



HAL
open science

Contribution à l'étude des états d'impuretés dans CdTe par spectroscopie de photoluminescence

Mohammed Soltani

► **To cite this version:**

Mohammed Soltani. Contribution à l'étude des états d'impuretés dans CdTe par spectroscopie de photoluminescence. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ012S . tel-01776052

HAL Id: tel-01776052

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776052v1>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire d'Optoélectronique et de Microélectronique de l'Université de Metz sous la bienveillante direction de monsieur le professeur Michel CERTIER. Ces compétences scientifiques, ses encouragements et sa sympathie m'ont été d'un soutien permanent. Je le prie de trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude.

Ce travail a été effectué en collaboration avec messieurs les professeurs E. KARTHEUSER et R. EVRARD de l'Institut de Physique de l'Université de Liège. Je leur exprime toute ma reconnaissance en particulier monsieur le professeur E KARTHEUSER pour le grand intérêt qu'il a toujours manifesté pour mes recherches. Il m'a ainsi aidé à faire mes premiers pas dans le domaine de la physique théorique. Je lui en suis très reconnaissant.

J'exprime par ailleurs toute ma gratitude à monsieur J. RINGEISSEN directeur de recherche au C.N.R.S qui a bien voulu porter un jugement sur cette étude. Je le remercie également pour l'honneur qu'il m'a fait en président le jury de cette thèse.

Je remercie monsieur le professeur B. STEBE, directeur de L. O. M, J. GASSER et T. SAUDER pour leur participation à ce jury.

Monsieur SAUDER m'a en particulier aidé en de nombreuses occasions dans la réalisation de ce travail qu'il en soit remercié.

Je tiens à remercier également monsieur P. BECKER, Maître de conférences à l'Université de Metz.

Je remercie monsieur J. C. PETIT pour avoir assuré l'approvisionnement en liquides cryogéniques et la maintenance du service de récupération et purification de l'hélium.

J'adresse également mes remerciements à tous mes amis pour leur collaboration amicale. Je tiens à citer ici H. Erguig, W. Fortin, M. Gambon, M. Kemiche, D. Klara, E. Losson, B. Mohamadou et P. Thevenin.

Enfin je remercie Mmes C. FRANÇOIS (secrétaire à l'I.U.T ' Mesures Physiques') et J. ZAYER (secrétaire au C.L.O.E.S).

Table des matières

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE 1

Préparations des échantillons et méthodes expérimentale

1.1 Introduction	3
1.2 Préparation des échantillons	3
1.2.1 Diagramme de phase température-composition (T-x)	3
1.2.2 Diagramme de phase pression-température (p-T).....	4
1.2.3 Méthode de Bridgman	6
1.2.4 Analyse chimique par spectrographie de masse.....	7
1.3 Présentation du tellure de cadmium	7
1.3.1 Structure cristalline	7
1.3.2 Structure de bande.....	8
1.3.3 Masses effectives et constantes diélectriques.....	9
1.4 Dispositifs expérimentaux	11
1.4.1 Montage optique.....	12
1.4.2 Montage cryostatique	13
1.4.3 Mode opératoire	16
1.5 Mise en oeuvre d'une manipulation de photoluminescence	16
1.6 Analyse numérique des bandes à 1.45 et 1.55 eV	21
Bibliographie	24

CHAPITRE 2

Transitions radiatives dans CdTe

2.1 Les impuretés dans CdTe.....	26
2.2 Les excitons	28
2.3. Les excitons liés à des impuretés neutres ou ionisées	29
2.3.1 Exciton lié à un donneur neutre ($D^{\circ}-X$)	29
2.3.2 Exciton lié à un accepteur neutre ($A^{\circ}-X$).....	31
2.3.3 Règle de Haynes	33
2.4 Les paires donneur-accepteur ($D^{\circ}-A^{\circ}$)	33
2.4.1 Energie de la recombinaison	34
2.4.2 La probabilité de transition.....	35
2.4.3 La distribution des paires donneurs-accepteurs.....	35
2.5 Les transitions bande de conduction-niveau accepteur ($e-A^{\circ}$)	36
2.6 Les répliques avec phonons des raies d'excitons liés	37
Bibliographie.....	38

CHAPITRE 3

Aspects théoriques du Couplage électron (trou)-phonon et de la correction de cellule centrale dans les semiconducteurs

3.1. Introduction	42
3. 2 Facteur de Huang-Rhys des recombinaisons ($e-A^{\circ}$) et ($D^{\circ}-A^{\circ}$).....	44
3.2.1 Calcul du facteur de Huang-Rhys	44
3.2.1.1. Potentiel d'interaction électron-phonon V_q	48

3.2.1.2. Densité de charge électronique.....	50
a- Recombinaison bande de conduction-accepteur (e-A°).....	50
b- Recombinaison donneur-accepteur (D°-A°).....	51
3.2.2 La méthode des moments	52
3.3 Energie de liaison des impuretés et correction de cellule centrale.....	53
3.3.1. Modèles de l'énergie de liaison	55
3.3.2 Modèle du défaut quantique.....	60
Bibliographie.....	63

CHAPITRE 4

Résultats expérimentaux

4.1 Spectres de photoluminescence à 4.2 K	64
4.1.1 Echantillon non dopé.....	64
4.1.2 Echantillons dopés : As et Sb	67
4.2 Evolution des spectres de photoluminescence entre les températures de 4.2 et 30 K.....	76
4.2.1 La bande à 1.55 eV.....	76
4.2.2 La bande à 1.45 eV.....	78
4.3 Détermination du facteur de Huang-Rhys des bandes à 1.45 et 1.55 eV	82
Bibliographie.....	84

CHAPITRE 5

Interprétation des résultats expérimentaux et discussion

5.1 Origine de la bande à 1.55 eV : Les accepteur As et Sb.....	85
5. 1. 1 Détermination de l'énergies de liaison du donneur résiduel impliqué dans la recombinaisons radiative (D°-A°) de la bande à 1.55 eV.....	86
5. 1. 2 Détermination des énergies de liaison des accepteurs As et Sb.....	89
a) A partir du bilan énergétique de la recombinaison (e-A°).....	89
b) A partir du bilan énergétique de la recombinaison (D°-A°).....	90
c) comparaison avec les valeurs de la littérature.....	91
5.2 Origine de la bande à 1.4 eV : L'accepteur Cu.....	93

5. 2. 1 Détermination de l'énergie de liaison du donneur résiduel impliqué dans la bande à 1.45 eV	93
5. 3 Calculs et comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du facteur de Huang-Rhys des bandes à 1.45 et 1.55 eV	95
5. 3. 1 Détermination des rayons effectifs des impuretés.....	96
a) Donneur (impureté résiduelle)	96
b) Accepteurs : As, Sb et Cu.....	96
5. 3. 2 Facteur de Huang-Rhys.....	98
a) Bande à 1.55 eV	98
b) Bande à 1.45 eV	102
5. 3. 3 Comparaison avec les résultats antérieurs.....	105
Bibliographie.....	108
CONCLUSION.....	110

ANNEXES

Annexe A : Calcul de la densité de charge des recombinaisons ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$)	113
Annexe B : Calcul du facteur de Huang-Rhys	115
des recombinaisons ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$)	
Annexe C : Transformée de Fourier de $\epsilon(q)$	118
Annexe D : Transformation canonique de l'Hamiltonien effectif	119
Annexe E : Minimisation de l'énergie pour une fonction d'onde hydrogénoïde	121
Annexe F : Calculs des rayons effectifs des accepteurs à 60 et 147 meV.....	123
Annexe G : Propriétés physiques de CdTe.....	128

INTRODUCTION

Le tellure de cadmium CdTe est un composé semiconducteur binaire de la famille II-VI à large bande interdite ($E_{\text{gap}} > 1.5 \text{ eV}$). La principale propriété de ce composé réside dans sa particularité de pouvoir être élaboré dans une large gamme de résistivité (conductivité électrique de type N ou P) ce qui lui confère une place remarquable dans la réalisation de nombreux dispositifs optoélectroniques comme :

- Les photopiles.
- Les modulateurs électro-optiques.
- les détecteurs infrarouges à base de HgCdTe.
- les détecteurs de rayonnement γ et X.

L'utilisation de ce matériau dans ces divers domaines d'application exige une bonne connaissance de ses propriétés électriques (type de conductivité, concentration de porteurs, mobilité, ...) et optiques (nature des centres de recombinaisons, ...). En effet, bien que ce matériau soit élaboré à partir de cadmium et de tellure de pureté électronique, les impuretés résiduelles, celles provenant de diverses sources de contamination ou de manipulations de surface ainsi que les défauts natifs résultant de déséquilibres stoechiométriques, introduisent des niveaux électriquement actifs dans la bande interdite. Ainsi, les propriétés électriques et électroniques sont sensibles à la présence de ces niveaux et par conséquent les performances et la qualité des dispositifs élaborés à partir de ce matériau s'en trouvent largement modifiées.

Au cours de ces dernières années, les différentes techniques spectroscopiques de caractérisation utilisées, comme la mesure du courant thermostimulé, la photoluminescence, la cathodoluminescence, l'absorption infrarouge, et la mesure du courant transitoire photo-induit ont montré la présence d'au moins une trentaine de défauts dans la bande interdite.

Le but de ce travail est la caractérisation par spectroscopie de photoluminescence d'échantillons massifs de tellure de cadmium, élaborés par R. EVRARD à l'Université de Liège par une croissance de type Bridgman.

A cet effet, nous avons comparé les spectres de différents échantillons de type P : des cristaux non intentionnellement dopés (échantillons témoins) et dopés à l'arsenic et à l'antimoine. Les dopants choisis (As et Sb) sont intéressants par le fait qu'ils servent à réaliser des contacts ohmiques, ce qui nous permettra par la suite de corrélérer nos mesures optiques aux mesures électriques effectuées à l'Université de Liège.

Ainsi nous avons déterminé les niveaux d'énergie des dopants (accepteurs As et Sb) et celui d'un donneur neutre (résiduel) non identifié D° .

L'accepteur (As ou Sb) participe avec le donneur D° aux recombinaisons radiatives ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$) de la bande à 1.55 eV, tandis que l'accepteur profond Cu (impureté résiduelle) se recombine avec ce même donneur et constitue la bande à 1.45 eV. Nous avons également déterminé le facteur de couplage électron (trou)-phonons optique longitudinaux (facteur de Huang-Rhys) de ces différentes recombinaisons.

Nous avons ensuite développé deux modèles théoriques en vue d'obtenir une interprétation de l'ensemble du spectre de luminescence. Ces modèles incluent les effets de la correction de cellule centrale. Le premier modèle de l'énergie de liaison fournit, à l'aide d'un calcul variationnel, les rayons effectifs des impuretés (donneurs et accepteurs). Ces rayons sont utilisés par la suite dans le second modèle du facteur de Huang-Rhys afin d'évaluer la force de couplage entre les porteurs de charge (électron ou trou) et les phonons optique longitudinaux dans le cas des recombinaisons ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$).

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous décrivons le mode opératoire de la cristalllogénèse des cristaux massifs du tellure de cadmium ainsi que la technique expérimentale de la photoluminescence.

Dans le deuxième chapitre, après un bref résumé de l'état des connaissances sur les défauts et les états d'impuretés existant dans la bande interdite du matériau, nous rappelons les processus qui régissent les différentes recombinaisons radiatives à l'origine de la luminescence dans CdTe.

Le troisième chapitre est consacré à l'aspect théorique du couplage électron (trou)-phonons et à celui de la correction de cellule centrale. Ainsi, en tenant compte de la correction de cellule centrale, nous développons les modèles théoriques de l'énergie de liaison de l'impureté et du facteur de Huang-Rhys des différentes recombinaisons radiatives.

Le quatrième chapitre est consacré à la description des spectres de photoluminescence des échantillons étudiés, ainsi qu'à l'évaluation du facteur de Huang-Rhys des différentes recombinaisons radiatives à l'origine des bandes à 1.45 et 1.55 eV.

Le cinquième chapitre est consacré à l'évaluation des énergies de liaison des différentes impuretés (donneurs et accepteurs) et à l'interprétation des résultats expérimentaux (énergie de liaison et facteur de Huang-Rhys) à l'aide des modèles théoriques développés dans le troisième chapitre.

Enfin, dans une conclusion générale nous discutons les principaux résultats obtenus et la validité des modèles théoriques que nous avons développés.

chapitre 1

Préparations des échantillons et méthodes expérimentale

1.1 Introduction	3
1.2 Préparation des échantillons.....	3
1.2.1 Diagramme de phase température-composition (T-x).....	3
1.2.2 Diagramme de phase pression-température (p-T).....	4
1.2.3 Méthode de Bridgman.....	6
1.2.4 Analyse chimique par spectrographie de masse.....	7
1.3 Présentation du tellure de cadmium.....	7
1.3.1 Structure cristalline.....	7
1.3.2 Structure de bande	8
1.3.3 Masses effectives et constantes diélectriques.....	9
1.4 Dispositifs expérimentaux.....	11
1.4.1 Montage optique.....	12
1.4.2 Montage cryostatique.....	13
1.4.3 Mode opératoire.....	16
1.5 Mise en oeuvre d'une manipulation de photoluminescence	16
1.6 Analyse numérique des bandes à 1.45 et 1.55 eV.....	21
Bibliographie.....	24

chapitre 1

Préparations des échantillons et méthodes expérimentale

1.1 Introduction

L'existence chimique du tellure de cadmium est connue depuis le siècle dernier [1.1]. Kobayashi [1.2] a déterminé un premier diagramme de phase ' température-composition ' du système cadmium-tellure, mais ce n'est qu'en 1954 qu'il a été prouvé que ce matériau présentait des propriétés semi-conductrices ([1.3], [1.4]). La contribution expérimentale la plus importante à ces premières recherches est due à De Nobel [1.5]. Depuis lors, de nombreuses équipes de recherches se sont intéressées à l'étude de ce matériau. Une vue d'ensemble des travaux sur CdTe peut être obtenue à partir du compte-rendu du dernier congrès international consacré à ce matériau [1.6].

1.2 Préparation des échantillons

La croissance des cristaux de CdTe exige une connaissance approfondie du domaine d'existence des phases solide et liquide en fonction des paramètres de croissance : pression, température et de la composition x en tellure ou en cadmium. La relation entre ces différents paramètres et la température fournit le diagramme de phase. On a ainsi le diagramme (T-x) exprimant la composition x en fonction de la température et le diagramme (p-T) exprimant la pression partielle des constituants (Cd ou Te) en fonction de la température. Néanmoins un seul de ces diagrammes suffit pour mener à bien la cristallogénèse de CdTe. En général on utilise le diagramme de phase (T-x).

1.2.1 Diagramme de phase température-composition (T-x)

Le diagramme de phase (T-x) du système Cd-Te est simple. Il a été obtenu [1.7] par lissage des résultats expérimentaux de plusieurs auteurs. Le maximum du point de fusion (fig 1.1) du mélange équimolaire se situe à $1092^{\circ} \mp 1^{\circ}\text{C}$. Le point de fusion maximal se situe du côté riche en tellure. Ce diagramme est dissymétrique, la température du début de solidification décroît plus rapidement du côté riche en tellure.

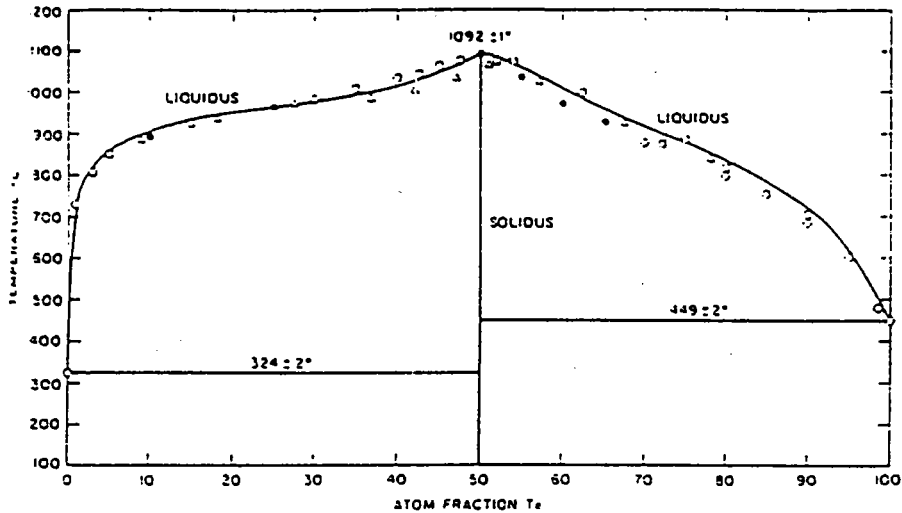


Figure 1.1 : Diagramme de phase (T-x) du système Cd-Te [1.7].

1.2.2 Diagramme de phase pression-température (p-T)

Ce diagramme est également très utile pour étudier le comportement de CdTe solide en présence de ses phases vapeurs sous forme d'atomes de cadmium ou de molécules de tellure. La composition est déterminée en connaissant au préalable la pression partielle du gaz de tellure ou celle du cadmium. A l'équilibre thermodynamique (cf fig 1.2) trois composés coexistent :

- le gaz de tellure.
- le gaz de cadmium.
- le CdTe à l'état solide.

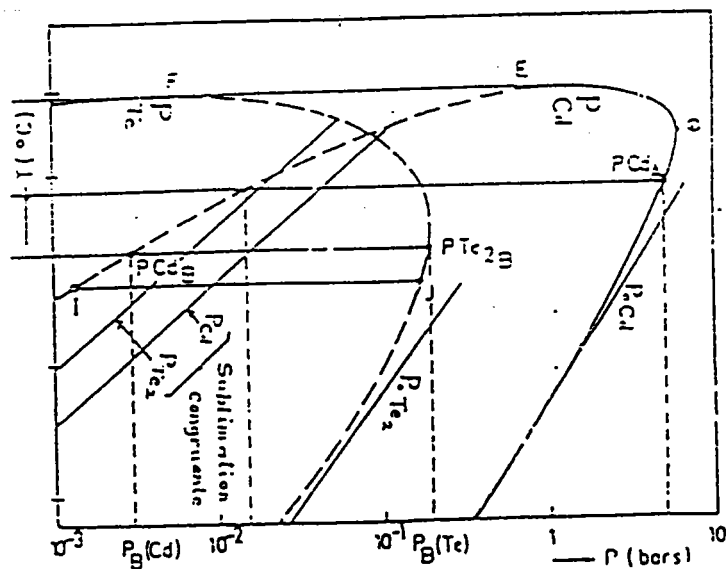


Figure 1.2 : Diagramme de phase (p-T) du système Cd-Te [1.7].

Ceci se traduit par l'équation chimique :



La loi d'action de masse appliquée à cette réaction donne :

$$P_{\text{Cd}}(P_{\text{Te}_2})^{\frac{1}{2}} = K_{\text{CdTe}}(t) \quad (1.2)$$

où P_{Cd} et P_{Te_2} sont les pressions partielles des vapeurs de cadmium et de tellure et $K_{\text{CdTe}}(t)$ est une constante d'équilibre dépendant de la température.

A 700 °C la valeur de K [1.8] est :

$$K = 4.78 \cdot 10^{-6} (\text{atm})^{\frac{3}{2}}$$

La pression totale est la somme des pressions partielles de Cd et Te :

$$P_T = P_{\text{Cd}} + P_{\text{Te}_2} \quad (1.3)$$

Cette pression est minimale pour :

$$P_{\text{Cd}}(\text{min}) = 2P_{\text{Te}_2}(\text{min}) = 2^{\frac{1}{3}} K^{\frac{2}{3}} \quad (1.4)$$

Comme la relation entre la pression de tellure et la température [1.7] est :

$$\text{Log}(P_{\text{Te}_2}(\text{atm})) = -10 \cdot \frac{10^3}{t(^{\circ}\text{C})} + 6.346 \quad (1.5)$$

la relation qui relie P_{Cd} , P_{Te_2} et T devient [1.7] :

$$\text{Log}\left(P_{\text{Cd}} P_{\text{Te}_2}^{\frac{1}{2}} \left(\text{atm}^{\frac{3}{2}}\right)\right) = -15 \cdot \frac{10^3}{t(^{\circ}\text{C})} + 9.82 \quad (1.6)$$

Les égalités (1.4) et (1.5) sont représentées sur la figure (1.2) par des droites de sublimation qui donnent l'ensemble des points où la vapeur et le solide ont la même composition.

La relation (1.3) est utilisée pour fixer les conditions de recuit en présence de la pression partielle de vapeur d'un des constituants tellure ou cadmium.

1.2.3 Méthode de Bridgman

Les cristaux de CdTe que nous avons étudié proviennent d'une croissance de type Bridgman.

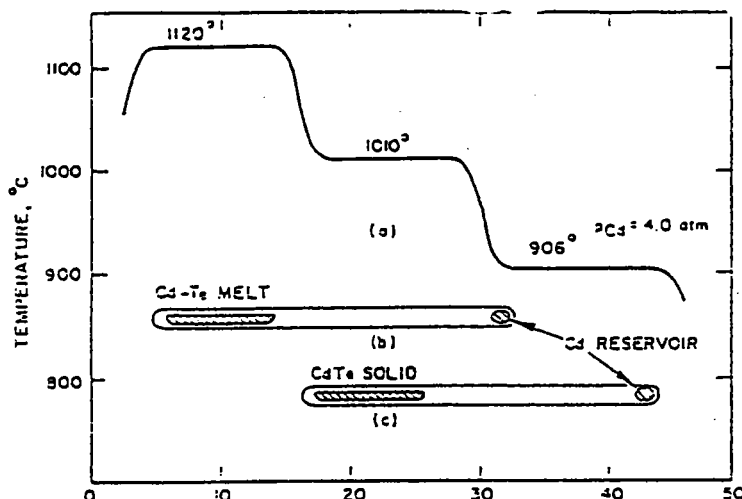


Figure 1.3 : Cristallogénèse type Bridgman horizontale [1.7].

Le mélange cadmium-tellure, en tube de quartz scellé, est fondu dans un four à gradient de température. Un four auxiliaire ($T \approx 850^\circ \text{C}$) permet de contrôler la pression de vapeur de cadmium. La cristallisation du mélange fondu est obtenue par déplacement du tube dans le four. La vitesse de croissance est de l'ordre de 5 mm/heure.

Les dopages sont effectués en ajoutant au mélange cadmium-tellure, lors de la synthèse, une quantité convenable de l'impureté As ou Sb. On en déduit ainsi le taux de dopage.

Nos études ont porté sur trois familles d'échantillons :

- les échantillons non dopés obtenus sous excès de tellure.
- les échantillons dopés à l'arsenic à 67 ppm.
- les échantillons dopés à l'antimoine à 137 ppm.

La conductivité de ces cristaux est de type P. Le taux de compensation de ces échantillons évalué en première approximation par la mesure du rapport des intensités des raies dues aux complexes excitoniques (D^0-X) (1.593 eV) et (A^0-X) (1.589 eV) est :

$$\frac{N_D}{N_A} \approx \frac{I_{(D^0-X)}}{I_{(A^0-X)}} < 0.1$$

1.2.4 Analyse chimique par spectrographie de masse

Les trois types d'échantillons ont été analysés par spectromètre LAMMA par J. V. WEBER (*) du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et Chimie Laser (L. S. M. C. L.).

Les ions positifs et négatifs produits par une radiation à 266 nm avec une densité de puissance de 10^7W/cm^2 ont été caractérisé par spectrométrie de masse en mode TOF (temps de vole) en fonction de leur rapport m/Z . L'étude préliminaire a seulement permis d'identifier l'échantillon dopé à l'antimoine sans doute en raison de son taux de dopage deux fois plus élevé que celui de l'échantillon dopé à l'arsenic.

1.3 Présentation du tellure de cadmium

1.3.1 Structure cristalline

Le tellure de cadmium est un composé de la famille II-VI, qui cristallise suivant la structure cubique stable de la zincblende [1.9]. Chaque atome Cadmium (respectivement Te) a quatre atomes premiers voisins Tellure (respectivement Cd) distribués au sommet d'un tétraèdre régulier. La figure 1.4 représente une maille élémentaire de ce composé. Le CdTe présente un plan de clivage selon le plan cristallographique (110).

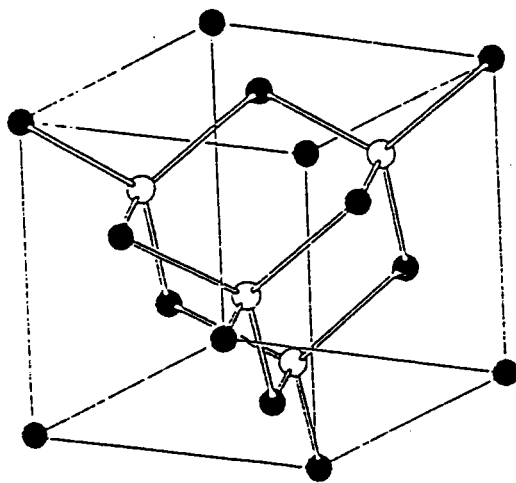


Figure 1.4 : Structure cristalline de CdTe.

La symétrie ponctuelle de cette structure est celle du groupe T_d . Le paramètre de maille est de 6.481 \AA [1.7] à température ambiante. Néanmoins cette valeur subit une légère fluctuation en fonction de la déviation par rapport à la composition stoechiométrique. Ainsi, les cristaux riches en tellure ont un paramètre de maille de l'ordre de 6.488 \AA , alors que ce paramètre n'est que de 6.480 \AA pour les cristaux riches en cadmium. La distance entre deux atomes Cd-Te premiers voisins est de 2.806 \AA .

(*) Nous remercions vivement J. V. WEBER d'avoir bien voulu effectuer ces analyses.

Le caractère ionique des liaisons de CdTe est le plus élevé des composés II-VI. Il est de l'ordre de 0.717 dans l'échelle de Phillips [1.10].

1.3.2 Structure de bande

La structure de bande (fig 1.5) de CdTe a été calculée par plusieurs auteurs ([1.11], [1.12]).

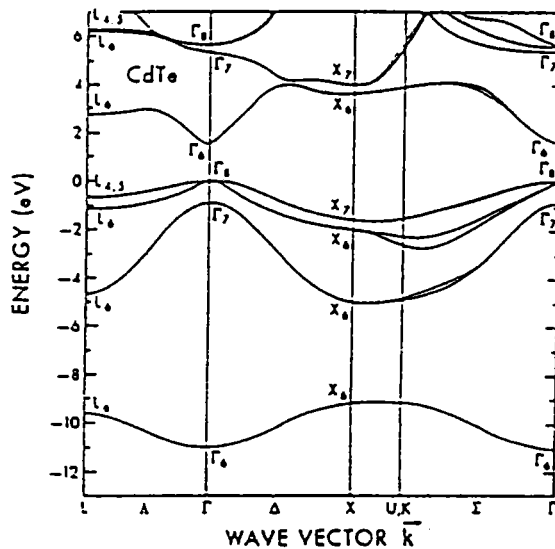


Figure 1.5 : Schéma de la structure de bandes de CdTe ([1.11], [1.12]).

La figure 1.6 montre la structure de bandes de CdTe au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin. Le bas de la bande de conduction, de symétrie Γ_6 , est constitué de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques " S " centrées sur les ions cadmium. La bande de valence, six fois dégénérée, est formée de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques " P " centrées sur les ions tellure.

Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence de la bande de valence en la scindant en deux sous bandes :

- La sous-bande $P_{3/2}$, quatre fois dégénérée, de symétrie Γ_8 est la plus énergétique. En dehors du centre Γ cette sous-bande se scinde elle-même en deux sous-bandes de différentes courbures et par conséquent de différentes masses effectives (trous lourds et trous légers).
- La sous-bande $P_{1/2}$, deux fois dégénérée, de symétrie Γ_7 , se trouvant à 0.91 eV [1.7] en dessous de la précédente.

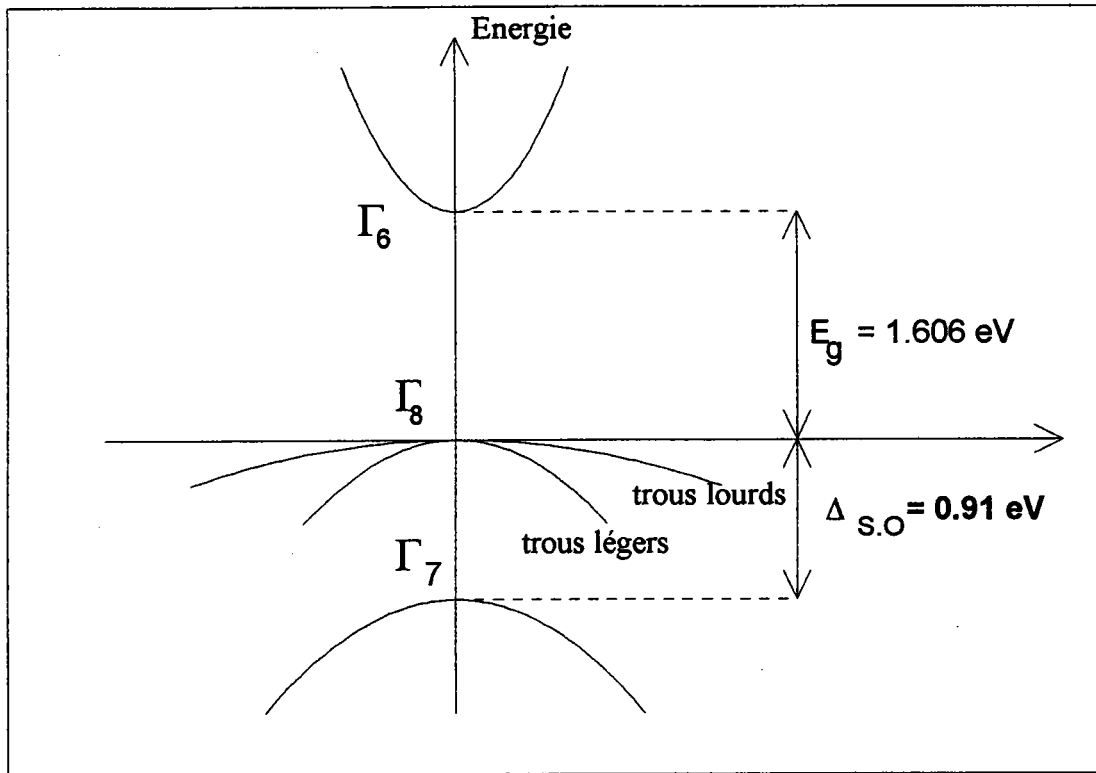


Figure 1.6 : Structure de bande de CdTe au voisinage du centre Γ de la zone de Brillouin.

Le gap est direct, avec une largeur de bande interdite E_g qui varie avec la température [1.8] selon la relation :

$$E_g = 1.60603 - 1.64 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (1.7)$$

$$\text{A } 2 \text{ K, } E_g = 1.606 \text{ eV [1.7]}$$

$$\text{A } 300 \text{ K, } E_g = 1.520 \text{ eV ([1.13], [1.14]).}$$

Dans l'intervalle de température de nos mesures ($4.2 \text{ K} \leq T < 40 \text{ K}$), la variation de E_g avec la température restera négligeable.

1.3.3 Masses effectives et constantes diélectriques

• Masses effectives

Le tableau (1.1) regroupe les différentes valeurs des masses effectives des porteurs de charge qui ont été déterminées par différentes méthodes.

m_e^*	m_h^*	références
0.0963		[1.15], [1.16], [1.17]
0.1		[1.7], [1.18]
	0.4	[1.7], [1.19]
	0.3	[1.20]
0.096	0.1-1.09	[1.21]
	0.12-0.84	[1.16]

Tableau 1.1 : Masses effectives des porteurs de charge (électrons et trous) dans CdTe.

Parmi l'ensemble de ces valeurs il semble légitime de retenir les valeurs les plus récentes qui ont été mesurées par résonance cyclotronique [1.16] selon les directions cristallographique [100], [111] et [110] :

- pour les électrons :

$$m_e^* = 0.0963m_0.$$

- pour les trous :

	m_{lh}^* / m_0	m_{hh}^* / m_0
[100]	0.13 ± 0.01	0.72 ± 0.01
[111]	0.12 ± 0.01	0.84 ± 0.02
[110]	0.12 ± 0.02	0.81 ± 0.05

La masse du trou léger est pratiquement isotrope alors que celle du trou lourd est légèrement anisotrope.

• Constantes diélectriques

La valeur de la constante diélectrique [1.22] optique ϵ_∞ déduite des mesures d'interférence optique effectuées à très basses températures ($T \approx 8$ K) sur des cristaux de CdTe de type N est :

$$\epsilon_\infty = 7.13$$

L'application de la relation de Lyddane-Sachs-Teller, compte tenu des fréquences [1.22] longitudinal $\omega_{LO} = 171 \text{ cm}^{-1}$ et transverse optique $\omega_{TO} = 145 \text{ cm}^{-1}$, fournit la constante diélectrique statique ϵ_0 :

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = 9.7 \quad (1.10)$$

1.4 Dispositifs expérimentaux

La spectroscopie de photoluminescence consiste à analyser l'intensité de la lumière émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde sous l'effet d'une excitation lumineuse de longueur d'onde fixe et dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite du cristal.

La figure 1.7 montre le schéma du dispositif expérimental.

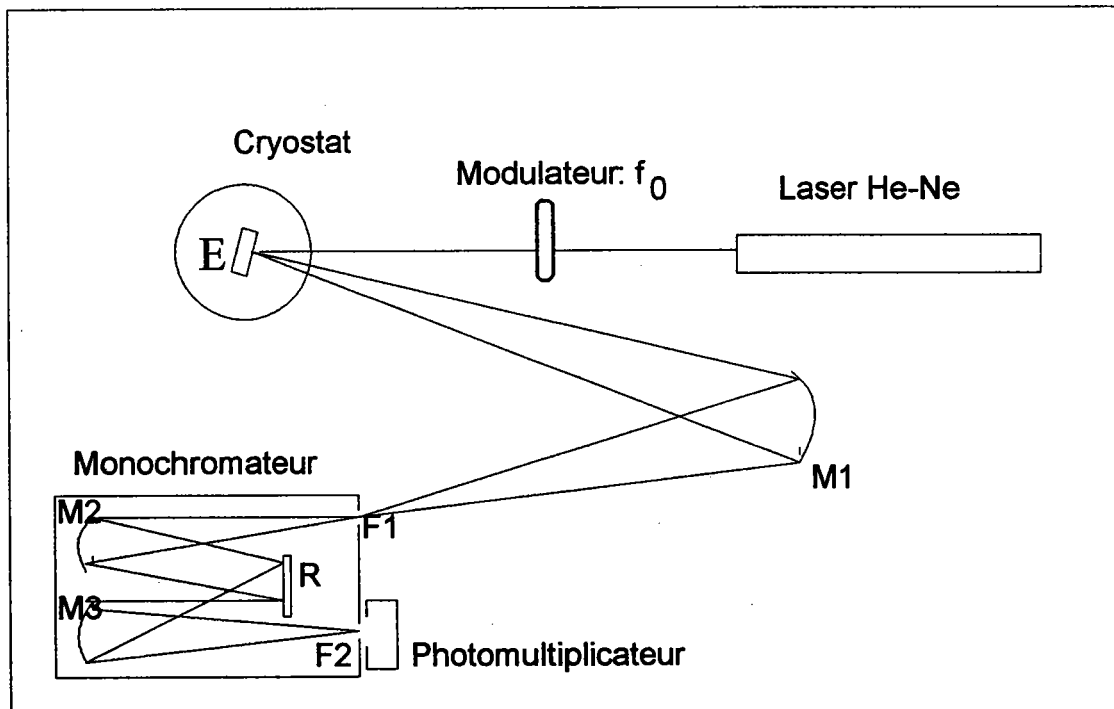


Figure 1.7 Schéma du dispositif expérimental de la photoluminescence.

1.4.1 Montage optique

La luminescence des échantillons de CdTe est excitée par la radiation rouge ($\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm} = 1.9593 \text{ eV}$) d'un laser He-Ne d'une puissance de 5 mW.

Le faisceau laser modulé par un disque métallique perforé tournant à une fréquence f_0 de 630 Hz est envoyé sur l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est ensuite focalisée, par le miroir sphérique M_1 (de 20 cm de diamètre et d'une distance focale de 2 m), sur la fente d'entrée F_1 du monochromateur.

• Monochromateur

Le monochromateur à haute résolution, de type Czerny-Turner, est le modèle HR 52 de JOBIN-YVON. Il comprend :

- un réseau plan M29R de 1220 traits/mm blazé dans l'ultraviolet à 250 nm. Sa dispersion est de l'ordre de 1.35 nm/mm dans le premier ordre et sa surface gravée de $74 \times 74 \text{ mm}^2$.
- deux miroirs sphériques identiques (M_2, M_3) d'une distance focale de 588 mm.

Le faisceau lumineux, issu de la fente d'entrée F_1 , est réfléchi par le miroir collimateur M_2 qui le rend parallèle et le dirige sur le réseau R; il est ensuite diffracté puis, par l'intermédiaire du miroir M_3 , est focalisé sur la fente de sortie F_2 . L'ouverture du monochromateur est de $f/5.5$.

La commande de rotation du réseau est réalisée à l'aide d'un moteur pas à pas IT 6D CA 1 de Micro-contrôle qui exploite la relation mathématique liant la longueur d'onde de la radiation sélectionnée par le monochromateur et la position d'une vis micrométrique. Le pas minimum est de 0.05 nm ce qui entraîne une incertitude de l'ordre de $\pm 0.1 \text{ nm}$ sur les longueurs d'onde des raies déterminées à partir de la longueur d'onde de la raie de référence rouge à 632.8 nm du laser He-Ne.

• Photomultiplicateur

L'intensité de la luminescence est détectée à l'aide du photomultiplicateur placé devant la fente de sortie F_2 du monochromateur. Le photomultiplicateur Hamamatsu de type R666 à photocathode à l'arséniure de gallium est sensible dans le proche infrarouge jusqu'à 910 nm.

Le photocourant est mesuré par la chute de potentiel qu'il produit dans une résistance de charge de 1 M Ω . Le courant d'obscurité est de 2 nA pour une valeur de la haute tension d'anode de l'ordre de 800 V.

A cause de la chute de la sensibilité du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde, une correction des spectres de photoluminescence s'impose. A l'aide du spectre d'une lampe à filament de tungstène enregistré dans les mêmes conditions que le spectre de photoluminescence de CdTe dans le domaine spectrale [820 nm-920 nm], on détermine la correction nécessaire à apporter au spectre dans le domaine spectral précité.

Le traitement du signal à la fréquence f_0 de modulation du faisceau laser est assuré par la détection synchrone.

• Détection synchrone

Le signal de luminescence étant de l'ordre de 1 mV, parfois du même ordre de grandeur que le bruit, nous avons utilisé une détection synchrone double phase de modèle M5208 de E. G. G. Instruments afin d'améliorer le rapport signal/bruit.

Le principe de la détection synchrone est schématisé sur la figure 1.8.

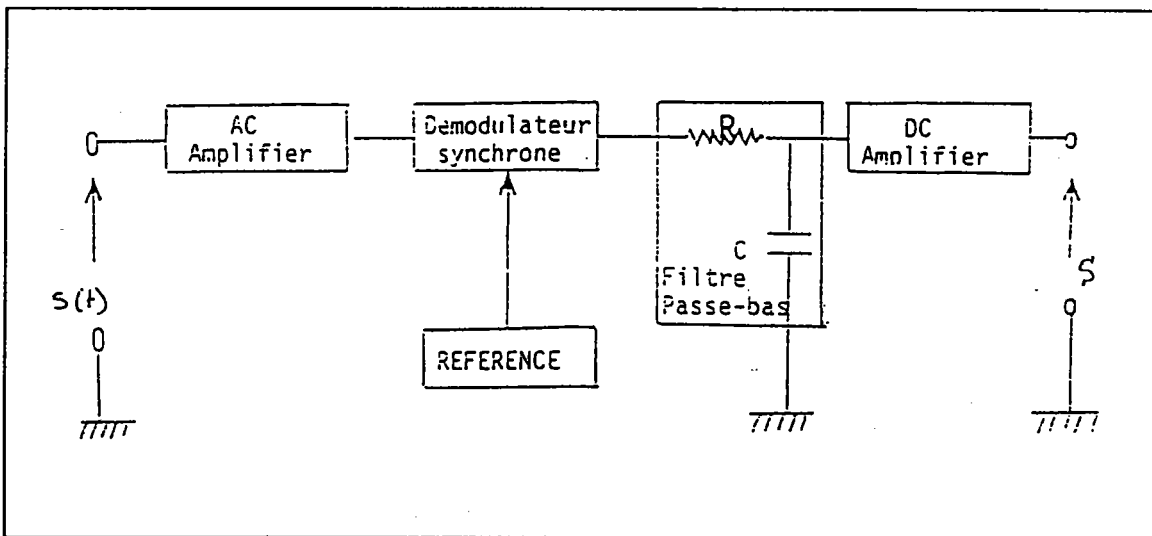


Figure 1.8 : Schéma de principe de la détection synchrone.

Dans cet appareil, le signal à mesurer $s(t)$ et les signaux parasites $b(t)$ sont amplifiés par un amplificateur à courant alternatif; puis modulés par une porteuse sinusoïdale à la fréquence de modulation f_0 . Après modulation, le signal composite $(s(t) + b(t))\cos(2\pi f_0 t)$ est démodulé par un signal rectangulaire de fréquence f_0 . A la sortie du démodulateur, un filtre passe bas sélectionne la composante continue et élimine les composantes hautes fréquences. Ce signal est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur à courant continu. La constante de temps du filtre passe bas détermine la bande passante du filtre et par suite la valeur du rapport signal/bruit.

1.4.2 Montage cryostatique

Nous avons utilisé un cryostat MERIC [1.23] à température variable ($4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) conçu pour des mesures de magnéto-optique.

Ce cryostat comprend (figure 1.9) :

- une enceinte extérieure sous vide en acier inoxydable,
- un écran anti-rayonnement refroidi à l'azote,

- un réservoir ' bobine ' d'hélium liquide contenant une bobine supraconductrice du type de Helmholtz " THOMSON " délivrant un champ magnétique vertical (le long de l'axe du cryostat) de 5 teslas maximum. Les passages optiques, en croix, dans le plan de séparation horizontal des bobines sont munis de quatre fenêtres en suprasil de 5 cm de diamètre chacune.

- Anticryostat " Cryostat-échantillon "

Ce cryostat est un réservoir cylindrique d'une capacité de 5 litres, muni d'un appendice cylindrique contenant le porte échantillon.

Le porte échantillon est une tige en acier à l'extrémité de laquelle est fixé un bloc cylindrique en cuivre. Ce bloc est conçu de telle sorte que la partie centrale de l'échantillon reste libre de toutes contraintes mécaniques. L'échantillon est clivé à l'air libre et ensuite collé avec un film de graisse à vide " Apiezon ".

La lumière excitatrice est parallèle à la direction [110] normale au plan de clivage.

Pour les températures supérieures à 4.2 K, le liquide est vaporisé, et la température au niveau de l'échantillon est stabilisée par action à la fois sur le débit gazeux et la puissance de chauffe d'une résistance, contrôlée elle même par un système de régulation comportant une action proportionnelle et dérivée (P.D). Les fluctuations de la température sont de l'ordre de ± 1 K dans le domaine de température de 4.2 K à 40 K.

Une sonde GaAs assure la mesure de la température au niveau de l'échantillon.

L'alimentation en liquide hélium ou en gaz est assuré par deux conduites munies de micro-vannes et communiquant l'une avec le bain d'hélium et l'autre avec le gaz.

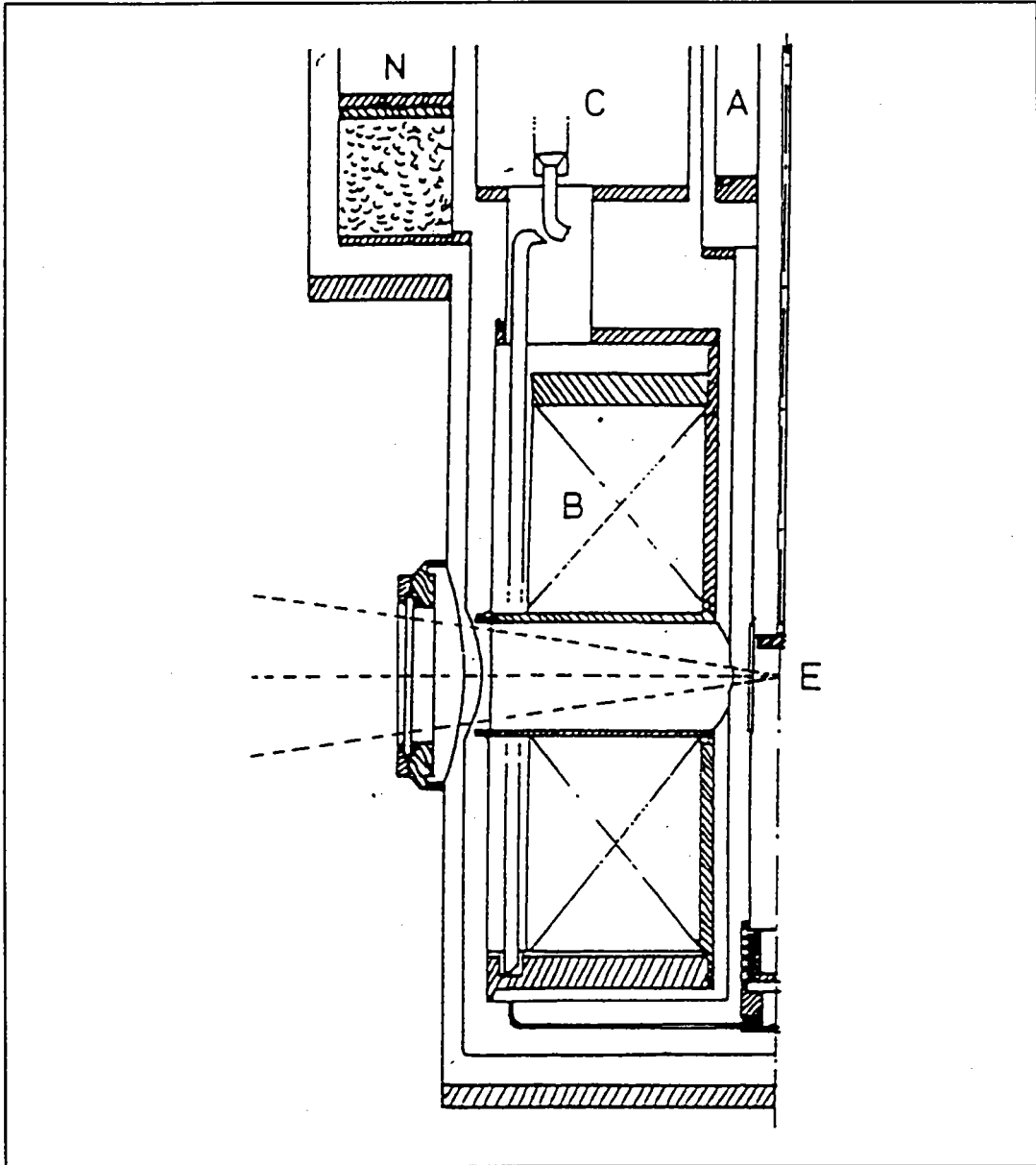


Figure 1.9 Coupe du cryostat MERIC [1.37]

E : Position de l'échantillon

B : Bobine supraconductrice à champ magnétique vertical

C : Réservoir " bobine " (hélium liquide)

A : Anticryostat

N : Ecran anti-rayonnement (azote liquide)

1.4.3 Mode opératoire

Le dispositif est entièrement automatisé [1.24] (fig 1.10). Un micro-ordinateur " Olivetti M 290 S " commande, par l'intermédiaire d'une liaison par BUS IEEE, le moteur pas à pas pour le défilement en longueur d'onde du monochromateur et la détection synchrone pour l'enregistrement du signal de luminescence. Le logiciel de pilotage de ces différents appareils est écrit en langage Turbo Pascal. Il permet l'acquisition du signal de luminescence en fonction de la longueur d'onde ainsi que le traçage, à l'écran du micro-ordinateur, du spectre point par point au fur et à mesure du déroulement de la manipulation. Les mesures sont enregistrées dans des fichiers pour une exploitation ultérieure (sortie sur imprimante, traitement numérique)

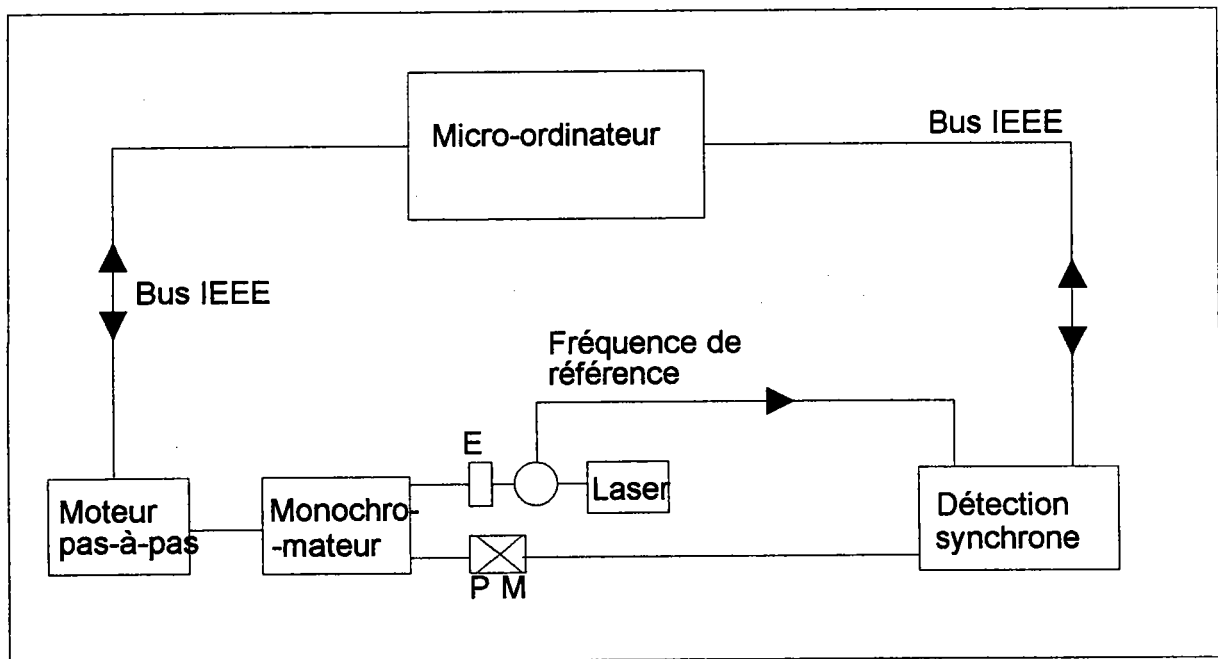


Figure 1.10 Schéma d' acquisition du signal de photoluminescence.

1.5 Mise en oeuvre d'une manipulation de photoluminescence

• Mise en oeuvre du cryostat

L'azote liquide est obtenu par liquéfaction de l'air et distillation de l'air liquide par le liquéfacteur PLN 105 de Philips du laboratoire (L. O. M.).

L'hélium liquide, en provenance du centre de liquéfaction de l'Université de Nancy, nous est livré par un récipient de stockage d'une capacité de 60 litres.

La mise sous froid du cryostat est assez délicate. Elle se fait en cinq étapes :

- 1) Après avoir effectué un vide de l'ordre de 10^{-2} mbar dans l'enceinte externe, l'écran anti-rayonnement (N) est rempli d'azote afin de maintenir ce vide - il faut veiller à ce qu'il ne manque pas d'azote dans cette partie aussi longtemps que nécessaire - et de minimiser les échanges thermiques entre l'intérieur du cryostat et le milieu environnant.

2) Une fois que la température de l'échantillon est stabilisée, environ 48 h après la première manœuvre, la bobine supraconductrice est prérefroidie à l'azote liquide.

3) Le jour de la manipulation, l'azote est chassé en premier lieu par un flux gazeux d'azote. Ensuite, à l'aide d'un flux de gaz d'hélium, on s'assure qu'il ne reste plus de trace d'azote susceptible d'obturer les canalisations lors du transfert de l'hélium liquide.

4) Après, on procède au transfert de l'hélium du récipient de stockage vers le réservoir " bobine ". On contrôle le bon déroulement de l'opération à l'aide de la mesure de la résistance de la bobine supra conductrice et de la mesure de la température au niveau de l'échantillon.

5) On transfère enfin l'hélium du réservoir bobine vers l'anticryostat en provoquant une légère dépression sur l'anticryostat à l'aide d'une pompe à membrane.

Un temps relativement long (4 à 5 heures) est nécessaire pour effectuer les manœuvres 3, 4 et 5. On en profite alors pour effectuer les réglages optique.

Tout un système de tuyauterie est prévu pour la récupération de l'hélium gazeux qui est ensuite, purifié, puis comprimé à 200 bars dans des bouteilles pour le retour au centre de cryogénie de Nancy.

• **Consommation du cryostat :**

En azote :

- écran anti-rayonnement :	20 litres/jour
- refroidissement de la bobine de 300 à 77 K :	25 litres

En hélium :

- refroidissement de la bobine de 77 à 4.2 K	12 litres
- refroidissement de l'anticryostat (échantillon) à 4.2 K	4 litres/heure

• **Enregistrement d'un spectre de photoluminescence de CdTe**

La figure (1.11) montre le spectre de luminescence d'un échantillon de CdTe dopé à l'antimoine à la température de 4.2 K, entre 1.3776 et 1.606 eV. Les intensités des raies étant très différentes, ce spectre est la juxtaposition de quatre parties enregistrées dans des conditions de sensibilité différentes. Le facteur multiplicatif de sensibilité est déterminé en prenant l'intensité de la raie (D°-X) à 1.593 eV comme référence. La partie spectrale entre 1.592 et 1.6 eV de plus faible intensité est figurée dans l'insert (cf figure 1.12)

Ces spectres ont été enregistrés avec une constante de temps de 3 secondes et un filtre de 3 db/oct mais avec des bandes passantes distinctes (cf tableau 1.2).

Domaine spectral (nm)	(eV) ^(*)	pas (nm)	Bande passante •10 ⁻³ (nm)	Bande passante (meV) ^(**)
775-779	1.5916-1.5998	0.05	67.5	0.2
778.8-781	1.5875-1.5920	0.05	33.75	0.1
781-830-	1.4938-1.5875	0.15	135	0.4
820-900	1.3776-1.5120	0.4	337.5	1

Le tableau 1.2 : Les conditions d'enregistrement des spectres de la figure (1.11).

(*) Le facteur de conversion longueur d'onde-énergie que nous avons utilisé est le suivant:

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{10^7}{8065.46 \cdot \lambda(\text{nm})}$$

(**) la bande passante est calculée à 632.8 nm (longueur d'onde du laser He-Ne).

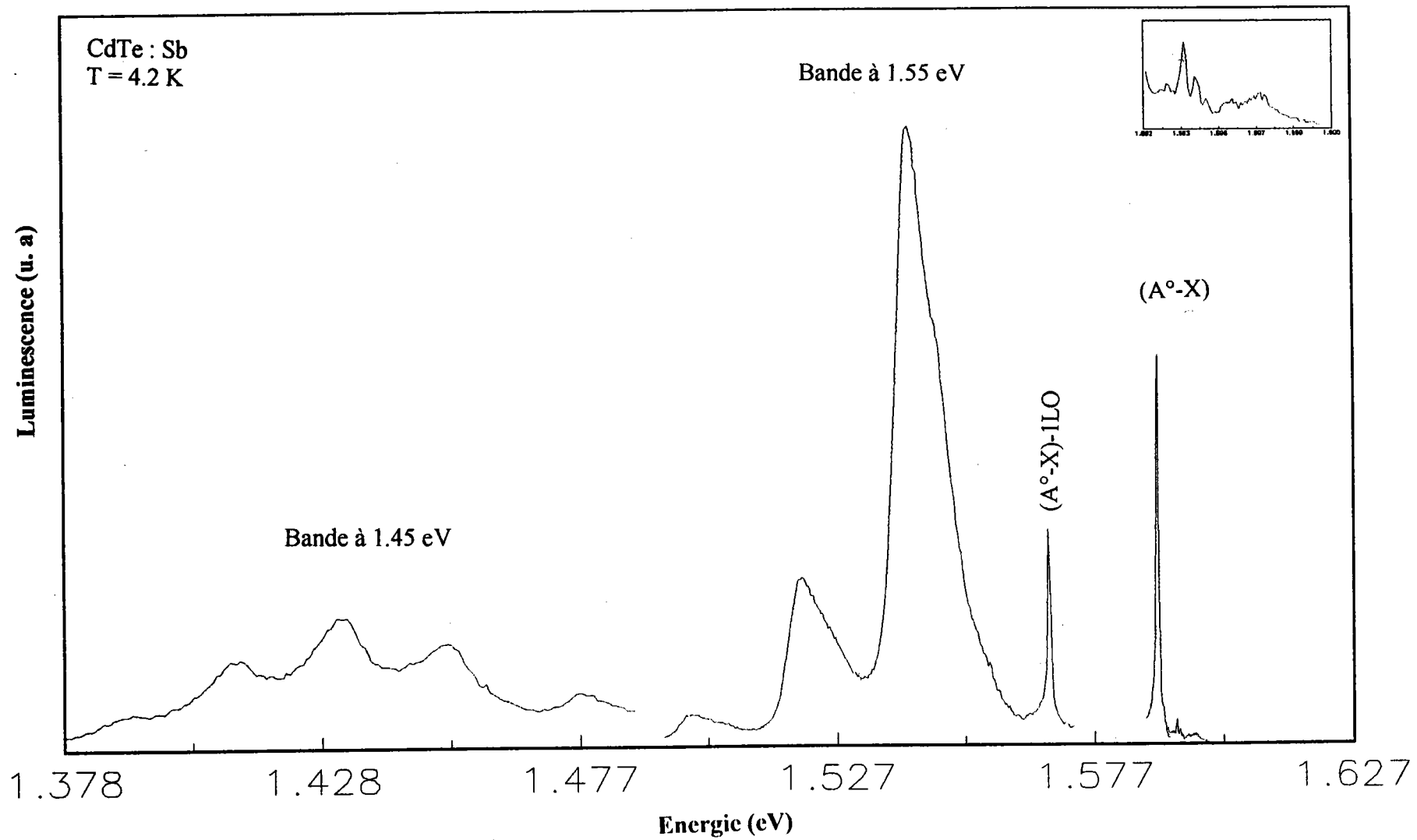


Figure 1.11 : Spectre de photoluminescence d'un échantillon de CdTe dopé à l'antimoine.

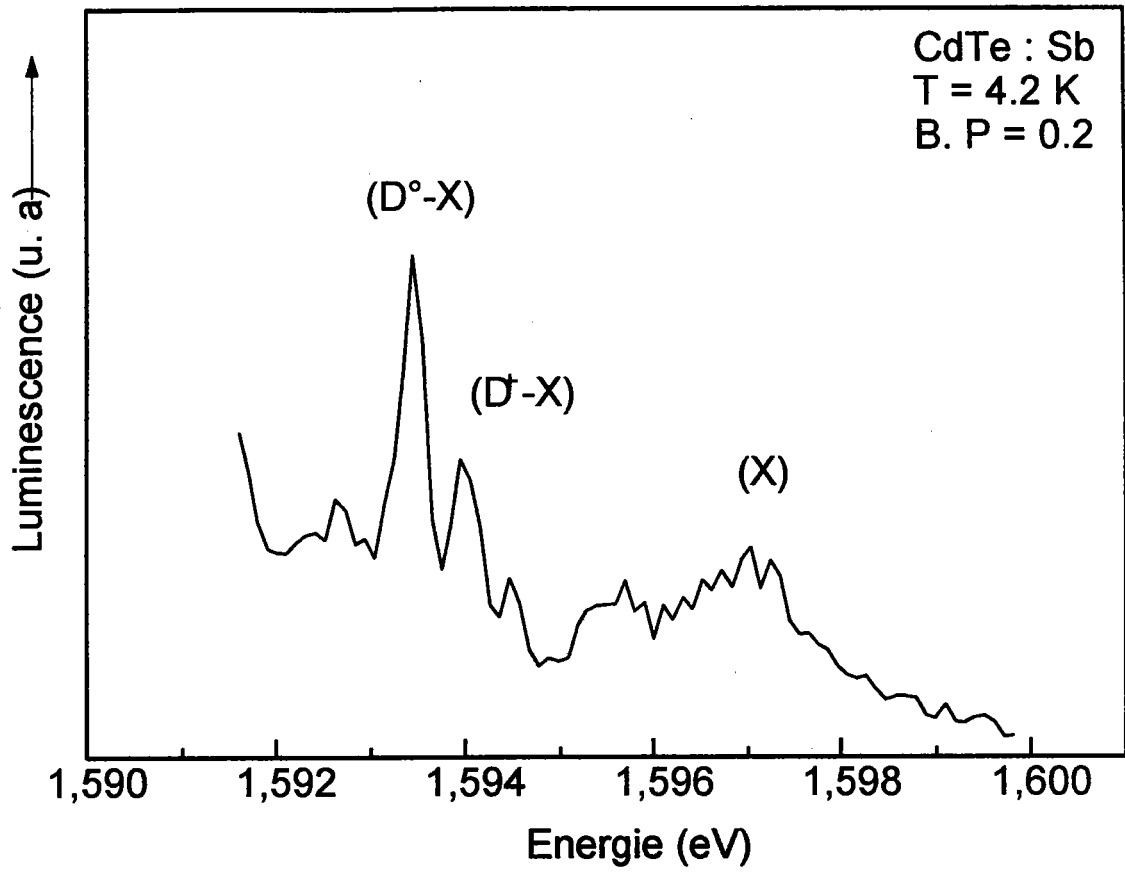


Figure 1.12 : Spectre de photoluminescence à 4.2 K : La région excitonique

1.6 Analyse numérique des bandes à 1.45 et 1.55 eV

La bande à 1.45 eV comprend quatre raies larges alors que celle à 1.55 eV est composée de trois doublets (cf figure 1.11).

La décomposition de ces bandes fournit, à partir de leurs positions énergétiques, les largeurs et les intensités des différentes raies. Un logiciel [1.25] basé sur la procédure des moindres carrés et une forme de raie de type lorentzienne, nous ont permis d'avoir le meilleur ajustement.

A titre d'exemple; les figures (1.13) et (1.14) illustre les décompositions des bandes à 1.45 et 1.55 eV, à la température de 4.2 K, de l'échantillon dopé à l'arsenic. Les tableaux (1.3) et (1.4) regroupent les résultats de ces décompositions.

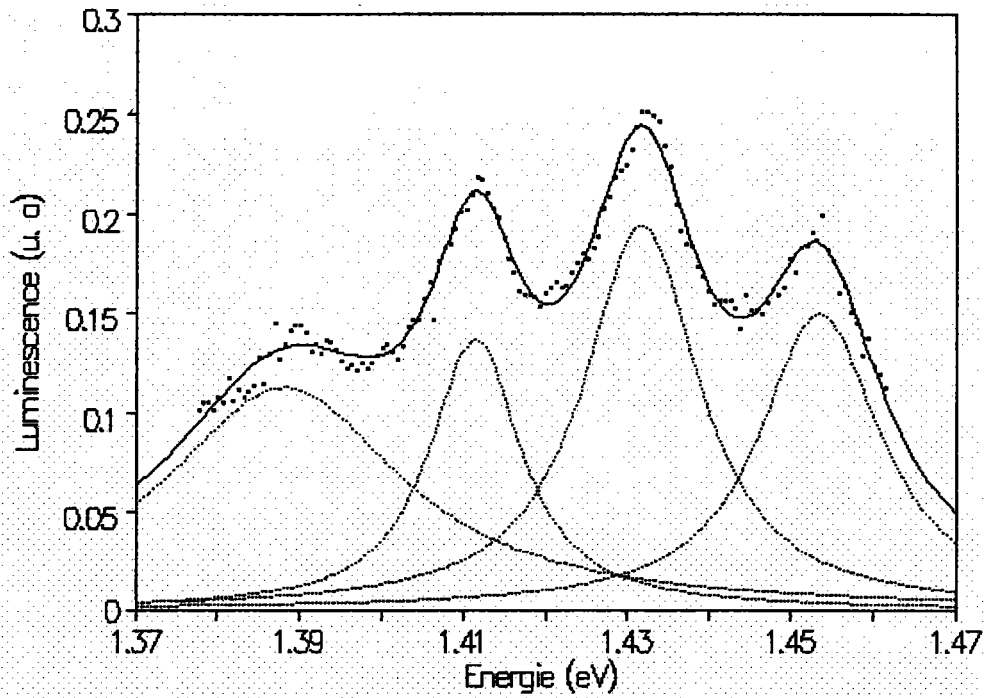


Figure 1.13 : Un exemple de la déconvolution des raies de la bande à 1.45 eV du spectre de photoluminescence à 4.2 K de CdTe : As.

Position énergétique (eV)	Largeur à mi-hauteur (meV)	Intensité (u. a)
1.388	34	36
1.415	13	25
1.432	17	44
1.454	18	29

Tableau 1.3 : Résultat de la décomposition de la bande à 1.45 eV.

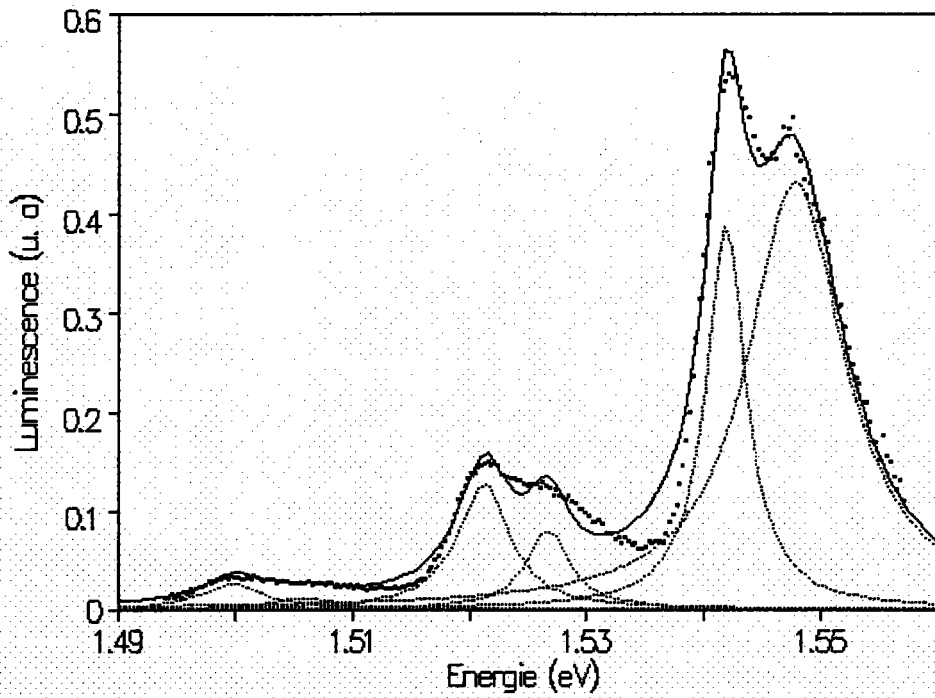


Figure 1.14 : Un exemple de la déconvolution des raies de la bande à 1.55 eV du spectre de photoluminescence à 4.2 K de CdTe : As.

Position énergétique (eV)	Largeur à mi-hauteur (meV)	Intensité (u. a.)
1.500	6	2
1.505	7	1
1.522	5	10
1.527	4.5	5
1.542	4	24
1.548	9.8	54

Tableau 1.4 : Résultat de la décomposition de la bande à 1.55 eV.

Bibliographie

- [1.1] M. Oppenheim
J Parkt Chem 71, (1857), 196
- [1.2] M. Kobayashi
Z Anorg Chem 69, (1911), 1
- [1.3] J. Appel
Zeitch fur naturf 9a, (1954), 265
- [1.4] D.A. Jenny & R.H. Bube
Phys Rev 96, 5 (1954), 1190
- [1.5] D.De Nobel
- thèse Université de Leyde mai 1958
- Philips Res Repts 14 (1959) 361 et 430
- [1.6] Symposium F
New aspect on the growth, characterisization and application of CdTe and related Cd rich alloys. Strasbourg (1992).
- [1.7] K. Zanio
Semiconductors and semimetals Vol 13 CdTe Academic press (1978)
- [1.8] R. Legros
Thèse de doctorat d'état, Université de Paris VI (1980)
- [1.9] B. Ray
II-VI Compounds, pergamon press (1969)
- [1.10] J.C. Phillips
Bonds and bonds in semiconductors Academic press, New York (1973)
- [1.11] D.J. Chadi, J.P. Walter, M.L. Cohen, Y. Petroff & M. Balkanski
Phys Rev B 5, (1972), 3058
- [1.12] J. Chelikowsky & M. Cohen
Phys Rev B 14 (1976), 556
- [1.13] D.T. Marple
Phys Rev 150 (1966), 728
- [1.14] B. Segall
Phys Rev 150, (1966), 734

- [1.15] A.L. Mears & R.A. Stradling
Solid State Commun 7, (1969), 1267
- [1.16] Le Si Dang, G. Neu & R. Romestain
Solid State Commu 44, N° 8, (1982), 1187
- [1.17] K.K. Kanazawa & F.C. Brown
Phys Rev 135, A1757 (1964)
- [1.18] D.T.F. Marple
Phys Rev 129, (1963), 2466
- [1.19] B. Segall & D.T.F. Marple
In " Physics and Chemistry of II-VI compounds " (M. Aven and J.S. Prener, eds), (1967)
- [1.20] P.J. Dean, G.M. Williams & G. Blackmore
J.Phys D : Appl Phys 17, (1984), 2291
- [1.21] G. Beni & T.M. Rice
Phys Rev B 18, (1978), 786
- [1.22] C. W. Litton, K.J. Button, J. Waldman, D.R. Cohn & B. Lax
Phys Rev B 13 N° 12, (1976), 5392
- [1.23] T. Sauder
Thèse de doctorat d'état, Metz (1985)
- [1.24] J.P. Kuntzler & G. Tilly
Rapport de stage, I. U. T. de Metz, Département Mesures Physique (1988)
- [1.25] Jandel Scientific Peakfit (1990)

Chapitre 2

Transitions radiatives dans CdTe

2.1 Les impuretés dans CdTe	26
2.2 Les excitons.....	28
2.3. Les excitons liés à des impuretés neutres ou ionisées.....	29
2.3.1 Exciton lié à un donneur neutre ($D^{\circ}-X$).....	29
2.3.2 Exciton lié à un accepteur neutre ($A^{\circ}-X$)	31
2.3.3 Règle de Haynes	33
2.4 Les paires donneur-accepteur ($D^{\circ}-A^{\circ}$).....	33
2.4.1 Energie de la recombinaison	34
2.4.2 La probabilité de transition	35
2.4.3 La distribution des paires donneurs-accepteurs.....	35
2.5 Les transitions bande de conduction-niveau accepteur ($e-A^{\circ}$).....	36
2.6 Les répliques avec phonons des raies d'excitons liés.....	37
Bibliographie.....	38

Chapitre 2

Transitions radiatives dans CdTe

2.1 Les impuretés dans CdTe

Le phénomène d'autocompensation a suscité de nombreuses recherches sur la nature des défauts dans CdTe ([2.1], [2.2], [2.3], [2.4], [2.5], [2.6]).

Les tableaux 2.1 et 2.2 présentent les valeurs des énergies de liaison de quelques unes de ces impuretés (donneurs et accepteurs).

- Donneurs

Donneur	Energie de liaison (meV)	Technique de caractérisation	Références
Impuretés résiduelles	10	électrique	[2.7]
Cl	14	électrique	[2.8]
Impuretés résiduelles	14	électrique	[2.9]
In, Ga, Cl	13.7-14.7	photoluminescence	[2.10]
In	14.8	photoluminescence	[2.11]
Cd _i ⁺	20	effet Hall	[2.12], [2.13]
In	24	électrique photoluminescence	[2.14]
V _{Te} ⁺	23	effet Hall	[2.15]
Impuretés résiduelles (halogènes)	26.4	photoluminescence	[2.16]

Tableau 2.1 : Energie de liaison de quelques donneurs dans CdTe

Les énergies de liaison des impuretés résiduelles (In, Ga, Cl) ont été obtenues par Francou [2.10] par spectroscopie de photoluminescence. Les valeurs obtenues se situent entre 13.7 et 14.7 meV. Ces valeurs sont en bon accord avec celle déterminée par le modèle hydrogéoïde :

avec $m_e^* = 0.0963m_0$ et $\epsilon_0 = 9.7$ on trouve $E_D \approx 13.9$ meV

Cette valeur a été également obtenue pour le donneur Cl [2.8] et des impuretés résiduelles par des mesures électriques basées sur la variation de l'énergie de liaison $E_i(N_D)$ en fonction de la concentration des donneurs ionisés :

$$E_i = E_D - \alpha(N_D)^{1/3} \quad (2.1)$$

La figure 2.1 montre ainsi que pour un système à dilution infinie l'énergie du donneur hydrogénéoïde E_D est de 14 meV.

Toutefois le tableau 2.1 montre la présence d'un donneur à 10 meV ainsi que d'autres niveaux donneurs se situant entre 20 et 26 meV.

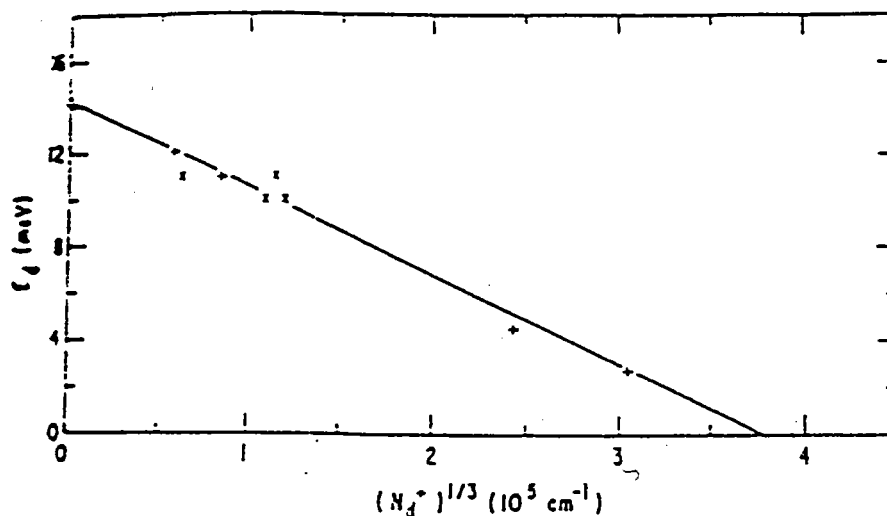


Figure 2.1 : Energie d'ionisation des donneurs hydrogénéoïde dans CdTe, en fonction de la concentration de donneurs ionisés.

- Accepteurs

Accepteurs	Li	Na	Cu	Ag	Au	N	P	As
Energie de liaison (meV)	58	58.7	146	107.5	263	56	68.2	92

Tableau 2.2 :Energie de liaison de quelques accepteurs dans CdTe.

Les énergies de liaison du tableau 2.2 résultent des travaux de Molva [2.17] sur les accepteurs Li, Na, Cu, Ag, Au, N, P et As introduits dans des cristaux de CdTe ayant subi différents traitements (recuits sous atmosphères de cadmium ou tellure, diffusion d'impuretés, implantation ionique, irradiation électronique). Toutefois a coté de ces accepteurs le groupe de Kuhn [2.18] a mis en évidence l'existence de deux centres accepteurs formés par l'association d'une lacune de cadmium avec le donneur hydrogénéoïde en site Tellure (Cd_V-2D_{Te} et Cd_V-D_{Te}) et dont les énergies de liaison ont été estimées à 49 et 135 meV.

Hofmann [2.19] a également identifié le centre A qui est un accepteur constitué d'une lacune de cadmium et du donneur Chlore en site Tellure (Cd_V-Cl_{Te}). L'énergie de liaison de cet accepteur est de 120 meV.

Notons que l'énergie de liaison E_A de l'accepteur hydrogéoïde obtenue à l'aide d'un modèle développé par Baldereschi et Lipari dans le cadre de l'approximation de la masse effective et tenant compte de la dégénérescence de la bande de valence est :

$$E_A = 56.8 \text{ meV}$$

2.2 Les excitons

L'interaction coulombienne d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence peut donner naissance à une quasi-particule liée appelée exciton (X).

La recombinaison libérera donc une énergie équivalente à :

$$h\nu(X) = E_g - E_X \quad (2.2)$$

où E_X est l'énergie de liaison de l'exciton.

Dans le spectre de luminescence la raie, de très faible intensité, associée à l'exciton apparaît à 1.596 eV [2.20]. On en déduit alors l'énergie de liaison de l'exciton sachant que $E_g = 1.606 \text{ eV}$:

$$E_X = 10 \text{ meV}$$

Le complexe (e-h) peut être traité par analogie avec l'atome d'hydrogène; les niveaux d'énergie sont alors donnés par la relation :

$$E_X = \frac{-\mu R_H}{\epsilon_0^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.3)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique statique du matériau, R_H la constante de Rydberg de l'hydrogène et μ la masse réduite de l'exciton.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2.4)$$

Cette relation représente des états énergétiques discrets situés en dessous de la bande de conduction.

Notons que l'énergie E_X dépend de la masse effective du trou. Donc le calcul effectué à l'aide des équations 2.3 et 2.4 fournit :

pour $m_{hh}^* = 0.12m_0 \Rightarrow E_X = 7.76 \text{ meV}$

et $m_{hh}^* = 0.72m_0 \Rightarrow E_X = 12.34 \text{ meV}$

Ces valeurs sont différentes de celle déterminée à partir de la position énergétique de la raie excitonique (X). Ce désaccord est dû au fait que le modèle hydrogéoïde ne prend pas en compte l'anisotropie et la dégénérescence de la bande de valence.

2.3. Les excitons liés à des impuretés neutres ou ionisées

Les excitons neutres électriquement peuvent se déplacer librement dans le cristal. Ils peuvent aussi être piégés par le potentiel perturbateur d'une impureté neutre ou ionisée.

Les différentes recombinaisons de l'exciton (X) sur les impuretés donatrices (D) ou acceptrices (A) sont les suivantes :

$$(D^{\circ}X), (D^{+}X), (A^{\circ}X) \text{ et } (A^{-}X)$$

Hopfield [2.21] a montré que la probabilité d'existence de ces différentes associations dépend du rapport des masses effectives $\sigma = m_e^*/m_h^*$.

Ainsi dans CdTe, où $\sigma \ll 1$ les complexes $(A^{\circ}-X)$, $(D^{+}-X)$ et $(D^{\circ}-X)$ sont stables [2.22] par analogie avec le cas des ions H^{-} et H_2^{+} et celui de la molécule H_2 , par contre le système $(A^{-}-X)$ est instable [2.23].

La recombinaison de l'exciton piégé s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie égale à celle de l'exciton libre diminuée de l'énergie de localisation W_{Loc} de l'exciton sur l'impureté :

$$h\nu = E_g - E_X - W_{Loc} \quad (2.5)$$

2.3.1 Exciton lié à un donneur neutre ($D^{\circ}-X$)

Le donneur neutre, formé d'un coeur positif autour duquel gravite un électron dans son état fondamental, peut piéger un exciton libre dans le cristal. Cette recombinaison se fait en deux étapes : piégeage du trou de l'exciton par le donneur neutre, puis capture dans le champ coulombien de l'électron. Le complexe $(D^{\circ}X)$ est formé du coeur positif du donneur et de deux électrons plus un trou (Fig 2.2.a).

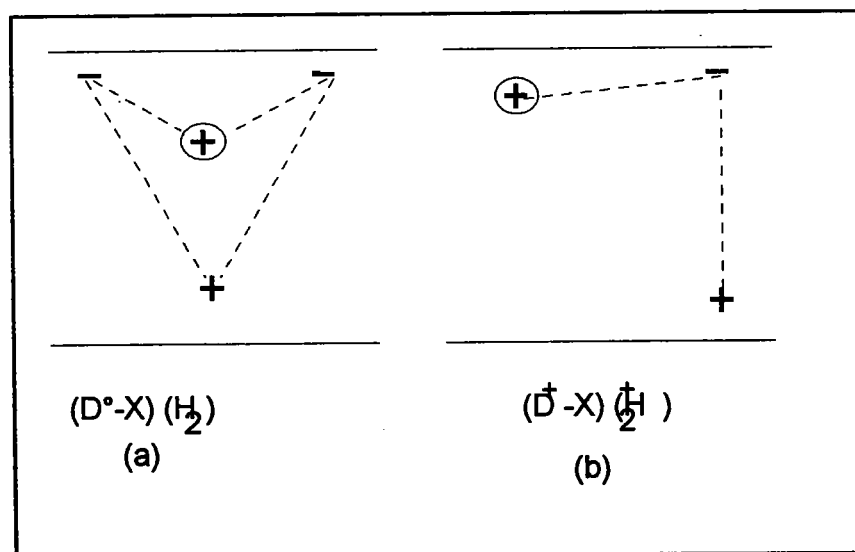


Figure 2.2 Schéma représentant les transitions $(D^{\circ}-X)$ et $(D^{+}-X)$. [2.24]

a- analogie de $(D^{\circ}-X)$ avec la molécule d'hydrogène (H_2)

b- analogie de $(D^{+}-X)$ avec l'ion (H_2^{+})

L'électron du donneur peut être dans un état excité, la recombinaison d'un exciton sur un donneur se traduit sur le spectre de photoluminescence par des raies notées D_n^1 où n représente le niveau d'énergie du complexe [2.25].

La raie D_1^1 , due à la recombinaison de l'exciton sur un donneur dans son état fondamental, apparaît vers 1.593 eV. La figure 2.3 donne une représentation schématique de la recombinaison (D^0-X).

Dans le spectre sont présentes également des raies, de plus faibles intensités se trouvant à des énergies inférieures à D_1^1 , dues à la recombinaison (D^+X) [2.26] d'un exciton sur un donneur ionisé (fig 2.2.b).

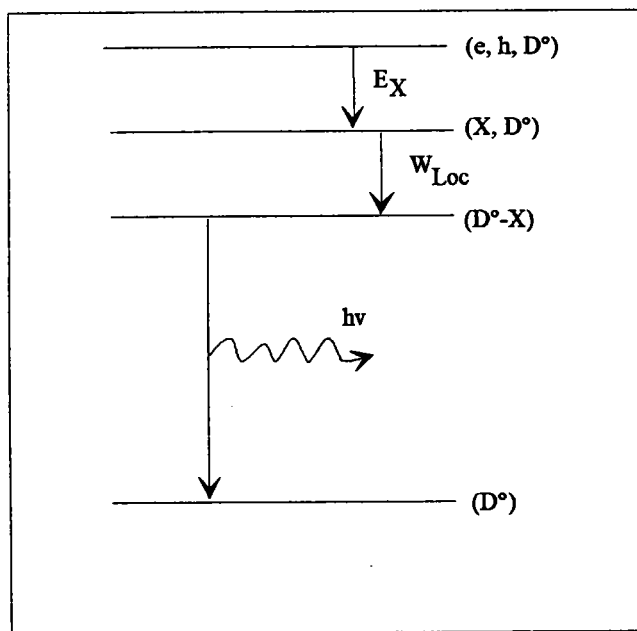


Figure 2.3 : Schéma représentant la recombinaison (D^0-X).

Le tableau 2.3 regroupe la position énergétique de la raie de l'exciton (X) ainsi que celles des raies (D^0-X) et (D^+-X) observées dans CdTe par différents auteurs.

Exciton (eV)	(D ⁰ -X) (eV)	(D ⁺ -X) (eV)	Références
1.596	1.593		[2.20]
	1.593		[2.27], [2.28]
1.5965			[2.29]
1.595	1.5963		[2.30]
1.5963	1.5919-1.593		[2.31]
1.5964	1.592-1.595	1.59-1.592	[2.32]
1.596	1.5934		[2.33]
1.5962-1.5978	1.5932-1.5978		[2.34]
1.597			[2.35]
	1.592		[2.36]

Tableau 2.3 : Positions énergétique des raies (X), (D⁰-X) et (D⁺-X) observées dans CdTe.

2.3.2 Exciton lié à un accepteur neutre (A⁰-X)

L'exciton libre dans le cristal peut être piégé par un accepteur neutre formé d'un centre négatif autour duquel gravite un trou. Comme pour le complexe (D⁰X), cette recombinaison se fait en deux étapes : piégeage de l'électron par le trou de l'accepteur puis la capture du trou grâce au champ coulombien. Ce complexe est alors composé de deux trous relativement lourds attirés par le potentiel de l'ion et d'un électron peu localisé vu sa faible masse ($m_e = 0.0963 m_0$). La liaison est donc principalement assurée par les mécanismes d'échange entre les deux trous (analogie avec l'ion H⁻ (cf figure 2.4)).

La raie de luminescence due à cette recombinaison apparaît sensiblement à la même position énergétique (cf tableau 2.4) quelque soit la nature de l'accepteur, l'identification du dopant est possible uniquement par spectroscopie d'excitation [2.17].

Accepteurs	Li	Na	Cu	Ag	Au	N	P	As
Position de la raie(A°-X) (eV)	1.58923	1.58916	1.58956	1.58848	1.57606	1.5892	1.58897	1.5897

Tableau 2.4 : Positions énergétique de la raie (A°-X) pour quelques accepteurs dans CdTe [2.17].

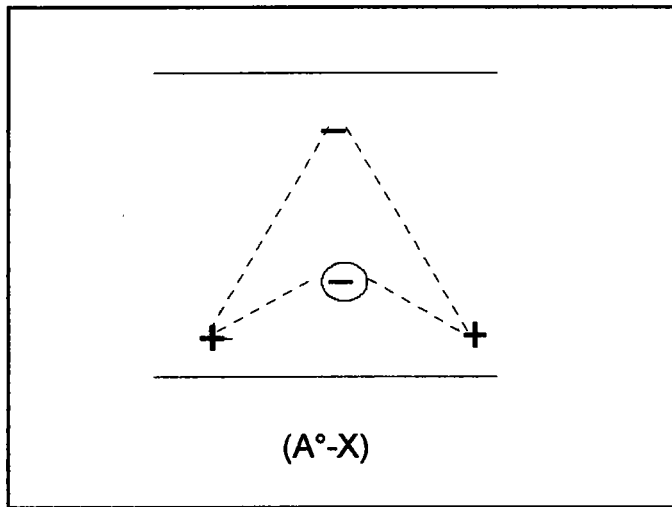


Figure 2.4 : Schéma représentant la recombinaison (A°-X) (analogie avec l'ion H⁻) [2.24].

• Structure fine de (A°-X)

Le couplage j-j des deux trous de moment $j = \frac{3}{2}$ (Γ_8) donne deux états $J = 0$ et $J = 2$ compte tenu du principe d'exclusion de Pauli. Le couplage avec le spin de l'électron donne alors trois états :

$$J = \frac{1}{2} (\Gamma_6), J = \frac{3}{2} (\Gamma_7) \text{ et } J = \frac{5}{2} (\Gamma_7 + \Gamma_8)$$

Par conséquent, on doit observer trois raies au niveau de la raie principale (A°-X) si le couplage électron-trou est suffisamment important pour séparer les niveaux $J = \frac{3}{2}$ et $J = \frac{5}{2}$.

Ce triplet est effectivement observé pour les accepteurs tels que Li et P dans ZnTe [2.37] alors que pour les accepteurs dans CdTe nous n'observons qu'un doublet (cf chapitre 4).

Dans CdTe, Molva [2.17] a étudié par spectroscopie Zeeman la structure fine des excitons liés aux accepteurs Li, Na, Cu, Ag et Au. Il a ainsi montré que, l'état fondamental du complexe (A°-X) est l'état $J = 0$ (cf figure 2.5) lorsque les accepteurs sont profonds (Cu, Ag, Au) alors que pour les accepteurs peu profonds (Li, Na) l'état fondamental est $J = 2$.

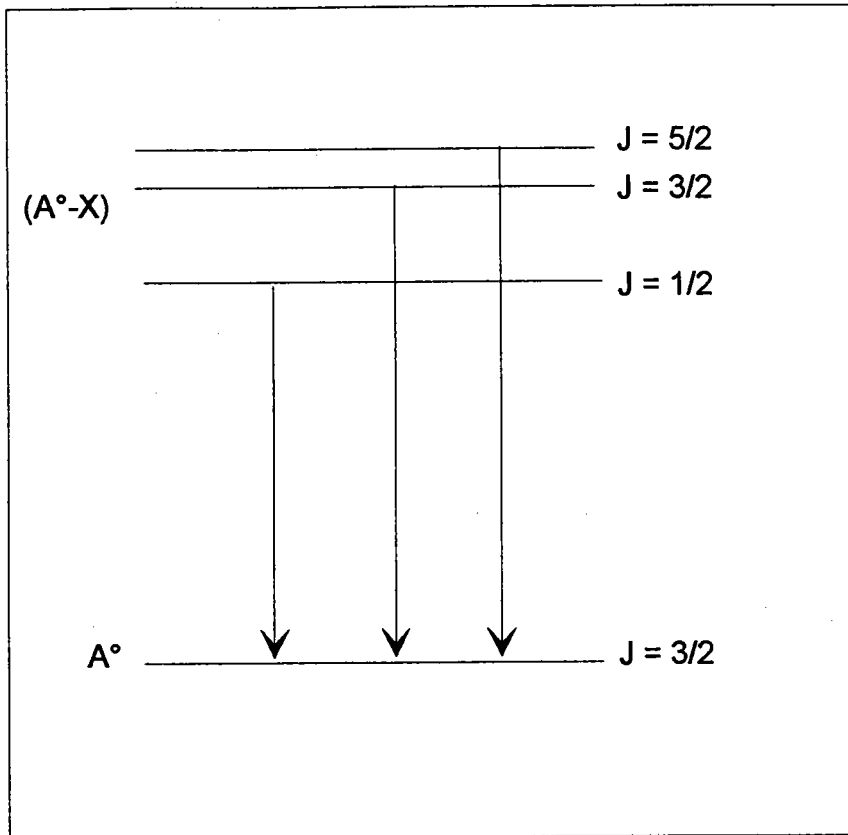


Figure 2.5 : Schéma représentant la structure fine de $(A^\circ-X) \Rightarrow A^\circ$

2.3.3 Règle de Haynes

Haynes ([2.38], [2.39]) a montré l'existence, dans le Silicium, d'une relation linéaire entre l'énergie de localisation de l'exciton sur l'impureté et l'énergie de liaison de l'impureté neutre.

Cette règle appliquée aux composés II-VI [2.40], donne un coefficient de proportionnalité de 0.1 pour les accepteurs et de 0.2 pour les donneurs; dans ce dernier cas la relation est donnée [2.41] par :

$$W_{\text{Loc}} = 0.2 E_D + 0.65 \quad (\text{meV}) \quad (2.6)$$

Cette règle est vérifiée pour les donneurs par contre elle ne l'est pas pour les accepteurs [2.17].

Avec $W_{\text{Loc}} = 3.1 \text{ meV}$ mesurée dans nos spectres nous obtenons une énergie de liaison des donneurs de 12.75 meV qui est assez proche de celle du modèle hydrogénoïde. La règle de Haynes est donc bien vérifiée pour les donneurs à l'origine de la raie $(D^\circ-X)$.

2.4 Les paires donneur-accepteur $(D^\circ-A^\circ)$

Il existe dans CdTe de type P des donneurs et des accepteurs. A l'équilibre thermique ($T = 4.2 \text{ K}$), les donneurs sont tous ionisés ainsi qu'une partie des accepteurs. Après excitation lumineuse, il y a création d'électrons et trous libres, les donneurs ionisés capturent les

électrons libres tandis que les trous libres sont capturés par les accepteurs ionisés. Ces porteurs piégés se recombinent pour restaurer l'équilibre en émettant un photon dont l'énergie dépend de la distance R qui sépare une paire de donneur-accepteur.

La figure 2.6 illustre le principe de la recombinaison radiative ($D^{\circ}-A^{\circ}$)

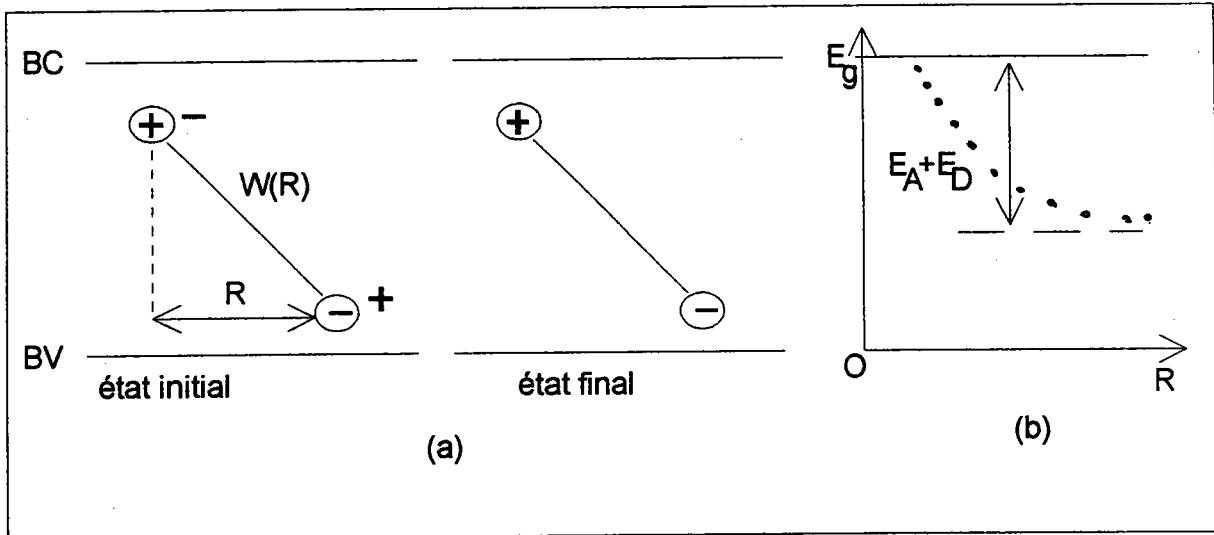


Figure 2.6 : a- Recombinaison radiative ($D^{\circ}-A^{\circ}$) [2.24]

b- Effet de l'interaction coulombienne en fonction de la distance R séparant donneurs et accepteurs.

Dans l'état initial, après excitation, les deux impuretés sont neutres et leurs interactions ($W(R)$) de type Van Der Waals sont très faibles.

2.4.1 Energie de la recombinaison

Dans l'état final, après recombinaison, les accepteurs et les donneurs sont ionisés. Il existe alors une interaction coulombienne entre ces deux centres.

L'énergie d'interaction de la paire donneur-accepteur est [2.50] :

$$\langle U \rangle = \frac{e^2}{\epsilon_0} \iint dr_e dr_h \Psi_{D-A}^*(r_e, r_h, R) \left[\frac{1}{|r_e - R|} + \frac{1}{|r_h + R|} - \frac{1}{|R - r_e + r_h|} \right] \Psi_{D-A}(r_e, r_h, R) \quad (2.7)$$

où

Ψ_{D-A} est la fonction d'onde de la paire donneur-accepteur,

R la distance entre les deux centres,

r_e la position de l'électron par rapport au donneur et r_h la position du trou par rapport à l'accepteur,

Pour des grandes valeurs de R ($R > 2a^*_B$, a^*_B étant le rayon de Bohr effectif du donneur), l'énergie d'interaction coulombienne tend vers $e^2/\epsilon_0 R$.

Le bilan énergétique [2.42] de la recombinaison pour une paire de distance R s'écrit en ne conservant que l'interaction coulombienne :

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon_0 R} \quad (2.8)$$

La forme de la bande associée à la recombinaison de la paire donneur-accepteur ($D^{\circ}-A^{\circ}$) dépend de la probabilité de la transition et de la distribution des paires.

2.4.2 La probabilité de transition

La probabilité de transition, dans l'approximation dipolaire-électrique, de la recombinaison radiative ($D^{\circ}-A^{\circ}$) est proportionnelle au carré de l'élément de matrice :

$$W(R) = \langle \Psi_A(r_h) | e \cdot r_h | \Psi_D(r_h - R) \rangle = \int dr_h \Psi_A^*(r_h) e \cdot r_h \Psi_D(r_h - R) \quad (2.9)$$

où Ψ_A est la fonction d'onde du trou lié à l'accepteur et Ψ_D la fonction d'onde de l'électron lié au donneur

Dans le cas de CdTe où la fonction d'onde de l'accepteur Ψ_A est très localisée sur le centre accepteur alors que la fonction d'onde Ψ_D de forme hydrogénoïde varie peu sur la petite région couverte par Ψ_A , la probabilité de transition s'écrit :

$$W(R) = \Psi_D(R) \int dr_h \Psi_A^*(r_h) (e \cdot r) = \text{Constante} \cdot \Psi_D(R) \quad (2.10)$$

avec $\Psi_D(R) = \frac{1}{(\pi a_e^*)^3} \exp\left(-\frac{R}{a_e^*}\right)$ où a_e^* est le rayon de Bohr effectif du donneur

Après intégration de (2.10), on aboutit à la forme simplifiée de la probabilité de transition [2.43] de la recombinaison radiative ($D^{\circ}-A^{\circ}$) :

$$W(R) = W_0 \exp\left(-\frac{2R}{a_e^*}\right) \quad (2.11)$$

2.4.3 La distribution des paires donneurs-accepteurs

La distribution des paires donneur-accepteur est déterminée lors de la croissance des cristaux. Dans le cas où l'on néglige toutes les interactions entre les ions, elle est donnée par [2.50]:

$$G_0(R) = 4\pi R^2 N_D \exp\left(-\frac{4\pi(R^3 - R_1^3)}{3} N_D\right) \quad (2.12)$$

où N_D est la concentration des donneurs

R la distance entre les donneurs et les accepteurs et R_1 la distance minimale entre les donneurs et les accepteurs.

La distance la plus probable des paires donneur-accepteur [2.44] correspond au maximum de $G_0(R)$. Elle est donnée par :

$$R_M = (\pi N_D)^{-1/3} \quad (2.13)$$

Le maximum de la bande correspond à la répartition moyenne des paires dans le cristal [2.23].

Reiss [2.45] a étudié la distribution des paires donneur-accepteur dans le Germanium dopé au Lithium, il propose de tenir compte de l'effet de l'interaction coulombienne entre les ions au cours de la préparation, dans ce cas la fonction de distribution des paires est de la forme :

$$G_c(R) = 4 \pi R^2 N_D A \exp\left(\frac{Z_D^2 e^2}{\epsilon_0 R K T}\right) \exp\left(-\frac{4 \pi (R^3 - R_1^3)}{3} N_D\right) \quad (2.14)$$

où A est la constante de normalisation.

Les distributions $G_0(R)$ et $G_c(R)$ ont la même allure (cf figure 2.7)

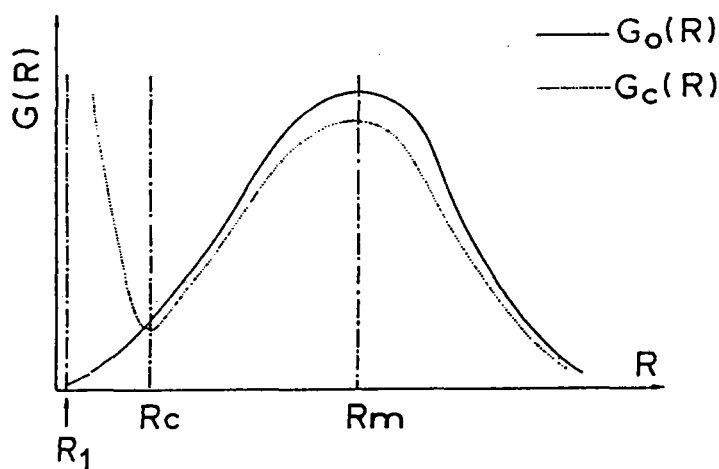


Figure 2.7 : Fonction de distribution des paires $G(R)$.

2.5 Les transitions bande de conduction-niveau accepteur ($e-A^{\circ}$)

L'électron libre de la bande de conduction peut se recombiner avec le trou de l'accepteur et donner naissance à la recombinaison radiative notée (e,A). Ceci se traduit sur le spectre de photoluminescence par l'apparition d'une raie [2.46] située à

$$h\nu = E_g - E_A + \frac{1}{2} K T \quad (2.15)$$

où $\frac{1}{2} K T$ est l'énergie thermique des électrons libres dans la bande de conduction.

2.6 Les répliques avec phonons des raies d'excitons liés

L'interaction des porteurs ' électrons et trous ' avec les vibrations du réseau provoque l'émission de phonons. Dans les semiconducteurs à gap direct, tel que CdTe, les recombinaisons radiatives, que nous avons énumérées, se font essentiellement au centre de la zone de Brillouin ($K=0$) avec émission de phonons optiques longitudinaux. Cette émission se traduit sur les spectres de photoluminescence, pour chaque recombinaison radiative, par des raies qui sont des répliques phonons de la raie principale à zéro phonon. L'espacement énergétique entre deux répliques consécutives est égale à l'énergie $\hbar\omega_{LO}$ du phonon longitudinal optique ($\hbar\omega_{LO} = 21.3$ meV pour CdTe [2.47], [2.48]).

Hopfield [2.49] a montré que l'intensité des répliques phonons suit une loi de Poisson :

$$I_n = I_0 \frac{S^n}{n!} \quad (2.16)$$

où I_n est l'intensité de la $n^{\text{ième}}$ réplique phonon,

I_0 l'intensité de la raie à zéro phonon et S le facteur de couplage électron (trou)-phonon.

Bibliographie

- [2.1] M. Aven & J.S. Prener
Physics and Chemistry of II-VI Compounds
North-Holland publishing Company-Amsterdam (1967)
- [2.2] Proceeding of the International Symposium on CdTe
Strasbourg 1971 Ed : P. Siffert, A. Cornet
- [2.3] 2nd International Symposium on CdTe-Strasbourg (1976)
Revue de Physique Appliquée Tome 12 N° 2 (1977)
- [2.4] R.K. Willardson & C. beer
semiconductors and Semimetals Academic press
- [2.5] R.O Bell, F.V. Wald, C. Canali, F. Nava & G Ottaviani
IEEE Trans Nucl Sc Ns 21 (1), (1974), 331
- [2.6] R. Stuck, A. Corret, C. Charaguer & P. Siffert
J of Phys and Chem of Sol 37, (1976), 989
- [2.7] F. Segall, M. R. Lorenz & R.E. Halsted
Phys. Rev. 129, (1963), 2471
- [2.8] N. V. Agrinskaya, M. V. Aleskeenko, E. N. Arkad'eva, O. A. Matveev & S.A. Prokof'ev
Sov. Phys. Semicond. 9, (1975), 208
- [2.9] H. H. Woodbury & M. Aven
Phys. Rev. B 9, (1974), 5195
- [2.10] J.M. Francou, K. Saminadayar & J.L Pautrat
Phys Rev B 41 (17), (1990), 12035
- [2.11] N.C. Giles, R.N. Bicknell & J.F. Schetzina
J. Vac. Sci. Technol A5 (5), (1987), 3064
- [2.12] De Nobel
Philips Res Rept 14, (1959), 361
- [2.13] F.A Kröger
a) The chemistry of imperfect crystals
b) Rev Phys Appl 12, (1977), 205
- [2.14] N.C. Gilles, S. Hwang, J.F. Schetzina, S. McDevitt & C.J. Johnson
J Appl Phys 64 (5) (1988), 2656
- [2.15] F.A. Kröger & D. De Nobel
J Electron 1, (1955), 190

- [2.16] N.C. Giles, R.N. Bicknell & J.F. Schetzina
J. Vac. Sci. Technol A5 (5), (1987), 3064
- [2.17] E. Molva
Thèse de doctorat d'état, Grenoble (1983)
- [2.18] T.A. Kuhn, W. Ossau, R.N. Bicknell-Tassius & G. Landwehr
Appl Phys Lett 55 (25), (1989), 2637
- [2.19] D.M. Hofmann, P. Omling G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz & D. Sinerius
Phys Rev B 45 (11), (1992), p 6247
- [2.20] C.E. Barnes & K. Zanio
J of Applied Physics 46 (9) (1975)
- [2.21] J.J. Hopfield
Int conf on semicond Paris(1964)
- [2.22] M. A. Lampert
Phys. Rev. Letters 1, (1958), 450
- [2.23] E. Molva
Thèse de 3^{ème} cycle, Grenoble (1980)
- [2.24] J. I. Pankove
Optical processes in semiconductors, New York (1975)
- [2.25] R. Romestain & N. Magnéa
Solid State Commun 32, (1979), 1201
- [2.26] P. Hiesinger, S. Suga, F. Willmann & W. Dreybrodt
Phys Stat Sol (b) 67, (1975), 641
- [2.27] R.E. Holsted & M. Aven
Phys Rev Lett 14 (64) (1965)
- [2.28] J.P. Noblanc, J. Loudette & J.L. Pautrat
Phys Rev B 41 (17) (1990-I), pp 12035-12046
- [2.29] E. Molva, J.L. Pautrat, K. Saminadayar, G. Milchberg & N. Magnea
Phys Rev B 30 (1984)
- [2.30] Donald E. Cooper, J. Bajaj & PR. Newman
journal of Growth 86 (1988), 544-551
- [2.31] N.C. Giles, S. Hwang & J.F. Schetzina
J Appl Phys 64 (1) (1988)
- [2.32] N.C. Giles, R.N Bicknell et J.F. Schetzina
J Vac Sci Technol A5 (5) (1987), 3064

[2.33] ch. Onodera
J of crystal growth (1990), 101

[2.34] Mitsuru Ekawa, Kazuhito Yasuda, Touati Ferid & Manabu Saji, Akikazu Tanaka
J Appl Phys 71 (6) (1992), 2669

[2.35] P.M. Amirtharaj & N.K. Dhar
J Appl Phys 67 (6) (1990)

[2.36] Ximin Huang, Ge Lin & Yumei Jing
J of Luminescence 40& 41 (1988), 377

[2.37] J.L. Dessus
Thèse de spécialité-Université de Grenoble (1981)

J.L. Dessus, L.S. Dang, A. Nahmani, & R. Romestain
solid.State.Comm 37, (1981), 689

[2.38] P.J. Dean & D.C. Herbert
Topics in current physics Vol 14, Excitons
ed K. Cho, Springer verlag, Berlin (1979)

[2.39] J.R. Haynes
Phys Rev Lett 4, (1960), 361

[2.40] R.E. Halsted & M. Aven
Phys Rev Lett 14, (1964), 64

[2.41] J. M. Francou
Thèse de doctorat Université de Grenoble (1985)

[2.42] J.J Hopfield, D.C. Thomas & M. Gershenzon
Phys Rev Lett 10, (1963), 162

[2.43] D.G. Thomas, J.J. Hopfield & M.W. AUGUSTYNIAK
Phys Rev 140 A, (1965), 202

[2.44] P.J. Dean
Progress in solid state chemistry Mc Caldin-Sanorjai, Pergamon V8 (1973)

[2.45] H. Reiss
J Chem Phys 25, (1956), 400

H. Reiss, C.S. Fuller & F.J Morin
Bell syst tech J 35, (1965), 535

[2.46] D.M Eagles
J Phys Chem of Solids 16, (1960), 76

[2.47] K. Zanio
Semiconductors and Semimetals Vol 13 CdTe ed Willardson, Beer (Academic press) (1978)

[2.48] A.J. Strauss
Rev Phys Appl 12 N° 2, (1977), 167

[2.49] J.J. Hopfield
J Phys Chem of Solids 10, (1959), 110

[2.50] M. Brousseau
Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs, (Les Editions de Physiques, Paris, 1988)

CHAPITRE 3

Aspects théoriques du Couplage électron (trou)-phonon et de la correction de cellule centrale dans les semiconducteurs

3.1. Introduction	42
3.2 Facteur de Huang-Rhys des recombinaisons ($e-A^0$) et (D^0-A^0).....	44
3.2.1 Calcul du facteur de Huang-Rhys	44
3.2.1.1. Potentiel d'interaction électron-phonon V_q	48
3.2.1.2. Densité de charge électronique	50
a- Recombinaison bande de conduction-accepteur ($e-A^0$).....	50
b- Recombinaison donneur-accepteur (D^0-A^0).....	51
3.2.2 La méthode des moments.....	52
3.3 Energie de liaison des impuretés et correction de cellule centrale.....	53
3.3.1. Modèles de l'énergie de liaison	55
3.3.2 Modèle du défaut quantique.....	60
Bibliographie.....	63

CHAPITRE 3

Aspects théoriques du Couplage électron (trou)-phonons et de la correction de cellule centrale dans les semiconducteurs

Dans ce chapitre, après une brève description du facteur de Huang-Rhys 'S' à l'aide de la notion de diagramme de configuration, nous développons un modèle théorique permettant d'évaluer ce facteur en fonction des rayons effectifs des donneurs et des accepteurs. Ces rayons sont ensuite obtenus à partir d'un calcul variationnel de l'énergie de liaison de l'impureté prenant en compte la correction de cellule centrale. Enfin nous décrivons la méthode des moments qui permet, à l'aide d'une analyse numérique des spectres de photoluminescence, de déterminer le facteur de couplage S.

3.1. Introduction

Dans un semiconducteur, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Ces vibrations sont ressenties par les particules liées (électrons, trous, excitons).

Cette interaction se traduit sur les spectres de photoluminescence ou d'absorption par l'apparition, pour chaque raie principale, d'une ou de plusieurs raies ou répliques avec phonons. L'espacement entre deux de ces répliques successives est égal à l'énergie d'un phonon optique longitudinal et l'intensité de ces répliques suit une loi de distribution de Poisson. Une description qualitative des processus optique (absorption et photoluminescence) est obtenue à l'aide d'un diagramme de configuration.

• Diagramme de configuration

Dans ce diagramme, la vibration active est décrite par un seul paramètre appelé coordonnée de configuration et notée Q.

La figure (3.1) illustre le diagramme de configuration pour un système à deux états électroniques e et g. Les énergies des modes vibratoires de l'état fondamental e et de l'état excité g sont ceux d'un oscillateur harmonique dont les énergies sont de la forme $(n+1/2)\hbar\omega$. L'énergie de vibration de ces états est représentée en fonction de la coordonnée de configuration Q.

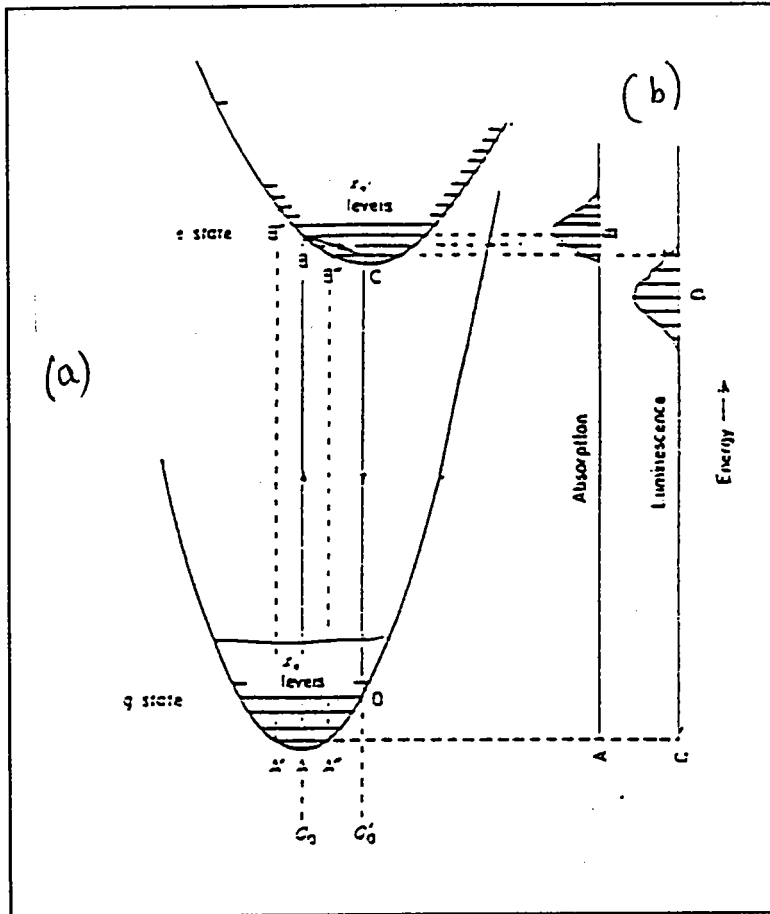


Figure 3.1 : a) diagramme de configuration [3.1]
 b) spectre théorique d'absorption et d'émission en fonction de l'énergie.

Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, les transitions optiques se font en un temps très court de telle sorte que le réseau n'a pas le temps de se réarranger. Ces transitions se font par conséquent verticalement, les coordonnées de configuration de l'état initial et de l'état final sont les mêmes, c'est le principe de Franck-Condon.

En absorption on observe les transitions individuelles (AB, A'B' et A''B'') de g vers les différents modes excités de e. L'enveloppe de ces transitions représente le spectre d'absorption (Fig 3.1 b).

La transition entre les modes vibratoires fondamentaux de g et e, apparaît sous forme d'une raie assez fine, c'est la raie à zéro-phonon.

En émission la transition AB permet de peupler plusieurs niveaux vibratoires de l'état excité e. L'énergie de vibration est transmise au reste du cristal qui se désexcite non radiativement vers le mode vibratoire fondamental de e (transition BC). Le système relaxe alors vers l'état fondamental g en se désexcitant radiativement de C vers D : on obtient ainsi le spectre d'émission (fig 3.1. b). Les spectres d'absorption et d'émission, relatifs au même défaut, sont symétriques par rapport à la raie à zéro-phonon. (effet miroir).

A cause de l'interaction électron-réseau, on remarque une chute en énergie entre l'absorption et l'émission. C'est l'effet Stokes ($E_{A \rightarrow B} > E_{C \rightarrow D}$).

L'intensité du couplage électron-réseau est mesuré par le facteur (S) de Huang-Rhys [3.2] qui est lié directement au déplacement latéral entre les deux états e et g :

$$S\hbar\omega = \frac{1}{2}M\omega^2(\Delta Q)^2 \quad (3.1)$$

Ce facteur est aussi lié au déplacement de Stokes par :

$$\Delta E_s = M\omega^2(\Delta Q)^2 - \hbar\omega = (2S-1)\hbar\omega \quad (3.2)$$

3. 2 Facteur de Huang-Rhys des recombinaisons (e-A⁰) et (D⁰-A⁰)

3.2.1 Calcul du facteur de Huang-Rhys (E. KARTHEUSER)

La probabilité de transition, entre un état initial $|\Psi_i\rangle$ et un état final $|\Psi_f\rangle$, accompagnée d'émission de phonons optiques longitudinaux est donnée par :

$$W = \frac{4e^2 \omega_{if}^3}{3hc^3} |\langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle|^2 \quad (3.3)$$

Dans le cadre de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer nous pouvons séparer la fonction d'onde électronique Ψ^{el} de celle du réseau X et on a :

$$\langle \Psi_f | r | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_f^{el} | r | \Psi_i^{el} \rangle \langle X_f | X_i \rangle \quad (3.4)$$

où Ψ_f^{el}, Ψ_i^{el} sont les fonctions d'ondes électronique

et X_f, X_i les fonctions d'ondes du réseau

La probabilité de transition W est alors proportionnelle à l'élément de matrice $\langle X_f | X_i \rangle$ qui traduit le recouvrement des fonctions d'ondes vibrationnelles.

$$\langle X_f | X_i \rangle = \langle X'_f | S_{2i} | X'_i \rangle \quad (3.5)$$

$$\text{où} \quad S_{2i} = \exp\left(\sum_k \left(\frac{V_k \rho_k}{\hbar\omega} a_k - \frac{V_k^* \rho_k^*}{\hbar\omega} a_k^+\right)\right) \quad (3.6)$$

et X'_i, X'_f sont les fonctions propres de l'hamiltonien des phonons libres données par :

$$\begin{aligned} |X_i\rangle &= |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N\rangle \\ |X_f\rangle &= |m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_N\rangle \end{aligned} \quad (3.7)$$

n_i (respectivement m_i) est le nombre de phonons dans le i ème mode optique longitudinal de vecteur d'onde k_i ($i = 1 \dots \dots \dots N$) de l'état initial $|i\rangle$ (respectivement $|f\rangle$)

Ces fonctions d'ondes s'expriment en fonction des opérateurs de création a_k^+ et d'annihilation a_k ainsi qu'en fonction de l'état du réseau sans phonon $|0\rangle$.

$$\begin{aligned} |X_i\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\prod_i n_i!}} (a_{k_1}^+)^{n_1} \dots (a_{k_N}^+)^{n_N} |0\rangle \\ |X_f\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\prod_i m_i!}} (a_{k_1}^+)^{m_1} \dots (a_{k_N}^+)^{m_N} |0\rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

Le recouvrement des fonctions d'onde est donné par :

$$\langle X_f | X_i \rangle = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2} \sum_K \left| \frac{V_K \rho_K}{\hbar \omega_{LO}} \right|^2\right]}{\sqrt{\prod_i n_i! n_i'}} (0 | (a_{k_N})^{n_N} \dots (a_{k_1})^{n_1} e^{-\sum_K \frac{V_K^* \rho_K^*}{\hbar \omega_{LO}} a_K^+} e^{+\sum_K \frac{V_K \rho_K}{\hbar \omega_{LO}} a_K} (a_{k_1}^+)^{n_1} \dots (a_{k_N}^+)^{n_N} |0\rangle \quad (3.9)$$

Pour les transitions à zéro ou à un phonon $|\Delta n_i| \leq 1$ par mode longitudinal optique, le recouvrement des fonctions d'onde du réseau s'explicité ainsi :

$$\langle X_f | X_i \rangle = \exp\left(-\frac{S}{2}\right) \prod_{\Delta n_i = +1}^N \left(-\frac{V_{k_i}^* \rho_{k_i}^*}{\hbar \omega_{LO}}\right) \sqrt{n_i + 1} \prod_{\Delta n_i = -1}^N \left(\frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega_{LO}}\right) \sqrt{n_i} \prod_{i=1}^N \left(1 - n_i \left(\frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega_{LO}}\right)^2\right) \quad (3.10)$$

La probabilité de transition W résultant de transitions accompagnées de l'émission d'un nombre fixe de phonons LO est caractérisée par $(p+s)$ modes dont le nombre d'occupation augmente ($\Delta n_i = +1$) et s modes dont le nombre d'occupation diminue ($\Delta n_i = -1$). Elle est proportionnelle à

$$|\langle X_f | X_i \rangle|^2 = \exp(-S) \prod_{\Delta n_i = +1}^N \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega_{LO}} \right|^2 (n_i + 1) \prod_{\Delta n_i = -1}^N \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega_{LO}} \right|^2 n_i \prod_{i=1}^N \left(1 - n_i \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega_{LO}} \right|^2\right)^2 \quad (3.11)$$

Pour p et s donnés l'expression (3.11) s'écrit :

$$\langle X_f | X_i \rangle^2 = \frac{\exp(-S)}{s!(p+s)!} \left[\sum_{n=1}^N \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega_{LO}} \right|^2 (n_m + 1) \right]^{p+s} \left[\sum_{n=1}^N \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega_{LO}} \right|^2 (n_i) \right]^s \left[\prod_{i=1}^N \left(1 - n_i \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega_{LO}} \right|^2 \right)^2 \right] = \frac{\exp-(s+2S_-)}{s!(s+p)!} S_+^{p+s} S_-^s \quad (3.12)$$

avec
$$S_+ = \sum_{i=1}^N \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega} \right|^2 (n_i + 1) \quad (3.13)$$

et
$$S_- = \sum_{i=1}^N \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega} \right|^2 n_i \quad (3.14)$$

La probabilité totale associée à une raie donnée (p fixé) pour un état initial déterminé est proportionnelle à :

$$\exp-(s+2S_-) \sum_{s=0}^{\infty} \frac{S_+^{p+s} S_-^s}{s!(p+s)!} = \exp-(s+2S_-) \left(\frac{S_+}{S_-} \right)^{\frac{p}{2}} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(S_+ S_-)^{\frac{s+p}{2}}}{s!(p+s)!} = \exp-(s+2S_-) \left(\frac{S_+}{S_-} \right)^{\frac{p}{2}} I_p(2\sqrt{S_+ S_-}) \quad (3.15)$$

où I_p est la fonction de Bessel d'argument imaginaire d'ordre p .

En faisant la moyenne thermique sur l'état initial les grandeurs S_+ et S_- deviennent :

$$S_+ = \sum_{i=1}^N \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega} \right|^2 (\bar{n} + 1) = S(\bar{n} + 1) \quad (3.16)$$

$$S_- = \sum_{i=1}^N \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega} \right|^2 \bar{n} = S\bar{n} \quad (3.17)$$

où $\bar{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{KT}\right) - 1}$ (3.18) est la fonction d'occupation de Bose-Einstein.

Par définition le facteur de couplage de Huang-Rhys S est :

$$S = \sum_{i=1}^N \left| \frac{V_{k_i} \rho_{k_i}}{\hbar \omega} \right|^2 \quad (3.19)$$

Par suite la probabilité de transition est proportionnelle à :

$$|\langle X_f | X_i \rangle|^2 = \exp-(2\bar{n}+1)S \left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}} \right)^{\frac{p}{2}} I_p(2S\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}) = \exp \left[-s \cdot \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2KT} \right) + \left(\frac{p\hbar\omega}{2KT} \right) \right] \cdot I_p \left(\frac{S}{\text{Sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2KT} \right)} \right) \quad (3.20)$$

Remarque :

A basses températures ($T \approx 0$) seul le niveau vibratoire fondamental est occupé, l'expression (3.20) se simplifie :

$$|\langle X_f | X_i \rangle|^2 = \frac{S^p e^{-s}}{p!} \quad (3.21)$$

et on retrouve ainsi la distribution de Poisson

$$w_p = \begin{cases} |\langle p | 0 \rangle|^2 = \frac{S^p}{p!} e^{-s} & \text{si } p \geq 0 \\ 0 & \text{si } p < 0 \end{cases} \quad (3.22)$$

La figure 3.2 représente la forme du spectre d'émission théorique à $T \approx 0$ calculée à partir de l'équation 3.22 pour différentes valeurs de S.

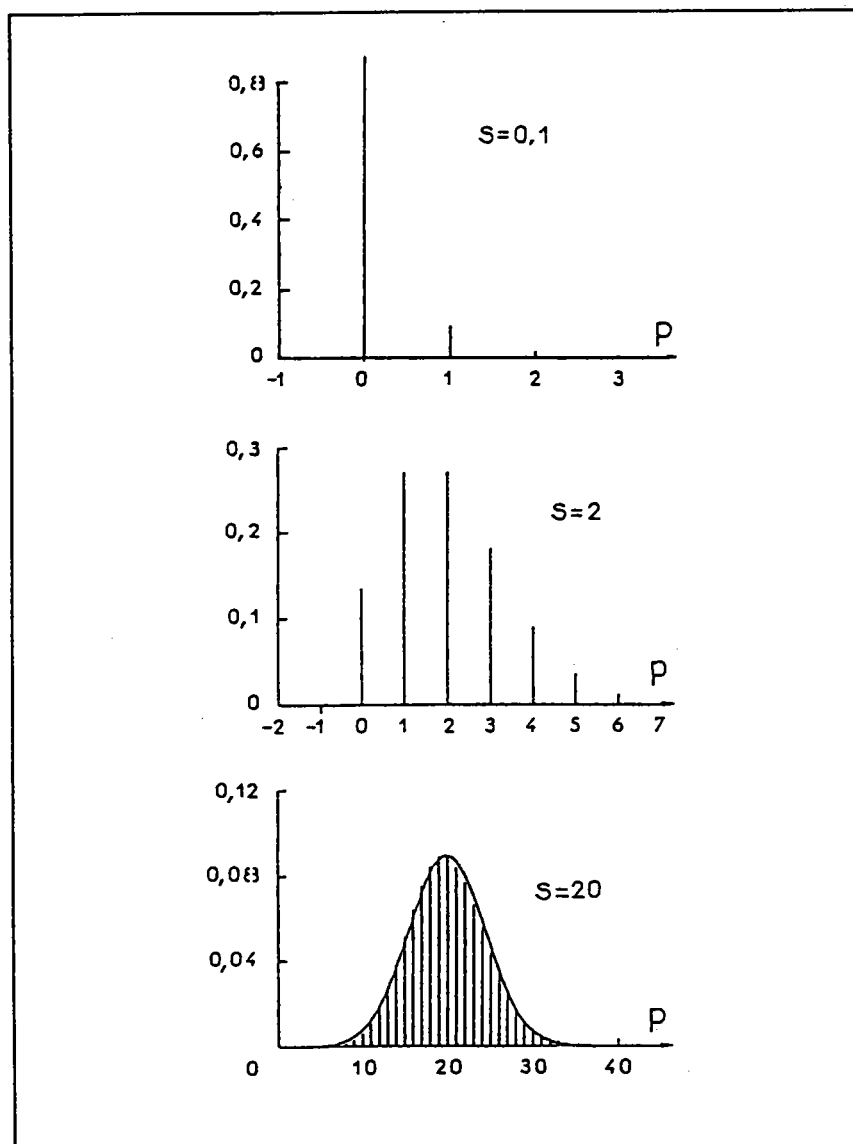


Figure 3.2 : La forme du spectre d'émission théorique à $T=0$ pour différentes valeurs de S [3.3].

Le facteur " S " donnant l'amplitude de l'interaction électron (trou)-phonon fait intervenir la densité de charge électronique ρ_q , le potentiel d'interaction électron-phonon V_q ainsi que l'énergie $\hbar\omega$ du phonon mis en jeu (phonon optique longitudinal) :

$$S = \sum_q \frac{|V_q|^2 |\rho_q|^2}{(\hbar\omega_{LO})^2} \quad (3.23)$$

3.2.1.1. Potentiel d'interaction électron-phonon V_q

L'approximation de Born-Oppenheimer suppose que les noyaux lourds sont figés dans leur position d'équilibre R_i . Le potentiel d'interaction entre ces ions et un électron de la bande de conduction repéré par r est de la forme :

$$V(r, \{R^0\}) = \sum_i^N V(|R_i^0 - r|) \quad (3.24)$$

Or dans un réseau atomique réel, l'agitation thermique provoque la vibration r_i des noyaux atomiques autour de leur position d'équilibre R_i .

Le potentiel d'interaction est décrit alors par : $V(r, \{R\})$ avec $R = R_0 + r$

Dans le développement de $V(r, \{R^0\})$ en fonction de r_i , la contribution la plus importante est donnée par le terme linéaire en r_i . Dans ce cas l'interaction électron-phonon est une somme de contribution provenant des différents modes normaux de vibrations :

$$V_{e-p} = \sum_q V_q(r) a_q e^{iqr} + V_q^*(r) a_q^+ e^{-iqr} \quad (3.25)$$

où a_q^+ et a_q sont les opérateurs de création et de destruction respectivement pour le mode q et V_q mesure la force du couplage entre l'électron et les phonons longitudinaux optique (LO).

En effet, dans un réseau cristallin, l'électron chargé négativement interagit avec les ions ou les atomes du cristal et crée une déformation locale du réseau. L'électron et le champ de déformation qui lui est associé est une quasi-particule [3.4] appelée " polaron ". L'interaction électron-phonon réduit l'énergie de la particule de la quantité $\alpha_0 \hbar \omega$ qui est l'énergie propre de l'électron dans le champ de polarisation. La masse du polaron [3.5] est donnée en fonction de la masse de la particule par la relation :

$$m^* = m \left(1 + \frac{\alpha_0}{6} \right) \quad (3.26)$$

où α_0 est la constante de couplage :

$$\alpha_0 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \hbar \omega_{LO}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (3.27)$$

C'est l'énergie exprimée en unité $\hbar \omega$ d'une particule d'extension $\left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{1}{2}}$ se déplaçant dans un milieu diélectrique.

Afin d'obtenir la forme du coefficient V_q , il faut déterminer le champ électrique macroscopique produit par les vibrations optiques longitudinales du cristal. Ce coefficient vaut :

$$V_q = - \frac{ie}{q} \left(\frac{2\pi\hbar\omega_{LO}}{V} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

qui peut être exprimé en fonction de la constante de couplage α_0 :

$$|V_q|^2 = \frac{4\pi}{V} \alpha_0 (\hbar\omega)^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{q^2} \quad (3.29)$$

3.2.1.2. Densité de charge électronique

a- Recombinaison bande de conduction-accepteur (e-A⁰)

La fonction d'onde attachée au trou de l'accepteur est de la forme hydrogénoïde :

$$\Phi(r_h) = \frac{1}{(\pi a_h^3)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{-r_h}{a_h}\right) \quad (3.30)$$

où a_h est le rayon effectif de l'accepteur.

Le coefficient ρ_q est la transformée de Fourier de la densité de charge électronique qui est donné par :

$$\rho_q = \langle \Phi_h | e^{iqh} | \Phi_h \rangle = \int dr |\Phi_h(r_h)|^2 e^{iqh} \quad (3.31)$$

Après calcul (§ annexe B) nous obtenons :

$$\rho_q = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_h q}{2} \right)^2 \right]^2} \quad (3.32)$$

Le facteur de Huang-Rhys est donné par :

$$S = \sum_q \frac{|V_q|^2 |\rho_q|^2}{(\hbar\omega_{LO})^2} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dq \frac{|V_q|^2 |\rho_q|^2}{(\hbar\omega_{LO})^2} \quad (3.33)$$

Après calcul (§ annexe C) :

$$S = \frac{5}{16} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{a_h} \frac{1}{\hbar \omega_{LO}} \quad (3.34)$$

b- Recombinaison donneur-accepteur (D^0-A^0)

La fonction d'onde décrivant l'interaction donneur-accepteur est de la forme :

$$\Phi_{D-A}(r_e, r_h, R) = \frac{1}{(\pi^2 a_e^3 a_h^3)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{-r_e}{a_e}\right) \exp\left(\frac{-|r_h - R|}{a_h}\right) \quad (3.35)$$

Le donneur est pris comme origine des coordonnées (Fig 3.3).

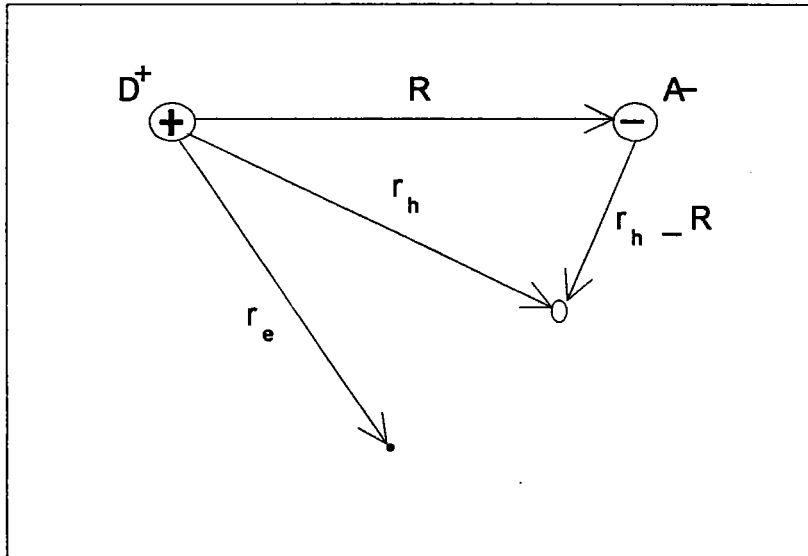


Figure 3.3 : Modèle de la paire donneur-accepteur.
-les coordonnées de l'électron, du trou et de l'accepteur
A⁻ sont prises par rapport au donneur D⁺.

Dans ce cas la densité de charge est donnée par :

$$\rho_q = \langle \Phi_{D-A} | e^{iqr_e} - e^{iqr_h} | \Phi_{D-A} \rangle \quad (3.36)$$

Après calcul (§ Annexe B) on a :

$$\rho_q = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_e q}{2} \right)^2 \right]^2} - \frac{e^{iqR}}{\left[1 + \left(\frac{a_h q}{2} \right)^2 \right]^2} \quad (3.37)$$

Les expressions (3.29) et (3.37) nous permettent (§ annexe C) d'avoir l'expression analytique du facteur de Huang-Rhys de la recombinaison radiative (D^0-A^0) :

$$S = S_D \left\{ \frac{5}{8} \left(1 + \left(\frac{a_e}{a_h} \right) \right) - \frac{a_e}{R} \left[1 - \frac{e^{-\frac{2R}{a_e}}}{\left(1 - \left(\frac{a_h}{a_e} \right)^2 \right)^3} \left[1 - 3 \left(\frac{a_h}{a_e} \right)^2 + \left(1 - \left(\frac{a_e}{a_h} \right)^3 \right) \frac{R}{a_e} \right] + \frac{e^{-\frac{2R}{a_h}}}{\left(\left(\frac{a_e}{a_h} - 1 \right)^2 \right)^3} \left[1 - 3 \left(\frac{a_e}{a_h} \right)^2 + \left(1 - \left(\frac{a_e}{a_h} \right)^2 \right) \frac{R}{a_h} \right] \right] \right\} \quad (3.38)$$

$$\text{où } S_D = \left(\frac{e^2}{2\alpha_e \hbar \omega_{LO}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (3.39)$$

a_h et a_e sont les rayons effectifs respectivement de l'accepteur et du donneur.

3.2.2 La méthode des moments

Le facteur de Huang-Rhys peut être déterminé expérimentalement soit au moyen de la relation (3.22) soit à l'aide de la méthode des moments développée par Lax [3.6].

L'intensité de la raie d'émission due à la transition de l'état b_n vers l'état a_m est proportionnelle au carré de l'élément de matrice dipolaire électrique.

$$I_n = I_{b \rightarrow a}(E) = \sum_m a V_m |\langle \Psi_{b_n} | e \cdot r | \Psi_{a_m} \rangle|^2 \delta(E - E_{a_m} + E_{b_n}) \quad (3.40)$$

En remplaçant δ par sa transformée de Fourier et après intégration par rapport à E , on obtient l'expression du moment d'ordre q :

$$M_q = \int_{-\infty}^{+\infty} I_n(E) (E - E_0)^q dE \quad (3.41)$$

où E_0 est donné par :

$$M_0 = E_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} I_m(E) dE \quad (3.42)$$

Les quatre premiers moments ont été calculés par Kelley [3.7] dans le cas général où la fréquence du mode unique couplé change avec l'état électronique du défaut ($\omega_a \neq \omega_b$).

Ces expressions se simplifient dans le cas où $\omega_a = \omega_b$

$$M_0 = |\langle \Psi_a | e \cdot r | \Psi_b \rangle|^2 = \int_0^\infty I(E) dE \quad (3.43)$$

$$\bar{E} = \frac{M_1}{M_0} = E_0 - S\hbar\omega = \int_0^\infty E I(E) dE \quad (3.44)$$

$$\frac{M_2}{M_0} = S (\hbar\omega)^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2KT}\right) = \int_0^\infty (E - \bar{E})^2 I(E) dE \quad (3.45)$$

$$\frac{M_3}{M_0} = - S (\hbar\omega)^3 = \int_0^\infty (E - \bar{E})^3 I(E) dE \quad (3.46)$$

$$\frac{M_4}{M_0} = S (\hbar\omega)^4 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2KT}\right) + 3S^2 (\hbar\omega)^4 \coth^2\left(\frac{\hbar\omega}{2KT}\right) = \int_0^\infty (E - \bar{E})^4 I(E) dE \quad (3.47)$$

Le traitement numérique des spectres de luminescence, nous permet de déterminer ces moments et par suite le facteur de couplage S et l'énergie du phonon optique longitudinal.

3.3 Energie de liaison des impuretés et correction de cellule centrale

Le facteur de Huang-Rhys S augmente avec l'énergie de liaison de l'impureté. En considérant le cas le plus simple (relation 3.34) de la transition ($e-A^0$) et à l'aide du modèle hydrogénoïde nous allons montrer cette dépendance de S vis à vis de la profondeur de l'impureté.

• Modèle hydrogénoïde

Pour illustrer le modèle hydrogénoïde, supposons l'existence d'une impureté acceptrice neutre dans un semiconducteur. Cet accepteur peut piéger un électron de la bande de valence. L'impureté ionisée polarise le cristal et crée ainsi un potentiel coulombien écranté par la constante diélectrique ϵ_∞ optique du matériau :

$$V(r) = -\frac{e^2}{\epsilon_0 r} \quad (3.48)$$

Le trou de la bande de valence peut être lié à l'impureté grâce à ce potentiel.

Si on néglige la dégénérescence de la bande de valence et le couplage spin-orbite, le système (accepteur ionisé + trou lié) peut être traité par analogie avec l'atome d'hydrogène. Ceci est valable à condition de prendre en considération la variation de la masse de la particule liée (trou) due à l'influence du potentiel périodique (masse effective du trou m^*_h).

l'hamiltonien du système simple (accepteur ionisé-trou lié) est égal à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*_h} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} \quad (3.49)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger à l'aide d'une fonction d'onde de type hydrogénoïde:

$$\Phi(r) = -\frac{1}{(\pi a^3)^{1/2}} \exp\left(\frac{-r}{a}\right) \quad (3.50)$$

fournie les niveaux d'énergie :

$$E_n = -\frac{m_h^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.51)$$

Le rayon correspondant est le rayon de Bohr effectif :

$$a_h^* = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{m_h^* e^2} \quad (3.52)$$

L'énergie de liaison de l'accepteur est :

$$E_A = R_H \frac{a_0}{a_h^* \epsilon_0} \quad (3.53)$$

où R_H est le Rydberg Hydrogéoïde.

En combinant les relations (3.34) et (3.53) on obtient :

$$S(e-A^\circ) = \left[\frac{5}{8} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{a_h}{a_0} \frac{1}{R_H \hbar \omega_{LO}} \epsilon_0^2 \right] E_A^2 \quad (3.54)$$

Ainsi le facteur S augmente avec la profondeur de l'impureté. En effet, il a été prouvé expérimentalement (cf tableau 3.1) que S est bien proportionnel au carré de l'énergie de liaison E_A des accepteurs dans CdTe [3.8] :

$$S(e-A^\circ) = 76 E_A^2 \quad (E_A \text{ en eV}) \quad (3.55)$$

où E_A est calculé en considérant la recombinaison $(e-A^\circ)$.

	Energie de liaison (meV)	Facteur de couplage S
Li	58	0.26
Ag	107	0.88
Cu	147	1.62

Tableau 3.1 : Energie de liaison et facteur de couplage des accepteurs Li, Ag et Cu dans CdTe.

3.3.1. Modèles de l'énergie de liaison

Le modèle hydrogénoïde nous donne une énergie de liaison unique ($E_A^{(*)} = 32$ meV) pour les différents accepteurs, ce qui est en désaccord avec les résultats expérimentaux. En effet l'énergie de liaison des accepteurs varie d'une impureté à l'autre comme le montre le tableau 3.1.

La différence énergétique entre l'énergie expérimentale et celle obtenue par la théorie de la masse effective est appelée " énergie de la cellule centrale ".

Afin de calculer l'énergie de liaison " exacte" de l'impureté, il faut tenir compte à la fois de la structure électronique du cristal hôte et de celle de l'impureté, ce qui nécessite des calculs extrêmement lourds.

Le problème peut être résolu, en simulant les effets produits par l'impureté, à l'aide d'un potentiel analytique de faible portée dit potentiel de correction de cellule centrale .

Cet hamiltonien du système est:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} + \sum_q \hbar \omega_q^+ a_q^+ a_q + \sum_q [V_q a_q (e^{iq \cdot r} - 1) + V_q^* a_q^+ (e^{-iq \cdot r} - 1)] + V_{cc}(r) \quad (3.56)$$

(*) Cette énergie est calculée avec la masse du trou léger $m_h = 0.12 m_0$

Le terme $\sum_q \hbar \omega_q^+ a_q$ est dû à la contribution des phonons, alors que le terme $\sum_q [V_q a_q (e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - 1) + V_q^* a_q^+ (e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - 1)]$ provient de l'interaction entre les porteurs de charge (électron-noyau) et les modes de vibration longitudinaux optique.

A l'aide d'une transformation canonique adéquate (§ annexe D) l'expression (3.56) se réécrit sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} + V_{cc}(r) - \frac{1}{2} \sum_q \frac{|V_q|^2}{\hbar \omega_{LO}} [\rho_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \rho_q^* e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}] \quad (3.57)$$

le dernier terme est l'énergie de réajustement du réseau cristallin due à l'interaction électron (trou)-phonons :

$$\frac{1}{2} \sum_q \frac{|V_q|^2}{\hbar \omega_{LO}} [\rho_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \rho_q^* e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}] = S \cdot \hbar \omega_{LO} \quad (3.58)$$

Le potentiel de cellule centrale doit rendre compte de deux faits :

- 1) traduire la relaxation du gaz électronique due à l'excès de charge de l'impureté.
- 2) La perturbation du réseau due à l'incorporation de l'impureté.

La première condition est satisfaite en tenant compte de la dispersion de la fonction diélectrique en fonction du vecteur d'onde q [3.9] :

$$\epsilon_\infty(q) = \epsilon_\infty \frac{q^2 + K^2}{\epsilon_\infty q^2 + K^2} \quad (3.59)$$

où K est une caractéristique du cristal dont la valeur est $K=1.352 \text{ \AA}^{-1}$. Elle est obtenue par réajustement de la fonction analytique (3.59) au calcul numérique effectué par Vinsome[3.10] (Fig 3.4) en prenant pour la constante diélectrique statique la valeur ($\epsilon_\infty = 7.13$) mesurée par Litton [3.11].

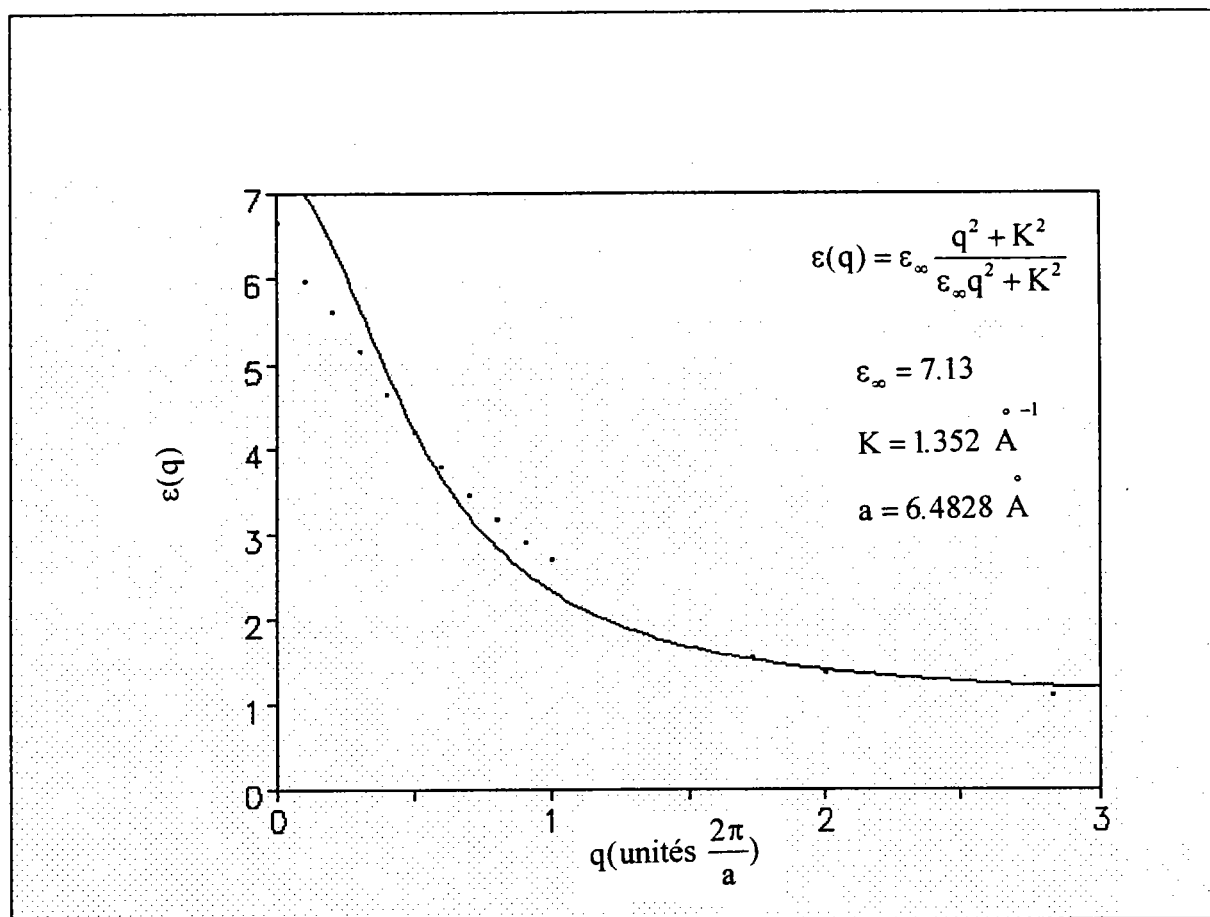


Figure 3.4 : Dispersion de la fonction diélectrique en fonction du vecteur d'onde q .

Le potentiel coulombien est obtenu par la transformée de Fourier :

$$V(r) = -4 \pi e^2 \int dq \frac{e^{iqr}}{\epsilon_{\infty}(q)q^2} \quad (3.60)$$

Après intégration (§ annexe E) :

$$V(r) = -\frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} (\epsilon_{\infty} - 1) e^{-\kappa r} \quad (3.61)$$

Cependant la deuxième condition peut être vérifiée en prenant un potentiel de faible portée qui rend compte au mieux de la perturbation du réseau causée par l'impureté. Dans ce cas le potentiel choisi est de la forme :

$$V(r) = - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} \lambda' \quad (3.62)$$

Le paramètre variationnel sans dimension λ' est déterminé pour chaque impureté, à l'aide d'un calcul variationnel, en exigeant que l'énergie de liaison théorique soit exactement égale à sa valeur expérimentale.

La correction de cellule centrale est alors donnée par :

$$V_{cc}(r) = - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} [(\epsilon_{\infty} - 1)e^{-kr} + \lambda'] \quad (3.63)$$

En conclusion, le potentiel global est obtenu en rajoutant le potentiel de la correction de cellule centrale au potentiel hydrogénoïde :

$$V(r) = - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} + V_{cc}(r) = - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} [\lambda' + (\epsilon_{\infty} - 1)e^{-kr}] \quad (3.64)$$

Munnix et al [3.12] ont proposé un potentiel avec correction de cellule centrale du même type que le précédent et l'ont appliqué avec succès aux spectres de recombinaison des paires donneurs accepteurs dans GaP et ZnTe. Ce potentiel est de la forme :

$$V(r) = - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} [(\epsilon_{\infty} - 1)(e^{-kr} + \lambda e^{-\delta r})] \quad (3.65)$$

Le paramètre λ est égal à ± 1 suivant la profondeur de l'impureté considérée. Le paramètre K est le même que celui décrit précédemment et la paramètre δ est obtenu, à l'aide d'un calcul variationnel, en exigeant que l'énergie de liaison expérimentale soit exactement égale à l'énergie théorique.

La correction de cellule centrale est plus importante (équation 3.63) dans le cas des accepteurs dans CdTe, par conséquent elle ne peut être traitée par perturbation.

Dans ce cas le problème peut être résolu à l'aide de la méthode variationnelle en minimisant la valeur moyenne de l'énergie :

$$E_i = \langle \Psi(r) | H | \Psi(r) \rangle \quad (3.66)$$

A l'aide d'une fonction d'onde hydrogénoïde :

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \quad (3.67)$$

le calcul de la valeur moyenne de l'énergie conduit à l'expression analytique (§ annexe F) :

$$E_i(a, \lambda') = R^* \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a} \left\{ \frac{11}{8} + \frac{5}{8} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right\} - \frac{2\epsilon_0}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa a}{2} \right)^2} - \frac{2\epsilon_0 \lambda'}{\epsilon_\infty a} \right) \right] \quad (3.68)$$

où R^* est le Rhydberg effectif et a le paramètre variationnel exprimer en fonction du rayon de Bohr effectif a^* .

La minimisation de $E_i(a, \lambda')$ par rapport au paramètre a et pour différentes valeurs de peut être réécrite dans le système d'unité atomique :

$$E_i(a, \lambda') = R_H \left[\frac{1}{a^2} \frac{m_0}{m^*} - \frac{1}{a} \left\{ \frac{11}{8} \frac{1}{\epsilon_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{\epsilon_\infty} \right\} - \frac{2}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa a}{2} \right)^2} - \frac{2\lambda'}{\epsilon_\infty a} \right) \right] \quad (3.69)$$

où R_H est le Rydberg hydrogénoïde et a le paramètre variationnel exprimé en fonction du rayon de Bohr a_0 .

Le calcul variationnel de l'énergie de liaison avec le potentiel de Munnix est similaire au précédent et conduit à l'expression analytique :

$$E_i = R^* \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a} \left\{ \frac{11}{8} + \frac{5}{8} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right\} - \frac{2\epsilon_0}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa a}{2} \right)^2} + \frac{\lambda}{\left(1 + \frac{\delta a}{2} \right)^2} \right) \right] \quad (3.70)$$

où R^* est le Rydberg effectif et a le paramètre variationnel exprimer en fonction du rayon de Bohr effectif a^* .

En conclusion, les expressions (3.69) et (370) permettent, à l'aide d'un calcul variationnel, d'évaluer les rayons effectifs des impuretés (donneurs et accepteurs) dans CdTe.

Ces rayons serviront dans le calcul du facteur de Huang-Rhys (§ 3.2) des différentes recombinaisons radiatives des bandes à 1.45 et 1.55 eV.

3.3.2 Modèle du défaut quantique

La méthode du défaut quantique peut être utilisée pour évaluer les rayons effectifs des impuretés. Cette méthode a été développée initialement [3.12] pour étudier le déplacement chimique dû aux impuretés profondes dans les semiconducteurs comme le silicium.

Pour illustrer ce modèle, considérons un semiconducteur dopé, à grande distance de l'impureté, le potentiel est coulombien et l'équation de la masse effective s'écrit :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} - E_{\text{Obs}} \right\} F(r) = 0 \quad (3.71)$$

L'énergie E_{Obs} est l'énergie observé. Elle est égale à la somme de l'énergie expérimentale et de l'énergie $\alpha \hbar \omega$ due à l'interaction électron (trou) -phonon :

$$E_{\text{obs}} = E_{\text{exp}} + \alpha \hbar \omega \quad (3.72)$$

La résolution de l'équation (3.71) fournit :

- les valeurs propres de l'énergie :

$$E_{\text{obs}} = \frac{-\hbar^2}{2M^* a_B^{*2} \gamma^2} = -\frac{R_Y^*}{\gamma^2} \quad (3.73)$$

où $\gamma (\leq 1)$ est le nombre quantique principal effectif donné par :

$$\gamma = \left(\frac{R_Y^*}{E_{\text{exp}} + \alpha \hbar \omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.74)$$

$a_B^* = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2}$ le rayon de Bohr effectif

et $R_Y^* = -\frac{\hbar^2}{2m^* a^*}$ le Rhydberg effectif issu de la théorie de la masse effective.

Le rayon effectif de l'impureté est alors le produit du rayon de Bohr effectif par le nombre quantique γ :

$$a_{\text{eff}}^* = a_B^* \gamma \quad (3.75)$$

Or à cause de la correction de cellule centrale, on peut aussi définir le Rhydberg effectif par l'expression :

$$R_Y^* = -\frac{e^2}{\epsilon_0 a^*} \quad (3.76)$$

Cette nouvelle définition du Rhydberg effectif nous permet d'écrire l'énergie d'ionisation sous la forme :

$$E_{\text{obs}} = -\frac{e^2}{\epsilon_0 a^* \gamma^2} = -\frac{e^2}{\epsilon_0 a_{\text{eff}}^*} \quad (3.77)$$

et le rayon effectif ainsi défini $a_{\text{eff}}^* = \gamma^2 a^*$ est plus petit. La valeur moyenne de ces deux rayons est :

$$a_{\text{moyen}} = \frac{\gamma(\gamma+1)}{2} a^* \quad (3.78)$$

Les limites inférieure et supérieure du rayon de l'impureté sont obtenues respectivement par les expressions (3.78) et (3.75).

Ainsi, connaissant au préalable l'énergie de liaison expérimentale de l'impureté, la méthode du défaut quantique est un moyen rapide d'évaluation du rayon effectif de l'impureté.

- la fonction d'onde [3.14] de la forme :

$$F_Y(r) = \left[\frac{D(\gamma)}{\sqrt{4\pi\gamma a_B^*}} \left(\frac{2}{\gamma a_B^*} \right)^\gamma \frac{1}{\Gamma(\gamma+1)} \right] r^{\gamma-1} \exp\left(-\frac{r}{\gamma a_B^*}\right) {}_2F_0\left(1-\gamma, \gamma, -\frac{\gamma a_B^*}{2r}\right) \quad (3.79)$$

où ${}_2F_0$ représente la fonction hypergéométrique [3.15] et $D(\gamma)$ est la constante de normalisation donnée par :

$$|D(\gamma)| = \frac{\pi}{|\sin(\gamma\pi)|} \left[\frac{1}{2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(\gamma-m-1)^2(\gamma-m)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.80)$$

Remarque:

Dans le cas d'un potentiel coulombien pur la fonction d'onde du niveau fondamental se simplifie ($\gamma = 1$) et on retrouve la fonction d'onde hydrogénoïde.

$$F_1(r) = \frac{1}{(\pi a_B^*)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{-r}{a_B^*}\right) \quad (3.81)$$

Bibliographie

- [3.1] Michael. D. Lumb
Luminescence Spectroscopy, (Academic press 1978)
- [3.2] K.Huang & A.Rhys
Proc roy soc (London) 204A, (1950), 406
- [3.3] M. Brousseau
Les défauts ponctuels dans les semiconducteurs, (Les éditions de Physique, Paris, 1988)
- [3.4] H. Fröhlich, H. Pelzer & S Zienan
Phils.Mag 41, (1951), 221
- [3.5] C. Kittel
Physique de l'état solide (Dunod) (1988)
- [3.6] M. Lax
The journal of chemical physics 20, N 11, (1952), 1752
- [3.7] C. Stuart Kelley
Phys Rev B 17 N° 9, (1978), 3441
- [3.8] Zh.B Panosan, V.A Melikztyam & Z.A Kasamanyam
Sovet Phys Semicond 10, (1979), 542
- [3.9] N.O Lippari, A. Baldereschi & M.L.W Thewalt
Solid State Commun 33, (1980), 277
- [3.10] Pk. W. Vinsome & D Richardson
J. Phys C : Solid Stat Phys 4, (1971), 2650
- [3.11] Cole W Litton, Kenneth j. Button, Jerry Waldman, daniel.R.Cohn & Benjamin Lax
Phys Rev B 13, (1976), 5392
- [3.12] S. Munnix, E. Kartheuser
Phys Rev B 26, (1982), 6776
- [3.13] A. Erdelyi
Higher Transcendental Functions
(Mc Graw Hill, New-york), (1953), pp 257-268
- [3.14] S. Chaudhuri, D.D. Copn&G.E. Derkits
Phys Rev A 23 N°4, (1981), 1657

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

4.1 Spectres de photoluminescence à 4.2 K.....	64
4.1.1 Echantillon non dopé.....	64
4.1.2 Echantillons dopés : As et Sb.....	67
4.2 Evolution des spectres de photoluminescence entre les températures de 4.2 et 30 K	76
4.2.1 La bande à 1.55 eV.....	76
4.2.2 La bande à 1.45 eV.....	78
4.3 Détermination du facteur de Huang-Rhys des bandes à 1.45 et 1.55 eV.....	82
Bibliographie.....	84

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

4.1 Spectres de photoluminescence à 4.2 K

4.1.1 Echantillon non dopé

Les figures (4.1) et (4.2) présentent les spectres de photoluminescence d'un échantillon de CdTe non intentionnellement dopé.

On observe dans l'ordre des énergies décroissantes :

- la région excitonique comprenant une raie assez large (1.5963 eV) et de faible intensité due à la recombinaison de l'exciton libre (X) ([4.1], [4.2]), suivie d'une raie (1.5932 eV) fine et assez intense, due à la transition radiative entre l'état fondamental d'un complexe (D° -X) et l'état fondamental d'un donneur neutre non identifié D.

- une raie fine A (1.59 eV) dont l'intensité est environ 1.5 fois plus grande que celle de (D° -X). Cette raie a été attribuée à la transition radiative entre l'état fondamental d'un complexe excitonique (A° -X) et l'état fondamental d'un accepteur neutre. Elle apparaît sensiblement à la même position énergétique quel que soit le type de dopage en accepteur (cf tableau 2.4). Dans le cas des échantillons non dopés, cet accepteur a été identifié au cuivre qui est un contaminant de CdTe.

- un ensemble de deux raies larges asymétriques (a et b), dont les intensités décroissent avec l'énergie. La décomposition de ces raies montre que chacune d'elles est composée de deux raies notées (a_1 , a_2) et (b_1 , b_2). L'écart énergétique entre a_1 et b_1 (respectivement a_2 et b_2) est approximativement égal à l'énergie du phonon optique longitudinal.

- enfin la région bien connue à 1.4 eV [4.3], formée d'une raie large notée Y (1.471 eV) et d'une bande bien structurée, composée de quatre raies assez larges que nous appellerons γ (1.454 eV), γ_1 , γ_2 , γ_3 . L'écart énergétique entre les raies γ , γ_1 , γ_2 et γ_3 est un multiple entier de l'énergie du phonon optique longitudinal.

Le tableau (4.1) regroupe les positions énergétiques de ces différentes raies ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur obtenues à partir de la décomposition des spectres.

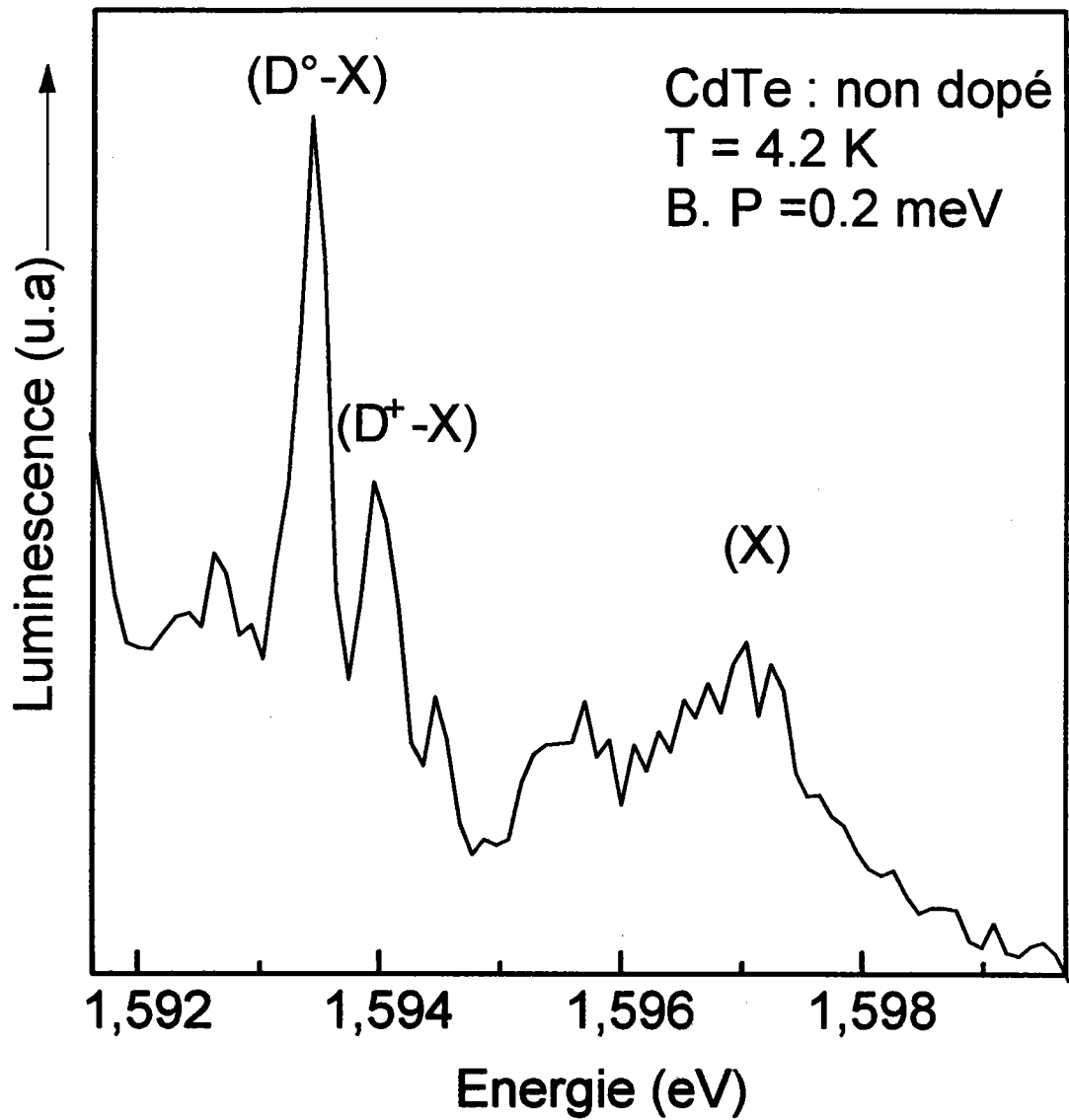


Figure 4.1 : Photoluminescence à 4.2 K d'un échantillon de CdTe non dopé : la région excitonique.

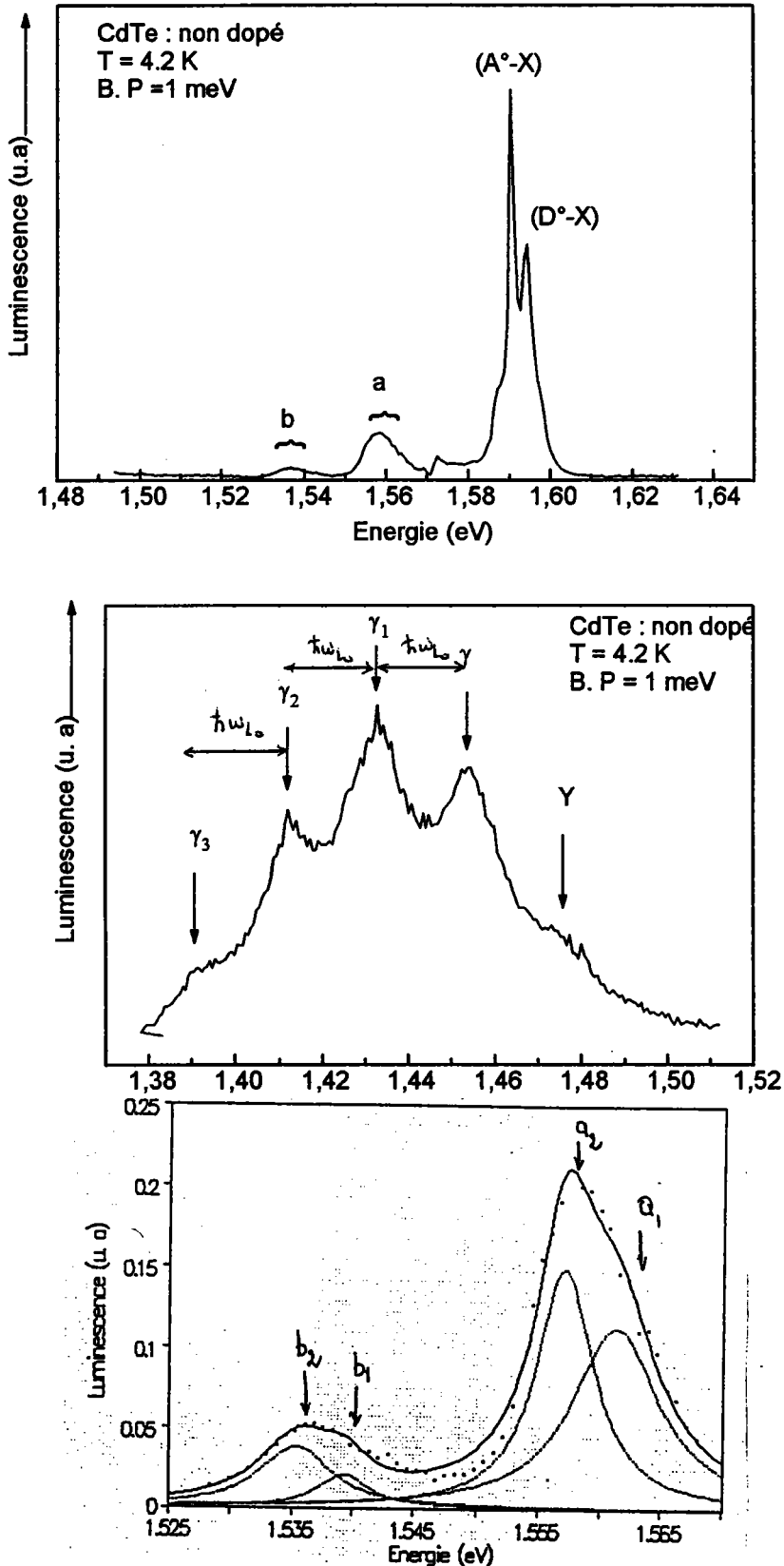


Figure 4. 2 : Photoluminescence à 4.2 K d'un échantillon de CdTe non dopé
 Les spectres a) et b) ont été enregistrés avec la même résolution afin de pouvoir comparer les intensités des différentes raies à celle de la raie (D°-X). Le spectre c) montre la décomposition des raies a et b.

Notation	Position énergétique (eV)	Largeur à mi-hauteur (meV)
X	1.5963	
(D°-X)	1.5932	
A	1.5900	
a1	1.5613	
a2	1.5578	
b1	1.5406	
b2	1.5348	
Y	1.4710	14
γ	1.4540	19
γ_1	1.4320	21
γ_2	1.4120	18
γ_3	1.3920	19

Tableau 4.1 : Positions énergétiques des différentes raies.

4.1.2 Echantillons dopés : As et Sb

Les figures 4.3 à 4.6 montrent les spectres de photoluminescence des échantillons dopés As et Sb enregistrés dans les mêmes conditions de température ($T = 4.2$ K) et de résolution pour chaque domaine spectral.

On remarque que :

- la région excitonique ainsi que la bande à 1.4 eV (cf figure 4.7) ne sont pas modifiées. Elles apparaissent aux mêmes positions énergétiques et avec les mêmes intensités que pour les échantillons non dopés.
- Le dopage provoque une augmentation de l'intensité de la raie A qui devient 20 fois plus intense que celle de l'échantillon témoin et l'apparition d'un ensemble de trois raies asymétriques situées dans la région de moyenne énergie à 1.55 eV (cf figure 4.8).

La raie A est maintenant accompagnée de sa première réplique phononique A'. A l'aide d'une résolution d'environ 0.1 meV, la raie A est alors résolue en deux raies A₁, A₂ dont les intensités sont comparables. L'écart énergétique ΔE est de 0.3 meV pour l'arsenic et de 0.5 meV pour l'antimoine. On peut alors supposer que cet écart traduit la structure fine de la raie (A°-X) due au dopant ou la présence des deux raies (A°-X) associées l'une au cuivre et l'autre au dopant. Toutefois l'intensité de la raie A ayant augmenté dans un rapport de 20 par rapport à celle de l'échantillon témoin, il est plus vraisemblable de penser que l'écart ΔE traduit la séparation entre les états $J = 0$ et $J = 2$ du complexe, d'autant plus que cette structure fine a déjà été observée par Molva [4.4] dans des cristaux de CdTe dopés Cu, Ag, Au, Li et Na. Par ailleurs, Magnea [4.5] a également observé une séparation du même ordre de grandeur (0.4 meV) dans des cristaux de ZnTe dopés au lithium dont l'énergie est précisément voisine de celles de As et Sb.

La décomposition numérique de la bande à 1.55 eV montre que chaque raie est formée de deux composantes ce qui nous permet de distinguer la raie α à zéro phonon et ses répliques phonons α_1 , α_2 et la raie principale β et ses répliques phonons β_1 , β_2 (§ 1.6).

On constate que les intensités des raies de cette bande sont sensiblement dans le rapport de 1 à 2 correspondant au taux de dopage initial des échantillons As (67 ppm) et Sb (137 ppm), par contre les positions énergétiques des raies α et β sont les mêmes (cf figure 4.9).

Le tableau 4.2 regroupe les positions énergétiques de ces différentes raies.

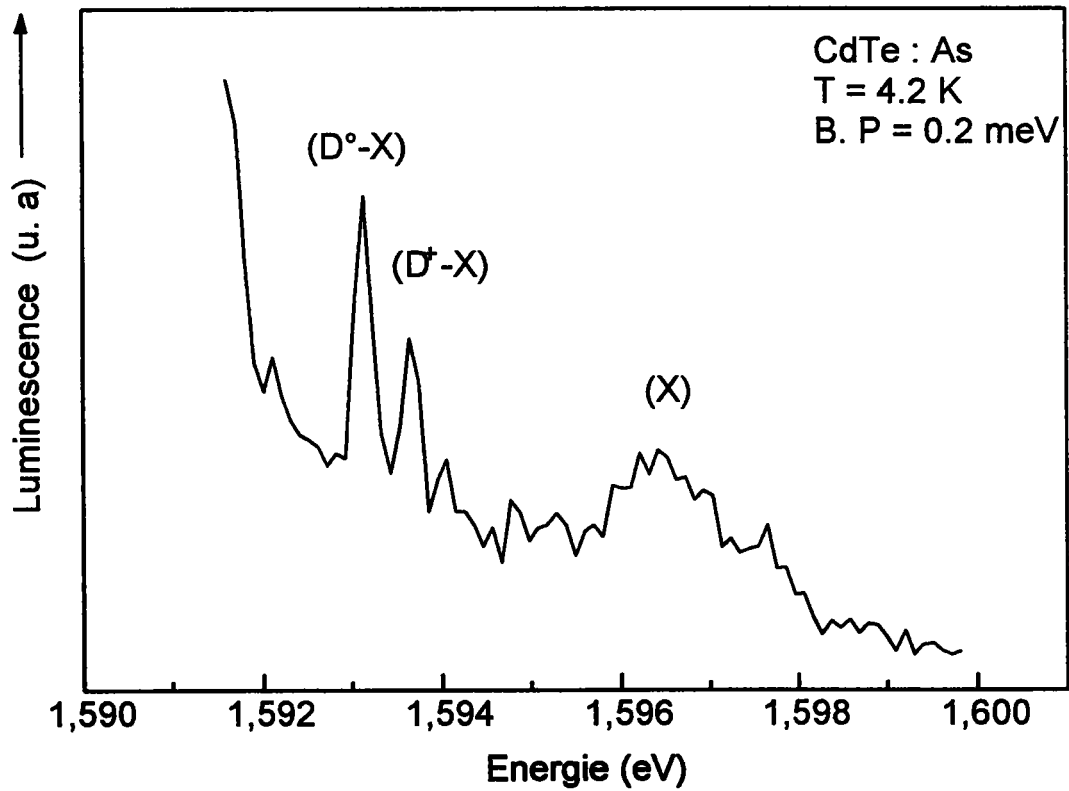
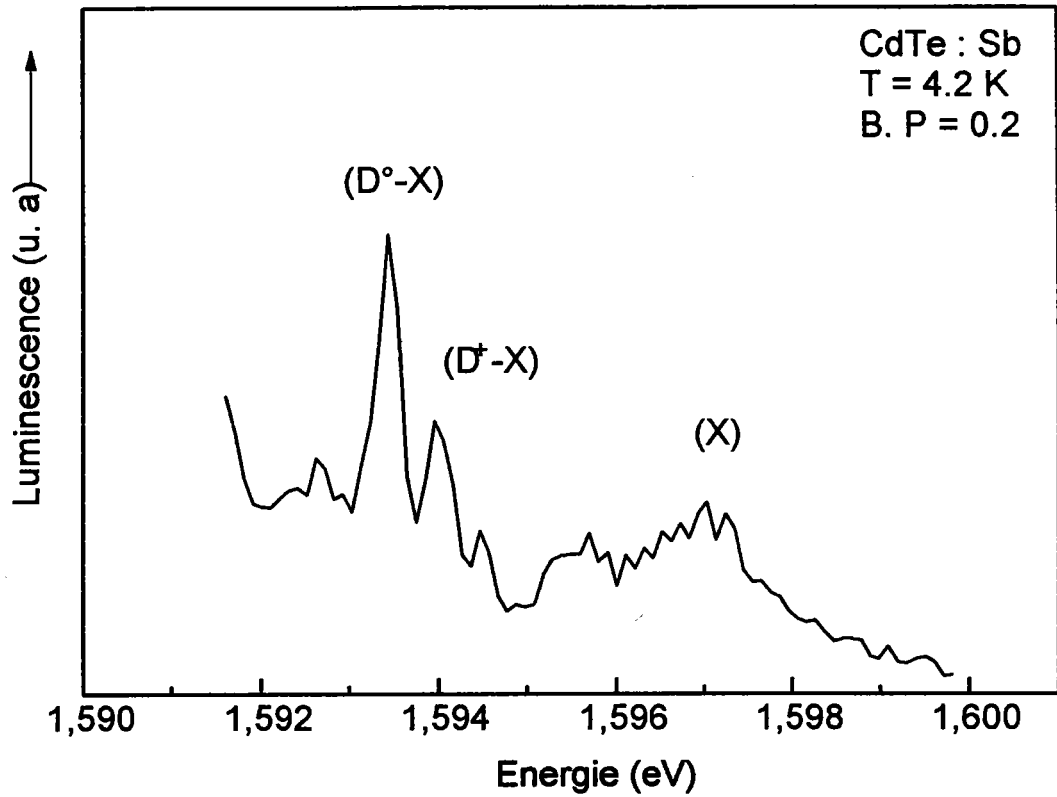


Figure 4.3 : Photoluminescence à 4.2 K : région excitonique a) CdTe : Sb

b) CdTe : As

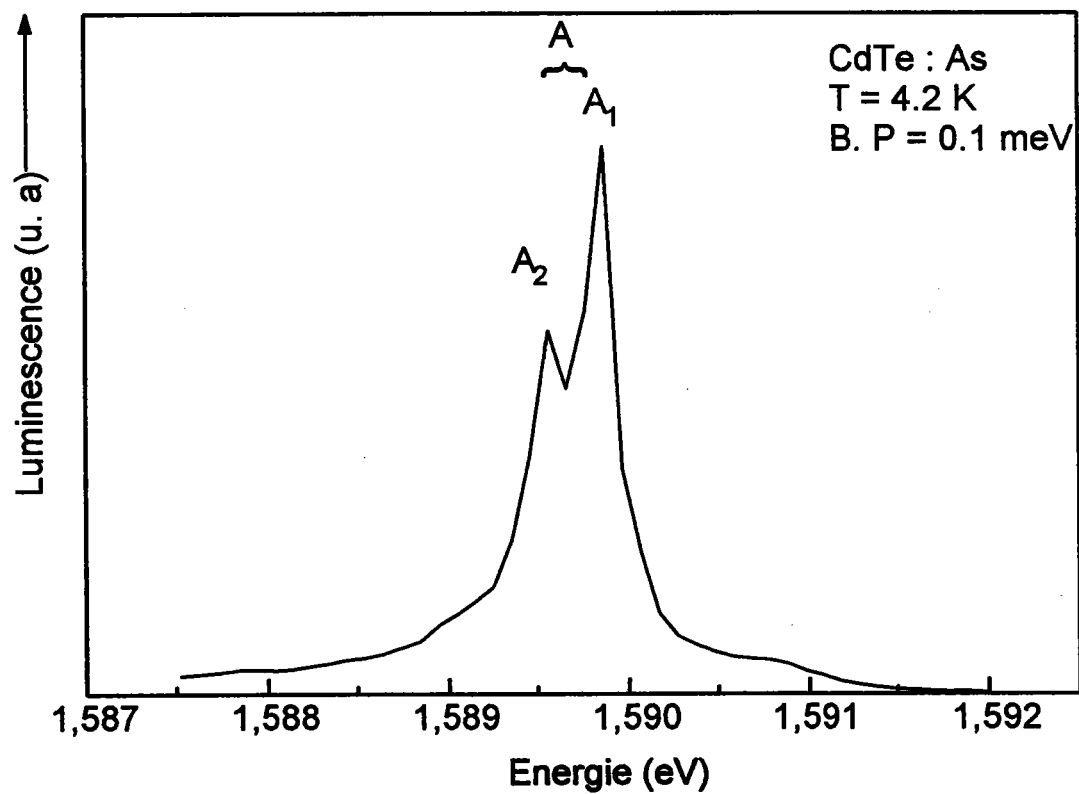
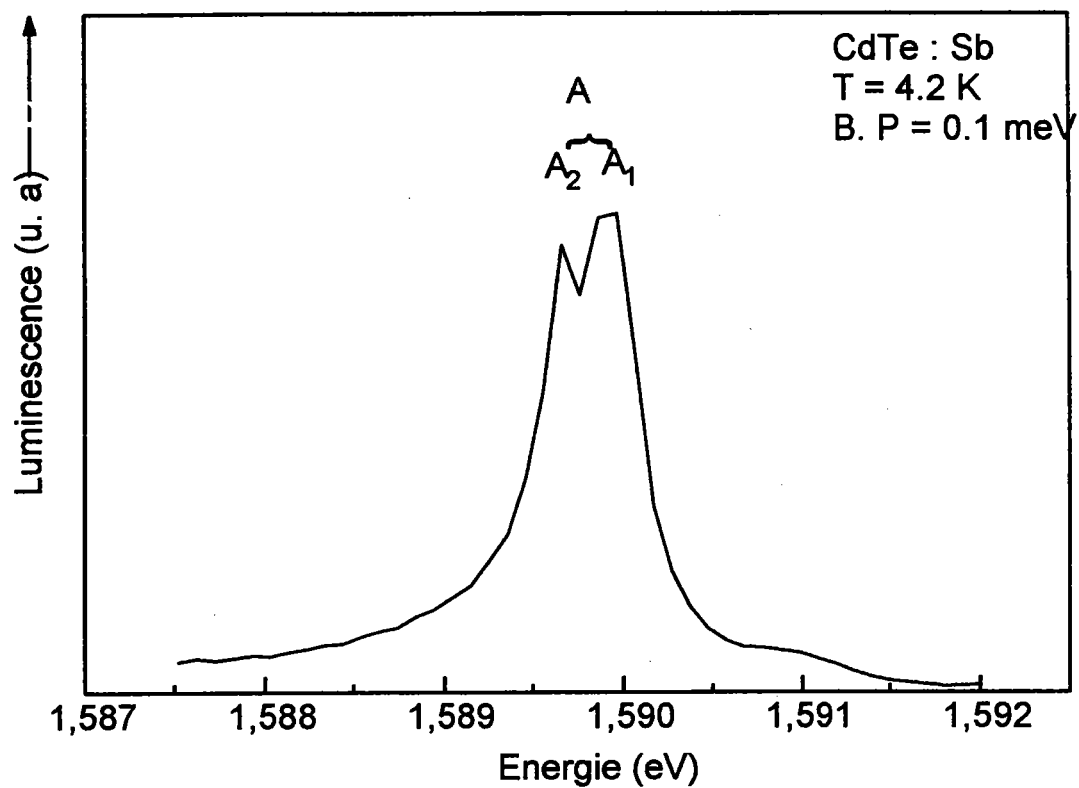


Figure 4.4: Photoluminescence à 4.2 K : la raie (A⁰-X) a) CdTe : Sb

b) CdTe : As

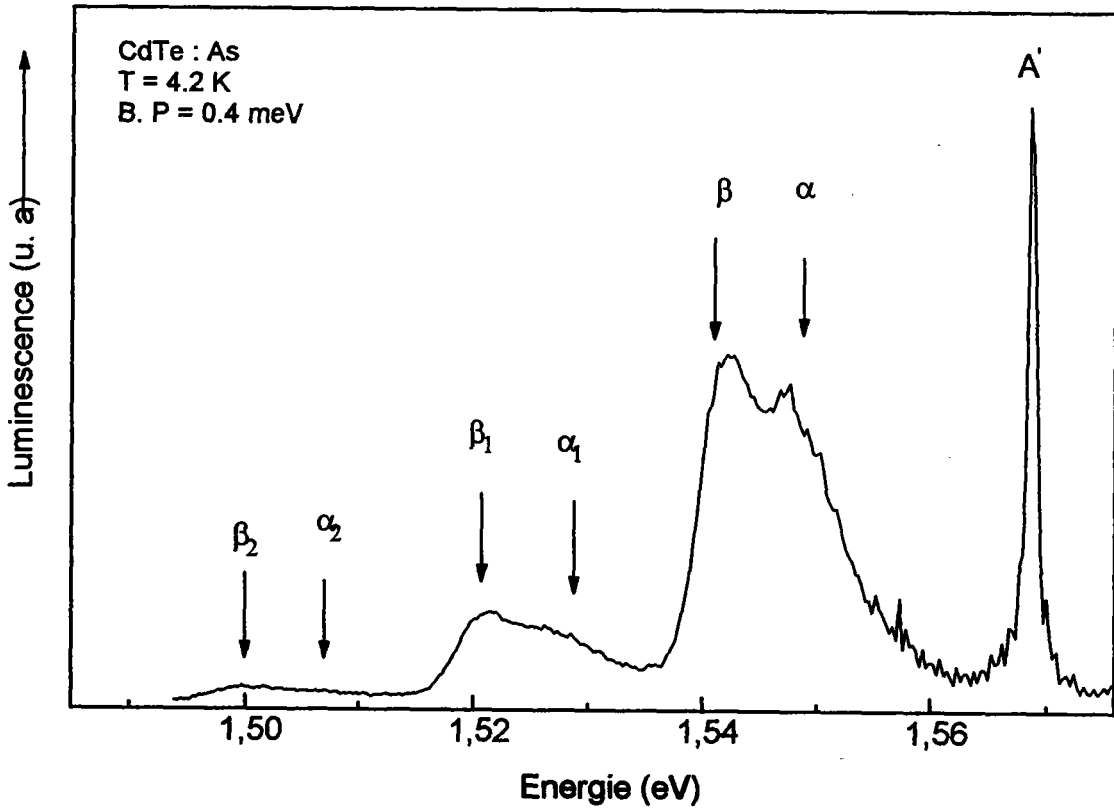
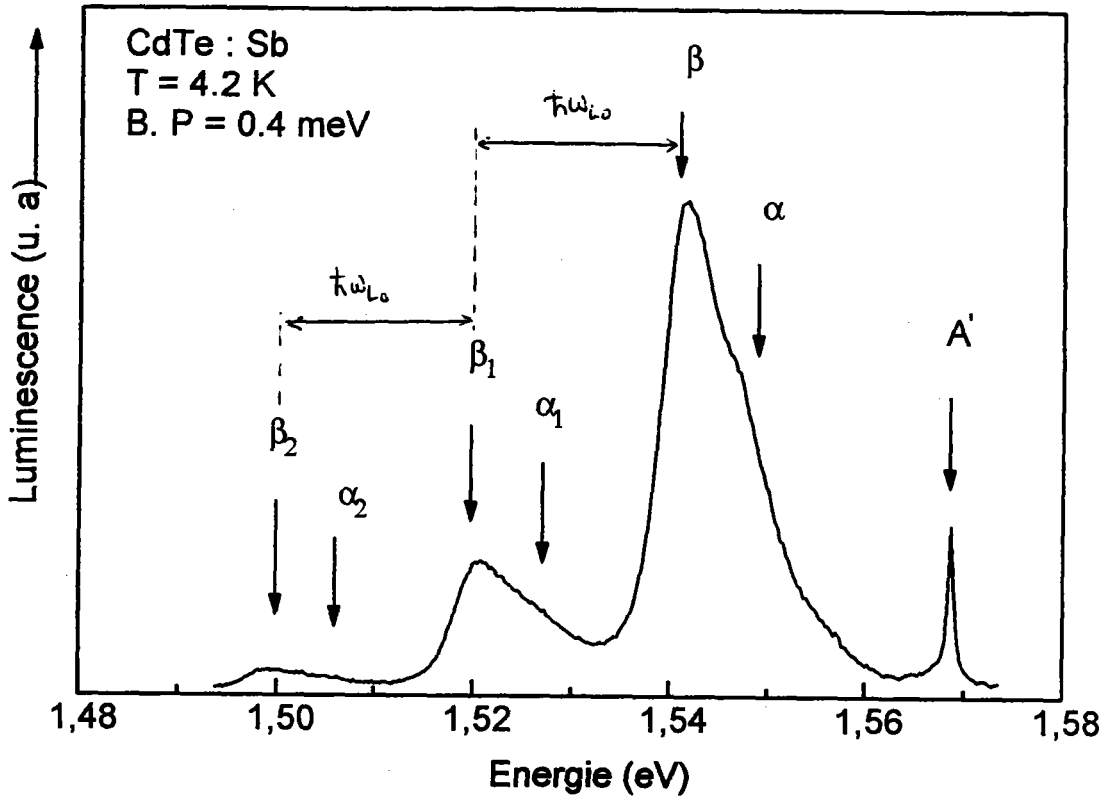


Figure 4.5: Photoluminescence à 4.2 K : la bande à 1.55 eV a) CdTe : Sb

b) CdTe : As

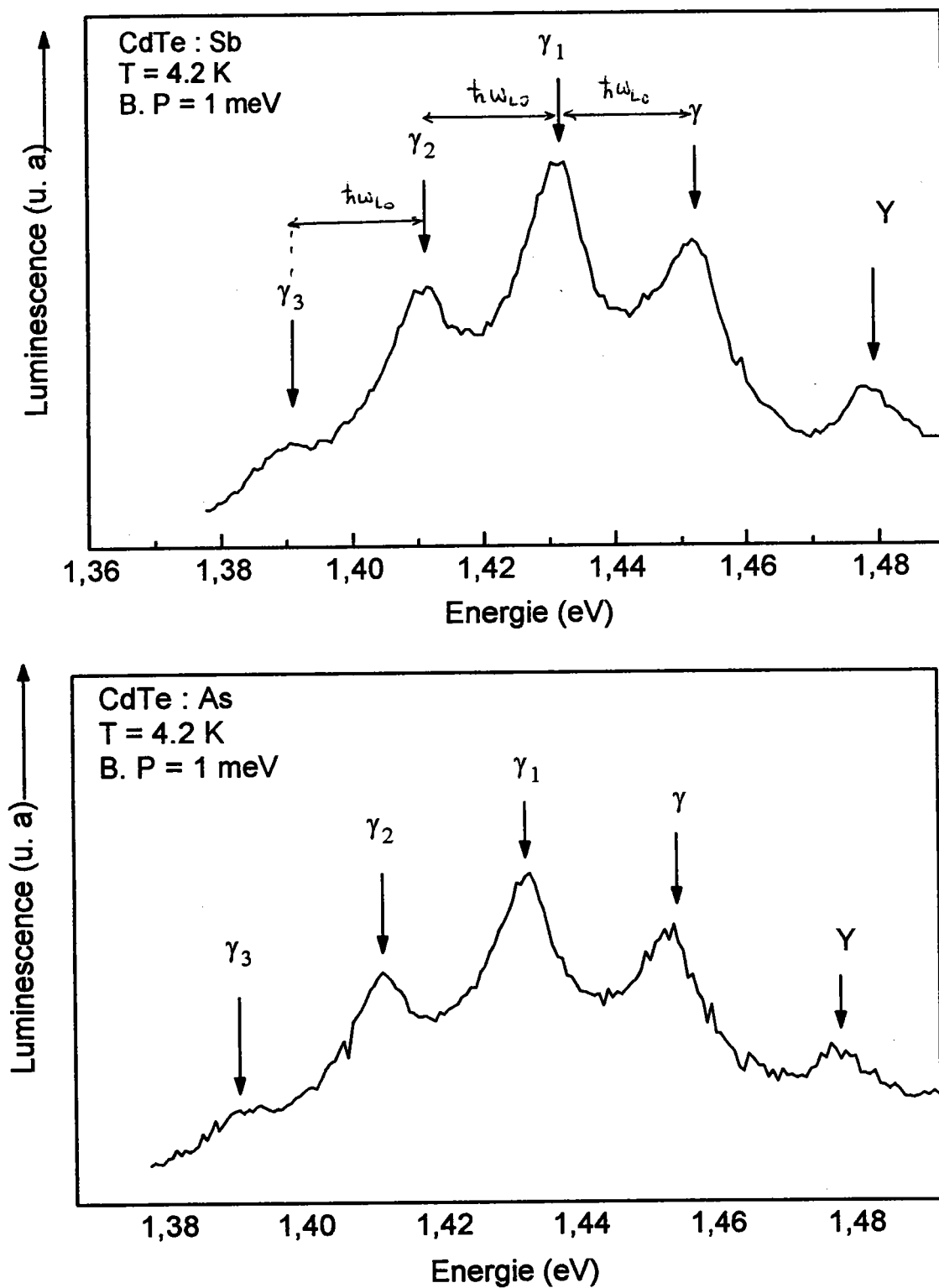


Figure 4.6 : Photoluminescence à 4.2 K : la bande à 1.45 eV a) CdTe : Sb

b) CdTe : As

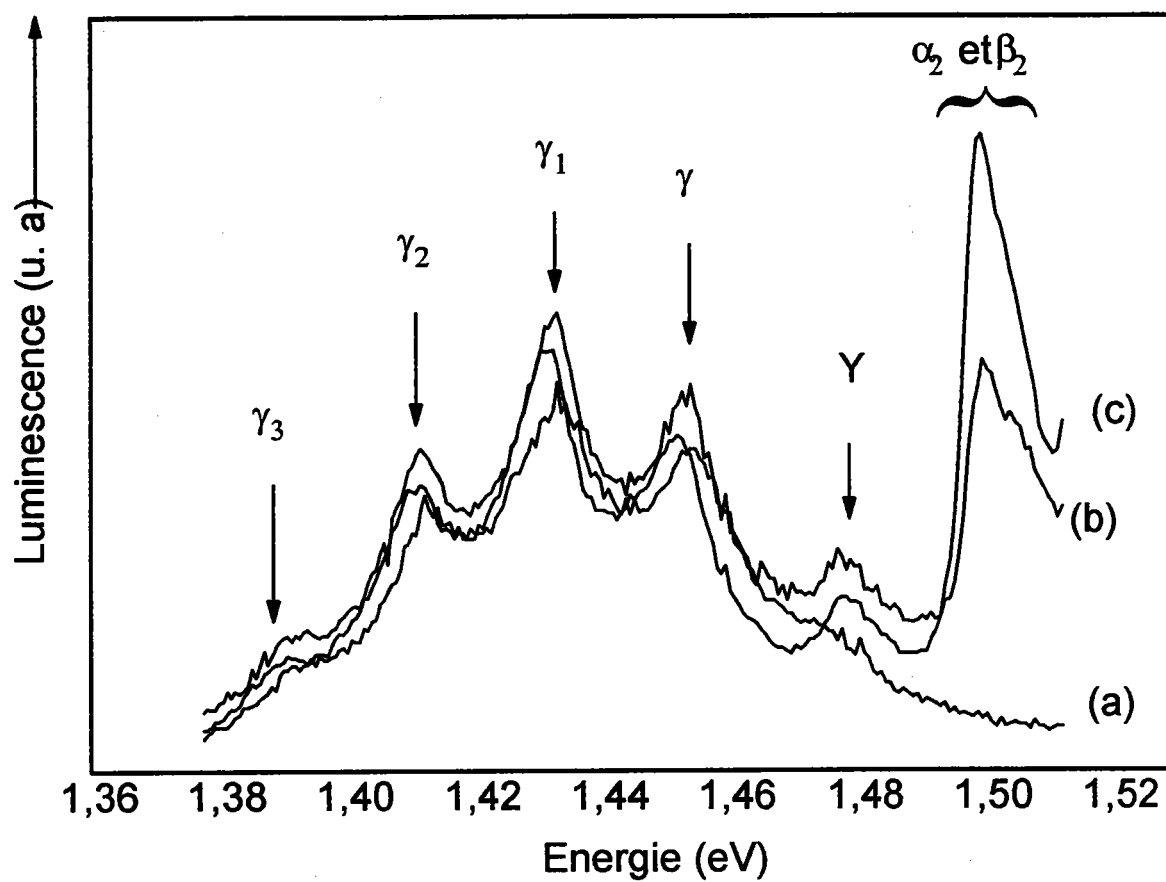


Figure 4.7 : Comparaison des bandes à 1.45 eV des trois échantillons étudiés

a) CdTe : non dopé

b) CdTe : As

c) CdTe : Sb

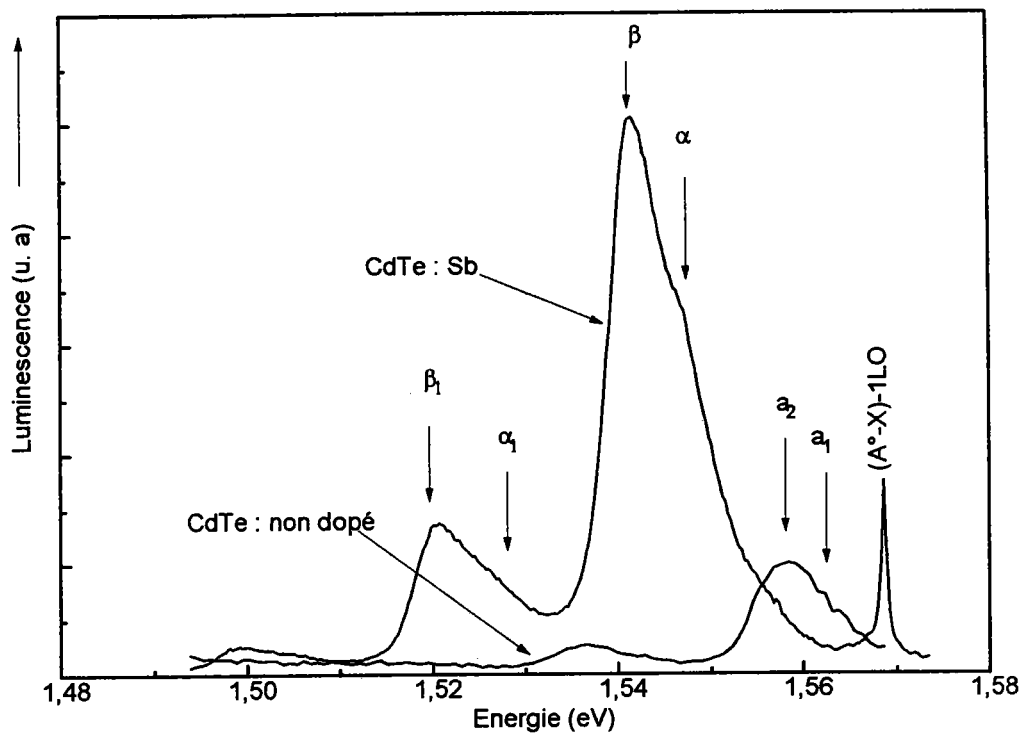


Figure 4.8 : Effet du dopage des échantillons de CdTe à l'arsenic ou l'antimoine : l'apparition de la bande à 1.55 eV.

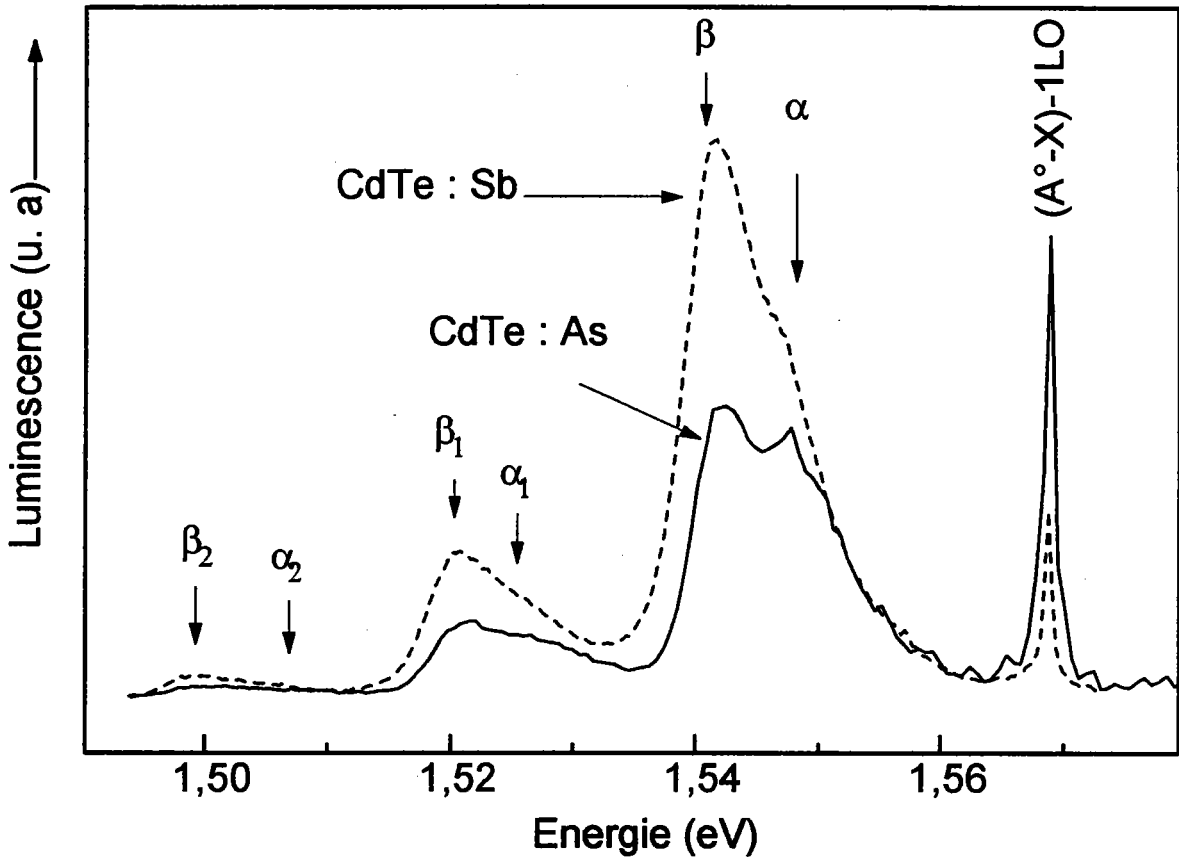


Figure 4.9 : Superposition des bandes à 1.55 eV des échantillons dopés As et Sb.

	As	Sb
X	1.5963	1.5963
(D ^o -X)	1.5931	1.5935
(D ⁺ -X)	1.5937	1.5940
A ₁	1.5898	1.5899
A ₂	1.5896	1.5897
A'	1.5687	1.5686
α	1.5479	1.5463
α ₁	1.5266	1.5249
α ₂	1.4998	1.5033
β	1.5419	1.5414
β ₁	1.5212	1.5204
β ₂	1.5055	1.4990
Y	1.4770	1.4770
γ	1.4532	1.4515
γ ₁	1.4320	1.4307
γ ₂	1.4120	1.4100
γ ₃	1.3905	1.3890

Tableau 4. 2 : Positions énergétiques des différentes raies de luminescence des échantillons dopés As et Sb.

4.2 Evolution des spectres de photoluminescence entre les températures de 4.2 et 30 K

4.2.1 La bande à 1.55 eV

La figures 4.10 montre l'évolution, de la bande à 1.55 eV, en fonction des températures croissantes pour l'échantillon dopé à l'arsenic. L'élévation de la température de 4.2 à 30 K modifie profondément le spectre. L'intensité de la raie β diminue alors que celle de

la raie α augmente. Ce même phénomène est également constaté dans les spectres de CdTe dopés à l'antimoine (figure 4.11).

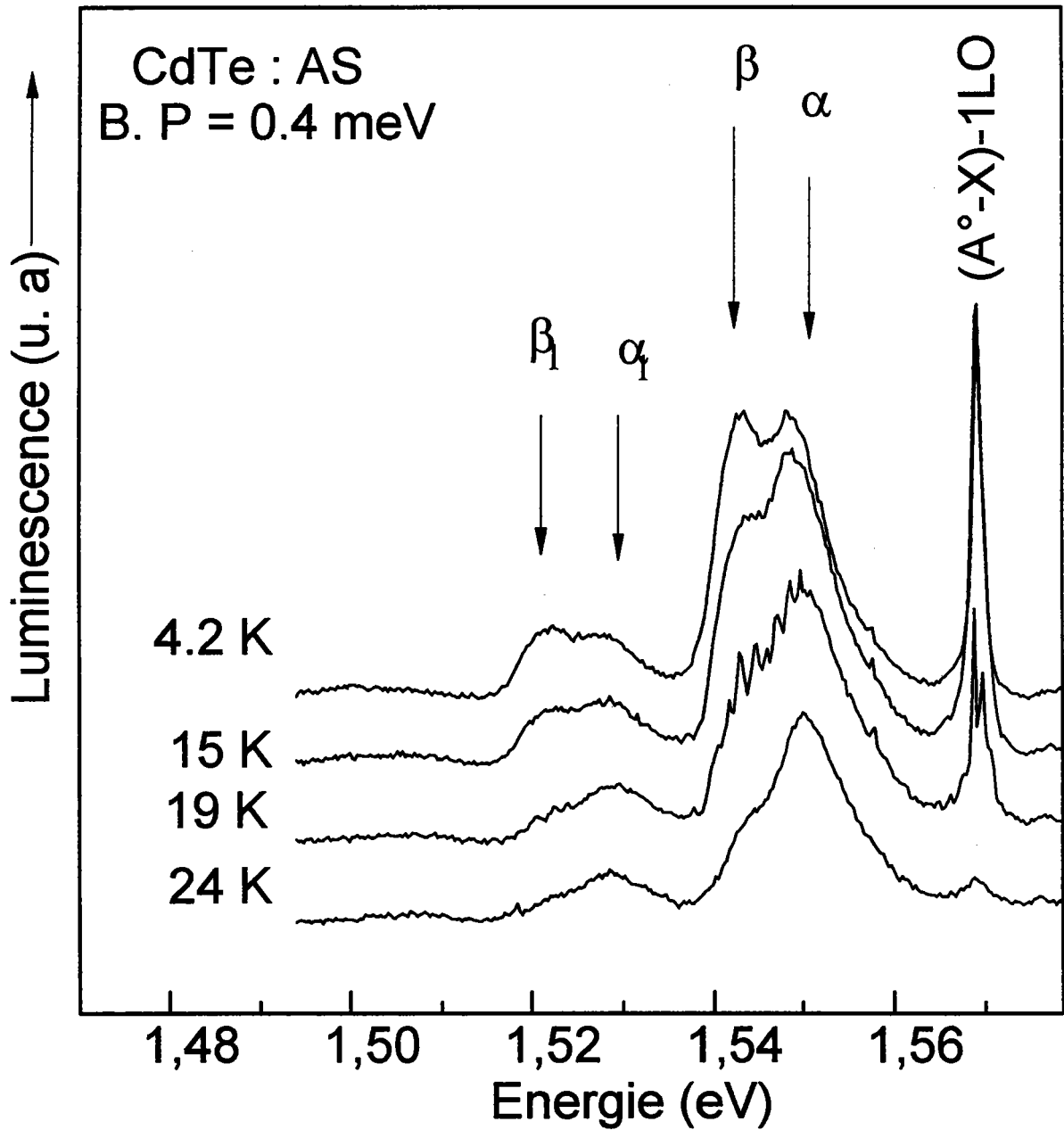


Figure 4.10 : Influence de la température sur la bande à 1.55 eV des échantillons dopés As.

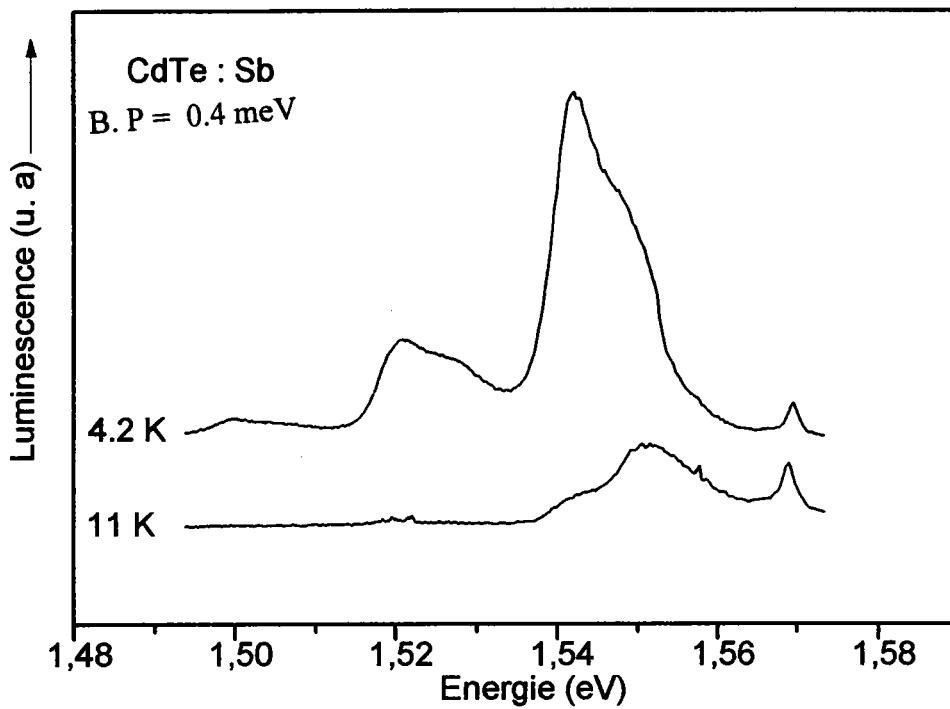


Figure 4.11 : Influence de la température sur la bande à 1.55 eV des échantillons dopés Sb.

4.2.2 La bande à 1.45 eV

Le figure (4.12) montre la bande à 1.45 eV à différentes températures pour un échantillon dopé à l'arsenic. L'intensité globale de cette bande diminue progressivement avec l'élévation de la température jusqu'à extinction totale de la luminescence vers 30 K.

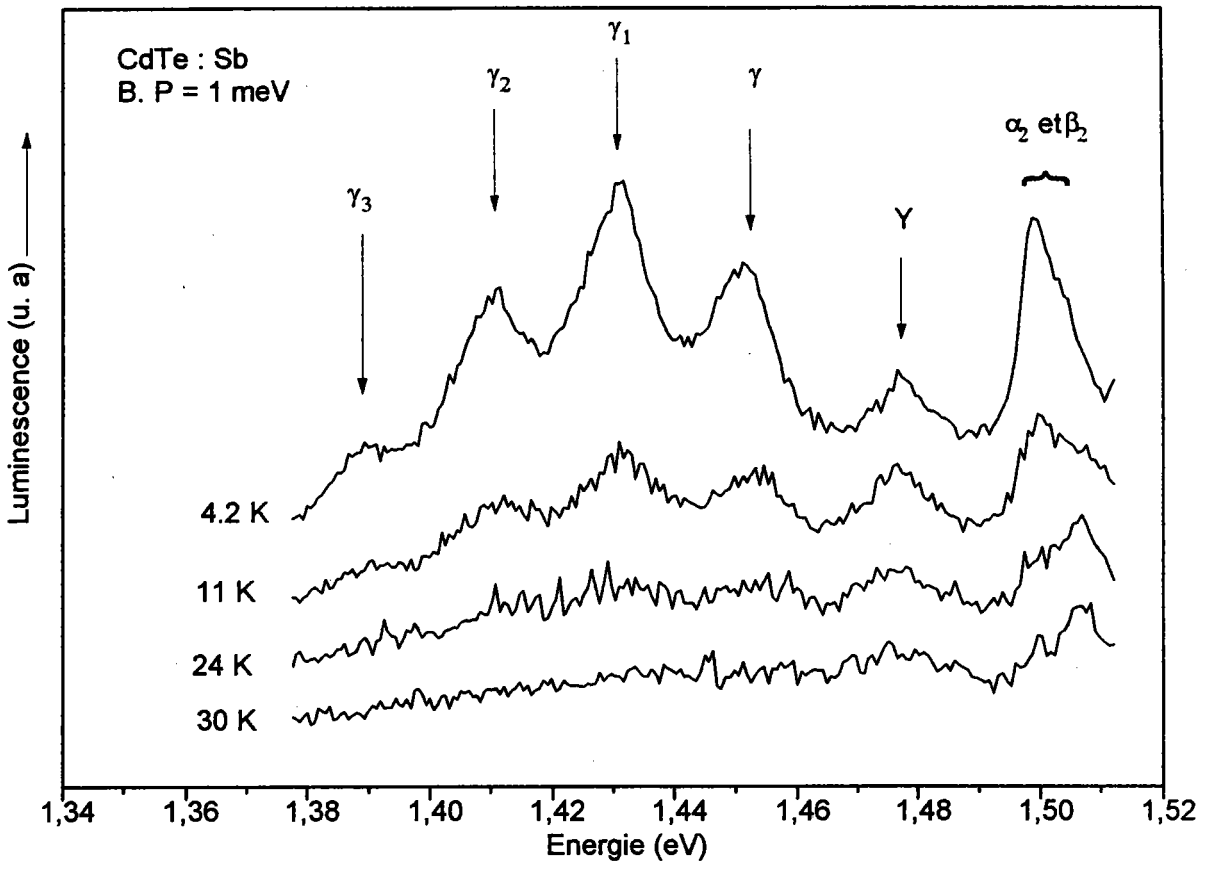


Figure 4.12 : Influence de la température sur la bande à 1.45 eV de CdTe : Sb

Remarque

Nous avons constaté une dégradation de la luminescence de la bande à 1.45 eV dans les échantillons de CdTe dopés à l'arsenic (cf figure 4.13). En effet, l'allure de ces spectres est profondément modifiée par comparaison avec celle des spectres de la figure 4.6 : l'intensité de la raie Y ne subit pas de changement perceptible tandis que les intensités relatives des raies γ , γ_1 , γ_2 et γ_3 sont fortement modifiées. Les spectres des figures (4.16) et (4.13) ont été enregistrés à trois mois d'intervalle.

Chamonal [4.6] avait déjà constaté le même phénomène, à l'aide des mesures électriques et optiques (photoluminescence et cathodoluminescence) effectuées sur des échantillons de CdTe dopés par diffusion de l'impureté argent et conservés à température ambiante. Ce phénomène de vieillissement a été attribué à une compensation de ces cristaux due à une chute du niveau de dopage initial.

Néanmoins certains auteurs ([4.7], [4.8]) ont obtenu la même allure des spectres de photoluminescence que ceux de la figure (4.13).

Dans notre cas, on ne peut que constater les faits sans avancer d'explication parce que d'autres expériences s'imposent comme la mesure du taux de dopage, en fonction du temps, avant et après l'enregistrement des spectres de photoluminescence.

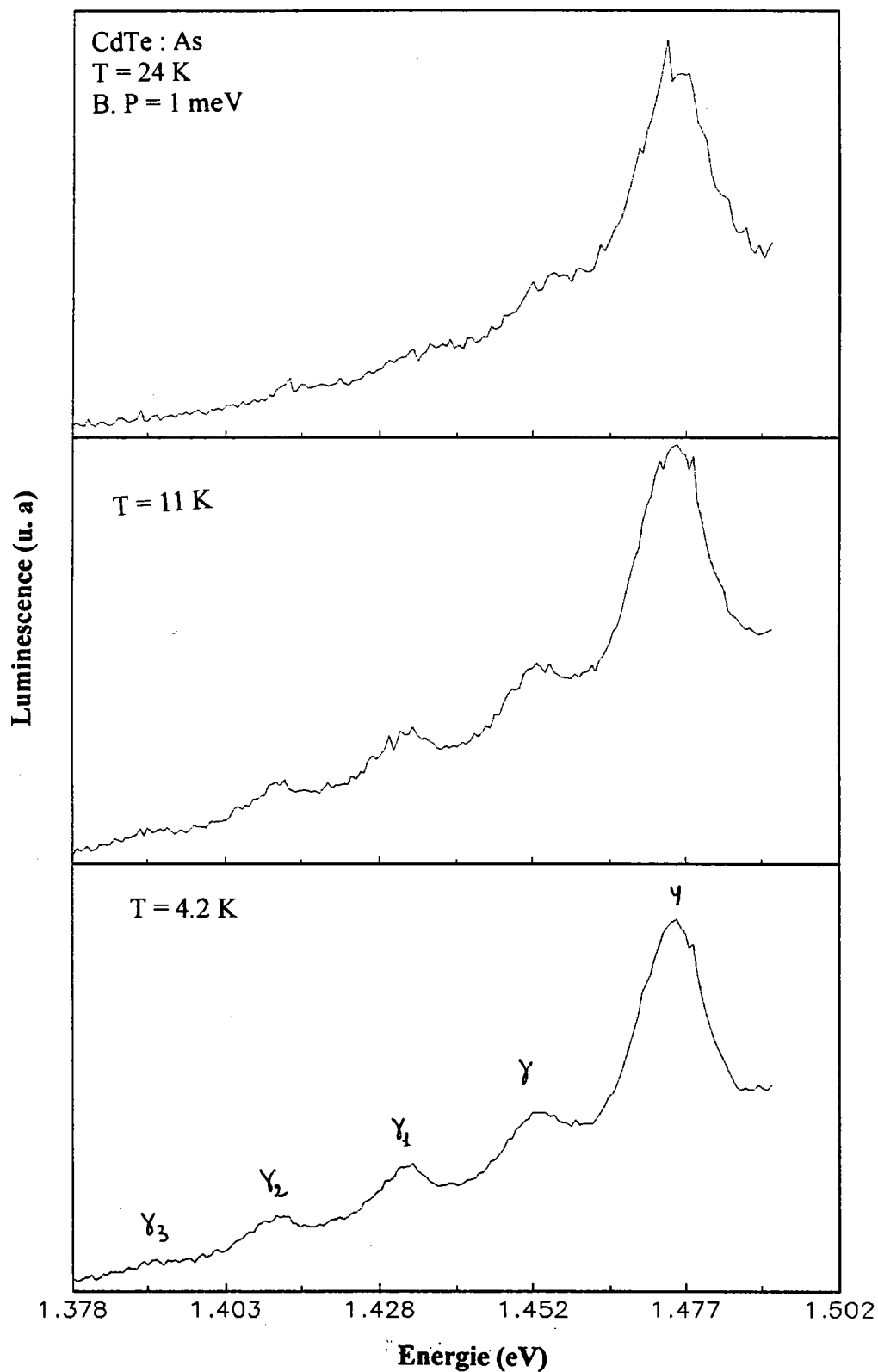


Figure 4.13 : Dégénération de la luminescence des cristaux dopés à l'arsenic

4.3 Détermination du facteur de Huang-Rhys des bandes à 1.45 et 1.55 eV

Nous avons vu (§ chapitre 3) que l'interaction électron (trou)-phonon se traduit dans les spectres de photoluminescence par l'apparition, à côté de la raie principale à zéro phonon, de quelques raies dont l'écart énergétique est un multiple entier de l'énergie du phonon optique longitudinal (LO).

La bande à 1.55 eV est constituée des raies principales α (1.5479 eV) et β (1.5419 eV) suivies de leurs répliques respectives α -1LO, α -2LO et β -1LO, β -2LO, alors que la bande à 1.45 eV est formée de la raie principale γ (1.4532 eV) et de trois répliques γ -1LO, γ -2LO, γ -3LO. La variation de l'intensité de ces répliques phononiques obéit à une distribution de Poisson.

Le facteur de Huang-Rhys S de ces différentes recombinaisons est obtenu en effectuant le rapport de l'intensité de la première réplique par celle de la raie principale et également à l'aide de la méthode des moments appliquée à l'ensemble du spectre.

Les tableaux 4.3 et 4.4 regroupent ces résultats. Chaque valeur est une valeur moyenne résultant de quatre expériences portant sur le même type d'échantillons et réalisées dans les mêmes conditions de résolution et de température ($T = 4.2$ K).

•. Résultats

- Rapport des intensités

	non dopés	dopés As	dopés Sb
$\frac{I(\alpha - 1LO)}{I(\alpha)}$		0.105	0.18
$\frac{I(\beta - 1LO)}{I(\beta)}$		0.43	0.26
$\frac{I(\gamma - 1LO)}{I(\gamma)}$	1.6	1.4	1.54

Tableau 4.3 : Valeurs du facteur de couplage S obtenues par la méthode du rapport des intensités.

- Méthode des moments

Le traitement numérique des spectres par la méthode des moments permet également d'évaluer le facteur de couplage S des recombinaisons radiatives des bandes à 1.45 et 1.55 eV.

Le moment d'ordre zéro est la somme de l'intensité de la raie principale à zéro phonon et de celles de ses répliques phonons :

$$M_0 = \int_0^{\infty} I(E) dE = \sum_{n=0}^N I_n(E) \quad (4.1)$$

où N est le nombre de réplique phononique et $I_n(E)$ l'intensité des différentes raies.

Le moment d'ordre 1 est égal à la moyenne énergétique de l'intensité de la raie à zéro phonon et de ses répliques. Il s'explique sous la forme :

$$\bar{E} = \frac{M_1}{M_0} = E_0 - S\hbar\omega_{LO} = \int_0^{\infty} E I(E) dE = \sum_{n=0}^N E_n I_n(E) \quad (4.2)$$

où E_0 est l'énergie de la raie principale.

Avec $\hbar\omega_{LO} = 21.3 \text{ meV}$, l'application des deux relations (4.1) et (4.2) aux spectres fournit les valeurs du facteur S suivantes :

	non dopés	dopés As	dopés Sb
$S(\alpha, \alpha_1, \alpha_2)$		0.16	0.28
$S(\beta, \beta_1, \beta_2)$		0.45	0.27
$S(\gamma, \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$	1.45	1.54	1.44

Tableau 4.4 : Valeurs du facteur S obtenues par la méthode des moments.

Conclusion

La comparaison des valeurs des tableaux 4.3 et 4.4 montre que les deux méthodes donnent sensiblement le même ordre de grandeur du facteur de Huang-Rhys S .

Dans ces conditions il nous a semblé raisonnable de prendre une valeur moyenne de S pour chaque recombinaison compte tenu d'une dispersion de l'ordre de 10 %. (cf tableau 4.5).

	non dopés	dopés As	dopés Sb
α (1.5479 eV)		0.15	0.25
β (1.5419 eV)		0.45	0.3
γ (1.4532 eV)	1.5	1.45	1.5

Tableau 4.5 : Valeurs moyennes du facteur S .

Bibliographie

- [4.1] S. Seto, A. Tanaka & M. Kawashima
J. Appl. Phys 64 (7), (1988), 3658
- [4.2] S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, S. Dairaku & M. Kawashima
Appl. Phys. Lett 53(16), (1988), 1524
- [4.3] C.B. Norris & C.E. Barnes
Revue de Physique Appliquée 12, (1977), 219
- [4.4] E. Molva
Thèse de doctorat d'état , Grenoble (1983)
- [4.5] N. Magnea
Thèse de doctorat d'état , Grenoble (1983)
- [4.6] J.P. Chamonal
Thèse de doctorat de 3eme cycle, Grenoble (1982)
- [4.7] D.J. Leopold, J.M. Ballingal & M.L. Wroge
Appl. Phys. Lett 49 (21) (1986), 1473
- [4.8] Ch. Onodera & T. Taguchi
J of Crystal Growth 101, (1990), 502

Chapitre 5

Interprétation des résultats expérimentaux et discussion

5.1 Origine de la bande à 1.55 eV : Les accepteur As et Sb.....	85
5. 1. 1 Détermination de l'énergies de liaison du donneur résiduel impliqué dans la recombinaisons radiative ($D^{\circ}-A^{\circ}$) de la bande à 1.55 eV.....	86
5. 1. 2 Détermination des énergies de liaison des accepteurs As et Sb.....	89
a) A partir du bilan énergétique de la recombinaison ($e-A^{\circ}$).....	89
b) A partir du bilan énergétique de la recombinaison ($D^{\circ}-A^{\circ}$).....	90
c) comparaison avec les valeurs de la littérature.....	91
5.2 Origine de la bande à 1.4 eV : L'accepteur Cu.....	93
5. 2. 1 Détermination de l'énergie de liaison du donneur résiduel impliqué dans la bande à 1.45 eV.....	93
5. 3 Calculs et comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du facteur de Huang-Rhys des bandes à 1.45 et 1.55 eV	95
5. 3. 1 Détermination des rayons effectifs des impuretés.....	96
a) Donneur (impureté résiduelle)	96
b) Accepteurs : As, Sb et Cu.....	96
5. 3. 2 Facteur de Huang-Rhys	98
a) Bande à 1.55 eV	98
b) Bande à 1.45 eV	102
5. 3. 3 Comparaison avec les résultats antérieurs.....	105
Bibliographie.....	108

Chapitre 5

Interprétation des résultats expérimentaux et discussion

Les recombinaisons radiatives font intervenir des centres donneurs et accepteurs. En premier lieu nous allons préciser la nature de la bande à 1.55 eV et déterminer les énergies de liaison de ces centres que nous comparerons à celles déjà publiées. En second lieu, à l'aide des modèles de l'énergie de liaison développés dans le chapitre 3, nous déterminerons les rayons effectifs des accepteurs et des donneurs. Ces rayons serviront dans les calculs des facteurs de Huang-Rhys des bandes à 1.45 et 1.55 eV. Ces valeurs théoriques de S seront comparées aux valeurs expérimentales.

5.1 Origine de la bande à 1.55 eV : Les accepteur As et Sb

Dans le chapitre 4 nous avons vu que les échantillons dopés As et Sb se caractérisaient par le renforcement de l'intensité de la raie A (1.593 eV) et l'apparition de la bande à 1.55 eV.

La position de la raie A et l'augmentation de son intensité par rapport à celle de la raie A de l'échantillon témoin confirme que cette raie est due à la recombinaison de l'exciton sur l'accepteur As ou Sb.

La bande à 1.55 eV est constituée de trois raies larges. Les positions des raies principales α et β et la variation de leurs intensités en fonction de l'augmentation de la température de l'échantillon sont en bon accord avec le fait que cette bande résulte de deux recombinaisons radiatives ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$) associées à l'accepteur As ou Sb.

En effet l'élévation de la température de l'échantillon provoque l'ionisation des donneurs. Les électrons ainsi libérés dans la bande de conduction se recombinent avec l'accepteur (As ou Sb). On assiste alors à une diminution de l'intensité de la bande ($D^{\circ}-A^{\circ}$) au profit de la bande ($e-A^{\circ}$). Ceci est illustré par le schéma de la figure 5.1.

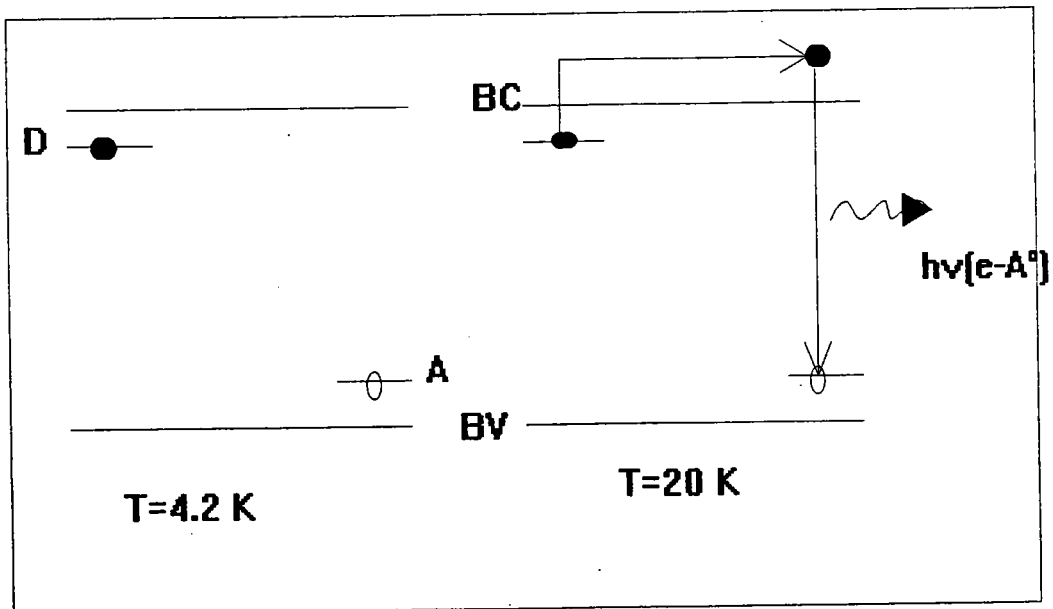


Figure 5.1 : Schéma montrant l'influence de la température sur les recombinaisons de la bande à 1.55 eV.

5. 1. 1 Détermination de l'énergies de liaison du donneur résiduel impliqué dans la recombinaisons radiative ($D^{\circ}-A^{\circ}$) de la bande à 1.55 eV

A l'aide d'un modèle, développé par R. EVRARD, basé sur le peuplement thermique du niveau énergétique du donneur on peut déterminer l'énergie de liaison E_D de ce donneur.

En effet, l'intensité de la raie ($D^{\circ}-A^{\circ}$) de la bande à 1.55 eV est fonction de E_D ainsi que du pseudo-niveau de Fermi μ (potentiel chimique) des électrons dans le cristal.

Le taux moyen d'occupation de l'état fondamental du donneur obéit à la statistique de Fermi-Dirac. Dans ce cas la probabilité d'occupation du niveau donneur E_D par un électron est donnée par :

$$f(E_D, T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_D - \mu}{KT}\right)} \quad (5.1)$$

où g est le facteur de dégénérescence de l'état Γ_6 de la bande de conduction.. Dans ce cas g est égal à 1/2.

Pour calculer E_D on doit faire les hypothèses suivantes :

1) à $T = 4.2$ K les états d'énergies en dessous du niveau μ sont tous occupés tandis que ceux se trouvant au dessus de μ sont tous vides et on a :

$$f(E_D, 4.2K) = 1 \text{ pour } E < \mu \quad (5.2)$$

2) le peuplement des niveaux donneurs est proportionnel à l'intensité de la raie ($D^{\circ}-A^{\circ}$) ceci se traduit par la relation :

$$\frac{I(T)}{I(4.2K)} = \frac{f(E_D, T)}{f(E_D, 4.2K)} = f(E_D, T) \quad (5.3)$$

Ainsi, l'analyse quantitative de l'intensité de la raie ($D^{\circ}-A^{\circ}$) de la bande à 1.55 eV en fonction de la température nous permet de déterminer l'énergie de liaison du donneur. Le tableau (5.1) regroupe les intensités de la raie ($D^{\circ}-A^{\circ}$) mesurées à partir des spectres de photoluminescence d'un échantillon de CdTe dopé à l'arsenic réalisés aux températures entre 4.2 et 24 K.

T (K)	4.2	15	19	24
$I_{(D^{\circ}-A^{\circ})}$	1	0.549	0.23	0.079

Tableau 5.1 : Les intensités (*) de la raie ($D^{\circ}-A^{\circ}$) en fonction de la température.

(*) Ces intensités ont été normalisées par rapport à celle à 4.2 K.

A partir des valeurs du tableau (5.1) et de la relation (5.3), on peut calculer l'écart énergétique $\Delta E = E_D - \mu$. Le tableau (5.2) regroupe les valeurs de ΔE et KT .

T(K)	15	19	24
KT(meV)	1.29	1.64	2.07
$\Delta E = E_D - \mu$ (meV)	0.64	3.11	6.49

Tableau 5.2 : Valeurs de l'écart énergétique ΔE aux différentes températures.

Le taux d'électrons libres de la bande de conduction est régi par la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E_c, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_c - \mu}{KT}\right)} \quad (5.4)$$

où E_c est l'énergie du bas de la bande de conduction.

Comme l'écart $\Delta E_c = E_c - \mu$ est grand devant KT , la distribution (5.4) peut être approchée par une expression de type Boltzmann :

$$f(E_c, T) \approx \exp\left(\frac{\mu - E_c}{KT}\right) \quad (5.5)$$

Le nombre d'électrons libres (N_{ce}) de la bande de conduction est égal à la densité d'état effective (N_c) de la bande de conduction pondérée par la probabilité $f(E_c, T)$ de trouver l'électron dans cette bande :

$$N_{ce} = N_c(T) \cdot f(E_c, T) = N_c(T) \cdot \exp\left(\frac{\mu - E_c}{KT}\right) \quad (5.6)$$

où

$$N_c(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* KT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.7)$$

Le nombre d'électrons existant dans le cristal est la somme des électrons provenant des donneurs et de ceux de la bande de conduction :

$$N_e = N_D \cdot f(E_D, T) + N_C(T) \cdot \exp\left(\frac{\mu - E_C}{KT}\right) \quad (5.8)$$

où N_D est la concentration en donneurs.

Les échantillons étudiés sont de type P par suite la concentration en donneurs est faible comparée à celle des électrons de la bande de conduction produits par éclaircissement. Comme l'intensité de la raie ($e-A^\circ$) est comparable à celle de la raie ($D^\circ-A^\circ$) et que la probabilité de recombinaison radiative de cette dernière raie est plus importante que celle de ($e-A^\circ$), les électrons présents dans le cristal proviennent essentiellement de la bande de conduction par conséquent l'équation (5.8) se simplifie :

$$N_e \approx N_C(T) \cdot \exp\left(\frac{\mu - E_C}{KT}\right) \quad (5.9)$$

L'équation (5.9) peut être réécrite en fonction de l'écart énergétique $\Delta E = E_D - \mu$ on a alors :

$$KT \cdot \ln(N_C(T)) - (E_D - \mu) = KT \cdot \ln(N_e) + (E_C - E_D) \quad (5.10)$$

Compte tenu des valeurs de l'écart $\Delta E = E_D - \mu$ (cf tableau 5.1) et des valeurs de $N_C(T)$ calculées aux différentes températures, on a le tableau (5.3) qui regroupe les valeurs calculées de $KT \cdot \ln(N_e) + (E_C - E_D)$.

T (K)	15	19	24
KT (meV)	1.29	1.64	2.07
$N_C \cdot 10^{15} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	8.31	11.85	16.8
$KT \cdot \ln(N_e) + (E_C - E_D)$	46.8	57.5	70.8

Tableau 5.3 : Valeurs de $KT \cdot \ln(N_e) + (E_C - E_D)$.

La variation de $KT \cdot \ln(N_e) + (E_C - E_D)$ en fonction de la température est représentée par une droite (cf figure 5.2). L'abscisse à l'origine donne une énergie de liaison de l'ordre de 7 meV alors que la pente de la droite donne une concentration en électrons N_e de $2.7 \cdot 10 \text{ cm}^{-3}$.

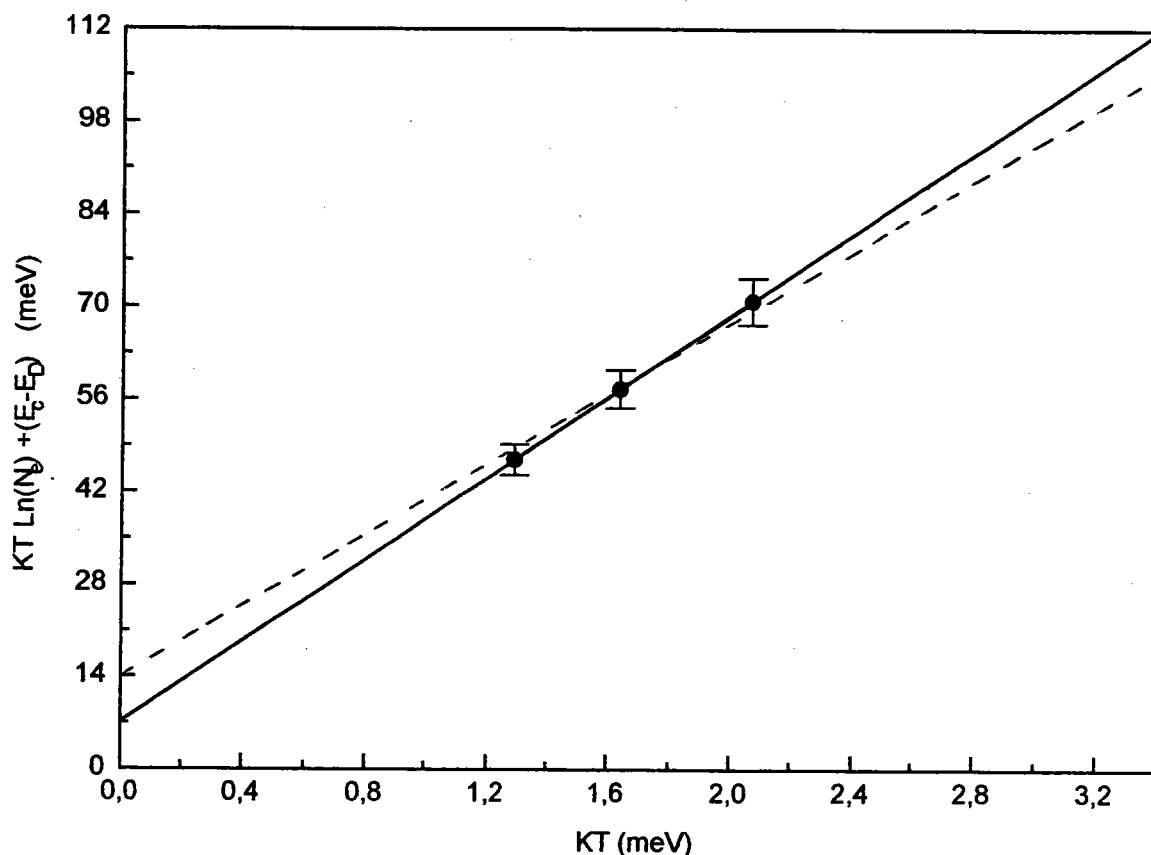


Figure 5.2 : Variation de $(E_C - E_D)$ en fonction de la température pour CdTe : AS.

Toutefois, en l'absence de mesure entre 4.2 et 15 K, et compte tenu d'une incertitude d'environ 5 % sur les valeurs expérimentales, on ne peut exclure l'hypothèse d'une énergie de liaison à 14 meV comme le montre le tracé en pointillé (cf figure 5.2).

Notons en outre qu'une valeur de 7 ou de 14 meV ne modifiera pas sensiblement les valeurs du facteur de Huang-Rhys.

En conséquence, nous considérerons par la suite que l'énergie de liaison des donneurs et voisine de 14 meV en accord avec la règle de Haynes (§ 5.2.1).

5. 1. 2 Détermination des énergies de liaison des accepteurs As et Sb

a) A partir du bilan énergétique de la recombinaison $(e-A^0)$

La raie à zéro phonon de la recombinaison radiative $(e-A^0)$ apparaît à :

$$h\nu_{(e-A^0)} = E_g - E_A + \frac{1}{2}KT \quad (5.11)$$

où $\frac{1}{2}KT$ est l'énergie thermique des électrons libres dans la bande de conduction.

Aux basses températures ($T \approx 4.2$ K) le terme $\frac{1}{2}KT = 0.18$ meV et l'équation (5.11) devient alors :

$$h\nu_{(e-A^\circ)} = E_g - E_A \quad (5.12)$$

En prenant $E_g = 1.606$ eV, les énergies de liaison des accepteurs As et Sb s'obtiennent immédiatement à partir de la relation (5.12) :

$$h\nu_{(e-As)} = 1.548 \text{ eV} \quad \Rightarrow \quad E_A(As) = 58 \text{ meV}$$

$$h\nu_{(e-Sb)} = 1.547 \text{ eV} \quad \Rightarrow \quad E_A(Sb) = 59 \text{ meV}$$

b) A partir du bilan énergétique de la recombinaison ($D^\circ-A^\circ$)

L'énergie de liaison de l'accepteur As ou Sb peut être également calculée en considérant le bilan énergétique de la recombinaison ($D^\circ-A^\circ$) :

$$h\nu_{(D^\circ-A^\circ)} = E_g - (E_A + E_D) + \frac{e^2}{\epsilon_0 R} \quad (5.13)$$

Le terme $\frac{e^2}{\epsilon_0 R}$ est évalué à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur de la raie ($D^\circ-A^\circ$). En effet, cette raie est due à différentes paires donneur-accepteur se trouvant à la même distance R.

Le tableau (5.4) regroupe, pour les deux échantillons dopés à l'arsenic et à l'antimoine, les valeurs de :

- l'énergie d'interaction coulombienne $\frac{e^2}{\epsilon_0 R}$ mesurée à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie ($e-A^\circ$).
- la position de la raie ($D^\circ-A^\circ$).
- l'énergie de l'accepteur mis en jeu dans cette recombinaison, évaluée à l'aide de l'équation (5.13) en prenant $E_D = 14$ meV.

	CdTe : As	CdTe : Sb
$h\nu_{(D^{\circ}-A^{\circ})}$ (eV)	1.5419	1.5414
$\frac{e^2}{\epsilon_0 R}$ (meV)	6	6.5
E_A (meV)	56.1	57.1

Tableau 5.4 : Energie de liaison des accepteurs As et Sb évaluées à partir du bilan énergétique de la recombinaison ($D^{\circ}-A^{\circ}$)

Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées précédemment à l'aide de l'équation (5.12).

Remarque

L'écart énergétique entre les deux raies ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$) fournit l'énergie du donneur résiduel impliqué dans la bande à 1.55 eV :

$$E_D = h\nu_{(e-A^{\circ})} - h\nu_{(D^{\circ}-A^{\circ})} + \frac{e^2}{\epsilon_0 R} \approx 12 \text{ meV}$$

cette valeur est du même ordre de grandeur que celle que nous avons déterminée précédemment ($E_D = 14 \text{ meV}$).

• Détermination de l'énergie de liaison de l'accepteur responsable des raies a_1 et a_2 de l'échantillon témoin

Dans l'hypothèse où les raies a_1 et a_2 seraient également dues à des recombinaisons radiatives ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$) on peut alors déterminer l'énergie de liaison de l'accepteur responsable en supposant qu'il se recombine avec le donneur à 14 meV.

Avec $h\nu_{(e-A^{\circ})} = 1.5613 \text{ eV}$, la relation (5.12) fournit l'énergie :

$$E_A = 44.7 \text{ meV.}$$

Cette valeur est voisine de l'énergie de liaison de 46 meV due à des défauts de structure (V_{Te}) [5.1] ainsi que de celle des accepteurs Chlore et Indium (50 meV) ([5.2], [5.3]).

c) comparaison avec les valeurs de la littérature

Le tableau (5.5) regroupe les énergies de liaison des accepteurs As et Sb calculées précédemment ainsi que celles trouvées dans la littérature.

Accepteurs	Energies de liaison (meV)	Méthodes de caractérisation	Références
As	60	Photoluminescence	[5.4]
As	62 \mp 4	Photoluminescence Mesure de résistivité	[5.5]
As	92	Photoluminescence	[5.6], [5.7], [5.8]
As	57.5 \mp 0.5	Photoluminescence	présent mémoire
Sb	68	Photoluminescence	[5.9]
Sb	117	Photoluminescence	[5.10]
Sb	58.5 \mp 0.5	Photoluminescence	présent mémoire

Tableau 5.5 : Energies de liaison de As et Sb dans CdTe.

• **Accepteur As :**

l'accord est satisfaisant (60 et 62 meV comparées à 57.5 meV) sauf pour la valeur de 92 meV qui est totalement différente de la notre.

Cette énergie de 92 meV a été obtenue par spectroscopie de photoluminescence effectuée sur des échantillons de CdTe implantés à l'arsenic. Les auteurs de cet article ont attribué la raie à 1.514 eV à la recombinaison radiative ($e-A^{\circ}$) d'un électron de la bande de conduction avec l'accepteur As. Toutefois la position énergétique de cette raie est différente de la nôtre (1.548 meV) ce qui explique alors la différence constatée ci-dessus.

• **Accepteur Sb :**

La valeur 68 meV est du même ordre de grandeur que la notre (58.5 meV) alors que celle de 117 meV vaut presque le double. Là aussi cette différence s'explique par le fait que la position énergétique de la raie ($D^{\circ}-A^{\circ}$) à 1.494 eV associée à la recombinaison radiative de l'accepteur Sb avec un donneur résiduel est différente de la nôtre (1.5419 eV).

5.2 Origine de la bande à 1.4 eV : L'accepteur Cu

Nous avons vu précédemment (cf chapitre 4) que la bande à 1.4 eV est composée d'une raie large notée Y suivie d'une bande bien structurée dans la région à 1.45 eV (raie à 1.4532 eV et suivantes).

La raie Y (1.477 eV) a été observée par plusieurs auteurs ([5.11], [5.12],[5.13], [5.14], [5.15], [5.16]). Elle a été attribuée par Dean [5.11] à la recombinaison radiative des porteurs (électrons ou trous) avec les défauts étendus se présentant sous forme d'association d'impuretés (non identifiées) et de vacances de cadmium.

La bande à 1.45 eV, toujours observée dans CdTe, a été le sujet de beaucoup de controverses. Ainsi, Norris [5.17] a résumé dans un article de synthèse (comprenant une trentaine de références) les différentes origines présumées de cette bande. Les études récentes ([5.18], [5.19], [5.20]) menées, à l'aide de différentes techniques de caractérisation (mesures électriques, cathodoluminescence et photoluminescence), ont permis d'attribuer cette bande à la recombinaison radiative de paires donneur-accepteur mettant en jeu l'accepteur cuivre avec un donneur résiduel. L'énergie de liaison de cet accepteur (Cu) a été estimée à 147 meV.

5. 2. 1 Détermination de l'énergie de liaison du donneur résiduel impliqué dans la bande à 1.45 eV

La bande à 1.45 eV est due à la recombinaison radiative ($D^{\circ}-A^{\circ}$) de l'accepteur cuivre avec un donneur non identifié (§ 5.1).

En effet la raie à 1.5932 eV due à la recombinaison radiative ($D^{\circ}-X$) d'un exciton libre avec un donneur neutre et les raies γ , γ_1 , γ_2 et γ_3 de la bande à 1.45 eV sont présentes dans tous les spectres de photoluminescence, indépendamment de la nature du dopant. Nous en concluons donc que c'est le même donneur qui intervient dans ces deux recombinaisons.

Le bilan énergétique de la recombinaison radiative ($D^{\circ}-A^{\circ}$) permet d'évaluer l'énergie de liaison de ce donneur D° à partir de l'énergie de liaison de l'accepteur Cu et de la largeur à mi-hauteur Δ de la raie ($D^{\circ}-A^{\circ}$).

$$E_{Cu} = 147 \text{ meV}$$

$$\Delta = \frac{e^2}{\epsilon_0 R}$$

Le tableau (5.6) regroupe les valeurs de E_D calculées à l'aide de l'équation (5.13) pour les trois échantillons étudiés.

échantillons	$h\nu(D^\circ-A^\circ)(\text{eV})$	$E_D (\text{meV})$
non dopé	1.4541	21.9
dopé AS	1.4532	22.8
dopé Sb	1.4515	17.15

Tableau 5.6: Energie de liaison du donneur impliqué dans la bande à 1.45 eV

Cette valeur moyenne de 20 meV est assez voisine de la valeur déduite à l'aide de la règle empirique de Haynes (§ 2. 3. 1) :

$$W_{(D^\circ-X)} = 0.2 E_D + 0.65 \quad (\text{meV}) \quad (5.14)$$

Avec l'écart mesuré entre le pic excitonique X et la raie $(D^\circ-X)$: soit $W_{(D^\circ-X)} = 3.1 \text{ meV}$

on trouve alors une valeur d'environ 13 meV qui est en bon accord avec celle trouvée par Francou [5.21] ($E_D \approx 14 \text{ meV}$).

Notons par ailleurs que cette énergie peut être également évaluée à l'aide d'un modèle théorique développé par Stébé [5.22] dans le cadre de l'approximation de la masse effective. L'énergie E_D est obtenue par la relation :

$$\frac{W_{(D^\circ-X)}(\sigma^{-1})}{2E_D} = f(\sigma) \quad (5.15)$$

où $(\sigma = \frac{m_e^*}{m_h^*})$ est égal au rapport des masses effectives de l'électron et du trou.

Avec

$$m_e^* = 0.0963 m_0,$$

$$m_h^* = 0.12 m_0 \text{ (trou léger),}$$

$$\sigma = 0.8,$$

$$f(\sigma) \approx 0.03647,$$

$$W_{(D^\circ-X)} = 3.1 \text{ (meV),}$$

on obtient une valeur de E_D de l'ordre de 42 meV. Bien que certains auteurs [5.23] aient proposé des valeurs de E_D au voisinage de 50 meV, cette valeur n'est pas compatible avec les valeurs précédentes ce qui peut s'expliquer par le fait que ce modèle ne prend pas en compte la dégénérescence de la bande de valence.

En conclusion nous retenons la valeur de $E_D = 14 \text{ meV}$ qui est compatible à la fois avec la position de la raie $(D^\circ-X)$ ainsi qu'avec celle que nous avons déterminée précédemment (§ 5.1).

Notons en outre qu'une valeur de 14 ou de 20 meV ne modifiera pas sensiblement les valeurs du facteurs de Huang-Rhys calculées.

• **Evaluation de la concentration en accepteur**

La concentration (en cm^{-3}) en impureté As ou Sb peut être estimée à partir du taux de dopage initial en considérant le sous réseau tellure ($1 \text{ ppm} \approx 1.468 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) :

$$N_{\text{As}} = 67 \text{ ppm} \approx 9.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_{\text{Sb}} = 137 \text{ ppm} \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Ces concentrations ainsi que celle de l'accepteur Cu peuvent également être obtenues à l'aide de la relation approximative (cf tableau 5.7) :

$$R = (\pi N_A)^{-1/3} \quad (5.16)$$

Accepteurs	$\frac{e^2}{\epsilon_0 R}$ (meV)	R (Å)	$N_A \times 10^{16} (\text{cm}^{-3})$
As ou Sb	6	247	≈ 2.1
Cu	18	82	≈ 57.7

Tableau 5.7 : Concentration en accepteur calculée à l'aide de la relation (5.16). La distance R est évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie ($D^\circ-A^\circ$)

On remarque que la concentration en impureté résiduelle Cu est assez importante alors que la concentration en impureté (As ou Sb) est plus faible que celle déduite du dopage initial ce qui est dû probablement à la compensation de ces accepteurs par des donneurs résiduels.

5. 3 Calculs et comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques du facteur de Huang-Rhys des bandes à 1.45 et 1.55 eV

Dans ce paragraphe nous allons d'abord calculer les rayons effectifs des impuretés (donneurs et accepteurs) à l'origine des recombinaisons radiatives; ensuite nous utiliserons ces rayons pour évaluer le facteur de Huang-Rhys, à l'aide des expressions analytiques obtenues par les modèles développés dans le chapitre 3; et enfin nous comparerons ces valeurs théoriques à celles déterminées expérimentalement.

Les valeurs des différents paramètres de CdTe que nous utiliserons dans ces calculs sont regroupées dans le tableau (5.8).

m_c^*	m_h^*	ϵ_0	ϵ_∞	$\kappa(\text{\AA}^{-1})$
0.0963	0.12	9.7	7.13	1.353

Tableau 5.8 : Les différents paramètres de CdTe.

Le rayon effectif du donneur 14 meV se calcule sans difficulté à l'aide du modèle du défaut quantique.

Par contre, le cas des accepteurs est plus compliqué à cause de la dégénérescence et de l'anisotropie de la bande de valence. Nous nous sommes alors trouvés confrontés au problème du choix de la masse du trou nécessaire aux calculs des rayons effectifs des différents accepteurs (As, Sb et Cu) à partir des modèles de correction de cellule centrale (§ 3.3). Ceci nous a amené à analyser de plus près l'effet de la masse du trou sur les valeurs théoriques du facteur S de Huang-Rhys. Nous avons alors effectué les calculs avec les masses des trous lourds ($m_{hh}^* = 0.72m_0$) et légers ($m_h^* = 0.12m_0$) ainsi qu'avec une masse moyenne obtenue à partir de l'énergie de liaison de l'exciton ($m_h^* = 0.2456m_0$) (annexe F). Ces calculs nous ont permis de conclure que la masse du trou léger permet d'avoir le meilleur accord entre les valeurs théoriques et expérimentales de S pour l'ensemble du spectre.

5.3.1 Détermination des rayons effectifs des impuretés

a) Donneur (impureté résiduelle)

A cause de l'interaction électron-phonon le rayons effectifs du donneurs à 14 meV subit une légère variation. On peut alors calculer ce rayons effectif à l'aide du modèle du défaut quantique (§ 3.3.2). L'application de ce modèle fournit la valeur du paramètre quantique :

$$\nu = 0.833$$

et le rayon effectif moyen :

$$a_{\text{moyen}} = \frac{1}{2} \nu(\nu+1)a_c^* = 40.7 \text{ \AA}$$

où $a_c^* = 53.28 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr effectif.

b) Accepteurs : As, Sb et Cu

Les rayons effectifs des accepteurs As, Sb et Cu peuvent être évalués à l'aide du modèle du défaut quantique (§3.3.2) et des modèles de correction de cellule centrale développés dans le chapitre 3.

- Modèle de l'énergie d'ionisation

L'expression analytique de l'énergie d'ionisation est donnée par :

$$E_i(a, \lambda) = R_H \left[\frac{1}{a^2} \frac{m_0}{m^*} - \frac{1}{a} \left\{ \frac{11}{8} \frac{1}{\epsilon_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{\epsilon_\infty} \right\} - \frac{2}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa a}{2} \right)^2} - \frac{2\lambda'}{\epsilon_\infty a} \right) \right] \quad (5.17)$$

Par minimisation de cette expression nous obtenons les valeurs (cf tableau 5.9) des rayons effectifs ainsi que celles du paramètre λ' de la correction de cellule centrale des accepteurs As, Sb et Cu.

Accepteurs	E_A (meV)	λ'	a_h (Å)
As, Sb	≈ 60	0.606	20.9
Cu	147	1.315	13.75

Tableau 5.9 : Valeurs des rayons effectifs des accepteurs As, Sb et Cu dans CdTe calculées par minimisation de l'expression (5.17).

- Modèle de Munnix

On peut également déterminer les rayons effectifs de ces accepteurs à l'aide du modèle de Munnix (§ 3.3.1) dont l'expression analytique de l'énergie d'ionisation est donnée par :

$$E_i = R^* \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a} \left\{ \frac{11}{8} + \frac{5}{8} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right\} - \frac{2\epsilon_0}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa a}{2} \right)^2} + \frac{\lambda}{\left(1 + \frac{\delta a}{2} \right)^2} \right) \right] \quad (5.18)$$

Le tableau (5.10) regroupe les valeurs des rayons effectifs des accepteurs As, Sb et Cu obtenues par minimisation de l'expression (5.18).

Accepteurs	E_A (meV)	λ	δ	a_h (Å)
As, Sb	≈ 60	+1	12.9	8.76
Cu	146	+1	10.6	6.2

Tableau 5.10 : Valeurs des rayons effectifs et paramètre de correction de cellule centrale des accepteurs As, Sb et Cu dans CdTe, calculées par minimisation de l'expression (5.18).

- Modèle du défaut quantique

Le modèle du défaut quantique permet aussi le calcul des rayons effectifs des accepteurs A_s , S_b et Cu . Le tableau (5.11) résume ces valeurs pour les accepteurs à 60 meV (énergie de liaison voisine de celle de A_s et S_b) et 147 meV.

E_A (meV)	ν	νa_e^* (Å)	$a_{\text{moyen}} = \nu(\nu+1)a_e^*/2$ (Å)
60	0.5	21.8	16.45
147	0.336	14.367	9.59

Tableau 5.11 : Valeurs des rayons effectifs des accepteurs à 60 et 147 meV calculées à l'aide du modèle du défaut quantique.

5.3.2 Facteur de Huang-Rhys

Les valeurs des rayons effectifs des impuretés (accepteurs et donneurs), obtenues précédemment, sont utilisées dans les calculs du facteur de Huang-Rhys (cf chapitre 3) des recombinaisons ($e-A^\circ$) et ($D^\circ-A^\circ$) des bandes à 1.55 et 1.45 eV.

a) Bande à 1.55 eV

Cette bande est formée des raies principales à zéro phonon ($D^\circ-A^\circ$) et ($e-A^\circ$) ainsi que de leurs répliques phononiques. L'énergie de liaison de l'accepteur (A_s ou S_b) responsable de cette bande est de l'ordre de 60 meV.

- Recombinaison ($D^\circ-A^\circ$)

La fonction analytique donnant le facteur de couplage $S(D^\circ-A^\circ)$ en fonction de la distance entre la paire donneur-accepteur et les rayons effectifs a_h et a_e respectivement de l'accepteur et du donneur, est donnée par :

$$S = S_D \left\{ \frac{5}{8} \left(1 + \left(\frac{a_e}{a_h} \right) \right) - \frac{a_e}{R} \left[1 - \frac{e^{-\frac{2R}{a_e}}}{\left(1 - \left(\frac{a_h}{a_e} \right)^2 \right)^3} \left[1 - 3 \left(\frac{a_h}{a_e} \right)^2 + \left(1 - \left(\frac{a_e}{a_h} \right)^3 \right) \frac{R}{a_e} \right] + \frac{e^{-\frac{2R}{a_h}}}{\left(\left(\frac{a_e}{a_h} - 1 \right)^2 \right)^3} \left[1 - 3 \left(\frac{a_e}{a_h} \right)^2 + \left(1 - \left(\frac{a_e}{a_h} \right)^2 \right) \frac{R}{a_h} \right] \right] \right\} \quad (5.19)$$

où

$$S_D = \left(\frac{e^2}{2a_e \hbar \omega_{LO}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)$$

La figure 5.3 montre la variation du facteur de Huang-Rhys S en fonction de la distance R entre la paire donneur-accepteur pour $a_e = 40.7$ Å et différentes valeurs du rayon effectif a_h de l'accepteur. La variation de S en fonction de a_h est plus sensible pour l'accepteur profond ($E_A = 147$ meV) que pour l'accepteur peu profond ($E_A = 60$ meV).

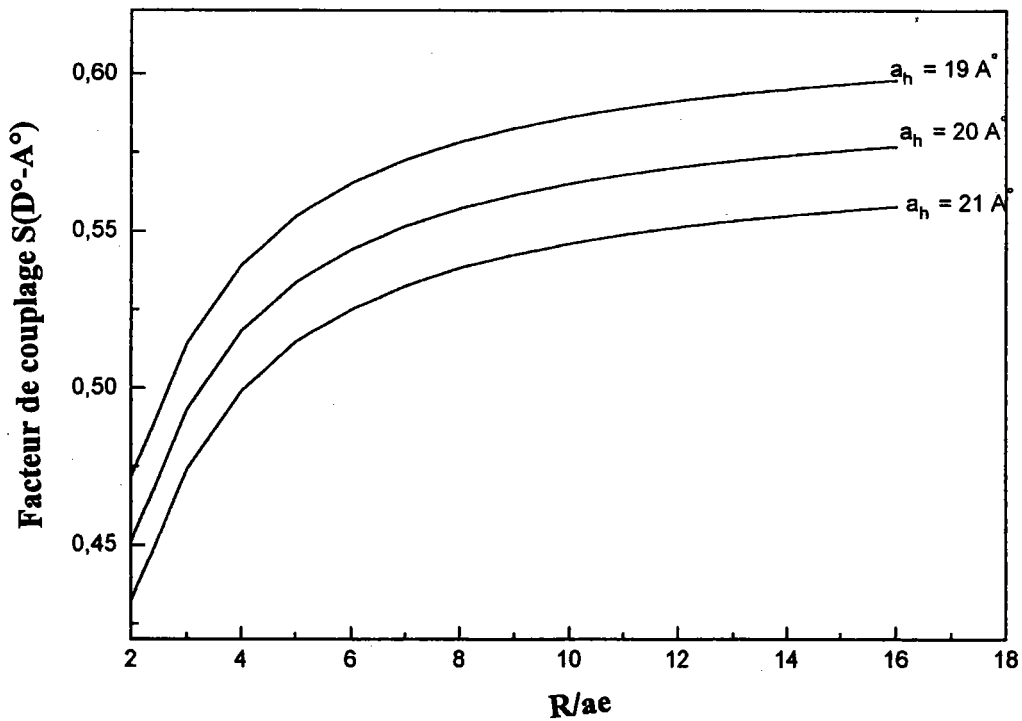
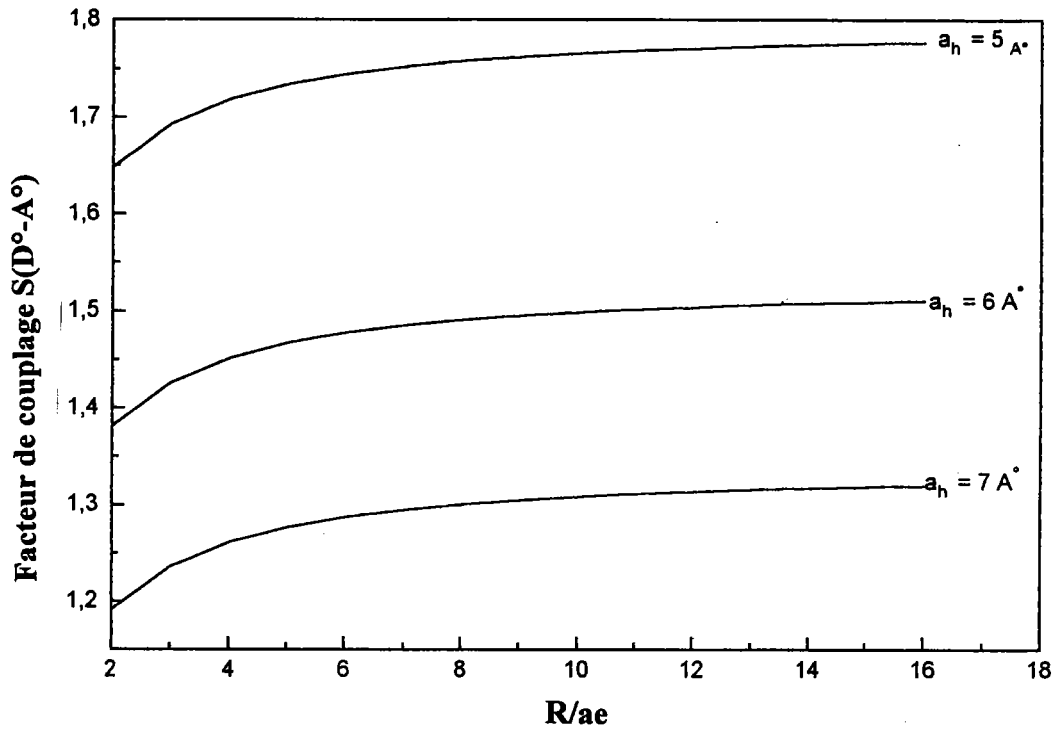


Figure 5.3 : Variation du facteur de Huang-Rhys en fonction de la distance R entre la paire donneur-accepteur pour $a_e = 40.7 \text{ \AA}$

a) Accepteur profond $E_A = 147 \text{ meV}$

b) Accepteur peu profond $E_A = 60 \text{ meV}$

La variation de $S(D^\circ-A^\circ)$ en fonction du rayon effectif a_h de l'accepteur pour $a_e = 40.7 \text{ \AA}$ et $R = 200 \text{ \AA}$ est représentée sur la figure (5.3). Sur cette même figure on a reporté aussi les valeurs de $S(D^\circ-A^\circ)$ correspondant aux différentes valeurs de a_h calculées précédemment à l'aide des différents modèles théoriques de l'énergie de liaison.

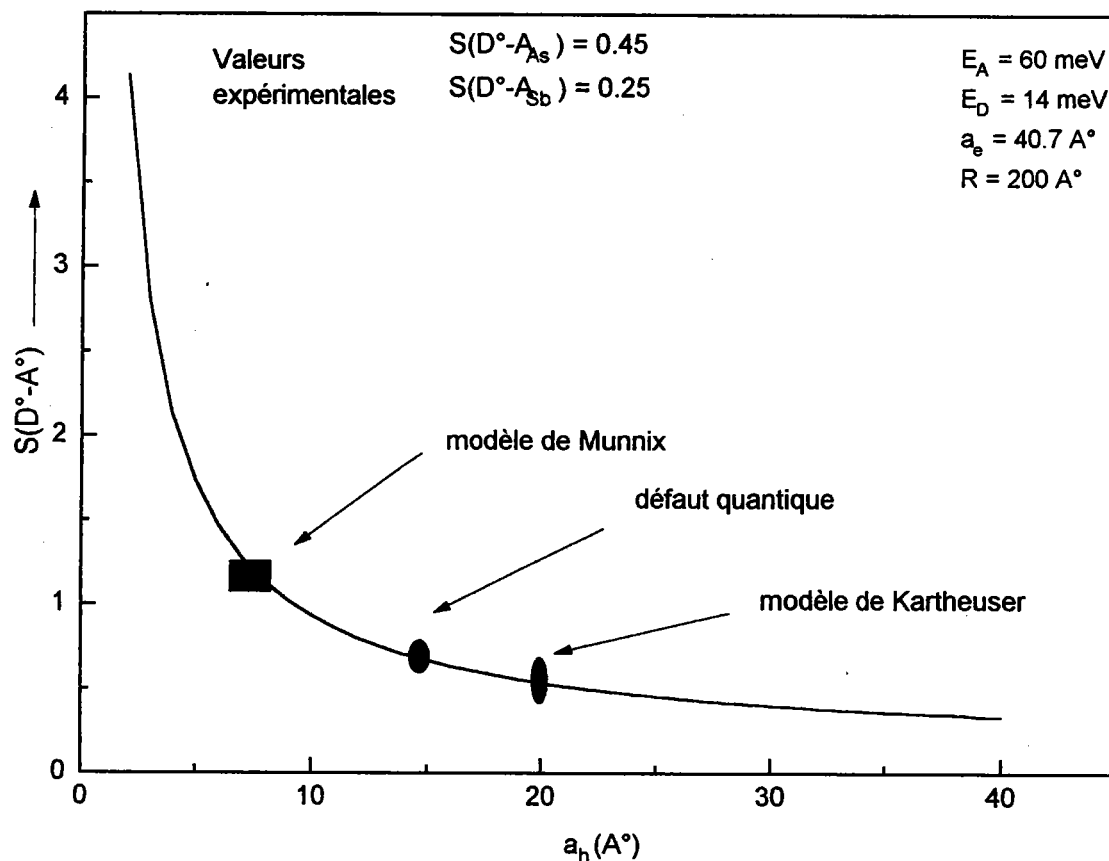


Figure 5.4 : Variation de $S(D^\circ-A^\circ)$ en fonction du rayon effectif a_h de l'accepteur.

Le tableau (5.12) résume les valeurs de $S(D^\circ-A^\circ)$ pour les différents rayons a_h calculés.

Modèles	$a_h(\text{Å})$	$S(D^\circ-A^\circ)$
expression (5.17)	20.9	0.51
expression (5.18)	8.75	1.05
Défaut quantique	16.45	0.62

Tableau 5.12 : Valeurs de $S(D^\circ-A^\circ)$ pour les différents rayons effectifs a_h calculés.

Le modèle de l'énergie d'ionisation donne une valeur de $a_h = 20.9 \text{ \AA}$ permettant d'avoir une bonne cohérence entre les valeurs théorique ($S = 5$) et expérimentale ($S \approx 0.4$). Le modèle du défaut quantique donne une valeur théorique de $S = 0.62$ légèrement supérieure à la valeur expérimentale, tandis que le modèle de Munnix fournit une valeur de $S \approx 1$ qui est nettement supérieure (presque le double de la valeur expérimentale).

- Recombinaison ($e-A^\circ$)

Dans ce cas, la fonction analytique donnant le facteur de couplage S en fonction du rayon effectif de l'accepteur est donnée par :

$$S(e-A^\circ) = \frac{5}{16} \left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \frac{e^2}{a_h} \frac{1}{\hbar\omega_{LO}} \quad (5.20)$$

La figure (5.4) représente la variation de $S(e-A^\circ)$ en fonction du rayon effectif a_h de l'accepteur. Pour faciliter la comparaison, on a reporté également sur cette figure les valeurs théoriques de S obtenues pour les rayons effectifs des accepteurs calculés précédemment ainsi que les valeurs expérimentales de S .

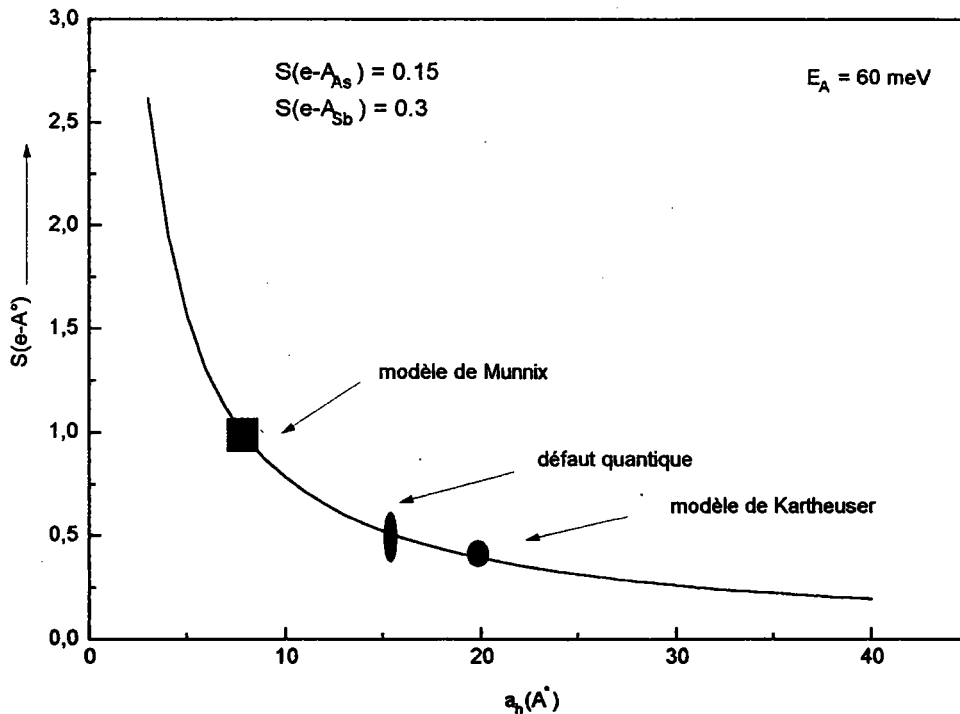


Figure 5.5 : Valeurs de $S(e-A^\circ)$ pour les différents rayons effectifs a_h calculés

Le tableau (5.13) résume ces résultats.

Modèles	a_h (Å)	$S(e-A^\circ)$
expression (5.17)	20.9	0.37
expression (5.18)	8.76	0.9
défaut quantique	16.45	0.47

Tableau 5.13 : Facteur de couplage $S(e-A^\circ)$ de la bande à 1.55 eV

Dans ce cas, alors que le modèle de l'énergie d'ionisation ($S = 0.37$) et celui du défaut quantique ($S = 0.47$) donnent un accord assez satisfaisant avec l'expérience ($S \approx 0.3$), le modèle de Munnix donne une valeur de S très élevées (cf tableau 513).

b) Bande à 1.45 eV

Les valeurs de $S(D^\circ-A_{Cu})$ obtenues par application de la relation (5.19), avec $a_e = 40.7$ Å et $R = 100$ Å, sont résumées dans le tableau (5.14)

Modèle	a_h (Å)	$S(D^\circ-Cu)$
expression (5.17)	13.75	0.65
expression (5.18)	6.2	1.35
défaut quantique	9.59	0.9

Tableau 5.14 : Valeurs de $S(D^\circ-A_{Cu})$ obtenues par l'expression (5.19)

La variation de $S(D^\circ-A_{Cu})$ en fonction de a_h est représentée sur la figure (5.6).

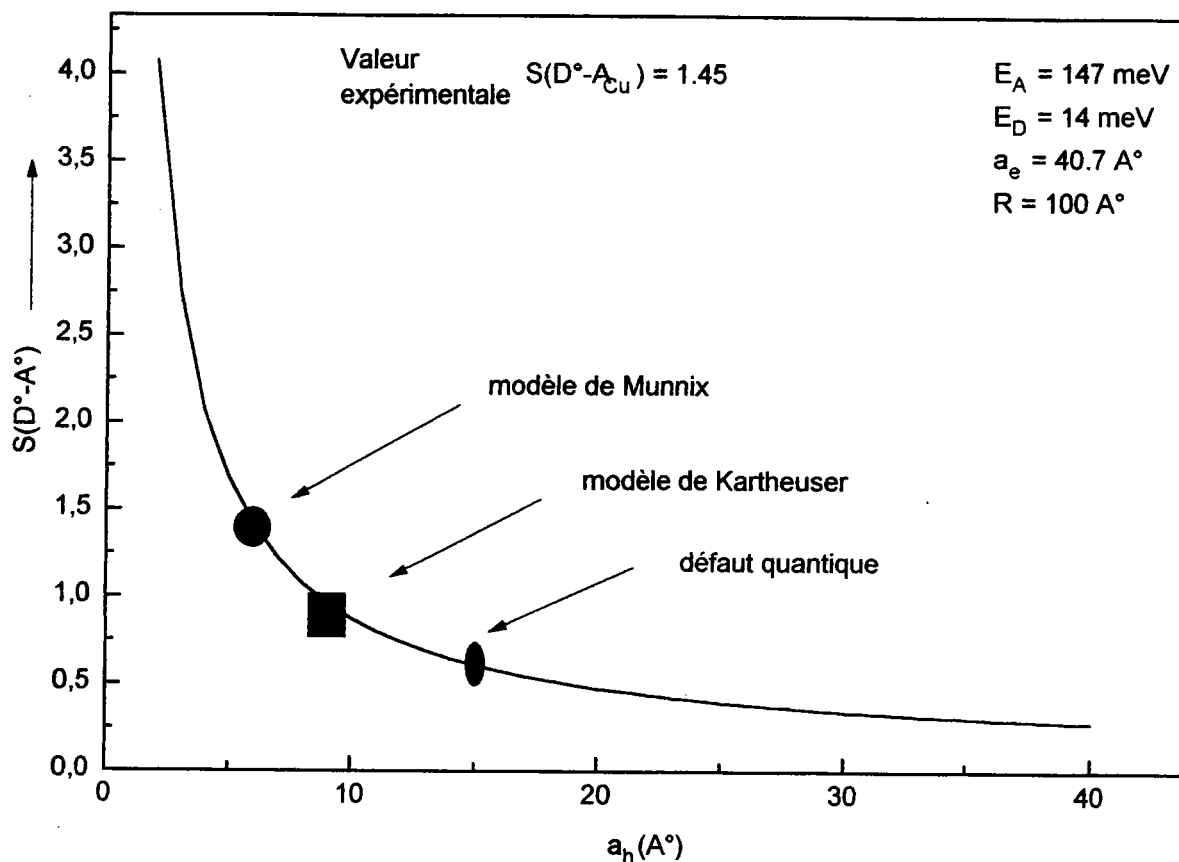


Figure 5.6 : Variation de $S(D^\circ-A_{Cu})$ en fonction de a_h .

La valeur de $S = 1.35$ obtenue à l'aide du modèle de Munnix est en bon accord avec la valeur expérimentale $S \approx 1.45$. Le modèle de l'énergie d'ionisation et celui du défaut quantique fournissent des rayons effectifs (cf tableau 5.14) élevés par conséquent on obtient des valeurs de S plus faibles (cf figure 5.6).

- Conclusion

Les résultats de l'étude précédente montrent que le modèle de l'énergie d'ionisation s'applique bien dans le cas de l'accepteur peu profond ($E_A = 60$ meV) alors que le modèle de Munnix s'applique dans le cas de l'accepteur plus profond ($E_A = 147$ meV). Par comparaison de ces deux modèles (cf relation 5.17 et 5.18), on remarque qu'ils se différencient uniquement par le dernier terme qui représente la correction de cellule centrale introduite par l'impureté :

$$\text{Munnix} \quad \Rightarrow \quad |\Delta E_{\text{impureté}}(a, \delta)| = R^* \left[\frac{2\varepsilon_0}{a} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\infty} \right) \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{\delta a}{2} \right)^2} \right) \right] \quad (5.21)$$

$$\text{M. E. I.} \quad \Rightarrow \quad |\Delta E_{\text{impureté}}(a, \lambda')| = R_H \left[\frac{2}{a} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_\infty} \right) \left(- \frac{2\lambda'}{\varepsilon_\infty a} \right) \right]$$

donc dans le modèle de Munnix cette correction est plus importante que dans celle du modèle de l'énergie d'ionisation, par conséquent le premier modèle (celui de Munnix) décrit bien les accepteurs profonds alors que le second s'adapte mieux dans le cas des accepteurs peu profonds comme As et Sb.

La comparaison des formes de potentiels de correction de cellule centrale due à l'impureté permet également d'aboutir à la même conclusion que précédemment.

$$\text{Munnix} \quad \Rightarrow \quad V_{\text{Impureté}} = -\frac{1}{r} \exp(-\delta r)$$

$$\text{Kartheuser} \quad \Rightarrow \quad V_{\text{Impureté}} = -\frac{1}{r}$$

En effet on remarque que (cf figure 5.7) le facteur exponentielle dans le potentiel de Munnix réduit le rayon d'action du potentiel de coulomb, ce qui permet d'avoir des rayons effectifs plus petits et par conséquent des facteurs de couplage plus élevés.

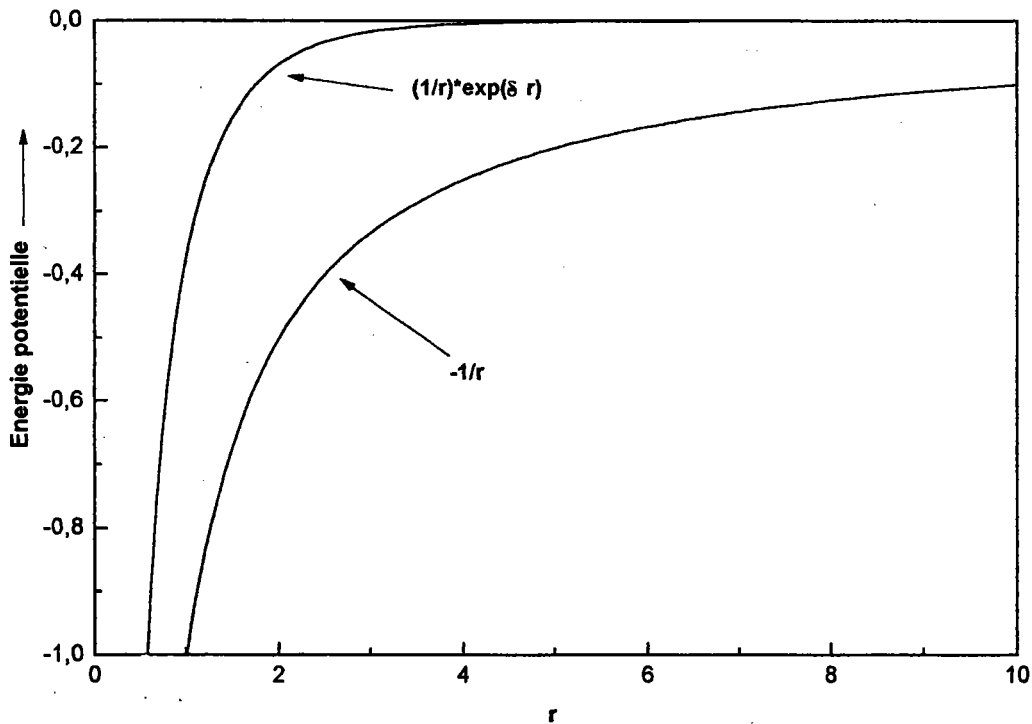


Figure 5.7 : Comparaison des potentiels de correction de cellule centrale due à l'impureté.

Le modèle du défaut quantique permet également d'avoir un accord assez satisfaisant entre les valeurs théoriques et expérimentales de S mais uniquement pour les accepteurs (As et Sb) peu profonds.

5. 3. 3 Comparaison avec les résultats antérieurs

La littérature est assez pauvre en valeurs du facteur de Huang-Rhys. Néanmoins, on trouve quelques valeurs (cf tableaux 5.15 et 5.16) de ce facteur pour les recombinaisons radiatives ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$) mettant en jeu les accepteurs Na, Li, Ag et Cu.

En ce qui concerne la bande située vers 1.4 eV, la dispersion (entre 1.5 et 2.8) des valeurs de S est due probablement à la difficulté qu'ont eu ces auteurs à identifier la raie à zéro phonon. On remarque par ailleurs que la valeur ($S = 1.5$) trouvée par Panosyan [4.10] est assez proche de la nôtre ($S = 1.45$) ce qui est en accord avec la position énergétique de la raie à zéro phonon (1.453 eV).

Position de la raie à zéro phonon (eV)	Energie de liaison (meV)	Facteur de couplage S	Références
-	146	1.5	[5.24]
1.42	-	1.7	[5.12]
1.478	-	2.2	[5.13]
1.458	-	2.6-2.8	[5.25]
1.454	147	2	[5.11]
1.45	140	1.5	[5.26]

Tableau 5.15 : Valeurs, trouvées dans la littérature, du facteur de couplage S pour la bande à 1.4 eV.

Accepteur	Energie de liaison (meV)	facteur $S(e-A^{\circ})$	facteur $S(D^{\circ}-A^{\circ})$	Références
Na	58		0.4	[5.11]
Li	57.8	0.26		
Ag	108	0.88	1	[5.11], [5.26]
As	57.5 ± 0.5	0.15	0.45	Ce mémoire
Sb	58.5 ± 0.5	0.25	0.3	Ce mémoire
Cu	147		1.45	Ce mémoire

Tableau 5.16 : Les valeurs de $S(D^{\circ}-A^{\circ})$ pour quelques accepteurs.

On remarque que :

- les énergies de liaison des accepteurs Li et Na sont comparables à celles des accepteurs As et Sb, par conséquent les facteurs S de ces recombinaisons devraient être du même ordre de grandeur ce qui est bien le cas pour l'antimoine et dans une moindre mesure pour l'arsenic.

- le couplage est moins important dans le cas de la recombinaison ($e-A^\circ$) que dans celui de ($D^\circ-A^\circ$).

- le facteur S croît avec l'énergie de liaison c'est à dire avec la profondeur de l'impureté, quelque soit le type de recombinaison ($(D^\circ-A^\circ)$ ou $(e-A^\circ)$).

Le tableau 5.17 présente l'ensemble des raies étudiées avec leur identification.

Les principales propriétés physiques de CdTe sont regroupées dans l'annexe G [5.27].

Témoin	Identification	As (67 ppm)	Sb (137 ppm)	Identification
1.5963	X	1.5963	1.5969	X
1.5932	(D°-X)	1.5932	1.5935	(D°-X)
1.5930	(D+-X)	1.5937	1.5940	(D+-X)
1.5900 (A)	(A°Cu-X)	1.5898 (A ₁) 1.5896 (A ₂)	1.5899 (A ₁) 1.5897 (A ₂)	Structure fine : (A°Cu-X)
		1.5687 (A')	1.5687 (A')	-1LO
1.5613 (a ₁)	(e-A°)	1.5479 (α)	1.5463 (α)	(e-A°As/Sb)
1.5406 (b ₁)	-1LO	1.5266 (α ₁)	1.5249 (α ₁)	-1LO
1.5578 (a ₂)	(D°-A°)	1.4998 (α ₂)	1.5033 (α ₂)	-2LO
1.5348 (b ₂)	-1LO	1.5419 (β)	1.5414 (β)	(D°-A°As/Sb)
		1.5212 (β ₁)	1.5204 (β ₁)	-1LO
		1.5055 (β ₂)	1.4990 (β ₂)	-2LO
1.4710 (Y)	défauts étendus	1.477 (Y)	1.4770 (Y)	défauts étendus
1.4540 (γ)	(D°-ACu)	1.4532 (γ)	1.4515 (γ)	(D°-ACu)
1.4320 (γ ₁)	-1LO	1.4320 (γ ₁)	1.4307 (γ ₁)	-1LO
1.4120 (γ ₂)	-2LO	1.4120 (γ ₂)	1.4100 (γ ₂)	-2LO
1.3920 (γ ₃)	-3LO	1.3905 (γ ₃)	1.3890 (γ ₃)	-3LO

Tableau 5.17: Position énergétique (eV) des différentes raies à 4.2 K.

Bibliographie

- [5.1] M. Caillot
Int. Symp on γ counters and X-ray Detection, Strasbourg (1971)
ed par P. Siffert et A. Corret
- [5.2] C. Canali, G. Ottaviani, R.O. Bell & F.V. Wald
J. Phys. Chem. Solids 35, 1405 (1974)
- [5.3] C. Canali, F. Nava, G. Ottaviani & K. Zanio
Phys. Status. Solidi A28, 581 (1975)
- [5.4] R.L. Harper, J. S. Hwang, N.C. Giles, J.F. Schetzina, D.L. Dreifus & T.H. Myers
Appl. Phys. Lett 54 (2), 170 (1989)
- [5.5] S.K. Ghandhi, N.R. Taskar & I.B. Bhat
Appl Phys Lett 50 (14), 900 (1987)
- [5.6] M. Ekawa, K. Yasuda, T Ferid, M. Saji & A. Tanaka
J. Appl. Phys 71 (6), 2669 (1992)
- [5.7] E. Molva, K. Saminadayar, J.L. Pautrat & E. Ligeon
Solid. Stat. Comm 48 (11), 955 (1983)
- [5.8] J.M. Arias, S.H. Shin, D.E. Cooper, M. Zandian, J.G. Pasko, E.R. Gertner & J. Singh
J. Vac.Sci.Technol A8 (2), 1025 (1990)
- [5.9] N.C. Giles, R.N. Bicknell & J.F. Schetzina
J. Vac. Sci. Technol A5 (5), 3064 (1987)
- [5.10] A. Boudoukha
Thèse de 3ème cycle, Paris 6 (1986)
- [5.11] P.J. Dean, G.M. Williams & G. Blackmore
J. Phys D : Appl. Phys 17, 2291 (1984)
- [5.12] Ch. Onodera & T. Taguchi
Japanese journal of applied physics 28 N° 11, 1889 (1989)
- [5.13] D.M. Hofman, P. Omling & G. Grimmeiss
Phys Rev B 45 N° 11, 6247 (1992)
- [5.14] D.J. Leopold, J.M. Ballingal & M.L. Wroge
Appl. Phys. Lett 49 (21) (1986)
- [5.15] K. Ohba, T. Taguchi, Ch. Onodera, Y. Hiratate & A. Hiraki
Japanese journal of Applied Physics 28 (7) L 1246 (1989)
- [5.16] Ch. Onodera & T. Taguchi
J of Crystal Growth 101, 502 (1990)
- [5.17] C.B. Norris & C.E. Barnes
Revue de Physique Appliquée 12, 219, (1977)

- [5.18] E. Molva, K. Saminadayar, J.L. Pautrat & E. Ligeon
Solid State Comm 48, 955 (1983)
- [5.19] E. Molva
Thèse de doctorat d'état, Grenoble (1983)
- [5.20] J.P. Chamonal
Thèse de 3eme cycle, Grenoble (1982)
- [5.21] J. M. Francou
Thèse de 3eme cycle, Grenoble (1985)
- [5.22] B. Stébé & G. Munsch
Solid. State Comm 35, 557 (1980)
- [5.23] G. Neu
Revue de Physique Appliquée 12 (2), 263 (1977)
- A. M. Mancini, C. Manfredotti, C. DE. Blasi, G. Micocci & A. Tepore
Revue de Physique Appliquée 12 (2), 255 (1977)
- [5.24] J.P. Chamonal, E. Molva & J.L. Pautrat
Solid State Commun 43, 801 (1982)
- [5.25] N.C. Giles, S.Hwang & J.F. Schetzina
J.Appl.Phys 64(5), 2656 (1988)
- [5.26] G.F. Milshberg
Thèse de doctorat de 3eme cycle, Grenoble (1983)
- [5.27] S. Mergui
Thèse de doctorat Strasbourg (1991)

CONCLUSION

L'ensemble de ce travail comprend deux parties essentielles.

- Une partie expérimentale consacrée à la caractérisation par spectroscopie de photoluminescence aux très basses températures (4.2 à 30 K) d'échantillons massifs de CdTe de type p élaborés par la méthode de Bridgman et dopés les uns à l'arsenic (67 ppm) et les autres à l'antimoine (137 ppm).

Les spectres de photoluminescence de ces échantillons se singularisent de ceux de l'échantillon témoin (non intentionnellement dopé) par l'apparition d'une bande bien structurée dans la région à 1.55 eV. L'évolution en fonction de la température de cette bande a été un moyen efficace pour déterminer sa structure fine. Ainsi cette bande est composée de deux raies (1.542 et 1.548 meV) suivies de leurs répliques avec phonons (LO). La raie la plus énergétique est attribuée à la recombinaison radiative ($e-A^\circ$) de l'électron de conduction avec l'accepteur (As ou Sb) et la moins énergétique est due à la recombinaison radiative ($D^\circ-A^\circ$) du même accepteur (As ou Sb) avec un donneur neutre (D°) non identifié.

On observe également dans ces spectres une bande à 1.45 eV quel que soit la nature du dopant. Cette bande, formée d'une raie principale (1.453 eV) accompagnée de ses répliques phononiques (LO) a été identifiée à une recombinaison radiative ($D^\circ-A^\circ$) d'une impureté résiduelle (accepteur cuivre) avec le même donneur (D°).

Les bilans énergétiques de ces recombinaisons radiatives ($D^\circ-A^\circ$) et ($e-A^\circ$) ont permis de déterminer les énergies de liaison des accepteurs As, Sb, Cu et celle du donneur (D°) résiduel :

$$E_{Sb} = 57.5 \pm 0.5 \text{ meV}$$

$$E_{Cu} = 147 \pm 1 \text{ meV}$$

$$E_{AS} = 58.5 \pm 0.5 \text{ meV}$$

$$E_D = 13 \pm 1 \text{ meV}$$

On remarque que l'arsenic et l'antimoine ont la même énergie de liaison et que l'énergie du donneur est bien compatible avec celle obtenue par la règle de Haynes (14 meV).

Les spectres de photoluminescence nous ont permis également de déterminer le facteur de Huang-Rhys des recombinaisons ($D^\circ-A^\circ$) et ($e-A^\circ$). Pour cela nous avons utilisé la méthode du rapport des intensités entre la raie principale et ses répliques (distribution de Poisson) ainsi que celle des moments. Ces deux méthodes donnent des valeurs cohérentes :

$$S(D^{\circ}-A_{As}) = 0.45 \pm 0.05$$

$$S(e-A_{As}) = 0.15 \pm 0.05$$

$$S(D^{\circ}-A_{Sb}) = 0.25 \pm 0.05$$

$$S(e-A_{Sb}) = 0.3 \pm 0.05$$

$$S(D^{\circ}-A_{Cu}) = 1.45 \pm 0.05$$

- Une partie théorique dans laquelle nous nous sommes intéressés à l'aspect du couplage entre les porteurs de charge (électron-noyau) et les modes de vibration optique longitudinaux. Nous avons alors développé le modèle du facteur de Huang-Rhys S des recombinaisons ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$) permettant d'évaluer ce facteur de couplage en fonction des rayons effectifs des impuretés (donneurs et accepteurs) mises en jeu.

Le modèle du défaut quantique donne une bonne approximation du rayon effectif du donneur à 14 meV.

En ce qui concerne les rayons effectifs des accepteurs, nous avons utilisé deux modèles variationnels prenant en compte les effets du déplacement chimique. Cette correction de cellule centrale résulte de la variation de l'écrantage électrostatique et de la différence de la taille entre l'atome de l'impureté acceptrice et les atomes du cristal de CdTe. Le premier modèle, dont le potentiel de l'impureté est en $1/r$, permet de déterminer les valeurs des rayons effectifs des accepteurs peu profond As et Sb , alors que le second modèle avec un potentiel de forme exponentielle ($\exp(-\delta r)$) s'adapte mieux au cas de l'accepteur Cu plus profond.

Ainsi les valeurs de $S(D^{\circ}-A^{\circ})$ des bandes à 1.45 et 1.55 eV calculées avec la masse du trou léger $m_h^* = 0.12 m_0$, sont en très bon accord avec celles déterminées expérimentalement, toutefois l'accord théorie-expérience et moins satisfaisant en ce qui concerne la recombinaison ($e-A^{\circ}$).

Néanmoins ces modèles permettent de rendre compte des différents processus de recombinaison et d'avoir ainsi une interprétation globale de l'ensemble du spectre de photoluminescence.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe A : Calcul de la densité de charge des recombinaisons ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$).....	113
Annexe B : Calcul du facteur de Huang-Rhys des recombinaisons ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$)	115
Annexe C : Transformée de Fourier de $\epsilon(q)$	118
Annexe D : Transformation canonique de l'Hamiltonien effectif	119
Annexe E : Minimisation de l'énergie pour une fonction d'onde hydrogénoïde.....	121
Annexe F : Calculs des rayons effectifs des accepteurs à 60 et 147 meV.....	123
Annexe G : Propriétés physiques de CdTe.....	128

Annexe A

Calcul de la densité de charge des recombinaisons ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$)• Recombinaison bande de conduction-niveau accepteur ($e-A^{\circ}$) :

soit $\rho_q = \langle \psi(r) | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \psi(r) \rangle$ la densité de charge de ($e-A^{\circ}$)

et $\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$ la fonction d'onde hydrogénoïde attachée au trou de l'accepteur

$$\begin{aligned} \rho_q &= \frac{1}{\pi a_h^3} \int d\vec{r} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{-2r/a_h} \\ &= \frac{1}{\pi a_h^3} 2\pi \int_0^{\infty} r^2 e^{-2r/a} dr \int_{-1}^1 e^{iqr x} dx \quad (1) \\ &= \frac{1}{iqa_h^3} 2 \int_0^{\infty} r e^{-2r/a} (e^{iqr} - e^{-iqr}) dr \\ &= \frac{1}{iqa_h^3} 2 \int_0^{\infty} r (e^{(-2r/a+iqr)} - e^{(-2r/a-iqr)}) dr \\ &= \frac{1}{iqa_h^3} 2 \left[\frac{1}{(-2r/a+iqr)^2} - \frac{1}{(-2r/a-iqr)^2} \right] \quad (2) \\ &= \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_h}{2} \right)^2 q^2 \right]^2} \end{aligned}$$

• Recombinaison donneur-accepteur ($D^{\circ}-A^{\circ}$) :

soit $\rho_q = \langle \Phi_{D-A} | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_h} | \Phi_{D-A} \rangle$ la densité de charge de ($e-A^{\circ}$)

avec $\Phi_{D-A}(r_e, r_h, R) = \frac{1}{(\pi^2 a_e^3 a_h^3)^{1/2}} e^{-r_e/a_e} e^{-|r_h - R|/a_h}$ la fonction d'onde décrivant l'interaction entre donneurs et accepteurs.

$$\rho_q = \int d\vec{r}_e d\vec{r}_h (e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} - e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_h}) |\Phi_{D-A}|^2$$

(1) avec $\vec{q} \cdot \vec{r} = qr \cos(\theta)$ et $x = \cos(\theta)$

(2) car $\int_0^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = n! \frac{1}{\alpha^{n+1}}$

$$= \int d\vec{r}_e d\vec{r}_h e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} |\Phi_{D-A}|^2 - \int d\vec{r}_e d\vec{r}_h e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_h} |\Phi_{D-A}|^2$$

$$= \rho_e - \rho_h$$

$$\rho_e = \int d\vec{r}_e d\vec{r}_h e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} |\Phi_{D-A}|^2$$

$$= \frac{1}{(\pi^2 a_e^3 a_h^3)} \int d\vec{r}_e d\vec{r}_h e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_h} e^{-2r_e/a_e} e^{-2|\vec{r}_h - \vec{R}|/a_h}$$

$$= \frac{1}{(\pi a_e^3)} \int d\vec{r}_e e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} e^{-2r_e/a_e}$$

$$= \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_h}{2}\right)^2 q^2\right]^2}$$

$$\rho_h = \int d\vec{r}_e d\vec{r}_h e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_h} |\Phi_{D-A}|^2$$

$$= \frac{1}{(\pi^2 a_e^3 a_h^3)} \int d\vec{r}_e d\vec{r}_h e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_e} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_h} e^{-2r_e/a_e} e^{-2|\vec{r}_h - \vec{R}|/a_h}$$

$$= \frac{1}{(\pi a_h^3)} \int d\vec{r}_h e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_h} e^{-2|\vec{r}_h - \vec{R}|/a_h}$$

$$= \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}}}{\left[1 + \left(\frac{a_h q}{2}\right)^2\right]^2}$$

Finalemment $\rho_q = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_e q}{2}\right)^2\right]^2} - \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}}}{\left[1 + \left(\frac{a_h q}{2}\right)^2\right]^2}$

Annexe B

Calcul du facteur de Huang-Rhys des recombinaisons ($D^{\circ}-A^{\circ}$) et ($e-A^{\circ}$)

$$\text{soit } S = \sum_{\vec{q}} \frac{|V_{\vec{q}}|^2}{(\hbar\omega)^2} |\rho_{\vec{q}}|^2 = \frac{V}{(4\pi)^3} \int d\vec{q} \frac{|V_{\vec{q}}|^2}{(\hbar\omega)^2} |\rho_{\vec{q}}|^2$$

$$\text{avec } V_{\vec{q}}^2 = \frac{e^2}{q^2} \left(\frac{2\pi\hbar\omega^2}{V} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right)$$

• Recombinaison bande de conduction-niveau accepteur ($e-A^{\circ}$) :

$$|\rho_{\vec{q}}|^2 = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_h}{2} \right)^2 q^2 \right]^4} \quad (\text{cf annexe A})$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{V}{(4\pi)^3} \int d\vec{q} \frac{|V_{\vec{q}}|^2}{(\hbar\omega)^2} |\rho_{\vec{q}}|^2 \\ &= \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{(2\pi)^2 (\hbar\omega)} \int d\vec{q} \frac{1}{q^2} \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_h}{2} \right)^2 q^2 \right]^4} \\ &= \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{(2\pi)(\hbar\omega)} \int_0^{\infty} dq \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_h}{2} \right)^2 q^2 \right]^4} \\ &= \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{(2\pi)(\hbar\omega)} \int_0^{\infty} dq \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_h}{2} \right)^2 q^2 \right]^4} \end{aligned}$$

$$\text{Finalement } S = \frac{5}{16} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{a_h} \frac{1}{\hbar\omega_{LO}}$$

• Recombinaison donneur-accepteur (D^0-A^0) :

$$|\rho_q|^2 = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_e q}{2}\right)^2\right]^4} + \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_h q}{2}\right)^2\right]^4} - \frac{2\cos(qR)}{\left[1 + \left(\frac{a_e q}{2}\right)^2\right]^2 \left[1 + \left(\frac{a_h q}{2}\right)^2\right]^2}$$

$$= |\rho_e|^2 + |\rho_e|^2 - |\rho_{eh}|^2$$

$$S = \frac{V}{(4\pi)^3} \int d\bar{q} \frac{|V_q|^2}{(\hbar\omega)^2} |\rho_q|^2$$

$$= \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{e^2}{(2\pi)^2 (\hbar\omega)} \int d\bar{q} \frac{1}{q^2} (|\rho_e|^2 + |\rho_e|^2 - |\rho_{eh}|^2)$$

$$= S_e + S_h - \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{e^2}{(2\pi)(\hbar\omega)} \int_0^\infty dq |\rho_{eh}|^2$$

$$= S_e + S_h - \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \frac{e^2}{(2\pi)(\hbar\omega)} \int_0^\infty dq \frac{2\cos(qR)}{\left[1 + \left(\frac{a_e q}{2}\right)^2\right]^2 \left[1 + \left(\frac{a_h q}{2}\right)^2\right]^2}$$

où S_e et S_h ont la même expression que $S(e-A^0)$ (cf Annexe A), il nous reste alors à calculer la dernière integrale :

$$I = \int_0^\infty dq \frac{\cos(qR)}{\left[1 + \left(\frac{a_e q}{2}\right)^2\right]^2 \left[1 + \left(\frac{a_h q}{2}\right)^2\right]^2}$$

pour cela il nous faut décomposer :

$$F = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{a_e q}{2}\right)^2\right]^2 \left[1 + \left(\frac{a_h q}{2}\right)^2\right]^2}$$

ce qui donne :

$$F = \frac{1}{(a_h^2 - a_e^2)^2} \left[\frac{a_h^4}{\left[1 + \left(\frac{a_e q}{2}\right)^2\right]^2} + \frac{a_h^4}{\left[1 + \left(\frac{a_h q}{2}\right)^2\right]^2} \right] - \frac{2a_e^2 a_h^2}{(a_h^2 - a_e^2)^3} \left[\frac{-a_e^2}{\left[1 + \left(\frac{a_e q}{2}\right)^2\right]} + \frac{a_h^2}{\left[1 + \left(\frac{a_h q}{2}\right)^2\right]} \right]$$

on a alors des integrales de la forme :

$$J = \int_0^\infty \frac{\cos(qR)}{\left[1 + \left(\frac{\alpha q}{2}\right)^2\right]^2} dq = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\alpha} \left(1 + \frac{2R}{\alpha}\right) e^{-2R/\alpha}$$

$$K = \int_0^\infty \frac{\cos(qR)}{\left[1 + \left(\frac{\alpha q}{2}\right)^2\right]} dq = \frac{\pi}{\alpha} e^{-2R/\alpha}$$

Finalement l'expression du facteur S prend la forme :

$$S = S_D \left\{ \frac{5}{8} \left(1 + \frac{a_e}{a_h}\right) - \frac{a_e}{R} \left[1 - \frac{e^{-\frac{2R}{a_e}}}{\left(1 - \left(\frac{a_h}{a_e}\right)^2\right)^3} \left[1 - 3\left(\frac{a_h}{a_e}\right)^2 + \left(1 - \left(\frac{a_e}{a_h}\right)^3\right) \frac{R}{a_e} \right] + \frac{e^{-\frac{2R}{a_h}}}{\left(\left(\frac{a_e}{a_h} - 1\right)^2\right)^3} \left[1 - 3\left(\frac{a_e}{a_h}\right)^2 + \left(1 - \left(\frac{a_e}{a_h}\right)^2\right) \frac{R}{a_h} \right] \right] \right\}$$

$$\text{avec } S_D = \left(\frac{R_Y^*}{\hbar \omega_{LO}} \right) \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} - 1 \right)$$

Annexe C

Transformée de Fourier de $\varepsilon(q)$

$$\text{Soit } \varepsilon_\infty(q) = \varepsilon_\infty \frac{q^2 + \kappa^2}{\varepsilon_\infty q^2 + \kappa^2}$$

$$\begin{aligned} V(r) &= -4\pi e^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{\varepsilon_\infty(q) q^2} \\ &= -4\pi e^2 2\pi \frac{1}{(2\pi)} \int dq \frac{1}{\varepsilon_\infty(q)} \int_{-1}^1 e^{iqx} dx \\ &= -4\pi e^2 2\pi \frac{1}{(2\pi)} \int_0^\infty \frac{1}{\varepsilon_\infty(q)} \frac{(e^{iqr} - e^{-iqr})}{iqr} dq \\ &= -\frac{2}{r\varepsilon_\infty} 4\pi e^2 4\pi \frac{1}{(2\pi)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_\infty q^2 + \kappa^2}{q^2 + \kappa^2} \frac{1}{q} \sin(qr) dq \\ &= -\frac{1}{r\varepsilon_\infty} 4\pi e^2 4\pi \left[\int_0^\infty \frac{\varepsilon_\infty q}{q^2 + \kappa^2} \sin(qr) dq + \int_0^\infty \frac{\kappa}{q(q^2 + \kappa^2)} \sin(qr) dq \right] \end{aligned}$$

$$\text{or } \int_0^\infty \frac{1}{q(q^2 + \kappa^2)} \sin(qr) dq = \frac{\pi}{2\kappa^2} (1 + e^{-\kappa r})$$

$$\text{et } \int_0^\infty \frac{q}{(q^2 + \kappa^2)} \sin(qr) dq = \frac{\pi}{2} e^{-\kappa r}$$

Finalement on obtient :

$$V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_\infty r} [1 + (\varepsilon_\infty - 1) e^{-\kappa r}]$$

Annexe D

Transformation canonique de l'Hamiltonien effectif

Soit l'hamiltonien :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_\infty r} + \sum_q \hbar \omega_q a_q^\dagger a_q + \sum_q [V_q a_q (e^{iq\cdot r} - 1) + V_q^* a_q^\dagger (e^{-iq\cdot r} - 1)] + V_\infty(r)$$

Le terme $I = -\sum_q [V_q a_q + V_q^* a_q^\dagger]$ peut être éliminé à l'aide d'une transformation canonique de la forme :

$$S_1 = \exp \left[\sum_q (f_q a_q^\dagger - f_q^* a_q) \right]$$

$$\text{où } f_q = \frac{V_q^*}{\hbar \omega}$$

L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_\infty r} + \sum_q \hbar \omega_q a_q^\dagger a_q + \sum_q [V_q a_q e^{iq\cdot r} + V_q^* a_q^\dagger e^{-iq\cdot r}] + V_\infty(r) + \sum_q \frac{|V_q|^2}{\hbar \omega} [e^{iq\cdot r} + e^{-iq\cdot r}]$$

Le dernier terme se calcule sans difficulté :

$$\begin{aligned} \sum_q \frac{|V_q|^2}{\hbar \omega} [e^{iq\cdot r} + e^{-iq\cdot r}] &= \frac{V}{(2\pi)} \int d\vec{q} \frac{|V_q|^2}{\hbar \omega} [e^{iq\cdot r} + e^{-iq\cdot r}] \\ &= \frac{e^2}{r} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \end{aligned}$$

L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} + \sum_q \hbar \omega_q a_q^\dagger a_q + \sum_q [V_q a_q e^{iq\cdot r} + V_q^* a_q^\dagger e^{-iq\cdot r}] + V_\infty(r)$$

On voit alors clairement que le facteur d'écrantage dans l'énergie coulombienne est bien la constante diélectrique statique ϵ_0 .

Le choix de la fonction d'essai :

$$F_0(r) = |1s\rangle \exp - \left[\sum_q (f_q a_q^+ - f_q^* a_q) \right] |0\rangle$$

où $|1s\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$ et $|0\rangle$ l'état vide.

permet d'écrire l'hamiltonien sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} - \sum_q \frac{|V_q|^2 |p_q|^2}{\hbar \omega} + V_{ce}(r)$$

Annexe E

Minimisation de l'énergie pour une fonction d'onde hydrogénoïde

$$E_A = \langle \psi(r) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0 r} + V_{CC}(r) - \frac{1}{2} \sum_q \frac{|V_q|^2}{\hbar \omega_{LO}} (\rho_q e^{iqr} + \rho_q^* e^{-iqr}) | \psi(r) \rangle$$

$$\text{avec } \Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

$$\text{et } V_{CC}(r) = -\frac{e^2}{\epsilon_\infty r} [(\epsilon_\infty - 1)e^{-Kr} + \lambda']$$

$$\text{or } -\hbar^2 \nabla^2 f(r) = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} f(r) \right) = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \cdot f(r))$$

$$\begin{aligned} \langle \psi(r) | -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 | \psi(r) \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2\pi a^3 m^*} \int dr e^{-r/a} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-r^2 \frac{e^{-r/a}}{a} \right) \\ &= -\frac{2\hbar^2}{a^3 m^*} \left[\int_0^\infty \frac{r^2}{a^2} e^{-2r/a} dr - \int_0^\infty \frac{2r}{a} e^{-2r/a} dr \right] \\ &= -\frac{2\hbar^2}{a^3 m^*} \left[\frac{2}{a^2} \frac{a^3}{8} - \frac{2}{a} \frac{a^2}{4} \right] \quad (1) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^* a^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi(r) | -\frac{e^2}{\epsilon_\infty r} (1 + \lambda') | \psi(r) \rangle &= -\frac{e^2}{\pi a^3 \epsilon_\infty} (1 + \lambda') \int dr \frac{e^{-2r/a}}{r} \\ &= -\frac{e^2}{\pi a^3 \epsilon_\infty} (1 + \lambda') 4\pi \int_0^\infty r e^{-2r/a} dr \\ &= -\frac{e^2}{a \epsilon_\infty} (1 + \lambda') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi(r) | -\frac{e^2}{\epsilon_\infty r} (\epsilon_\infty - 1) e^{-Kr} | \psi(r) \rangle &= -\frac{e^2 (\epsilon_\infty - 1)}{\pi a^3 \epsilon_\infty} \int dr \frac{e^{-2r/a} e^{-Kr}}{r} \\ &= -\frac{e^2 (\epsilon_\infty - 1)}{\pi a^3 \epsilon_\infty} 4\pi \int_0^\infty e^{-\left(\frac{2}{a} + K\right)r} dr \\ &= -\frac{e^2}{2\epsilon_\infty a} 2(\epsilon_\infty - 1) \frac{1}{\left(1 + \frac{aK}{2}\right)^2} \end{aligned}$$

(1) car $\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = n! \frac{1}{\alpha^{n+1}}$

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi(r) | -\frac{1}{2} \sum_q \frac{|V_q|^2}{\hbar\omega_{LO}} (\rho_q e^{iqr} + \rho_q^* e^{-iqr}) | \Psi(r) \rangle &= -S \cdot \hbar\omega \\
 &= -\frac{5}{16} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{a_h} \quad (2)
 \end{aligned}$$

finalement l'expression analytique de l'énergie s'écrit sous la forme :

$$E_i(a, \lambda') = R^* \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a} \left\{ \frac{11}{8} + \frac{5}{8} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right\} - \frac{2\epsilon_0}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa a}{2} \right)^2} - \frac{2\epsilon_0 \lambda'}{\epsilon_\infty a} \right) \right]$$

où a et K sont exprimés en fonction de a^* : $a \rightarrow a \cdot a^*$ et $K \rightarrow K/a^*$

$$\text{et } R^* = \frac{\hbar^2}{2m^* a^2} = \frac{e^2}{2\epsilon_\infty a^*} \quad \text{est le Rydberg effectif}$$

(2) car (cf annexe A) $S = \frac{5}{16} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{a_h \hbar\omega}$

Annexe F

Calculs des rayons effectifs des accepteurs à 60 et 147 meV

La minimisation de la fonction :

$$E_i(a, \lambda') = R^* \left[\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a} \left\{ \frac{11}{8} + \frac{5}{8} \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right\} - \frac{2\epsilon_0}{a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa a}{2} \right)^2} - \frac{2\epsilon_0 \lambda'}{\epsilon_\infty a} \right) \right]$$

fournit le paramètre variationnel a et par la suite le rayon effectif de l'impureté.

Les tableaux F.1 et F.2 regroupent les résultats de ces calculs pour les accepteurs à 60 et 147 meV, obtenus avec les masses des trous lourds, légers ainsi qu'avec les masses intermédiaires.

Modèle de MUNNIX

$$E_A = 60 \text{ meV}, E_D = 14 \text{ meV}, a_e = 40.7 \text{ \AA}, R = 200 \text{ \AA}$$

m_h^*	$\alpha_h \hbar \omega_{LO}$ (meV)	E_{th} (meV)	λ	δ	$a_h(\text{\AA}^\circ)$	$S(e\text{-A}^\circ)$	$S(D^\circ\text{-A}^\circ)$
0.12	6.622	71.62	+ 1	12.9	8.76	0.9	1.08
0.2456	9.475	74.475	+ 1	19	6.89	1.139	1.28
0.3	10.49	75.47	+ 1	26.5	8.63	0.9	1.052
0.3628	11.5	76.5	- 1	46	10.039	0.7817	0.92
0.4	11.8	76.8	- 1	21.5	10.5	0.7474	0.88
0.42	12.39	77.39	- 1	18	10.5	0.7474	0.88
0.72	16.95	81.95	- 1	5.5	11	0.7134	0.85

$$E_A = 147 \text{ meV}, E_D = 14 \text{ meV}, a_e = 40.7 \text{ \AA}, R = 100 \text{ \AA}$$

m_h^*	$\alpha_h \hbar \omega_{LO}$ (meV)	E_{th} (meV)	λ	δ	$a_h(\text{A}^\circ)$	$S(D^\circ - A^\circ)$
0.12	6.622	153.62	+ 1	10.6	6.2	1.35
0.2456	9.475	156.475	+ 1	16.25	3.02	2.71
0.3	10.49	157.47	+ 1	19.46	2.56	3.19
0.3628	11.5	158.5	+ 1	24.52	2.4	3.39
0.4	11.8	158.8	+ 1	29	2.56	3.19
0.42	12.39	159.39	+ 1	32.5	2.68	3.05
0.72	16.95	163.95	- 1	12.6	4.77	1.74

Tableaux F.1 : Les rayons effectifs des accepteurs à 60 et 147 meV obtenus à l'aide du modèle de Munnix.

Modèle de KARTHEUSER

$$E_A = 60 \text{ meV}, E_D = 14 \text{ meV}, a_e = 40.7 \text{ \AA}, R = 200 \text{ \AA}$$

m_h^*	$\alpha_h \hbar \omega_{LO}$ (meV)	E_{th} (meV)	λ	$a_h(\text{A}^\circ)$	$S(e\text{-A}^\circ)$	$S(D^\circ\text{-A}^\circ)$
0.12	6.622	71.62	0.606	20.9	0.37	0.51
0.2456	9.475	74.475	0.19	12.96	0.6	0.74
0.3	10.49	75.47	0.078	11.11	0.7	0.84
0.3628	11.5	76.5	-0.022	9.52	0.82	0.96
0.4	11.8	76.8	-0.077	8.46	0.92	1.06
0.42	12.39	77.39	-0.098	7.93	0.98	1.13
0.72	16.95	81.95	-0.535	1.85	4.24	4.44

$$E_A = 147 \text{ meV}, E_D = 14 \text{ meV}, a_e = 40.7 \text{ \AA}, R = 100 \text{ \AA}$$

m_h^*	$\alpha_n \hbar \omega_{LO}$ (meV)	E_{th} (meV)	λ	$a_h(\text{A}^\circ)$	$S(D^\circ-A^\circ)$
0.12	6.622	153.62	1.315	13.75	0.64
0.2456	9.475	156.475	0.61	8.73	0.98
0.3	10.49	157.47	0.44	7.4	1.14
0.3628	11.5	158.5	0.28	6.08	1.37
0.4	11.8	158.8	0.195	5.55	1.5
0.42	12.39	159.39	0.155	5.027	1.65
0.72	16.95	163.95	-0.464	1.58	5.12

Tableaux F.2 : Les rayons effectifs des accepteurs à 60 et 147 meV obtenus à l'aide du modèle de Kartheuser.

Annexe G

PROPRIETES PHYSIQUES DE CdTe

Propriétés cristallographiques

Structure cristalline	zincblende
Liaison	covalent-ionique
Constantes de la maille	6.488 Å
Distance Cd-Te la plus courte	2.81 Å
Molécules CdTe par cellule	4
Nombre d'atomes Cd (ou Te) par cm ³	$1.469 \cdot 10^{22} \text{Cm}^{-3}$
Numéro atomique de cadmium	48
Masse atomique de cadmium	112.4
Seuil énergétique du déplacement du cadmium	5.6 eV
Numéro atomique de tellure	52
Masse atomique de tellure	127.6
Seuil énergétique du déplacement du tellure	7.8 eV
Affinité électronique	4.28 eV
Plan de clivage	(110)

Propriétés électriques

Largeur de la bande interdite (à 4.2 K)	1.606 eV (gap direct)
Largeur de la bande interdite (à 300 K)	$1.5 \pm 0.02 \text{ eV}$
Conductivité	n et p
Dépendance de E_g avec la température	$-5.6 \cdot 10^{-4} \text{ eV / deg K}$
Mobilité maximale des électrons (à 300 K)	$1200 \text{ Cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$
Mobilité maximale des trous (à 300 K)	$80 \text{ Cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$
Durée de vie moyenne de porteurs minoritaires (électrons ou trous)	10^{-6} s
Masse effective des électrons	$0.0963 m_0$
Masse effective des trous légers	$0.12 m_0$
Masse effective des trous lourds	$0.72 m_0$
Densité d'états dans la bande de conduction (300 K)	$7.46 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans la bande de valence (300 K)	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons (300 K)	$3.7 \cdot 10^7 \text{ cm / s}$

Vitesse thermique des trous (300 K)	$1.5 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$
Densité des porteurs intrinsèques (valeur théorique) (300 K)	$6.9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$
Densité des porteurs libres (300 K) (valeur moyenne pratique)	10^{10} cm^{-3}
Résistivité maximale estimée (300 K)	$10^{11} \Omega \text{ cm}$
Résistivité maximale pratique (300 K)	$10^9 \Omega \text{ cm}$

Propriétés thermiques et mécaniques

Température de fusion	1092°C
Densité	5.85g/cm
Conductivité thermique	$0.075 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Chaleur spécifique (300 K)	$0.44 \text{ Cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Coefficient de dilatation (300 K)	$4.96 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Température de Debye (0 K)	158K

Propriétés optiques

réflectivité à 10.6	20.7 %
Indice de réfraction à 10.6 μm	2.67
Constante diélectrique optique (ϵ_∞)	7.13
Constante diélectrique statique (ϵ_0)	9.7

Résumé

Cette étude est consacrée à la caractérisation par spectroscopie de photoluminescence aux très basses températures (hélium liquide) d'échantillons massifs de CdTe de type p élaborés par la technique de Bridgman et dopés les uns à l'arsenic (67 ppm) et les autres à l'antimoine (137 ppm).

La comparaison du spectre des échantillons dopés avec celui de l'échantillon témoin montre l'apparition d'une large bande à 1.55 eV suivie de deux répliques phononiques. Dans ces spectres on observe également, indépendamment de la nature du dopant, la présence de la bande à 1.45 eV qui est composée de la raie principale (1.453 eV) et de trois répliques phononiques. Cette bande a été attribuée à la recombinaison radiative donneur-accepteur ($D^{\circ}-A^{\circ}$) entre un donneur neutre D° non identifié et l'accepteur cuivre (impureté résiduelle).

La structure fine de la bande à 1.55 eV a été mise en évidence par l'étude de l'évolution de son intensité entre 4.2 et 30 K. La bande à 1.55 eV est ainsi composée de deux raies, l'une à 1.542 eV due à la recombinaison radiative ($D^{\circ}-A^{\circ}$) de l'accepteur As/Sb avec le donneur neutre D° , l'autre raie à 1.548 eV attribuée à la recombinaison radiative ($e-A^{\circ}$) de l'électron de conduction avec le même accepteur (As ou Sb).

La mesure du facteur de couplage S entre les porteurs de charge et les phonons optique longitudinaux (facteur de Huang-Rhys) a été effectuée à partir du rapport des intensités entre la raie principale et ses répliques (distribution de Poisson) ainsi qu'avec la méthode des moments :

$$S(D^{\circ}-A_{As}) = 0.45 \pm 0.05 \quad S(e-A_{As}) = 0.15 \pm 0.05$$

$$S(D^{\circ}-A_{Sb}) = 0.25 \pm 0.05 \quad S(e-A_{Sb}) = 0.3 \pm 0.05$$

$$S(D^{\circ}-A_{Cu}) = 1.45 \pm 0.05$$

Les bilans énergétiques des recombinaisons radiatives ($e-A^{\circ}$) et ($D^{\circ}-A^{\circ}$) des bandes à 1.45 et 1.55 eV ont permis d'évaluer les différentes énergies de liaison des accepteurs As, Sb, Cu ainsi que celle du donneur résiduel D° ($E_{As} = E_{Sb} = 58 \pm 1$ meV, $E_{Cu} = 147 \pm 1$ meV, $E_D = 13 \pm 1$ meV)

Nous avons ensuite développé le modèle théorique des facteurs S de ces différentes recombinaisons radiatives en fonction des rayons effectifs des impuretés (donneurs et accepteurs) mises en jeu.

Les rayons effectifs des accepteurs ont été obtenus à l'aide d'un calcul variationnel de l'énergie de liaison de l'impureté tenant compte de la correction de cellule centrale, alors que le rayon du donneur D° a été évalué à l'aide du modèle du défaut quantique.

Une bonne cohérence entre les valeurs de S mesurées et celles calculées a été obtenue avec la masse des trous légers à l'aide de deux modèles correspondant l'un au cas d'impuretés peu profondes ($E_A = 60$ meV) et l'autre au cas d'impuretés plus profondes ($E_A = 147$ meV).