. Palmer, [www.semiconductors.co.uk](http://www.semiconductors.co.uk), 2008.03.

[40] S. Yu. Davydov, S. K. Tikhonov, *Semiconductors* **32** (1998) 947.

[41] P. Vogl, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **11** (1978) 251.

### Figure captions

**Fig.1.** Electronic band structure of zinc-blende  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$ .

**Fig.2.** Total valence electron charge-density at the  $\Gamma$ -point for zinc-blende  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$  along the [111] direction.

**Fig.3.** First conduction electron charge-density at the  $\Gamma$ -point for zinc-blende  $(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$  along the [111] direction.

**Fig.4.** Refractive index in zinc-blende  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  versus composition x.

**Fig.5.** High-frequency and static dielectric constants in zinc-blende  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  versus composition x.

**Table 1.** Band-gap energies for *GaP* and *ZnSe* fixed in the fits.

Compound	$E_{\Gamma}^{\Gamma}$ (eV)	$E_{\Gamma}^X$ (eV)	$E_{\Gamma}^L$ (eV)
<i>GaP</i>	2.78 <sup>a</sup>	2.26 <sup>a</sup>	2.6 <sup>a</sup>
<i>ZnSe</i>	2.70 <sup>b</sup>	3.18 <sup>c</sup>	3.31 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ref. [17]; <sup>b</sup> Ref. [18]; <sup>c</sup> Ref. [19].

**Table 2.** Pseudopotential form factors for *GaP* and *ZnSe*.

Compound	Form factors (Ry)					
	$V_s(3)$	$V_s(8)$	$V_s(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
<i>GaP</i>	-0.210510	0.03	0.072244	0.132668	0.07	0.02
<i>ZnSe</i>	-0.225333	0.007070	-0.007421	0.116490	0.129940	-0.100180

**Table 3.** Refractive index,  $n$ , for  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  at various compositions  $x$ .

Material	$n$ calculated form:			Known
	Moss relation	Ravindra et al. relation	Hervé and Vandamme relation	
GaP	2.63 <sup>a</sup>	2.69 <sup>a</sup>	2.61 <sup>a</sup>	3.02 <sup>b</sup>
$(GaP)_{0.70}(ZnSe)_{0.30}$	2.61 <sup>a</sup>	2.65 <sup>a</sup>	2.58 <sup>a</sup>	
$(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$	2.67 <sup>a</sup>	2.76 <sup>a</sup>	2.65 <sup>a</sup>	
$(GaP)_{0.30}(ZnSe)_{0.70}$	2.69 <sup>a</sup>	2.81 <sup>a</sup>	2.69 <sup>a</sup>	
ZnSe	2.51 <sup>a</sup>	2.41 <sup>a</sup>	2.44 <sup>a</sup>	2.5 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Present work; <sup>b</sup> Ref. [38]; <sup>c</sup> Ref. [39].

**Table 4.** High-frequency dielectric constant,  $\epsilon_{\infty}$ , and static dielectric constant,  $\epsilon_0$ , for  $(GaP)_{1-x}(ZnSe)_x$  at various compositions  $x$ .

Material	$\epsilon_{\infty}$	$\epsilon_0$
GaP	6.93 <sup>a</sup> ; 9.11 <sup>b</sup>	14.07 <sup>a</sup> ; 11.1 <sup>b</sup>
$(GaP)_{0.70}(ZnSe)_{0.30}$	6.82 <sup>a</sup>	9.87 <sup>a</sup>
$(GaP)_{0.50}(ZnSe)_{0.50}$	7.10 <sup>a</sup>	9.78 <sup>a</sup>
$(GaP)_{0.30}(ZnSe)_{0.70}$	7.26 <sup>a</sup>	9.85 <sup>a</sup>
ZnSe	6.32 <sup>a</sup>	9.64 <sup>a</sup> ; 9.1 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Present work; <sup>b</sup> Ref. [38]; <sup>c</sup> Ref. [39].

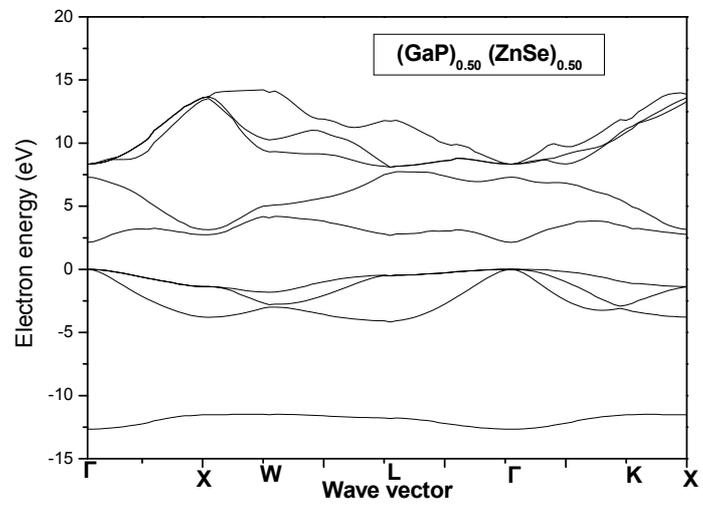


Figure 1.

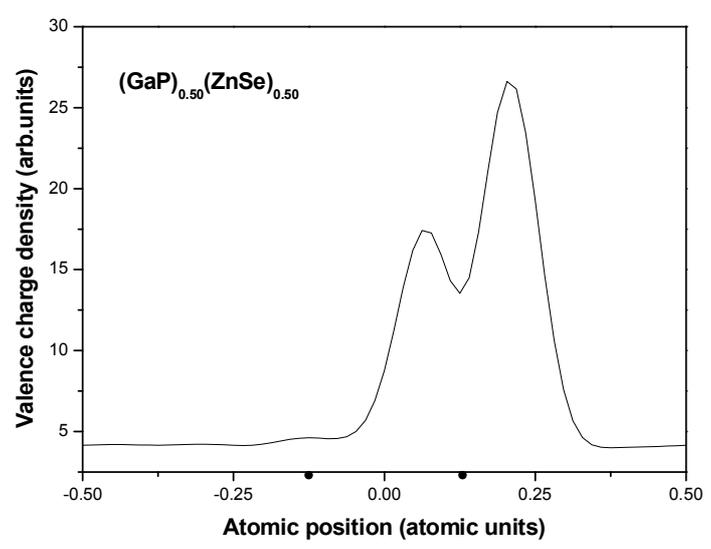


Figure 2.

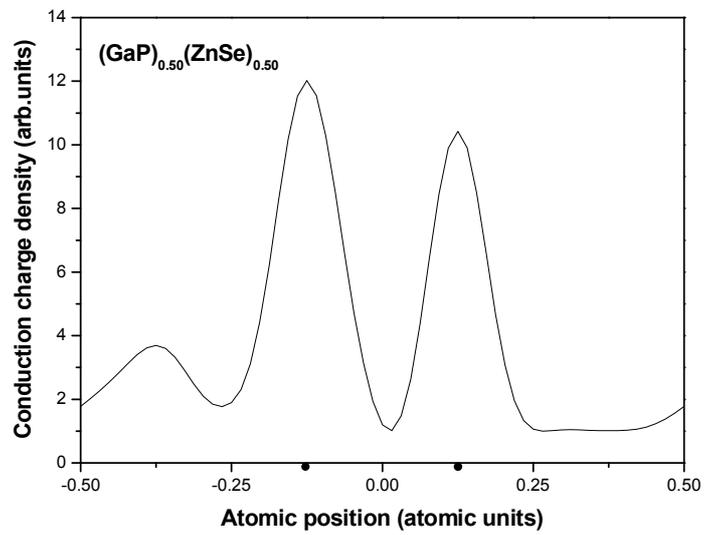


Figure 3.

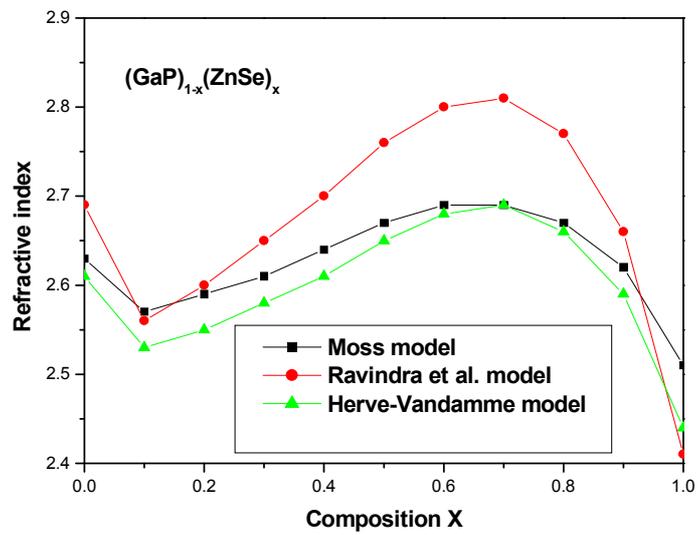


Figure 4.

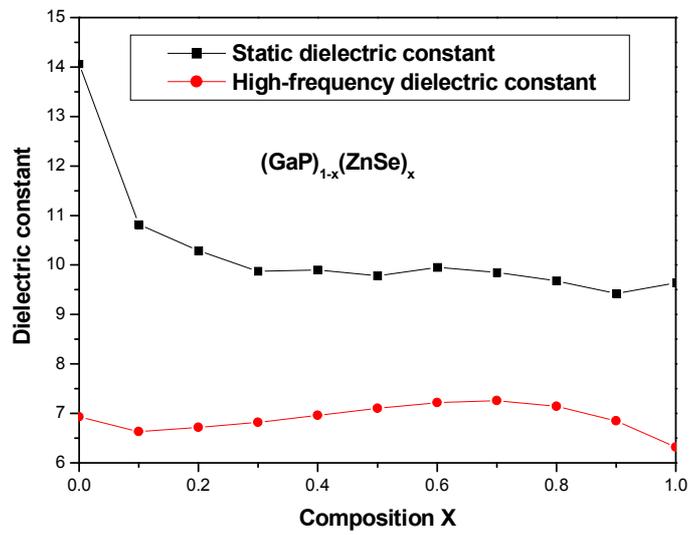


Figure 5.

Einstein a dit :

"Science without religion is lame. Religion without science is blind."