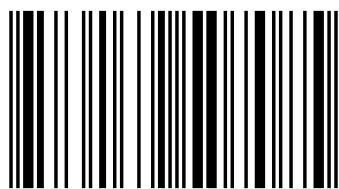


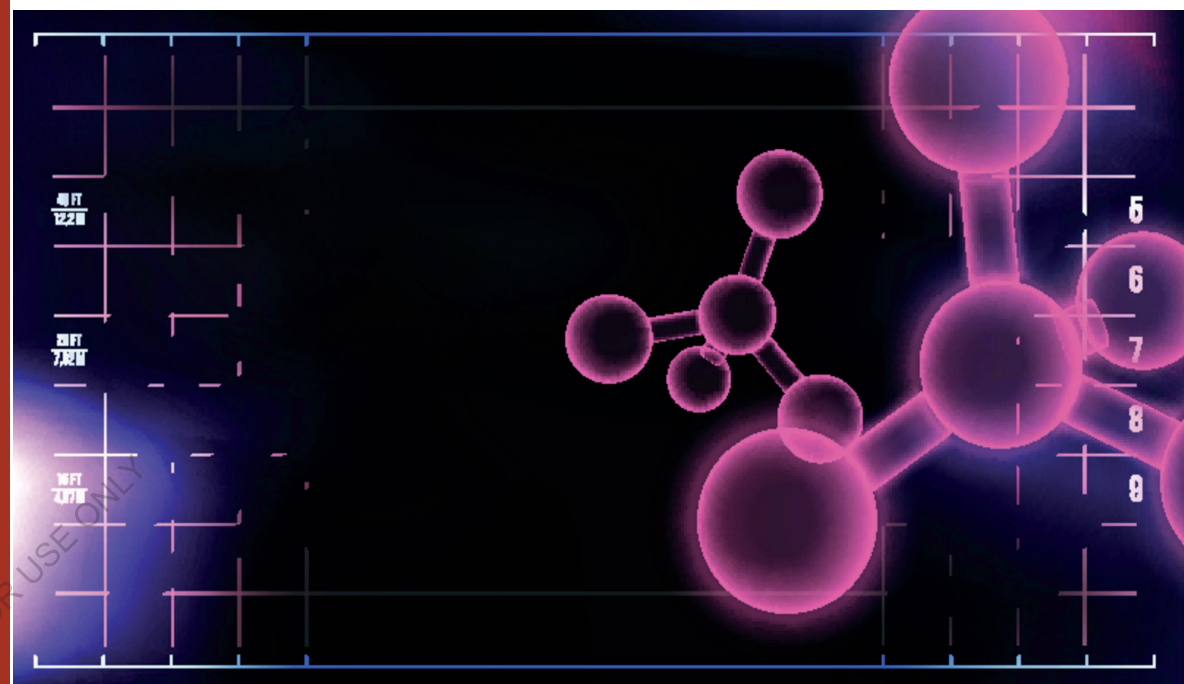
Ce livre présente une étude effectuée bibliographiquement dressée à partir des travaux publiés dans la littérature concernant la physique de l'état solide. Il rappelle des généralités sur la structure atomique, la structure de bandes des solides, ainsi que les domaines d'applications des semiconducteurs III-V, II-VI et I-III-VI<sub>2</sub>. Il présente les avantages des semiconducteurs chalcopyrites et leurs utilisations dans le domaine optoélectronique.



Dr. Moufdi HADJAB est né le 21 Janvier 1984 à M'Sila (Algérie), il est Docteur en matériaux et composants optoélectroniques (électronique) de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès – Algérie (en 2018). Actuellement, il est Maître de Recherche 'B' au Centre de Recherche en Technologies Industrielles UDCMA/CRTI - Sétif - Algérie.



978-613-9-50708-5



Moufdi Hadjab

# Les semiconducteurs III-V, II-VI et I-III-VI<sub>2</sub>

Applications optoélectroniques

**Moufdi Hadjab**

**Les semiconducteurs III-V, II-VI et I-III-VI<sub>2</sub>**

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

**Moufdi Hadjab**

**Les semiconducteurs III-V, II-VI et I-III-VI<sub>2</sub>**

**Applications optoélectroniques**

FOR AUTHOR USE ONLY

**Éditions universitaires européennes**

## **Imprint**

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Publisher:

Éditions universitaires européennes

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

Printed at: see last page

**ISBN: 978-613-9-50708-5**

Copyright © Moufdi Hadjab

Copyright © 2019 International Book Market Service Ltd., member of  
OmniScriptum Publishing Group

FOR AUTHOR USE ONLY

0	Préface .....	2
1	Structure atomique: généralités .....	2
2	L'état solide et structure de bandes.....	7
	2.1 Conducteur – Isolant – Semiconducteurs.....	7
	2.2 Les matériaux semiconducteurs.....	11
	2.3 Propriétés des semiconducteurs.....	12
	2.3.1 Semiconducteurs intrinsèque.....	12
	2.3.2 Semiconducteurs extrinsèque.....	13
3	Propriétés électroniques.....	13
	3.1 Structure de bandes.....	13
	3.2 Semiconducteurs à gap direct et indirect.....	14
4	Propriétés optiques.....	16
	4.1 Absorption fondamentale.....	17
	4.2 Emission spontanée.....	18
	4.3 Emission stimulée.....	18
5	Phénomène de recombinaison dans les semiconducteurs.....	18
	5.1 Recombinaisons radiative et non radiative.....	18
	5.2 Centres de recombinaison et niveaux pièges.....	18
6	Les Alliages semiconducteurs.....	19
	6.1 Définition.....	19
	6.2 Classification.....	19
	6.3 La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages SC $AB_{1-x}C_x$ .....	20
7	Structure cristalline.....	21
8	Systèmes cristallins et réseaux de Bravais.....	22
	8.1 Les sept systèmes cristallins.....	23
	8.2 Les quatorze réseaux de Bravais.....	24
	8.3 Les cristaux cubiques.....	25
9	Les semiconducteurs III-V.....	26
	9.1 Propriétés des matériaux III-V.....	28
	9.2 Structure cristalline des matériaux III-V.....	30
10	Les semiconducteurs II-VI.....	32
	10.1 Propriétés des matériaux II-VI.....	33
	10.2 Structure cristalline des matériaux II-VI.....	33
11	Les matériaux chalcopyrites.....	36
	11.1 Définition du mot "chalcopyrite".....	36
	11.2 Les chalcopyrites de type I-III-VI <sub>2</sub> .....	36
	11.3 Structure des chalcopyrites de type I-III-VI <sub>2</sub> .....	38
	11.4 Applications des chalcopyrites I-III-VI <sub>2</sub> .....	38
12	Références bibliographiques .....	40

## 0 Préface

Pendant très longtemps les scientifiques croyaient que vis-à-vis de la conduction électrique, les matériaux se subdivisaient en deux classes, les conducteurs et les diélectriques (isolants). Cependant, vers 1833, *M. Faraday* a découvert des matériaux dont leurs propriétés électriques, notamment la résistivité, variaient sensiblement sous l'influence de la température. Ces matériaux sont appelés semiconducteurs. Accordé à G. Busch, le terme "semiconduction" a été utilisé pour la première fois par *A. Volta* en 1782 [1].

Effectivement, La recherche sur les matériaux semi-conducteurs a commencé au début du 19<sup>ème</sup> siècle. Au fil des années de nombreux semi-conducteurs ont été étudiés. Parmi les plus célèbres, nous trouvons le silicium Si et le germanium Ge de la colonne IV du tableau périodique. Ces deux semi-conducteurs sont composés d'atomes identiques, mais d'autres, comme l'arséniure de gallium GaAs (III-V) sont composés d'atomes d'éléments différents: Ga (III) et As (V). La composition de semi-conducteurs permet d'accéder à des propriétés électriques et optiques que n'ont pas les semi-conducteurs purs [2].

Actuellement, les composants électroniques tels que les cellules solaires, les diodes, les transistors et les circuits intégrés sont réalisés à partir des matériaux semi-conducteurs. Pour comprendre le fonctionnement de ces composants, nous devons posséder une connaissance de base de la structure des atomes et de l'interaction des particules qui les composent.

Au cours de ce travail, nous rappellerons dans un premier temps, les notions théoriques de base concernant la physique de l'état solide. Par la suite nous décrirons brièvement les propriétés physiques des semiconducteurs III-V, II-VI et les chalcopyrites de type I-III-VI<sub>2</sub> en se focalisant plus particulièrement sur l'application de ces matériaux dans le domaine optoélectronique.

## 1 Structure atomique: généralités

Dans le monde dans lequel nous vivons, toute chose matérielle est constituée de particules infiniment petites appelées *atome*.

Toute matière est composée d'atomes et tout atome est composé d'électrons, de protons et de neutrons. Dans cette section, il sera question de la structure de l'atome, de l'orbite et de la couche d'un électron, des électrons de valence, des ions.

Au début, on va décrire la structure de base d'un atome tels que; le noyau, le proton, le neutron, l'électron, le numéro atomique, une couche, un électron de valence et enfin décrire l'ionisation.

Un *atome* est la plus petite particule d'un élément qui possède les caractéristiques de cet élément. Chacun des 109 éléments connus possède des atomes différents de ceux des autres éléments. Ceci donne à chaque élément une structure atomique unique. Selon la théorie classique de Bohr, les atomes possèdent une organisation de type planétaire avec un noyau au centre et des électrons en orbite autour de lui, comme l'illustre la [Figure 1](#). Le noyau est constitué de particules chargées positivement, qu'on appelle protons et de particules non chargées appelées *neutrons*. Les particules élémentaires qui portent la charge négative sont appelées *électrons* [3,4].



[Figure 1](#) Le modèle atomique de Bohr illustrant les électrons en orbite autour du noyau.

Les « queues » des électrons indiquent qu'ils se déplacent [3].

Chaque type d'atome contient un certain nombre d'électrons et de protons qui le distinguent des atomes de tous les autres éléments. Par exemple, l'atome le plus simple qu'on connaisse est l'hydrogène, constitué d'un noyau comportant un seul proton, et d'un seul électron périphérique (puisque le numéro atomique  $Z$  est égal à 1) ([Figure 2.a](#)). Le noyau ne comprend pas de neutron car la masse atomique ( $M$ ) est de 1 (1.008 en fait). La charge négative de l'électron est neutralisée par la charge



positive du proton. L'atome d'hydrogène est donc neutre. La masse atomique de l'hydrogène est voisine de 1 Dalton (en fait 1,008 Da). Une mole d'atomes d'hydrogène pèse environ un gramme (en fait 1.008 g). Un autre exemple, l'atome d'hélium illustré à la [Figure 2.b](#). Un atome d'hélium est constitué d'un noyau comportant deux protons, et de deux électrons périphériques (puisque le numéro atomique  $Z$  est égal à 2). Le noyau comprend aussi deux neutrons car la masse atomique ( $M$ ), qui représente la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons) est égale à 4 (4.003 en fait). La charge négative des deux électrons est neutralisée par la charge positive des deux protons. L'atome d'hélium est donc neutre. La masse atomique de l'hélium est voisine de 4 Daltons (en fait 4,003 Da). Une mole d'atomes d'hélium pèse environ 4 grammes (en fait 4.003 g) [5].

Tous les éléments trouvent place dans le tableau périodique des éléments et sont classés dans l'ordre de leur *numéro atomique*. Le numéro atomique équivaut au nombre de protons du noyau, qui correspond également au nombre d'électrons pour un atome équilibré électriquement (neutre).

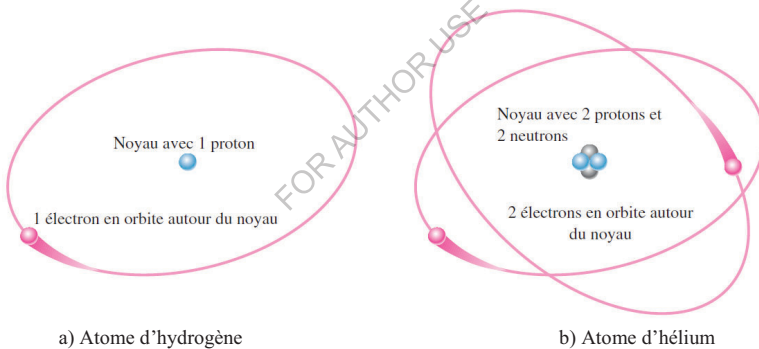


Figure 2 Les deux atomes les plus simples: l'hydrogène et l'hélium [3].

Par exemple, le numéro atomique de l'hydrogène est 1 et celui de l'hélium est 2. Dans leur état normal (ou neutre), tous les atomes d'un élément donné possèdent le même nombre de protons que d'électrons, de sorte que les charges positives sont neutralisées par les charges négatives. Ainsi, la charge nette de l'atome est nulle. **Couches d'électrons et orbites**, les électrons gravitent autour du noyau d'un atome à certaines distances de celui-ci. Les électrons près du noyau possèdent moins

d'énergie que ceux situés sur des orbites plus éloignées. Il n'existe que des quantités d'énergie électronique discrètes (séparées et distinctes) à l'intérieur des structures atomiques. Les électrons doivent donc demeurer en orbite seulement à ces distances du noyau. *Niveaux d'énergie*, à chaque éloignement distinct (orbite) du noyau correspond un certain niveau énergétique. Dans un atome, les orbites sont regroupées en bandes énergétiques appelées couches. Un atome donné possède un nombre fixe de couches. Chaque couche possède un nombre maximal fixe d'électrons pour des niveaux d'énergie admissibles (*orbites*). Les différences entre les niveaux d'énergie à l'intérieur d'une couche sont beaucoup plus petites que la différence d'énergie entre les couches. Les couches sont désignées *K, L, M, N*, et ainsi de suite, *K* étant celle la plus près du noyau. Ce concept énergétique est illustré à la [Figure 3](#), qui montre la couche *K* avec un niveau d'énergie et la couche *L* avec deux niveaux d'énergie. Des couches additionnelles peuvent exister pour d'autres types d'atomes selon l'élément. La couche la plus éloignée est connue sous le nom de couche de *valence* et les électrons dans cette couche sont appelés *électrons de valence*, ([Figure 3](#)). Les électrons sur les orbites plus éloignées du noyau ont une énergie plus grande et sont moins fortement liés à l'atome que ceux situés plus près du noyau. Ceci s'explique du fait que la force d'attraction entre les charges positives du noyau et les charges négatives des électrons diminue à mesure qu'on s'éloigne du noyau. Les électrons avec les niveaux d'énergies les plus élevées existent dans la couche la plus éloignée d'un atome et sont relativement moins liés à cet atome [4]. Ces électrons de valence contribuent aux réactions chimiques et aux liaisons à l'intérieur de la structure d'un matériau, déterminant ses propriétés électriques.

Un atome électriquement neutre est un atome qui possède le même nombre d'électrons que de protons. Des charges ne peuvent apparaître que si le nombre de protons n'est plus égal au nombre d'électrons. Le nombre de protons, contenus dans le noyau ne peut être modifié au cours d'un phénomène chimique non-nucléaire.

C'est donc par conséquent les électrons qui jouent un grand rôle dans l'ionisation des atomes. Certains atomes ou groupements peuvent gagner ou perdre des électrons dans certaines situations [6].

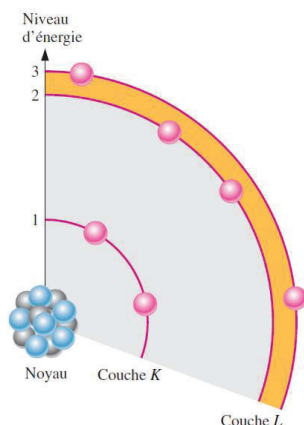


Figure 3 Le niveau d'énergie augmente à mesure qu'on s'éloigne du noyau de l'atome [3].

**Ionisation**, se rapporte à l'action d'ajouter ou d'enlever des charges électriques à un atome ou à une molécule. La structure électronique de l'atome ou de la molécule est alors modifiée et, perdant ou gagnant un ou plusieurs électrons, l'entité prend le nom d'ion [7]. Lorsqu'un atome absorbe de l'énergie d'une source de chaleur ou de lumière, les niveaux énergétiques des électrons sont augmentés. Lorsqu'un électron acquiert de l'énergie, il se déplace vers une orbite plus éloignée du noyau. Puisque les électrons de valence possèdent plus d'énergie et qu'ils sont moins étroitement liés à l'atome que les électrons situés à proximité du noyau, ils peuvent bondir vers des orbites supérieures plus facilement lorsqu'une énergie externe est absorbée. Si un électron de valence reçoit une quantité suffisante d'énergie, il peut en fait s'échapper de la couche extérieure et de l'emprise de l'atome. Le départ d'un électron de valence laisse un atome, précédemment de charge neutre, avec un excédent de charge positive (plus de protons que d'électrons). Le processus de la perte d'un électron de valence est appelé *ionisation*, l'atome résultant de charge positive étant appelé *ion positif*. Par exemple, le symbole chimique de l'hydrogène est H. Lorsqu'il perd son électron de valence et qu'il devient un ion positif, on le désigne alors  $H^+$ . L'électron de valence qui s'est échappé est appelé **électron libre**. Lorsqu'un électron libre chute vers la couche extérieure d'un atome d'hydrogène neutre, cet atome devient chargé négativement (plus d'électrons que de protons) et est appelé *ion négatif*, désigné  $H^-$  [4].

La **configuration électronique** d'un atome est la manière dont sont répartis les électrons autour du noyau sur des couches caractérisées chacune par un niveau d'énergie (le numéro de la couche)  $n$ . Selon le modèle de *Bohr*, les électrons sont répartis sur des couches appelées  $K, L, M, N, \dots$  qui ne peuvent contenir qu'un nombre limité d'électrons ( $2n^2$ ). Le remplissage des couches se fait selon l'ordre suivant [8]:

$n =$	1	2	3	4	...
Couche	$K$	$L$	$M$	$N$	...
$2n^2 =$	2	8	18	32	...

## 2 L'état solide et structure de bandes

Dans un matériau, les bandes permises sont les bandes de valence et les bandes de conduction. Les premières sont formées par des niveaux occupés, tandis que les secondes par des niveaux vacants (vides). Les bandes de valence et de conduction sont des niveaux énergétiques continus, on parle aussi d'états. Le nombre de niveaux énergétiques n'est cependant constant à cause d'une différence dans les niveaux électroniques des atomes, qui dépendent des caractéristiques du matériau. Plus précisément, la zone énergétique interdite existe entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, c'est la plage des énergies que les électrons ne peuvent pas posséder. Cette zone est appelée, *gap* énergétique du matériau, et sa valeur s'écrit "Eg". Ainsi, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence vers la bande de conduction, or pour cela il faut qu'ils acquièrent une énergie égale au moins à la largeur de la bande interdite. Chaque type de matériau présente une hauteur ou plus clairement, une largeur de bande interdite (Eg) qui lui est propre. Cette différence d'énergie joue un rôle fondamental et permet de distinguer les matériaux comme isolant, semiconducteur ou conducteur (métal) [1, 9].

### 2.1 Conducteur – Isolant – Semiconducteurs

La [Figure 4](#) montre les diagrammes d'énergie pour un isolant, un semi-conducteur et un conducteur. Notez à la partie a) le vaste écart énergétique entre les bandes. Les électrons de valence ne peuvent sauter vers la bande de conduction sauf lors d'une détérioration provoquée par des tensions extrêmement élevées appliquées

au matériau. À la partie b), on remarque qu'un semi-conducteur possède un écart énergétique plus restreint, permettant à quelques électrons de sauter vers la bande de conduction et de devenir des électrons libres. Par contraste, la partie c) illustre les bandes énergétiques se chevauchant dans un conducteur. Dans un matériau conducteur, il existe toujours un grand nombre d'électrons libres [4].

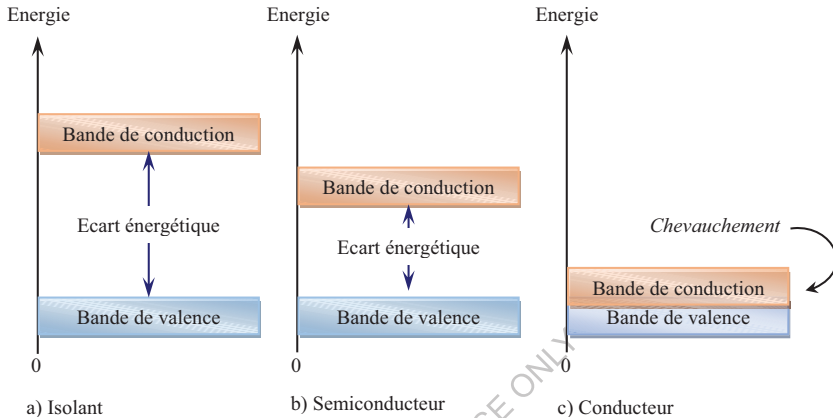


Figure 4 Diagrammes énergétiques pour les trois types de matériaux [4].

Dans cette section, nous allons examiner les propriétés des semi-conducteurs et les comparer aux conducteurs et aux isolants.

Un *conducteur* est un matériau qui conduit aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher de leur atome respectif et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui, lorsqu'ils se déplacent tous dans la même direction, engendrent le courant [4].

En effet, Les matériaux conducteurs ayant la plus faible résistivité à température ambiante, typiquement inférieure à  $10^{-5}$  Wcm. La conduction électrique s'effectue essentiellement par les électrons libres dont la concentration diffère peu d'un métal à

l'autre (de  $10^{22}$  à  $10^{23}$   $\text{cm}^{-3}$ ) quelle que soit sa pureté. Une augmentation de la température provoque une légère augmentation de la résistivité, pouvant s'expliquer par le fait que les électrons libres sont gênés dans leur déplacement par les vibrations (croissantes avec la température) des atomes du métal [10].

Un *isolant* est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales; c'est le cas pour le verre, le mica, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et le carbone (diamant). La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant [4]. Les matériaux dont la résistivité est typiquement supérieure à  $10^8$   $\text{Wcm}$  sont considérés comme isolants. Cette fois l'augmentation de la température peut provoquer la libération d'électrons (ainsi que de "trous") qui peuvent participer à la conduction électrique, ce qui provoque une baisse de la résistivité avec la température [10].

Par son habilité à conduire le courant, un *semiconducteur* est un matériau se situant entre le conducteur et l'isolant. Un semi-conducteur à l'état pur (intrinsèque) n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semiconducteurs sont le silicium, le germanium et le carbone. Des éléments composés tels l'arséniure de gallium, sont aussi couramment utilisés pour les semiconducteurs. Les semi-conducteurs à élément unique se caractérisent par des atomes à quatre électrons de valence [4]. Les semiconducteurs dont la résistivité varie de  $10^{-3}$  à  $10^4$   $\text{Wcm}$  (ou plus).

La conduction électrique se fait par les électrons et les trous, ou de façon préférentielle par l'un ou l'autre type de porteurs. Un semi-conducteur peut être soit pur auquel cas il est dit "intrinsèque", soit dopé par des impuretés (qui permettent de contrôler sa résistivité) auquel cas il est dit "extrinsèque". Si on prend, par exemple, du silicium assez pur et qu'on lui ajoute un atome de Bore ou de Phosphore pour  $10^5$  atomes de Silicium, sa résistivité passe de  $10^3$  à environ  $10^{-2}$   $\text{Wcm}$  [10].

Figure 5 présentes la résistivité et la conductivité pour les métaux, semi-conducteurs et les isolants, quelques valeurs sont tirées de Ref. [11]

La résistivité dans ces matériaux varie de  $10^{-3}$  à  $10^9$  cm. La largeur de la bande interdite relativement faible, typiquement dans la gamme de 1 à 4 eV autorisant l'excitation thermique d'électrons à travers celle-ci.

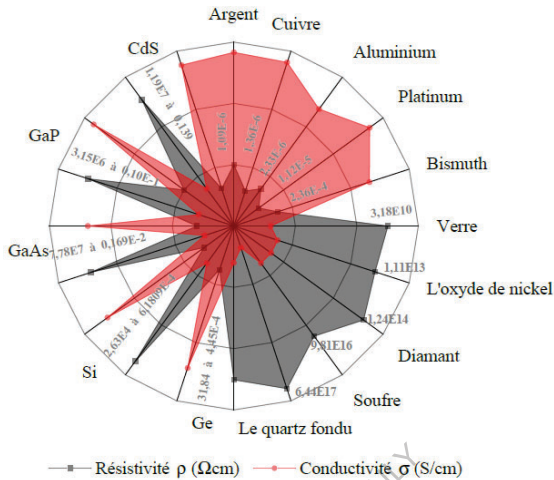


Figure 5 La résistivité et la conductivité pour les métaux, semi-conducteurs et les isolants [1].

Un certain nombre d'électrons sont excités dans la bande de conduction par agitation thermique et le type de matériau a une conductivité qui, sans être comparable à celle d'un métal, peut devenir appréciable. La conductivité des semi-conducteurs est généralement sensible à la température, à l'illumination et aux champs magnétiques, cette sensibilité en conductivité met les semi-conducteurs comme le plus important matériau pour les applications électroniques [1].

Le Tableau 1 donne des exemples de matériaux ou de composés semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendeleïev<sup>1</sup> [10]

<sup>1</sup> Le tableau périodique des éléments ou tableau de Mendeleïev a été créée en 1869 par le russe Dmitri Mendeleïev, le tableau représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique.

Tableau 1 Exemples de semi-conducteurs de types: III-V et II-VI

Colonne		Semiconducteur
IV		Ge, Si
III-V	Binaire	GaAs, InAs, GaSb, InSb, InP, ...
	Ternaire	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , $\text{Ga}_x\text{As}_{1-x}\text{P}$ , ...
	Quaternaire	$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ , ...
II-VI	Binaire	ZnO, MgO, CdS, CdTe, ...
	Ternaire	$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , ...

## 2.2 Les matériaux semiconducteurs

Le silicium est jusqu'à présent le matériau semiconducteur le plus utilisé pour la fabrication de composants électroniques. Le silicium a remplacé le germanium vers les années 1960 et devenu un substitut pratique comme matériau pour la fabrication de semiconducteurs. Certaines propriétés et spécificités du silicium sont, en effet, particulièrement favorables pour le développement de fonctionnalités de très grande importance pour l'industrie, plus généralement pour le progrès technologique.

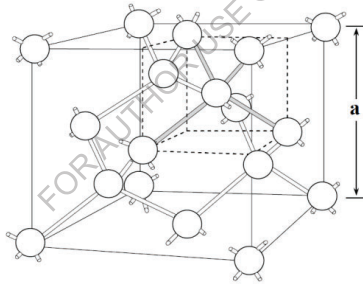


Figure 6 Structure cristalline de type diamant. Les sphères représentent les positions des atomes dans la maille [1].

Les semiconducteurs appartenant au groupe IV du système périodiques des éléments, ceux qui sont composés d'une seule espèce d'atomes, tels que le silicium (Si) et le germanium (Ge), le carbone (C) et l'étain (Sn) se cristallisent dans la structure diamant [12]. La structure diamant représentée sur la Figure 6 est en fait formée par deux réseaux cubiques à faces centrées (FCC), imbriqués, avec un atome de sommet d'un sous-réseau FCC situé à (0, 0, 0) et l'autre atome de sommet d'un autre sous-réseau FCC situé à  $(a/4, a/4, a/4)$  où "a" est la constante de réseau. Dans le



réseau diamant, la base primitive de deux atomes identiques situés à  $(0, 0, 0)$  et  $(a/4, a/4, a/4)$ , est associé à chaque point du réseau FCC [1, 13]

## 2.3 Propriétés des semiconducteurs

### 2.3.1 Semiconducteurs intrinsèque

Un semiconducteur est dit intrinsèque si le nombre d'électrons est égal au nombre de trous. Le taux d'impuretés y est très faible (moins d'un atome pour  $10^{13}$  atomes de l'élément semiconducteur) [14].

D'une autre façon, un semiconducteur est intrinsèque lorsque le cristal n'est pas pollué par des impuretés pouvant changer la concentration en porteurs libres [10]. Dans un semiconducteur intrinsèque, les électrons de la bande de conduction sont générés en laissant un trou dans la bande de valence; en conséquence, les concentrations d'électrons ( $n$ ) et de trous ( $p$ ) sont égales et valent  $n_i$  ( $n = p = n_i$ ), contrairement à un semiconducteur extrinsèque. Sachant que:

$$n = N_C \times e^{\frac{E_F - E_C}{kT}} \quad (1)$$

Et:

$$p = N_V \times e^{\frac{E_V - E_F}{kT}} \quad (2)$$

Où:

- $N_C$  et  $N_V$  sont les densités d'états effectives respectifs des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Ces densités ( $N_C$  et  $N_V$ ) dépendent faiblement de la température. Pour des bandes paraboliques de masse effective  $m_c$  et  $m_v$ , on a:

$$N_{C,V} = 2 \left( \frac{m_{c,v} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \left( \frac{m_{c,v}}{m_0} \right)^{3/2} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2} \times 2.5 \times 10^{19} [cm^{-3}] \quad (3)$$

- $E_F$  est le niveau de Fermi
- $kT$  l'énergie thermique, produit de la constante de Boltzmann et de la température, qui vaut 26 meV à température ambiante.

En posant  $E_g = E_C - E_V$ , largeur de la bande interdite, on peut facilement déduire  $n_i$ :

$$n_i = \sqrt{N_C \cdot N_V} \cdot e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (4)$$

### 2.3.2 Semiconducteurs extrinsèque

L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semiconducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libres, de choisir le type de conduction (par électrons ou par trous) et de contrôler la conductivité [10]. Un semiconducteur est dit extrinsèque s'il comporte un taux d'impuretés très grand par rapport à celui du semiconducteur intrinsèque (un atome pour  $10^5$  atomes de l'élément semiconducteur) [14].

Selon la nature des impuretés il existe deux types des semiconducteurs [14]: type  $n$  et type  $p$ .

**a) Type  $n$ .** Considérons par exemple les semiconducteurs tétravalents tels que Si ou Ge. Ils cristallisent dans une structure où chaque atome est relié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Introduisons un atome ayant cinq électrons de valence (phosphore, arsenic, antimoine...). Il prend la place d'un atome du cristal. Parmi les électrons de l'impureté, quatre participeront aux liaisons avec les voisins et le cinquième restera célibataire. L'atome d'impureté est associé à un niveau d'énergie appelé niveau donneur qui situe juste en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, le semiconducteur est dit de type  $n$ .

**b) Type  $p$ .** Si on introduit un atome d'impureté ayant trois électrons de valence (bore aluminium ou galium). Celui-ci ne peut saturer que trois liaisons. Ainsi une liaison par atome d'impureté manque et correspond un niveau d'énergie situé au dessus de la bande de valence appelé niveau accepteur. Le semiconducteur est dit de type  $p$ .

## 3 Propriétés électroniques

### 3.1 Structure de bandes

Dans un atome un électron est soumis à un potentiel coulombien créé par le noyau et le nuage électronique qui est constitué par les autres électrons. Il ne peut occuper que des états quantiques bien définis et distincts les uns des autres. Ces états sont caractérisés par des niveaux d'énergie bien définis auxquels sont associées des fonctions d'onde. Chaque système quantique est caractérisé par des fonctions d'ondes  $\psi$  qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger.

Dans le cas de l'atome isolé la solution de l'équation de Schrödinger n'existe que pour des valeurs discrètes d'énergie  $E_1, E_2, E_3, \dots E_n$ . Dans un solide cristallin les

noyaux sont disposés en réseaux réguliers, les orbitales sont remplacées par des ondes de Bloch et les couches sont remplacées par des bandes d'énergie permises séparées par d'autres bandes interdites. Une bande permise comporte un nombre considérable de niveaux d'énergie comparable au nombre d'atomes dans le cristal [15].

Plusieurs méthodes, basées sur des hypothèses simplificatrices, sont utilisées pour déterminer la structure des bandes dans les semi conducteurs. Parmi celles-ci on peut citer [14]:

- La méthode CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques), appelée aussi méthode des liaisons fortes, consiste à développer les fonctions d'onde de cristal sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.
- La méthode OPW (*Orthogonalised Plane Waves*) consiste à développer les fonctions d'onde du cristal, sur la base des fonctions d'ondes des électrons libres.

### 3.2 Semiconducteurs à gap direct et indirect

Les semiconducteurs peuvent être élémentaires simples (Si, Ge) ou complexe comme Se, mais ils peuvent aussi être composés binaires GaAs, alliages ternaires InGaAs ou alliages quaternaires InGaAs. Selon la façon dont les bandes d'énergie sont formées, la famille des matériaux semiconducteurs peut être divisée en deux groupes, la classe des semiconducteurs à *gap direct* comme la plupart des composés issus des colonnes III et V du tableau périodique, et la classe des matériaux à *gap indirect*.

La [Figure 7](#) montre la structure de bandes de l'arséniure de gallium (GaAs) et de l'arséniure d'aluminium (AlAs), à titre d'exemple. On voit que pour le semiconducteur GaAs, le maximum de la bande de valence correspond au minimum de la bande de conduction (situé au point  $\Gamma$ ), c'est-à-dire le maximum de la bande de valence  $BV_{\max}$  et le minimum de la bande de conduction  $BC_{\min}$  ont le même vecteur d'onde  $k=(0,0,0)$ .

Tableau 2 Le gap d'énergie pour quelques matériaux semiconducteurs

<i>Semiconducteurs</i>	<i>Le gap d'énergie [eV]</i>	<i>La nature du gap</i>
Si (d)	4.06	Indirect
GaP (zb)	2.76	Indirect
AlAs (zb)	3.01	Indirect
ZnO (w)	3.16	Direct
<i>c</i> -CdSe (zb)	1.67	Direct
ZnSe (w)	2.72	Direct
<i>c</i> -CdS (zb)	2.42	Direct
GaAs (zb)	1.43	Direct
MgO (rs)	7.8	Direct

La nature du gap est donc directe de l'ordre de 1,52 eV à 0 K. Dans le cas du AlAs, le  $BV_{max}$  et  $BC_{min}$  sont caractérisés par des vecteurs d'onde  $k$  différents, le maximum est situé au point  $\Gamma$  en  $k=(0,0,0)$  et le minimum de la bande de conduction situé au point X en  $k = (2\pi/a).(1, 0, 0)$  [9]. On parle dans ce cas de semiconducteur à gap indirect. Les valeurs du gap d'énergie et sa nature pour le Si et quelques autres composés semiconducteurs III-V et II-VI sont portés dans le Tableau 2. Nous savons tous que la nature du gap d'énergie joue un rôle fondamental dans l'interaction de matériaux semiconducteur avec un rayonnement lumineux et par conséquent dans le fonctionnement des composants optoélectroniques [1].

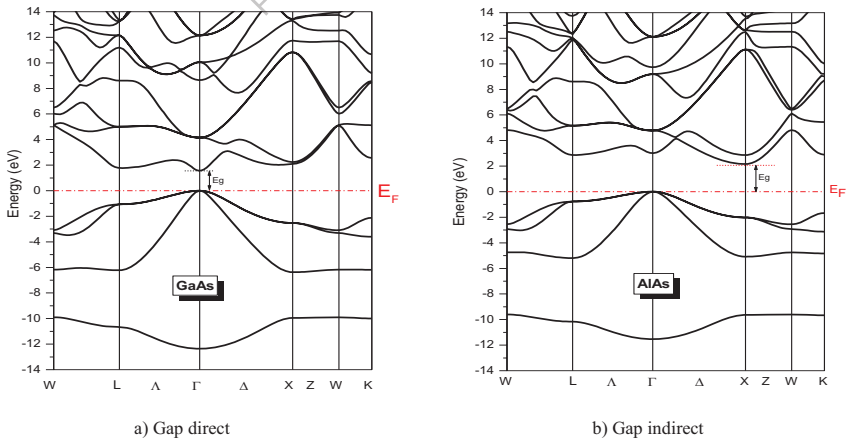


Figure 7 La structure de bande calculée pour (a) GaAs (direct) et (b) le AlAs (indirect), le calcul a été fait à l'aide du code Wien2k.

**Les transitions directes ou verticales**, dans le processus d'absorption directe, un photon est absorbé par le cristal avec création d'un électron et d'un trou. Comme le minimum de la bande de conduction est à la même valeur de  $k$  que le maximum de la bande de valence (Figure 8.a), la transition optique a lieu sans changement significatif de  $k$ , car le photon absorbé a un très petit vecteur d'onde. Ces transitions sont très efficaces dans le cas des semi-conducteurs II-VI.

**Les transitions indirectes**, dans le processus d'absorption indirecte la largeur minimale de la bande interdite fait intervenir des électrons et des trous séparés par un vecteur d'onde non négligeable (Figure 8.b). Dans ce cas une transition directe correspondant à la largeur minimale de la bande interdite ne peut satisfaire à la condition de conservation du vecteur d'onde; ce processus fait intervenir en plus de l'électron et du photon, un phonon [16, 17].

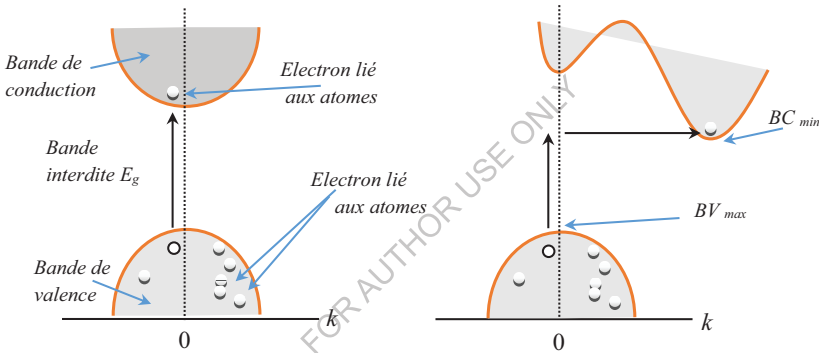


Figure 8 Transitions inter bandes (a) directe, (b) indirecte [1]

## 4 Propriétés optiques

La lumière d'un point de vue classique (autrement dit, non quantique) est constituée d'une onde électromagnétique et est donc décrite par les équations de Maxwell combinées aux relations constitutives caractérisant le milieu dans lequel elle se propage. La Figure 9 représente le spectre électromagnétique de la région optique. La plage de détection de la lumière par l'oeil humain ne s'étend que d'environ  $0.4\mu$  à  $0.7\mu$ . Figure 9 montre également les grandes bandes de couleurs du violet au rouge dans une échelle élargie. La région de l'ultraviolet comprend des

longueurs d'ondes comprissent entre  $0.01\mu$  to  $0.4\mu$ , et la région infrarouge s'étend de  $0.7\mu$  to  $1000\mu$  [11].

Albert Einstein a montré en 1917 qu'il existe trois types d'interactions entre un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu$  et un atome possédant deux (ou plusieurs) niveaux d'énergies  $E_1$  et  $E_2$ ; ce sont l'absorption, l'émission spontanée et l'émission stimulée. Chacun de ces mécanismes domine dans l'opération des composants les plus utilisés en optoélectronique, à savoir, les photodétecteurs qui font appel à l'absorption, les diodes électroluminescentes qui fonctionnent grâce à l'émission spontanée et les lasers qui utilisent l'émission stimulée [1].

Les propriétés optiques des semi conducteurs ce manifeste sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons qui sont interprétés selon trois processus [15]:

#### 4.1 Absorption fondamentale

Lorsque le photon absorbé provoque un saut d'électron d'un état occupé de la bande de valence vers un état vide de la bande conduction, on dit qu'il y a absorption.

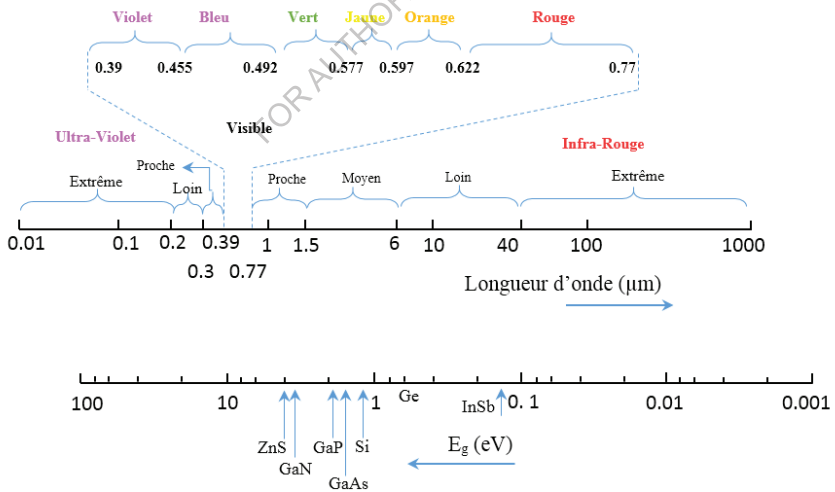


Figure 9 Le spectre électromagnétique [1]

## 4.2 Emission spontanée

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

## 4.3 Emission stimulée

Si le photon absorbé induit la transition d'un électron de la bande de conduction vers un état vide de bande de valence avec émission d'un photon, l'émission est dite stimulée.

# 5 Phénomène de recombinaison dans les semiconducteurs [14, 18]

## 5.1 Recombinaisons radiative et non radiative

Il existe deux mécanismes de recombinaison des porteurs de charges dans les semi-conducteurs: la recombinaison radiative et la recombinaison non radiative. Dans le premier mécanisme, la recombinaison des partenaires se manifeste sous forme d'émission d'énergie de photon. On distingue plusieurs processus dans le second mécanisme:

- La recombinaison par effet Auger: l'énergie des partenaires qui se recombinent est transférée à une troisième particule qui devient chaude. Ce mécanisme trouve son analogue dans le processus de désexcitation des atomes.
- La recombinaison excitonique: c'est le cas dans lequel l'électron et le trou forment un exciton.
- La recombinaison phonique: dans ce cas l'énergie des partenaires est transférée au réseau.

## 5.2 Centres de recombinaison et niveaux pièges

Les centres de recombinaison sont dus aux atomes d'impuretés. Les niveaux pièges sont des niveaux de défauts qui captent soit un électron soit un trou puis les relâchent. Ils correspondent respectivement à un niveau piège d'électron et à un niveau piège de trou. Dans les semiconducteurs, les atomes d'impuretés se comportent comme des centres de recombinaisons. Les deux cas de défauts peuvent se présenter:

- Un défaut, portant une charge négative, capte un électron de la bande de conduction puis il capte un trou de la bande de valence.

- Un défaut, chargé positivement, capte un trou de la bande de valence puis il capte un électron de la bande de conduction.

## 6 Les Alliages semiconducteurs

Une nouvelle famille de semiconducteurs est entrain de changer la façon dont nous vivons. Ces semiconducteurs sont dans nos téléphones portables, nos systèmes de communications à fibres optiques, dans nos lecteurs CD et DVD, et récemment dans nos habitations. Ils sont appelés composés ou alliages [1].

### 6.1 Définition

Le terme alliage signifie la combinaison d'un élément avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en microélectroniques et opto-électroniques. En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologiste à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux. La connaissance de propriétés structurales des alliages semi-conducteurs est d'importance fondamentale dans les calculs pour la prédiction et la connaissance de leurs propriétés électroniques, par exemples la courbe du gap d'énergie est partiellement due au changement dans la longueur de la liaison [19].

### 6.2 Classification

La classification des alliages se fait en combinant des éléments tels qu'A, B, C et D à l'aide des techniques de croissances, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins. Les alliages de façon générale se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en [19]:

**a. Alliage binaire:** Il est de la forme AB.

**b. Alliage ternaire:** Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit:

- Un alliage ternaire anionique de la forme:  $AB_xC_{1-x}$ .
- Un alliage ternaire cationique de la forme:  $A_xB_{1-x}C$ .



**c. Alliage quaternaire:** On a également dans la gamme des alliages les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type d'alliage est caractérisé par deux coefficients stoechiométriques  $x$  et  $y$ . Ces alliages peuvent être soit:

- Des solutions quadratiques de la forme :  $A_{x-1}B_xC_{1-y}D_y$ .
- Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes:
  - Des solutions purement anioniques sous la forme :  $AB_xC_yD_{1-x-y}$ .
  - Des solutions purement cationiques sous la forme :  $A_xB_yC_{1-x-y}D$ .

### 6.3 La dépendance en composition des propriétés physiques des alliages $SC AB_{1-x}C_x$

Un alliage ternaire semiconducteur est supposé uniforme, cependant l'effet des fluctuations dû à la composition  $x$  est inévitable, plusieurs de ses paramètres physiques tels que la constante du réseau, la structure de bande électronique, la masse effective, le potentiel de déformation, les propriétés dynamiques du réseau, les constantes diélectriques et optiques varient selon la composition  $x$  et peuvent être représentés par une simple interpolation analytique des propriétés de ses constituants, plutôt que de traiter cet alliage comme un nouveau composant chimique avec ses propres caractéristiques [20].

Le cristal ternaire  $AB_{1-x}C_x$  est composé de molécules  $AB$  avec une fraction molaire  $(1-x)$  et des molécules  $AC$  avec une fraction  $(x)$ , la valeur moyenne de sa propriété physique  $F(x)$  étant:

$$\overline{F}_{A_xB_{1-x}C}(x) = (1-x).F_{AB} + x.F_{AC} \quad (5)$$

Certaines propriétés suivent la loi de *Vegard*<sup>1</sup> comme le paramètre du réseau donné par [21]:

$$a_{(A_xB_{1-x}C)}(x) = (1-x).a_{(AB)} + x.a_{(AC)} \quad (6)$$

On peut également, écrire la relation linéaire entre la bande interdite et la composition selon la loi de *Vegard*, l'énergie de bande interdite,  $E_g$  peut être écrit comme:

$$E_{g(A_xB_{1-x}C)}(x) = (1-x).E_{g(AB)} + x.E_{g(AC)} \quad (7)$$

---

<sup>1</sup> Lars Vegard (3 Février 1880 – 21 Décembre 1963), un physicien norvégien,

Parfois, l'interpolation linéaire entre les énergies de la bande interdite n'est pas assez précise; un second terme est ajouté pour tenir compte la courbure des énergies de la bande interdite en fonction de la composition. Cette correction de courbure est caractérisée par le paramètre d'inclinaison  $b$  [21]:

$$E_{g(A,B \rightarrow C)}(x) = (1-x).Eg_{(AB)} + x.Eg_{(AC)} + b.x(1-x) \quad (8)$$

## 7 Structure cristalline

Un grand nombre de solides se cristallisent dans une structure périodique. Physiquement, un cristal est la répétition d'un motif sur un réseau périodique infini formant ainsi le réseau cristallin. Avant de passer aux sept systèmes cristallins, nous abordons d'abord la définition d'une structure cristalline. Les matériaux solides se classent en deux grandes catégories, les matériaux amorphes et les matériaux cristallins [10]. Un matériau dans lequel les particules sont arrangés complètement d'une façon aléatoire dans l'espace, autrement dit l'ordre d'arrangement n'est que local et non répété est dit amorphe. Tandis que pour un matériau cristallin, les particules dans le système doivent être arrangés périodiquement comme les atomes dans le cristal, la maille élémentaire se répéter régulièrement [9]. Le résultat est un ensemble ordonné de noyaux et d'électrons liés entre eux par des forces essentiellement coulombiennes. Il convient de noter que la plupart des semi-conducteurs utilisés dans les applications électroniques sont des matériaux cristallins, bien que certains semiconducteurs amorphes aient trouvé une large gamme d'applications dans divers dispositifs optoélectroniques tel que les photodiodes et les panneaux solaires [22]. Les cristaux sont constitués de blocs de construction identiques, le bloc étant un atome ou un groupe d'atomes. Alors que dans les cristaux "naturels" la symétrie cristalline est fixée par la nature. De nouveaux progrès dans les techniques de croissance des cristaux permettent aux scientifiques de produire des cristaux artificiels avec une structure cristalline modifiée. Les structures cristallines dépendent des tailles des atomes, des ions ou des molécules qui composent le réseau et de la nature des forces d'interaction entre ces particules [1, 23].

Les matériaux solides se classent en deux grandes catégories qui sont [10]:

- Les matériaux cristallins où les atomes sont rangés régulièrement aux noeuds d'un réseau périodique; la maille (ou motif) élémentaire se répète régulièrement
- Les matériaux amorphes où l'ordre n'est que local et non répété à "longue distance".

On distingue essentiellement quatre familles de solides cristallins:

- Les cristaux ioniques, par exemple le  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  où les ions sont liés par attraction coulombienne. Aucun électron n'est libre ce qui rend ces cristaux isolants et très dur (la liaison est très solide).
- Les cristaux covalents (colonne IV: C, Si, Ge, Sn). Les quatre électrons périphériques sont mis en commun avec quatre voisins et établissent des liaisons de valence. Ces liaisons sont moins fortes que les liaisons ioniques et les propriétés des cristaux vont dépendre de la "force" de ces liaisons (C diamant est isolant, Sn est conducteur).
- Les métaux (Li, Na, K, Cu, Ag, Au) conducteurs électriques qui ont un électron libre par atome. Leur température de fusion est moins élevée que celle des cristaux covalents.
- Les cristaux moléculaires.

## 8 Systèmes cristallins et réseaux de Bravais

Comme nous l'avons vu précédemment, un cristal est construit à partir d'un groupe de  $n$  particules (cellule de base) répété périodiquement. D'un point de vue cristallographique, une structure cristalline est définie par l'introduction de deux concepts importants, la maille ("*lattice*" en anglais) et le motif appelé base ("*basis*"). Ainsi, la relation de définition de la structure d'un cristal est comme suit [8]:

$$\text{La maille} + \text{motif} = \text{Structure cristalline}$$

Le réseau représente un ensemble de points dans l'espace, qui forme une structure périodique. Un bloc de construction d'atomes appelé la base est ensuite fixé à chaque point du réseau qui donne la structure cristalline [23].

## 8.1 Les sept systèmes cristallins

Il existe sept systèmes cristallins différents. Ils ont été découverts en 1781 par l'abbé René Just Haüy<sup>1</sup>. Celui-ci remarqua de façon hasardeuse que certaines roches possédaient des formes parfaites. Après de longues années de recherches, il élabora sa théorie sur la structure des cristaux. En 1848, Auguste Bravais<sup>2</sup> montre qu'il ne peut exister que sept types de mailles cristallines élémentaires [24].

Les systèmes caractérisent les différentes formes géométriques que peuvent avoir les mailles des cristaux. Chacun de ces systèmes est défini par ses axes: trois paramètres de dimensions (longueur des axes) et trois paramètres d'angle (angles formés par deux axes). Par convention, on appelle  $a$ ,  $b$ ,  $c$  les longueurs des axes et  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  les angles formés par les axes (voir la Figure 10). On les place dans l'espace comme suit:

Chaque maille représentative d'un système possède également un certain nombre de symétries. Ces symétries sont de trois ordres:

- Centrale (notée C): un point est centre de symétrie de la maille.
- De plan (notée P): un plan est plan de symétrie de la maille.
- Axiale: une rotation d'un certain angle autour d'un axe de symétrie remet la maille dans une position identique à celle initiale. Ces symétries sont de quatre ordres:
  - Binaire (noté L2): rotation de  $180^\circ$  ( $\pi$  rad)
  - Ternaire (noté L3): rotation de  $120^\circ$  ( $2\pi/3$  rad)
  - Quaternaire (noté L4): rotation de  $90^\circ$  ( $\pi/2$  rad)
  - Sénaire (noté L6): rotation de  $60^\circ$  ( $\pi/3$  rad)

Le Tableau 3 présente les opérations de base de ces réseaux en trois dimensions, La symétrie du réseau est déterminante pour les propriétés physiques du semiconducteur. Elle est complètement décrite par des groupes appropriés des opérations de symétrie [25].

---

<sup>1</sup> Haüy, abbé René Just (1743-1822): minéralogiste français, né à Saint-Just-en-Chaussée (Picardie). Il a posé les bases de la cristallographie moderne. Il émit la théorie selon laquelle le cristal est composé de très petites unités identiques, et que la disposition des facettes d'un cristal selon des angles différents explique les différences observées dans ses propriétés. Ordonné prêtre, Haüy devint botaniste et plus tard cristallographe.

<sup>2</sup> Bravais, Auguste (1811-1863): botaniste, physicien, astronome et minéralogiste français, connu pour sa théorie sur la structure en réseaux des cristaux.

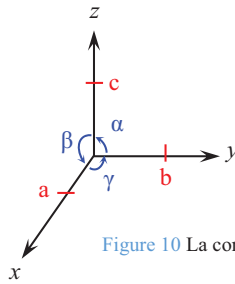


Figure 10 La convention adoptée pour décrire les réseaux cristallins.

## 8.2 Les quatorze réseaux de Bravais

Parfois, des particules supplémentaires, situées au centre de la maille ou au milieu des faces. *Auguste Bravais* distingua ainsi quatorze types de réseaux cristallins différents. La symétrie d'un cristal peut alors être inférieure à celle de sa maille primitive dans le cas où les groupes d'atomes situés aux sommets de la maille ne présentent pas la même symétrie que la maille.

Chaque système, ou réseau élémentaire, peut se décliner de quatre manières [24, 26].

- Primitive (notée P): il y a une particule (ou motif) à chaque sommet.
- Centrée (notée I, de l'allemand *innenzentriert*): il y a en plus une particule au centre de la maille.
- À faces centrées (notée F): il y a en plus une particule au centre de chaque face.
- À deux faces centrées (notée A, B ou C suivant l'axe concerné): il y a une particule au centre de deux faces opposées.

La forme primitive du système rhomboédrique peut également être notée R.

Tous les systèmes possèdent une forme primitive P mais pas obligatoirement toutes les autres formes dérivées. Voici la liste des réseaux acceptés par chaque système:

- Cubique: P, I et F (3 réseaux)
- Quadratique: P, I (2 réseaux)
- Orthorhombique: P, I, F, A (ou B ou C) (4 réseaux)
- Monoclinique: P, A (si  $\alpha \neq 90^\circ$ ) (2 réseaux)
- Triclinique: P (1 réseau)

- Rhomboédrique: P (ou R) (1 réseau)
- hexagonal: P (1 réseau)

On a bien un total de quatorze réseaux de Bravais.

### 8.3 Les cristaux cubiques

La plupart des semiconducteurs cristallisent selon un système cubique. Le système cubique comprend trois réseaux différents possibles, selon la disposition des atomes comme l'indique la Figure 11 [10];

- Cubique simple: les atomes sont aux sommets du cube (Figure 11.a).
- Cubique centré: identique au cubique simple mais avec un atome au centre du cube (Figure 11.b).
- Cubique face centrée: identique au cubique simple mais avec un atome au centre de chaque face (Figure 11.c)

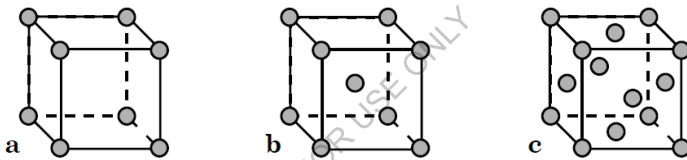


Figure 11 Les systèmes cubiques; (a) cubique simple, (b) cubique centré et (c) cubique face centrée.

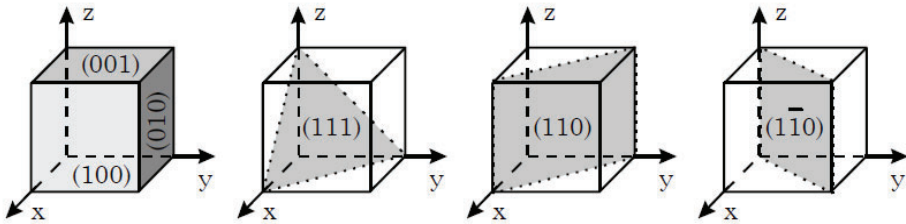


Figure 12 Plans cristallographiques.

La Figure 12 représente certains plans cristallographiques repérés par leur "indices". La direction perpendiculaire au plan  $(h, k, l)$  se note  $[h, k, l]$  [10].

L'orientation d'un plan cristallin peut être déterminée par trois nombres entiers  $h$ ,  $k$  et  $l$ , connus sous le nom des "indices de Miller<sup>1</sup>". D'un point de vue pratique, la connaissance des indices de Miller est souvent essentielle dans le traitement des matériaux semiconducteurs. Par conséquent, les propriétés d'un cristal le long de différents plans sont différentes, et les caractéristiques électroniques et d'autres paramètres peuvent dépendre de l'orientation cristalline [1, 11].

## 9 Les semiconducteurs III-V

Au cours de ces dernières années, aucune autre classe de matériaux semiconducteurs n'a attiré beaucoup d'attention scientifique et commerciale que le groupe des éléments III-V [1].

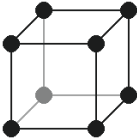
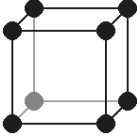
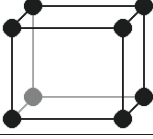
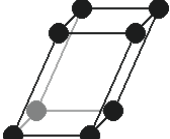
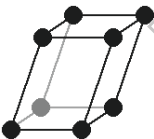
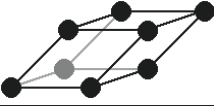
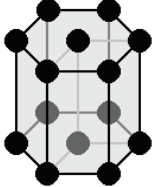
Des perspectives très prometteuses s'offrent aux semi-conducteurs des composés III-V, en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables. Ils sont en effet dotés d'une forte mobilité électronique et, le plus souvent, d'une bande interdite directe permettant l'émission de lumière. Ces propriétés 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, radiofréquences et hyperfréquences; applications militaires et spatiales ainsi qu'en optoélectronique intégrée [27, 28].

En électronique rapide et en optoélectronique, 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, InAs et InGaAs,... Les propriétés de ces matériaux sont très intéressantes pour les performances de ces dispositifs [27].

---

<sup>1</sup> William Hallows Miller, né le 6 avril 1801 à Velindre, près de Llandovery, Carmarthenshire (Royaume-Uni) et mort le 20 mai 1880, est minéralogiste et cristallographe britannique.

Tableau 3 Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux de Bravais [13, 24]

Système	Propriétés
<p><i>Le système cubique (ou isométrique)</i></p> 	<p><math>a = b = c</math> : les trois axes sont de même longueur.  <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math> : les trois angles sont égaux et droits.                      Symétries : C, <math>3L_4</math>, <math>4L_3</math>, <math>6L_2</math>, <math>9P</math>, L'élément de base est un cube.</p>
<p><i>Le système quadratique (ou tétragonal)</i></p> 	<p><math>a = b \neq c</math> : deux axes sont de même longueur  <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math> : les trois angles sont égaux et droits.                      Symétries : C, <math>L_4</math>, <math>4L_2</math>, <math>5P</math>                      L'élément de base est un prisme droit à base carrée</p>
<p><i>Le système orthorhombique</i></p> 	<p><math>a \neq b \neq c</math> : les trois axes sont de longueur inégale.  <math>\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ</math> : les trois angles sont égaux et droits.                      Symétries : C, <math>3L_2</math>, <math>3P</math>                      L'élément de base est un parallélépipède rectangle</p>
<p><i>Le système monoclinique</i></p> 	<p><math>a \neq b \neq c</math> : les trois axes sont de longueur inégale  <math>\beta = \gamma = 90^\circ \neq \alpha</math> : deux angles sont égaux et droits                      Symétries : C, <math>L_2</math>, P                      L'élément de base est un prisme oblique à base losange.</p>
<p><i>Le système triclinique</i></p> 	<p><math>a \neq b \neq c</math> : les trois axes sont de longueur inégale  <math>\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ</math> : les trois angles sont différents et non droits.                      Symétries : C, <math>L_2</math>, P                      L'élément de base est un parallélépipède à base losange</p>
<p><i>Le système rhomboédrique</i></p> 	<p><math>a = b = c</math> : les trois axes sont de même longueur  <math>\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ</math> : les trois angles sont égaux et non droits                      Symétries : C, <math>L_3</math>, <math>3L_2</math>, P                      L'élément de base est un parallélépipède dont toutes les faces sont des losanges.</p>
<p><i>Le système hexagonal</i></p> 	<p><math>a = b \neq c</math> : deux axes sont de même longueur  <math>\alpha = \beta = 90^\circ</math> et <math>\gamma = 120^\circ</math> : deux angles sont égaux et droits, le troisième vaut <math>120^\circ</math>                      Symétries : C, <math>L_6</math>, <math>6L_2</math>, <math>7P</math>                      L'élément de base est un prisme droit à base hexagonale celui-ci est formé de trois sous-éléments identiques (des prismes droits de base losange), c'est de ces sous-éléments que l'on tire les valeurs des axes et des angle.</p>



IIIA		IVA		VA	
5 10,811 <b>B</b> BORE	6 12,011 <b>C</b> CARBONE	7 14,007 <b>N</b> AZOTE			
13 26,982 <b>Al</b> ALUMINIUM	14 28,086 <b>Si</b> SILICIUM	15 30,974 <b>P</b> PHOSPHORE			
31 69,723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72,64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74,922 <b>As</b> ARSENIC			
49 114,82 <b>In</b> INDIUM	50 118,71 <b>Sn</b> ETAIN	51 121,76 <b>Sb</b> ANTIMOINE			
81 204,38 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207,2 <b>Pb</b> PLOMB	83 208,98 <b>Bi</b> BISMUTH			

↑ III-V ↑

Figure 13 Extrait de la classification périodique des éléments III-V

L'activité de recherche concernant la microélectronique, est importante et porte sur la recherche de nouveaux matériaux, de nouveaux procédés et de nouvelles architectures des cellules photovoltaïques en couches minces pour répondre à des besoins différents.

### 9.1 Propriétés des matériaux III-V

Les matériaux III-V sont constitués des éléments des colonnes III et V de la classification périodique des éléments. La Figure 13 regroupe un extrait de cette classification (les chiffres en haut représentent respectivement le nombre atomique et la masse atomique). Ainsi, de nombreux composés binaires peuvent être réalisés [29].

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 4 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 semiconducteurs binaires comme l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphore d'indium (InP), l'arséniure d'indium (InAs), l'arséniure d'alum-inium (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. On sait, par exemple, obtenir des alliages du type  $Ga_xAl_{1-x}As$  ou du type  $Ga_xIn_{1-x}As$  [29].

Tableau 4 Propriétés des principaux composés binaires III-V à 300 K [29, 30].

<b>Composé III-V</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b><math>m^*/m_0</math></b>	<b><math>\mu</math> (<math>cm^2/V.s</math>)</b>	<b><math>a</math> (Å)</b>
BN	7.5			3.6150
AlP	2.45			5.4510
AlAs	2.16			5.6605
AlSb	1.58	0.12	200	6.1355
BP	2.0			4.5380
GaN	3.36	0.19	380	$a=3.189, c=5.185$
GaP	2.26	0.82	110	5.4512
GaAs	1.42	0.067	8500	5.6533
GaSb	0.72	0.042	5000	6.0959
InP	1.35	0.077	4600	5.8686
InAs	0.36	0.023	33000	6.0584

A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique. On considérera donc essentiellement les composés à base de gallium (GaAs, GaSb), ou d'indium (InP, InAs et InSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes [30].

Le diagramme de la [Figure 14](#) 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 [28, 29]

## 9.2 Structure cristalline des matériaux III-V

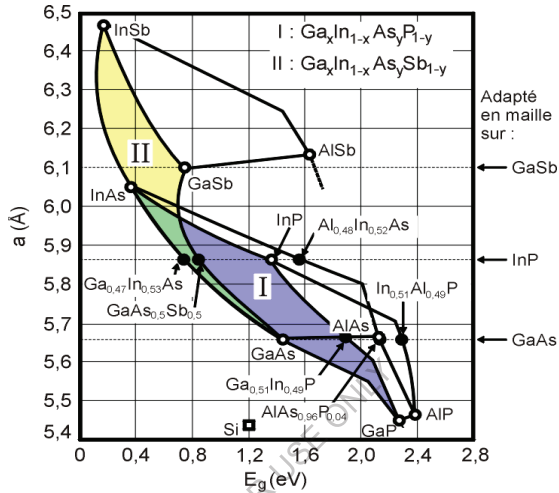


Figure 14 Évolutions de l'énergie de bande interdite et du paramètre cristallin des alliages de composés III-V [28, 29].

La plupart des matériaux III-V cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc-Blende" présentée sur la Figure 15. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (C, Ge, Si, etc.), est constituée de deux sous-réseaux cubique face centrée (cfc), l'un d'éléments III et l'autre d'éléments V, décalés l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale, c'est-à-dire de  $a\sqrt{3}/4$  [111], où  $a$  représente le paramètre de maille du matériau [27].

De ce fait, dans les matériaux III-V, les liaisons atomiques ne sont pas simplement covalentes comme dans le silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Dans le cas du phosphore d'indium, le phosphore possède cinq électrons périphériques et l'indium trois. Dans le cristal, chaque atome de phosphore est entouré de quatre atomes d'indium, et chaque atome d'indium est entouré de quatre atomes de phosphore. Il se produit alors un

échange d'électrons, et le cristal se construit avec les ions  $P^+$  et  $In^-$ , 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 [28, 29].

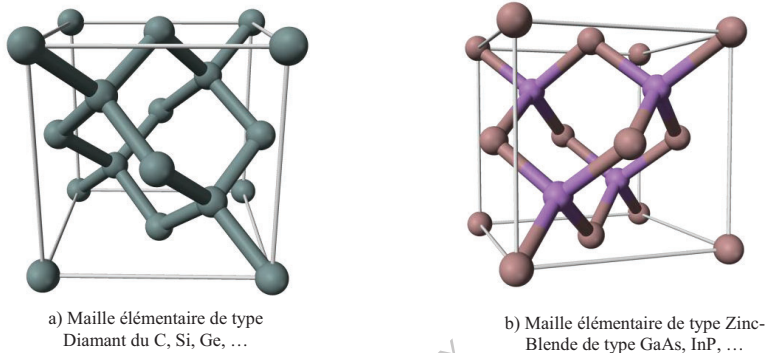


Figure 15 Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc-blende [27].

Rappelons que la zone de Brillouin des réseaux cfc a la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube, comme cela est illustré sur la Figure 16. Elle présente un centre de symétrie à l'origine (noté  $\Gamma$ ) et des axes de symétrie:

- Les axes  $\langle 100 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ),
- Les axes  $\langle 111 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Lambda$ ),
- Les axes  $\langle 011 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Sigma$ ).

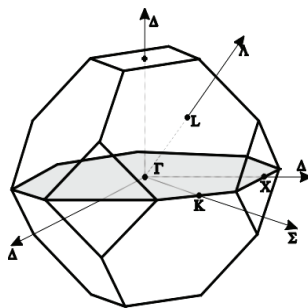


Figure 16 Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc-Blende [29]

Les points de rencontre de chacun de ces axes avec les frontières de la zone de Brillouin jouent un rôle essentiel dans la théorie des bandes. On les note généralement de la manière suivante:

- Points  $X$  de coordonnées  $(2\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 100 \rangle$ ;
- Points  $L$  de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 111 \rangle$ ;
- Points  $K$  de coordonnées  $(0, 3\pi/2a, 3\pi/2a)$  sur les axes  $\langle 011 \rangle$ .

Il est à noter que les deux sous-réseaux cfc de la structure Zinc-Blende, du fait de leur décalage  $a/4$  [111], ne sont pas centrosymétriques. Il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées. On peut notamment citer l'anisotropie d'attaque chimique et l'anisotropie des caractéristiques mécaniques [29].

## 10 Les semiconducteurs II-VI

IIA-IIIB		VIA	
4 9.0122 <b>Be</b> BÉRYLLIUM		8 15.999 <b>O</b> OXYGÈNE	
12 24.305 <b>Mg</b> MAGNÉSIMUM		16 32.065 <b>S</b> SOUFRE	
30 65.38 <b>Zn</b> ZINC		34 78.96 <b>Se</b> SÉLÉNIUM	
48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM		52 127.60 <b>Te</b> TELLURE	
80 200.59 <b>Hg</b> MERCURE		84 (209) <b>Po</b> POLONIUM	

Figure 17 Extrait de la classification périodique des éléments II-VI.

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II avec un élément de la colonne VI de la classification périodique de Mendeleïev, dont les propriétés sont similaires à celles des semi-conducteurs du groupe III-V et IV. En raison du transfert de charge électronique de l'atome du groupe II à celui du groupe VI, les liaisons deviennent de plus en plus ioniques lorsque l'on passe des semi-conducteurs du groupe IV aux semi-conducteurs du groupe II-VI. Les composés d'éléments des colonnes sont des semiconducteurs

permettant d'explorer une large gamme de largeurs de bandes interdite supérieur à 1eV. Ces composés sont technologiquement importants et sont utilisés dans de très nombreux dispositifs de l'optoélectronique, comme par exemple les émetteurs et les photodéetectrices dans UV, le visible ou dans l'infrarouge. En combinant des éléments binaires semiconducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constant diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération, dans le domaine de l'optique non linéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photodétecteurs et les transistors et les diodes laser pulsées [31].

### 10.1 Propriétés des matériaux II-VI

Les semiconducteurs II-VI composés des éléments des colonnes II et VI de la classification périodique des éléments chimiques (Figure 17) [32].

Notre étude dans cette partie est consacrée aux oxydes de la famille II-VI à savoir l'oxyde de Zinc (ZnO), l'oxyde de magnésium (MgO) et leurs alliages ternaires  $Mg_xZn_{1-x}O$ . Ces matériaux ont des propriétés structurales et optoélectroniques très intéressantes [33], notamment le ZnO en raison de sa structure Wurtzite différente de celle de MgO qui se cristallisent à l'état stable dans la structure Rocksalt, en outre ZnO présente une énergie de liaison des excitons importante (60 meV) et une largeur de bande interdite qui peut être diminué ou augmenté par l'application de la théorie des alliages avec le MgO [34].

### 10.2 Structure cristalline des matériaux II-VI

L'oxyde de Zinc (ZnO) comme la plupart des composés binaires II-VI peut se cristalliser en deux structures cristallines, la structure Wurtzite (type B4) qui est la structure la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes (Figure 18.b), et la structure Zinc Blende (type B3) (Figure 18.a), cette structure est métastable se stabilise uniquement par la croissance sur des substrats cubiques comme ZnS et GaAs/ZnS. ZnO peut être aussi cristallisé dans la structure Rocksalt (type B1- NaCl) (Figure 18.c) qui ne peut être obtenue que par transition de phase de

ZnO Wurtzite par l'application d'une pression hydrostatique externe élevée égale environ 10 GPa [35].

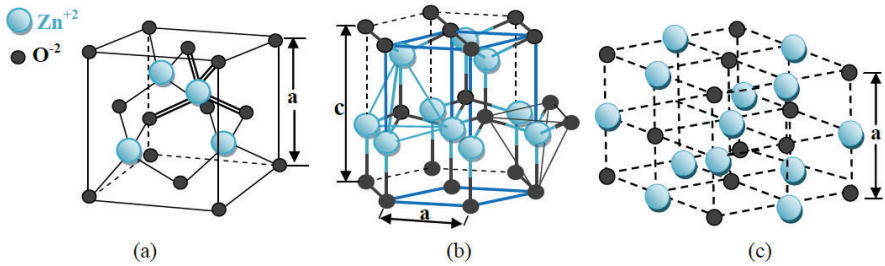


Figure 18 Les trois structures de ZnO: (a) Zinc-blende, (b) Wurtzite et (c) Rocksalt [35].

La structure Wurtzite de ZnO a une symétrie hexagonale, elle est composée de deux sous réseaux hexagonaux décalés le long de l'axe  $c$  d'un paramètre interne, l'un de ces deux réseaux est formé par les atomes d'oxygène et l'autre par les atomes de Zinc, de telle sorte que chaque atome Zn est entouré par un tétraèdre d'atomes O et vice versa [35].

Par contre, le composé binaire MgO se cristallise dans la structure Rocksalt à l'équilibre thermodynamique qui est la structure la plus stable [33]. Le monoxyde de magnésium en Rocksalt (Figure 19) a une structure de réseau cubique à faces centrées avec un seul paramètre de maille  $a$  [36] où la base est formée par un atome. L'oxyde de magnésium MgO a un gap direct où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncide avec le centre de la première Zone de Brillouin [33].

Les alliages à semiconducteurs permettent d'avoir d'autres matériaux avec de nouveaux gaps donc on peut accéder à d'autres propriétés des matériaux pour optimiser et développer les applications des dispositifs semi-conducteurs [35, 37].

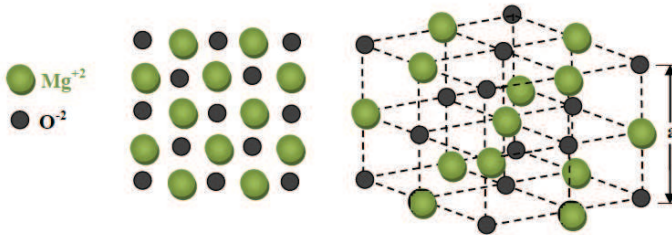


Figure 19 Structure Rocksalt de MgO.

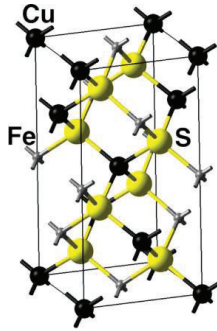


Figure 20 La structure cristalline du  $\text{CuFeS}_2$

L'alliage ternaire  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  est un semi-conducteur à grand gap qui varie en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Mg entre 3.37 eV et 7.7 eV (le gap de ZnO et MgO respectivement), où l'énergie du gap de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  augmente en augmentant la concentration de la composition d'alliage pour les deux phases Hexagonale et cubique. Le  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  est un alliage ternaire obtenue par alliage de MgO avec ZnO où  $x$  représente la concentration de Mg ( $0 \leq x \leq 1$ ). La variation de cette composition a un effet important sur toutes les propriétés structurales et les propriétés de bande de cet alliage ternaire. On a vu précédemment que les composés binaire ZnO et MgO cristallisent à l'équilibre thermodynamique dans deux phases différentes (ZnO en Wurtzite et MgO en Rocksalt) donc la structure cristalline de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  n'est pas stable et elle dépend de la valeur de la composition d'alliage  $x$  en Mg dans ZnO, où pour  $x \leq 0.35$  la structure cristalline de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  est hexagonal et à  $x \geq 0.8$  la structure est cubique. Cette instabilité de phase est due au changement des paramètres de maille en fonction de la composition  $x$  en Mg. Expérimentalement pour ( $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  hexagonale), la longueur du paramètre de maille  $a$  augmente par contre celle du paramètre de maille  $c$  diminue en augmentant la concentration de  $x$  en Mg se qui induit un changement de volume de la maille de  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  [38].



IB	IIIA	VIA
29 63.546 <b>Cu</b> CUIVRE	5 10.811 <b>B</b> BORE	8 15.999 <b>O</b> OXYGENE
47 107.87 <b>Ag</b> ARGENT	13 26.982 <b>Al</b> ALUMINIUM	16 32.065 <b>S</b> SOUFRE
79 196.97 <b>Au</b> OR	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	34 78.96 <b>Se</b> SELENIUM
111 (280) <b>Rg</b> ROENTGENIUM	49 114.82 <b>In</b> INDIUM	52 127.60 <b>Te</b> TELLURE

Figure 21 Extrait de la classification périodique des éléments I-III-VI.

## 11 Les matériaux chalcopyrites

### 11.1 Définition du mot "chalcopyrite"

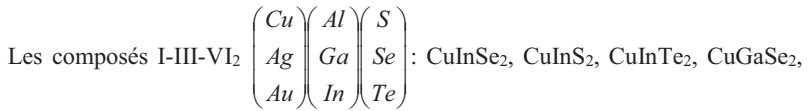
Le mot "chalcopyrite" ou bien le "cuivre jaune" est lancé à l'origine sur l'espèce et l'opaque minérale de formule  $\{\text{CuFeS}_2$  - sulfure de cuivre et de fer} (Figure 20) composée de sulfure double (35 %), de cuivre (34.5 %) et de fer (30.5 %), décrite par Henckel en 1725. Le nom chalcopyrite est inspiré du grec (*chalkos*) pour le cuivre et de pyrite [39, 40].

### 11.2 Les chalcopyrites de type I-III-VI<sub>2</sub>

Une grande attention a été accordée à l'étude des propriétés électroniques et optiques des composés ternaires de la formule chimique:  $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$  ( $N=3, 2$ ). Théoriquement, l'étude des propriétés électroniques et optiques de ces composés est une extension logique de l'étude de leurs plus proches analogues les semi-conducteurs Zinc-Blende de type  $B^N C^{8-N}$  ( $N=3, 2$ ). Les composés  $A^{N-1}B^{N+1}C_2^{8-N}$  ont de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui promettent d'être utile pour des applications technologiques des semi-conducteurs [41].

Actuellement des recherches ont été effectuées dans plusieurs domaines d'application, tel que la technologie des semi-conducteurs: les applications optiques de conversion de fréquence dans le domaine des lasers et le domaine de l'optoélectronique (les cellules solaires, diodes électroluminescentes, détecteurs, ...). Les cellules solaires en couches minces qui se basent sur l'utilisation des matériaux ternaires du groupe I-III-VI<sub>2</sub> (I, III, et VI représentent des éléments dans les colonnes

correspondantes du tableau périodique, [Figure 21](#)) qui se cristallisent dans la structure chalcopyrites (I-III-VI<sub>2</sub>) sont actuellement considérées comme la prochaine génération des cellules photovoltaïques. Les cellules solaires à base de ces matériaux ont un faible gap énergétique, grande stabilité et grand coefficient d'absorption optique [42].



$\text{CuGaS}_2, \text{CuGaTe}_2, \text{CuAlS}_2, \text{CuAlSe}_2, \text{CuAlTe}_2, \text{AgInS}_2, \text{AgInSe}_2, \text{AgInTe}_2, \text{AgGaS}_2, \text{AgGaSe}_2, \text{AgGaTe}_2, \text{AgAlS}_2, \text{AgAlSe}_2, \text{AgAlTe}_2 \dots$  sont normalement cristallisés, à la température ambiante, sous la forme chalcopyrite. Néanmoins de nombreux auteurs qui synthétisent ces matériaux obtiennent la forme sphalérite (dit aussi Zinc-blende) dans certaines conditions expérimentales. Ces composés étant homologues aux éléments de la colonne, cristallisant dans la structure diamant, la chalcopyrite et la sphalérite sont des généralisations de cette structure par différenciation des atomes.

- Diamant → sphalérite: par différenciation entre anion et cations.
- Sphalérite → chalcopyrite par différenciation des cations entre eux.

Ces structures sont toutes de coordination tétraédrique, c'est-à-dire que chaque atome est lié à quatre voisins. Lorsqu'on différencie les cations des anions (sphalérite), chaque cation est lié à quatre anions et chaque anion est lié à quatre cations. Si de plus on différencie les cations entre eux (chalcopyrite) chaque cation est toujours lié à quatre anions mais chaque anion est lié à deux cations de chaque type.

Ces discernabilités engendrent des différences de définition des mailles élémentaires, plus ou moins déformées par des liaisons d'énergies différentes entre atomes différents [43].

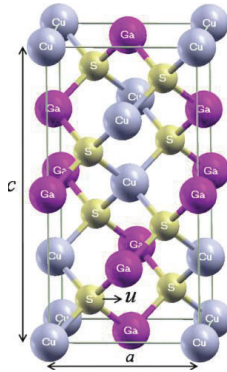


Figure 22 Structure chalcopyrite.

### 11.3 Structure des chalcopyrites de type I-III-VI<sub>2</sub>

Les chalcopyrites ternaires de type I-III-VI<sub>2</sub> cristallisent dans le groupe spatial  $I42d$  de structure de type quadratique. Ainsi, la structure des chalcopyrites (Figure 22) est une sur structure de la structure zinc blende (ZnS), en doublant son cube unité le long de l'axe  $z$  qui devient l'axe  $c$  de la structure chalcopyrite. Dans les cristaux de chalcopyrite, plus réel, le rapport  $c/a$  est approximativement égal à deux, alors que dans une structure idéale chalcopyrite le rapport de l'unité  $c$  la longueur des cellules  $a$  est égal à deux. La coordination tétraédrique implique que la liaison covalente est le principal avec  $sp^3$  obligations hybrides répandue, bien qu'il y ait un certain caractère ionique parce que les atomes sont différents [43, 44]

Les groupes d'espace de la chalcopyrite sont: Chalcopyrite CuFeS<sub>2</sub>:  $I42d$   $42m$  / Eskebornite CuFeSe<sub>2</sub>:  $I42d$   $42m$  / Gallite CuGaS<sub>2</sub>  $I42d$ :  $42m$  / Roquesite CuInS<sub>2</sub>:  $I42d$   $42m$  / Lenaïte AgFeS<sub>2</sub>:  $P42mc$   $4mm$  / Laforetite AgInS<sub>2</sub>:  $I42d$   $42m$ .

Les atomes des chalcopyrites ABC<sub>2</sub> sont localisés aux positions suivantes: A:(0, 0,0), (0, 1/2, 1/4) / B: (0, 0, 1/2), (0, 1/2, 3/4) / C: ( $u$ , 1/4, 1/8), ( $-u$ , 3/4, 1/8), (3/4,  $u$ , 7/8), (1/4,  $-u$ , 7/8).

### 11.4 Applications des chalcopyrites I-III-VI<sub>2</sub> [42-44].

Les principaux avantages de ce matériau semi-conducteur sous sa structure chalcopyrite sont les suivants:

- Son gap direct avec une valeur de 1.04 eV, cette énergie permet de d'absorber une large gamme du spectre solaire.
- Son coefficient d'absorption qui est très élevé dans le domaine du visible et du proche Infrarouge, une couche de CuInSe<sub>2</sub> de 1 µm permet l'absorption de 99% des photons qui arrivent à la surface de la cellule, pour atteindre ce taux d'absorption dans le cas des cellules à base de silicium il faut une épaisseur d'environ 350 µm.
- La possibilité de changement de type de conduction (*n* ou *p*) de ce semi-conducteur et de son gap sans passer par le dopage par des atomes étrangers.
- Bonne accommodation du réseau avec les couches tampons telles que: CdS et CdZnS et permettant de réduire les états d'interface.
- Sa stabilité électrique et thermique excellente sous les conditions d'opérations.
- Excellente résistance aux irradiations.
- La possibilité d'élaboration de ce semi-conducteur par plusieurs techniques et sur différents types de substrat.
- Il n'est pas toxique comme certains semi-conducteurs III-V.

FOR AUTHORITY USE ONLY

## 12 Références bibliographiques

- [1] M. I. Ziane, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès – Sidi Bèl Abbès – Algérie, 2015.
- [2] [http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI\\_fr\\_M05\\_C02/co/Grain\\_OPI\\_fr\\_M05\\_C02\\_1.html](http://www.optique-ingenieur.org/fr/cours/OPI_fr_M05_C02/co/Grain_OPI_fr_M05_C02_1.html) (dernier accès le 22.09.2017)
- [3] [http://phozagora.free.fr/?page=zoom\\_atome](http://phozagora.free.fr/?page=zoom_atome) (dernier accès le 27.09.2017)
- [4] Thomas L. Floyd, *Électronique: composants et systèmes d'application*, Reynald-Goulet éditions, 5<sup>ème</sup> édition, 2004.
- [5] Notions de base concernant la radioactivité, <http://www.123bio.net/cours/radio/index2.html> (dernier accès le 27.10.2017)
- [6] Cours de chimie, <https://www.lachimie.net> (dernier accès le 27.10.2017)
- [7] Cours de physique, <http://www.futura-sciences.com> (dernier accès le 27.10.2017)
- [8] Fiches de révision sur les bases de chimie, <http://www.unamur.be> (dernier accès le 27.10.2017)
- [9] H. Mathieu, H. Fanet, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 6<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 2009.
- [10] A. Chovet, P. Masson, *Physique des semi-conducteurs*, Département microélectronique et télécommunications, École polytechnique universitaire de Marseille, France, 2005.
- [11] S. M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology*, 2<sup>ème</sup> édition, John Wiley and Sons Ltd, USA, 2002.
- [12] K. Bouguerrouma, mémoire de Magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2016.
- [13] S. Li Sheng, *Semiconductor Physical Electronics*, 2<sup>ème</sup> édition, Springer-Verlag, New-York, 2006.
- [14] B-E. N. Brahim, thèse de Doctorat, Université Abou-Bakr-Belkaïd de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [15] F. Mechai, mémoire de Magister, université Mouloud Mamar de Tizi-Ouzou, Algérie, 2016.
- [16] N. Mastour-Ridene, *Effet de la concentration des nanoparticules sur la fluorescence et l'électroluminescence de nanocomposites organiques-inorganiques*, éditions Connaissances et Savoirs, Saint-Denis, 2016.
- [17] R. Boulkroune, mémoire de Magister, université Mentouri, Constantine, Algérie, 2008.

- [18] A. Aouina, mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2006.
- [19] Y. Bouradja, mémoire de Magister, Université Djillali Liabès, Sidi Bèl Abbès, Algérie, 2009.
- [20] S. Ouendadji, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, Algérie, 2010.
- [21] L. Vegard, *Z. Phys.*, 5(1921) 17–26.
- [22] B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials An Introduction to Basic Principles*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [23] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambridge University Press, 2003.
- [24] Cours sur les propriétés et croissance des cristaux ioniques, <http://thepoussin.free.fr/> (dernier accès le 22.11.2017)
- [25] G-M. Grundmann, *The physics of semiconductors an introduction including Devices and Nanophysics*, Springer, 2006.
- [26] Cours de cristallographie, <http://www.sciences-en-ligne.com> (dernier accès le 22.11.2017)
- [27] N. Baghdadli, thèse de Doctorat, université Abou Bakr Belkaïd - Tlemcen, Algérie, 2013.
- [28] A-R. Karaouzene, mémoire de Magister, université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, Algérie, 2009.
- [29] Cours de transistor à effet de champ, <http://www.polytech-lille.fr> (dernier accès le 25.11.2017)
- [30] M. El-Moufakkir, mémoire de Master, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, Maroc, 2012.
- [31] A. Boumaza, thèse de Doctorat, université Badji Mokhtar - Annaba, Algérie, 2014
- [32] A. Arnoult, thèse de Doctorat, université de Joseph Fourier Grenoble 1 en sciences & géographie, Grenoble - France, 2003.
- [33] M. Hadjab, S. Berrah, H. Abid, M. I. Ziane, H. Bennacer, A. H. Reshak, *Mater. Chem. Phys.*, 182 (2016) 182–189.
- [34] P. Gopal, N. A. Spaldin. *J. Electron. Mater.*, 35 N° 4 (2006) 538 –542.
- [35] F-Z. Bouchareb, mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2014.
- [36] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 245212.
- [37] S. Adachi. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V & II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, 2009.

- [38] F. Benharrats, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2007.
- [39] D. L. Jones, thèse de Doctorat, Université de British Columbia, Vancouver, Canada, 1974.
- [40] M. Manutchehr-Dancu, *Dictionary of Gems and Gemology*, 2009.
- [41] H. Bennacer, thèse de Doctorat, université Djillali Liabès - Sidi Bèl Abbès, Algérie, 2015.
- [42] Dj-E. Kerroum, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2013.
- [43] R. Ascri, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2011.
- [44] A. Nouar, mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf - Oran, Algérie, 2015.

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY



FOR AUTHOR USE ONLY

**More  
Books!**



yes  
**I want morebooks!**

Buy your books fast and straightforward online - at one of world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at  
**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

Achetez vos livres en ligne, vite et bien, sur l'une des librairies en ligne les plus performantes au monde!

En protégeant nos ressources et notre environnement grâce à l'impression à la demande.

La librairie en ligne pour acheter plus vite

**[www.morebooks.shop](http://www.morebooks.shop)**

KS OmniScriptum Publishing  
Brivibas gatve 197  
LV-1039 Riga, Latvia  
Telefax: +371 686 20455

[info@omniscryptum.com](mailto:info@omniscryptum.com)  
[www.omniscryptum.com](http://www.omniscryptum.com)



FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY

FOR AUTHOR USE ONLY