

## I-1. Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter les propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI, ainsi que leurs propriétés structurales, électroniques et optiques. On va présenter l'importance de l'effet relativiste sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs. On va ensuite présenter les différentes dénominations qui existent des matériaux semi-conducteurs II-VI et ses origines. On finira ce chapitre par une présentation de l'intérêt et le domaine d'application des composés étudiés.

Les matériaux semi-conducteurs II-VI suscitent un intérêt particulier à cause de leurs propriétés remarquables la plus intéressante, comme la grande  $gap$  qui varie entre le visible et l'Ultraviolet. Les matériaux II-VI présentent aussi la particularité d'être des matériaux à  $gap$  direct, d'où l'intérêt dans le domaine d'application pour l'optoélectronique, le photovoltaïque ...etc. [1]. Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association d'un élément de la colonne II et un élément de la colonne VI. Notre contribution est basée sur des composés II-VI à base de Zinc,  $ZnX$  ( $X=O, S$  et  $Te$ ).

L'étude des matériaux II-VI à grand  $gap$  en particulier ont été initiées dans le but de réaliser des dispositifs émettant dans la gamme de bleu et dans la gamme du spectre de visible en vue d'application pour l'affichage [2]. Des autres études sont orientées vers le domaine des cellules solaires à haute rendement.

Dans ce chapitre, on commence par l'étude des propriétés structurales des composés binaires à base de Zinc,  $ZnX$  ( $X=O, S$  et  $Te$ ). Ensuite on va présenter les propriétés électroniques et optiques de ces composés pour les applications photovoltaïques.

## I-2. Propriétés des matériaux semi-conducteurs II-VI

### I-2.1. Propriétés structurales

Les composés II-VI cristallisent, soit dans la phase cubique Zinc-blende ou bien dans la phase hexagonale Wurtzite.

### a) Structure Zinc-blende:

La structure cubique se compose deux réseaux à faces centrées, formées respectivement des atomes de la colonne II-VI décalés l'un de l'autre du quart d'une diagonale égale  $\alpha\sqrt{3/4}$  et le taux de remplissage de cette structure égale 0,34. Cette structure est décrite par un réseau cubique à face centrée et d'un empilement de type ABCABC dans la direction [111] et la base est formée de deux atomes en (0,0,0) et (1/4,1/4,1/4). La maille de bravais contiens 3 atomes du groupe II (Zn, Cd, Hg) dans les cordonnée (0, 0, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2); (1/2, 1/2, 0) et quatre atomes de groupe VI (O, S, Se, Te) dans les position : (1/4, 1/4, 1/4); (1/4,3/4,3/4); (3/4,1/4,3/4); (3/4,3/4,1/4) et chaque atome se trouve ainsi au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par un atome de l'autre espèce et chaque atome de (Cd) est entouré de quatre atomes de (Te, Se, S).

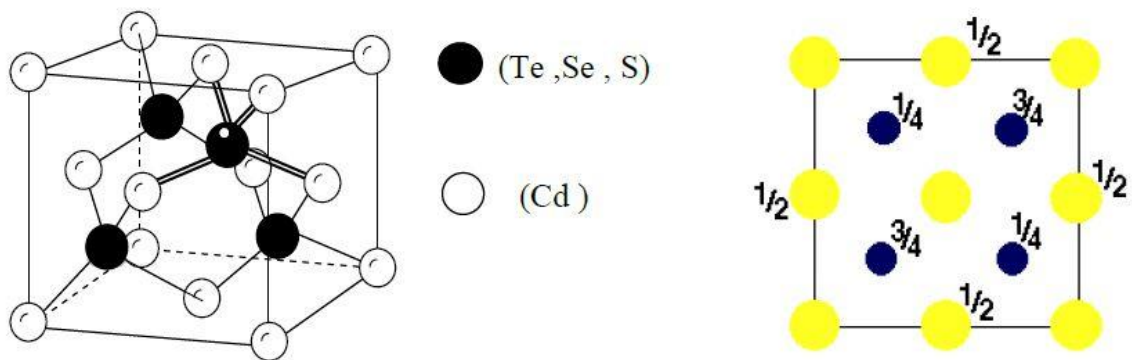


**Figure I-1 :** la structure cristalline Zinc-blende et projection de la structure sur le plan (001).

### b) Structure wurtzite (Héxagonale)

La structure hexagonale est composée de deux réseaux hexagonaux décalés l'un par rapport à l'autre de 3/8 du paramètre C. La maille élémentaire est constituée de deux atomes de groupe II occupant les sites (0, 0, 0) et (2/3, 1/3, 1/2). Par conséquent un atome du type II est entouré de quatre atomes du type VI disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La structure Wurtzite possède un empilement de type ABABAB dans la direction [0001] (voir Figure I-2).

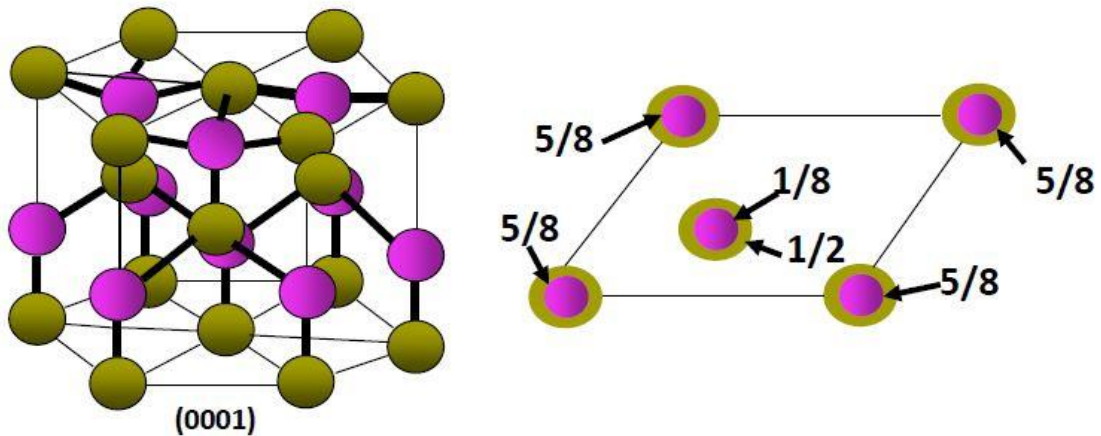


**Figure I-2 :** La structure Wurtzite et Projection de la maille élémentaire de la structure sur le plan [0001] [4].

### I-2.2. Réseau réciproque de La zone de Brillouin

Les fonctions d'ondes électroniques et les énergies correspondantes sont fonction du vecteur d'onde de l'électron. Ainsi la structure de bandes d'énergie du semi-conducteur doit être représentée dans l'espace réciproque et dans les différentes directions des vecteurs d'onde K.

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 à la forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube (voir la Figure I-3).

Elle présente un centre d'un symétrique 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( $\Sigma$ )

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  $\langle 011 \rangle$ .

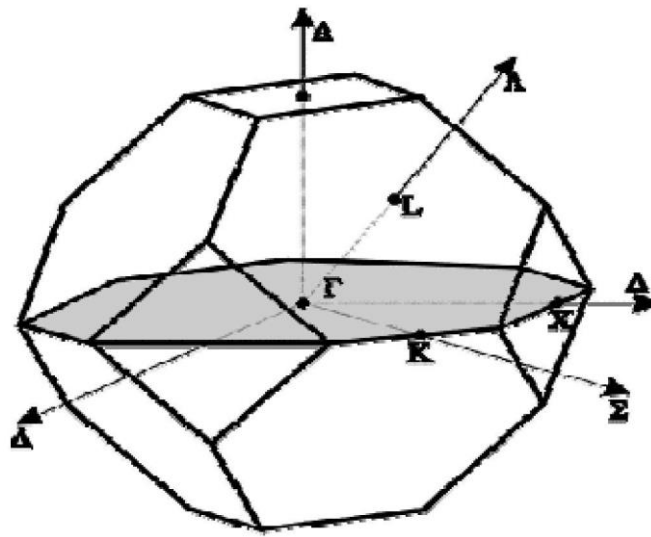


**Figure I-3:** Première zone de Brillouin d'un cristal Zinc blende [5,6].

La forme et le volume de la zone de Brillouin ne dépendent que de la géométrie du réseau de Bravais, sans égard à la composition chimique ou au nombre d'atomes dans la cellule unitaires. La zone de Brillouin est une cellule unitaire primitive de réseau réciproque d'importance fondamentale pour l'étude des propriétés électroniques des cristaux, en particulier dans les semi-conducteurs [7,8].

### I-2.3. Propriétés électroniques

Les semi-conducteurs II-VI à base de Zinc sont caractérisés par une grande largeur de bande interdite, correspond à des longueurs d'onde situées dans le domaine du visible jusqu'à l'ultraviolet. Ces matériaux semi-conducteurs possèdent un gap direct varie de 3.741 eV (ZnS [3]) à 1.525 eV. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouve au centre de la zone de Brillouin.

#### I-2.3.1. Structure de bande d'énergie électronique

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 (voir la Figure I-4). La bande de valence est la plus basse, la bande de conduction est la plus

haute. La bande interdite qui les sépare détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur [9].

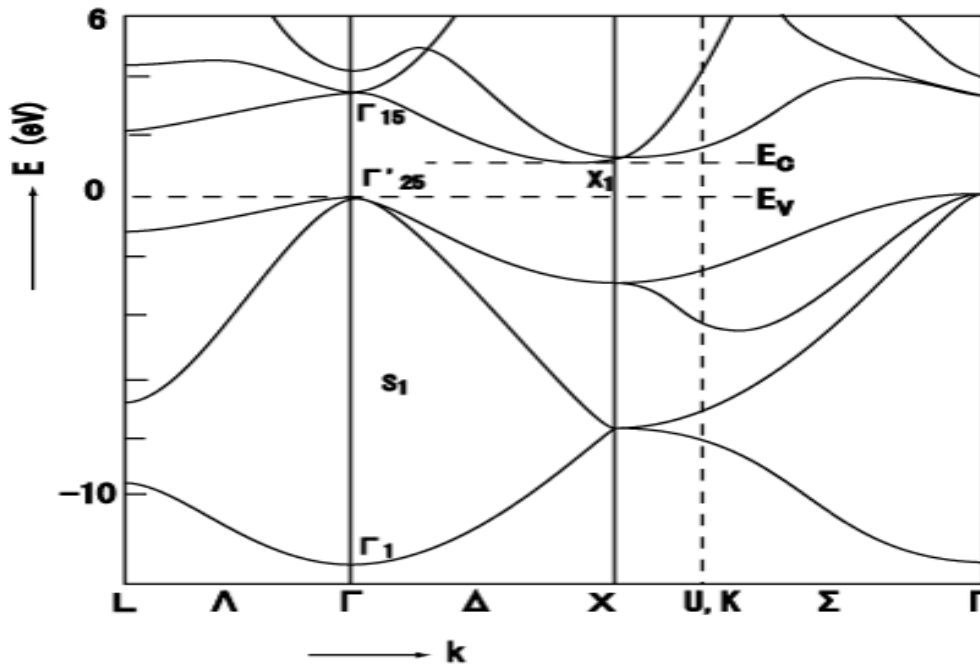


Figure I-4 : Structure de bande d'énergie.

### I-2.3.2. Gap direct et 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 I-5 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. Le tableau I-1

résume les types d'énergie de gap de quelques semi-conducteurs II-VI à base de Zinc.

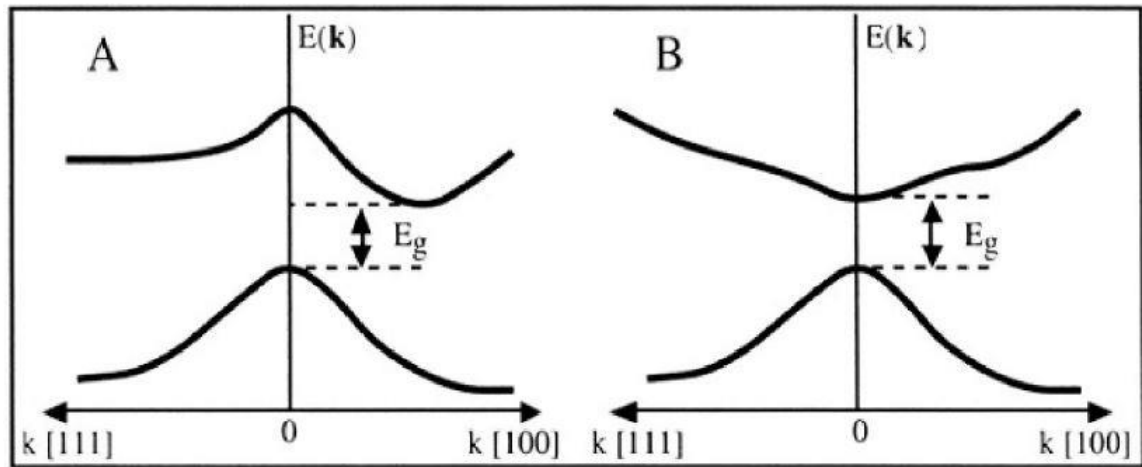


**Figure I-5 :** Structure de bande d'énergie des semi-conducteurs: A) gap indirect B) gap direct [10].

**Tableau I-1:** Type d'énergie de gap des semi-conducteurs II-VI avec structure Zinc-blende

| Semi-conducteurs | Type d'énergie de gap |
|------------------|-----------------------|
| ZnO              | Direct                |
| ZnS              | Direct                |
| ZnTe             | Direct                |

L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composées à large bande interdite, dont les propriétés se rapprochent de celle des isolants, et à la structure de bande indirecte, comme le Telluride de Zinc, ils ont en générale peu d'intérêt pour l'optoélectronique où une structure de bande direct est nécessaire pour que les transitions optique soient efficaces. Le tableau I-2 résume les principales propriétés des semi-conducteurs II-VI à base de Zinc [11].

#### I-2.4. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des semi-conducteurs dépendent de leur structure électronique car elles mettent en jeu des transitions entre différents états électroniques. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la

lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence/énergie dépendante des propriétés optiques. Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites au moyen de la fonction diélectrique complexe [12].

La figure I-6 montre que les principales compositions des matériaux II-VI à base de Zinc et de Cadmium fonctionnent dans le domaine du visible jusqu'à l'ultraviolet, tels que: les diodes électroluminescentes, les diodes lasers ou les détecteurs [14]. Nous remarquons aussi que l'incorporation de mercure permet de diminuer considérablement le gap pour réaliser des dispositifs qui fonctionnent dans l'infrarouge moyen jusqu'à l'infrarouge lointain. Ces matériaux sont très utilisés pour les applications militaires.

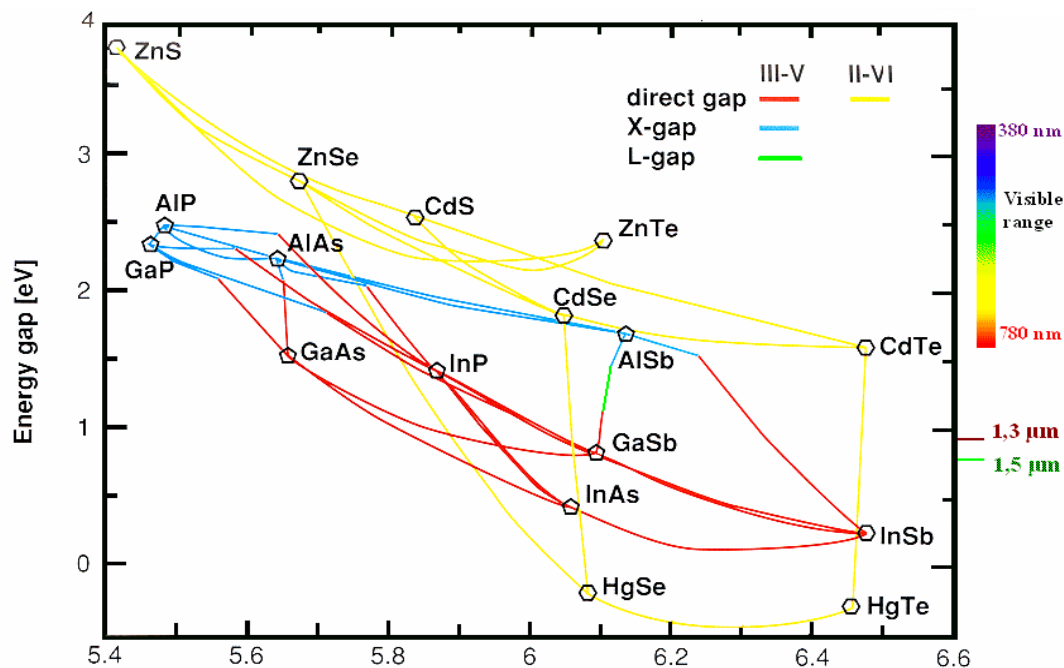


**Figure I-6 :** Bande interdite des semi-conducteurs II-VI et III-V en fonction du paramètre de la maille [13].

**Tableau I-2 :** les différentes propriétés des composés binaires II-VI structure Zinc blende.

| Propriétés                    | ZnO [15]                 | ZnS [16] | ZnSe [17] | ZnTe [18] |
|-------------------------------|--------------------------|----------|-----------|-----------|
| $a$ [Å]                       | $a = 3.2495, c = 5.2069$ | 5.410    | 5.573     | 6.101     |
| $E_g$ [eV]                    | 3.4                      | 3.765    | 2.704     | 2.276     |
| $e\chi$ [eV]                  | 4.1                      | 3.9      | 4.09      | 3.5       |
| $\Delta_{s0}$ [eV]            | 0.60                     | 0.067    | 0.42      | 0.97      |
| $m^*_e/m_0$                   | 0.24                     | 0.28     | 0.17      | 0.15      |
| $m^*_{hh}/m_0$                | 0.59                     | 1.76     | 1.44      | 1.27      |
| $\mu_e$ [cm <sup>2</sup> /Vs] | 2000                     | 230      | 400       | 1500      |
| $\mu_h$ [cm <sup>2</sup> /Vs] | 5-50                     | 40       | 110       | 102       |

### I-3. Propriétés des composés binaires ZnO, ZnS et ZnTe

Les matériaux II-VI à base de Zinc sont très utilisés dans plusieurs domaines tels que: l'affichage moderne sur des écrans plats, des sondes et des lasers. Ces matériaux possèdent des gaps directs allant de 2.24 eV pour ZnO jusqu'à 3.765 eV pour le ZnS. Ces matériaux possèdent aussi des coefficients l'absorption optique élevée. A partir du Tableau I-2, on observe une forte dépendance des propriétés avec la taille des atomes constituant le composé binaire.

- Le paramètre de maille augmente dans les atomes lourds.
- L'énergie de la bande interdite est inversement proportionnelle à la taille de l'atome et au nombre atomique.
- Ces variations sont directement liées à la nature de la liaison.

## I-4. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté quelques propriétés physiques des matériaux II-VI à base de Zinc. Ces matériaux existent sous deux forme différentes la plus répandue sont la structure Zinc blende pour ces deux composés (ZnTe et ZnS) et la structure Wurzite pour le composé ZnO. On a vu aussi les caractéristiques et les propriétés des composés II-VI sur le plan structurel, électronique et optique ainsi que le domaine d'utilisation de ces types des composés.

## I-5. Références

- [1] M. Lomascolo, G.H. Li, K.Syassen, R.Cingolani ,I. Suemune, phy. Rev B, Vol 50, p-14635, (1994).
- [2] C.G. Van de Walle, "Wide-Band-Gap Semiconductor", North Holland, Amsterdam, (1993).
- [3] P. Baranski, V. Klotchkov, I. Potykeritch, "électronique des semi-conducteurs", Ed.Mir Mosocow, (1978).
- [4] NESLIHAN UZAR; M CETIN ARIKAN, "Synthesis and investigation of optical properties of ZnS nanostructures"; Bull, Master. Sci., Vol. 34,No. 2, April (2011), pp. 287-292.
- [5] G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", Les éditions de physique, paris, (1988).
- [6] Peter Y.YU, Manuel Cardona. "Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties". Springer (2001).
- [7] J.S. Blakemore. "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide". J. Appl. phys. 53 (10) October (1982).
- [8] Francis Levy. "Traité des matériaux (18). Physique et technologie des Semi-conducteurs". Presses polytechniques et universitaires Romandes (1995).
- [9] Henry Mathieu, "physique des semi-conducteurs et des composants électroniques", Dunod, ISBN 210005654 9, paris (2001).
- [10] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B14, 556 (1976).

- [11] S. Laval, "Physique des Semi-conducteurs III-V", Institut d'Electronique Fondamentale, CNRS(URA 022) Bat, 220. Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex, France.
- [12] Ali Hussain Reshak, PhD thesis, Indian Institute of Technology-Roorkee-India (2005).
- [13] F.Tinjoux, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2003).
- [14] Y. Yao, T.Kuroda, D. N. Dirin, A. A. Irkhina, R. B. Vasiliev, and K. Sakoda, "Excitation states of II-VI tetrapod-shaped nanocrystals", Vol. 3, Issue 7 (2013) pp. 977-988.
- [15] Husain, Sajid, "Transition Metal Doped ZnO: Synthesis Structural and Optical properties", 2013
- [16] H.Chen, Y.Hu, X.Zeng; "Green photoluminescence mechanism in ZnS nanostructures", Spring (2010).
- [17] C.L.Cheng, Y.F.Chen, "Low temperature synthesis of ZnSe nanowires by self-catalytic liquid-solid growth", Materials Chemistry and physics 115 (2009) 158-160.
- [18] I.Hernandez.Calderon, "optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductores", in II-VI Semiconductor Materilas and their Applications, Taylor and Francis New York' 113-170 (2002).