PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU SnO_2 ET DU $\beta\text{-PbO}_2$ INTRINSÈQUES AU VOISINAGE DU GAP

J. L. JACQUEMIN

Centre d'Etudes d'Electronique des Solides,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France

Résumé. — Jusqu'à ce jour, les nombreuses mesures optiques réalisées sur le SnO_2 laissaient apparaître d'importants désaccords sur les interprétations possibles. Aussi le support d'un calcul de structure de bande est apparu nécessaire pour tenter de faire une synthèse de tous les résultats expérimentaux. Les structures de bande des dioxydes tétragonaux SnO_2 et $\beta\text{-PbO}_2$ que nous avons calculées par la méthode KKR sont, à notre connaissance, les premières structures de bande publiées sur les deux corps.

Pour le SnO_2 , le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont en Γ ($k = 0$) et laissent prévoir une transition directe en ce point de la zone de Brillouin. D'autre part, la présence des niveaux Γ_5^+ et Γ_1^- au sommet de la bande de valence, et du niveau Γ_1^+ au bas de la bande de conduction confirme la présence du dichroïsme déjà observé dans le SnO_2 . Ces résultats théoriques sont également en accord avec le fait que la transition $E \perp C$ est de plus faible énergie que la transition $E \parallel C$. Parmi les autres résultats que l'on peut tirer à partir d'un tel calcul, il est possible de discuter la nature des excitons observés par certains auteurs et de montrer en particulier l'existence d'excitons de 1^{re} classe.

Quant au $\beta\text{-PbO}_2$, il n'est malheureusement pas possible de confronter nos résultats théoriques avec l'expérience car, à notre connaissance, le $\beta\text{-PbO}_2$ n'a encore jamais été fabriqué sous forme monocristalline. Cependant, les niveaux d'énergie calculés au voisinage du gap sont les mêmes que ceux du SnO_2 , la différence essentielle étant toutefois une inversion des niveaux Γ_5^+ et Γ_1^- qui entraîne une transition $E \parallel C$ d'énergie plus faible que la transition $E \perp C$ en Γ .

Abstract. — Up to now, the numerous optical measurements carried out on SnO_2 let several significant discrepancies appear in the possible interpretations. Thus, the backing of a band structure calculation appeared necessary to try to make a synthesis of all these experimental results. The band structures of SnO_2 and $\beta\text{-PbO}_2$ tetragonal dioxides that we have computed with the help of the KKR method are, at our knowledge, the first band structures computed for these two materials.

For SnO_2 , the maximum of the valence band and the minimum of the conduction band at Γ point ($k = 0$) are likely to make a direct transition occur at that point of the Brillouin zone. Besides, the existence of the Γ_5^+ and Γ_1^- levels at the top of valence band, and of the Γ_1^+ level at the bottom of the conduction band backs up the presence of dichroism that was already observed in SnO_2 . These theoretical results are in agreement with the fact that the $E \perp C$ transition has a weaker energy than the $E \parallel C$ transition. Among other results that can be drawn from such calculations, we may discuss the nature of excitons observed by some authors and particularly to show the existence of first class excitons.

As to $\beta\text{-PbO}_2$, unfortunately we could not possibly compare our theoretical results with experiments since, at our knowledge, $\beta\text{-PbO}_2$ has never been grown as a single crystal. However, the energy levels calculated near the energy gap are the same as those of SnO_2 , the essential difference is that an inversion of the Γ_5^+ and Γ_1^- levels gives rise to a $E \parallel C$ transition of weaker energy than the $E \perp C$ transition at Γ point.

1. Introduction. — L'étude entreprise primitivement au laboratoire avait pour but de calculer la structure de bande du SnO_2 qui n'avait encore jamais été publiée, d'effectuer certaines mesures optiques sur ce composé et de comparer ces résultats aux divers résultats expérimentaux souvent contradictoires qui apparaissaient dans la littérature.

Toutefois, il est apparu que des recherches plus vastes, étendues à d'autres oxydes de même structure

cristalline, et fondées sur une étude comparative, permettraient de faire une synthèse fructueuse de résultats théoriques et expérimentaux. Nous avons donc également entrepris le calcul de la structure de bande du GeO_2 et du $\beta\text{-PbO}_2$ qui appartiennent, comme le SnO_2 au groupe cristallin D_{4h}^{14} et dont la structure électronique des cations Ge^{4+} , Pb^{4+} et Sn^{4+} laisse prévoir des propriétés optiques analogues.

Dans cet article nous ne présenterons pas les

résultats concernant le GeO_2 car cet oxyde, de grande bande interdite ($> 5 \text{ eV}$), n'entre pas dans la catégorie des semi-conducteurs étudiés dans ce colloque.

FIG. 1. — Cellule unité des dioxydes tétraonaux.

2. Calcul de structures de bande par la méthode KKR. — 2.1 JUSTIFICATION DU CHOIX DE LA MÉTHODE. — Parmi les méthodes de calcul de structure de bande les plus classiques (OPW), LCAO, APW, KKR), notre choix s'est porté sur la méthode KKR pour les raisons suivantes :

Tout d'abord, étant donné la complexité de la maille élémentaire des oxydes étudiés, ce choix était surtout fonction du temps de calcul. Or, des calculs effectués précédemment au laboratoire sur un corps à symétrie cubique à faces centrées [1] avaient montré la bonne convergence de la méthode KKR avec les valeurs croissantes du nombre quantique l . En pratique, il s'est avéré que la précision obtenue avec $l \leq 2$ était suffisante, compte tenu des limites de la méthode.

D'autre part, malgré un formalisme mathématique assez compliqué, la méthode nécessite des moyens moins importants dans la mise en œuvre du calcul, à condition toutefois d'utiliser au mieux les propriétés de symétrie du cristal.

Enfin, cette méthode est particulièrement bien adaptée au cas de liaisons ioniques ce qui est, *a priori*, le cas pour les oxydes concernés.

2.2 MODE D'APPLICATION DE LA MÉTHODE. — Le principe de la méthode a été largement développé dans la littérature [2], [3], [4] mais son application fait apparaître d'importantes difficultés dues à la longueur du temps de calcul pour les oxydes concernés. En effet, la méthode devient quasiment impraticable sous sa forme générale mais se simplifie considérablement si l'on utilise au maximum les propriétés de symétrie du cristal. A notre connaissance, c'est la première fois que se posaient de tels problèmes car les calculs de structure de bande par la méthode KKR publiés jusqu'à ce jour avaient été seulement réalisés sur des corps de très haute symétrie.

Le choix d'un modèle de potentiel muffin-tin à symétrie sphérique simplifie considérablement le

FIG. 2. — Zone de Brillouin du réseau de Bravais tétraonal.

calcul en permettant l'emploi d'harmoniques sphériques comme fonctions de base. D'autre part, les rayons des sphères atomiques sont choisis de telle sorte que ces sphères remplissent un maximum d'espace. Pour le SnO_2 , nous avons réussi à remplir 56,4 % de l'espace. De plus, c'est un modèle réaliste puisque les rayons obtenus sont voisins des rayons ioniques (respectivement 0,75 et 0,71 Å [5] pour Sn^{4+} , et 1,30 Å et 1,40 Å [6] pour O^{2-}). A l'intérieur de chaque sphère, le potentiel est calculé par la méthode Hartree-Fock-Slater [7]. Pour l'ion O^{2-} , instable à l'état libre, il est fait appel à une orbitale de Slater [8] pour le 10^e électron.

Les notations utilisées ci-dessous sont celles de Albers *et al.* [9].

3. Résultats. — Les déterminants séculaires ont pu être calculés pour les points de la première zone de Brillouin ayant une symétrie suffisante, permettant de rester dans les limites d'un temps de calcul raisonnable, c'est le cas pour les points Γ , Σ , M , Y , X , Δ , A , Z selon la notation de Koster [10]. Les résultats sont présentés sur les figures 3 et 4.

La précision sur la détermination des niveaux d'énergie était de l'ordre de 0,1 eV, mais pouvait être abaissée à 0,05 eV pour quelques niveaux particulièrement importants pour l'interprétation des transitions optiques.

A notre connaissance, ce sont les deux premières structures de bande calculées pour ces deux corps.

4. Interprétation. — 4.1 GAP DIRECT. — La méthode utilisée est semi-empirique et nécessite la connaissance de la valeur expérimentale du gap direct. Pour le SnO_2 , de nombreuses mesures en ont été faites par différents auteurs [10], [11], [12], [13], [14], [15] mais elles sont réparties sur une large gamme, vraisemblablement à cause des propriétés extrinsèques des cristaux utilisés. Nous avons adopté la valeur expérimentale moyenne la plus probable de 3,8 eV.

 FIG. 3. — Structure de bande du SnO_2 .

Pour le $\beta\text{-PbO}_2$, la détermination n'est pas plus aisée à cause du très petit nombre de résultats expérimentaux disponibles [16], [17], [18]. Nous avons adopté la valeur de 1,6 eV.

4.2 NIVEAUX D'ÉNERGIE DU BAS DE LA BANDE DE CONDUCTION. — Les ions Sn^{4+} et Pb^{4+} ont 10 électrons dans leur couche externe d qui sont respectivement $3d^{10}$ et $4d^{10}$ et les couches internes sont toutes remplies. Dans ces ions, le niveau d'énergie le plus bas et complètement vide est un niveau s et doit vraisemblablement contribuer au bas de la bande de conduction. Pour le SnO_2 , de nombreux auteurs sont en accord avec cette hypothèse [11], [14], [19], [20] et cela doit aussi être le cas du $\beta\text{-PbO}_2$. A cause du champ électrique du cristal, les niveaux s des cations non équivalents se séparent en Γ_1^+ et Γ_4^+ mais par des considérations de symétrie et par des mesures optiques, il a déjà été supposé que dans le SnO_2 , l'état Γ_1^+ est au-dessous de l'état Γ_4^+ .

Ces hypothèses ont toutes été confirmées par notre calcul, aussi bien pour le SnO_2 que pour le $\beta\text{-PbO}_2$. Le fait que le niveau Γ_4^+ ait une énergie plus élevée que le niveau Γ_1^+ est d'une importance capitale pour l'interprétation des transitions optiques, comme nous le verrons plus loin.

Notre calcul permet aussi de préciser la position du minimum de la bande de conduction dans la première zone de Brillouin. Il y a plus de 10 ans, Arai [21] avait déjà supposé que ce minimum se trouvait en $k = 0$ et plusieurs auteurs [19], [22], [23] sont en accord avec ce résultat à partir de mesures optiques.

Notre calcul confirme cela en dépit de la platitude relative des niveaux d'énergie le long de la direction Δ et dans une certaine mesure, le long de la direction Λ .

4.3 NIVEAUX D'ÉNERGIE DU HAUT DE LA BANDE DE VALENCE. — Contrairement à la bande de conduction il est très difficile pour le haut de la bande de valence de prévoir les niveaux d'énergie à cause de la complexité de la bande de valence elle-même. Dans le SnO_2 , plusieurs auteurs [14], [19], [20], [24] affirment que le haut de la bande de valence serait dû aux niveaux p de l'ion O^{2-} puisque la couche $2p^6$ est pleine. En accord avec cela, nos calculs ont effectivement montré que les niveaux d'énergie du sommet de la bande de valence sont du type p puisque nous y trouvons Γ_1^- , Γ_4^- et Γ_5^+ . Toutefois, une différence essentielle existe entre la position relative de ces niveaux dans le SnO_2 et le $\beta\text{-PbO}_2$. En effet, pour ce dernier oxyde, les niveaux Γ_1^- et Γ_4^- ont une énergie supérieure à

sommet de la bande de valence, mais cela ne peut pas être vérifié expérimentalement car le niveau donne des transitions interdites avec le niveau Γ_1^+ du bas de la bande de conduction pour les deux types de polarisation. Cependant, ce résultat n'est pas en désaccord avec celui de Credelle [27] qui prévoit l'existence de transition directe interdite pour $E \parallel C$.

Nos résultats sont donc en bon accord avec le dichroïsme qui a déjà été observé par de nombreux auteurs [14], [28], [29], [30], [31] dans le SnO_2 . Quant au $\beta\text{-PbO}_2$, en raison du manque de résultats expérimentaux, une telle confrontation des résultats est impossible. Toutefois, nos résultats théoriques laissent prévoir un dichroïsme comme pour le SnO_2 mais avec une énergie de transition pour $E \perp C$ supérieure à celle de la transition $E \parallel C$.

4.4 DISCUSSION DES TRANSITIONS INDIRECTES. —

Dans le SnO_2 , plusieurs auteurs ont prévu un gap indirect dont les valeurs sont dispersées sur une large gamme d'énergie : 2,25 eV et 3,05 eV [26] ; 2,75 eV et 3,4 eV [32] ; 3,4 eV et 3,7 eV [14] ; 2,6 eV [33].

La dispersion de ces résultats semble provenir du manque de précision de la méthode utilisée et qui consiste à extrapoler les parties linéaires de courbes $\alpha^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon. Ces désaccords peuvent également provenir de propriétés extrinsèques des échantillons. D'après Agekyan [20], le mode de préparation de monocristaux de SnO_2 par une oxydation lente de l'étain et par réaction de transport en phase gazeuse aurait conduit certains auteurs à des conclusions erronées concernant la nature du gap de ce corps : en effet, pour des cristaux fabriqués par cette méthode, cet auteur trouve un bord d'absorption étalé avec un faible coefficient d'absorption au lieu d'étroites raies excitoniques. Ces résultats lui font conclure que le SnO_2 n'a pas de bord d'absorption indirect.

Un certain nombre d'autres auteurs sont également en désaccord avec l'hypothèse d'un gap indirect [34], [35].

Nos calculs tendent à prouver qu'il s'agirait bien d'un gap direct, même si la bande de conduction est plutôt plate le long des directions ΓAZ et ΓAX . Pour le $\beta\text{-PbO}_2$, il se semble pas non plus y avoir de gap indirect d'après nos calculs, en dépit du fait que le long de la direction ΓAZ , le niveau le plus bas dans la bande de conduction descend lorsque k approche du point Z de la zone de Brillouin.

4.5 TRANSITIONS EXCITONIQUES. — Nagasawa et Shionoya [13] ont trouvé des raies excitoniques

intenses dans le spectre d'absorption des cristaux de SnO_2 . Ils en ont conclu que cette structure provenait d'une transition excitonique directe interdite fondée sur le fait expérimental que la raie $n = 1$ est très faible et aussi que les coefficients d'absorption sont petits. À partir d'un tel résultat et par des considérations de symétrie, ils en concluent que les seuls états pouvant appartenir au sommet de la bande de valence sont les états Γ_2^+ , Γ_3^+ et Γ_4^+ , ce qui est en contradiction avec nos résultats théoriques. Cependant, leur modèle ne peut pas expliquer la présence de l'exciton $n = 1$ qui, bien que faible, existe tout de même. En comparant la structure de bande du SnO_2 aux autres structures de bandes que nous avons calculées ($\beta\text{-PbO}_2$ et GeO_2), on remarque une ressemblance évidente dans la disposition des différents niveaux d'énergie en Γ ; mais, ni dans le $\beta\text{-PbO}_2$, ni dans le GeO_2 , les niveaux Γ_2^+ , Γ_3^+ et Γ_4^+ n'apparaissent au sommet de la bande de valence. Au contraire avec Γ_5^+ au sommet de la bande de valence et Γ_1^+ au bas de la bande de conduction, un état excitonique de symétrie Γ_5^+ apparaît pour une fonction enveloppe hydrogénoïde nS . Sur ce plan, nos résultats sont bien en accord avec ceux de Nagasawa et Shionoya puisque, dans leur modèle, les niveaux excitoniques n'apparaîtraient que pour $E \perp C$.

Mais dans la symétrie du D_{4h}^{14} , une transition vers l'état final Γ_5^+ à partir de l'état fondamental Γ_1^+ en $k = 0$ est permise dans l'approximation dipolaire pour $E \perp C$. Cela justifie la présence de l'exciton $n = 1$ trouvé par Nagasawa. De récentes mesures de piézo-transmission effectuées sur des monocristaux de SnO_2 très pur nous ont également permis de mettre en évidence cet exciton $n = 1$. Cependant, contrairement aux conclusions de Nagasawa et Shionoya, il nous semble que des considérations d'intensité de raies spectrales ne permettent pas de conclure que les spectres excitoniques sont de 2^e classe puisque leur intensité dépend des éléments de matrice de transition.

Enfin, sur la base de ce calcul de bandes d'énergie, il apparaît que des transitions quadripolaires seraient possibles entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui ne contredit pas les conclusions de Agekyan : en effet, avec Γ_1^+ au bas de la bande de conduction et Γ_5^+ au sommet de la bande de valence, les transitions quadripolaires sont permises dans tous les cas de polarisation du vecteur k où Agekyan trouve effectivement des raies excitoniques quadripolaires.

Bibliographie

- [1] BORDURE, G., Thèse de Doctorat, Université de Montpellier (1969).
- [2] KOHN, W. et ROSTOKER, N., *Phys. Rev.* **94** (1954) 1111.
- [3] SEGALL, B., *Phys. Rev.* **105** (1957) 108.
- [4] HAM, F. S. et SEGALL, B., *Phys. Rev.* **124** (1961) 1786.
- [5] SAMSONOV, G. V., *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements* (1968).
- [6] WATSON, R. E., *Phys. Rev.* **111** (1958) 4.

- [7] Le programme de calcul nous a été fourni par DESCLAUX, J. P. et PERROT, F. du Centre d'Etudes de Limeil.
- [8] POPLE, A. J. et BEVERIDGE, D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory* (McGraw-Hill New York 28) 1970.
- [9] GAY, J. G., ALBERS, W. A. et ARLINGHAUS, F. J., *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 1449.
- [10] KOSTER, G. F., *Space groups and their representations*, (Academic Press, New York) 1957.
- [11] REDDAWAY, S. F., *Br. J. Appl. Phys.* **17** (1966) 697.
- [12] KOHNKE, E. E., *J. Phys. & Chem. Solids* **23** (1962) 1557.
- [13] NAGASAWA, M. et SHIONOYA, S., *Phys. Lett.* **22** (1966) 409.
- [14] SUMMIT, R., MARLEY, J. A. et BORRELLI, N. F., *J. Phys. & Chem. Solids* **25** (1964) 1465.
- [15] JACQUEMIN, J. L., ALIBERT, C. et DE MURCIA, M., *Phys. Stat. Sol.* **51** (1972) K 75.
- [16] MINDT, W., *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 1076.
- [17] LAPPE, F., *J. Phys. & Chem. Solids* **23** (1962) 1563.
- [18] SHAPIRO, I. P., *Opt. Spectrosc.* **4** (1958) 256.
- [19] NAGASAWA, M. et SHIONOYA, S., *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 1070.
- [20] AGEKYAN, V. T., *Opt. Spektrosk.* **29** (1970) 741.
- [21] ARAI, T., *J. Phys. Soc. Japan* **15** (1960) 916.
- [22] HAJIMOTO, Y., YAMAKA, E., NAGASAWA, M. et SHIONOYA, S., *Phys. Lett.* **23** (1966) 50.
- [23] JEGES, K., *Phys. Stat. Sol.* **22** (1967) K 7.
- [24] LOCH, L. D., *J. of the Electrochem. Soc.* **110** (1963) 1081.
- [25] NAGASAWA, M. et SHIONOYA, S., *Solid State Commun.* **7** (1969) 1731.
- [26] SPENCE, W., *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 3767.
- [27] CREDELLE, T. L., FONSTAD, C. G. et REDIKER, R. H., *Bull. Amer. Phys. Soc.* **16** (1971) 519.
- [28] NAGASAWA, M. et SHIONOYA, S., *Japan J. Appl. Phys.* **10** (1971) 727.
- [29] NAGASAWA, M. et SHIONOYA, S., *J. Phys. Soc. Japan* **30** (1971) 158.
- [30] SUMMIT, R. et BORRELLI, N. F., *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 2200.
- [31] VAN DAAL, H. J., *Solid Stat. Commun.* **6** (1968) 5.
- [32] SPENCE, W., *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 3767 à partir de travaux de T. Arai, référence [21].
- [33] KAWASAKI, B. S., GARSIDE, B. K. et SCHEWCHUN, J., *Proc. IEEE* **58** (1970) 179.
- [34] NAGASAWA, M. et SHIONOYA, S., *J. Phys. & Chem. Solids* **29** (1968) 1959.
- [35] Voir par exemple : *Optical Properties of Solids*, Abeles Editor, p. 43.