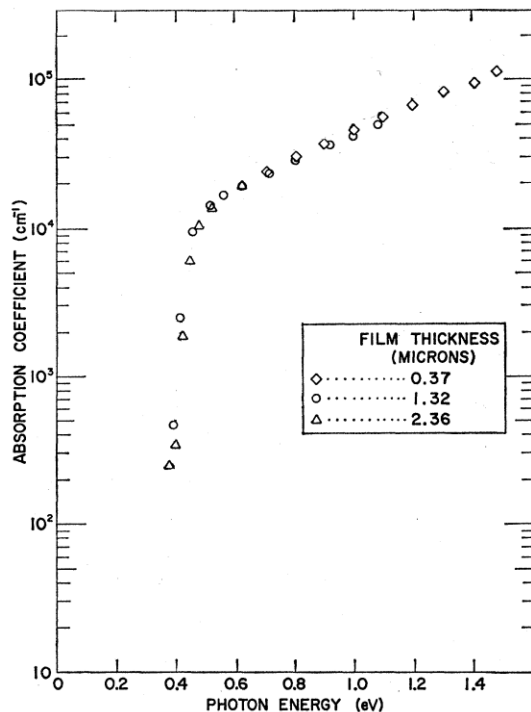


TD 8. Absorption optique dans les semiconducteurs

Nous abordons dans cet exercice l'interaction entre la lumière et un semi-conducteur par l'étude du phénomène d'absorption optique dont l'analyse en fonction de la longueur d'onde de la lumière donne des informations sur la structure de bandes du matériau.

De manière générale, quand on envoie une onde électromagnétique sur un échantillon solide, une partie de la lumière est réfléchi sur la surface, le reste est transmis à travers le matériau. L'onde transmise perd de l'intensité $I(z) = I_0 \exp(-\alpha z)$ à mesure qu'elle s'enfonce dans le milieu en lui cédant de l'énergie. α est le coefficient d'absorption qui dépend de l'énergie $h\nu$ des photons. Le matériau est transparent si $\alpha=0$ (en pratique, si α est faible tel que I reste proche de I_0 pour l'épaisseur de matériau considérée).

Coefficient d'absorption de PbS

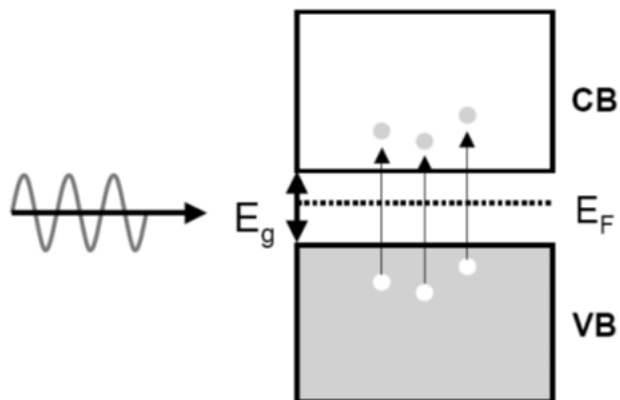


La figure 1 montre le coefficient d'absorption obtenu sur des films minces monocristallins de PbS (Schoolar et Dixon, Physical Review 137, A667, 1965). Les mesures montrent une croissance très importante de $\alpha(h\nu)$ au dessus d'un certain seuil en énergie, ce qui est typique d'un semi-conducteur (ou d'un isolant), en particulier quand la bande interdite est directe.

1. Les résultats de la figure 1 ont été obtenus par mesure de la lumière transmise à travers les échantillons. Expliquer pourquoi la mesure du coefficient d'absorption à une énergie de 1.4 eV ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) n'a été faite que sur l'échantillon de 0.37 μm , et qu'elle s'avère difficile voire impossible sur les échantillons plus épais.

Figure 1 : *spectre d'absorption de films de PbS (300K).*

Quand un photon est absorbé, son énergie $h\nu$ est cédée à un électron qui est excité vers un niveau de plus haute énergie (cet état doit être vide suivant le principe de Pauli). Le coefficient d'absorption renseigne donc sur les transitions possibles des états électroniques occupés vers les niveaux vides. Dans un solide cristallin, les états électroniques permis se regroupent en paquets très denses, les bandes. Dans un semi-conducteur intrinsèque à $T=0\text{K}$ (ou un isolant), les états occupés et vides sont séparés par une bande



interdite de largeur E_g . Les états occupés forment la bande de valence (VB), et les états vides la bande de conduction (CB).

2. Quelle est l'énergie la plus basse pour exciter un électron dans un semi-conducteur intrinsèque ? Comment peut-on interpréter le seuil observé dans le spectre d'absorption de PbS ? A quelle grandeur caractérisant la structure de bandes du semi-conducteur peut-on relier le seuil d'absorption ?

La figure 1 ne permet pas une détermination très précise du seuil d'absorption sans établir la loi de variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons au voisinage de ce seuil. Pour cela, il faut utiliser quelques règles gouvernant les transitions optiques dans un solide cristallin.

Dans un solide cristallin, les états électroniques sont des ondes caractérisées par un vecteur d'onde \vec{k} suivant le théorème de Bloch. Les énergies associées aux bandes permises, solutions de l'équation de Schrödinger, sont donc des fonctions de \vec{k} mais il a été vu en cours qu'il suffit de restreindre \vec{k} à la première zone de Brillouin pour explorer toutes les solutions du problème. Considérons un électron dans un état de vecteur d'onde \vec{k} qui est excité lors d'une transition optique vers un état de vecteur d'onde \vec{k}' . La règle de conservation de la quantité de mouvement impose $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{k}_{ph}$ où \vec{k}_{ph} est le vecteur d'onde du photon.

3. Pour un photon d'énergie 1 eV, quelle est sa longueur d'onde dans le vide ? En déduire k_{ph} ($k_{ph} = |\vec{k}_{ph}|$). Comparer cette valeur à la dimension caractéristique de la zone de Brillouin (pour avoir un ordre de grandeur, on pourra supposer un réseau cubique simple de paramètre $a = 0.2$ nm). En déduire que $\vec{k} \approx \vec{k}'$ lors d'une transition optique. On parle alors de transition verticale. Dans la suite, on prendra $\vec{k} = \vec{k}'$.

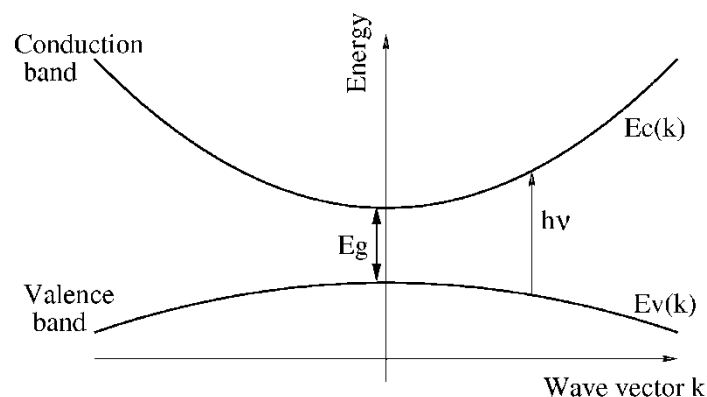


Figure 2 : représentation de la bande de valence et de conduction en fonction du vecteur d'onde. Dans cette représentation, les transitions optiques d'énergie $h\nu$ sont verticales.

On considère maintenant les transitions optiques correspondant à l'excitation d'électrons des états proches du sommet de la bande de valence vers les états du bas de la bande de conduction. Dans un semi-conducteur à bande interdite directe dont les extrema sont situés en $\vec{k} = 0$, les relations de dispersion peuvent s'écrire comme :

$$\text{Bande de valence : } E_v(k) = E_v(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}$$

$$\text{Bande de conduction : } E_c(k) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$$

où $E_c(0) - E_v(0) = E_g$ et m_n^* (m_p^*) est la masse effective dans la bande de conduction (valence). Appliquant les règles de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, un photon d'énergie $h\nu$ sera absorbé pour exciter un électron d'énergie $E_v(k)$ si et seulement si $E_c(k) = E_v(k) + h\nu$ (figure 2), c'est-à-dire si :

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) k^2$$

On montre alors que le coefficient d'absorption peut s'écrire comme $\alpha(h\nu) = A \times n(h\nu)/V$ où A est une constante qu'on ne cherchera pas à calculer, V est le volume de l'échantillon et $n(h\nu)$ est la densité de transitions à l'énergie $h\nu$. Dans la suite, on posera $E = h\nu - E_g$ pour simplifier les calculs.

4. Calculer $n(E)/V$. On précise que $n(E)d(E)$ est le nombre de transitions optiques possibles entre E et $E+dE$. On considérera un échantillon cubique de côté L ($V=L^3$) auquel on applique les conditions aux limites périodiques de Born-von-Karman. On en déduira les valeurs possibles de \vec{k} , donc de E , et on en déduira $n(E)/V$ en tenant compte du fait que le spin de l'électron reste inchangé lors d'une transition optique. Note : ce calcul est formellement le même que celui effectué en cours pour déterminer la densité d'états dans un gaz d'électrons à trois dimensions.
5. Dédire de la question précédente que $\alpha(h\nu)$ est proportionnel à $(h\nu - h\nu_0)^m$, préciser la valeur du seuil $h\nu_0$ en fonction de E_g , et préciser la valeur de l'exposant m .

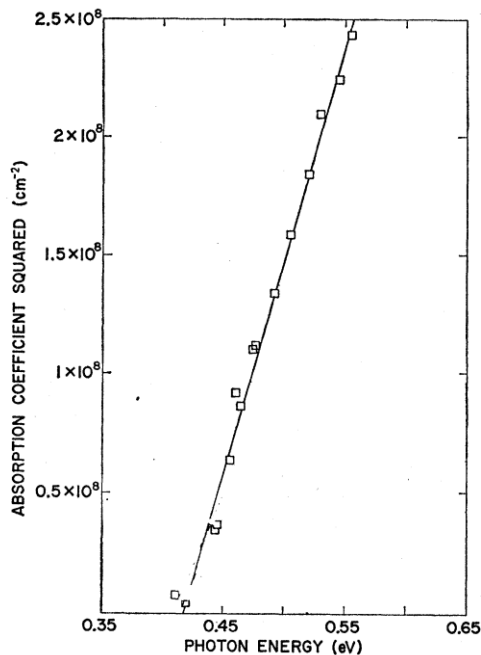


Figure 3 : carré du coefficient d'absorption mesuré sur des couches minces de PbS.

La figure 3 reprend les données de la figure 1 mais on trace maintenant le carré de $\alpha(h\nu)$ en fonction de $h\nu$.

6. Justifier cette représentation compte tenu des résultats de la question 5. En déduire une valeur précise de $h\nu_0$ et donc de la largeur de bande interdite E_g de PbS.

Eléments de réponse

$$4) \frac{n(E)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_r^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad \text{où} \quad \frac{1}{m_r^*} = \frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*}.$$

$$5) \hbar \nu_0 = E_g, m=1/2.$$

$$6) E_g = 0.42 \text{ eV pour PbS.}$$

Coefficient d'absorption de GaAs

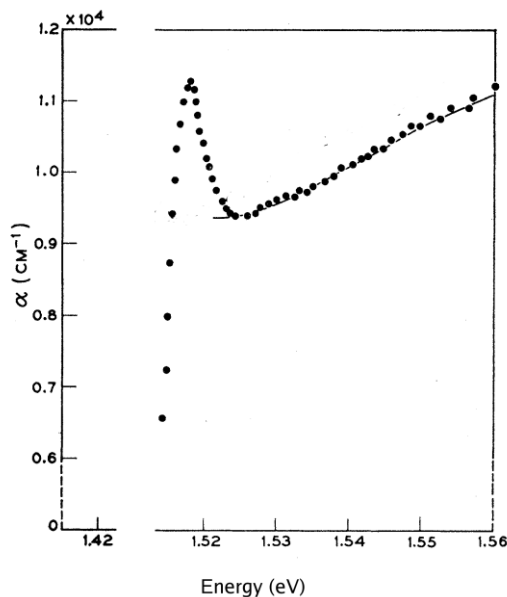


Figure 4 : *spectre d'absorption optique mesuré à 21 K sur un échantillon de GaAs (Sturge, Physical Review 127, 768, 1962).*

GaAs (et d'autres alliages dérivés tels que $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) est un semi-conducteur fortement employé en optoélectronique. La figure 4 présente le coefficient d'absorption de GaAs mesuré à basse température en fonction de l'énergie des photons. Ce spectre diffère beaucoup de celui de PbS : il y a en particulier un pic marqué au seuil d'absorption qui ne peut pas être expliqué par la théorie précédente.

Précédemment, nous avons considéré qu'un photon absorbé permet l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, formant un trou dans la bande

de valence. Dans cette approche, les fonctions d'onde respectives du trou et de l'électron excité sont des états de Bloch, délocalisés dans tout le cristal. Ce raisonnement néglige l'interaction Coulombienne qui existe entre l'électron et le trou. En effet, l'électron et le trou s'attirent et peuvent former à température assez basse une paire liée appelée exciton, qui est formellement analogue à un atome d'hydrogène. L'état excitonique apparaît à une énergie plus basse que la bande interdite du semiconducteur, puisque la paire est stable (typiquement quelques dizaines de meV en dessous). Le pic observé correspond à l'absorption d'un photon dont l'énergie est transmise à un exciton. Dans le cas de PbS, l'effet excitonique est faible car la constante diélectrique du matériau est grande, et donc l'interaction Coulombienne entre l'électron et le trou est fortement écrantée (réduite).

Plus d'informations sur : <http://en.wikipedia.org/wiki/Exciton>.

Annexe

PbS, la galène : aspects historiques

Le PbS, la galène, a été l'un des premiers semiconducteurs employé en électronique. Il a servi à faire des postes récepteurs radio dans les années 1920-1950 (les fameux postes à galène). Pour plus d'informations, consulter :

http://fr.wikipedia.org/wiki/Poste_à_galène et http://dspt.club.fr/La_galene.htm.

PbS : un matériau pour l'électronique du futur ?

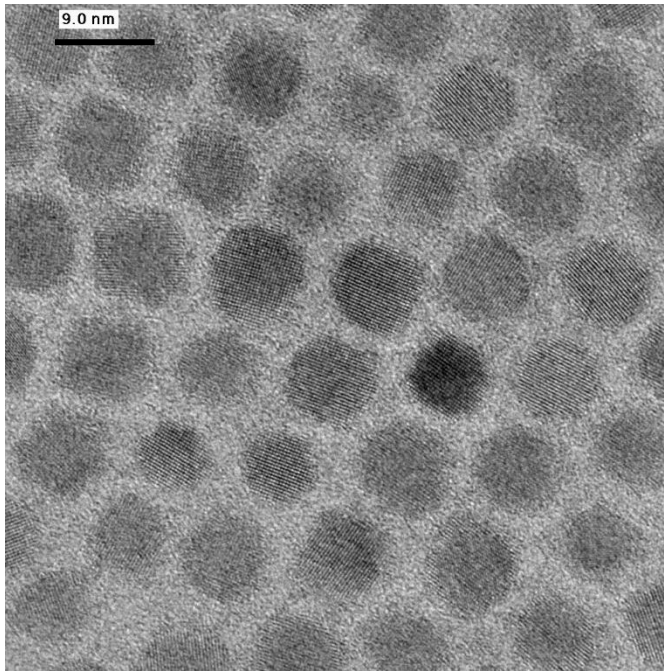


Figure 5 : *nanocristaux de PbS observés par microscopie électronique à transmission (TEM). H. Weller, Université de Hambourg.*

L'intérêt pour le PbS est actuellement fortement renouvelé car il est possible de fabriquer des cristaux de dimensions nanométriques par des voies chimiques (figure 5). Ces nanocristaux peuvent être incorporés dans des polymères conducteurs pour la fabrication de matériaux nano structurés aux propriétés nouvelles. Ces systèmes sont étudiés pour la fabrication de photo-détecteurs infrarouges ou de cellules solaires plus efficaces. Notons que le spectre d'absorption optique des nanocristaux ressemble à celui de PbS massif mais on observe un décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies. Ce décalage augmente quand la taille des nanocristaux diminue. Nous verrons plus tard que c'est un

effet (quantique) du confinement sur les électrons qui est à l'origine de ce phénomène (cours d'introduction aux nanosciences, nanotechnologies).

Formulaire et valeur des constantes usuelles

Métaux

Densité de courant $j = \sigma E$

Conductivité électrique $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$

Mobilité $\mu = \frac{e\tau}{m}$

Semiconducteurs (concentration d'électrons n et de trous p)

$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$

$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right)$ et $p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right)$

$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \left(\frac{m_e^*}{m_0}\right)^{3/2} N_0$

$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \left(\frac{m_h^*}{m_0}\right)^{3/2} N_0$

$N_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_0 k T}{h^2}\right)^{3/2} = 2.10^{19}/cm^3$ à température ambiante

$h = 6,626.10^{-34}$ J.s = $4,136.10^{-15}$ eV.s

$\hbar = h / 2\pi$

$c = 3.10^8$ m.s⁻¹

$e = 1,602.10^{-19}$ C

$m_e = 9,1.10^{-31}$ kg

$k_B T = 25$ meV à température ambiante

$$1. \quad I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha \lambda}$$

$$\begin{aligned} \frac{I(\lambda)}{I_0} &= e^{-10^4 \cdot 0,37 \cdot 10^{-6}} = 0,96 & \text{pour } \lambda = 0,37 \mu\text{m} \\ &= 1,55 \cdot 10^{-6} & \text{pour } \lambda = 1,32 \mu\text{m} \\ &= 5,63 \cdot 10^{-11} & \text{pour } \lambda = 2,36 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Pas suffisamment de signal pour être transmis dans les deux derniers cas.

2. Energie minimum d'absorption: E_g (energie du gap)
Seuil d'absorption $\rightarrow E_g$

$$3) \quad \vec{R} = \vec{R}' + \vec{R}_{ph}$$

$$E_{ph} = \frac{h\nu}{\lambda_{ph}} \Rightarrow \lambda_{ph} = \frac{h\nu}{E_{ph}} = 1,24 \mu\text{m}$$

$$R_{ph} = \frac{2\pi}{\lambda_{ph}} = 5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\text{Réseau CS d'arête } a \Rightarrow \text{ZB cube d'arête } \frac{2\pi}{a} \quad R = \frac{2\pi}{0,2 \cdot 10^{-9}} = 3,14 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{Conclusion: } R_{ph} &\ll R \Rightarrow R = R' \\ \vec{R} &= \vec{R}' + \vec{R}_{ph} \Rightarrow \vec{R} = \vec{R}' \end{aligned}$$

$TN8 \quad E_c(0) - E_v(0) = E_g$
 $E_v(k) = E_v(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*}$
 $E_c(k) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}$
 $E_c(k) = E_v(k) + \hbar\omega$
 $\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right) k^2$
 $\alpha(\hbar\omega) = A \frac{n(\hbar\omega)}{V}$
 $E = \hbar\omega - E_g$
 4) Calcul $n(E)/V$

4) Calcul $n(E)/V$

$$\underbrace{E - E_g}_{\hbar\omega} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right) k^2$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_f^*} \quad \text{avec} \left(\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right) = \frac{1}{m_f^*}$$

$$\text{BvK} \rightarrow R_c = \frac{2\pi}{L} n \Rightarrow V(1R) = \frac{8\pi^3}{V} \quad \vec{n}(R) = \frac{V}{8\pi^3}$$

$n(E) dE$ nb d'état entre E et $E+dE$

Dans l'espace des \vec{k} , passer de E à $E+dE$ revient à passer de $\vec{k} = |\vec{k}|$ à $k+dk$ et donc à générer un volume entre 2 sphères
 $= 4\pi k^2 dk$

$$\text{donc } n(E) dE = n(\vec{k}) \times 4\pi k^2 dk$$

$$n(E) = \frac{V}{8\pi^3} \times 4\pi k^2 \frac{dk}{dE} \quad \text{or } k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}}$$

$$\Rightarrow \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{2m_e}{E}} E^{-1/2}$$

$$\text{Soit } n(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \times 2 \quad \leftarrow \text{spin}$$

$$n(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

$$5) \quad \alpha(R_V) \sim (R_V - R_{V_0})$$

$$\alpha(R_V) = \frac{A \cdot n(R_V)}{V}$$

$$\alpha(E) = A \cdot \frac{n(E)}{V}$$

$$= A \cdot \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

$$= \frac{A}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{R_V - E_g} \quad R_{V_0} = E_g$$

$$= \frac{A}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{R_V - R_{V_0}}$$

$$\alpha(E) = (R_V - R_{V_0})^{1/2} \quad m = 1/2$$

$$6) \quad \alpha \sim \sqrt{R_V - E_g}$$

$$\alpha^2 \sim R_V - E_g$$

$$y \sim x - a \quad y = x + a$$

$$\alpha = 0$$

$$R_{V_0} - E_g = 0$$

$$R_{V_0} = E_g$$

$$E_g = 0,42 \text{ eV} \quad (\text{coupe l'axe des abscisses à } 0,42 \text{ eV})$$