

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

## THESE

Pour obtenir le diplôme de

**DOCTORAT EN PHYSIQUE**

Spécialité : *PHYSIQUE ELECTRONIQUE ET MODELISATION*

Par

Mme BAGHDADLI Nawel née : KORTI

Sur le thème

### **ÉVOLUTION DU PARAMÈTRE EXCITON DE BOHR EN FONCTION DES PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES DES SEMI- CONDUCTEURS III-V.**

Soutenu publiquement en -/-/2013, devant le Jury :

<b>Président</b>	Pr. Benyoucef Boumediène	(Univ. Tlemcen)
<b>Directeur de thèse.</b>	Pr. Benouaz Tayeb	(Univ. Tlemcen)
<b>Co-directeur de thèse</b>	Pr. Merad Abdelkrim	(Univ. Tlemcen)
<b>Examineurs:</b>	Pr. Belghachi Abderahmane	(Univ. Béchar)
	M.C. (A).Bekhechi Smail	(Univ. Tlemcen)
	M.C. (A) Lasri Boumediène	(Univ. Saida)

---

*Année Universitaire 2012 -2013*

# Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À mon cher mari*

*À mes adorables enfants*

*À mes chers parents, beaux parents*

*À mes frères, sœurs, belles sœurs*

*À ma famille, mes amis*

*À tous ce qui me sont chers*

*À tous ceux qui m'ont soutenue.*



# Remerciements

Les travaux qui font l'objet de cette thèse sont le fruit d'une collaboration entre les Professeurs Benouaz (LAT) et Merad (LPT), je tiens à leur exprimer particulièrement ma gratitude, ils ont guidé mes travaux avec beaucoup de patience tout le long de la préparation de cette thèse.

Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour la clarté de leur enseignement, les conseils judicieux et le soutien constant qu'ils m'ont prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je remercie vivement,

Monsieur le Professeur B. Benyoucef, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.

Je remercie vivement,

Monsieur Belghachi Abderahmane, Professeur à l'université de Béchar

Monsieur Lasri Boumediene, Maître de Conférences à l'université de Saida

Monsieur Bekhechi Smail, Maître de Conférences « A » l'Université – Tlemcen

Pour l'honneur qu'ils me font d'examiner ces travaux.

A tous les membres des laboratoires (LAT, LPT),

A tous ceux qui m'ont aidé, par une grande collaboration ou par une tendre parole.

*Mille Merci,*

*Nawel*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	4
<b>Chapitre I : Généralités sur les propriétés physiques des semi-conducteurs III-V et des nanocristaux .....</b>	<b>13</b>
I.1 Introduction.....	14
I.2 Définition des semi-conducteurs III-V: .....	14
I.3 Propriétés structurales des composés binaires des semi-conducteurs III-V :.....	16
<i>I.3.1 Propriétés cristallines des composés binaires III-As, III-Sb, III-P : .....</i>	<i>17</i>
<i>I.3.2 Propriétés cristallines des nitrures d'élément III (III-N) : .....</i>	<i>18</i>
I.4 Définition et Structure des nanocristaux : .....	23
I.5 Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs III-V et des nano semi-conducteurs :	
<i>I-5.1 Gap direct – Gap indirect.....</i>	<i>25</i>
<i>I-5.2 Les excitons: .....</i>	<i>31</i>
<i>I-5.2.1 Modèle de Bohr : étude des orbitales de l'atome H :.....</i>	<i>28</i>
<i>I-5.3 Structures électroniques dans les nanoparticules semi-conductrices :.....</i>	<i>31</i>
I.6: Bandes interdites des composés III-V : .....	33
<i>I-6.1 Effet des perturbations externes sur les paramètres de bande : .....</i>	<i>36</i>
I-7: Propriétés optiques des semi-conducteurs et des nanocristaux : .....	37
<i>I.7.1 : Absorption optique : .....</i>	<i>39</i>
<i>I.7.2 : Photoluminescence : .....</i>	<i>40</i>
I.8: Les avantages des semi-conducteurs III-V et des nanocristaux: .....	42
I-9 Conclusion : .....	45
Référence :	
<b>Chapitre II : La méthode Tight Binding (effet De La Haute Pression) : .....</b>	<b>49</b>
II-1 Introduction : .....	50
II-2 La méthode tight binding fondamentale : .....	51
<i>II-2-1 Les orbitales moléculaires et le recouvrement des paramètres :.....</i>	<i>52</i>
II-3 Le modèle de Vogl (le modèle $sp^3s^*$ ) : .....	56
<i>II-3.1 La résolution de la matrice Hamiltonienne : .....</i>	<i>59</i>
II-4. Le modèle des orbitales liées B.O.M : .....	63

II-4.1 <i>Modèle de Merad et al.</i> .....	66
II-5 Les propriétés électroniques : .....	67
II-5.1 <i>Le développement de la théorie</i> : .....	67
II-5.2 <i>Les structures de bandes d'énergie des composés binaires de la famille Ga-V</i> :.....	68
II-5.3 <i>Autres propriétés électroniques</i> : .....	73
II-7 Conclusion : .....	74
Référence :	
<b>Chapitre III : Propriétés optoélectroniques des composés binaires des semi-conducteurs</b>	
<b>III-V</b> : .....	77
III.1 Introduction : .....	78
III .2 Les méthodes de calcul de la structure de bande :.....	78
III-2.1 <i>La méthode cellulaire</i> :.....	78
III-2.2 <i>La méthode des ondes planes augmentée(APW)</i> :.....	79
III-2.3 <i>La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW)</i> :.....	79
III-2.4 <i>La méthode des pseudo-potentiels</i> : .....	80
III.3 Le développement de la théorie de la méthode Tight Binding :.....	81
III-4 Les propriétés électroniques des semi-conducteurs III-V :.....	82
III-4.1 <i>Les structures de bandes d'énergie des composés binaires de la famille III-V</i> :.....	83
III-4.2 <i>Autres propriétés électroniques</i> :.....	89
III-5 Propriété optique des semi-conducteurs III-V:.....	90
III-5.1 <i>L'indice de réfraction des composés binaires des semi-conducteurs III-V</i> :.....	90
III-5.2 <i>La longueur d'onde des composés binaires des semi-conducteurs III-V</i> :.....	94
III-5.3 <i>Relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde des composés binaires des semi-conducteurs III-V</i> :.....	98
III-6 Conclusion : .....	99
Référence :	
<b>Chapitre IV: Ajustement du paramètre exciton de Bohr et de nouveaux modèles pour les propriétés optiques aux semi-conducteurs III-V</b> .....	103
IV.1 Introduction :.....	104
IV.2 L'importance du paramètre de Bohr en nanostructure :.....	104
IV.3 Propriétés électroniques:.....	106
IV.3.1 <i>Expression d'Adashi</i> :.....	106
IV.3.1.1 <i>Les états exciton : exciton direct</i> :.....	106
IV.3.1.2 <i>Les états exciton : exciton indirect</i> :.....	109

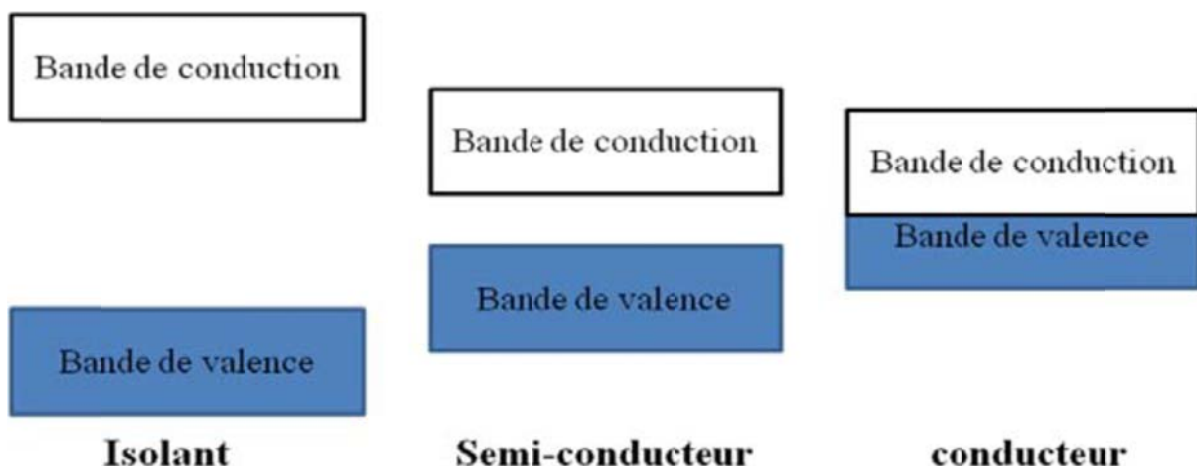
<i>IV.3.2 D'autres travaux, d'autres expressions d'exciton</i> :.....	111
<i>IV.3.3 Ajustement du model d'Adashi pour la bande interdite</i> .....	119
IV-4 Propriétés optiques:.....	126
IV-5 Conclusion :.....	130
Référence :	
<b>Conclusion Générale</b> :.....	133

# *Introduction Générale*

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes : conducteurs et diélectriques (isolants). Cependant, vers 1830 on a découvert des matériaux dont les propriétés ne permettaient de les classer dans aucune de ces catégories. A l'état pur, ces matériaux étaient à la fois de mauvais conducteurs et de mauvais isolants : or leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient très sensiblement sous nuance des facteurs extérieurs de l'environnement (température, pression...), de la présence des impuretés, de la lumière, etc... En occupant une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants, ces matériaux ont les appelés « **semi-conducteurs** ».

Les trois types de matériaux contiennent une bande basse en énergie appelée bande de valence et une bande haute d'énergie appelée bande de conduction. La différence entre les trois types de matériaux est la distance qui sépare la bande de valence de la bande de conduction ou ce qu'on appelle la bande interdite ou « **band gap** ». [1]

Les matériaux qui nous intéressent sont les semi-conducteurs. Dans ces matériaux, la distance séparant la bande de valence de la bande de conduction est beaucoup plus petite que dans le cas d'isolants. Pour transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, il faut fournir une énergie supérieure à seulement 1-3 eV. [2]



**Figure.** Bandes d'énergies pour les matériaux Isolant, Semi-conducteur et Conducteur.



Pour mieux comprendre la structure électronique des semi-conducteurs, il faut tout d'abord revenir à leur état massif. Leurs propriétés optiques sont liées à leur structure électronique. La structure électronique d'un semi-conducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes.

L'étude du comportement des électrons dans un cristal contenant en moyenne  $10^{23}$  atomes/cm<sup>3</sup> est très compliquée. L'approche adoptée est de faire des simplifications que ce soit dans la lecture cristalline à partir de la théorie des groupes ou bien au niveau des méthodes de calculs en faisant des simplifications mathématiques qui tiennent compte des considérations physiques.

Les calculs empiriques, sont utilisés particulièrement pour les structures complexes. Dans ces calculs les données obtenues expérimentalement ou à partir des calculs du premier principe (largeur de la bande interdite pour un semi-conducteur, surface de Fermi pour un métal), sont utilisées comme paramètres d'ajustement dans un schéma d'interpolation aussi simple que possible.

Une des rapproches, consiste dans sa formulation simple à rapprocher des atomes isolés où les électrons sont fortement liés aux noyaux. Quand leurs séparations deviennent comparables aux constantes de réseau dans les solides, leurs fonctions d'ondes se recouvrent. Nous faisons des approximations sur les fonctions d'onde électroniques dans le solide par les combinaisons linéaires des fonctions d'ondes atomiques. Cette approche est connue sous le nom d'approximation *des liaisons fortes (Tight Binding) ou de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)*.

Cette méthode s'est révélée être très fructueuse dans le calcul des structure de bandes, puisqu'elle peut être définie en terme d'un petit nombre de paramètres de recouvrement appelés *paramètres de tight binbing*, et qu'elle a fait preuve d'une grande efficacité par rapport aux autres méthodes de calcul. [3]

Ces deux dernières décennies, l'industrie du semi-conducteur a connu une nouvelle révolution avec le développement des semi-conducteurs de type III-V. Ces composés ont permis l'apparition de nouveaux appareils électroniques tels que les transistors RF de nos téléphones portables, les diodes électroluminescentes pour les afficheurs, les diodes lasers de nos lecteurs de DVD...

L'importante croissance de ces semi-conducteurs au niveau mondial est liée au fait que ces matériaux forment la base de la révolution technologique de ces quarante dernières années dans le domaine de l'électronique qui, au sens large représente le marché mondial le plus important à l'heure actuelle en même temps que celui qui bénéficie de la croissance la plus rapide. Les matériaux semi-conducteurs interviennent principalement en microélectronique (dominée par le Silicium), dans les domaines radiofréquences et hyperfréquences; applications militaires et spatiales ainsi qu'en optoélectronique. L'activité de recherche concernant la microélectronique, est importante et porte sur la recherche de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés, de nouvelles architectures de transistors pour répondre à des besoins différents (calcul logique, mémoires, analogique,...).

Cependant dans la caractérisation, la connaissance des propriétés électroniques et optiques est d'une importance majeure pour résoudre les problèmes posés par les matériaux micro optoélectroniques, et semi-conducteurs qui sont requis à l'industrie électronique et la *nanotechnologie*.

Le terme « nano » est à la mode. Les *nanotechnologies* n'auront en effet jamais fait autant parler d'elles que ces dernières années, d'autant plus avec la création du pôle d'innovation en micro et nanotechnologies Minatec à Grenoble.

Le préfixe "nano" vient du grec Nanos, qui signifie "nain". Il divise par un milliard l'unité dont il précède le nom. Un nanomètre est ainsi 30 000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu. Un atome d'hydrogène mesure environ 0,1 nm. La différence de taille entre un atome et une balle de tennis est la même qu'entre cette balle et la Terre. Un tel changement d'échelle permet de comparer l'exploration de "l'infiniment petit" à celle de "l'infiniment grand".

L'intérêt pour l'échelle nanométrique provient du fait que les particules de dimensions nanométriques possèdent des propriétés nouvelles, ne pouvant être obtenues avec le matériau massif. Par exemple, en contrôlant la taille de matériaux métalliques ou semi-conducteurs en dessous de leur rayon de Bohr (typiquement entre 1 et 10 nm), on peut faire varier leurs propriétés électroniques et optiques. Ce phénomène peut notamment être observé lors de la synthèse de lots de nano-objets monodisperses en termes de taille, forme et nature chimique de surface. [4]

*Le rayon de Bohr* est une unité de mesure utilisée en physique atomique pour décrire le plus petit rayon possible d'un électron gravitant autour du noyau de l'atome d'hydrogène. Il a

été développé par *Niels Bohr*, basé sur son modèle de la structure atomique, qui a été introduit en 1913. La valeur du rayon de Bohr est calculée à environ 0,53 Å.

Dans son modèle de l'atome, Niels Bohr a théorisé que les électrons respectent certaines orbites circulaires autour du noyau central, maintenu en place par la force électrostatique. Ce modèle se révèle ensuite erroné et est maintenant considérée comme trop simple description de la structure atomique. Les théories actuelles décrivent la localisation des électrons en fonction des zones de probabilité sphériques, connu sous le nom coquilles. Le rayon de Bohr est toujours considéré comme utile en physique, cependant, car il continue de fournir une mesure physique pour le plus petit rayon de l'électron peut avoir. Le modèle de Bohr explique que l'orbite d'un électron peut varier en fonction de la quantité d'énergie dont il dispose. Le rayon de Bohr estimations de l'orbite de l'électron d'hydrogène alors qu'il est dans son état fondamental, ou à plus faible énergie. [5]

Le modèle de Bohr est une théorie physique, basée sur le modèle planétaire de Rutherford, cherchant à comprendre la constitution d'un atome, et plus particulièrement, celui de l'hydrogène et des ions hydrogénoïdes (ions ne possédant qu'un seul électron). Durant les XVIII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles, on mesure, par spectroscopie, des spectres de différentes sources lumineuses comme le soleil ou la lampe à hydrogène. Depuis Thomas Melvill (1726-1753) en 1750, on a observé que ces spectres sont formés de *raies*.

La spectroscopie théorique naît avec les lois de Bunsen (1811-1899) et de Kirchhoff (1824-1887) publiées en 1859. Niels Bohr (1885-1962) est le premier à pouvoir expliquer ce phénomène de *quantification* en 1913.

Le monde de l'infiniment petit, le nanomonde est en pleine expansion. Il est difficilement perceptible et compréhensible à l'échelle humaine : les objets sont invisibles à l'œil nu. Il fait intervenir les lois complexes de la physique quantique. Ce monde semble pouvoir apporter de nombreuses améliorations dans notre vie quotidienne, mais il nous amène aussi à nous poser des questions éthiques entre avancées scientifiques et risques sur la santé de l'homme et l'environnement

Les applications pratiques des nanotechnologies concernent potentiellement tous les domaines : santé, énergie, transports, communications, environnement, défense, etc. On envisage ainsi de construire des nanomatériaux avec un minimum de matière première ; de fabriquer des mémoires de la taille d'une tête d'épingle pouvant contenir toutes les

bibliothèques du monde ; de transporter les médicaments dans des nanocapsules pour les libérer au niveau des cellules malades ; de détecter et neutraliser des micro-organismes et des pesticides dans les sols et les eaux. Ceci constitue une révolution qui est déjà en marche puisque plus de 300 produits "nanos" sont déjà sur le marché : textiles insalissables recouverts d'une pellicule de nanoparticules d'argent ; verres autonettoyants, sur lesquels ont été déposés des couches minces d'oxyde de titane ou encore dentifrice aux nanoparticules de phosphate de calcium, qui comblent les minuscules fissures des dents.

Avec la mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux dont les dimensions sont nanométriques, un champ considérable s'est ouvert pour des matériaux nouveaux et des propriétés ont été découvertes qui relèvent de la physique (optique, électronique, magnétisme), avec déjà un ensemble très important d'applications industrielles, de la catalyse ou de la mécanique, avec toutefois, pour les matériaux structuraux, une limitation liée à la difficulté à accéder à des quantités de matière ou à des coûts pertinents. Parallèlement se sont développées des technologies permettant de façonner, par modulation de la composition ou par usinage à l'échelle nanométrique, des systèmes de matériaux et, de là, d'inventer des dispositifs nouveaux en microélectronique et en informatique.

Le développement des recherches sur les nanostructures de semi-conducteurs a été impressionnant ces dernières années et ne devrait pas ralentir vu les applications envisagées (lasers, bio-détection, optique infrarouge, ordinateurs quantiques, matériaux artificiels...). Cela reste donc un thème majeur d'étude au niveau théorique.

Des études théoriques et expérimentales ont été entamées dès le début des années quatre vingt pour tenter d'élaborer des nanocristaux et d'expliquer leurs particularités afin d'envisager leur utilisation à des fins technologiques. Dans le but d'exploiter les propriétés optiques de nanoparticules semi-conductrices, on les incorpore dans différentes matrices à large bande interdite, transparentes dans le domaine UV visible; des milieux amorphes tels que les verres et les polymères ont été choisis car ceux-ci présentent des avantages de simplicité de synthèse et de mise en forme. Il est ainsi possible de contrôler l'absorption des cristallites introduites par leur concentration et leur taille. [4]

Les semi-conducteurs III-V à l'état nanostructure font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques, Les nanocristaux de ces semi-conducteurs ont des propriétés qui peuvent être mises à profit pour des applications en micronanoélectronique,

optoélectronique, ou même photovoltaïque. La plupart des études spectrales [6.8] de nanoparticules semi-conductrices ont porté principalement sur les transitions excitoniques plus bas où l'on peut confortablement négliger la présence de fortes dispersions en réponse diélectrique.

L'objectif principal de cette thèse est d'évaluer empiriquement une dépendance entre le «rayon exciton de Bohr ( $a_B$ )» et les propriétés optoélectroniques (électroniques et optiques) pour les composés binaires des semi-conducteurs III-V.

Notre but est d'ajuster le modèle d'Adachi qui a proposé une loi de comportement valable pour quelques composés des familles III-V et II-VI reliant le paramètre de Bohr exciton ( $a_B$ ) et l'énergie de gap ( $E_g$ ) à la famille semi-conducteur III-V; et de proposer des lois empiriques spécifiques pour les propriétés optiques en fonction du paramètre de Bohr à la famille III-V à savoir l'indice de réfraction ( $n$ ), la longueur d'onde ( $\lambda$ ) et la constante diélectrique ( $\epsilon$ ).

Le plan de ce manuscrit sera le suivant :

Nous commencerons par exposer dans le CHAPITRE I des généralités de la structure cristalline des composés binaires III-V suivit par les effets de la taille nanométrique des semi-conducteurs sur les propriétés électronique et optique.

Le CHAPITRE II sera destiné au traitement du principe de la méthode tight binding et le modèle  $sp^3s^*$  et voir un exemple d'application en utilisant le modèle de Vogl de cette méthode en introduisant la pression par la loi de Murnaghan. Nous étudions la procédure de calcul et les résultats sous l'effet de la pression hydrostatique sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs Ga-V.

Le CHAPITRE III sera consacré à l'étude des propriétés optoélectroniques de plusieurs composés binaires des semi-conducteurs III-V ; nous donnerons des calculs de la structure de bande électronique pour ces composés binaires en utilisant le modèle de la méthode semi-empirique standard Tight Binding, et nous calculons quelques paramètres des propriétés optiques.

Enfin, dans le CHAPITRE VI nous ajustons le modèle d'Adachi à la famille semi-conducteur III-V. Et nous proposons des lois spécifiques à la famille III-V reliant le paramètre

de Bohr exciton ( $a_B$ ) aux propriétés optiques à savoir l'indice de réfraction ( $n$ ), la longueur d'onde ( $\lambda$ ) et la constante diélectrique ( $\epsilon$ ).

Et nous terminerons par une conclusion générale.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été exposés dans plusieurs articles :

**Articles 1:** « L'effet De La Haute Pression Sur Les Propriétés Optoélectroniques Des Semi-conducteurs Ga-V ». Communication nationale de le 10<sup>ème</sup> Séminaire International sur la Physique Energétique (SIPE10) et a été publié dans le Journal of Scientific Research N° 0 vol. 1 (2010).

**Articles 2:** « Direct-exciton Bohr parameter evolution with optoelectronic properties for III-V semiconductors: New proposed models ». Communication internationale dans la conférence Eighth International Conference on Material Sciences (CSM8-ISM5), (2012).

**Article 3:** « Adjusted Adashi's Model of Exciton Bohr Parameter and New Proposed Models for Optical Properties of III-V Semiconductors ». Publication internationale dans American Journal of Materials Science and Technology édité par Columbia International Publishing, (2013).

**Références :**

- [1]: Dimitri galayko. Unité d'enseignement Elec-info, 2005.
- [2]: Fadi Aldeek. Université de Nancy, 2010.
- [3]: Baghdadli. K. Nawel. Université de Tlemcen, 2010.
- [4]: Myriam Protiere. L'Université JOSEPH FOURIER, 2007.
- [5]: Hyun et al. , *Nano Lett.* 10, 318. 2010.
- [6]: Nasri Fatima. Université Mentouri – CONSTANTINE, 2012.
- [7]: Krauss and Wise F W, *Phys. Rev. B* 55, 9860. 1997.
- [8]: Wise F W (2000) *Acc. Chem. Res.* 33, 773

# Chapitre I

*Généralités sur les propriétés  
physiques des semi-  
conducteurs III-V et des  
nanocristaux.*



## I.1 Introduction

Des perspectives très prometteuses s'offrent aux semi-conducteurs composés III-V, en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Ils sont en effet dotés d'une forte mobilité électronique et, le plus souvent, d'une bande interdite directe permettant l'émission de lumière. Ces propriétés leur offrent un large champ d'applications nouvelles dans des domaines très divers incluant la microélectronique rapide digitale et analogique, les composants électroniques de puissance hyperfréquence et l'optoélectronique intégrée.

En électronique rapide et en optoélectronique [1,2], les composés semi-conducteurs III-V sont préférables que d'autres (les propriétés du silicium par exemple sont insuffisantes : mobilités des porteurs relativement petites et transition électroniques indirectes au seuil d'absorption optique). On citera par exemple quelques composés binaires et ternaires, GaAs, InP, GaAlAs, InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs.

Les semi-conducteurs III-V à l'état nanostructure font un sujet d'actualité vu les multiples applications technologiques, Les nanocristaux de ces semi-conducteurs ont des propriétés qui peuvent être mises à profit pour des applications en micronanoélectronique, optoélectronique, ou même photovoltaïque.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions relatives aux semi-conducteurs III-V suivis par un rappel sur leurs propriétés structurales, puis les propriétés de la structure de bande et les effets de la taille nanométrique des semi-conducteurs sur les propriétés électrique. On le terminera par une conclusion.

## I.2 Définition des semi-conducteurs III-V:

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs ( $\sim 10^6 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) et des isolants ( $\sim 10^{-22}$  à  $\sim 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ ). Cette conductivité varie sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défauts du réseau). Les semi-conducteurs sont principalement les éléments de la colonne IV du tableau de classification des éléments (Si, Ge) mais aussi des composés III-V (GaAs, GaN) ou II-VI (ZnS, CdTe).

Les matériaux semi-conducteurs III-V sont des corps composés formés à partir d'un élément de la III<sup>ème</sup> colonne et d'un élément de la V<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique de Mendeliev. Le tableau I-1 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut et en bas représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi de nombreux composés binaires peuvent être réalisés.

III	IV	V
$10.81 \overset{5}{B}$	$12.01 \overset{6}{C}$	$14.01 \overset{7}{N}$
$26.98 \overset{13}{Al}$	$28.09 \overset{14}{Si}$	$30.97 \overset{15}{P}$
$69.74 \overset{31}{Ga}$	$72.59 \overset{32}{Ge}$	$74.92 \overset{33}{As}$
$114.82 \overset{49}{In}$	$118.69 \overset{50}{Sn}$	$121.51 \overset{51}{Sb}$

**Tableau I-1.** Extrait de la classification périodique des éléments.

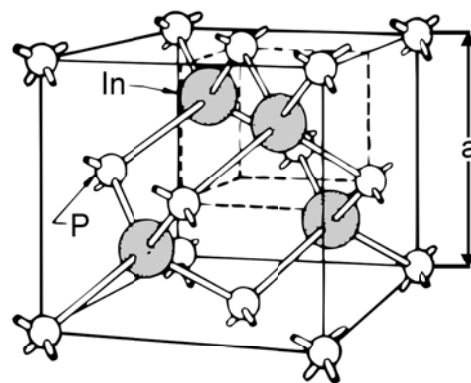
Dans cette thèse nous avons utilisés les alliages binaires des semi-conducteurs III-V:

Nitride de bore (BN), Phosphure de bore (BP), Arséniure de bore (BAs), Nitride d'aluminium (AlN), Phosphure d'aluminium (AlP), Arséniure d'aluminium (AlAs), Antimoniure d'aluminium (AlSb), Nitride de gallium (GaN), Phosphure de gallium (GaP), Arséniure de gallium (GaAs), Antimoniure de gallium (GaSb), Nitride d'indium (InN), Phosphure d'indium (InP), Arséniure d'indium (InAs), Antimoniure d'indium (InSb).

### I-3 Propriétés structurales des composés binaires des semi-conducteurs III-V :

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "*Zinc Blende*" présentée dans la Figure I.1. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C), est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalé l'un par rapport à l'autre d'un quart de la diagonale principale.

Chaque atome se trouve donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un autre atome de l'autre espèce. Le réseau est alors entièrement défini par une seule grandeur  $a$  : constante du réseau, qui est aussi nommé *paramètre de maille*.



$a$  : paramètre de maille

Zinc Blende  
(GaAs, InP, etc.)

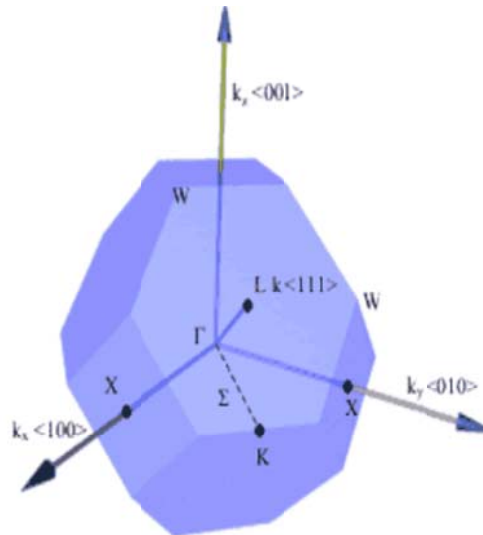
**Figure I-1** : maille cristallographique de la structure Zinc Blende

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 vibration du réseau cristallin ou de l'énergie des états électroniques en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$  caractérisant la propagation de l'onde considérée (de nature vibrationnelle ou électronique) [3].

Le réseau réciproque associé à la structure de type zinc-blende est cubique centré. Sa maille élémentaire, qui correspond à la première zone de Brillouin est représentée sur la figure 1-3. Elle présente un centre de symétrie  $\Gamma$  à l'origine ( $\vec{k}=0$ ) et des axes de symétrie :

Il existe : 3 axes équivalents  $\langle 100 \rangle$

4 axes équivalents  $\langle 111 \rangle$  avec les points correspondants L.



**Figure I-2** : Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées

### ***1.3.1 Propriétés cristallines des composés binaires III-As, III-Sb, III-P :***

Les semi-conducteurs *III-As, III-Sb, III-P* tels que GaAs, InSb, GaP etc..., ont une structure cristallographique de type zinc blende.

Les liaisons atomiques dans les matériaux III-V ne sont pas simplement covalentes comme dans le cas du silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V (As) sur ceux du groupe III (Ga). Dans un cristal composé de l'arséniure de gallium, chaque atome d'arséniure est entouré de quatre atomes de gallium, et chaque atome de gallium est entouré de quatre atomes d'arséniure. Il se produit alors un échange d'électrons, le cristal se construit avec les ions  $\text{Ga}^-$  et  $\text{As}^+$ , qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires) qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de

symétrie d'un tétraèdre régulier. Cette propriété est en particulier responsable de l'anisotropie optique dans les hétérostructures semi-conductrices III-V qui a été mise en évidence expérimentalement par Krebs et Voisin [4].

Le réseau réciproque du réseau de Bravais correspondant à la structure zinc de blende est un réseau cubique centré. La première zone de Brillouin du réseau réciproque a la forme octaèdre tronqué (voir figure I.2) par les six faces d'un cube. Elle présente un centre de symétrie à l'origine noté  $\Gamma$  et les axes de symétrie  $\Delta$ ,  $X$ , et  $\Sigma$ . Les points de croisement de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin sont les points de haute symétrie, et ils jouent un rôle primordial dans la structure de bande.

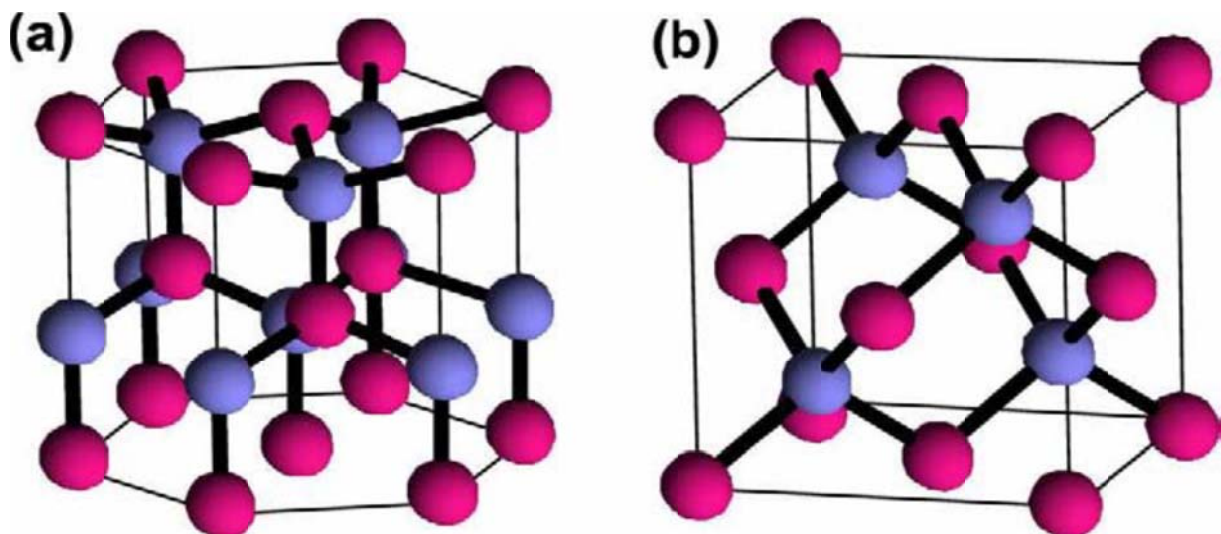
### ***1.3.2 Propriétés cristallines des nitrures d'éléments III (III-N) :***

Les nitrures d'éléments III (GaN, AlN, InN et leurs alliages) forment une famille de semi-conducteurs aux propriétés remarquables. Leur énergie de bande interdite couvre une gamme spectrale très large allant du proche-infrarouge à l'ultraviolet profond. Ils sont aussi le siège d'une polarisation interne d'origine spontanée et piézoélectrique qui donne lieu à un champ interne très élevé (qqc MV/cm) qui peut être exploité pour accorder la longueur d'onde d'émission via l'effet Stark quantique. De plus, ces matériaux présentent des propriétés exceptionnelles en termes de stabilité à haute température, résistance mécanique et insensibilité aux radiations. Parmi les applications majeures des semi-conducteurs nitrures, on peut citer : les dispositifs d'éclairage en lumière blanche destinés à remplacer les sources incandescentes ou fluorescentes actuelles ; les diodes lasers UV pour l'enregistrement numérique à haute densité ; les transistors rapides de puissance ; les capteurs biochimiques, etc... Néanmoins, contrairement aux semi-conducteurs usuels (silicium, arséniure de gallium) ces matériaux souffrent de la présence de défauts (dislocations traversantes) en densité gigantesque. Cette particularité n'empêche pourtant pas la réalisation de diodes luminescentes de très haute performance.

Les nitrures d'éléments III : GaN, AlN, InN et leurs alliages se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure wurtzite (hexagonale) et la structure zinc blende (cubique). Ces composés, représentés sur la figure I.3, forment des structures tétracoordonnées (de quatre coordinations et pouvant adopter une géométrie plane ou

tétraédrique régulière dont les sommets sont occupés par ses quatre plus proches voisins selon les puits de potentiel), avec des liaisons intermédiaires entre la liaison ionique et la liaison covalente.

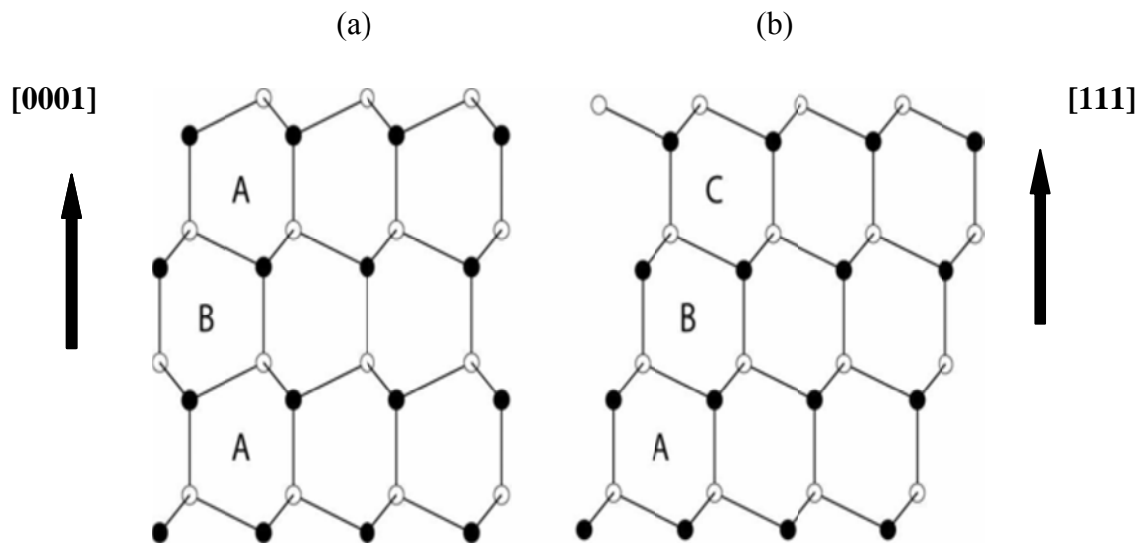
La structure wurtzite présente une symétrie hexagonale avec un paramètre de maille  $c$  correspondant à la hauteur du prisme et un paramètre de maille  $a$  correspondant au côté de l'hexagone de base. Cette structure appartient au groupe d'espace  $P6_3mc$ , et résulte d'un empilement de couches compactes de type ABAB selon la direction  $[0001]$  comme représenté sur la figure I.4 (a). Le réseau cristallin complet peut être représenté par deux réseaux hexagonaux compacts décalés de  $(0\ 0\ 0\ 3/8c)$ , un réseau constitué d'atomes d'azote interpénétrant un même réseau constitué d'atomes d'éléments du groupe III, tels que des atomes de gallium, d'aluminium ou encore d'indium. [5]



**Figure I.3** : Schémas de la structure wurtzite (a) et de la structure zincblende (b).

La structure zinc blende quant à elle présente une symétrie cubique appartenant au groupe d'espace  $F43m$ . Elle peut être représentée sous forme de deux réseaux cubiques faces centrées, l'un occupé par des atomes d'azote et l'autre par des atomes d'éléments III, décalés de  $(1/4a\ 1/4a\ 1/4a)$ , où  $a$  est le paramètre de maille correspondant au côté du cube unité.

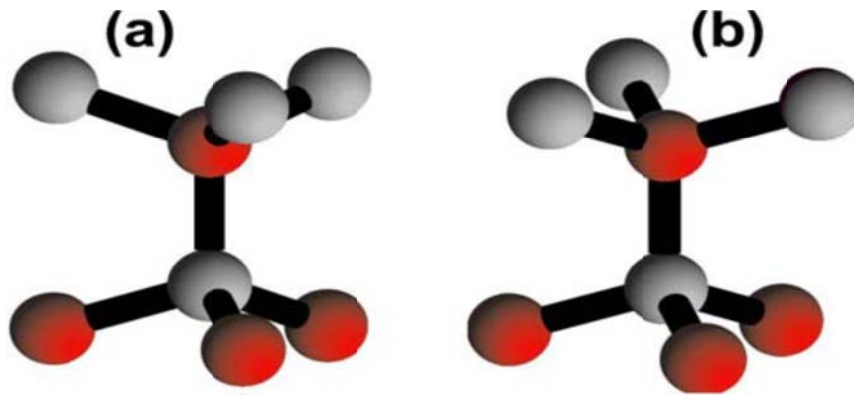
Cette structure est obtenue par un empilement de plans compacts de type ABCABC selon la direction  $[111]$  (figure I.4(b)).



**Figure I.4:** Séquence d'empilement des couches compactes pour (a) les plans  $(0001)$  hexagonaux (azimut  $[1\bar{1}20]$ ), et (b) les plans  $(111)$  zincblende équivalents (azimut  $[\bar{1}10]$ ).

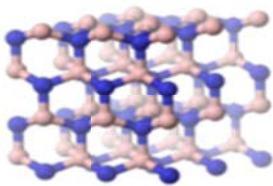
La phase wurtzite et la phase zinc blende sont très proches car les premiers voisins d'un atome sont identiques dans les deux structures. Elles ne se distinguent qu'à partir du troisième voisin. Dans les deux structures, les atomes forment un tétraèdre observable sur la figure I.5. Une structure hexagonale (cubique) se transforme en une structure cubique (hexagonale) par une rotation du deuxième tétraèdre de  $60^\circ$  autour de l'axe  $[0001]$  ( $[111]$ ), par la séquence d'empilement des plans cristallins.

Cependant, contrairement à la structure hexagonale thermodynamiquement stable, la structure cubique est métastable. Malgré ce caractère métastable, la phase cubique peut apparaître, par exemple comme forme parasite dans une couche hexagonale si le cristal possède de nombreux défauts structuraux en particulier des fautes d'empilement. Elle peut également être obtenue sous forme de couche épaisse monophasée en ajustant de façon rigoureuse les paramètres de croissance. Un des points clés dans la croissance de couches cubiques et hexagonales de bonne qualité est le choix du substrat. [6].

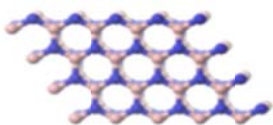


**Figure 1.5** : Arrangement des atomes d'azote et d'éléments III dans la phase zinc blende (a) et la phase wurtzite (b)

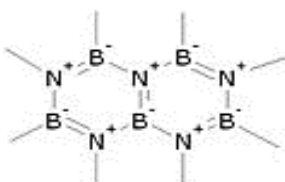
Le nitrure de bore BN cristallise sous trois phases : Hexagonale (h-BN), semblable à celle du graphite [7], zinc blende (c-BN) synthétisée en 1957 [8] analogue à celle du diamant [9], et wurtzite (w-BN) qui correspond à la phase lonsdaleite (hexagonal-diamond) constitue deux phase l'une cubique et l'autre hexagonale, découverte plus récemment [10].



Nitrure de bore ressemblant structurellement au diamant



Nitrure de bore ressemblant structurellement au graphite



Structure de Lewis du nitrure de bore de type graphite

**Figure 1.6** : Les trois phases de nitrure de bore BN [11]



Le nitrure de bore est isoélectronique avec le carbone et, comme ce dernier, existe sous plusieurs formes polymorphiques, dont l'une est analogue au diamant et l'autre au graphite. La forme diamant est l'un des matériaux les plus durs connus et la forme graphite est un lubrifiant apprécié.

Le tableau suivant résume la structure cristallographique des composés binaires III-V à la température de 300K et le paramètre de maille (constante du réseau)  $a$  et  $c$ .

**Tableau 1.2** Structure cristalline, groupe (space group) et parameter de maille  $a$  et  $c$  ( $T = 300\text{K}$ ) pour le group semi-conducteurs III–V. d = diamond; zb = zinc-blende; h =hexagonal; w = wurtzite. [12]

<i>composé III-V</i>	<i>structure cristalline</i>	<i>groupe</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>
c-BN	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	3.6155	
h-BN	h	$P6_3/mmc(D_{6h})$	2.5040	6.6612
BP	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4.5383	
BAs	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4.7770	
w-AlN	w	$P6_3mc(C_{6v})$	3.1120	4.9821
c-AlN	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4.3800	
AlP	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.4635	
AlAs	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.6614	
AlSb	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.1355	
$\alpha$ -GaN	w	$P6_3mc(C_{6v})$	3.1896	5.1855
$\beta$ -GaN	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4.5200	
GaP	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.4508	
GaAs	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.6533	
GaSb	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.0959	
InN	w	$P6_3mc(C_{6v})$	3.5480	5.7601
InP	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	5.8690	
InAs	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.0583	
InSb	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	6.4793	

#### I-4 Définition et Structure des nanocristaux (NCs) [13]

Dans les 25 dernières années, la synthèse de nanocristaux (NCs) – particules cristallines de taille allant de 1 à 10 nm - a été intensément étudiée, non seulement pour leur intérêt scientifique, mais aussi pour leurs nombreuses applications technologiques potentielles. Les nanocristaux (NCs) ont, en effet, d'intéressantes propriétés électriques, optiques, magnétiques et chimiques dépendantes de leur taille, qui ne peuvent pas être obtenues avec les matériaux massifs correspondants. Pour de nombreuses applications futures potentielles, la synthèse de nanostructure de taille, forme et composition contrôlées est très importante. Il existe de nombreux types de nanoparticules, à base de métaux comme l'or, les semi-conducteurs élémentaires comme le silicium, les oxydes comme TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub> ou encore les oxydes de terres rares dopés comme Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

Comme dans le cas du matériau massif, les nanocristaux semi-conducteurs (NCs) II-VI ou III-V présentent le phénomène de polymorphisme (plusieurs formes), c'est-à-dire qu'ils peuvent cristalliser dans deux structures distinctes, zinc blende (ZB) et wurtzite (W) (Figure I-3). Ces deux structures sont assez semblables, seul l'empilement varie : pour la structure ZB, il est de type ABCABC alors que pour la structure W il est de type ABABAB.

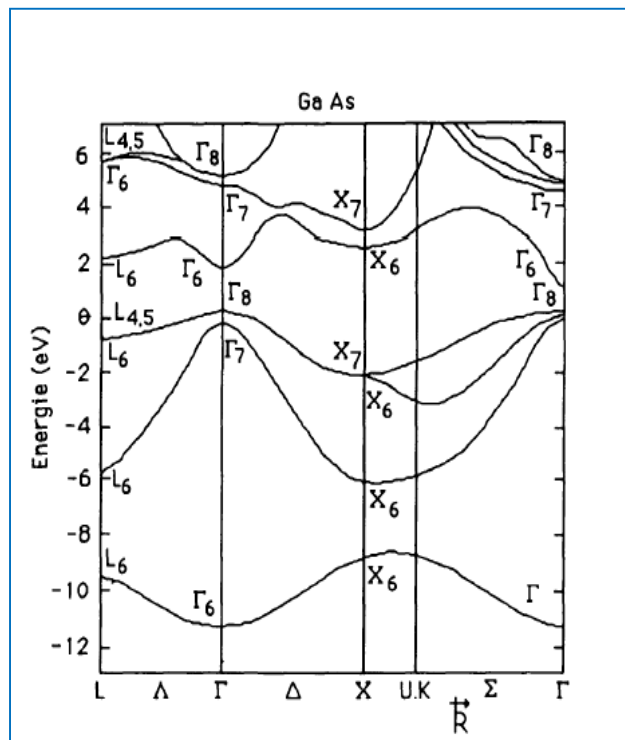
#### I.5 Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs III-V et des nano semi-conducteurs :

Les matériaux semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques. Les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome (comme exemple le gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As), et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type  $sp^3$  : 4 orbitales liantes et 4 orbitales antiliantes. Les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin, et forment la bande de valence.

Cette bande est pleinement occupée par des électrons à T=0K, pour un semi-conducteur parfait. Les quatre autres orbitales antiliantes donnent naissance à quatre bandes supérieures, et forment la bande de conduction qui est inoccupée et est séparée de celle précédente par une

bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$  (band gap en anglais). Pour les semi-conducteurs à gap direct [14] le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point  $\Gamma$ . En présence du couplage spin-orbite, l'hybridation des orbitales anti-liantes de type  $p$  donne naissance à une bande  $\Gamma_{8c}$  doublement dégénérée et une bande  $\Gamma_{7c}$  distante d'une énergie  $\Delta_0$ . La bande de conduction contient donc une bande  $\Gamma_{6c}$  qui résulte de l'hybridation des orbitales de type  $s$ , et les deux bandes  $\Gamma_{8c}$  et  $\Gamma_{7c}$ . De manière similaire, la bande de valence contient une bande  $\Gamma_{8v}$  doublement dégénérée et une bande split-off  $\Gamma_{7v}$  distante d'une énergie  $\Delta_0$ .

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction (Fig I.7). Ce sont la bande de valence la plus basse, la bande de conduction la plus haute, et la bande interdite qui les sépare qui déterminent principalement les propriétés de transport du semi-conducteur.

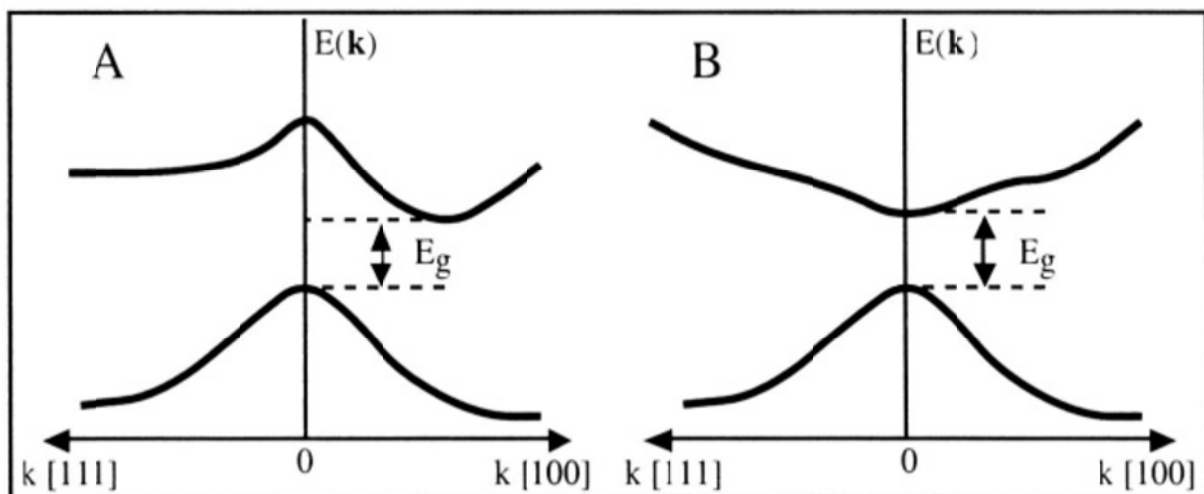


**Figure I.7** Structure cristalline du GaAs [15]

### I-5.1 Gap direct – Gap indirect:

Considérons le gap des différents semi-conducteurs. Le gap est par définition la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. Les structures de bande représentées dans la figure (1.8) font apparaître deux cas fondamentaux de semi-conducteur. Les semi-conducteurs à gap indirect, dont lesquels le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés en des points différents de l'espace des  $k$  et les semi-conducteurs à gap direct pour lesquels ces extrema sont situés au même point de l'espace des  $k$  (au centre de la zone de Brillouin, en  $k=0$ ).

Dans les semi-conducteurs à gap direct, le minimum central de la bande de conduction correspond à des électrons de faible masse effective, donc très mobiles. Par contre ceux qui ont un gap indirect, leur bande de conduction correspond à des électrons de grande masse effective, donc ayant une faible mobilité. [16]



**Figure 1.8** : Structure de bande d'énergie du : **A**-gap indirect et **B**-gap direct

### I-5.2 Les excitons:

Lorsqu'un électron est amené de la bande de valence à la bande de conduction celui-ci ressent toujours la force d'attraction coulombienne d'un trou restant dans la bande de valence.

L'électron peut se lier à ce trou formant ainsi un pseudo – atome d'hydrogène appelé exciton, par analogie avec l'électron et le proton qui forment l'atome de même grandeur. [17]

L'exciton est caractérisé par :

- Sa masse réduite qui est exprimée en fonction de la masse effective de l'électron  $m_e^*$  et celle du trou  $m_h^*$  par :

$$\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (\text{I-1})$$

- Son énergie de liaison ( $E_x$ ) et son rayon Bohr ( $a_B$ ) qui mesure sa taille sont donnés par :

$$E_x = -\frac{\mu e^4}{8\varepsilon_r^2 h^2} = \frac{\mu}{8\varepsilon_r^2 m_e} E_0 \quad (\text{I-2})$$

$$a_B = \frac{\varepsilon}{\pi\mu e^2} = \frac{m_e \varepsilon_r}{\mu} a_0 \quad (\text{I-3})$$

Il existe différents types d'excitons :

- Exciton de Mott-Wannier

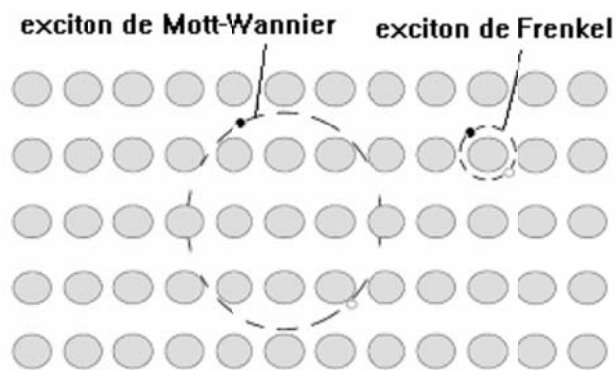
Dans cette approximation, l'électron et le trou sont modélisés comme un atome d'hydrogénoïde où le trou joue le rôle du proton. Ils sont faiblement liés par l'interaction coulombienne et leur distance moyenne est grande par rapport au paramètre cristallin [18, 19] (figure I.9).

- Exciton de Frenkel

Dans cette approximation l'électron et le trou sont étroitement liés. Un exciton de Frenkel est essentiellement un état excité d'un atome, c'est à dire que le trou est en général sur le même atome que l'électron; mais l'exciton peut sauter d'un atome à l'autre, suivant la force de liaison entre voisins [20].

L'interaction coulombienne entre porteurs abaisse (de plusieurs meV) l'énergie des excitations élémentaires ( $E < E_g$ ) à cause de la formation de cet état lié [22].

Dans les nanocristaux, les quasi particules telles les paires électron-trou, les excitons et les bi-excitons se trouvent confinés dans les trois dimensions de l'espace et paraissent devoir être le siège de non-linéarités [23, 25].

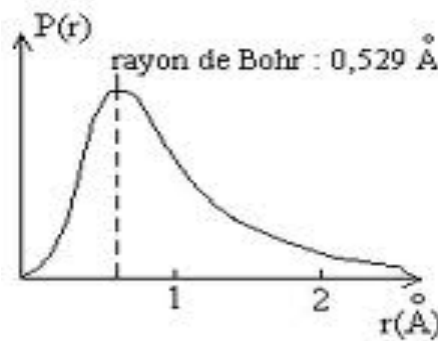


**Figure 1.9:** Illustration des excitons de Mott-Wannier et de Frenkel

Le rayon de Bohr de l'exciton  $a_B$  correspond à la distance moyenne entre l'électron et le trou. Il peut être calculé dans le cadre du modèle « planétaire » de Bohr de l'atome d'hydrogène avec les paramètres du matériau semi-conducteur constitutif du NC [20, 21] selon l'Équation :

$$a_B = 0.053 \cdot \epsilon_r \cdot m_e \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \text{ (en nm)} \quad (\text{I-4})$$

Selon que la force d'interaction est faible ou importante, il existe deux types d'excitons. L'exciton de Mott et Wannier pour qui la liaison est faible et la distance électron – trou est grande par rapport au paramètre cristallin et l'exciton de Frankel qui considère que l'électron et le trou sont étroitement liés.



**Figure I-10** Probabilité de présence de l'électron à une distance  $r$ .

Pour l'atome d'Hydrogène qui peut être calculé rigoureusement, la figure ci-contre donne la probabilité de présence de l'électron à une distance  $r$ . Elle est maximale pour la valeur du rayon de Bohr, égale à 50% pour  $r = 0,707 \text{ \AA}$ , à 90% pour  $r = 1,408 \text{ \AA}$

### **I-5.2.1** Modèle de Bohr : étude des orbites de l'atome H : [26]

#### **I-5.2.1-a** Postulats de Bohr :

En 1913, Niels Bohr propose son modèle atomique basé sur des principes classiques (2<sup>e</sup> principe de Newton) mais aussi sur des principes de la physique moderne (transport de l'énergie rayonnée par paquets indivisibles : les photons). Son modèle remplaçait celui de Rutherford (modèle planétaire) qui, à cause de son approche purement classique, n'était pas dans la mesure d'interpréter l'émission discontinue des spectres atomiques. D'autre part, selon la théorie classique de l'émission électromagnétique, toute charge accélérée émet un rayonnement c.-à-d. qu'elle perd de l'énergie. Vu qu'un électron qui tourne autour d'un noyau est une charge accélérée, le système noyau - électron devrait perdre continuellement de l'énergie ce qui signifie que l'électron devrait tôt ou tard finir sa course dans le noyau. Mais ce n'est pas le cas.

Pour expliquer les spectres discontinus et, en même temps, contourner le problème de la perte continue d'énergie de l'électron accéléré, Bohr, dans son modèle, eut recours à des postulats.

**Postulat. 1 : postulat des orbites**

Sans émission de rayonnement, les électrons ne peuvent graviter autour du noyau que sur certaines orbites permises. Celles-ci sont déterminées par la condition de quantification suivante :

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi} \quad (\text{I-5})$$

Avec :

$n$  = nombre quantique principal,  $n \in \{1 ; 2 ; 3 ; \dots\}$

$m$  = masse de l'électron

$r_n$  = rayon de l'orbite de l'électron autour du noyau

$v_n$  = vitesse linéaire de l'électron sur son orbite

$h$  = constante de Planck

**Postulat. 2 : postulat des émissions et absorptions d'énergie**

A chaque orbite permise correspond un niveau énergétique déterminé. Les transitions électroniques d'une orbite vers une autre se font par sauts (Quantensprünge) et sont accompagnées de l'émission ou de l'absorption d'un photon d'énergie :

$$E = |E_f - E_i| = hf \quad (\text{I-6})$$

Avec :

$E_i$  = énergie correspondant à l'orbite de départ

$E_f$  = énergie correspondant à l'orbite d'arrivée

$f$  = fréquence du rayonnement émis ou absorbé



**I-5.2.1-b Etude des orbites : Modèle classique de Rutherford [26]**

Considérons un atome d'hydrogène et admettons que, conformément au modèle planétaire de Rutherford, l'électron de charge  $q_e = -e$  et de masse  $m$  tourne avec une vitesse linéaire  $v$  autour du proton de charge  $q_p = e$  et de masse  $m_p \gg m$ .

**Système** : électron soumis à la force de Coulomb d'intensité  $F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_e q_p|}{r^2}$

**Repère** : repère de Frenet

D'après le 2<sup>e</sup> principe de Newton :  $\sum \vec{F} = m\vec{a}$  selon la normale :  $F_c = ma_n$

En remplaçant :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_e q_p|}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = mv^2 \Rightarrow r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad (\text{I-7})$$

**Conclusion** : D'après la théorie classique, tous les rayons sont permis car il n'existe aucune condition limitant les valeurs possibles de  $v$ .

**I-5.2.1-c Etude des orbites : Modèle de Bohr [26]**

D'après le 1<sup>er</sup> postulat de Bohr, seules les orbites dont les rayons sont définis par :

$$mv_n r_n = n \frac{h}{2\pi} \quad (\text{I-8})$$

Permettent à l'électron de graviter sans émission de rayonnement autour du proton. Les vitesses possibles sont ainsi données par :

$$v_n = n \frac{h}{2\pi m r_n} \quad (\text{I-9})$$

En remplaçant l'expression (I-9) dans l'expression (I-7) on trouve :

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 \quad (\text{I-10})$$

**Conclusions:**

En tenant compte du 1<sup>er</sup> postulat de Bohr, on constate que  $r_n$  ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. Les orbites permises sont situées sur des couches sphériques et on centriques (Schalen) de rayons discrets  $r_1$  ;  $r_2$  ;  $r_3$  ; etc. autour du noyau. Pour cette raison, le modèle de Bohr est encore appelé « modèle des couches » (Schalenmodell)

$n = 1$  couche K

$n = 2$  couche L

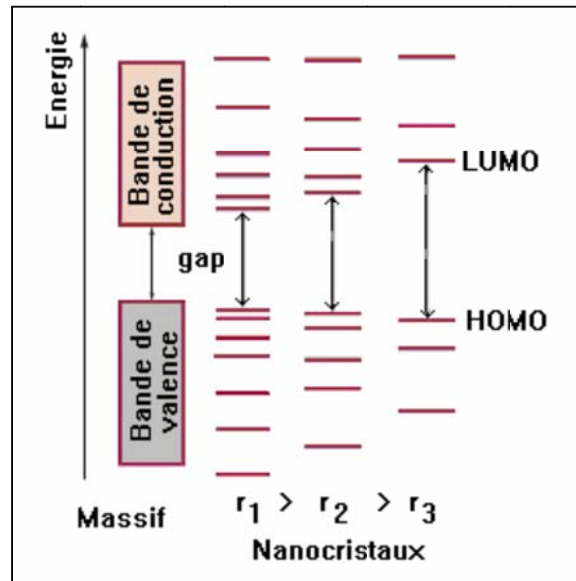
$n = 3$  couche M etc.

Les rayons des différentes couches K, L, M... , sont proportionnels au carré du nombre quantique principal  $n$  :  $r \sim n^2$

L'orbite la plus proche du proton est celle correspondant à la couche K ( $n = 1$ ). Le rayon de cette orbite vaut **l'équation I-4**.

***I-5.3 Structures électroniques dans les nanocristaux semi-conductrices :***

Dans le cas des nanocristaux semi-conductrices, la situation du diagramme énergétique est complètement différente de celle de l'état massif. La présence d'une structure à niveaux discrets au lieu d'une structure de bande a pour effet d'une part, d'espacer d'avantage les niveaux d'énergie, particulièrement le plus haut niveau de la BV et le plus bas niveau de la BC. D'autre part, l'énergie cinétique de la paire électron-trou (exciton) augmente. C'est pourquoi, l'appel à la théorie des orbitales moléculaires et l'emploi des termes HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée, en anglais Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante, en anglais Lowest Unoccupied Molecular Orbital), à la place de BV et BC, est nécessaire.



**Figure I.11:** Evolution de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de taille décroissante. [27]

Une discrétisation des niveaux électroniques [28] au lieu du continuum d'états constituant les bandes d'énergie du fait de la diminution du nombre d'atomes dans le semi-conducteur; ce qui se traduit par une augmentation de la bande interdite: les niveaux HOMO et LUMO (figure I .11) qui déterminent le gap du nanocristal s'écartent au fur et à mesure que la taille des cristallites diminuent. C'est la raison pour laquelle on dit que les nanocristaux semi-conducteurs sont à gap ajustable.

Les propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices sont étroitement liées à la structure électronique. Le confinement du pair électron – trou dans une particule de taille nanométrique change considérablement l'énergie correspondante aux transitions optiques. En effet, deux énergies doivent être prises en compte lors du calcul de la première transition excitonique : l'énergie du confinement et l'énergie coulombienne responsable de la formation de l'exciton. Ces deux énergies sont en relation directe avec le rayon de la particule, mais elles évoluent de manière différente.

L'énergie du confinement varie comme l'inverse du carré du rayon du nanocristal ( $\propto 1/R^2$ ). Alors que l'énergie coulombienne varie comme l'inverse de la du rayon du nanocristal ( $\propto$

1/R). Elles déterminent le régime de confinement des porteurs de charges : faible, fort ou intermédiaire.

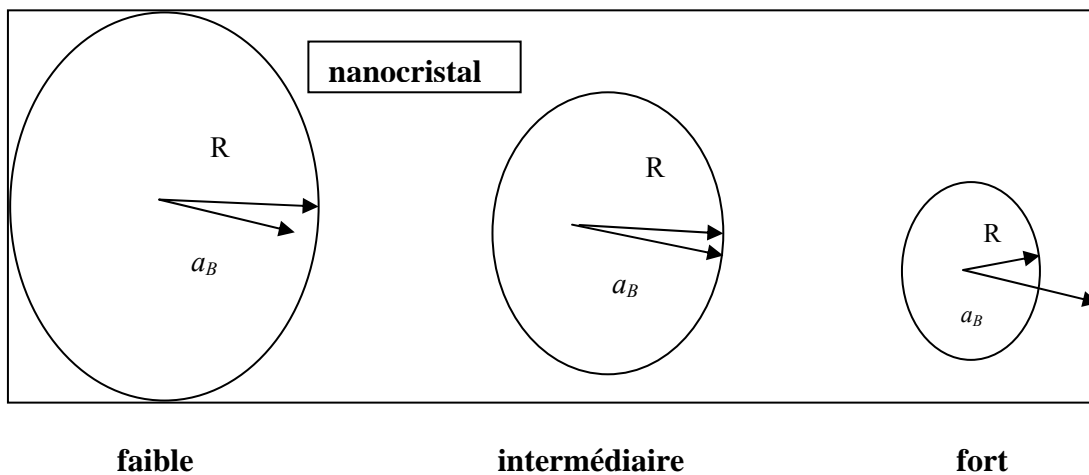
La réduction des dimensions d'un matériau semi-conducteur massif à l'échelle nanométrique provoque des modifications significatives de ses propriétés optiques lorsque le rayon du nanocristal ( $R$ ) et le rayon de Bohr ( $a_B$ ) de l'exciton, considéré comme longueur de référence, deviennent comparables. Dans ce cas les effets excitoniques sont importants puisque la proximité du paire électron-trou est "forcée" par la géométrie du matériau.

Les trois régimes de confinement possibles (Fig. I-12) sont alors définis par comparaison du rayon  $R$  du nanocristal et du rayon de Bohr  $a_B$  [17] :

\*le régime de faible confinement apparaît pour  $R > a_B$

\*le régime de confinement intermédiaire se présente lorsque  $R \sim a_B$

\*et finalement le régime de fort confinement apparaît lorsque  $R < a_B$



**Figure I.12** : Les trois régimes de confinement pour un nanocristal.

### **I-6: Bandes interdite des composés III-V :**

L'étude de leur structure de bandes montre toutefois, que les éléments les plus légers donnent des composés dont la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse

effective des électrons est élevée. Des matériaux, comme les composés contenant du bore, ou de l'aluminium, sont ainsi moins intéressants pour l'électronique rapide. Le tableau I-3 résume cette situation en donnant l'énergie  $E_g$  de bande interdite, la masse effective  $m^*/m_0$  (où  $m^*$  et  $m_0$  sont respectivement la masse effective et la masse de l'électron dans le vide) des électrons du bas de la bande de conduction, la mobilité électronique à champ faible  $\mu$  et le paramètre cristallin  $a$ .

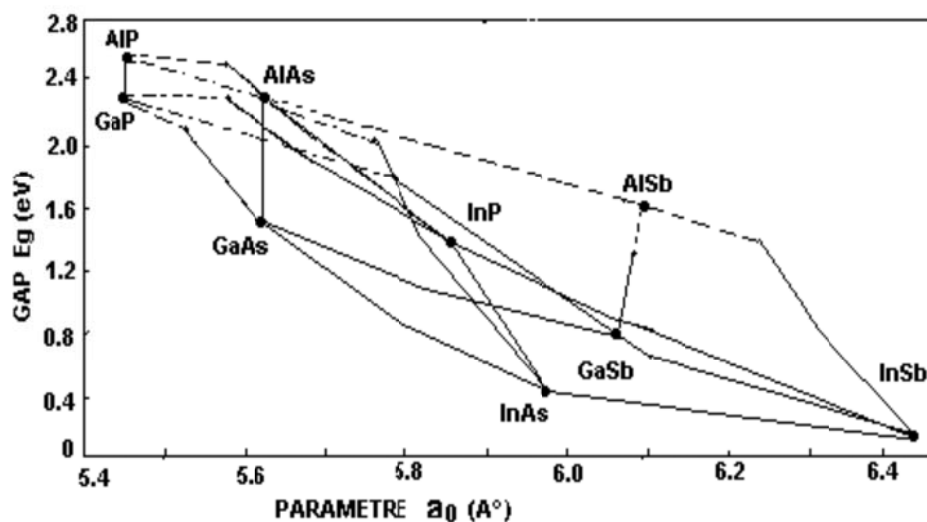
Des semi-conducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphure d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'aluminium (AlAs), mais également les alliages ternaires et quaternaires qui en découlent, présentent des propriétés très intéressantes pour les applications hyperfréquences. Ces alliages ternaires et quaternaires sont réalisés par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne.

**Tableau I-3** : propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K. [29]

Composé III-V	$E_g$ (eV)	$m^*/m_0$	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V.s)	$a$ (Å)
B N	7,5	-	-	3,6150
Al P	2,45	-	-	5,4510
Al As	2,16	-	-	5,6605
Al Sb	1,58	0,12	200	6,1355
B P	2,0	-	-	4,5380
Ga N	3,36	0,19	380	a=3,189 c=5,185
Ga P	2,26	0,82	110	5,4512
Ga As	1,42	0,067	8500	5,6533
Ga Sb	0,72	0,042	5000	6,0959
In P	1,35	0,077	4600	5,8686
In As	0,36	0,023	33000	6,0584
In Sb	0,17	0,0145	80000	6,4794

Le diagramme de la figure (I-13) représente les variations de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre cristallin  $a$  qui varie lui-même avec la composition. Les points du graphe figurent la position des composés binaires stœchiométriques, et les lignes représentent l'évolution du gap  $E_g$  et du paramètre cristallin  $a$ , en fonction de la composition des alliages ternaires. Certaines lignes présentent un point anguleux qui dénote une transition entre un gap direct et un gap indirect. Ce diagramme est donc très important parce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposé en couche mince, par épitaxie, sur un substrat binaire comme GaAs ou InP. Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques. [30]

Ce diagramme montre qu'il est possible d'obtenir des matériaux dont la largeur de bande interdite, et donc les propriétés optiques, varient dans une large gamme. Il existe cependant une contrainte importante pour la fabrication de ces matériaux, qui sont réalisés en couches minces par croissance épitaxiale sur un substrat binaire le paramètre cristallin doit être très proche de celui du substrat. Le diagramme de la fig I-13 permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être épitaxié en couche mince sur des substrats binaires.



**Figure I-13** : Bandes interdites des principaux composés III-V en fonction des paramètres cristallins [31]

**I-6.1 Effet des perturbations externes sur les paramètres de bande :****1-l'effet de la température :**

Le changement de la température induite du gap de la bande d'énergie par exemple peut être généralement donné en termes des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  de l'équation de Varshni [32] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (\text{I-11})$$

Où  $E_g(0)$  est le gap de la bande d'énergie à 0 K,  $\alpha$  est en électronvolts par degré Kelvin, et  $\beta$  est proportionnel à la température de Debye (en kelvins).

Sans compter que les changements de la structure de bande induits par la dilatation thermique du réseau, la dépendance de la température de  $E_g$  est principalement due aux interactions de phonon-électron [terme de Debye-Waller (processus de deux-phonon) et terme de ventilateur (processus d'un phonon)]. [33]

Lautenschlager et al [34], ont récemment proposé une dépendance de la température avec une équation contenant le facteur d'occupation des phonons de Bose-Einstein

$$E_g(T) = E_B - a_B \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{T}{\theta}} - 1}\right) \quad (\text{I-12})$$

Où le paramètre  $\theta$  décrit la fréquence moyenne des phonons impliqués et  $a_B$  est la force d'interaction.

**2-l'effet de la pression :**

Les effets de la pression sur les paramètres de bande ont été étudiés pour le GaAs, GaSb, GaP et  $\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  par beaucoup d'auteurs. [35] L'augmentation de la pression hydrostatique  $p$  augmente habituellement le gap de la bande d'énergie  $E_g$  de la façon suivante :

$$Eg(p) = Eg(0) + ap + bp^2 \quad (\text{I.13})$$

Indiquons qu'il existe de nombreux autres exemples de transitions de phases entre variétés allotropiques d'un solide, comme le soufre, le carbone qui se présente soit sous forme de graphite soit sous forme de diamant, ou encore la glace lorsqu'elle est soumise à de très fortes pressions de l'ordre de 2000 bars. Un exemple assez remarquable de polymorphisme correspond au cas de l'étain dont on connaît au moins trois variétés pour la forme solide. Nous parlerons des deux principales : l'étain blanc (ordinaire) et l'étain gris.

La variété stable de l'étain dans les conditions habituelles de température est l'étain blanc  $\text{Sn}(\beta)$ , qui cristallise dans la forme quadratique centrée. C'est un métal blanc, de densité 7.28, peu dur et très malléable. L'étain blanc a été très longtemps utilisé pour la fabrication de la vaisselle, compte tenu de sa propriété de ne pas être facilement oxydé par des solutions faiblement acides. De plus, contrairement à d'autres métaux comme le cuivre ou le plomb, il ne forme pas de composés nocifs au contact des produits alimentaires. Au-dessous de 12 à 13°C, la forme cristalline de l'étain  $\beta - \text{Sn}$   $\text{Sn}(\beta)$  devient instable. La forme stable est alors l'étain  $\text{Sn}(\alpha)$  ou étain gris, qui cristallise dans la structure cubique à faces centrées.

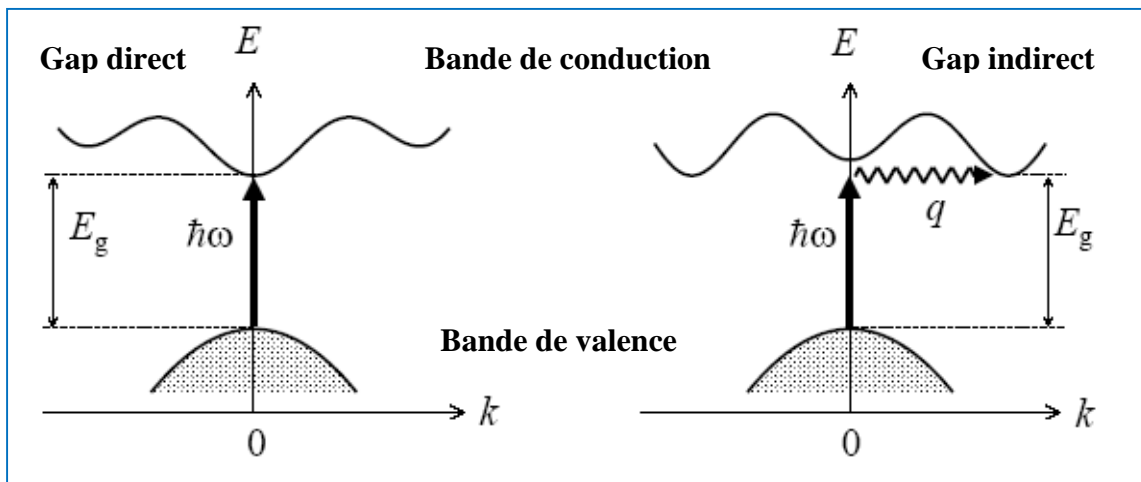
Cette phase est obtenue pour les composés III-V sous l'action de forte pression extérieurs.

### **I-7: Propriétés optiques des semi-conducteurs et des nanocristaux :**

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont intimement liées à leur structure électronique dans la mesure où elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques.

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons [36]. Dans le cas d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte, les transitions optiques à travers le gap ne peuvent avoir lieu que grâce à une interaction supplémentaire, par exemple celle d'un phonon.





**Figure I.14** les transitions optiques directes et indirectes. [37]

Un semi-conducteur à bande interdite indirecte comme le GaP, est un très mauvais émetteur de lumière et c'est pourquoi le Silicium qui a eu tant de succès en microélectronique n'est pas un bon matériau pour l'optoélectronique.

En revanche, un matériau à bande directe comme le GaAs, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point  $\mathbf{k} = 0$  (voir Figure I-14), est un très bon émetteur de lumière.

Un problème important concernant les diodes émettrices de lumière est l'extraction de la lumière de l'intérieur du matériau vers l'extérieur. En effet, une fois un photon émis, il n'est pas du tout sûr qu'il sorte du semi-conducteur : en raison du fort indice de celui-ci, l'angle de réflexion totale interne est faible : il est en gros égal à  $17^\circ$  pour GaAs, ce qui signifie que seulement 2% de l'angle solide total permet aux photons de sortir du semi-conducteur sur une face. En conséquence, très nombreux sont les photons qui sont réfléchis à l'intérieur et finalement réabsorbés !

L'énorme enjeu commercial autour des diodes émettrices de lumière (LEDs) motive pour cela aujourd'hui toute une communauté à la recherche de la structure optique idéale pour sortir la lumière d'une diode : miroirs antireflets, microcavités, pyramides, structures à bande interdite photonique... Le problème n'est pas simple du tout.

### *I-7.1 Absorption optique :*

On appelle absorption de la lumière, le phénomène de diminution de l'énergie de l'onde lumineuse lors de sa propagation dans la substance, qui se produit par suite de la transformation de l'énergie de l'onde en énergie interne de la substance ou en énergie d'émission secondaire ayant autre composition spectrale et autres directions de propagation.

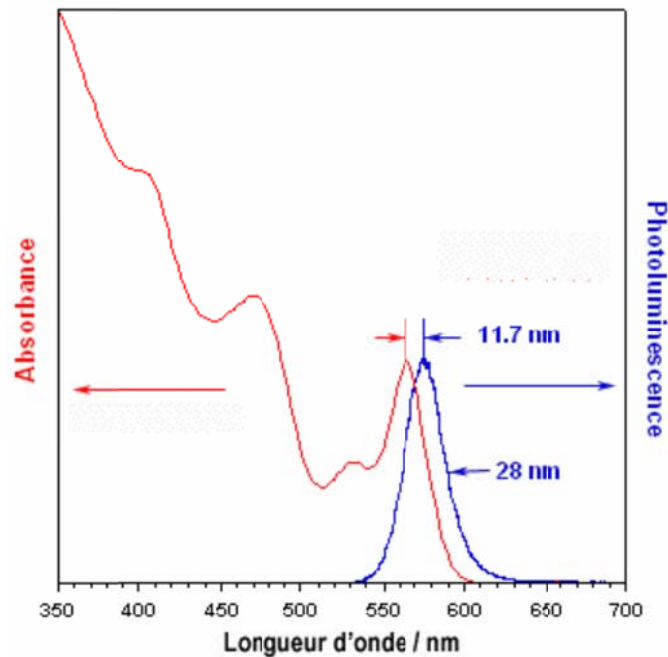
L'absorption de la lumière dans la substance est décrite par la loi de Lambert-Bouguer :

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (\text{I.14})$$

où  $I_0$  et  $I$  sont les intensités de l'onde lumineuse monochromatique plane à l'entrée d'une couche d'absorbant d'épaisseur  $d$  et à la sortie de celle-ci,  $\mu$  le facteur linéaire d'absorption de la lumière par la substance.

La valeur de  $\mu$  dépend de la fréquence de la lumière, de la nature chimique et de l'état de la substance. [38]

L'absorption d'un photon par le nanocrystal NC a lieu si son énergie est supérieure au gap. A cause du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypsochrome (c'est-à-dire vers un déplacement des énergies plus élevées et donc s'effectuant vers des courtes longueurs d'onde, cf glossaire) du seuil d'absorption [39, 40]. De plus, on observe l'apparition d'un maximum bien défini près du seuil qui correspond au pic excitonique, c'est-à-dire la transition optique du premier état excitonique (Figure I-15). Alors que la position de ce pic dépend du gap et donc de la taille des NCs, sa forme et sa largeur sont influencées par leur distribution en taille. Par conséquent des échantillons polydisperses (non uniforme) ne présentent généralement qu'un épaulement dans leur spectre à la position de la transition excitonique. Des bandes d'absorption moins définies aux énergies plus élevées correspondent à des états excités de plus haute énergie, leur résolution dépendant également de la polydispersité de l'échantillon [41].



**Figure I-15:** Spectres d'absorption UV-visible et d'émission pour un échantillon de nanocristaux de CdSe de 3,3 nm [42]

### ***1.7.2 : Photoluminescence :***

La luminescence est définie comme une émission de lumière visible ou proche du visible par un corps, après absorption d'énergie. La source d'énergie excitatrice peut être un rayonnement électromagnétique, un bombardement par particules, une déformation mécanique, une réaction chimique ou la chaleur. Les matériaux utilisés à cet effet sont les semi-conducteurs II-VI et III-V à transitions directes (transitions bande à bande), c'est à dire des transitions qui conservent le nombre d'onde K.

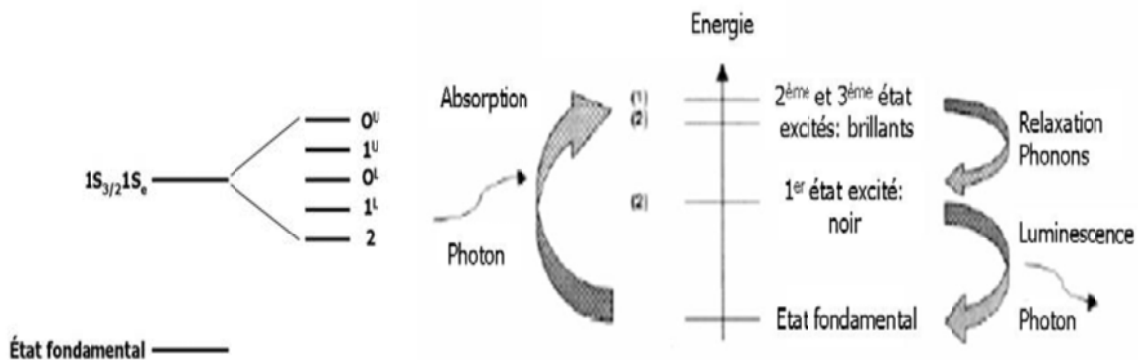
Dans les solides luminescents et plus particulièrement dans les matériaux que l'on appelle luminophores, la luminescence est généralement due à une recombinaison de porteurs piégés par des défauts (lacunes, interstices, ions dopants, ...) présents dans le cristal en faible proportion. Ces défauts ont des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite du semi-conducteur.

La photoluminescence consiste à exciter le semi-conducteur à l'aide de photons d'énergie égale (excitation résonante) ou supérieure (excitation non-résonante) à l'énergie de la bande interdite; ce qui crée une population de paires électron-trou. [38]

Pour les nanomatériaux, la photoluminescence correspond à une émission dans le domaine visible, qui se trouve décalée vers les grandes fréquences (déplacement vers le bleu). Cet effet est observé dès que l'une au moins des dimensions cristallines est nanométrique. En effet, lorsque l'une des dimensions de l'espace de confinement devient inférieure au rayon de Bohr des excitons pour le matériau massif (puits quantique pour les nanoparticules) apparaît une quantification des niveaux d'énergie. [17]

Après l'absorption d'un photon par le nanocristal NC, conduisant à la formation d'un exciton, le système peut retourner à son état fondamental via une recombinaison radiative d'électron-trou. Le spectre de photoluminescence (PL) correspondant présente une raie fine et symétrique qui se décale selon la taille des nanocristaux semi-conducteurs NCs (Figure I-15).

En théorie, cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap  $E_g$ . En fait, la raie de PL est déplacée de quelques nm vers les grandes longueurs d'onde par rapport au pic excitonique dans le spectre d'absorption. Ce décalage appelé décalage de Stokes (en anglais Stokes shift) a son origine dans la structure particulière des niveaux énergétiques des NCs. En effet, les modèles utilisant l'approximation de la masse effective montrent que, dans le CdSe wurtzite massif, le premier état excité de l'exciton ( $1S_{3/2} 1S_e$ ) est dégénéré 8 fois [43].



**Figure I-16 :** **A gauche :** Structure du premier état excité de l'exciton dans des NCs de CdSe. **A droite :** Représentation schématique des états d'exciton de NCs de CdSe impliqués dans les processus d'absorption et de PL. [17]

### I- 8: Les avantages des semi-conducteurs III-V et des nanocristaux:

Les principaux avantages des semi-conducteurs III-V sont les suivants :

- leur propriété semi-isolant (substrat SI) permet la fabrication des circuits intégrés hyperfréquences.
- leur résistance aux radiations.
- leur capacité de travailler à des températures plus importantes que celle du silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires.
- Leurs performances vitesse/consommation nettement supérieure à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques).
- Leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHZ à plus de 100 GHZ.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelque Giga Hertz [44].

La filière des composés III-V est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son

développement ont donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium [45].

Les composés III-V sont donc parfaitement appropriés à la réalisation de circuits hyperfréquences. On peut classer ces circuits par type :

**1-** Les circuits bas niveau :

- Amplification faible bruit,
- Fonction de contrôle,
- commutation, etc.

**2-** Les circuits de puissance : Parmi les applications évoquée par la nouvelle technologie, le domaine des télécommunications pour les composants discrets et le balayage électronique radar pour les circuits intégrés micro-ondes

**3-** Les circuits numériques : Pour toutes les applications qui étaient couvertes jusqu'à présent par des circuits intégrés bipolaires au silicium.

*Les matériaux pour microélectronique et optoélectronique III-V à base de gallium :*

Il s'agit de semi-conducteurs tels que GaAs (arséniure de gallium), et de composés ternaires de type GaAsAl (arséniure de gallium et d'aluminium). Les applications spécifiques de ces matériaux sont les amplificateurs de puissance pour la téléphonie mobile ou les circuits de commande pour les communications optiques à très haut débit. Les développements nécessaires concernent l'optimisation des technologies de croissance.

Le nitrure de gallium (GaN) est un semi-conducteur à large bande interdite (3,4 eV) utilisé en optoélectronique et dans les dispositifs de grande puissance ou de haute fréquence. C'est un composé binaire (groupe III/groupe V) qui possède une semiconductivité intrinsèque. Il est peu sensible aux rayonnements ionisants (comme tous les autres nitrures du groupe III), ce qui fait de lui un matériau approprié pour les panneaux solaires des satellites.

## *Les matériaux pour optoélectronique III-V à base de bore :*

Les composés à base de bore appartiennent à la famille des semi-conducteurs III-V. Ce sont des composés à grand gap, particulièrement intéressants pour leurs applications dans le domaine des températures élevées, et pour la réalisation de composants en optoélectronique

## *Les nitrures d'éléments III :*

Les nitrures d'éléments III sont des semi-conducteurs remarquables car ils couvrent l'ensemble du spectre visible ainsi que les ultraviolets A et B. Les dispositifs optoélectroniques à base de nitrures présentent aujourd'hui des performances exceptionnelles, malgré une densité de dislocations très élevée ( $> 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ) et des champs électriques intrinsèques géants (plusieurs MV/cm).

Les nanocristaux de semi-conducteurs NCs, présentent de nombreuses applications potentielles grâce à leurs propriétés nouvelles, contrôlables notamment par leur forme, leur taille et leurs ligands de surface. Leur synthèse fait l'objet de multiples études dans le but d'en simplifier le protocole, d'en diminuer le coût et d'en augmenter la production tout en gardant de bonnes propriétés optiques. Les NCs obtenus présentent un RQ et une photostabilité faible, qui peuvent être très fortement améliorés par la croissance d'une coquille d'un semi-conducteur à gap plus grand à leur surface.

Les nanocristaux de semi-conducteurs ont quelques caractéristiques les rendant intéressants pour l'imagerie moléculaire:

- Leur coefficient d'absorption est plus élevé que ceux des colorants organiques aujourd'hui utilisés ;
- Ils sont plus stables (éclairés, ils peuvent continuer à émettre une lumière fluorescente durant plusieurs minutes, voire pour certains plusieurs heures) que les colorants organiques (qui *photoblanchissent* (i.e. perdent leur capacité de fluorescence) dans les quelques secondes suivant leur éclairage) ;

- Ils ont de bons rendement de fluorescence (jusqu'à 80 % de la lumière absorbée est rendue sous forme de fluorescence) ; les plus petits émettent dans le bleu et les plus "gros" dans le rouge ;
- On sait de mieux en mieux les solubiliser dans l'eau et les conjuguer à des molécules-cibles via des ligands organiques qu'on leur a préalablement associés.

## I-9 Conclusion:

Il existe donc un domaine de taille, intermédiaire entre celui des nanocristaux et celui des matériaux massifs, dans lequel peuvent apparaître de nouvelles propriétés physiques qui pourraient être mises à profit dans les applications technologiques. La taille étant un paramètre que l'on peut contrôler en faisant varier les paramètres de synthèse, cela permet de balayer une propriété physique dans une certaine gamme et de l'adapter aux besoins.

Dans ce chapitre on a présenté les propriétés physiques des matériaux III-V, ainsi que les structures cristallines, les bandes d'énergies, et les nanocristaux. Puis on a donné les propriétés optiques des semi-conducteurs et des nanocristaux.

On conclut que :

- La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite *ZincBlende*.
- Les nitrures d'éléments III se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure wurtzite (hexagonale) et la structure zinc blende (cubique).
- Le nitrure de bore BN cristallise sous trois phases : Hexagonale (h-BN), zinc blende (c-BN), et wurtzite (w-BN).
- Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde.
- Les structures nanocristaux (NCs) présentent de nombreuses applications potentielles grâce à leurs propriétés nouvelles, contrôlables notamment par leur forme, leur taille. Leur synthèse fait l'objet de multiples études dans le but d'en simplifier le protocole, d'en diminuer le coût et d'en augmenter la production tout en gardant de bonnes propriétés optiques.



**Références :**

- [1] : CASTAGNE, R., DUCHEMIN, J.P., GLOANNEC, M., RUMELHARD, Ch., Circuits Intègres en Arséniure de Gallium, Collection technique et scientifique des télécommunications, Masson (1989)
- [2]: PANKOVE, J.L., Optical processes in semiconductors, Dover publications Inc. (1971)
- [3]: C.Kittel *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod (1972)
- [4]: O. Krebs and P. Voisin, Phys. Rev. Lett. 77, 1829 (1996).
- [5]: Fabien GUILLOT, Développement de nanostructures à base de semi-conducteurs III-Nitrures pour l'optoélectronique infrarouge, l'Université Joseph Fourier – Grenoble I. (2007).
- [6] : Chapitre I : Les nitrures en phase cubique pour l'optoélectronique.
- [7]: Landolt-Börnstein, edited by O. Madelung, Numerical Data and Functional Relationships in science and Technology- Crystal and solid state physics, Vol. III (Springer, Berlin, 1972).
- [8]: R.H. Wentorf, J. Chem. Phys. **26**, 956 (1957).
- [9]: C.A. Brookes, R.M. Hooper and W.A. Lambert, Phil. Mag. **A47**, L9 (1983).
- [10]: W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman : *Nature* 347, 354-358 (1990).
- [11]: Benjamin- Mills. Natural sciences at Cambridge (2004-2006).
- [12]: Adachi S. Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Department of Electronic Engineering. Gumma University, Japon, (2005).
- [13] : Myriam Protiere, Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse, L'université JOSEPH FOURIER. (2007).
- [14]: S. Datta and B. Das, Appl. Phys. Lett. 56, 665 (1990).
- [15]: James D. Patterson, Bernard C. Bailey, Solid-state physics "Introduction to the Theory" October (2005).
- [16]: Henry Mathieu, physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2 10 005654 9, Paris. (2001).
- [17]: NASRI Fatima, Élaboration et caractérisation de films minces de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur CdTe, Université Mentouri, Constantine. (2012).
- [18] : S.G. Romanov, A.V.Fokin, V.V.Tretijakov, V.Y.Butko, V.I.Alperovich, N.P.Jhonson, C.M. Sotomayor torres, J.crys.growth 159, 857 (1996).
- [19]: E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, J.M. Garcia, P.M. Petroff, cond. mat. 990433, v2 (1999).

- [20]: Kittel, C. Physique de l'Etat Solide. Dunod. , 1983.
- [21]: Bimberg, D. et coll. Landolt-Börnstein Series: Crystal and Solid State.
- [22]: L. Besombes, thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble I (2001).
- [23]: A. Othmani, J.C. Plenet, E. Berstein, C. Bovier, J. Dumas, P. Riblet, P. Gilliot, R. Levy, G.B. Grun, J. crystal growth 144, 141 (1994).
- [24]: T. Itoh, Y. Iwabuchi, M. Ktaoka, phys .stat. sol. (b) 145, 567 (1988).
- [25]: S. Dang, C. Gourgon, N. Magnea, H. Mariette, C. Vieu, Semicond. Sci.Technol. 9, 953 (1994).
- [26]: Chapitre 10: Atome de Bohr. Rev<sup>1<sup>re</sup></sup> B et C,120.
- [27]: F. Chandezon et P. Reiss, Techniques de l'ingénieur RE 22-14 (2004).
- [28]: B. Salem, thèse de doctorat INSA Lyon (2003).
- [29]: Benaïcha Mouna. Etude des matériaux semi-conducteurs III-V Application à la conversion photovoltaïque (2007).
- [30]:Nicolas Grandjean, Jean Massies, Matériaux de basse dimensionnalité, Groupe d'études des semi-conducteurs, CNRS (université de Montpellier II).
- [31]: John H. Davies, The physics of low-dimensional semiconductors, Cambridge University Press, (1998).
- [32]: J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 556 (1976).
- [33] : Resultats de S. N. Sahu et al. Phys. status Solidi B 122, 661 (1984)
- [34]: W.T.Anderson, simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany.
- [35]: Z. Hang, H. Shen, and F. H. Pollak, Solid State Commun. 73, 15 (1990).
- [36]: F. Chandezon et P. Reiss, Techniques de l'ingénieur RE 22-14 (2004).
- [37]: Jean-Marc Frigerio Institut des NanoSciences de Paris. Ecole d'automne "MODELISATION" (2004).
- [38]: Riad Boulkroune. Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopés par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS, (2008).
- [39]: Ekimov, A. I.; Hache, F.; Schanne-Klein, M. C.; Ricard, D.; Rodina, A. V.Kurdryavtsev, I. A.; Yazeva, T. V.; Efros, A. L. Absorption and Intensity Dependent Photoluminescent Measurements on CdSe Quantum Dots: Assignment of the First Electronic Transition J. Opt. Soc. Am. B (1993).

[40]: Woggon, U. Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots Springer Verlag (1997), Berlin.

[41]: Gaponenko, S. V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals Cambridge University Press (1998), Cambridge (UK).

[42]: K. Djebli Etude des caractéristiques structurales et optiques des nanoparticules de ZnS encagées dans la zéolithe Y ; (2011).

[43]: Norris, D. J.; Sacra, A.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. Measurement of the Size Dependent Hole Spectrum in CdSe Quantum Dots Phys. Rev. Lett. (1994).

[44] : J.Zimmermann, Etude par la méthode Monté Carlo des phénomènes de transport électronique dans le Silicium de type N en régime stationnaires et non stationnaire. Application à la simulation de composants submicroniques, université de L'ille 1, (1980)

[45]: W.T.Anderson simulation of Semiconductor Device failure Mechanisms, Naval research Laboratory, Washington. D. C, 2. Fraunhofer Institute, Freiburg, Germany (2003)

# Chapitre II

*La méthode Tight Binding :  
(effet de la haute pression)*

### II-1 Introduction :

La théorie électronique des solides est basée sur la notion des porteurs de charges, c-à-d les électrons et les trous. Leurs mouvements dans le champ périodique d'un cristal diffèrent considérablement du mouvement de l'électron libre.

Dans la théorie des solides développée par Bloch [1] et Peierls [2], l'interaction d'un électron avec un réseau cristallin est décrite par l'introduction d'un champ électrique effectif avec un potentiel périodique. Dans le modèle de Bloch-Peierls, un cristal est traité comme une grande molécule singulière dans laquelle les électrons ne sont pas reliés à des atomes individuels et peuvent ainsi se déplacer librement dans le cristal.

Un autre modèle équivalent à celui de Bloch-Peierls, est le modèle de Heitler-London qui représente une approximation destinée pour étudier les molécules. Ce modèle considère chaque électron lié à un noyau défini.

Les principales hypothèses suivantes forment la base de la théorie des bandes qui conduit à l'image de bande du spectre énergétique de l'électron dans les solides.

- 1- Un solide est considéré comme un cristal périodique idéal.
- 2- Les positions d'équilibre des sites d'un réseau cristallin sont fixées, c-à-d que les noyaux atomiques sont considérés comme immobiles (approximation adiabatique). Les petites vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre, qui doivent être décrites par des phonons, sont introduites comme des perturbations dans le spectre énergétique des électrons.
- 3- Le problème de plusieurs électrons se réduit au problème d'un seul électron en décrivant l'effet de tous les électrons restant sur un électron seul par un champ périodique moyen.

Dans ce chapitre nous allons parler de la méthode de tight binding (TB) utilisée pour les calculs de la structure de bande électronique, et voir un exemple d'application en utilisant le modèle de Vogl de cette méthode (TB) qui a été fait dans mon mémoire de magister [3].

## II-2 La méthode de Tight Binding fondamentale (FTB):

En 1954 Slater et Koster [4] ont présenté la méthode tight-binding comme un schéma d'interpolation pour faciliter l'analyse de la structure de bande et la densité d'état. Ceci veut dire qu'on peut facilement avoir des solutions de bandes d'énergie en un point arbitraire dans la zone de Brillouin. C'est une méthode très utile en raison de son efficacité informatique (rapidité d'exécution); il est maintenant possible de traiter un système contenant des milliers d'atomes avec l'exactitude comparable à celle de premier principe [5].

Slater et Koster furent les premiers à développer ce qu'on appelle maintenant la méthode tight binding (TB) ou formalisme de Slater Koster (SK) qui est une extension de la méthode originale de Bloch, c-à-d la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [6].

Nous commençons par un ensemble d'atomes  $i$ , situés aux positions  $b_i$ , où les vecteurs du réseau sont dénotés  $R_m$ . Chaque atome a un ensemble d'orbitales atomiques  $\Phi_{i\alpha}$ , où  $\alpha$  représente l'ensemble des nombre quantiques  $(n, l, m)$ .

En général, ces orbitales ne sont pas orthogonales, mais nous pouvons employer la méthode de Löwdin [7] pour construire un ensemble de fonctions d'onde  $\Psi_{i\alpha}$ , qui sont orthogonales, et qui ont les mêmes propriétés de symétrie que celle de  $\Phi_{i\alpha}$ :

$$\int \psi_{i\alpha}(r-R_m-b_i) \psi_{j\beta}(r-R_n-b_j) d^3r = \delta_{ij} \delta_{mn} \quad (\text{II-1})$$

De façon similaire au formalisme de la méthode LCAO et la théorie de la fonctionnelle densité de Kohn et Sham [8], nous supposons que le système peut être décrit par un ensemble de fonctions d'onde d'une seule particule sans interactions qui obéit à la statistique de Fermi. Si le système est un cristal périodique, alors la méthode LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques) ou des liaisons fortes (tight binding) ou de Bloch, consiste à construire une combinaison linéaire d'orbitales atomiques situées sur différents atomes du cristal. Les coefficients correspondant représentent les valeurs de l'onde plane  $\exp(i\vec{k}\vec{R})$  aux différentes positions  $\vec{R}$  sur lesquelles les atomes sont localisés.

Cette méthode consiste à développer les fonctions d'onde du cristal sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques  $[\xi, r_\alpha, R_1]$ , en tenant compte du théorème de Bloch auquel doivent satisfaire les fonctions d'onde du cristal

$$|\xi, r_\alpha, k\rangle = N^{-1/2} \sum e^{R_1 + r_\alpha} |\xi, r_\alpha, R_L\rangle \quad \text{Sommaton de Block (II-2)}$$

La fonction d'onde est écrite sous forme d'une somme de Block d'orbitales atomiques. Cette méthode donne de bon résultats lorsqu'il s'agit d'orbitales atomiques très localisées autour des noyaux.

Le modèle empirique de Slater et Koster peut décrire d'une manière satisfaisante l'énergie de dispersion de la bande de valence [9] mais ne reproduit pas correctement les gaps indirects des semi-conducteurs précisément au point X.

Le problème se pose donc pour les bandes de conduction antiliante. Il est alors nécessaire d'envisager un autre modèle plus développé qui peut décrire les états de conduction.

### ***II-2-1 Les orbitales moléculaires et le recouvrement des paramètres :***

Les électrons de valence dont les atomes sont liés avec les semi-conducteurs sont les orbitales  $s$  et  $p$ . Ces orbitales dans les deux atomes qui sont isolés et identiques sont présentés dans les figures (1), (2) et (3) avant le recouvrement. Les orbitales  $p_z$  ne sont pas présentes puisque leurs propriétés sont identiques à celle des orbitales  $p_y$ .

Les schémas montrent ce qui se passe pour les orbitales atomiques où les deux atomes se réunissent tout le long de la direction  $x$  jusqu'au recouvrement des orbitales atomiques pour former une molécule diatomique.

L'interaction entre les deux orbitales atomiques produit deux autres nouvelles orbitales qui sont respectivement symétriques et antisymétriques.

Les orbitales  $p$  ont deux chemins de recouvrement, quand ils se chevauchent tout le long de la direction des orbitales  $p$  comme dans la figure (2), ils forment les bandes  $\sigma$ . Ils se recouvrent dans la direction perpendiculaire aux orbitales  $p$ , ils forment les bandes  $\pi$  comme la figure (3).

L'interaction entre les orbitales atomiques change leurs énergies. Typiquement à l'énergie de l'orbital anti-liant est augmentée par une quantité déterminée par une interaction Hamiltonienne  $H$ . L'énergie de l'orbitale liée est diminuée par la même quantité.

Ce changement est dans la figure (4) pour une molécule homopolaire et hétéropolaire. Dans les deux cas  $V$  est l'élément essentiel de l'interaction Hamiltonienne entre les orbitales atomiques et se rapporte aux recouvrements des paramètres.

Pour une molécule homopolaire contenant les électrons de valences  $s$  et  $p$ , il y a des paramètres non- zéro qui se recouvrent.

$$\langle s | H | s \rangle = V_{ss} \sigma \quad (\text{II-3})$$

$$\langle s | H | p_z \rangle = V_{sp} \sigma \quad (\text{II-4})$$

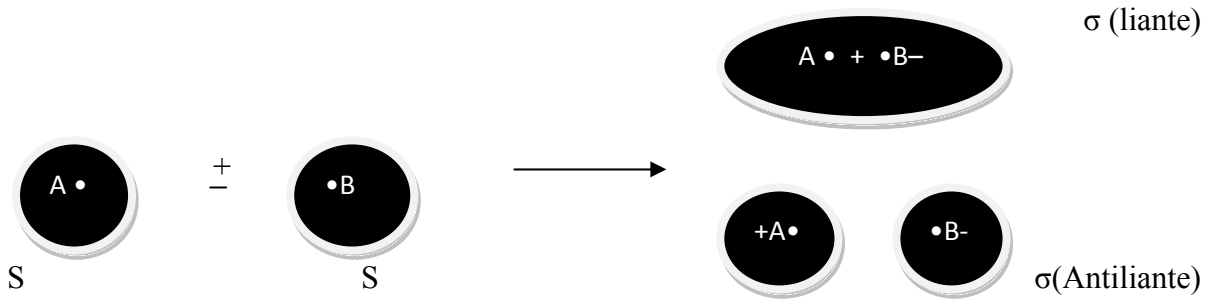
$$\langle p_z | H | p_z \rangle = V_{pp} \sigma \quad (\text{II-5})$$

Et

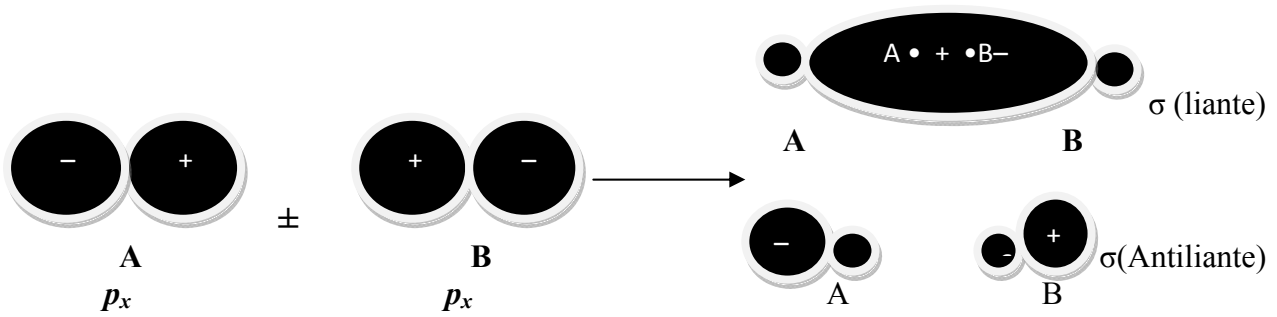
$$\langle p_x | H | p_x \rangle = V_{pp} \pi \quad (\text{II-6})$$

On note que  $\langle p_x | H | p_y \rangle = 0$  et  $\langle p_y | H | p_y \rangle = \langle p_x | H | p_x \rangle$  puisque le résultat est symétrique.

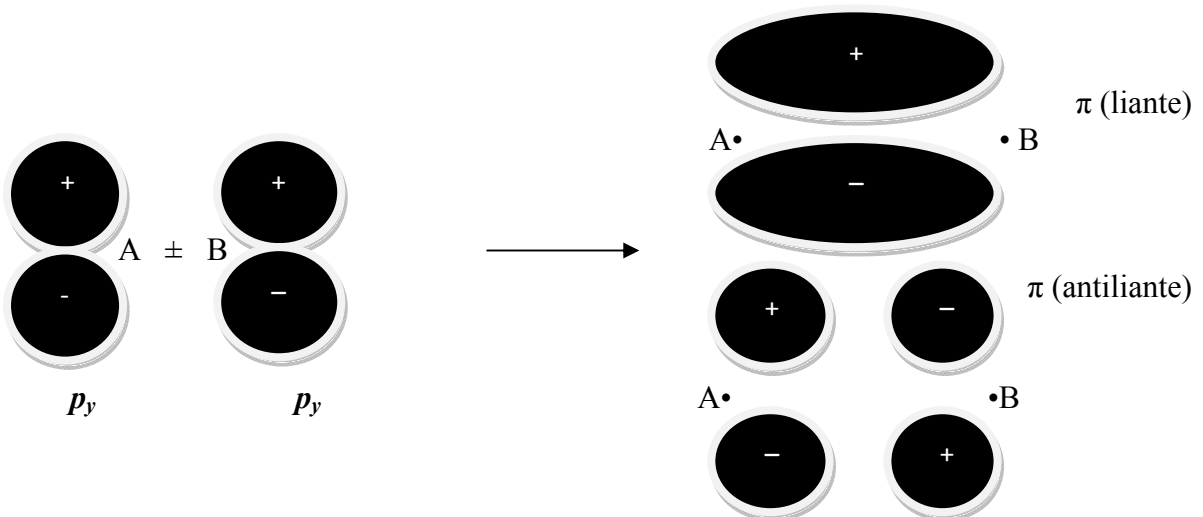




**Figure II-1:** Recouvrement de deux orbitales  $s$  à partir des orbitales  $\sigma$  liantes et antiliantes

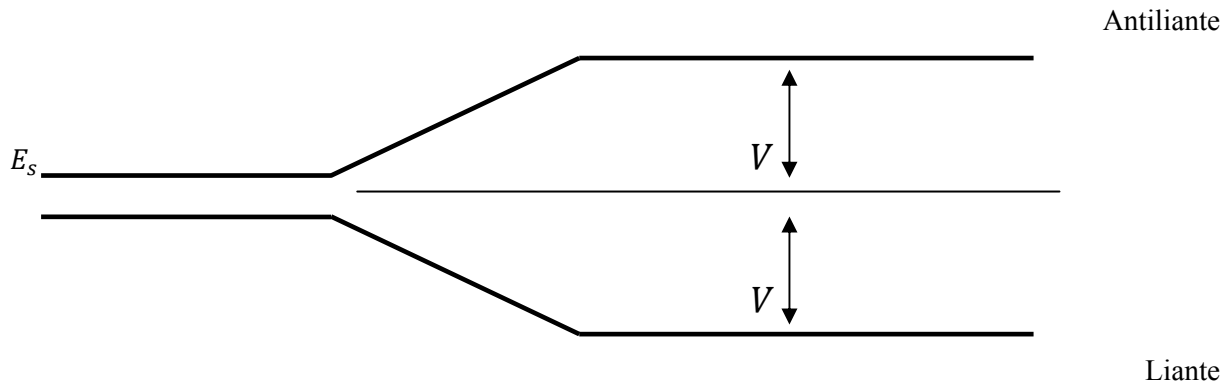


**Figure II-2 :** Recouvrement de deux orbitales  $p_x$  le long de l'axe X à partir des orbitales  $\sigma$  liantes et antiliante

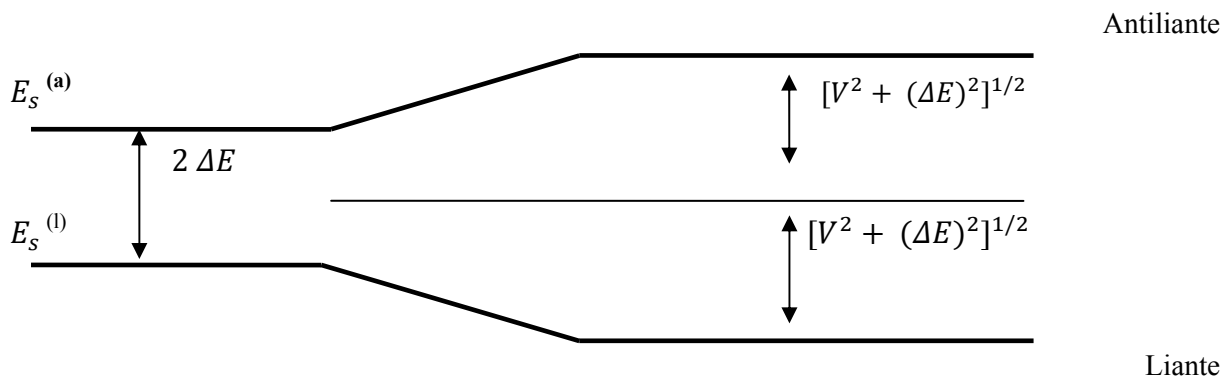


**Figure II-3:** Recouvrement de deux orbitales  $p_y$  à partir des orbitales  $\pi$  liante et antiliantes

a) Molécule Homopolaire



b) Molécule hétéropolaire



**Figure II-4:** Effet du recouvrement des orbitales de l'énergie égalisée de  
**(a)** molécule homopolaire diatomique et **(b)** molécule hétéropolaire diatomique

Le concept des orbitales liantes et anti-liant introduit dans les molécules peut être facilement prolongé aux cristaux si seulement les orbitales de chaque atome se recouvrent du Crystal avec les proches voisins. C'est une approximation raisonnable pour tous les solides.

Les résultats du recouvrement des orbitales dans les solides c'est l'élargissement dans les bandes des orbitales liantes et antiliantes. Ces dernières qui sont occupées par les électrons forment les bandes de valence et les autres vides forment les bandes de conduction.

Par exemple, dans un solide de coordonné tétraédrique, chaque atome est entouré par ses quatre proches voisins. Les vecteurs  $d$  reliant l'atome central à ces proches voisins qui sont différents, donc il n'est pas pratique de choisir l'axe  $Z$  parallèle à  $d$ , mais on devrait choisir les axes cristallographiques comme des axes coordonnés.

On peut donc maintenant faire un calcul quantitatif des structures de bandes électroniques, en utilisant cette description des interactions entre les orbitales atomiques.

Cette méthode a été utilisée par plusieurs auteurs, elle suit la méthode de Vogl et al [10] est connue par le modèle  $sp^3s^*$ .

### II-3 Le modèle de Vogl (le modèle $sp^3s^*$ ) (1983) :

Ce modèle est caractérisé par :

- i) La chimie de la liaison  $sp^3$  est préservée manifestement.
- ii) Les éléments diagonaux de la matrice du modèle sont reliés aux énergies atomiques des constituants chimiques, permettant ainsi l'exploration des directions chimiques dans un traitement simple des alliages et dans les théories de semi-conducteurs avec défaut.
- iii) Les éléments matriciels non-diagonaux suivent la loi d'échelle de Harrison [11].
- iv) Le modèle utilise un nombre minime de paramètres. Les éléments matriciels des proches voisins sont les seuls à être considérés.
- v) La théorie reproduit avec succès non seulement la bande de valence mais aussi la bande de conduction la plus basse, et ceci même dans les semi-conducteurs à gap indirect.

L'introduction d'un état  $s$  excité  $s^*$  sur chaque atome est nécessaire. En effet pour le silicium (Si) par exemple, l'état excité  $s^*$  sera couplé avec les états de conduction anti-liants de type ' $p$ ' près des points X et L de la zone de Brillouin. Ceci oblige ainsi ces états de baisser en énergie et les gaps indirects seront reproduits en ces points. Par conséquent, on construit de cette façon la nouvelle base  $sp^3s^*$  qui sera adaptée pour tous les semi conducteurs et matériaux ayant la structure diamant ou zinc blende.

L'apport essentiel de ce modèle est l'introduction d'un état excité  $s^*$  qui fait baisser les états de conduction anti-liant de type ' $p$ ' de telle manière qu'ils peuvent être utilisés par la suite dans l'amélioration du modèle  $sp^3$  afin d'étudier les bandes de conduction.

Cette méthode incluse cinq orbitales de base ( $s, s^*, p_x, p_y, p_z$ ) par atome, la base usuelle  $sp^3$  avec un orbitale excité  $s^*$ . L'inclusion de cette orbitale excitée est physiquement importante pour une reproduction exacte des limites de bandes indirectes. Pour chaque vecteur d'onde dans la zone de Brillouin, la fonction de Bloch peut être construite par une combinaison linéaire des une orbitales atomiques.

$$|n_b, k\rangle = N^{-1/2} \sum_{i,b} \exp[ik(R_i + \tau_b)] |n_b, R_i\rangle \quad (\text{II-7})$$

Le nombre quantum  $n$  parcourt les orbitales  $s, s^*, p_x, p_y, et p_z$ , les  $N$  vecteurs d'ondes  $k$  sont générés dans la première zone de Brillouin.

L'indice «  $b$  » s'applique à 'a' (pour anion) ou 'c' (pour cation) ;

$R_i$  sont les positions ioniques ;

Le vecteur  $\tau_b$  est le vecteur de position pour le  $b^{\text{ème}}$  atome dans la cellule unitaire [(0,0,0) pour l'anion et  $(a_L/4)(1,1,1) = d$  pour le cation], où  $a_L$  est la constante du réseau.

$d$  est définit comme la position du cation relative à l'anion dans la  $R^{\text{ème}}$  cellule.

Les fonctions quasi-atomiques sont les orbitales de Lowdin qui ont pour but d'orthogonaliser les orbitales atomiques symétriquement [12].

La résolution de l'équation de Schrödinger pour les fonctions de Bloch  $|k\lambda\rangle$  est :

$$(H - E(k\lambda))|k\lambda\rangle = 0 \quad (\text{II-8})$$

Or, à partir de la base :

$$\sum_{m,b'} \langle n_b k | H | m_b k \rangle - E(k\lambda) \delta_{n,m} \delta_{b,b'} \langle m_b k | k\lambda \rangle = 0 \quad (\text{II-9})$$

En tenant compte du recouvrement entre les orbitales atomiques, et d'après la théorie de tight binding, le potentiel cristallin est de symétrie sphérique.

Ce potentiel résulte d'une super- position des potentiels atomique centrés sur chaque atome.

La résolution du problème se réduit à la résolution de l'équation séculaire (II-8) :

$$|k\lambda\rangle = \sum_{n,b} |n_b k\rangle \langle n_b k | k\lambda \rangle \quad (\text{II-10})$$

L'indice de bande  $\lambda$  possède dix valeurs selon le modèle  $sp^3s^*$ , donc la matrice Hamiltonienne dans la base  $|n_b k\rangle$  est de l'ordre (10×10) :

Les 13 paramètres de la matrice tight binding sont :

$$\rightarrow E_{sa}, E_{sc}, E_{pa}, E_{pc}, E_{s^*a}, E_{s^*c}$$

$$\rightarrow V_{ss}, V_{xx}, V_{xy}, V_{sa,pc}, V_{sc,pa}, V_{s^*c,pa}, V_{s^*a,pc}$$

$$H = \begin{pmatrix} s_a & s_c & p_{xa} & p_{ya} & p_{za} & p_{xc} & p_{yc} & p_{zc} & s_a^* & s_c^* \\ s_a & E_{sa} & V_{ss}g_1 & 0 & 0 & 0 & V_{sapc}g_2 & V_{sapc}g_3 & V_{sapc}g_4 & 0 & 0 \\ s_c & V_{ss}g_1^* & E_{sc} & -V_{pasc}g_2^* & -V_{pasc}g_3^* & -V_{pasc}g_4^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_{xa} & 0 & -V_{pasc}g_2 & E_{pa} & 0 & 0 & V_{xx}g_1 & V_{xy}g_4 & V_{xy}g_3 & 0 & -V_{pas^*c}g_2 \\ p_{ya} & 0 & -V_{pasc}g_3 & 0 & E_{pa} & 0 & V_{xy}g_4 & V_{xx}g_1 & V_{xy}g_2 & 0 & -V_{pas^*c}g_3 \\ p_{za} & 0 & -V_{pasc}g_4 & 0 & 0 & E_{pa} & V_{xy}g_3 & V_{xy}g_2 & V_{xx}g_1 & 0 & -V_{pas^*c}g_4 \\ p_{xc} & V_{pasc}g_2^* & 0 & V_{xx}g_1^* & V_{xy}g_4^* & V_{xy}g_3^* & E_{pc} & 0 & 0 & V_{s^*apc}g_2 & 0 \\ p_{yc} & V_{pasc}g_3^* & 0 & V_{xy}g_4^* & V_{xx}g_1^* & V_{xy}g_2^* & 0 & E_{pc} & 0 & V_{s^*apc}g_3 & 0 \\ p_{zc} & V_{pasc}g_4^* & 0 & V_{xy}g_3^* & V_{xy}g_2^* & V_{xx}g_1^* & 0 & 0 & E_{pc} & V_{s^*apc}g_4 & 0 \\ p_a^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{s^*apc}g_2 & V_{s^*apc}g_3 & V_{s^*apc}g_4 & E_{s^*a} & V_{s^*s^*}g_1 \\ p_c^* & 0 & 0 & -V_{pas^*c}g_2^* & V_{pas^*c}g_3^* & V_{pas^*c}g_4^* & 0 & 0 & 0 & V_{s^*s^*}g_1 & E_{s^*c} \end{pmatrix}$$

**II-1** La matrice hamiltonienne d'ordre 10×10)

**II-3.1** La résolution de la matrice Hamiltonienne : [13]

$$H(K) = \begin{vmatrix} H_{ss} & H_{sp} & H_{ss^*} \\ H_{ps} & H_{pp} & H_{ps^*} \\ H_{s^*s} & H_{s^*p} & H_{s^*s^*} \end{vmatrix} \quad (II-11)$$

Où  $H_{ss}$  est donné par :

$$\begin{array}{c|cc} & s_a & s_c \\ \hline s_a & E(s, a) & V(s, s)g_0 \\ \hline s_c & V(s, s)g_0^* & E(s, c) \\ \hline \end{array} \quad (II-12)$$

$H_{sp}$  est donné par:

$$H_{sp} = H_{s,pa} H_{s,pc} \quad (II-13)$$

Où :

	$x_a$	$y_a$	$z_a$	
$s_a$	0	0	0	(II- 14)

$H_{s,pa} \equiv$

$s_c$	$-V(p_a, p_c)g_1^*$	$-V(p_a, p_c)g_2^*$	$-V(p_a, p_c)g_3^*$	
-------	---------------------	---------------------	---------------------	--

et:

	$x_a$	$y_a$	$z_a$	
$s_a$	$V(s_a, p_c)g_1$	$V(s_a, p_c)g_2$	$V(s_a, p_c)g_3$	(II-15)

$H_{s,pa} \equiv$

$s_c$	0	0	0	
-------	---	---	---	--

$H_{pp}$  est donné par :

	$x_a$	$y_a$	$z_a$	$x_c$	$y_c$	$z_c$
$x_a$	$E(p, a)$	0	0	$V(x, x)g_0$	$V(x, y)g_3$	$V(x, y)g_2$
$y_a$	0	$E(p, a)$	0	$V(x, y)g_3$	$V(x, x)g_0$	$V(x, y)g_1$
$z_a$	0	0	$E(p, a)$	$V(x, y)g_2$	$V(x, y)g_1$	$V(x, x)g_0$
$x_c$	$V(x, x)g_0^*$	$V(x, y)g_3^*$	$V(x, y)g_2^*$	$E(p, c)$	0	0
$y_c$	$V(x, y)g_3^*$	$V(x, x)g_0^*$	$V(x, y)g_1^*$	0	$E(p, c)$	0
$z_c$	$V(x, y)g_2^*$	$V(x, y)g_1^*$	$V(x, x)g_0^*$	0	0	$E(p, c)$

$H_{ps^*}$  est donné par :

	$s_a^*$	$s_c^*$	
$x_a$	0	$-V(p_a, s_c^*)g_1$	
$y_a$	0	$-V(p_a, s_c^*)g_2$	
$z_a$	0	$-V(p_a, s_c^*)g_3$	
$x_c$	$V(s_a^*, p_c)g_1$	0	
$y_c$	$V(s_a^*, p_c)g_2$	0	
$z_c$	$V(s_a^*, p_c)g_3$	0	(II-17)

$H_{s^*s^*}$  est donné par :

	$s_a^*$	$s_c^*$	
$s_a^*$	$E(s^*, a)$	$V(s^*, s^*)g_0$	
$s_c^*$	$V(s^*, s^*)g_0^*$	$E(s^*, c)$	(II-18)

et  $H_{ss^*} = H_{s^*s} = 0$

$H_{ps}$  et  $H_{s^*p}$  sont obtenus par le transposé des matrices conjuguées  $H_{sp}$  et  $H_{ps^*}$  respectivement, et nous avons

$$g_0(k) = \cos(q_1) \cos(q_2) \cos(q_3) - i \sin(q_1) \sin(q_2) \sin(q_3) \tag{II-19}$$

$$g_1(k) = -\cos(q_1) \sin(q_2) \sin(q_3) + i \sin(q_1) \cos(q_2) \cos(q_3) \tag{II-20}$$

$$g_2(k) = -\sin(q_1) \cos(q_2) \sin(q_3) + i \cos(q_1) \sin(q_2) \cos(q_3) \tag{II-21}$$

$$g_3(k) = -\sin(q_1) \sin(q_2) \cos(q_3) + i \cos(q_1) \cos(q_2) \sin(q_3) \tag{II-22}$$



Avec  $q_i = (a_L/4)k_i$ .

Les éléments indépendants de la matrice tight binding, peuvent être ajustés avec les données de la structure de bande d'énergie, ils sont exprimés dans la base localisée de Lowdin des orbitales symétriquement orthogonalité  $|n_b R\rangle$  :

$$Esa = \langle s_a R | H | s_a R \rangle, \quad (\text{II-23})$$

$$Epa = \langle x_a R | H | x_a R \rangle, \quad (\text{II-24})$$

$$Vss = 4 \langle s_a R | H | s_c R \rangle, \quad (\text{II-25})$$

$$Vxx = 4 \langle x_a R | H | x_c R \rangle, \quad (\text{II-26})$$

$$Vxy = 4 \langle x_a R | H | y_c R \rangle, \quad (\text{II-27})$$

$$Vsa, pc = 4 \langle s_a R | H | x_c R \rangle, \quad (\text{II-28})$$

Et

$$Vpa, sc = 4 \langle x_a R | H | s_c R \rangle, \quad (\text{II-29})$$

Ici  $a$  est anion et  $c$  cation. Les neuf paramètres (quatre : énergies diagonales et cinq : éléments transverses  $V$  (d'interaction) de la matrice) déterminent la structure de bande dans le modèle voisin  $sp^3$ .

L'état excité  $s^*$  qui est un état phénoménologique est compris dans le modèle  $sp^3s^*$ , et permet l'accouplement des états  $p$  dans les sites adjacentes. Cela résume l'effet d'autres sites dans une haute énergie. Tout simplement, le couplage des états  $s$  dans différents sites est négligeable en mettant les nouveaux éléments de la matrice égale à zéro :

$$\langle s_a^* R | H | s_c^* R \rangle = \langle s_a^* R | H | s_c R \rangle = \langle s_a R | H | s_c^* R \rangle = 0 \quad (\text{II-30})$$

Donc ils sont quatre éléments matriciels supplémentaires, deux énergies diagonales et deux éléments transverses de la matrice :

$$Es^*a = \langle s_a^*R | H | s_a^*R \rangle, \quad (\text{II-31})$$

$$Vs^*a, pc = \langle s_a^*R | H | x_cR \rangle, \quad (\text{II-32})$$

Et

$$Vpa, s^*c = \langle x_aR | H | s_c^*R \rangle, \quad (\text{II-33})$$

Les paramètres de tight binding non-diagonaux ( $V_{i,j}$ ) peuvent être reliés aux paramètres de Slater Koster donnés dans l'approximation à deux centre, comme suit [14] :

$$V_{ss} = V_{ss, \sigma} \quad (\text{II-34})$$

$$V_{sa, pc} = (1/\sqrt{3})V_{s, p, \sigma} \quad (\text{II-35})$$

$$V_{pa, sc} = (-1/\sqrt{3})V_{p, s, \sigma} \quad (\text{II-36})$$

$$V_{xx} = (1/3)(V_{p, p, \sigma} + 2V_{p, p, \pi}) \quad (\text{II-37})$$

$$V_{xy} = (1/3)(V_{p, p, \sigma} - V_{p, p, \pi}) \quad (\text{II-38})$$

$$Vs^*a, pc = (1/\sqrt{3})Vs^*, p, \sigma \quad (\text{II-39})$$

Et

$$Vpa, s^*c = (-1/\sqrt{3})V_{p, s^*, \sigma} \quad (\text{II-40})$$

Pour étudier les propriétés optiques et électroniques des composés contraints, on commence par la description de TB sur les composés non contraints et on va utiliser la loi d'échelle qui décrit les variations des paramètres TB avec la distance interatomique.

#### II-4. Le modèle des orbitales liées B.O.M (Harrison, 1973) :

Les bandes d'énergie représentent la structure électronique des solides. Pour les bandes obtenues par LCAO simple, il se présente deux obstacles fondamentaux à la compréhension des propriétés de liaison dans les solides [15].

Premièrement, les propriétés de liaison sont reliées à l'énergie totale, et le deuxième obstacle est plus fondamental ; les bandes d'énergie peuvent être obtenues seulement pour des cristaux parfaits. Pour surmonter cela, on utilise l'approximation des orbitales liées (B.O.M).

Cette approximation a été utilisée pour la première fois par Hall en 1952 [16-18], où seulement les bandes de valence ont pu à être étudiées. Elle a été ensuite généralisée par Weaire et Thorpe [19] pour des solides qui ont des coordonnées tétraédriques arbitraires dans le but d'étudier les matériaux amorphes. Puis, Harrison a donné une description plus générale, qui offre la possibilité d'étudier directement un ensemble de propriétés pour une gamme plus large de semi-conducteurs et isolants.

Dans le contexte de la matrice hamiltonienne d'après Harrison [15], « *l'approximation des orbitales liées c'est de négliger tout les éléments matriciels qui représentent le couplage entre les états antiliants.* » Ceci réduit la matrice hamiltonienne à une matrice de la bande de valence et une matrice de la bande de conduction qui ne sont pas couplées entre elles, et qui sont diagonalisées en principe de façon indépendante.

Dans une structure zinc blende, la cellule unitaire contient deux types d'atomes, un anion et un cation. La première étape du modèle est la construction des hybrides de type  $sp^3$  sur chaque atome, orienté vers les quatre proches voisins [20].

L'énergie hybride correspondante est donnée par :

$$E^b = \frac{1}{4}(E_s^b + 3E_p^b) \tag{II-41}$$

Où  $b$  réfère le site anionique  $a$  ou cationique  $c$ .

Harrison a choisit de simplifier dans l'approche LCAO et a créé un paramètre universel fixe qui peut être servi à exécuter des calculs aussi bien par la main que par l'ordinateur.

Harrison prend l'énergie de l'atome pour le sur-emplancement des paramètres dans ce hamiltonien. Pour la cubique simple et la structure tétraédrique des éléments de la matrice de cette théorie sont données par Froyen et Harrison [21]. La formule basique pour l'élément  $sp$  est donnée par :

$$V_{ijm} = \eta_{ijm} \frac{\eta^2}{m_e d^2} \quad (\text{II-42})$$

Où les indices  $i, j$  et  $m$  sont de nombres quantum,  $m_e$  est la masse d'électron, et  $d$  c'est la distance inter-nucléaire. Les coefficients  $\eta_{ss\sigma}$ ,  $\eta_{sp\sigma}$ ,  $\eta_{pp\sigma}$  et  $\eta_{pp\pi}$  peuvent être dérivés de l'équation LCAO et les bandes d'électron libre, y compris les interactions des premiers proche voisins. Les meilleurs valeurs de  $\eta_{ijm}$  sont établies par le premier principe des calculs propres.

Ces paramètres sont modérés avec succès pour les semi-conducteurs mais échoués pour les simples métaux.

Les éléments  $V_{i,j}^{a,c}(a)$  de la matrice Hamiltonienne non-diagonale entre deux orbitales atomiques  $i$  et  $j$  centrés sur un anion et un cation se varient selon la loi :

$$V_{ij}^{a,c}(a) = \left[ \frac{a}{a_0} \right]^{-\xi_{ij}} V_{ij}^{a,c}(a_0) \quad (\text{II-43})$$

Les éléments interatomiques de la matrice sont aussi donnés par *la loi d'échelle universelle (Harrison)*. [22] :

$$V_{ij}^{a,c}(d) = \eta_{ijm} \frac{\hbar}{m_0} d^{-2}, m = \sigma, \pi \quad (\text{II-44})$$

Ici,  $\eta_{ijm}$  correspond au modèle  $sp^3s^*$  [22-24].

$d = a\sqrt{3}/4$ , avec  $a$  : constante de maille pour la structure zinc blende.

Les  $\xi_{ij}$  peuvent être déterminés par un ajustement aux données d'élasticité obtenu par l'expérience.

**II-4.1 Modèle de Merad et al. (2002)**

L'évaluation des exposants  $\xi_{ij}$  en fonctions des données expérimentales implique une dépendance totale aux matériaux déjà élaborés et constitue une limite pour entamer des prédictions pour des nouveaux matériaux. Pour remédier cette limite, le modèle de Merad et al. [25,26] propose d'évaluer ces exposants analytiquement. En effet, par l'association des équations (II-43) et (II-44), les exposants  $\xi_{ij}$  sont exprimés comme une fonction des coefficients universels  $\eta_{ijm}$  qui sont indépendants des atomes [27-29].

$$\xi_{ij}(d) = -\log\left(\eta_{ijm} \frac{\hbar}{m_0 V_{ij}^{a,c}(d_0) d^{-2}}\right) / \log\left(\frac{d}{d_0}\right) \quad (\text{II-45})$$

où  $\xi_{ij}$  sont valides juste pour  $d \neq d_0$  mais ils sont négligeables pour tout les  $d$  non proches de  $d_0$ .

On voit qu'ils sont reliés aux paramètres de chaque composant ( $V_{ij}^{a,c}(d_0)$  et  $d_0$ ) dans la phase équilibrée. L'avantage c'est qu'on peut les évalués directement comme une fonction des paramètres TB au lieu de les ajustés.

Il apparaît plus fondamental de relier le comportement de la pression de transition (haute pression) au type de liaisons existants entre les composants d'atomes plus proches voisins. En contrôlant l'évolution des liaisons en fonction de la pression on peut s'attendre à ce que l'effet haute pression soit relié au caractère ionique.

Ceci fournit une image réelle de la pression induite par les transitions de phase de la structure cristalline zinc blende coordonnée quadripôle à celle de coordonnée à six pôles.

Dans la partie suivante nous donnerons des calculs de la structure de bande électronique pour les composés binaires des semi-conducteurs III-V à base de Gallium (GaAs, GaSb et GaP) en utilisant le modèle  $sp^3s^*$  de la méthode semi-empirique tight binding ; pour montre l'efficacité de cette méthode. [3]

## II-5 Les propriétés électroniques

### II-5.1 Le développement de la théorie

Cette partie est consacré à répartir l'effet de la haute pression sur les propriétés électroniques des semi-conducteurs III-V à base de Gallium. Les calculs sont représentés en utilisant le modèle  $sp^3s^*$  de la méthode semi empirique Tight Binding avec la loi d'échelle et l'équation de Murnaghans (EOS).

Pour étudier les propriétés électroniques et optiques des composés déformés, on commence par la description Tight Binding (TB) des composés non déformés quand vient de mentionner, et on a utilisé la loi d'échelle qui décrit la variation de l'interaction des paramètres (TB) avec la distance interatomique  $a$ .

En effet, si la pression hydrostatique par exemple est appliquée, les distances interatomiques diminuent de la valeur non déformé  $a_0$  à la valeur  $a$  menant à une augmentation des interactions. Les éléments  $V_{i,j}^{a,c}(a)$  de la matrice Hamiltonienne non-diagonale entre deux orbitales atomiques  $i$  et  $j$  centrés sur un anion et un cation se varient selon la loi (II-43) [22],

La distance interatomique  $a$  utilisée dans l'équation (II-43) est obtenue par l'équation d'état de Murnaghan (EOS) [23] qui décrit la variation du volume avec la pression appliquée.

Le point du départ de cette EOS est la définition thermodynamique de la plus grande partie du module de compression  $B$  qui représente la dureté du composé.

$$B = -V \left[ \frac{\partial P}{\partial V} \right]_{(T)} \quad (\text{II-46})$$

Murnaghan a assumé une dépendance linéaire du module de compression en fonction de la pression,  $B(P)=B_0+ B'_0P$ , et l'équation (II-46) peut être écrite comme :

$$\frac{dP}{B_0 + B'_0 P} = -\frac{dV}{V} \quad (\text{II-47})$$

Intégrant cette dernière expression entre la pression atmosphérique et la pression appliquée finale  $P$  donne l'équation de Murnaghan EOS :

$$a(P) = a_0 \left[ 1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right]^{-\frac{1}{3B'_0}} \quad (\text{II-48})$$

Les valeurs expérimentales utilisées du paramètre constant de maille  $a$ , le module de compression  $B_0$  et la première dérivée de la pression  $B'_0$  à  $P=0$  sont donnée dans le tableau (II-1) : [30]

	$a_0(\text{Å})$	$B_0 \text{ (GPa)}$	$B'_0 \text{ (GPa)}$
<b>GaAs</b>	2.45	75.50	4.78
<b>GaSb</b>	2.65	56.31	4.49
<b>GaP</b>	2.36	88.19	4.50

### ***II-5.2 Les structures de bandes d'énergie des composés binaires de la famille Ga-V:***

Nous avons focalisés notre attention sur le rôle de la pression hydrostatique. Notre étude montre que les résultats obtenus en utilisant le modèle  $sp^3s^*$  sont similaires à ceux obtenus en utilisant d'autres modèles.

Ce travail a pour but d'atteindre cette méthode pour le calcul des transitions de phases de la structure zinc blende à la phase  $\beta$ -Sn.

Nous modélisons la structure de bande des semi-conducteurs binaires par les paramètres tight binding  $sp^3s^*$  de Vogl et al [31]. La détermination des éléments de la matrice pour les semi-conducteurs tétraédriques se fait à des points spéciaux et a été correctement faite dans l'article [M.Rabah, et al. (2003)].

Le tableau (II-2) suivant donne les paramètres ajustés par [32] pour GaAs, GaSb et GaP pour une pression ambiante et une haute pression et qui sont en bon accord avec le principe expérimental des énergies de gap comme il est montré dans le tableau (II-3).

**Tableau (II-2) :** Les paramètres tight binding de GaAs, GaSb et GaP ajustés à P=0 et à P=P1

	GaAs	GaSb	GaP	GaAs	GaSb	GaP
Pression (eV) (GPa) Energie	0	0	0	16	8	20
<i>Esa</i>	-9.415	-7.22518	-8.07437	-11.7425	-7.68794	-9.63189
<i>Epa</i>	0.677297	1.01225	2.04654	0.460985	0.923129	1.82477
<i>Esc</i>	-3.02806	-3.99159	-1.06207	-2.27657	-3.62028	-1.07318
<i>Epc</i>	4.18882	2.62545	4.73647	3.75077	2.28010	4.00308
<i>Es*a</i>	8.00887	6.34860	9.71072	7.60746	6.25823	8.64684
<i>Es*c</i>	6.55857	5.83762	6.96350	6.66784	5.78124	6.68591
<i>Vss</i>	-6.23433	-6.22370	-7.06027	-7.85399	-6.95678	-7.67849
<i>Vxx</i>	2.51765	1.51616	2.63322	2.78794	1.71314	4.37899
<i>Vxy</i>	5.42276	4.18765	4.82234	6.00083	3.95315	4.98747
<i>Vsa,pc</i>	4.39254	5.40065	4.19418	5.11838	5.73525	3.77985
<i>Vsc,pa</i>	5.53498	4.31182	6.32593	5.13135	4.47988	6.67209
<i>Vs*a,pc</i>	5.59313	5.11136	4.97309	6.31553	4.99376	6.20774
<i>Vpa,s*a</i>	4.38617	4.06264	2.42822	4.90284	5.04796	2.74271

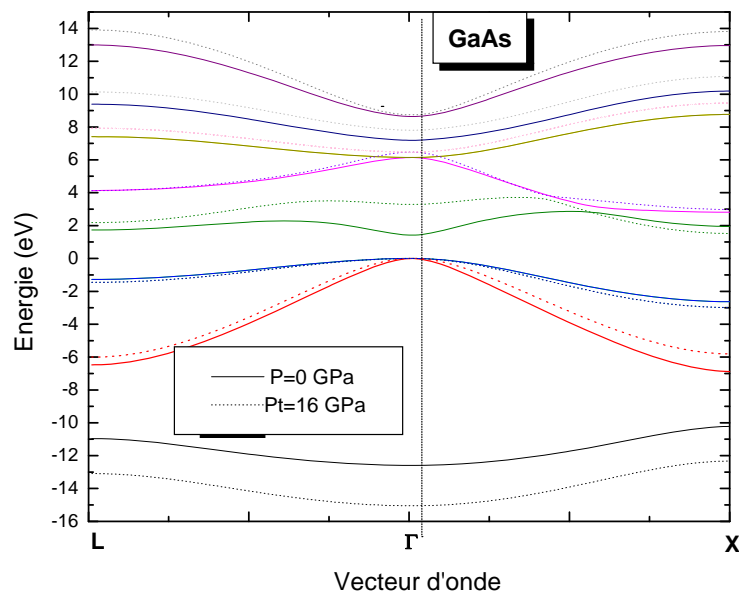


**Tableau (II-3) :** Les gaps d'énergie aux points  $\Gamma$ , L et X (expérimentale et calculé) pour GaAs, GaSb et GaP à P=0

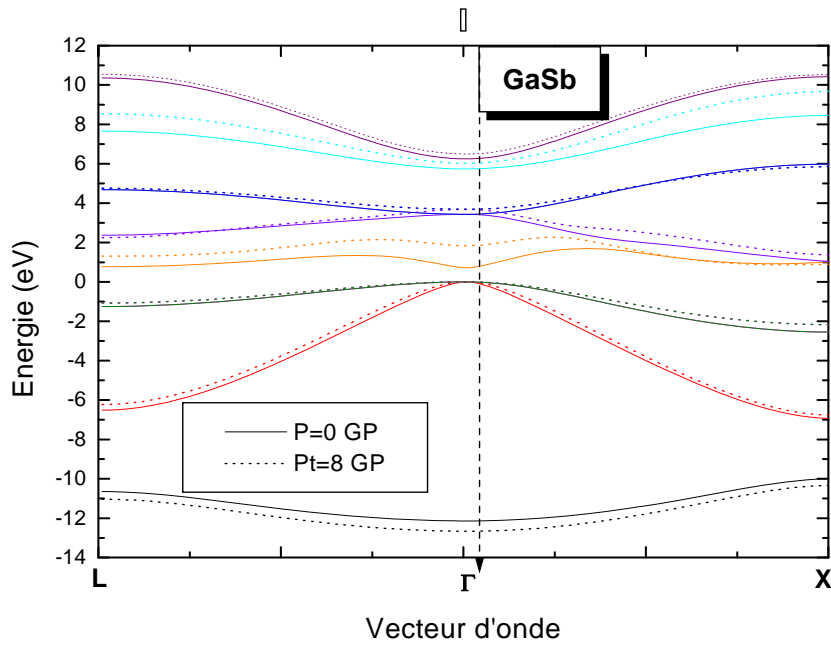
	GaAs		GaSb		GaP	
	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
$E_{\Gamma\Gamma}$	1.42 <sup>a</sup>	1.419	0.72 <sup>b</sup>	0.72	2.88 <sup>c</sup>	2.88
$E_{\Gamma X}$	1.95 <sup>a</sup>	1.95	1.02 <sup>b</sup>	1.02	2.35 <sup>c</sup>	2.35
$E_{\Gamma L}$	1.73 <sup>a</sup>	1.729	0.77 <sup>b</sup>	0.769	2.74 <sup>c</sup>	2.739

à voir [33,35], b voir [35], c voir [34-36]

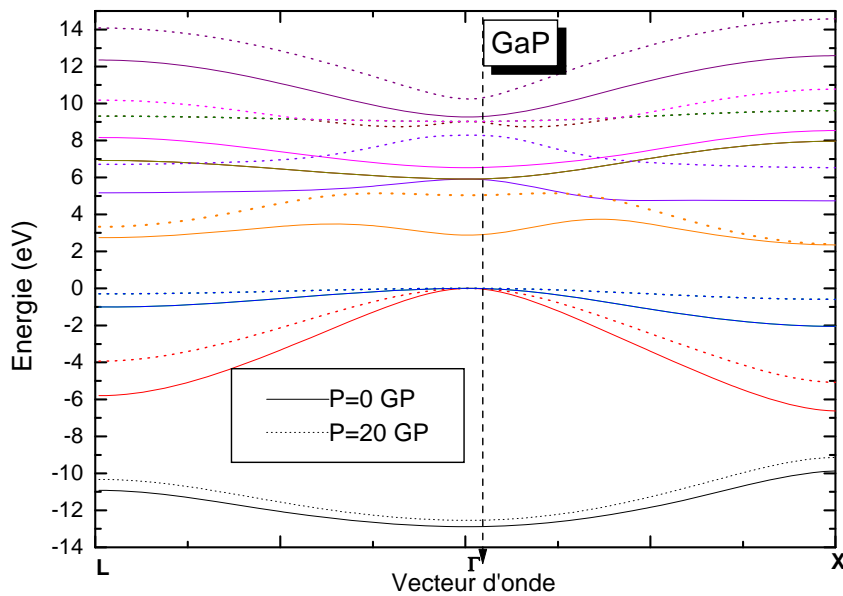
Les structures de bandes de GaAs, GaSb et GaP calculés aux points  $\Gamma$ , X et L sont illustrées par les figures suivantes:



**Figure II.5:** La structure de bande  $E(\vec{k})$  de GaAs à P=0 GPa (ligne continue) et à P=Pt (ligne discontinue)



**Figure II.6:** La structure bande  $E(\vec{k})$  de GaSb à P=0 GPa (ligne continue) et à P=Pt (ligne discontinue)



**Figure II.7:** La structure de bande  $E(\vec{k})$  de GaP à P=0 GPa (ligne continue) et à P=Pt (ligne discontinue)

**Tableau (II-4) :** Les gaps d'énergie aux points  $\Gamma$ , L et X (calculé) pour GaAs, GaSb et GaP à P=0 et à P=P1 (pression de transition)

	GaAs		GaSb		GaP	
Pression (GPa)	P =0	P= 16	P =0	P= 8	P= 0	P= 20
Energie (eV)	(ZB)	( $\beta$ -Sn)	(ZB)	( $\beta$ -Sn)	(ZB)	( $\beta$ -Sn)
$E_{\Gamma\Gamma}$	1.419	3.2914	0.72	1.8348	2.88	5.0367
$E_{\Gamma X}$	1.95	1.5179	1.02	0.8932	2.35	2.3839
$E_{\Gamma L}$	1.729	2.1782	0.769	1.3035	2.739	3.3368

Du moment que dans nos calculs nous négligeons les interactions des seconds plus proches voisins qui jouent un rôle essentiel à l'ajustement des structures de bandes électroniques au point L de l'expérience.

La structure de bandes électronique à une pression ambiante résulte de l'utilisation de ces paramètres dans le maximum de la bande de valence à  $\Gamma_v^{15}$  et le minimum de la bande de conduction à  $\Gamma_c^1$ , c'est un gap direct pour GaAs et GaSb tandis que pour GaP c'est un gap indirect. La transition indirecte pour le dernier composé est de 2.35 eV qui correspond à la transition  $\Gamma_v^{15} \rightarrow X_c^1$ .

Du moment que les valeurs de la bande de gap aux principaux points de symétrie  $\Gamma$ , X, et L sont ajustés, nous estimons que nos structures de bandes électroniques dans les figures de 5 à 7 sont raisonnables.

Quand la pression est appliquée, les transitions des énergies de gap changent à des transitions indirectes pour les composés ci- dessus.

A une pression normale, les semi-conducteurs covalents sont coordonnés quadripôles, la raison est que la densité est si basse et les proches voisins sont reliés ensemble en se recouvrant par des orbitales hybrides, qui sont bien connues par les hybrides  $sp^3$  des directions tétraédriques. Cependant les composés covalents peuvent être transformés par un changement chimique ou sous une pression à une structure dense, qui peut être ionique ou métallique. Du

point de vue thermodynamique, les trois structures sont séparées par des transitions de phase du premier ordre, mais macroscopiquement.

Nous remarquons que le caractère covalent liant est toujours fort à une pression de transition. La raison peut être interprétée par la considération d'énergie. La stabilité relative de la phase zinc blende contre la phase  $\beta$ -Sn avant la transition résulte des contributions électroniques covalentes à l'énergie totale.

L'effet de la pression est de transformer le composant d'une structure de coordination à 04 liaisons à une structure plus dense de coordination à 06 liaisons qui est la phase  $\beta$ -Sn (ou NaCl).

### *II-5.3 : Autres propriétés électroniques :*

Nous pouvons calculer les différentes transitions énergétiques et les différents gaps d'énergie à partir des structures de bandes précédentes.

REMARQUE :

Quand la pression augmente, le caractère ionique qui est défini par le gap  $\Delta X_{13}$  de la bande de valence, augmente aussi (pour le GaAs :  $\Delta X_{13}$  a passé de 3.343 à 6.511) jusqu'à une valeur critique caractérisée par un comportement aléatoire, la valeur critique peut être expliqué par le modèle d'ionicté de Phillips [37].

Nous avons passé par cette transition d'un caractère conducteur à un caractère isolant.

**Tableau (II-5) :** les différentes transitions énergétiques et les différents gaps d'énergie des composées GaAs, GaSb et GaP dans les deux phases ZB et  $\beta$ -Sn.

	GaAs		GaSb		GaP	
	ZB	$\beta$ -Sn	ZB	$\beta$ -Sn	ZB	$\beta$ -Sn
<b>TVBW</b>	12.589	15.048	12.140	12.661	12.885	12.544
<b>UVBW</b>	6.877	6.006	6.932	6.760	6.628	5.078
<b><math>\Delta X_{13}</math></b>	3.343	6.511	3.067	3.578	3.247	4.064

### II-7 Conclusion :

L'étude a été réalisée dans le cadre de la méthode tight binding en utilisant le modèle de Vogl. Cette méthode consiste à développer les fonctions d'onde du cristal sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, en tenant compte du théorème de Bloch auquel doivent satisfaire les fonctions d'onde du cristal. La fonction d'onde est écrite sous formes d'une somme de Bloch [1] d'orbitales atomiques. Cette méthode donne de bon résultats lorsqu'il s'agit d'orbitales atomiques très localisées autour des noyaux. Donc cette approche est mieux adaptée pour le calcul des états de cœur.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques des composés binaires des semi-conducteurs III-V à base de gallium (GaAs, GaSb et GaP) dans leurs phases zinc blende et  $\beta$ -Sn. L'étude a été réalisée dans le cadre de la méthode tight binding en utilisant le modèle de Vogl et la loi d'échelle d'Harrison.

Nous avons focalisés notre attention sur le rôle de la haute pression et ces conséquences sur le comportement électronique des semi-conducteurs III-V à base de gallium. Nous avons constaté que l'effet de la pression est de transformer le composant d'une structure coordonnée quadripolaire zinc blende à une structure plus dense qui est la phase  $\beta$ -Sn.

Nous pouvons conclure donc, que sous l'effet de la haute pression les propriétés électroniques seront modifiées.

Finalement, nous pouvons dire que lors de cette étude, grâce à une méthode de calcul qui est la *Tight Binding*, nous avons pu déterminer un ensemble de conclusions intéressantes

## Références:

- [1]: F. Bloch, Zs. Physik 52, 555 (1928).
- [2]: R. Peierls, Ann. Phys. 4, 121 (1930).
- [3]: N.Korti-Baghdadli. Mémoire de Magister “Etude de l’effet De La Pression Sur Les Propriétés Optoélectroniques Des Semi-conducteurs III-V à base de Gallium“, Université de Tlemcen(2010).
- [4]: Slater J C and Koster G F 1954 Phys. Rev. 94 1498.
- [5]: Bernstein N, Mehl M J, Papaconstantopoulos D A, Papanicolaou N I, Bazant M Z and Kaxiras E 2000 Phys. Rev. B 62 4477.
- [6]: F. Bloch, Phys 52,555 (1950)
- [7]: P.O. Löwdin, J. Chem, Phys. **18**, 365 (1950).
- [8]: W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [9]: D. J. Chadi, M.L. Cohen, Stat. Sol. (B) 68 (1975) 405.
- [10]: P. Vogl, H P. Hjalmarson and J. D. Dow, J. Phys. Chem. Solids. Vol. 44, N°5
- [11]: W. Harrison, Electronic Structures and the proprieties of solids (Freeman, San Fransisco 1989).
- [12]: P.O. Lowdin, J. Chem. Phys. 18 (1950) 365.
- [13]: A.E Merad, Thèse de Doctorat “Semi Empirical and Ab initio Studies of Tellurium-Based II-VI Semiconductors, under Stress and Doped with Manganese”. University-Tlemcen. (2004).
- [14]: J.C. Slated and G.F. Koster, Phys. Rev. 94 (1954) 1498.
- [15]: W. Harrison, Electronic Structures and the proprieties of solids (Freeman, San Fransisco 1989).
- [16]: G. C. Hall. Philos. Mag. 43, 338 (1952).
- [17]: G. Lehman and J. Freidel, J. Appl. Phys. 33, 281 (1962).
- [18]: C. A. Coulson, L. R. Redei, and D. Stocker, Proc. Roy. Soc. 270, 357 (1962)
- [19]: D. Weaire and M.F. Thorpe, Phys. Rev. B 4, 2508 (1971).
- [20]: W. Harrison, Phys Rev. B 8, 4487 (1973).
- [21]: S. Froyen and W. A. Harrison, Phys. Rev. B20, 2420 (1979).
- [22]: W. A. Harrison, Phys. Rev. B24, 5835 (1981).
- [23]: F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [24]: A. Blacha, H. Presting, and M. Cardona, Phys. Status Solidi (b) 126, 11 (1984).

- [25]: A. E. Merad, M.B. Kanoun, J. Cibert, H Aourag and G. Merad, Superlattices and Microstructures (2002).
- [26] A. E. Merad, M.B. Kanoun, J. Cibert, H Aourag and G. Merad, Physics Letters A **315**, 143-149 (2003) (2003)
- [27]: M. I. McMahon, R.J. Nelmes, N. G. Wright, and D. R. Allan, Phys. Rev. B48, 16246 (1993).
- [28]: P. Vogl, H.P. Hjalmarson, and J.D. Dow, J. Chem. Solids 44, 365 (1983)
- [29]: A. Kobayashi, O.F. Sankey, and J.D. Dow, Phys. Rev. B25, 6367 (1982).
- [30]: John Wiley and Sons, Ltd, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, Japan, (2005).
- [31]: P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow, Chem. Solids 44, 365 (1983).
- [32]: M. Rabah, Y. Al-Douri, M. Sehil, D. Rached, Materials Chemistry and physics 80, (2003) 34.
- [33] S. Adachi, J. Appl. Phys. 53 (1982) 8775.
- [34]: A. C. Carter, P.J. Dean, M.S. Skolnick, R.A. Stadling, J. Phys. C10 (1977) 5111.
- [35]: S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [36]: D.M. Roessler, D.E. Swets, J. Appl. Phys. 49 (1978) 804.
- [37]: J.C. Phillips, Bonds and bands in semiconductors, Academic press; San Diego, 1973.

# **Chapitre III**

**Propriétés optoélectroniques  
des composés binaires des  
semi-conducteurs III-V**



### III.1 Introduction :

Les semi-conducteurs III-V représentent actuellement une classe importante de matériaux dans le domaine technologique. Ils sont très intéressants dans le domaine de l'optoélectronique.

Pour cette raison, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et optiques des composés binaires des semi-conducteurs III-V (GaAs, GaSb, InP...).

Dans ce chapitre nous donnerons des calculs de la structure de bande électronique pour les composés binaires des semi conducteurs III-V en utilisant le modèle de Vogl de la méthode semi-empirique standard Tight Binding, où nous utilisons cette procédure pour calculer et tester la validité du modèle empirique. Et nous calculerons quelques paramètres des propriétés optiques.

### III .2 Les méthodes de calcul de la structure de bande :

Récemment, la théorie des bandes a vécu un succès considérable. Les structure de bandes de plusieurs semi-conducteurs et métaux ont été déterminées en utilisant plusieurs méthodes comme la méthode des ondes planes augmentées(APW), des ondes orthogonales (OPW), la méthode du pseudo potentiel (PP), les fonctions de Green, la méthode  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  et la méthode de liaisons fortes (Tight Binding) ou de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO). [1].

#### *III-2.1 La méthode cellulaire :*

La méthode cellulaire est la première tentative de calcul de la structure de bandes introduites par Wigner et Seitz. Elle consiste à diviser la maille élémentaire en cellules contenant un seul atome. Le potentiel dans chaque cellule a alors une symétrie sphérique, ce qui permet de calculer simplement les fonctions de base en séparant la partie radiale des harmoniques sphériques.

La difficulté de la méthode réside essentiellement dans la maîtrise des conditions aux limites [2,8].

### ***III-2.2 La méthode des ondes planes augmentée (APW) :***

Cette méthode a été imaginée pour pallier au problème des conditions aux limites inhérentes à la méthode cellulaire. Le potentiel cristallin est supposé sphérique à l'intérieur de sphère de rayon  $r_c$  entourant les atomes, et constant à l'intérieur de ces sphères.

Les fonctions d'onde sont développées en ondes sphériques dans les régions où le potentiel est de type atomique et en ondes planes dans les régions où le potentiel est constant. Les fonctions d'onde sont appelées ondes planes augmentées elles sont continues en  $r = r_c$  et ne présentent de ce fait aucun problème de conditions aux limites [4,10].

### ***III-2.3 La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) :***

La méthode OPW a été proposée par Hering, qui note que le fait d'approximer les fonctions d'ondes par des fonctions d'ondes planes n'est pas une bonne solution puisqu'elle ne tient pas compte des oscillations rapides du cœur, d'où le nom d'ondes planes orthogonalisées.

La fonction d'onde OPW est donnée par :

$$\psi_k(r) = \exp(ikr) + \sum_c \mu_c \phi_k^c(r) \quad (\text{III-1})$$

Où  $c$  : définit le cœur atomique.

$\Sigma$  est portée sur tous les niveaux du cœur  $c$ .

$\Phi$  généralement est une fonction atomique.

La constante  $\mu_c$  est calculée par la condition d'orthogonalité de  $\Psi_k(r)$  avec chaque niveau du cœur.

$$\int \phi_k^c \exp(ikr) d^3r = 0 \quad (\text{III-2})$$

$$\mu_c = -\int \phi_k^c \exp(ikr) d^3r \quad (\text{III-3})$$

On choisit la solution de l'équation de Schrödinger comme combinaisons linéaire d'ondes planes orthogonalisées :

$$\psi_k(r) = \sum_k C_k \psi_k + k(r) \quad (\text{III-4})$$

Les coefficients  $\mu_c$  sont calculés à partir des conditions de Bloch, et les énergies  $E(k)$  sont obtenues en utilisant la méthode vibrationnelle.

La méthode OPW a beaucoup utilisé pour calculer les bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs IV-IV et III-V. La principale difficulté dans cette méthode réside dans le fait qu'elle nécessite la séparation entre les états du cœur d'une part, et les états de valence et de conduction de l'autre. Ceci propose que les fonctions d'ondes du cœur sont très localisées à l'intérieur de la cellule élémentaire et que leur niveau d'énergie sont très séparés de ceux de la bande de valence.

### ***III-2.4 La méthode des pseudo-potentiels :***

La méthode de pseudo-potential, comme la méthode OPW, utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états de cœur. Mais dans le formalisme du PP, l'effet de l'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent appelé PP. L'effet d'orthogonalité aux états de cœur revient à extraire du potentiel cristallin la contribution rapidement variable de la région du cœur. [2, 8,9].

En chimie quantique, les méthodes de description par pseudo-potential sont un ensemble de méthodes visant à substituer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons dits « de cœur », considérés comme fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons dits « de valence ». Cette approximation présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de faible énergie (qui sont constitutifs, par

exemple, de liaisons chimiques) et crée ainsi un gain important des ressources informatiques nécessaires aux calculs.

De nombreux schémas de génération de pseudo-potentiels existent. Ils peuvent se baser sur une approche empirique (les paramètres sont ajustés sur les propriétés d'un système réel) ou sur des approches variées et nombreuses se basant sur une modification mathématique de la fonction d'onde électronique en deçà d'une distance donnée au noyau de l'atome.

Le pseudo potentiel était introduit par Fermi [10] pour simplifier les calculs des structures électroniques sans introduire les états atomiques des cœurs et les potentiels forts qui les lient. Il a été développé par Hellman [11] pour calculer les structures électroniques des métaux alcalins. Bachelet et Hamann [11] ont développé des pseudo-potentiels pour un grand nombre d'éléments du tableau périodique. Cette méthode du pseudo potentiel empirique sert à ajuster le pseudo-potential effectif afin d'avoir une première concordance avec la valeur expérimentale du gap en introduisant un shift dans la bande interdite. Cette méthode de calcul est basée sur la résolution de l'équation Schrödinger (III-1). La périodicité du cristal permet de simplifier considérablement le traitement numérique de cette équation. [12]

Dans ce chapitre, l'étude a été réalisée dans le cadre de la méthode tight binding en utilisant le modèle de Vogl.

### III.3 Le développement de la théorie de la méthode Tight Binding :

Notre approche est basée sur l'hamiltonien de tight binding empirique [13], décrit dans le langage de Slater- Koster en utilisant les bases orthogonales des cinq orbitales  $sp^3s^*$ . L'orbitale  $s^*$  est introduit pour localiser comme il faut la bande d'énergie de conduction déjà formés par les états  $d$  dans les composés zinc blende du semi conducteurs III-V. On a assumé qu'il n'y a pas de recouvrement des orbitales seulement dans les interactions des proches voisins qui sont considérés dans l'approximation de Slater Koster.

L'hamiltonien est définit par 13 paramètres décrivant les interactions microscopique :  $E_{sa}$ ,  $E_{sc}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $E_{s^*a}$ ,  $E_{s^*c}$ , ils sont les éléments essentiels de l'hamiltonien, et  $V_{ss}$ ,  $V_{xx}$ ,

$V_{xy}$ ,  $V_{sa,pc}$ ,  $V_{sc,pa}$ ,  $V_{s^*c,pa}$ ,  $V_{s^*a,pc}$ , décrivent les interactions des proches voisins. Ces paramètres sont ajustés par rapport aux points de haute symétrie dans la zone de Brillouin  $\Gamma$ , X et L à partir des relations d'interpolation qui les lient entre eux [14].

On a donc construit l'hamiltonien de tight binding empirique, en suivant les formes générales développées par A. Kobayashi [15].

$$H = \sum_{\vec{R},i} \left( \left| a,i,\vec{R} \right\rangle E_{i,a} \left\langle a,i,\vec{R} \right| + \left| c,i,\vec{R}+\vec{d} \right\rangle E_{i,c} \left\langle c,i,\vec{R}+\vec{d} \right| \right) + \sum_{\vec{R},\vec{R}',i,j} \left( \left| a,i,\vec{R} \right\rangle V_{i,j}(\vec{R}+\vec{R}'+\vec{d}) \left\langle c,j,\vec{R}'+\vec{d} \right| \right) \quad (\text{III-5})$$

Où,  $\vec{R}$  sont les positions des anions dans le réseau cubique à face centré,

$i$  et  $j$  : les orbitales de base  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  et  $s^*$  et  $a$  et  $c$  l'anion et le cation respectivement,

$\vec{d}$  est la position du cation relative à l'anion dans la  $\vec{R}$  ème cellule :  $\vec{d} = (a_L/4)(1,1,1)$ , où  $a_L$  est la constante du réseau.

Les éléments matriciels non diagonaux ( $V_{i,j}$ ) s'annulent sauf pour  $\vec{R}$  et  $\vec{R}'+\vec{d}$  qui réfèrent les atomes proches voisins. On doit noter dans notre calcul l'interaction spin-orbite été négligée.

En résumé, cette méthode est bien adaptée au calcul des bandes profondes étroites, résultant de l'élargissement des états du cœur, un peu moins adaptée au calcul de la bande de valence et peu adaptée au calcul de la bande de conduction.

### III-4 Les propriétés électroniques des semi-conducteurs III-V :

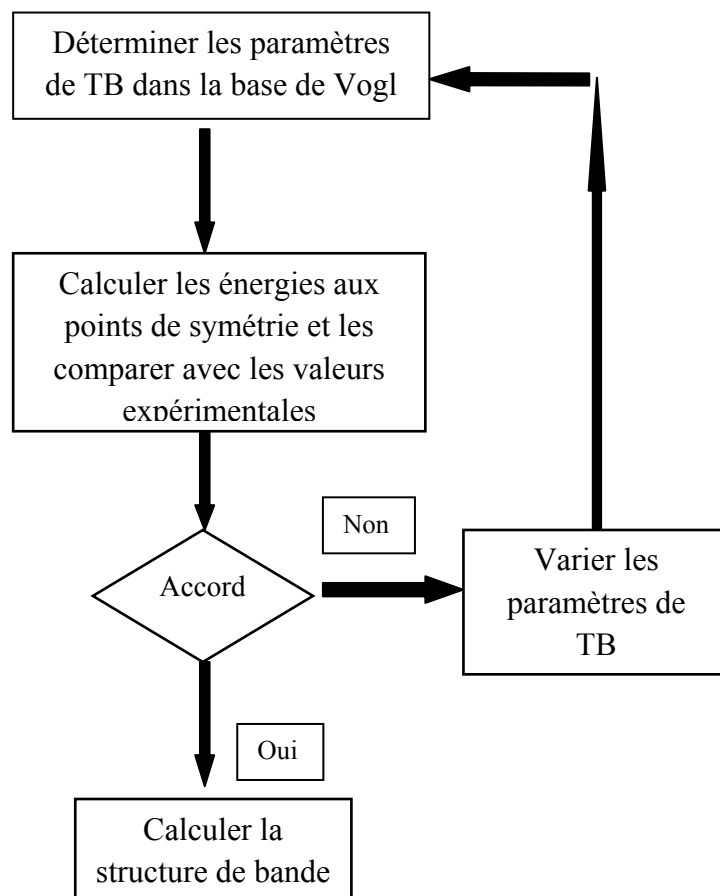
#### III-4.1 Les structures de bandes d'énergie des composés binaires de la famille III-V:

L'allure générale des bandes d'énergie est la même pour tous les composés III-V, ils possèdent la plus part un gap direct (à part ex : GaP, AlAs, AlSb ou AlP...), c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction sont situés au centre de la zone de Brillouin, en ( $K=0$ ). Le minimum central de la bande de conduction correspond

a des électrons de faible masse effective, donc très mobile. Il existe par ailleurs des minima secondaires en bordure de la zone de Brillouin qui sont beaucoup plus plats, les électrons ont une masse effective beaucoup plus grandes, et donc faible mobilité.

Les structures de bandes ont été obtenues par l'approche empirique de la méthode tight binding en utilisant la base  $sp^3s^*$ . Nous modélisons la structure de bande des semi-conducteurs binaires par les paramètres tight binding  $sp^3s^*$  de Vogl et al [13]. La détermination des éléments de la matrice pour les semi-conducteurs tétraédriques se fait à des points spéciaux et a été correctement décrite dans [13].

La procédure de calcul de la méthode Tight Binding (TB) est montrée dans le diagramme suivant



**Figure III-1** : le diagramme de la procédure de calcul de la méthode (TB)

Le tableau suivant donnent les éléments de la matrice empiriques de l'hamiltonien  $sp^3s^*$  en eV des composés binaires de semi-conducteur III-V

**Tableau.III.1:** Les paramètres tight binding ajustés des composés binaires de semi-conducteur III-V :

$E_n$ comp (eV)	GaAs <sup>a</sup>	GaSb <sup>a</sup>	GaP <sup>a</sup>	$\beta$ -GaN <sup>b</sup>	InAs <sup>c</sup>	InSb <sup>c</sup>	InP <sup>c</sup>	InN <sup>d</sup>	AlAs <sup>e</sup>	AlSb <sup>e</sup>	AlP <sup>c</sup>	AlN <sup>d</sup>	BN <sup>b</sup>
<i>E<sub>sa</sub></i>	-94150	-7.2251	-8.0743	-13.0156	-9.5381	-8.0157	-8.5274	-12.8605	-7.5557	-6.6101	-7.8466	-11.5047	-10.1528
<i>E<sub>pa</sub></i>	0.6772	1.0122	2.0465	3.1697	0.9099	0.66738	0.8735	1.9800	1.0191	0.7563	1.3169	4.3815	3.5967
<i>E<sub>sc</sub></i>	-3.0280	-3.9915	-1.0620	-1.6844	-2.7219	-3.4643	-1.4826	-0.3994	-1.1745	-2.0704	-1.2534	0.5047	-0.3472
<i>E<sub>pc</sub></i>	4.1888	2.6254	4.7364	9.0302	3.7201	2.9162	4.0465	8.0200	3.5138	2.7207	4.2831	10.2184	7.8032
<i>E<sub>s*a</sub></i>	8.0088	6.3486	9.7107	12.2000	7.4099	6.4530	8.2635	10.6300	7.3837	6.6518	8.7069	12.0400	12.2860
<i>E<sub>s*c</sub></i>	6.5585	5.8376	6.9635	12.2000	6.7401	5.9362	7.0665	13.000	6.7296	5.8517	7.4231	13.7400	12.2900
<i>V<sub>ss</sub></i>	-6.2343	-6.2237	-7.0602	-8.7808	-5.6052	-5.5193	-5.3614	-4.2285	-6.5482	-5.3136	-7.4535	-9.8077	-17.1634
<i>V<sub>xx</sub></i>	2.5176	1.5161	2.6332	6.5209	1.8398	1.4018	1.8801	3.9800	2.0349	2.3210	2.3749	6.6900	12.9103
<i>V<sub>xy</sub></i>	5.4227	4.1875	4.8223	7.2470	4.4693	3.8761	4.2324	7.4100	4.0753	3.3170	4.8378	8.9400	11.6592
<i>V<sub>sa,pc</sub></i>	4.3925	5.4006	4.1941	3.1500	3.0354	3.7880	2.2265	3.8100	5.1362	4.8968	5.2451	7.8500	2.0500
<i>V<sub>sc,pa</sub></i>	5.5349	4.3118	6.3259	7.0800	5.4386	4.5900	5.5825	6.1900	5.6557	4.5879	5.2775	7.6800	10.2200
<i>V<sub>s*a,pc</sub></i>	5.5931	5.1113	4.9730	5.3500	3.3744	3.5666	3.4623	6.8800	4.5878	5.4589	5.2508	8.0300	5.2977
<i>V<sub>pa,s*a</sub></i>	4.3961	4.0626	2.482	8.6153	3.9097	3.4048	4.4814	3.3600	4.8731	2.7253	4.6388	2.4700	11.000

a: (Rabah et al. 2003), b : (Velasco et al. 2003), c : (Vogl et al., 1983), d :(H. Hakan Gu'rel et al., 2006), e:(Rabah et al., 2001) . [16,20]

Dans nos calculs nous négligeons les interactions des seconds plus proches voisins qui jouent un rôle essentiel à l'ajustement des structures de bandes électroniques au point L de l'expérience. Du moment que les valeurs de la bande de gap aux principaux points de symétrie  $\Gamma$ , X, et L sont ajustés, nous estimons que nos structures de bandes électroniques dans les figures de 2 à 5 sont raisonnables. Les structures de bandes de Ga-V, In-V, Al-V et B-V(BN) calculés aux points  $\Gamma$ , X et L sont illustrées par les figures suivantes :

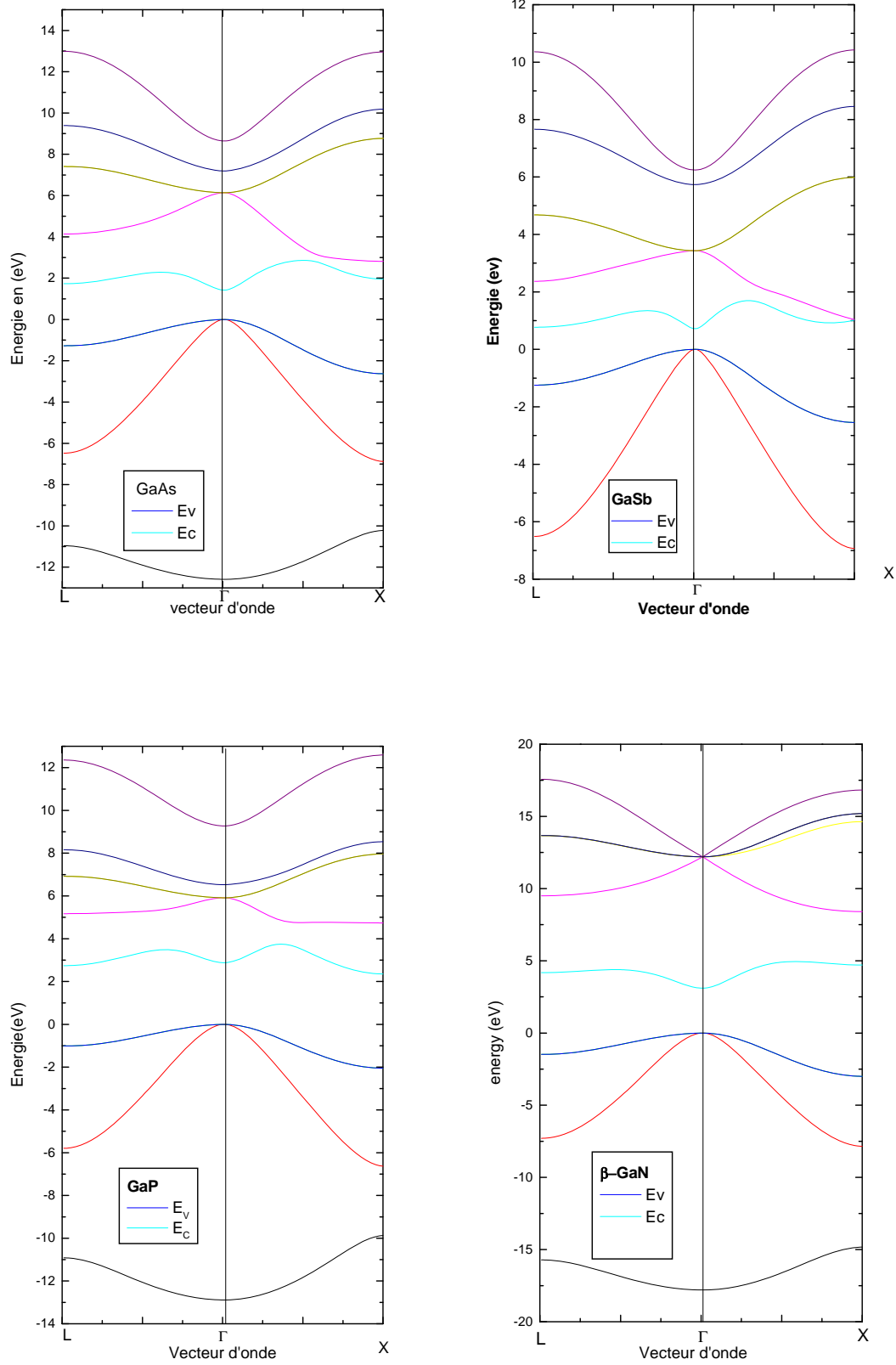


Figure III-2 : Les structures de bandes  $E(\vec{k})$  des composés binaires Ga-V



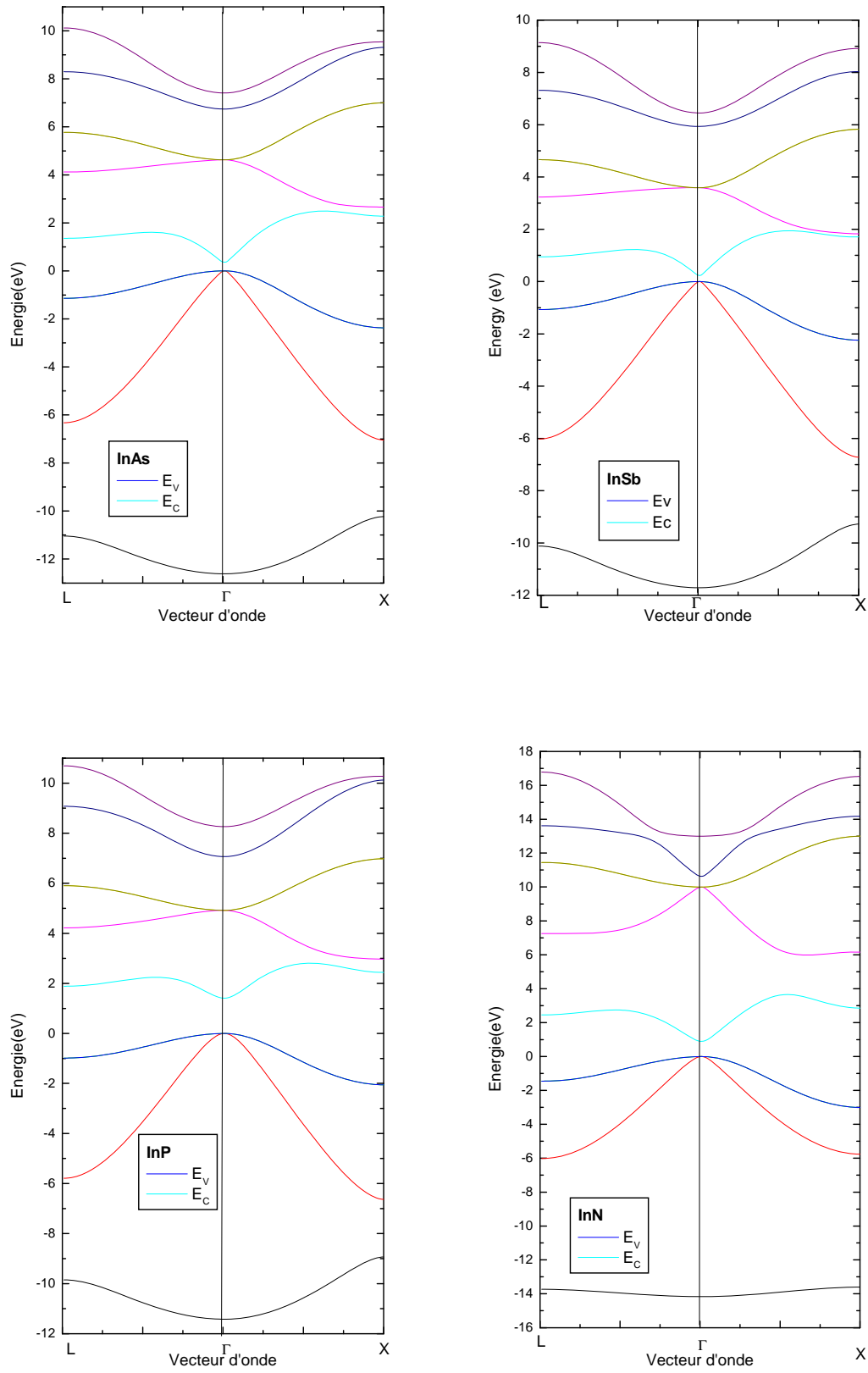


Figure III-3 : Les structures de bandes  $E(\vec{k})$  des composés binaires In-V

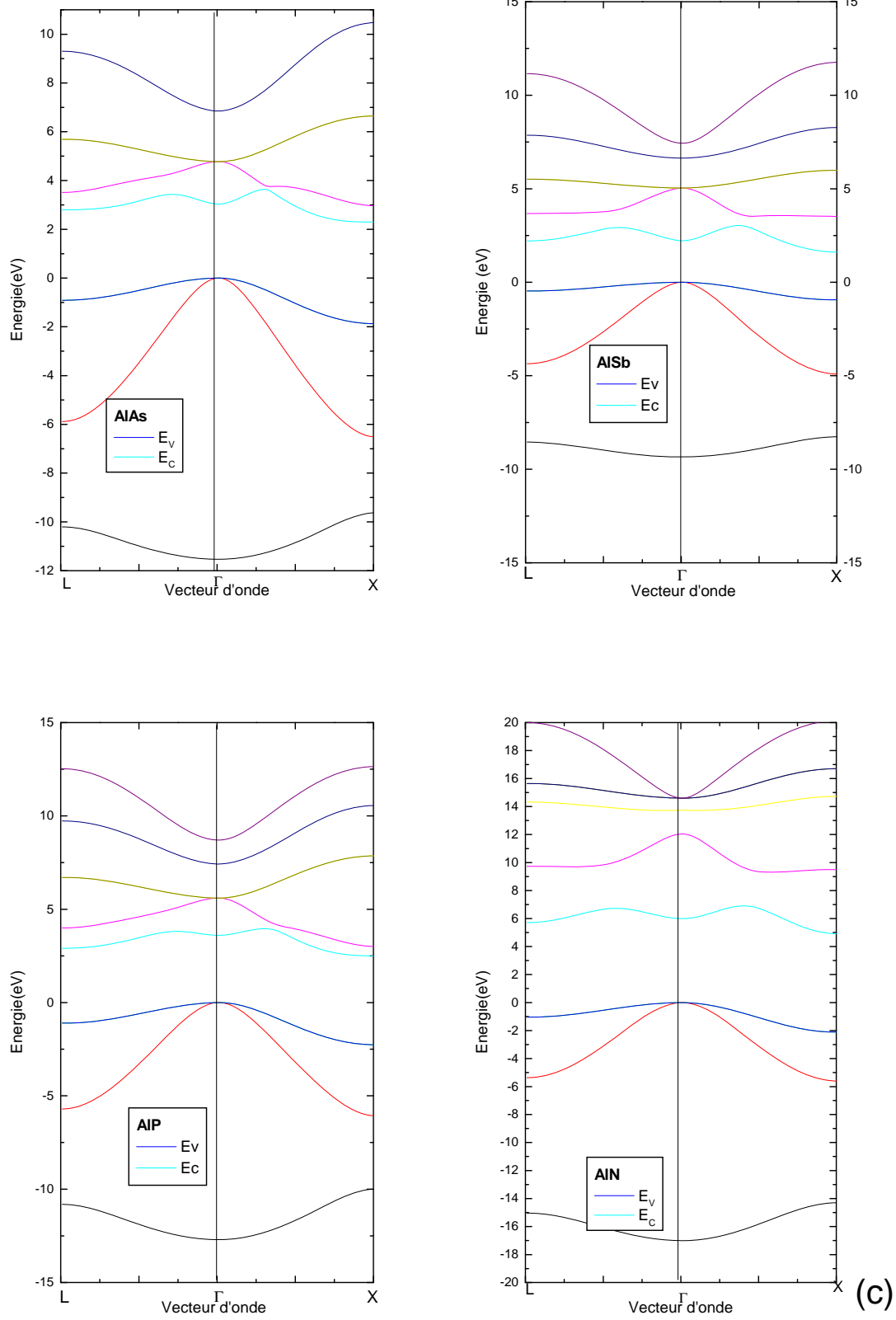


Figure III-4 : Les structures de bandes  $E(\vec{k})$  des composés binaires Al-V

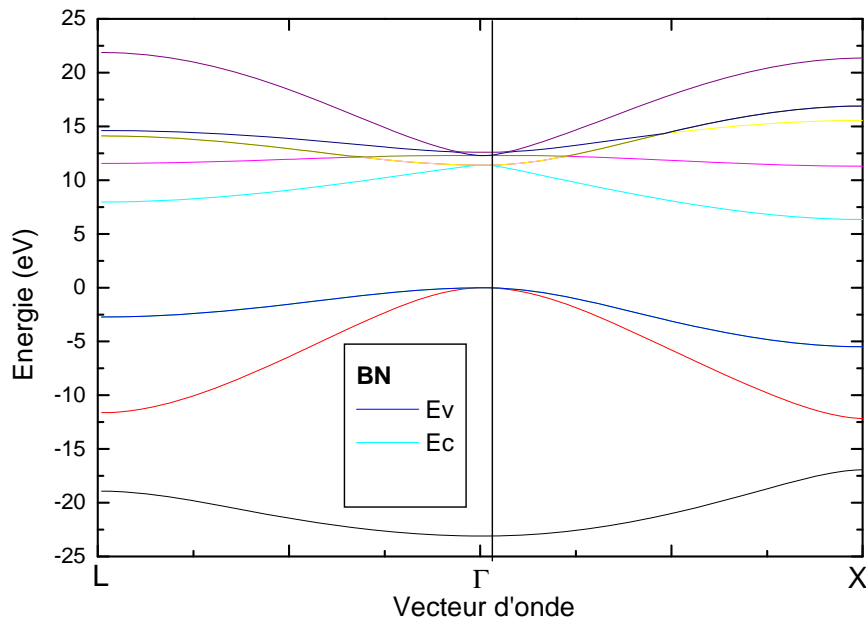


Figure III-5 : La structure de bande  $E(\vec{k})$  du composé binaire BN

Tableau III-2: Les gaps d'énergie aux points  $\Gamma$ , L et X (expérimentale et calculé) des composés binaires du semi-conducteur III-V :

Transition Composés	$E_{\Gamma\Gamma}$		$E_{\Gamma X}$		$E_{\Gamma L}$		Reference
	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	
GaAs	1.419	1.420	1.950	1.950	1.729	1.720	[21]
GaSb	0.720	0.720	1.020	1.020	0.769	0.770	[21]
GaP	2.880	2.880	2.350	2.350	2.739	2.740	[21]
$\beta$ -GaN	3.099	3.170	4.703	4.690	4.177	4.800	[17]
InAs	0.356	0.410	2.280	2.280	1.355	-	[18]
InSb	0.230	0.230	1.709	1.710	0.945	1.030	[22]
InP	1.410	1.410	2.440	2.440	1.887	-	[18]
InN	0.896	1.890	2.851	2.180	2.453	4.95	[22]
AlAs	3.039	3.040	2.299	2.300	2.800	2.800	[20]
AlSb	2.219	2.219	1.610	1.609	2.210	2.210	[20]
AlP	3.599	3.600	2.499	2.500	2.902	-	[20]
c-AlN	5.998	6.200	4.916	4.920	5.718	7.65	[23]
BAAs	-	1.450	-	0.670	-	-	[22]
BSb	-	0.527	-	-	-	-	[22]
BP	-	5.000	-	2.100	-	-	[22]
c-BN	11.399	14.50	6.345	6.200	7.975	-	[17]

Le tableau précédant donne les énergies de gap calculés des composés III-V et qui sont en bon accord avec l'expérimentale.

On remarque dans la figure III-2 que le GaAs et le GaSb ont un gap direct, également pour le  $\beta$ -GaN qui concurrence les composés II-VI à grand gap direct dans le domaine optoélectronique ; tandis que le GaP a un gap indirect, sa transition est de 2.35 eV.

Comme on peut le constater dans la figure III-3, la structure de bande d'InAs se ressemble à celle d'InSb (gap direct très faible), on peu voir aussi que les structures de bandes d'InP et InN présentent une transition directe au point  $\Gamma$ .

D'après la figure III-4, AlAs est un semi-conducteur à gap indirect large, et dont la structure de bande est similaire à celles d'AlP et AlSb, d'où les transitions indirectes de ses composés binaires sont respectivement de 2.299 eV, 2.499 eV et 1.61 eV.

En ce qui concerne la structure de bande de AlN, il existe deux minima entre la bande de conduction et la bande de valence ; le premier entre les points X et  $\Gamma$  « gap indirect » (figure III-4.c) et un deuxième minima « direct » au centre de la zone de Brillouin. La valeur estimée varie suivant la méthode de calcul utilisé. Dans le cas du c-AlN, un gap très large de l'ordre de 6 eV a été théoriquement prédit. Très peu de résultats expérimentaux ont été publiés. Les résultats expérimentaux de Thompson et coll. [24] sur la détermination du bord de bande, suggèrent que celui-là est plus faible que la valeur théorique et correspond à un gap indirect, et le paramètre  $E_g(X)$  correspond au gap indirect dans la direction  $\Gamma$ - X.

Dans la figure III-5, on conclut que le BN est un composé à grand gap indirect.

### ***III-4.2 Autres propriétés électroniques :***

Nous pouvons calculer les différentes transitions énergétiques et les différents gaps d'énergie à partir des structures de bandes précédentes.

**Tableau III-3** : les différentes transitions énergétiques et les différents gaps d'énergie des composées binaires III-V (UVBW : upper valence bandwidth, TVBW : total valence bandwidth)

Composés	TVBW	UVBW	$\Delta X_{13}$
GaAs	12.589	6.877	3.343
GaSb	12.140	6.932	3.067
GaP	12.885	6.628	3.247
$\beta$ -GaN	17.799	7.847	6.980
InAs	12.616	7.042	3.189
InSb	11.709	6.715	2.562
InP	11.419	6.635	2.297
InN	14.163	5.767	7.835
AlAs	11.582	6.504	3.124
AlSb	9.336	4.912	3.348
AlP	12.699	6.064	3.932
c-AlN	17.0005	5.598	8.701
c-BN	23.099	12.165	4.769

On peut remarquer que si la largeur de la bande interdite soit directe ou indirecte est large le TVBW est grand.

### III-5 Propriétés optiques des semi-conducteurs III-V:

#### *III-5.1 L'indice de réfraction des composés binaires des semi-conducteurs III-V :*

Les semi conducteurs III-V sont très importants dans les applications optoélectroniques, il est utile de calculer leurs propriétés optiques. Un semi-conducteur à bande interdite indirecte est un très mauvais émetteur de lumière. En revanche, un matériau à bande directe comme le GaAs, pour lequel électrons et trous se retrouvent sur les maxima de leurs bandes respectives qui sont tous les deux au point  $k = 0$ , est un très bon émetteur de lumière c'est pourquoi c'est un bon matériau pour l'optoélectronique.

En pratique, l'indice de réfraction  $n$  est un paramètre physique très important lié aux interactions atomiques microscopiques. En point de vue théorique, ils sont fondamentalement deux approches différentes dans ce sujet : d'une part, considérant le cristal comme une collection des entiers individuels polarisables sous l'action du champ électrique, l'indice de réfraction pourrait être relié à la densité et à la polarisation locale de ces entiers [25].

D'autre part, l'indice de réfraction  $n$  sera relié à l'énergie du gap  $E_g$  de la structure de bande du matériau par la constante diélectrique. Plusieurs modèle empirique reliant  $n$  à l'énergie du gap  $E_g$  on été établis [25,29]. Cependant, dans ces relations l'indice de réfraction est indépendant de la température et de l'énergie du photon incident.

Nous allons voir brièvement les variantes relations entre l'indice de réfraction et l'énergie de gap direct  $E_0$  (nous pouvons les appliqués pour les composés à gap indirect vue qu'il n'y a pas une étude qui montre scientifiquement une interdiction).

Moss et al [30] présentaient l'équation suivante basée sur le modèle atomique :

$$n^4 E_g = k \quad \text{(III-6)}$$

où la constante  $k = 108 \text{ eV}$  est établie par Ravindra et Srivastava [31].

Plus tard, Ravindra et al [32] donne une forme linéaire :

$$n = \alpha + \beta E_g \quad \text{(III-7)}$$

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

Inspiré par la physique simple de réfraction et dispersion. Hervé et Vandamme [33] proposa la relation empirique suivante :

$$n = \sqrt{1 + \left( \frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad \text{(III-8)}$$

avec  $A = 13.6 \text{ eV}$  et  $B = 3.4 \text{ eV}$ .

Ghosh et al [34] ont publiés un rapport empirique basé sur la structure de bande et les considérations de quantum-diélectrique de Penn [35] et Van Vechten [36] :

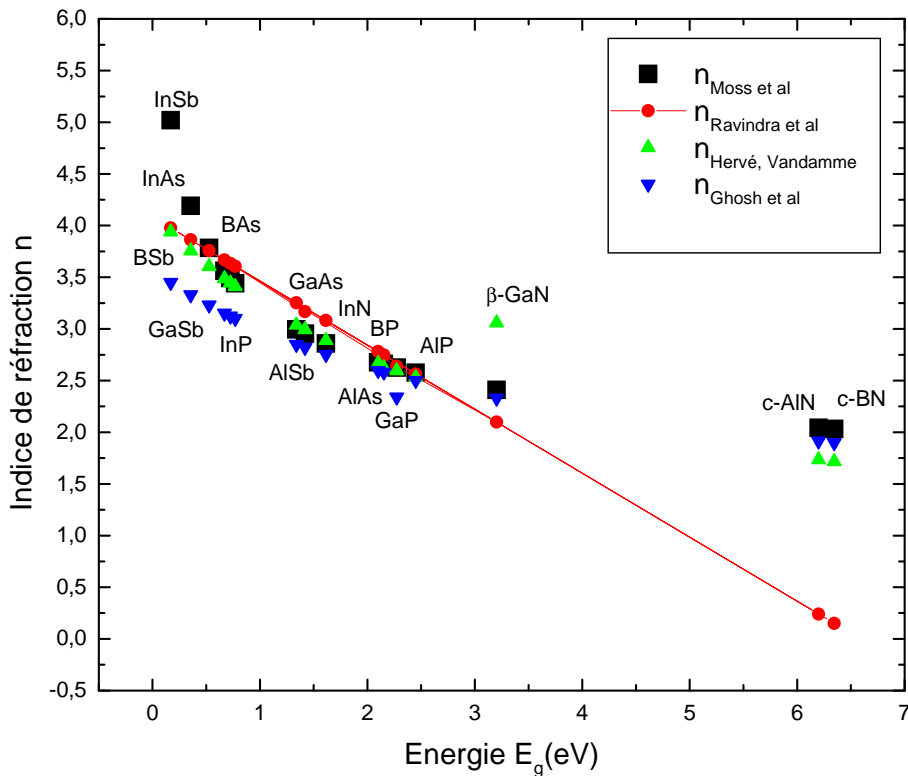
$$n^2 - 1 = \frac{A}{(E_g + B)^2} \quad \text{(III-9)}$$

où  $A = 25E_g + 212$ , et  $B = 0.21E_g + 4.25$ , et  $E_g$  est dans l'unité de l'eV.

Ainsi, En utilisant ces quatre modèles nous avons calculés la variation de l'indice de réfraction.

**Tableau III-4** : La variation de l'indice de réfraction des quatre modèles à T=300k :

composés	n Moss et al	n Ravindra et al	n Hervé, Vandamme	n Ghosh et al
GaAs	2,953	3.168	2.994	2.819
GaSb	3,493	3.634	3.445	3.123
GaP	2,625	2.639	2.597	2.338
$\beta$ -GaN	2,409	2.098	3.059	2.328
InAs	4,191	3.863	3.756	3.329
InSb	5,020	3.978	3.938	3.448
InP	2,996	3.253	3.038	2.849
InN	3,441	3.606	3.411	3.100
AlAs	2,661	2.749	2.625	2.580
AlSb	2,859	3.082	2.890	2.751
AlP	2,576	2.565	2.530	2.499
c-AlN	2,042	0.240	1.734	1.912
BAs	3,563	3.668	3.487	3.151
BSb	3,783	3.757	3.604	3.229
BP	2,677	2.782	2.667	2.595
c-BN	2,031	0.150	1.716	1.898



**Figure III-6:** Relation entre  $n$  et  $E_g$  pour la famille des semi-conducteurs III-V à 300K

Nous avons illustré dans la figure (III-6) la variation de l'indice de réfraction  $n$  des quatre modèles vus précédemment en fonction de l'énergie de gap  $E_g$ . On peut voir clairement que  $n$  diminue avec l'augmentation de  $E_g$ .

La variation présentée par Ravindra et al décroît linéairement et passe par tous les composés étudiés ; d'autre part les autres variations diminuent proportionnellement avec l'énergie  $E_g$ .



**III-5.2 La longueur d'onde des composés binaires des semi-conducteurs III-V :**

Dans le cas le plus simple, l'énergie libérée dans une transition radiative suite à une recombinaison électron-trou est simplement la largeur de la bande interdite,  $E_g$ . La longueur d'onde de la lumière émise s'obtient alors en écrivant qu'un photon de fréquence  $h\nu = E_g$  est émis. Comme la fréquence est liée à la longueur d'onde, on obtient la longueur d'onde émise dans le vide par :

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (\text{III-10})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$  Js,

$\nu$  : La fréquence de l'onde lumineuse dans un milieu de constante diélectrique  $\epsilon_r$ ,

$\lambda$  : la longueur de l'onde dans le diélectrique

et  $c$  la célérité,  $c = 2,997925 \cdot 10^8$  ms<sup>-1</sup>.

A la température  $T$ , l'énergie des électrons dans la bande de conduction fluctue d'environ  $2kT$  suite à l'agitation thermique. La même chose est vraie pour l'énergie des trous dans la bande de valence. Il en résulte une fluctuation d'environ  $2kT$  de l'énergie des transitions radiatives. Soit  $\Delta E$  la fluctuation de l'énergie autour de l'énergie  $E$  de la transition la plus probable. A cette fluctuation de l'énergie correspond une variation de longueur d'onde :

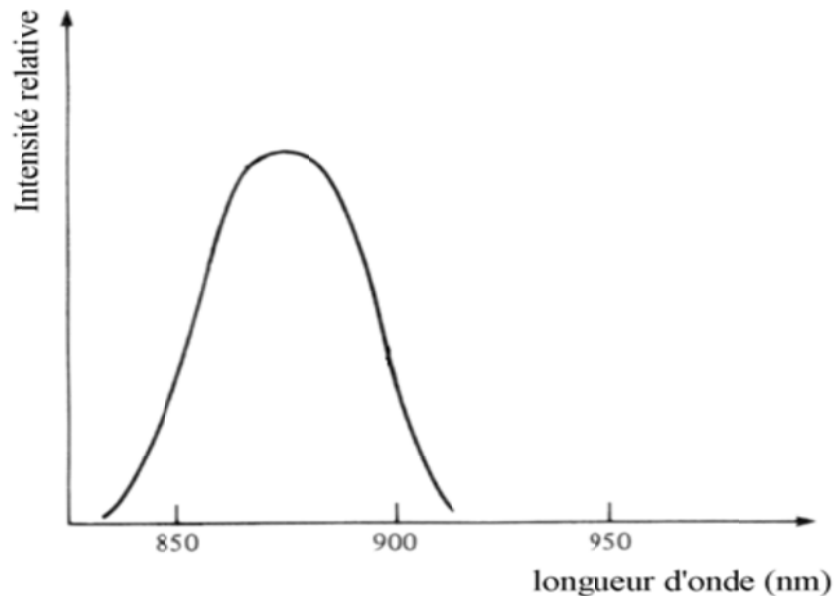
$$\Delta\lambda = \frac{hc}{E^2} \Delta E$$

Soit :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{hc} \Delta E \cong \frac{2kT\lambda^2}{hc} \quad (\text{III-11})$$

Une diode électroluminescente émet donc un spectre centré sur une longueur d'onde légèrement inférieure à la valeur donnée par l'équation (III-10), avec une largeur spectrale donnée en première approximation par (III-11).

A titre d'exemple, l'équation (III-14) prédit une largeur spectrale de l'ordre de 38 nm à 0,9  $\mu\text{m}$ .

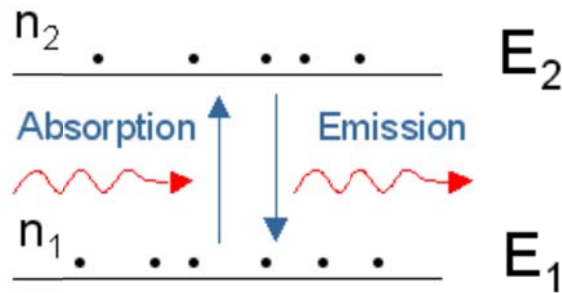


**Figure III.7** : Spectre d'émission d'une diode électroluminescente en GaAs [37]

Lors d'une transition radiative, l'énergie et la quantité de mouvement doivent être conservées. La conservation de l'énergie est assurée, puisque le photon est émis avec l'énergie correspondant à la différence entre l'énergie initiale et finale de l'électron. Toutefois, la quantité de mouvement d'un photon est négligeable. Si la transition entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence n'est pas directe, il faut faire intervenir une troisième particule, en plus de l'électron et du photon, pour assurer la conservation de la quantité de mouvement. Les transitions deviennent alors plus compliquées, et leur probabilité est beaucoup plus faible que celle des transitions directes. Par conséquent, on préfère les semi-conducteurs à transition directe pour la fabrication de diodes électroluminescentes. [37]

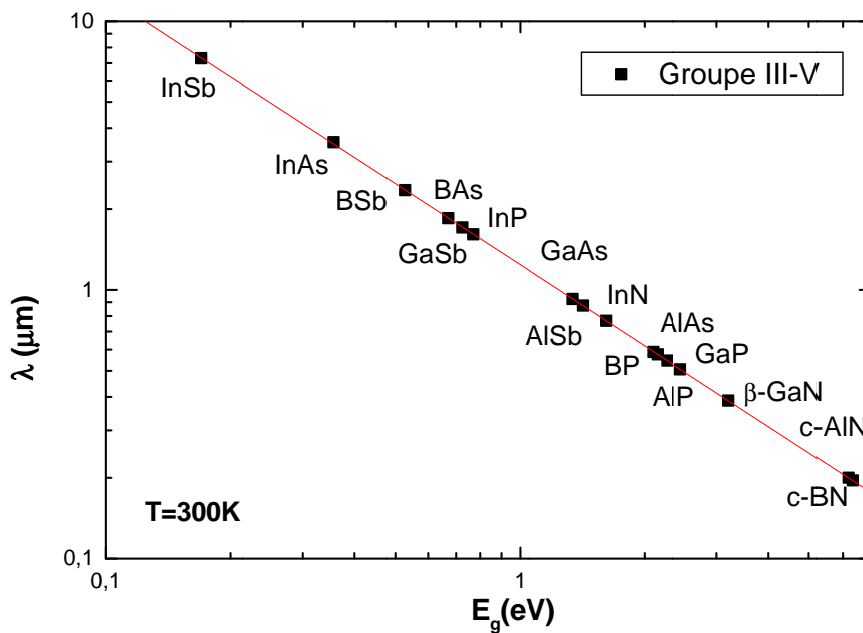
L'absorption d'un photon possédant une énergie au moins égale à la bande interdite  $E_g$  caractérisant le semi-conducteur, permet de libérer un électron de la bande de valence  $E_V$  à la bande de conduction  $E_C$ .

Or l'absorption optique se fera plus ou moins bien en fonction de l'évolution du flux de photons à l'intérieur du semi-conducteur. Pour cela, il est utile de connaître l'indice de réfraction et les coefficients d'absorption et de réflexion du matériau.



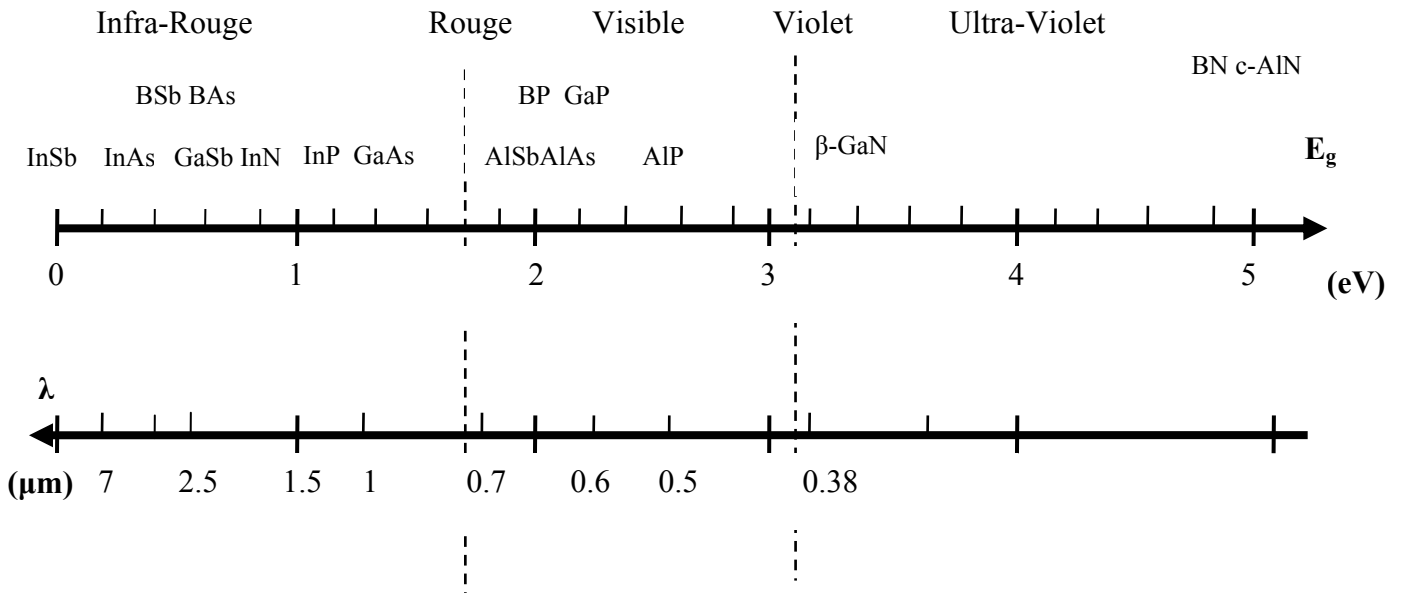
**Figure III.8** Absorption et émission de photons entre deux niveaux énergétiques

Nous allons voir la variation de la longueur d'onde en fonction de l'énergie de gap en utilisant l'équation (III-10), et nous remarquons aussi que la longueur d'onde décroît avec la croissance de l'énergie.



**Figure III-9** : Relation entre  $\lambda$  et  $E_g$  pour la famille des semi-conducteurs III-V à 300K

Nous pouvons résumer cette variation par le schéma suivant :



**Figure III-10** : l'échelle de la longueur d'onde  $\lambda$  en ( $\mu\text{m}$ ) en fonction de l'énergie de gap.

Nous constatons que la plus part des composés binaires des semi-conducteurs III-V qui ont un gap direct (GaAs, GaSb, InP...) se trouvent dans le spectre de l'infrarouge. Ces composés servent à réaliser les diodes électroluminescentes (D.E.L ou LED en anglo-saxon), de type émetteurs infrarouge.

Nous pouvons voir aussi que les composés qui se trouvent dans le spectre visible (AlAs, AlSb, AIP...) sont des semi-conducteurs à gap indirect large.

Et, les nitrures d'éléments III ( $\beta$ -GaN, c-BN et AlN) sont des semi-conducteurs à bande interdite large, donc des courtes longueurs d'onde. Leur énergie de bande interdite couvre une gamme spectrale très large allant du proche-infrarouge à l'ultraviolet profond.

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

A chacun des domaines particuliers du rayonnement électromagnétique, ou presque, correspond un type de spectroscopie qui repose sur une interaction particulière de la matière avec ce rayonnement. Ainsi pour le domaine :

- Des ultra-violet (UV) et du visible, le rayonnement est énergétique et il va pouvoir affecter les électrons des orbitales atomiques périphériques et/ou des orbitales moléculaires. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie d'émission atomique (SEA), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie moléculaire (UV-vis).
- De l'infra rouge (IR) le rayonnement est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules. Ces interactions sont utilisées notamment dans la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman. [38]

### ***III-5.3 Relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde des composés binaires des semi-conducteurs III-V :***

La valeur de l'indice dépend de la longueur d'onde du rayon lumineux incident. Ce phénomène appelé dispersion a été approché à l'aide de multiples formules empiriques mais il n'existe pas de formule précise permettant de déterminer l'indice en fonction de la longueur d'onde quel que soit le matériau.

La dispersion en fait est intrinsèquement liée au principe de l'indice de réfraction, qui résulte de la polarisation des électrons d'un milieu par une onde incidente. Chaque onde possédant une longueur d'onde donnée et donc une énergie donnée, va de ce fait polariser plus ou moins fortement les électrons. Le milieu réagit alors différemment selon la longueur d'onde incidente.

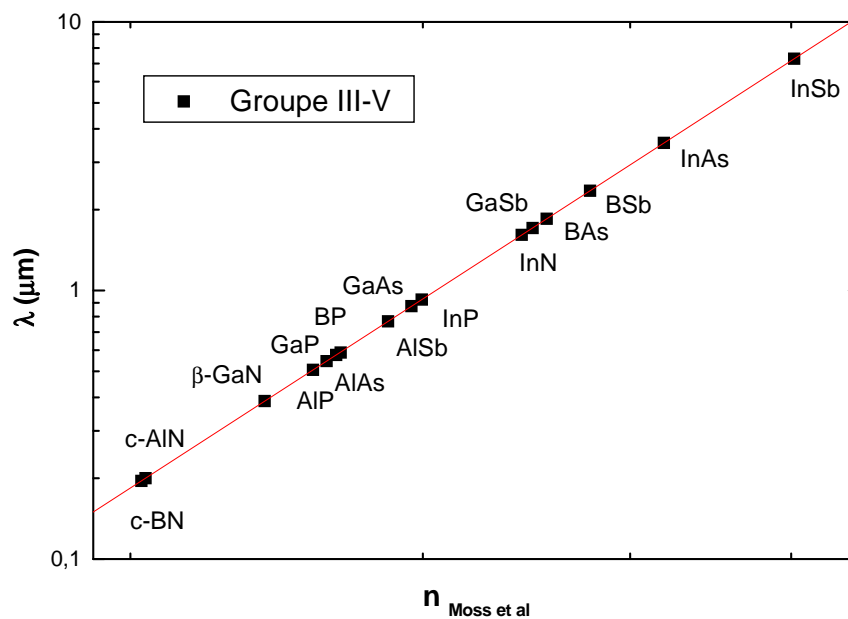
Ainsi, En utilisant le modèle de Moss et al. qui est le plus ajusté empiriquement par rapport aux autres modèles (après essai), nous avons calculés la variation de la longueur d'onde  $\lambda$  en fonction de l'indice de réfraction  $n$ .

Nous remarquons d'après la figure (III-11) que  $\lambda$  augmente avec la croissance de  $n$ .

Nos résultats de  $\lambda$  en fonction de  $n$  correspondent à la relation suivante :

$$\lambda = \left(\frac{n}{K}\right)^\theta \tag{III-12}$$

Où  $K = 3.055 \text{ eV}$  et  $\theta = 4$  sont *nos paramètres spécifiques* pour la famille *III-V* des semi-conducteurs.



**Figure III-11:** La longueur d'onde  $\lambda$  en fonction de l'indice de réfraction  $n$  pour la famille des semi-conducteurs III-V à 300K.

### III-6 Conclusion :

Nous modélisons la structure de bande des semi-conducteurs binaires par les paramètres tight binding  $sp^3s^*$ . Nous avons conclu que les énergies de gap calculés sont en bon accord avec l'expérimental.

Nous avons remarqué aussi que la plupart des composés binaires des semi-conducteurs III-V ont un gap direct, comme le GaAs ou le GaSb, ou également  $\beta$ -GaN qui est un matériau à grand gap ou encore InAs, InSb ou InN à gap direct très faible

Nous avons calculés la variation de l'indice de réfraction des quatre modèles, et nous avons établie une relation entre la longueur d'onde et l'indice de réfraction spécifique aux composés binaires des semi-conducteurs III-V.

Nous avons remarqué que l'énergie augmente avec la diminution des propriétés optiques telles que l'indice de réfraction (par conséquence la constante diélectrique aussi) et la longueur d'onde :

$$E_g \uparrow \rightarrow n \downarrow \rightarrow \lambda \downarrow \rightarrow \epsilon_r \downarrow$$

Les semi-conducteurs **III-V** sont presque tous à **gap direct** et sont les champions des dispositifs **optoélectroniques**. [39]

## Références :

- [1]: Benaïcha Mouna, *Etude des matériaux semi-conducteurs III-V Application à la conversion photovoltaïque*, Université Colonel Hadj Lakhdar Batna, Algérie. (2007).
- [2]: Henry Mathieu. *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Masson, (1987).
- [3]: Gerald Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Les éditions de physique, paris, (1988).
- [4]: Peter Y.YU, Manuel Cardona. *Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties*. Springer (2001).
- [5]: C. Kittel .*Introduction a la physique de l'état solide*, Dunode (1972)
- [6]: J.S.Blakemore. *Semiconducting and other major properties of gallium arsenide* .J.Appl. phys. 53(10). October (1982).
- [7]: Francis Levy. *Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semi-conducteurs*. Presses polytechniques et universitaires Romandes(1995)
- [8]: Bounab Sabrina. *Etude des états électroniques et positronique de l'alliage AlInN dans la phase Zinc-Blinde* (2002).
- [9]: Baaziz Hakim. *Étude des propriétés électronique et structurales des alliages semi-conducteurs penternaires GaInPSbAs*.Thèse d'état en sciences des matériaux. Université de Batna (2006).
- [10]: M. L. Cohen, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer-Verlag (1988).
- [11]: G. B. Bachelet, *Phys. Rev. B*, 26 (1982) 4199.
- [12]: A. Chebihi, E.M. Oualim, M. Harmouchi, J.P. Vigneron, P. Lambin. *Propriétés optiques et électroniques du silicium et leurs applications dans le transfert radiatif*. *Phys. Chem. News* 3 (2001).
- [13]: P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow, *Chem. Solids* 44, 365 (1983).
- [14]: W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of solids* (Freeman, San Francisco, 1980), (reprinted by Dover, New York, 1988).
- [15]: A. Kobayashi, O. F. Sankey and J.D. Dow, *Phys. Rev. B* 25, 6327 (1982).
- [16]: Rabah M, Al-Douri Y, Sehil M and Rached D, *Materials Chemistry and physics* 80 (2003) 34
- [17]: Velasco V R, Gaggero-Sager L Mand Tutor J, *Surface science* 529 (2003) 267.
- [18]: Vogl P, Harold P, Hjalmarson H P and Dow J D, *J. Phys. Solids* 44 (1983) 365.



- [19]: H. Hakan Gurela, Ozden Akincia, Hilmi Unlu, Semiempirical tight-binding modelling of III-N-based heterostructures, Superlattices and Microstructures 40 (2006) 588–597
- [20]: Rabah M, Abid H, Bouhafs B and Aourag H, Materials Chemistry and Physics 92 (2001) 1.
- [21]: M. Rabah, Y. Al-Douri, M. Sehil, D. Rached, Materials Chemistry and physics 80, (2003). 34-38.
- [22]: Handbook of Semiconductor.pdf; p204.
- [23]: E. Martinez-Guerrero, Elaboration en Epitaxie par Jets Moléculaires des Nitrures d'élément III en Phase Cubique. (2002).
- [24] : M.P. Thomson, G.W. Auner, T.S. Zheler, K.A. Jones, S.J. Simko, and J.N. Hilfiker. Deposition factors and band gap of zincblende AlN. J. Appl. Phys. (2001), vol. 89, no.6.
- [25]: N. M. Balzaretta and J. A. H. da Jornada, Solid State Commun. 99 (1996) 943.
- [26]: T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. B 63 (1950) 167
- [27]: V. P. Gupta and N. M. Ravindra, Phys. Status. Solidi (b) 100 (1980) 715.
- [28]: A.L. Ruoff, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 22 (1984) 287.
- [29]: R. R. Reddy, S. Anjneyulu and C. L. N. Samara, J. Phys. Chem. Solids 54 (1993) 635.
- [30]: P. J. L. Hervé and L. K. J. Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.
- [31]: N. M. Ravindra and V. K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [32]: N. M. Ravindra, S. Auluck and V. K. Srivastava, Phys. Stat. Sol. (b) 93 (1979) k155.
- [33]: P. J. L. Hervé and L.K.J. Vandamme , J. Appl. Phys. 77 (1995) 5476.
- [34]: D. K. Ghosh, L. K. Samanta and G. C. Bhar, Infrared Phys. 24 (1984) 34.
- [35]: D. R. Penn, Phys, Rev. 128 (1962) 2093.
- [36]: J. A. Van Vechten, Phys. Rev. 182 (1969) 891.
- [37]: Ben G. Streetman and Sanjay Banerjee, Prentice Hall, Solid State Electronic Devices (5<sup>th</sup> Ed.), (2000), ISBN 0-13-025538-6
- [38]: Gillet Steve, D.Sc. La spectroscopie.
- [39]: S.Laval .Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).

# **Chapitre IV**

**Ajustement du paramètre  
exciton de Bohr et de  
nouveaux modèles pour les  
propriétés optiques des semi-  
conducteurs III-V.**

## IV.1 Introduction

Les semi-conducteurs III-V à l'état nanostructure font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques. Dans cette échelle nanométrique, les propriétés électroniques et optiques dépendent fortement de leur taille et de leur forme, c'est à dire de leur géométrie. La plupart des études spectrales de nanoparticules semi-conductrices ont porté principalement sur les transitions excitoniques plus bas où l'on peut confortablement négliger la présence de fortes dispersions en réponse diélectrique [1-4].

Suite à ça, Adachi [5] a proposé une loi de comportement qui donne une bonne prédiction pour quelques composés des familles III-V et II-VI reliant le paramètre de Bohr exciton ( $a_B$ ) et l'énergie de gap direct minimal ( $E_g$ ) (lowest direct band-gap energy) parce que les calculs exacts de l'effet de l'exciton à la bande interdite indirecte sont compliqués [6]. Cependant à notre connaissance les rapports du paramètre de Bohr exciton avec les paramètres optiques pour la famille spécifique des semi-conducteurs III-V n'existent pas pour le moment.

Dans la première partie de ce chapitre, notre but est d'ajuster le modèle d'Adachi à la famille semi-conducteur III-V qui comportent ces énergies de gap minimales ( $E_g$ ), et dans la deuxième partie nous proposons des lois empiriques spécifiques à la famille III-V reliant le paramètre de Bohr exciton ( $a_B$ ) aux propriétés optiques à savoir l'indice de réfraction ( $n$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la longueur d'onde ( $\lambda$ ). Parce que l'interaction de Coulomb est toujours présente entre les électrons et les trous, les transitions excitoniques jouent un rôle important dans le processus optique fondamental des semi-conducteurs [7].

## IV.2 Importance du paramètre de Bohr en nanostructure :

Dans l'échelle nanométrique, les propriétés électroniques et optiques dépendent fortement de leur taille, Par conséquent la détermination de la corrélation entre le paramètre de Bohr exciton ( $a_B$ ), qui est un paramètre de taille, et l'écart énergétique, qui est l'énergie de gap ( $E_g$ ), est une propriété principale pour la compréhension du comportement des nanostructures.

L'intérêt pour l'échelle nanométrique provient du fait que les particules de dimensions nanométriques possèdent des propriétés nouvelles, ne pouvant être obtenues avec le matériau

massif. Par exemple, en contrôlant la taille de matériaux métalliques ou semi-conducteurs en dessous de leur rayon de Bohr (typiquement entre 1 et 10 nm), on peut faire varier leurs propriétés électroniques et optiques. Ce phénomène peut notamment être observé lors de la synthèse de lots de nano-objets monodisperses en termes de taille, forme et nature chimique de surface. Les nano semi conducteurs (NSC) occupent une place de choix parmi les nano particules en raison de leur importance technologique. [8]

La caractéristique principale des nanocristaux de semi-conducteurs est que leurs propriétés physiques dépendent de leur taille. Par exemple, la température de fusion est inversement proportionnelle au rayon et donc proportionnelle au rapport surface/volume. Ceci est dû à la diminution du nombre de coordination à la surface, ce qui réduit l'énergie moyenne de liaison et par conséquent la température de fusion [9]. La propriété qui a suscité le plus vif intérêt de la communauté scientifique est la possibilité de changer la largeur de bande d'énergies interdites (en anglais gap)  $E_g$ , c'est-à-dire la différence d'énergie entre la bande de valence (BV) remplie d'électrons et la bande de conduction (BC) vide, par changement de la taille.

Dans un cristal semi-conducteur, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap amène un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. L'absence d'électron dans la bande de valence constitue ce que l'on appelle un « trou », de charge opposée à celle de l'électron. L'interaction coulombienne entre ces particules chargées conduit à la formation de paires liées, les « excitons ». L'énergie de ces états est inférieure au gap du semi-conducteur d'une quantité qui représente « l'énergie de liaison » de la paire.

L'exciton est également caractérisé par un « rayon de Bohr », qui définit sa taille, tout comme dans le cas de l'atome d'Hydrogène. Dans un cristal semi-conducteur massif, l'énergie de liaison est petite (quelques meV), conduisant à des faibles modifications des spectres optiques. Mais dans un système de basse dimensionnalité, les effets excitoniques sont exaltés en raison du confinement quantique des porteurs. Ainsi dans un fil quantique à base de matériaux inorganiques (GaAs par exemple), l'énergie de liaison d'un exciton est 4 à 5 fois plus grande que dans le matériau massif. Dans les polymères conjugués, le confinement est intrinsèque à la chaîne. Les interactions électroniques sont peu écrantées et la constante diélectrique  $\epsilon$  est petite (entre 2 et 3). L'énergie de liaison augmente alors considérablement ( $E_b \approx 0,5$  eV) et les effets excitoniques sont renforcés. Le rayon de Bohr est de l'ordre de  $10\text{\AA}$ , ce qui correspond à l'extension spatiale de quelques monomères [10].

### IV.3 Propriété électronique:

L'énergie de gap du semi-conducteur change fortement avec sa taille, pour cela la détermination de la corrélation entre le paramètre de Bohr exciton ( $a_B$ ) et l'énergie de gap ( $E_g$ ) est une propriété principale pour la compréhension du comportement des nanostructures ; par ailleurs l'indice de réfraction ( $n$ ) sera relié à l'énergie du gap ( $E_g$ ) de la structure de bande du matériau par la constante diélectrique ; seul cette corrélation a fait l'objet des études précédentes.

#### IV.3.1 Expression d'Adachi:

Adachi a proposé une loi de comportement qui est valable pour quelques composés des familles III-V et II-VI reliant le paramètre de Bohr exciton ( $a_B$ ) et l'énergie de gap direct minimal ( $E_g$ ) (lowest direct band-gap energy), et qui a donné une bonne prédiction. Nous allons donner les étapes de calculs des états exciton (direct et indirect) qui ont été faites par Adachi.

##### IV.3.1.1 Les états exciton : exciton direct

Parce que l'interaction de Coulomb est toujours présente entre les électrons et les trous, les transitions excitoniques jouent un rôle important dans le processus optique fondamental des semi-conducteurs.

L'état exciton peut être développé par la fonction de Bloch [11] pour un réseau périodique parfait. Pour le problème d'exciton l'équation de Schrödinger peut être écrite, en termes de coordonnées d'électrons et de trous  $r_e$  et  $r_h$  respectivement, comme suit :

$$\left[ H_e(p + 1/2P - p_e) + H_h(-p + 1/2P - p_h) - \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_s |r|} \right] \phi = E \phi \quad (\text{IV-1})$$

Où  $p, P$  sont les moments conjugués à  $r, R$ .

$p_e, p_h$  sont multiplié par  $k_e, k_h$ .

$\epsilon_s$  est la constante diélectrique statique.

$R$  et  $r$  sont le repère de centre de masse et la position relative, respectivement, sont donnée par :

$$R = \frac{m_e r_e + m_h r_h}{m_e + m_h} \quad (\text{IV-2})$$

$$r = r_e - r_h \quad (\text{IV-3})$$

La valeur propre  $E$  et la fonction propre  $\Phi$  peuvent être trouvées en résolvant l'équation (IV-1). L'énergie exciton  $E_{ex}$  s'écrit comme suit :

$$E_{ex} = E_0 + E \quad (\text{IV-4})$$

Où  $E_0 = E_C(k=0) - E_V(k=0)$  est l'énergie de gap directe minimale à  $k=0(\Gamma)$ .

L'équation d'onde de deux particules (équation (IV-1)) peut être exprimée comme une somme de deux termes distincts si elle est écrite dans un système coordonné de repère de centre de masse  $R$  (partie translative) et la partie de séparation électron-trou  $r$  (partie rotative).

La partie translative est écrite comme :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \phi_R(R) = E_K \phi_R(R) \quad (\text{IV-5})$$

Qui décrit simplement le mouvement d'une particule libre avec une masse

$$M = m_e + m_h \quad (\text{IV-6})$$

L'équation (IV-5) donne :

$$E_K = \frac{\hbar^2 |K|^2}{2M} \quad (\text{IV-7})$$

$$\phi_R(R) = e^{iK.R} \quad (IV-8)$$

Où  $K = k_c + k_h$ .

D'autre part, la partie rotative est écrite en tant que

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_s |r|} \right] \phi_n(r) = E_n \phi_n(r) \quad (IV-9)$$

Cette équation est similaire à celle du problème hydrogénéoïde, mais en remplaçant la charge de l'électron par  $e/\sqrt{\epsilon_s}$  et la masse d'électron libre  $m_0$  est remplacée par la masse réduite d'exciton  $\mu$  (exciton reduced mass).

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{o,e}} + \frac{1}{m_{o,h}} \quad (IV-10)$$

Où  $m_{o,e}$  et  $m_{o,h}$  sont les masses optiques d'électron et de trous, respectivement.

Les masses optiques peuvent désormais être définies en fonction d'une masse longitudinale  $m_l$  et d'une masse transversale  $m_t$ , par

$$\frac{1}{m_o} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right) \quad (IV-11)$$

Pour les trous à  $k=0$ , il faut prendre la moyenne des masses sphérique de trou lourd (heavy-hole (HH)) et le trou léger (light-hole (LH))

$$\frac{1}{m_{o,h}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_{HH}^s} + \frac{1}{m_{LH}^s} \right) \quad (IV-12)$$

La valeur propre de l'équation (IV-9) peu être donné par analogie avec le problème hydrogénéoïde ; par :

$$E_n = -\frac{G^{3D}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (IV-13)$$

Où  $G^{3D}$  (eV) est l'énergie de liaison exciton tridimensionnelle (Rydberg), donné par :

$$G = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2(\epsilon_0 \epsilon_s)^2} \quad (\text{IV-14})$$

Le rayon exciton de Bohr «  $a_B$  » correspondant (en anglais : the Bohr exciton radius) peut être donné par l'équation :

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_s}{\mu e^2} = 0.53 \frac{\epsilon_s}{\mu / m_0} \text{ \AA} \quad (\text{IV-15})$$

En obtenant l'équation (IV-14) et (IV-15), nous avons supposé que la constante diélectrique relative est égale à la constante diélectrique statique  $\epsilon_s$ . C'est parce que dans de nombreux semi-conducteurs, l'énergie de liaison des excitons est généralement plus petite que l'énergie de vibration du réseau (phonons LO). Dans le cas contraire, nous devons utiliser  $\epsilon_\infty$  au lieu de  $\epsilon_s$ . [5].

#### IV.3.1.2 Les états exciton : exciton indirect.

Le calcul exact de l'effet exciton de la bande interdite est assez compliqué, et il convient à ce stade de faire des approximations et envisager un modèle plus précis.

Supposons que le maximum de la bande de valence est à  $k = k_1$  et non dégénérée, le minimum de la bande de conduction à  $k = k_2$  et non dégénérée. La fonction d'enveloppe  $\Phi(0)$  est également supposé être indépendant de  $k$  [5,6]. L'état exciton indirect résultant peut être donné par :

$$E_{ex}^{ID} = E_g^{ID} - G^{ID} \mp \hbar\omega_q \quad (\text{IV-16})$$

Où  $E_g^{ID}$  est l'énergie de bande interdite (de gap) indirecte,  $G^{ID}$  est l'énergie de liaison d'exciton indirecte, et  $\hbar\omega_q$  est l'énergie des phonons impliqués dans les transitions optiques indirectes.

Il convient de noter que le rayon de Bohr d'exciton indirect  $a_B^{ID}$  peut être exprimé par la même expression que l'équation (IV-15) et l'énergie de liaison d'exciton indirect  $G^{ID}$  par l'équation (IV-14).



Dans le tableau suivant, nous donnons les valeurs de la constante diélectrique ( $\epsilon_s$ ) et la masse réduite d'exciton ( $\mu$ ) [5] déterminées expérimentalement ou théoriquement au niveau du bord d'absorption fondamentale pour les composés binaires des semi-conducteurs III-V.

**Tableau IV-1** : Les valeurs expérimentales de  $\epsilon_s$  : constante diélectrique, et de  $\mu$  : masse réduite. (D : exciton direct, ID : exciton indirect)

<b>Composés</b>	<b>(<math>\epsilon_s</math>)</b>	<b>(<math>\mu</math>)</b>
<b>III-V</b>		
GaAs	12.90	0.044
GaSb	15.50	0.027
GaP	11.00	0.201 (ID) 0.116 (D)
$\beta$ -GaN	9.40	0.156
InAs	15.15	0.016
InSb	17.20	0.09
InP	12.90	0.055
InN	15.30	0.103
AlAs	10.06	0.134 (ID) 0.097 (D)
AlSb	11.21	0.092 (ID) 0.013 (D)
AlP	9.60	-
AlN	8.50	0.379
BAs	11.00	0.030
BSb	7.90	0.08
BP	6.90	0.11
BN	7.10	0.296

### IV.3.2 D'autres modèles, d'autres expressions d'exciton :

- Modèle des atomes hydrogénoïdes sans entraînement [12]

Nous entendons par l'étude des "atomes d'hydrogénoïdes sans entraînement" lorsque nous considérons des atomes avec un unique électron de masse  $m$  en rotation autour d'un noyau central de charge  $Z.e$  et de masse  $M$  tel que  $M \gg m$  (donc le noyau est supposé fixe).

Calculons les rayons des orbites stationnaires:

Sur son orbite stationnaire, l'électron est en équilibre car il y a un antagonisme exact entre la force coulombienne et la force centrifuge. Ceci doit se traduire par l'égalité des forces suivante :

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r} = m \frac{(\omega.r)^2}{r} = m\omega^2 r \quad (\text{IV-17})$$

Avec  $\omega = 2\pi/T$

Nous posons à partir de maintenant (afin d'alléger l'écriture) que :

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (\text{IV-18})$$

Ce qui nous permet d'écrire la relation :

$$\omega^2 r^3 = k \frac{Ze^2}{m} \quad (\text{IV-19})$$

En recourant à la condition de quantification de Bohr et en élevant au carré :

$$m\omega r^2 = n\hbar = n \frac{h}{2\pi} \Leftrightarrow \omega^2 r^4 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m^2} \quad (\text{IV-20})$$

En divisant les deux dernière relations l'une après l'autre (IV-20)/(IV-19) ; nous obtenons :

$$r = \frac{1}{k} \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m Z e^2} \quad (\text{IV-21})$$

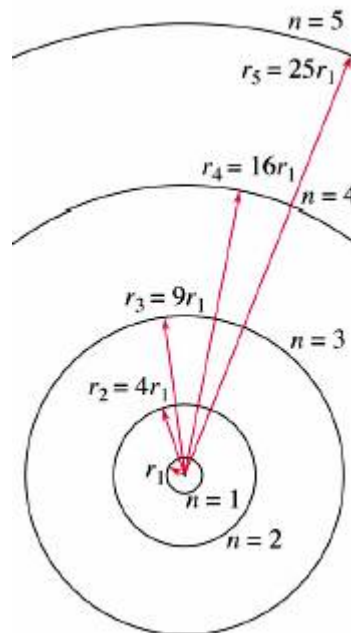
Compte tenu de l'expression de  $k$ , le rayon des orbites autorisées pour l'électron est donc :

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m Z e^2} \quad (\text{IV-22})$$

Avec  $n \in \mathbb{Z}$ , cette relation est communément appelée le « rayon de Bohr » pour  $n = Z = 1$ .

Un facteur  $n$  n'est pas représenté par l'équation de rayon de Bohr (IV-22), c'est la masse réduite, qui se réfère à des systèmes où deux particules exercent une force sur l'autre. Ceci va dévier légèrement la mesure du rayon, donc cela va conduire à complexifier le modèle. [13]

Les orbites d'un atome selon ce modèle ressemblent donc à :



**Figure IV-1** : Les orbites d'un atome selon le modèle hydrogénoïdes sans entrainement

L'énergie de l'atome hydrogéoïde sans entraînement est donnée par la mécanique classique (cas d'une force centrale), somme de l'énergie cinétique et potentielle électrostatique :

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 - k \frac{Ze^2}{r} \quad (IV-23)$$

Avec :

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \omega^2 r \quad (IV-24)$$

Il vient :

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 - k \frac{Ze^2}{r} = \frac{1}{2} k \frac{Ze^2}{r} - k \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{2} k \frac{Ze^2}{r} \quad (IV-25)$$

En y introduisant l'expression du rayon quantifié obtenu précédemment:

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} k \frac{Ze^2}{r_n} = -\frac{1}{2} k \frac{Ze^2}{n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m Ze^2}} = -\frac{mZe^4}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad (IV-26)$$

Nous trouvons donc que l'énergie totale de l'atome considéré est quantifiée et négative (ce qui correspond à des états stables car il faut un apport de l'énergie pour les défaire) telle que:

$$E_{tot}^n = -\frac{1}{n^2} \frac{mZe^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad (IV-26)$$

Dans le but de calculer avec plus de précision, il y a un autre modèle qui est le modèle des atomes hydrogéoïdes avec entraînement :

- Modèle des atomes hydrogéoïdes avec entraînement [12] :

Le noyau de l'atome possède une masse  $M$  que nous avons supposée immobile par simplification. En réalité l'ensemble noyau ( $M$ ) et électron ( $m$ ) tourne autour d'un centre de masse commun.

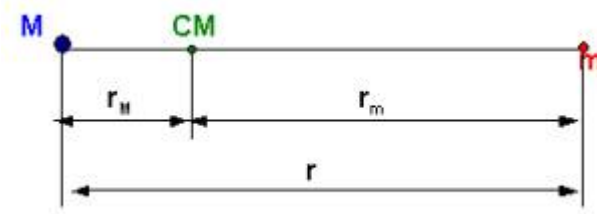
Hypothèses:

*H1.* L'atome hydrogénoïde est considéré comme un système isolé.

*H2.* Le noyau et l'électron gravitent chacun sur une orbite circulaire autour d'un centre commun : le "centre de masse".

*H3.* Ils ont même vitesse angulaire.

L'atome hydrogénoïde étant un système isolé, le mouvement du centre de masse est en mouvement rectiligne et uniforme (au repos). Il est donc permis d'y placer un système de repère inertiel, comme il est montré dans la figure



**Figure IV-2** : Schéma d'un noyau et un électron gravitent chacun sur une orbite circulaire autour d'un centre de masse commun.

La définition du centre de masse dans un système de laboratoire est donnée par le théorème du centre de masse :

$$R = \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{IV-27})$$

L'étude présente sera effectuée par rapport au centre de masse, la relation précédente devient donc:

$$Mr_M + mr_m = 0 \quad (\text{IV-28})$$

De la relation précédente, en prenant la norme et la valeur absolue il vient que:

$$r_M = \frac{m}{M} r_m \quad (\text{IV-29})$$

La distance entre le noyau et l'électron reste constante et égalant  $r = r_M + r_m$  nous écrivons :

$$r = \frac{m}{M}r_m + r_m = \left(\frac{M+m}{M}\right)r_m \quad (\text{IV-30})$$

En appliquant la loi de la dynamique, nous écrivons que la somme des forces sollicitées (électrostatique et centrifuge) de l'électron (uniquement) s'équilibrent tel que:

$$k \frac{Ze^2}{r^2} = m\omega^2 r_m \quad (\text{IV-31})$$

Que nous pouvons écrire en isolant  $\omega^2$ :

$$\omega^2 = \frac{kZe^2}{mr^2 \left(\frac{M}{M+m}\right)r} = \frac{kZe^2}{\mu r^3} \quad (\text{IV-32})$$

Nous retrouvons l'expression de la masse réduite bien connue dans un système à deux corps :

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (\text{IV-33})$$

L'énergie cinétique de l'atome est la somme des énergies cinétiques du noyau ( $N$ ) et de l'électron ( $e$ ) tel que:

$$E_c = \frac{1}{2} m v_e^2 + \frac{1}{2} M v_N^2 \quad (\text{IV-34})$$

Comme  $v = \omega r$ , comme hypothèse la pulsation est identique pour le noyau et l'électron:

$$E_c = \frac{\omega^2}{2} (m r_m^2 + M r_N^2) \quad (\text{IV-35})$$

Avec les relations des différents rayons déterminées précédemment :

$$E_c = \frac{\omega^2 r^2}{2} \left[ m \frac{M^2}{(M+m)^2} + M \frac{m^2}{(m+M)^2} \right] = \mu \frac{\omega^2 r^2}{2} \quad (\text{IV-36})$$

Et connaissant l'expression de la pulsation:

$$E_c = \mu \frac{\left( k \frac{Ze^2}{\mu r^3} \right) r^2}{2} = \frac{k Ze^2}{2 r} \quad (\text{IV-37})$$

Par ailleurs, de l'avant dernier développement nous tirons une relation dont nous allons faire usage plus loin :

$$E_c = \frac{\omega^2}{2} (mr_n^2 + Mr_N^2) = \mu \frac{\omega^2 r^2}{2} \Rightarrow (mr_n^2 + Mr_N^2) = \mu r^2 \quad (\text{IV-38})$$

L'énergie potentielle de l'électron par rapport au centre de masse étant donnée par:

$$E_{pot} = -\frac{kZe^2}{r} \quad (\text{IV-39})$$

L'énergie totale de l'atome hydrogénoïde est alors :

$$E_{tot} = \frac{kZe^2}{2r} - \frac{kZe^2}{r} = -\frac{kZe^2}{2r} \quad (\text{IV-40})$$

Par rapport au centre de masse, le moment cinétique total est la somme des moments cinétiques de l'électron  $b_m$  et du noyau  $b_M$ .

$$b_{tot} = b_m + b_M = m v_m r_m + M v_M r_M = \omega (m r_m + M r_M) \quad (\text{IV-41})$$

La parenthèse de la dernière égalité a déjà fait l'objet d'un calcul précédemment et nous avons donc :

$$b_{tot} = \mu \omega r^2 \quad (\text{IV-42})$$

C'est ici que Bohr introduit sa condition de quantification :

$$b_{tot} = \mu \omega r^2 = n \hbar \quad (\text{IV-43})$$

Or, nous connaissons l'expression détaillée de la pulsation :

$$b_{tot}^2 = \mu^2 \omega^2 r^4 = \mu^2 \left( \frac{kZe^2}{\mu r^3} \right) r^4 = n^2 \hbar^2 \quad (IV-44)$$

Le rayon quantifié a donc pour expression :

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\mu Z e^2} \quad (IV-45)$$

Pour  $n = Z = 1$ , l'équation (IV-45) définit le rayon de Bohr hydrogénique.

Nous pouvons dire que la valeur propre de l'équation (IV-9) qu'Adashi a utilisé est donnée par analogie avec le modèle hydrogéoïde avec entrainement.

On peu remarqué qu'il convient bien évidemment de rendre compte que ce modèle est plus précis que le précédent.

- Modèle de rayon de pénétration de l'électron dans des particules lourdes [14]

Dans le cas des particules lourdes, dont les trajectoires dans la matière sont pratiquement rectilignes, la formule (IV-27) ci-dessous donne directement l'énergie déposée dans le matériau en fonction de la profondeur. Par contre, les électrons incidents subissent des séries successives de dispersions élastiques et inélastiques dans le semi-conducteur, et ont alors des trajectoires quelconques [15]. Leur profondeur de pénétration (R) est donnée par plusieurs expressions générales de parcours électronique (qui décrit la profondeur de pénétration de l'électron dans l'échantillon) est donnée :

- en fonction de l'énergie du faisceau incident  $E_0$  sous la forme suivante [16]

$$R_e = \left( \frac{K}{\rho} \right) E_0^\alpha \quad (IV-46)$$



Où  $\rho$  : la masse volumique du matériau.

$K, \alpha$  : sont des constantes dépendent du nombre atomique du matériau et aussi de  $E_0$ .

$E_0$  : est l'énergie du faisceau incident.

D'autres formules ont été également proposées par d'autres auteurs.

- En utilisant l'approximation du freinage continu et par intégration de la formule de pénétration de Bohr- Beth normalisée à l'énergie  $E$ , entre l'énergie initiale  $E$  et la valeur  $E=0$ , on obtient la pénétration de Bohr et Bethe notée  $R_B$  est donnée par l'expression suivante [17] :

$$R_B = \int_E^0 \frac{dE}{dE / d\rho z} \tag{IV-47}$$

$\rho$  : est la masse volumique du matériau considéré.

- Grâce à cette méthode, Kyser (1972) propose l'expression du parcours électronique suivante [18] :

$$R_K = 2.56(E_0 / 30)^{1.68} \tag{IV-48}$$

$R$  : est exprimée en  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

$E_0$  : est exprimée en  $\text{KeV}$ .

- Avant cette expression et en 1957, Les travaux de Grüen concernant la dissipation de l'énergie des expressions et l'aire l'ont conduit à un parcours donné par extrapolation de la partie linéaire de la fonction  $\Phi(u)$  (fonction de dissipation d'énergie) à zéro .Il trouve comme expression de R la relation suivante [17] :

$$R_G = 4.57 E_0^{1.75} \tag{IV-49}$$

$R_G$  : est exprimée en  $\text{g/cm}^3$ .

$E_0$  : est exprimée en  $\text{KeV}$ . ( $5 < E_0 < 25 \text{ KeV}$ ).

- Et après en 1971, Everhart et Hoff proposent de part pour les matériaux qui ont un nombre atomique  $Z$  tel que  $10 < Z < 15$  et pour des énergies d'excitation  $E_0$  tel que  $5 < E_0 < 35 \text{ (KeV)}$  la relation suivante [20] :

$$R_{EH}(\mu\text{m}) = (0.0398 / \rho) E_0^{1.75} \quad (\text{IV-50})$$

$\rho$  : est exprimé en  $\text{g/cm}^3$

$E_0$  : est exprimé en  $\text{KeV}$ .

- Une autre relation plus générale a été dérivée par Kanaya et Okayama en 1972 sous la forme suivante [21] :

$$R_{K-0}(\mu\text{m}) = \left( \frac{0.0276A}{\rho Z^{0.889}} \right) E_0^{1.67} \quad (\text{IV-51})$$

$E_0$  : est exprimée en  $\text{KeV}$

$A$  : est le poids atomique en  $\text{g/mol}$ ,  $\rho$  est en  $\text{g/cm}^3$ , et  $Z$  est le nombre atomique

### ***IV.3.3 Ajustement du model d'Adashi pour la bande interdite :***

Dans cette partie, nous proposons d'ajuster le modèle d'Adashi pour les composés binaires de la famille III-V seulement, qui comportent les énergies de bande interdite minimale ( $E_g$ ) (lowest band-gap energy).

L'importance de ce travail est de relier la structure de bande des semi-conducteurs massifs (bulk) à la compréhension de la physique de la diffusion des excitons dans les semi-conducteurs nanocristallites de cette taille. Nous proposons d'évaluer empiriquement une dépendance entre le «rayon exciton de Bohr ( $a_B$ )» et les propriétés électroniques et optiques.

Dans le chapitre précédant, nous avons calculé la bande interdite électronique de tous les composés binaires III-V en utilisant la méthode semi-empirique standard tight binding  $sp^3s^*$  ; nous résumons les résultats des énergies de gap minimale ( $E_{g_{min}}$ ) calculés et expérimentales à la température 0K et 300K dans le tableau (IV-2), et qui sont en bon accord avec les données théoriques.

**Tableau IV-2:** Les calculs de la bande interdite directe (D) et indirecte (ID) en (eV) des semi-conducteurs binaires III-V à T=0 et 300 K, et leur comparaison avec les données expérimentales.

Composés	Nature	$E_{g_{min}}$ calc.		$E_{g_{min}}$ exp
		0 K	300 K	
GaAs	D	1.519	1.419	1.42 <sup>(a)</sup>
GaSb	D	0.813	0.725	0.72 <sup>(a)</sup>
GaP	ID	2.35	2.272	2.26 <sup>(a)</sup>
$\beta$ -GaN	D	3.099	3.203	3.17 <sup>(b)</sup>
InAs	D	0.429	0.356	0.43 <sup>(c)</sup>
InSb	D	0.230	0.170	0.23 <sup>(d)</sup>
InP	D	1.410	1.340	1.423 <sup>(c)</sup>
InN	D	0.896	0.770	0.77 <sup>(d)</sup>
AlAs	ID	2.299	2.153	2.30 <sup>(e)</sup>
AlSb	ID	1.609	1.615	1.609 <sup>(e)</sup>
AIP	ID	2.499	2.450	2.5 <sup>(c)</sup>
c-AlN	D( $\Gamma$ ) or	6.190	6.2	6.13 <sup>(d)</sup>
	ID(X)	4.916		
BAs	ID	0.67	0.67	-
BSb	D	0.527	0.527	-
BP	ID	2.11	2.1	-
c-BN	ID	6.344	6.345	6.2 <sup>(c)</sup>

a: (Rabah et al., 2003), b: (Velasco et al., 2003), c: (Vogl et al., 1983), d: (Adashi, 2005), e: (Rabah et al., 2001)

Le rayon exciton de Bohr liée à ces paires électron-trou est défini donc, comme :

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_s}{\mu e^2} (\text{Å}) \quad (\text{IV-52})$$

Cet  $a_B$  symbolise l'échelle de longueur caractéristique pour observer des effets quantiques dans les nanomatériaux. [21]

En obtenant l'équation (IV-52), nous avons supposé que la constante diélectrique relative est égal à la constante diélectrique statique  $\epsilon_s$ . C'est parce que dans de nombreux semi-conducteurs, l'énergie de liaison des excitons est généralement plus petite que l'énergie de vibration du réseau (phonons LO). Dans le cas contraire, nous devons utiliser  $\epsilon_\infty$  au lieu de  $\epsilon_s$ .

Où  $e$  : est la charge électronique

$\hbar$  : est la constante de Plank

$\mu = \left( \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \right)$  : est la masse réduite de l'état de liaison électron-trou.

$m_e^*$  et  $m_h^*$  : sont les masses effectives de l'électron et trou respectivement dans l'unité M.K.S.A.

Avec  $a_B^{HD} = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{m_0 e^2}$  qui est le rayon de Bohr hydrogénique (de l'atome d'hydrogène), la masse d'électron libre est remplacé par la masse d'exciton  $\mu$ . Donc on peu écrire:

$$a_B = a_B^{HD} \frac{\epsilon_s}{\mu / m_0} (\text{Å}) \quad (\text{IV-53})$$

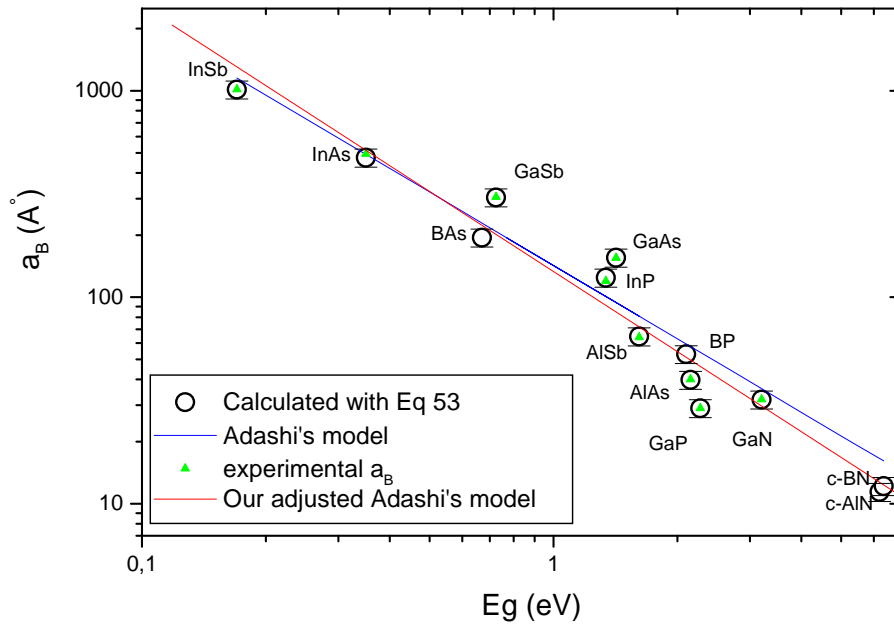
On rappel qu'il convient de noter que le rayon de l'exciton indirect de Bohr peut être exprimé par la même expression que l'équation (IV-53).

En utilisant l'équation (IV-53) du rayon des excitons direct et indirect de Bohr, nous avons calculé le 1er-orbitale ( $n = 1$ ) de rayon de Bohr  $a_B$  pour les semi-conducteurs III-V.

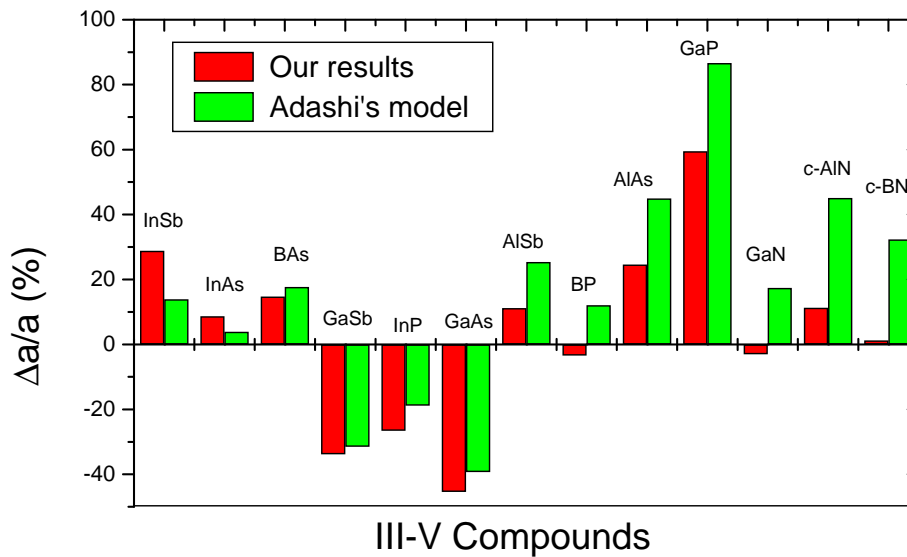
Nous avons tracé dans la figure (IV.3) l'évolution de cette grandeur en fonction de la largeur énergétique de la bande interdite  $E_0$  (énergie de bande interdite la plus basse, minimale) à  $T = 300K$ , afin de donner une bonne connexion entre elles.

Nous pouvons voir que le paramètre de Bohr  $a_B$  diminue avec l'augmentation de l'énergie minimale  $E_0$ .

$$a_B \uparrow \rightarrow E_0 \downarrow.$$



**Figure IV-3:** Le rayon exciton de Bohr  $a_B$  en fonction de l'énergie  $E_g$  pour les semi-conducteurs III-V à  $T=300K$ .



**Figure IV-4:** La comparaison de l'erreur relative du paramètre exciton de Bohr de notre ajustement et du modèle d'Adashi pour les semi-conducteurs III-V.

Nos résultats correspondent à la relation suivante : [22]

$$\mathbf{a}_B = \left( \frac{A}{E_0} \right)^\alpha \quad (\text{IV-54})$$

Où  $A=44.594 \text{ eV}$  et  $\alpha=1.288$  sont *nos paramètres spécifiques* pour la famille *III-V* des semi-conducteurs.

Cette relation est alors *notre ajustement* du modèle d'Adashi spécifique pour les composés binaires des semi-conducteurs III-V. Cela peut être vu clairement dans la Figure (IV.3) lorsque la comparaison est faite avec le modèle d'Adashi, Le paramètre exciton de Bohr calculée d'après l'équation (IV-53) et les données expérimentales.

Nous devons remarquer ici que le modèle d'Adashi est universel à la famille III-V et II-VI des semi-conducteurs, et suit également la même relation donnée par l'équation (IV-54), mais avec les paramètres  $A = 66,9 \text{ eV}$  et  $\alpha = 1,18$ .

Nous avons illustré dans la figure (IV.4) comme une comparaison de l'erreur relative obtenue pour nos résultats et le modèle d'Adashi. L'erreur est nettement plus petite dans nos résultats pour les composés les plus étudiés. Cela montre que notre ajustement est plus proche aux données expérimentales par rapport au modèle d'Adashi.

Cette amélioration obtenue est valable uniquement pour la famille des semi-conducteurs III-V et ne garantit pas l'ajustement pour d'autres familles de semi-conducteurs en raison de la forte variation de l'ionicté et la bande interdite observée entre eux (allant du groupe IV à II-VI).

Les composés BSb et InN ont des valeurs qui ne sont pas bien comparables aux modèles précédents et donc ils sont loin de la pente de la Figure (IV.3). Pour cette raison, nous les avons négligés dans le but de diminuer les erreurs de réglage.

Dans le tableau (IV-3), nous listons nos calculs du 1<sup>er</sup>-orbitale ( $n = 1$ ) de rayon de Bohr  $a_B$  obtenue à partir de nos résultats ajustés et en utilisant l'équation (IV-53), comparé au modèle d'Adashi et aux données expérimentales pour les semi-conducteurs III-V. Il est bien démontré la bonne amélioration de notre adaptation, et que notre ajustement est plus proche aux données expérimentales.

**Tableau IV-3:** Le paramètre exciton de Bohr  $a_B$  (en Å) pour les composés binaires III-V à T=300K:

Composés	$a_B$			
	(Notre ajustement)	(model d'Adachi)	(Calcul d' Eq IV-53 )	(Expt.(Adashi,2005))
GaAs	84.823	94.332	155.386	155
GaSb	201.443	208.355	304.259	306
GaP	46.261(ID)	54.130	29.005	29 (ID)
	35.672(D)	42.66	50.258	50(D)
$\beta$ -GaN	29.724	36,094	31.935	32
InAs	514.645	492.042	473.687	494
InSb	304.517	1153.647	1012.888	1017
InP	91.318	100.929	124.309	120
InN	186.409	194.063	78.728	-
AlAs	49.580(ID)	57.678	39.789	40 (ID)
	30.494(D)	36.950	55.000	55 (D)
AlSb	71.802(ID)	80.976	64.579	64(ID)
	47.628(D)	55.600	457.00	445(D)
AlP	41.978	49.520	-	-
c-AlN	12.696	16,556	11.141	-
Bas	222.989	228.683	194.333	-
BSb	303.791	303,575	52.337	-
BP	51.197	59.399	53.000	-
c-BN	12.323	16.111	12.175	-



#### IV-4 Propriétés optiques:

Dans cette partie nous proposons de nouvelles lois empiriques spécifiques à la famille des semi-conducteurs III-V reliant le paramètre exciton de Bohr  $a_B$  aux propriétés optiques tel que l'indice de réfraction, la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) et la longueur d'onde ( $\lambda$ ).

Les propriétés optiques des nanoparticules semi-conductrices sont très liées à la structure électronique. Cependant, nous allons utiliser la relation de Moss et al. [23] où l'indice de réfraction est indépendant de la température et de l'énergie du photon incident, tel que :

$$n^4 E_g = k \quad (\text{IV-55})$$

Où la constante  $k= 108$  eV est établie par Ravindra et Srivastava [24].

Nous avons choisit cette relation parce qu'elle est la mieux adaptée empiriquement pour une dépendance entre le paramètre exciton de Bohr et l'indice de réfraction et par la suite à la constante diélectrique.

L'expression de la constante diélectrique  $\epsilon$  est donné par :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (\text{IV-56a})$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (\text{IV-56b})$$

Où  $k$  est le coefficient d'extinction, si en simplifiant par  $k=0$  nous trouvons que :

$$\epsilon_1 = n^2 \quad (\text{IV-57})$$

La valeur de l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde du rayon lumineux incident. Donc on peu prédire une relation entre le paramètre exciton de Bohr  $a_B$  et la longueur d'onde ( $\lambda$ ), qui sera spécifique à la famille des semi-conducteurs III-V.

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (\text{IV-58})$$

Ainsi, nous avons résumé les calculés de la variation de l'indice de réfraction, la constante diélectrique et la longueur d'onde dans le tableau (IV-4).

**Tableau IV-4** : l'indice de réfraction  $n$ , la constante diélectrique  $\epsilon$  et la longueur d'onde  $\lambda$  à la température 300k

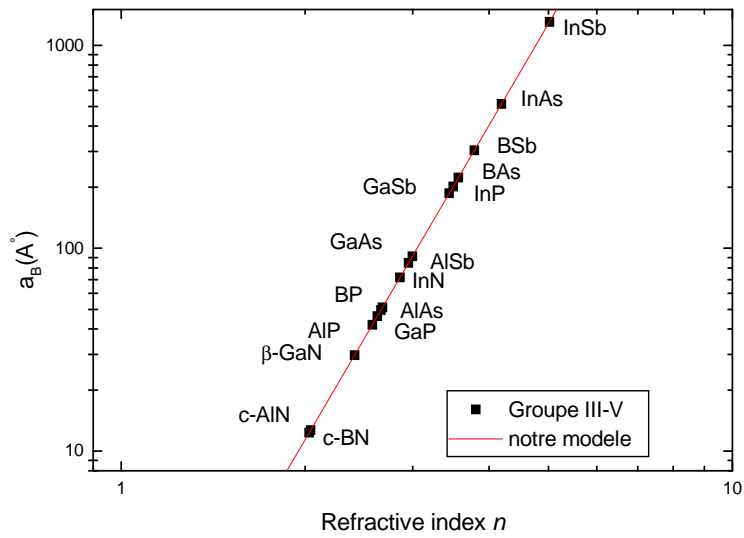
Composés	$n$	$\epsilon$	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )
GaAs	2,95366	8.7241	0.873
GaSb	3,49359	12.2051	1.710
GaP	2,62575	6.89458	0.545
$\beta$ -GaN	2,40972	5.80675	0.387
InAs	4,19121	17.5662	3.483
InSb	5,02046	25.2050	7.294
InP	2,99626	8.97758	0.925
InN	3,44138	11.8431	1.610
AlAs	2,66131	7.08255	0.575
AlSb	2,85965	8.1776	0.767
AlP	2,5767	6.6394	0.506
c-AlN	2,04295	4.1736	0.200
BAAs	3,56318	12.6962	1.850
BSb	3,78358	14.3155	2.352
BP	2,67794	7.17137	0.590
c-BN	2,03118	4.12568	0.195

À notre connaissance, aucune information n'est publiée montrant comment le rayon exciton de Bohr se comporte en fonction des propriétés optiques.

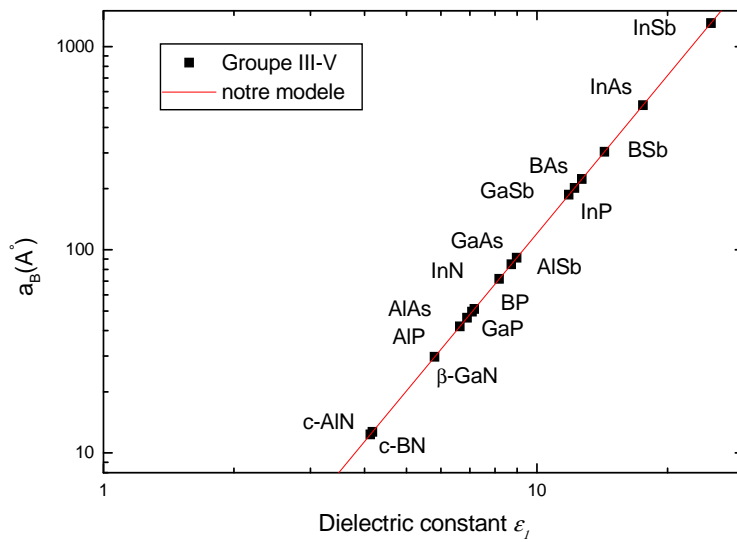
Par conséquent, nous avons cherché à prédire les relations entre le rayon de Bohr exciton et l'indice de réfraction et la constante diélectrique et la longueur d'onde de semi-conducteurs III-V.

Les figures ci-dessous montrent bien un comportement d'augmentation directe, c-à-d quand  $a_B$  augmente  $n$  augmente, ainsi  $\epsilon$  et  $\lambda$  augmentent aussi.

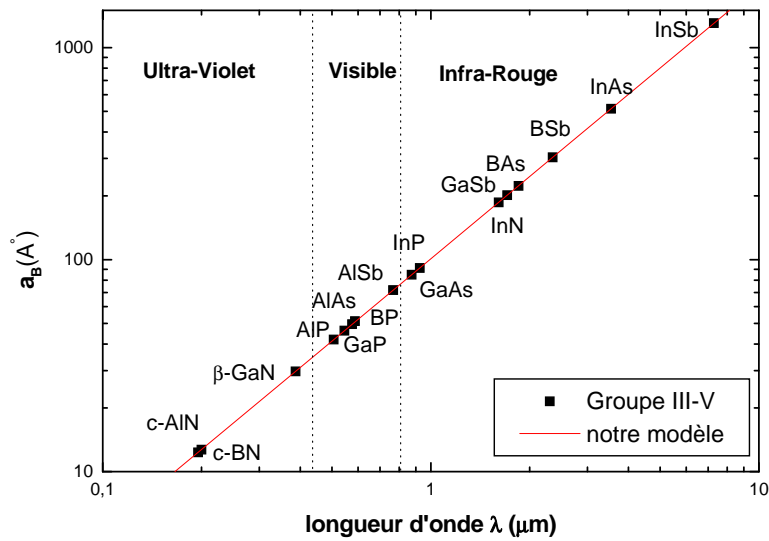
$$a_B \uparrow \rightarrow n \uparrow \rightarrow \epsilon \uparrow \rightarrow \lambda \uparrow$$



**Figure IV-5:** Le rayon exciton de Bohr  $a_B$  en fonction de l'indice de réfraction  $n$  pour les semi-conducteurs III-V



**Figure IV-6:** Le rayon exciton de Bohr en fonction de la constante diélectrique  $\epsilon_1$  pour les semi-conducteurs III-V



**Figure IV-7:** Le rayon exciton de Bohr en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  pour les semi-conducteurs III-V

Nos résultats pour l'indice de réfraction correspondent finalement à la relation suivante [22]:

$$a_B = \left(\frac{n}{B}\right)^\beta \quad (\text{IV-35})$$

Où  $B = 1.247$  et  $\beta = 5.152$  sont nos paramètres obtenus.

Et pour la constante diélectrique, la relation correspondante à nos résultats est donnée par [22]:

$$a_B = \left(\frac{\epsilon}{C}\right)^\delta \quad (\text{IV-36})$$

Où  $C = 1.556$  et  $\delta = 2.576$  sont nos paramètres obtenus.

Et finalement pour la longueur d'onde  $\lambda$ , la relation qui correspond à notre modèle est la suivante :

$$a_B = \left(\frac{\lambda}{D}\right)^\gamma \quad (\text{IV-37})$$

Où  $D = 0.027$  et  $\gamma = 1.287$  sont nos paramètres obtenu.

#### IV-5 Conclusion :

Nous avons proposé un ajustement du modèle d'Adashi du paramètre exciton de Bohr  $a_B$  en fonction de l'énergie de gap  $E_g$ , précisément à la famille des semi-conducteurs III-V.

Nous avons proposé de nouveaux modèles numériques reliant le paramètre exciton de Bohr aux propriétés optiques telles que l'indice de réfraction  $n$  et la  $\epsilon_1$  constantes diélectriques et la longueur d'onde  $\lambda$ .

En ce qui concerne l'énergie de gap, Nous avons constaté que notre ajustement est plus précise pour cette famille de semi-conducteurs III-V, que le modèle d'Adashi développé pour les familles III-V et II-VI, par rapport aux données expérimentales et celles qui sont calculées.

Et pour l'indice de réfraction, la constante diélectrique et la longueur d'onde, nos modèles proposés sont des prédictions puisque, à notre connaissance, aucune information n'est publiée sur ce sujet.

Nos modèles proposés [33] correspondent à des semi-conducteurs massifs et donnent des prédictions pour des nanostructures semi-conductrices à travers la dépendance de la taille.

**Références:**

- [1] Krauss T D and Wise F W (1997) *Phys. Rev. B* 55, 9860.
- [2] Olkhovets A, Hsu R C, Lipovskii A, and Wise F W (1998) *Phys. Rev. Lett.* 81, 3539.
- [3] Wise F W (2000) *Acc. Chem. Res.* 33, 773.
- [4] Hyun B R *et al.* (2010) *Nano Lett.* 10, 318.
- [5] Adachi S. Properties of Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors. Department of Electronic Engineering. Gumma University, Japon, (2005).
- [6] S. Adachi. *Phys. Rev.* 232. Japon, (2005).
- [7] R. J. Elliott, *Phys. Rev.* 108, 138, (1957)
- [8] Myriam Protiere, Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse, L'université de JOSEPH FOURIER. (2007).
- [9] Alivisatos, A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals J. *Phys. Chem.* (1996), 100(31), 13226-13239.
- [10] Thierry Barisien, Laurent Legrand, Valia Voliotis, Un fil quantique idéal ; Institut des Nanosciences de Paris (INSP), Université Pierre et Marie Curie /CNRS/Université Denis Diderot.
- [11] : F. Bloch, *Zs. Physik* 52, 555 (1928).
- [12] Un ensemble de cours gratuits en ligne dans différents domaines de la science pour apprendre gratuitement, [coursgratuits.net](http://coursgratuits.net) (2009).
- [13] A. Pasbjerg. Edité par: Heather Bailey, (2012)
- [14] R. Aouati, Etude de la nanostructure AlAs/GaAs/AlAs par cathodoluminescence et méthode Monte Carlo, Université Mentouri Constantine. (2007).
- [15] S. Najar, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, France, (1992).
- [16] M. Hadeif, Thèse de Magistère, Univ. Constantine, (1999).
- [17] Y. Beggah, thèse de Magister, univ. Constantine, (1992).
- [18] D.F. Kyser, Proc. Of the 6th Int. Conf. On X-Rays optics and microanalysis-Osaka, University of Tokyo Press-Tokyo-P.147, (1972).
- [19]: T. E. Everhart and P. H. Hoff, *J. Appl. Phys.* 42, 5837, (1971).

[20]: K. Kanaya and S. Okayama, *J. Appl. Phys.* 5, 43 (1972).

[21]: Padmashri V. Patil and Shouvik Datta. Department of Physics, Indian Institute of Science Education and Research-Pune, 411021, Maharashtra, India.(2009).

[22]: Nawal Korti-Baghdadli, Abdelkrim Elhasnaïne Merad, and Tayeb Benouaz, Adjusted Adashi's Model of Exciton Bohr Parameter and New Proposed Models for Optical Properties of III-V Semiconductors. *American Journal of Materials Science and Technology* (2013).

<http://dx.doi.org/10.7726/ajmst.2013.1008>

[23]: P. J. L. Hervé and L. K. J. Vandamme, *Infrared Phys. Technol.* 35 (1994) 609.

[24]: N. M. Ravindra and V. K. Srivastava, *Infrared Phys.* 19 (1979) 603.

# CONCLUSION GÉNÉRALE



Les semi-conducteurs III-V représentent actuellement une classe importante de matériaux dans le domaine technologique. Ils sont très intéressants dans le domaine de l'optoélectronique. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et optiques des composés binaires des semi-conducteurs III-V.

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite *ZincBlende*.

Les nitrures d'éléments III se présentent principalement sous deux phases cristallines : la structure wurtzite (hexagonale) et la structure zinc blende (cubique).

Le nitrure de bore BN cristallise sous trois phases : Hexagonale (h-BN), zinc blende (c-BN), et wurtzite (w-BN).

L'étude a été réalisée dans le cadre de la méthode tight binding en utilisant le modèle de Vogl. Les structures de bandes des composés binaires des semi-conducteurs III-V ont été obtenues par l'approche empirique de la méthode en utilisant la base  $sp^3s^*$ . Nous modélisons la structure de bande de ces semi-conducteurs par les paramètres tight binding  $sp^3s^*$  de Vogl et al.

Le comportement électronique des semi-conducteurs III-V à base de gallium (GaAs, GaSb et GaP), montre qu'à une haute pression appliquée les transitions des énergies de gap changent à des transitions indirectes

La structure de bande à haute pression montre que le caractère ionique est plus fort pour la phase  $\beta$ -Sn à travers l'augmentation de l'énergie de gap GaAs (3.343  $\rightarrow$  6.511), GaSb (3.067  $\rightarrow$  3.578) et GaP (3.247  $\rightarrow$  4.064).

Nous pouvons conclure donc, que sous l'effet de la haute pression les propriétés électroniques seront modifiées.

Nous avons conclu pour les énergies de gap des composés binaires des semi-conducteurs III-V calculés qu'ils sont en bon accord avec l'expérimental.

Nous avons remarqué aussi que la plupart des composés binaires des semi-conducteurs III-V ont un gap direct, comme le GaAs ou le GaSb, ou également  $\beta$ -GaN qui est un matériau à grand gap ou encore InAs, InSb ou InN à gap direct très faible.

Nous avons calculés la variation de la longueur d'onde et l'indice de réfraction et nous avons remarqué que :

$$E_0 \uparrow \rightarrow n \downarrow \rightarrow \lambda \downarrow \rightarrow \epsilon_r \downarrow$$

La détermination de la corrélation entre le paramètre exciton de Bohr ( $a_B$ ), qui est un paramètre de taille, et l'écart énergétique ( $E_g$ ) est une propriété principale pour comprendre le comportement des propriétés des nanostructures.

Dans cet objectif, Nous avons proposé un ajustement du modèle d'Adashi au paramètre exciton de Bohr  $a_B$  en fonction de l'énergie de gap  $E_g$ , précisément à la famille des semi-conducteurs III-V.

Et, Nous avons proposé de nouveaux modèles numériques empiriques reliant le paramètre exciton de Bohr aux propriétés optiques telles que l'indice de réfraction  $n$  et la constantes diélectriques  $\epsilon_1$  et la longueur d'onde  $\lambda$ .

En ce qui concerne l'énergie de gap, Nous avons constaté que notre ajustement est plus précis pour cette famille de semi-conducteurs III-V, que le modèle d'Adashi développé pour les familles III-V et II-VI, par rapport aux données expérimentales et celles qui sont calculées.

Et pour l'indice de réfraction, la constante diélectrique et la longueur d'onde, nos modèles proposés sont des prédictions puisque, à notre connaissance, aucune information n'est publiée sur ce sujet.

Nos modèles proposés correspondent à des semi-conducteurs massifs et donnent des prédictions pour des nanostructures semi-conductrices à travers la dépendance de la taille.

Nous pouvons conclure aussi que :

$$a_B \uparrow \rightarrow n \uparrow \rightarrow \epsilon \uparrow \rightarrow \lambda \uparrow \rightarrow E_0 \downarrow.$$

Finalement, nous pouvons dire que lors de cette étude, grâce à une méthode de calcul qui est *la Tight Binding*, nous avons pu déterminer un ensemble de propriétés intéressantes concernant les matériaux binaires de la famille des semi-conducteurs III-V et reliant un paramètre très intéressant qui symbolise l'échelle de longueur caractéristique pour observer des effets quantiques dans les nanomatériaux..

Nous pouvons développer nos perspectives pour l'étude de la méthode des liaisons fortes *Tight Binding* qui semble bien adaptée au calcul du transport électronique dans les nanofils de semi-conducteurs.

Les résultats obtenus, nous paraissent très satisfaisant et nous stimulent à étendre notre champ d'investigation vers des alliages plus complexes tels que les ternaires, les quaternaires et leurs hétérostructures, et vers des matériaux plus complexes tel que les matériaux amorphes.

# Adjusted Adashi's Model of Exciton Bohr Parameter and New Proposed Models for Optical Properties of III-V Semiconductors

Nawal KORTI-BAGHDADLI<sup>1,2</sup>, Abdelkrim Elhasnaïne MERAD<sup>1\*</sup>, and Tayeb BENOUAZ<sup>2</sup>

Received 16 January 2013; Published online 27 April 2013

© The author(s) 2013. Published with open access at [www.uscip.org](http://www.uscip.org)

## Abstract

The energy gap of the semiconductor changes dramatically with its size. Consequently the determination of the correlation between the exciton Bohr parameter ( $a_B$ ), which is a size parameter, and the energy gap ( $E_g$ ) is a main property for understanding the behaviour of the nanostructure properties. In this work, we propose the adjustment of Adashi's model of exciton Bohr parameter with energy band gap to III-V family of semiconductors and propose new numerical models linking the exciton Bohr parameter ( $a_B$ ) to the optical properties such as the refractive index ( $n$ ) and the dielectric constant ( $\epsilon$ ). We found that our predictions will be more accurate for this family of semiconductors. Our objective is to propose some models which corresponding to bulk semiconductors and giving predictions to semiconductor nanostructures.

*Keywords:* Exciton Bohr parameter; Energy band gap; Refractive index; Dielectric constant

## 1. Introduction

Semiconductor nanostructures are attracting a great deal of interest as the most promising devices for many nano-technological optoelectronic applications such as quantum information processing, quantum computing and solar cells. In this nanoscale, their electronic and optical properties depend strongly on their size and shape, i.e. on their geometry. Most spectral studies of semiconductor nanoparticles were focused primarily on the lowest excitonic transitions where one can comfortably neglect the presence of strong dispersions in the dielectric response (Krauss and Wise, 1997; Olkhovets et al, 1998; Wise, 2000; Hyun et al., 2010). Following this think, Adachi (2005) proposed a model which gives good prediction for some semiconductors of III-V and II-VI families linking the direct-exciton Bohr parameter ( $a_B$ ) to the energy gap ( $E_g$ ) (lowest direct band-gap energy) because exact calculation of the exciton effect at the indirect band gap is quite

---

\*Corresponding e-mail: [aemerad@gmail.com](mailto:aemerad@gmail.com); [k\\_merad@mail.univ-tlemcen.dz](mailto:k_merad@mail.univ-tlemcen.dz)

1\* Physique de l'Etat Solide, Laboratoire de Physique Théorique (LPT), Université de Tlemcen, BP 119, 13000, Algeria

2 Laboratoire d'automatique (LAT); Université de Tlemcen, BP 119, 13000, Algeria

complicated, and it is convenient at this stage to make approximations and consider a more specific model (Adachi, 2005). It has also been the subject of other previous studies. Therefore to our knowledge, the correlation of the size through the exciton Bohr parameter to the optical properties for specific family of semiconductors has not been done yet.

Our purpose, in the first step, is to calculate the electronic band gaps of all III-V binary compounds using a standard semi-empirical  $sp^3s^*$  tight binding method and to adjust Adashi's model for III-V family of semiconductors which involve these lowest band gap energies ( $E_g$ ). In the second step we propose new numerical models specific to III-V semiconductors linking the exciton Bohr parameter ( $a_B$ ) to the optical properties such as the refractive index ( $n$ ) and the dielectric constant ( $\epsilon$ ). Because the Coulomb interaction is always present between electrons and holes, excitonic transitions play an important role in the fundamental optical process of semiconductors (Elliott, 1957).

## 2. Calculations and results

### 2.1 Electronic band structures

We first provide a method to determine the band structure of binary III-V semiconductors with emphasis placed on accurate determination of the principal energy gaps (Roessler and Swets, 1978). This method includes only five basic orbitals ( $s$ ,  $s^*$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) per atom, the usual  $sp^3$  basis plus one excited  $s^*$  orbital. The inclusion of this excited state is physically important for reproducing accurate indirect gap edges. For each wave vector  $k$  in the Brillouin zone, the Bloch function can be constructed by a linear combination of atomic orbitals.

$$|n_b k\rangle = N^{-1/2} \sum_{i,b} \exp[ik(R_i + \tau_b)] |n_b R_i\rangle \quad (1)$$

Where  $n$  is a quantum number that runs over the basis orbitals  $s$ ,  $s^*$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  and  $p_z$  on the different types of site  $b$  in a unit cell (we shall consider the two sites  $a$  and  $c$  in the unit cell as anion and cation sites, respectively). The  $N$  of wave vector  $k$  lies in the Brillouin zone.  $R_i$  represents the position of the atom in the unit cell. The electronic eigenstates of the zinc blend structure are expanded as:

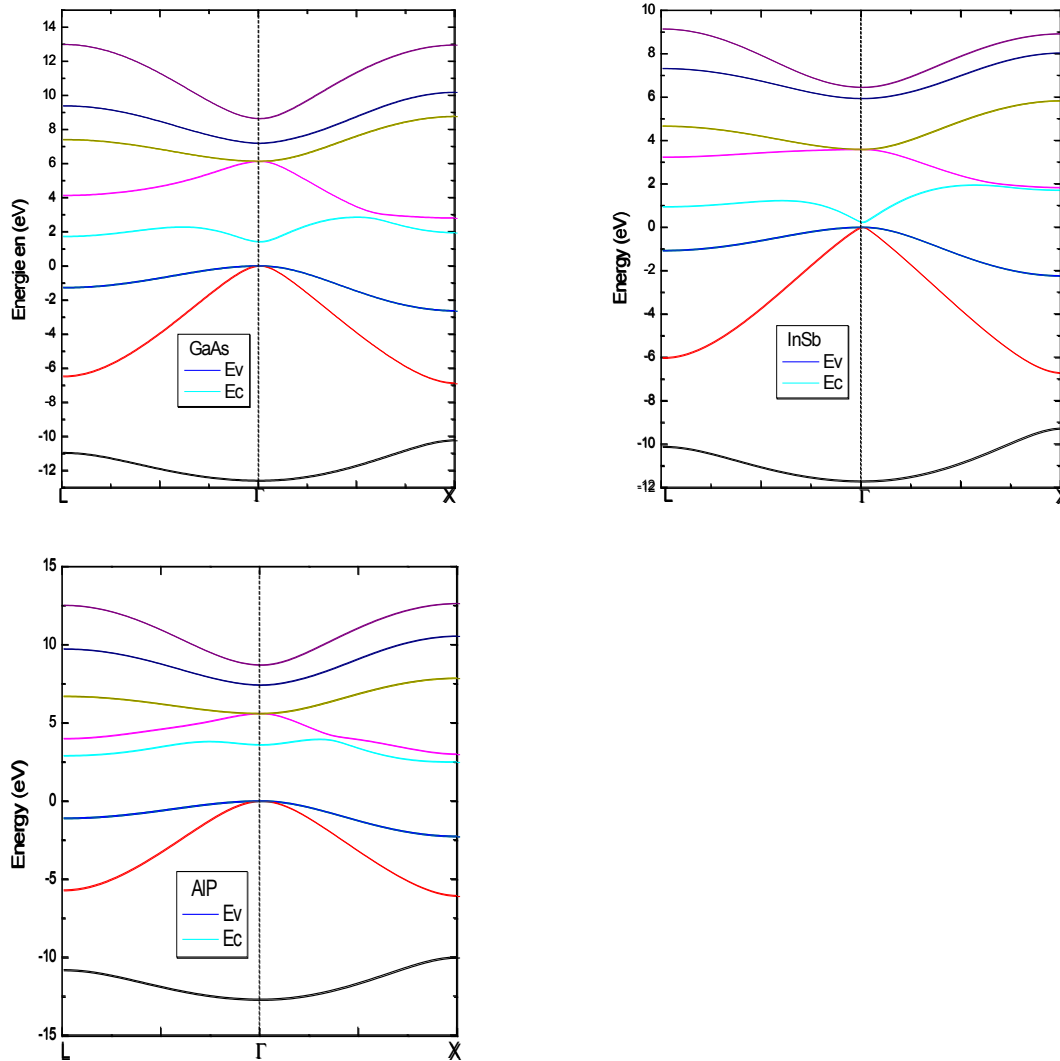
$$\sum_{m,b'} [\langle n_b k | H | n_b k \rangle - E(k\lambda) \delta_{n,m} \delta_{b,b'}] \langle m_b k | k\lambda \rangle = 0 \quad (2)$$

$\lambda$  denotes the band index, and  $E(k\lambda)$  is the eigenwave functions which can be obtained by solving the Schrodinger equation:

$$(H - E(k\lambda)) |k\lambda\rangle = 0 \quad (3)$$

In this paper only the nearest-neighbor interactions are included. We model the band structure of the binary semiconductors using the Vogl et al. (1983)  $sp^3s^*$  tight-binding parameters. The determination of matrix element values for tetrahedral semiconductors is to determine the band structures at special points and has been described elsewhere. Table 1 exhibits the principal calculated and experimental energy gaps of several III-V binary compounds; there is a good agreement with the theoretical data. GaAs and GaSb are direct gap semiconductors, GaP is indirect

gap, InAs resembles in its band structure InSb (direct gap), InP is a direct gap semiconductor, and InN is a direct gap at  $\Gamma$ , closely similar to that of GaN. AlAs is an indirect wide gap semiconductor with a band structure similar to those of AlP and AlSb. BAs, BN and BP are an indirect gap.



**Fig 1.** Band structures of III-V binary compounds Ga-V (GaAs), In-V (InSb) and Al-V (AlP)

**Table 1** Our calculated direct (D) and indirect (ID) band gaps (eV) of the III-V binary semiconductors at T=0 and 300 K, and compared with experimental data at T=300 K.

Compounds	Nature	E <sub>gmin</sub> calc.		E <sub>gmin</sub> exp
		0 K	300 K	
GaAs	D	1.519	1.419	1.42 <sup>(a)</sup>
GaSb	D	0.813	0.725	0.72 <sup>(a)</sup>
GaP	ID	2.35	2.272	2.26 <sup>(a)</sup>
β-GaN	D	3.28	2.203	3.17 <sup>(b)</sup>
InAs	D	0.429	0.35	0.43 <sup>(c)</sup>
InSb	D	0.243	0.17	0.23 <sup>(d)</sup>
InP	D	1.423	1.34	1.423 <sup>(c)</sup>
InN	D	0.77	0.77	0.77 <sup>(d)</sup>
AlAs	ID	2.299	2.153	2.30 <sup>(e)</sup>
AlSb	ID	1.61	1.615	1.609 <sup>(e)</sup>
AlP	ID	2.5	2.45	2.5 <sup>(c)</sup>
c-AlN	D	6.19	6.2	6.13 <sup>(d)</sup>
BAAs	ID	0.67	0.67	-
BSb	D	0.527	0.527	-
BP	ID	2.11	2.1	-
c-BN	ID	6.345	6.345	6.2 <sup>(c)</sup>

a: (Rabah et al., 2003), b: (Velasco et al., 2003), c: (Vogl et al., 1983), d: (Adashi, 2005), e: (Rabah et al., 2001)

## 2.2 Adjusted Adashi's model for band gap

The Bohr exciton radius of such bound electron-hole pair is defined as:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \epsilon_0 \epsilon_s}{\mu e^2} (\text{Å}) \quad (4)$$

This  $a_B$  symbolizes the characteristic length scale to observe quantum effects in nonmaterial.

In obtaining equation (4), we assumed that the relative dielectric constant is equal to the static dielectric constant  $\epsilon_s$ . This is because the exciton binding energy is usually smaller than the lattice vibrational (LO phonon) energy in many semiconductors. If not so, we must use  $\epsilon_\infty$  instead of  $\epsilon_s$ , where  $e$  is the electronic charge,  $\hbar$  is the reduced Plank's constant,  $\mu = \left( \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \right)$  is the reduced mass of electron-hole bound state,  $m_e^*$  and  $m_h^*$  are effective mass of electron and holes respectively in M.K.S.A. units.

Where  $a_B^{HD} = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{m_0 e^2}$  is hydrogenic Bohr radius, the free-electron mass  $m_0$  replaced by the exciton reduced mass  $\mu$ . So:

$$a_B = a_B^{HD} \frac{\epsilon_s}{\mu / m_0} (\text{Å}) \quad (5)$$

It should be noted that the indirect exciton Bohr radius can be expressed by the same expression as equation (5).

Using Eq. (5) for direct and indirect exciton Bohr radius, we have calculated the 1st-orbital ( $n = 1$ ) Bohr radius  $a_B$  for III-V semiconductors. We have plotted in Fig. 2 the variation of this quantity as a function of the energy band gap  $E_0$  (lowest band-gap energy) at T=300K in order to give a good connection between them. We can see that the  $a_B$  decreases with increasing  $E_0$ . Our obtained results correspond to the following relation:

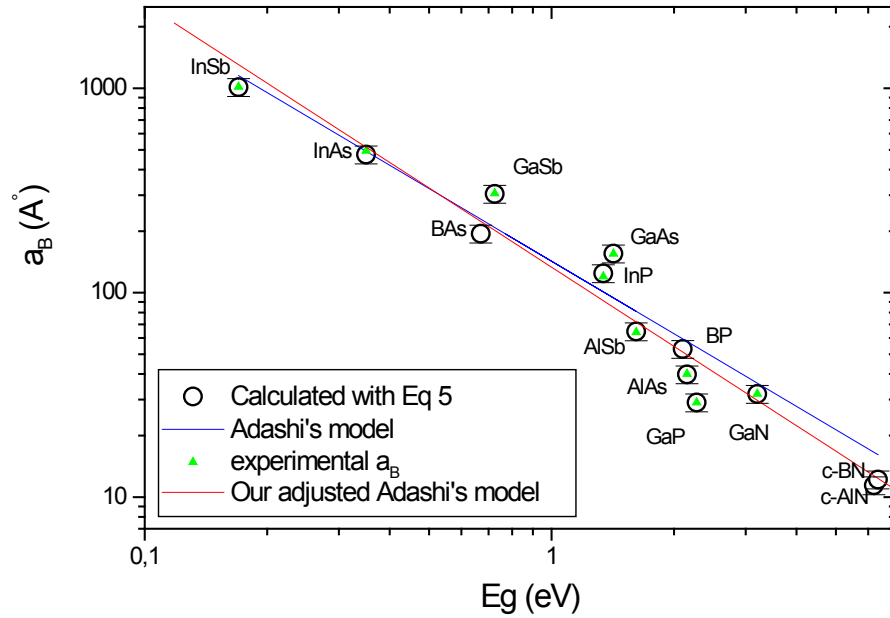
$$a_B = \left( \frac{A}{E_0} \right)^\alpha \quad (6)$$

Where  $A = 44.594 \text{ eV}$  and  $\alpha = 1.288$  are our parameters specific to III-V semiconductors.

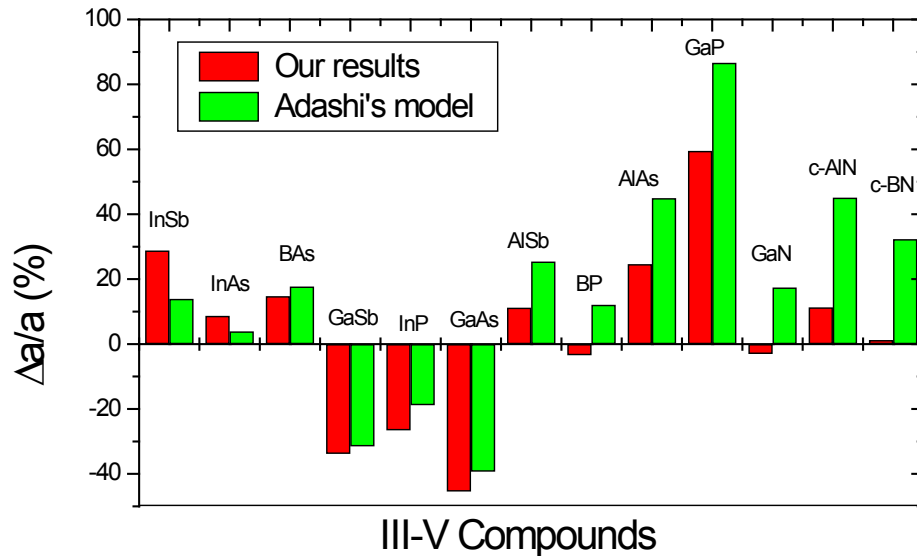
This relation is then our adjustment of Adashi's model specific to III-V semiconductors. This is can be seen clearly in the Fig. 2 when the comparison is made with the Adashi's model, the calculated exciton Bohr parameter from equation 5 and the experimental data. We must notice here that the Adashi's model is universal to III-V and II-VI semiconductors, and also follows the same relation given by Eq (6), but with parameters  $A = 66.9 \text{ eV}$  and  $\alpha = 1.18$ . We have illustrated in Fig. 3 this comparison from the relative error obtained for our results and Adashi's model. The error is significantly smaller with our results for the most studied compounds. This shows that our adjustment is more closed to the experimental data compared to the Adashi's model. This obtained improvement is valuable only for III-V semiconductors and does not guarantee for other families of semiconductors because of the high variation of the ionicity and the band gap observed in them (going from IV to II-VI groups).

In Table 2, we list our calculated 1st-orbital ( $n = 1$ ) Bohr radius  $a_B$  obtained from our adjusted results and using Eq. 5, compared Adashi's model and experimental data for III-V semiconductors. It is well shown the good improvement of our adjustment. The BSb and InN have values which are not well comparable to the models and are far from the slope of the Fig. 2. For this reason we have neglected them in order to decrease the errors in the adjustment.





**Fig 2.** Exciton Bohr radius  $a_B$  versus energy  $E_g$  for III-V semiconductors at  $T=300K$ .



**Fig 3.** Comparison of the relative error of the exciton Bohr parameter with our adjusted results and Adashi's model for III-V semiconductors.

**Table 2** Exciton Bohr parameter  $a_B$  (in Å) for some III-V semiconductors at T=300K:

Compounds	$a_B$			
	(Our adjustment)	(Adachi's model)	(Calculated Eq. 5)	(Expt.(Adashi,2005))
GaAs	84.823	94.332	155.386	155
GaSb	201.443	208.355	304.259	306
GaP	46.261(ID)	54.130	29.005	29 (ID)
	35.672(D)	42.66	50.258	50(D)
$\beta$ -GaN	29.724	36,094	31.935	32
InAs	514.645	492.042	473.687	494
InSb	304.517	1153.647	1012.888	1017
InP	91.318	100.929	124.309	120
InN	186.409	194.063	78.728	-
AlAs	49.580(ID)	57.678	39.789	40 (ID)
	30.494(D)	36.950	55.000	55 (D)
AlSb	71.802(ID)	80.976	64.579	64(ID)
	47.628(D)	55.600	457.00	445(D)
AlP	41.978	49.520	-	-
c-AlN	12.696	16,556	11.141	-
BAs	222.989	228.683	194.333	-
BSb	303.791	303,575	52.337	-
BP	51.197	59.399	53.000	-
c-BN	12.323	16.111	12.175	-

## 2.2 New models for optic properties

The refractive index  $n$  is a very important physical parameter related to the microscopic atomic interactions.

We have used the Moss et al model (Hervé and Vandamme, 1994) based on the atomic model, which relates the refractive index  $n$  to the energy band gap  $E_0$  of the semiconductors, as follows:

$$n^4 E_0 = k \quad (7)$$

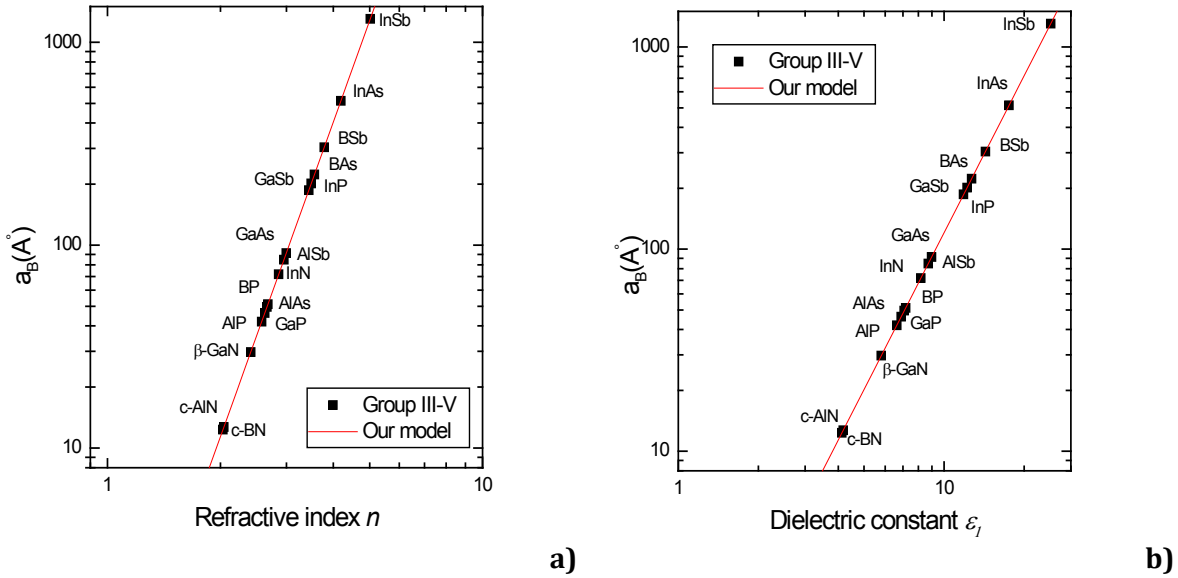
Where the constant  $k= 108$  eV is determined by Ravindra and Srivastava (1979). If the absorption of the medium is weak, we can deduce the real dielectric constant as  $\epsilon_1 = n^2$ . To our knowledge, no information is published showing how the exciton Bohr radius behaves as function of the optical properties. Therefore, we have aimed to predict the relations between the exciton Bohr radius and the refractive index and the dielectric constant for III-V semiconductors. As displayed in Fig. 4 (a,b), a direct increase behavior is observed. Our results for the refractive index correspond, finally, to the following relation:

$$a_B = \left(\frac{n}{B}\right)^\beta \quad (8)$$

where  $B = 5.242$  and  $\beta = 5.152$  are our obtained parameters. And for the dielectric constant, the corresponding relation for our results is given by:

$$a_B = \left(\frac{\epsilon_1}{C}\right)^\delta \quad (9)$$

where  $C = 1.556$  and  $\delta = 2.576$  are our obtained parameters.



**Fig 4.** (a) Exciton Bohr radius  $a_B$  versus refractive index  $n$  for III-V semiconductors; (b) Exciton Bohr radius  $a_B$  versus dielectric constant  $\epsilon_1$  for III-V semiconductors.

### 3. Conclusion

We have proposed an adjustment of Adashi's model of the exciton Bohr parameter  $a_B$  as function of the band gap  $E_g$ , to be specific to the III-V family of semiconductors. New numerical models linking the exciton Bohr parameter to the optic properties such as the refractive index  $n$  and the dielectric constant  $\epsilon_1$  are then proposed. For the energy band gap, we have found that our adjustment is more accurate for this family of semiconductors than the Adashi's model developed for III-V and II-VI families, compared with experimental data and calculated ones. For the refractive index and the dielectric constant, our proposed models are predictions since to our knowledge, no information are published about this subject. Our proposed models correspond to bulk semiconductors and give predictions to semiconductors nanostructures through the dependence with the size.

## References

- Adachi S. Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. Department of Electronic Engineering, Gumma University, Japon, 2005.
- Adachi S, Phys. Rev.232. Japon, 2005.
- Elliott R J, Phys. Rev. 108 (1957) 138.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.108.1384>
- Hervé P J L and Vandamme L K J, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.  
[http://dx.doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](http://dx.doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4)
- Hyun B R et al., Nano Lett. 10 (2010) 318.  
<http://dx.doi.org/10.1021/nl903623n>  
PMid:19968265
- Krauss T D and Wise F W, Phys. Rev. B 55 (1997) 9860.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.9860>
- Olkhovets A, Hsu R C, Lipovskii A and Wise F W, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3539.  
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3539>
- Rabah M, Al-Douri Y, Sehil M and Rached D, Materials Chemistry and physics 80 (2003) 34.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00511-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00511-4)
- Rabah M, Abid H, Bouhafis B and Aourag H, Materials Chemistry and Physics 92 (2001) 1.
- Ravindra N M and Srivastava V K, Infrared Phys. 19 (1979) 603.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0020-0891\(79\)90081-2](http://dx.doi.org/10.1016/0020-0891(79)90081-2)
- Roessler D M and Swets D E, J appl. Phy. 49 (1978) 804.  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.324662>
- Velasco V R, Gaggero-Sager L Mand Tutor J, Surface science 529 (2003) 267.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00266-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00266-8)
- Vogl P, Harold P, Hjalmarson H P and Dow J D, J. Phys. Solids 44 (1983) 365.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(83\)90064-1](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(83)90064-1)
- Wise F W, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 773.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ar970220q>  
PMid:11087314

## Résumé

Les semi-conducteurs III-V à l'état nanostructure font un sujet d'actualité vus les multiples applications technologiques, Les nanocristaux de ces semi-conducteurs ont des propriétés qui peuvent être mises à profit pour des applications en micronanoélectronique, optoélectronique, ou même photovoltaïque.

L'énergie de gap du semiconducteur change fortement avec sa taille, pour cela la détermination de la corrélation entre le paramètre de Bohr exciton ( $a_B$ ) et l'énergie de gap ( $E_g$ ) est une propriété principale pour la compréhension du comportement des nanostructures ; par ailleurs l'indice de réfraction ( $n$ ) sera relié à l'énergie du gap ( $E_g$ ) de la structure de bande du matériau par la constante diélectrique ; seul cette corrélation a fait l'objet des études précédentes. Adachi a proposé une loi de comportement qui est valable pour quelques composés des familles III-V et II-VI reliant le paramètre de Bohr exciton ( $a_B$ ) et l'énergie de gap direct minimal ( $E_g$ ) (lowest direct band-gap energy).

Dans ce travail, notre but est d'ajuster le modèle d'Adachi à la famille semi-conducteur III-V qui comportent ces énergies de gap minimales ( $E_g$ ), et nous proposons des lois spécifiques à la famille III-V reliant le paramètre de Bohr de l'exciton ( $a_B$ ) aux propriétés optiques. Notre prédiction sera plus précise pour cette famille des semiconducteurs.

Notre but est de proposer plusieurs lois empiriques correspondantes à des semi-conducteurs massifs (bulk) qui sont intéressantes pour les nanocristaux.

**Mots clés:** Paramètre exciton de Bohr, nanostructures, Energie de bande interdite, Propriété optique ;

## Abstract

The energy gap of the semiconductor changes dramatically with its size. Consequently the determination of the correlation between the exciton Bohr parameter ( $a_B$ ), which is a size parameter, and the energy gap ( $E_g$ ) is a main property for understanding the behaviour of the nanostructure properties. In this work, we propose the adjustment of Adachi's model of exciton Bohr parameter with energy band gap to III-V family of semiconductors and propose new numerical models linking the exciton Bohr parameter ( $a_B$ ) to the optical properties such as the refractive index ( $n$ ) and the dielectric constant ( $\epsilon$ ). We found that our predictions will be more accurate for this family of semiconductors.

Our objective is to propose some models which corresponding to bulk semiconductors and giving predictions to semiconductor nanostructures.

**Key words:** Exciton Bohr parameter, nanostructurs, Energy band gap, Optic properties.

## تلخيص

فجوة الطاقة لأشباه الموصلات يتغير بشكل كبير مع حجمها. وبالتالي فإن تحديد العلاقة بين الأكسيتون بوهر المعلمة  $a_B$ ، وهي معلمة الحجم، وفجوة الطاقة (على سبيل المثال) هي الخاصية الرئيسية لفهم سلوك خصائص البنية النانوية. في هذا العمل، نقتراح تعديل نموذج Adashi من الأكسيتون بوهر المعلمة مع الطاقة الفجوة الفرقة لعائلة III-V من أشباه الموصلات واقتراح النماذج العددية جديد يربط الأكسيتون بوهر المعلمة ( $a_B$ ) إلى الخصائص البصرية مثل معامل الانكسار ( $n$ ) وثابت العزل الكهربائي ( $\epsilon$ ). وجدنا أن توقعاتنا ستكون أكثر دقة لهذه العائلة من أشباه الموصلات.

هدفنا هو اقتراح بعض النماذج التي المقابلة لأشباه الموصلات السائبة وإعطاء توقعات لأشباه الموصلات النانو.

**الكلمات الرئيسية:** الأكسيتون بوهر المعلمة، nanostructurs، الطاقة الفجوة الفرقة، والخصائص البصرية.