



*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

*Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès*

*Faculté de Génie Electrique*

*Département d'Electronique*

## **THÈSE**

*Présentée par Madame*

***OUKLI Mimouna***

*Pour l'obtention du Diplôme de*

**Doctorat en Sciences**

**Spécialité : Electronique**

**Option : Matériaux et Composants**

**Intitulée de la thèse :**

***Etude ab-initio des paramètres de courbures des alliages III-V GaAs(N) appliqués pour dispositifs optoélectroniques***

Présentée devant le jury composé de :

Président	M <sup>r</sup> Soudini Bel Abbès	Professeur	UDL/ Sidi Bel Abbès
Rapporteur	M <sup>r</sup> Mehnane Noureddine	M.Conf.A	UDL/ Sidi Bel Abbès
Examineur	M <sup>r</sup> Arbouche Omar	M.Conf.A	Université de Saida
Examineur	M <sup>r</sup> Chercheb Youcef	M.Conf.A	C.Universitaire de Relizane
Invité	M <sup>r</sup> Abid Hamza	Professeur	UDL/ Sidi Bel Abbès

*Année universitaire 2017-2018*

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Matériaux Appliqués (AML) de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.*

*Je voudrais ici témoigner de toute ma gratitude à mon directeur de Thèse, Monsieur **Mehnane Nour Eddine**, maître de conférences à l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès d'avoir proposé, dirigé et suivi ce travail. Je tiens à lui exprimé par ces quelques mots ma reconnaissance non seulement pour sa confiance, sa disponibilité et l'intérêt qu'il a toujours manifesté à l'égard de mon travail tout au long de ces années, mais aussi pour ses qualités humaines. Grâce à la confiance qu'il m'a témoignée, j'ai pu mener à bout ce travail, qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance et mes remerciements.*

*Je tiens à remercier Monsieur Soudini Bel abbès, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen de cette thèse.*

*Mes plus profonds remerciements vont à Monsieur Arbouche Omar, maître de conférences à l'Université Moulay Tahar de Saida et Monsieur Chercheb Youcef, maître de conférences au Centre Universitaire Ahmed Zabana de Relizane qui ont accepté d'examiner ce travail et de participer au jury. Je suis particulièrement honorée à leurs présences dans ce jury.*

*Je remercie également et vivement Monsieur Abid Hamza, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès et directeur du laboratoire des Matériaux Appliqués (AML). Sa participation au Jury ne me laisse pas indifférente.*

*Je tiens à vous exprimer Messieurs toute ma gratitude pour avoir consacré une partie de votre précieux temps à lire et à juger ce travail.*

*Arrivée la fin de ces années de thèse palpitantes, il est agréables de prendre quelques instants pour se retourner et observer le chemin parcouru, et surtout les gents qui nous y ont accompagné.*

*Mes premières pensées vont naturellement à ma tendre et chère sœur Nabila, pour sa tolérance, son soutien, ces encouragements, ces conseils, de m'avoir supporté pendant mes moments de doutes et d'incertitudes, d'avoir été toujours là pour moi. And last but not definitely least, merci à ma moitié, mon ange gardien Mohammed, mes petits anges Abdel waheb et Warda quotidiennement source de bonheur et d'amour.*

# *Dédicace*

*Ce manuscrit est dédié à la mémoire de ma mère qui malgré sa disparition ne cessera d'être toujours présente dans mon cœur, qui ma fait le cadeau, il y a bien longtemps, du plaisir d'apprendre et surtout de persévérer pour réussir.*



# Sommaire

*Introduction Générale*.....1

## ***Chapitre I : Présentation des matériaux utilisés***

I-Définitions.....	4
I-1 Structure cristalline.....	4
I-2 Indice de Miller .....	5
I-3 Réseau direct et réseau réciproque .....	7
I-4 Zone de Brillouin.....	9
I-5 La structure f.c.c.....	11
II- Les matériaux massifs .....	13
II- 1 Les composés binaires.....	13
II-1.1 Les propriétés cristallines.....	13
II.2.1.a GaAs.....	13
II.2.1.b GaN.....	14
II.2.2 Propriétés électroniques .....	15
II.2.2.a GaAs.....	15
II.2.2.b GaN .....	16
III Propriétés des matériaux GaAsN à faible teneur en azote.....	16
III-1 Introduction .....	16
III-2 Synthèse des données scientifiques sur l'alliage GaAsN.....	19
III-3 Incorporation et relaxation des réseaux.....	20
III-4 La dépendance de d'énergie du gap de GaAsN à la concentration.....	21
III-5 Modèle d'anticroisement de bande .....	22
III-5.2 Les autres interprétations .....	26
III-6 Paramètre de courbure.....	27
III-7 La croissance des alliages à faible teneur en azote .....	28
Références bibliographiques.....	29

## ***Chapitre II :Les superéseaux***

I-Introduction .....	34
I-1 Utilité des hétérostructures.....	35
I-2Les effets quantiques.....	35
I-3 Les structures quantiques.....	36
I-3.1Puits quantique.....	36
1-Puits quantique de type I.....	36
2-Puits quantique de type II.....	37

1-Puits quantique de type III .....	37
II- Généralités sur les superreseaux et propriétés électroniques.....	38
II-1 Historique.....	38
II-2 Intérêt des superreseaux.....	39
II-3 Définition des superreseaux.....	39
II-4 Conditions d'obtention des superreseaux.....	40
II-5 Band offset.....	40
II-6 Types de superreseaux.....	41
II-6.1 Les superreseaux de type I.....	41
II-6.2 Les superreseaux de type II.....	42
II-7 Fabrication des superreseaux.....	42
II-8 Autocontrainte et contrainte externe.....	43
II-9 Les propriétés structurales et électroniques des superreseaux.....	43
II-9.1 Symétrie.....	43
II-9.2 Quantification des niveaux.....	45
Références bibliographiques.....	48

## ***Chapitre III : Outil théorique de calcul (FP-LMTO)***

I- Equation e Schrödinger.....	51
II- Approximation de Born-Oppenheimer.....	52
III-Approximation Hartree-Fock.....	53
IV-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	54
IV-1 Les équations de Kohn et Shan.....	54
IV-2 L'approximation de la densité locale (LDA).....	56
IV-2.1 La fonctionnelle d'échange.....	57
IV-2.2 La fonctionnelle de corrélation.....	58
V- La méthode FPLMTO.....	58
V-1 Instruction de base.....	59
V-2 Fonction de base.....	60
V-3 Sphères muffin-tin .....	61
V-4 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs .....	62
V-5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions».....	64
V-6 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) .....	64
V-7 La contribution d'échange et de corrélation .....	65
V-8 Les fonctions d'ondes.....	66
V-9 Calcul de la densité de charge.....	67
V-10 Harmoniques sphériques .....	67
V- 11 Le cycle au-cohérent.....	68

Références Bibliographiques.....70

## ***Chapitre IV : Résultats & discussions***

I- Propriétés structurales et électroniques du ternaire GaAs N et des binaires GaN GaAs.....72

- I-1 Détails numériques .....72
- I-2 Etude structurale .....74
- I-3 Propriétés électroniques des matériaux utilisés.....81
  - I-3.1 Structures de bandes.....81
  - I-3.2 calcul du paramètre de courbure. ....86
  - I-3.3 Densités d'états électroniques.....89

II- Les superréseaux SL(m,n).....93

- II-1 Définition et fabrication .....93
- II-2 La structure cristalline du superréseau GaAs/GaN (001) .....94
- II-3 La structure cristalline du superréseau GaAs/GaN (110) .....97
- II-4 Propriétés structurales et électroniques des superreseaux GaAs/GaN.....100
  - II-4.1 Détails numériques .....100
  - II-4.2 Propriétés structurales des superreseaux GaAs/GaN.....102
  - II-4.3 Propriétés électroniques des superreseaux GaAs/GaN.....106
    - II- 4.3.1 Structures de bandes électroniques .....106
    - II- 4.3.2 Densités d'états.....110

III-Conclusion .....112

Références bibliographiques.....113

Conclusion Générale.....114

# *Introduction générale*

Si on peut qualifier le vingtième siècle le siècle de la microélectronique, le vingt unième semble être celui des nanosciences. Pour préciser le premier couvert, on peut simplement dire que les nanosciences sont concernées par tout ce qui est de taille nanométrique. L'obtention de tels composés consiste à assembler les atomes ou les molécules un par un à cet effet, des gros efforts de recherches sont nécessaires car le développement des nanotechnologies recèle un potentiel considérable d'avancées et de connaissances pour fabriquer les instruments d'observation et de fabrication adaptés. Dans ce domaine le comportement des nanosystèmes ne peut pas être expliqué uniquement par les lois de la physique classique mais à celles de la mécanique quantique ainsi les phénomènes de surface prennent le pas sur les propriétés de volume. La recherche dans ce domaine évolue à rythme très rapide et donne des résultats prometteurs, cette évolution accélérée est entraînée par le désir de trouver d'autres matériaux dotés de nouvelles propriétés ou améliorées. En plus les avancées dans la technologie des semiconducteurs ont donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les superréseaux, puits et boites quantiques, etc.

Les semiconducteurs sont au cœur de notre vie moderne, bien que cette domination a ses racines dans l'évolution datant de plusieurs années, les progrès n'ont pas été diminués par la réalisation, et les exigences pour l'amélioration des performances qui continue à repousser les limites de fabrication, et a ouvert la voie à de nouveaux concepts de dispositifs à base de matériaux semiconducteurs.

Les matériaux à composés semiconducteurs III-V ont d'excellentes propriétés électroniques et optiques, et ils comprennent ainsi une large gamme de choix de paramètre de maille adapté qui permet au développement de nouveaux dispositifs en tant compte de la largeur de bande interdite. Les éléments du groupe III-V peuvent être mixé à d'autre atomes pour adapter la largeur de la bande interdite afin d'aboutir à des propriétés optiques et électroniques souhaités.

Parmi les alliages III-V les plus étudiés notre choix s'est porté sur les binaires GaAs et GaN qui peuvent former l'alliage GaAsN. L'alliage ternaire GaAsN joue un rôle important en tant que matériaux de choix pour la fabrication et la réalisation de nombreux dispositifs électroniques et optoélectroniques. Des études sur les semiconducteurs III-V à base de nitrure ont conduit à une augmentation exponentielle de l'activité orientée vers les applications optoélectroniques. En plus des nouvelles possibilités dans les applications de dispositifs fournis par cette nouvelle classe de matériaux de nombreuses propriétés physiques intéressantes distinctement différentes ont été découvertes.

L'étude des hétérostructures obtenues en juxtaposant des couches de matériaux différents a donné un nouvel essor à la physique des semiconducteurs. La différence des largeurs de bandes interdites, entre les matériaux constituant l'hétérostructure de semiconducteurs, a pour effet de créer des puits de potentiels pour les électrons de conduction (ou pour les trous qui constituent un manque d'électrons dans la bande de valence). Le développement des procédés de croissance des matériaux à travers les techniques d'épitaxie a introduit une nouvelle génération de dispositifs optoélectroniques (détecteurs de rayonnement, micro-lasers, portes logiques, etc...) mettant à profit des effets quantiques. Il s'agit de la physique des puits quantiques superréseaux, des fils quantiques et des boîtes quantiques.

La structure électronique dans la science des matériaux est une tâche parmi les tâches les plus importantes nécessitant souvent l'aide d'ordinateurs pour effectuer des simulations ou des calculs rapides et précis. La conception des matériaux par ordinateurs est devenue le moyen le plus efficace pour la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication des résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques telles que, les structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, etc..., des matériaux qui n'ont pas été fabriqués.

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques et structurales des matériaux plusieurs méthodes de calculs très puissantes ont été formulées. En outre, il existe un certain nombre de codes, pour chaque méthode. Parmi les méthodes théoriques qui permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des calculs du premier principe (*ab-initio*), la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (*FP-LMTO*) a pris une large part. Sa force vient de son traitement approprié de toutes les parties essentielles de calculs de structures électroniques au sein de la théorie de la fonctionnelle



de la densité (DFT) couplée avec l'approximation de la densité locale (*LDA*) qui s'avère appropriée à la modélisation des solides.

Notre objectif de part cette thèse est d'apporter une contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés binaires GaAs, GaN, de l'alliages ternaire GaAsN, et de leurs superréseaux GaAs/GaN en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec un potentiel totale (*FP-LMTO*) implémentée dans le code de calcul *lmtART* qui est considérée comme un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. Pour cela nous avons procédé comme suit :

Le premier chapitre est subdivisé en deux parties, une première partie consacrée à introduire les concepts de base de la physique des semiconducteurs pour la compréhension de la physique fondamentale appliquée aux matériaux semiconducteurs, suivie d'une deuxième partie destinée à la présentation des matériaux utilisés dans ce travail.

Le deuxième chapitre de cette thèse sera destiné à des généralités sur les différentes structures quantiques, plus particulièrement les superréseaux où on présentera des notions de base, des définitions ainsi que les propriétés des superréseaux.

Le troisième chapitre à vocation computationnelle, sera dédié à la formulation des méthodes de calculs du premier principe basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplée avec l'approximation de la densité locale (*LDA*). Par la suite nous présenterons la méthodologie mise en œuvre dans le code *lmtART*. Il s'agit de la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec un potentiel totale (*FP-LMTO*) et avec laquelle nos calculs ont été effectués.

Dans le quatrième et dernier chapitre, seront rapportés les résultats de notre travail commentés et discutés se rapportant aux binaires GaAs, GaN, l'alliage ternaire GaAsN ainsi que leurs superréseaux suivant les deux directions de croissance (001) et (110).

Finalement notre manuscrit est achevé par une conclusion générale résumant l'essentiel de nos résultats.

# Chapitre I

## Présentation des matériaux utilisés

Après les spectaculaires résultats enregistrés dans la technologie Silicium dans le domaine de la microélectronique, la recherche de composants électroniques présentant des propriétés de transport supérieures à celles du Silicium, conduit la plupart des grands laboratoires de recherches à s'intéresser à de nouveaux matériaux et en particulier les composés semi-conducteurs III-V.

Au cours de ce chapitre, un rappel de quelques notions théoriques de base au sujet de la physique de l'état solide sera faite en premier lieu, en seconds lieu une brève description sur les propriétés électroniques des semiconducteurs III-V focalisée sur les deux binaires GaAs et GaN ainsi que sur leurs alliages ternaires GaAsN sera établie.

### I-Définitions

#### I-1 Structure cristalline

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende" présentée sur la *figure I-1*. Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [1, 2, 3, 4, 5].

Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité  $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$ ,  $a_0$  étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire.

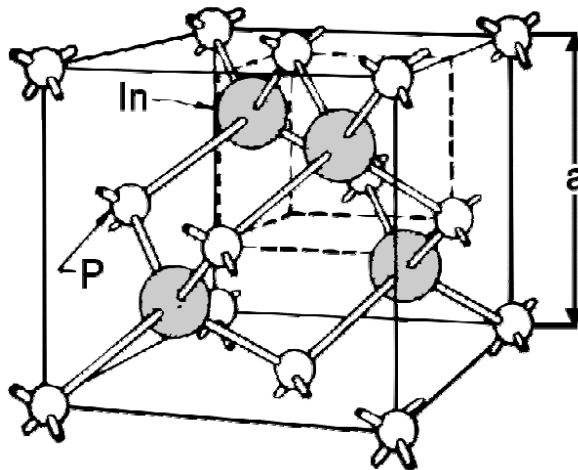


Figure I-1 Réseau cristallin dans la structure Zinc-blende.

De ce fait dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le Silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons (semi-conducteur polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante, elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde, au même titre qu'il y a interaction entre les cristaux ioniques et la lumière infrarouge [6].

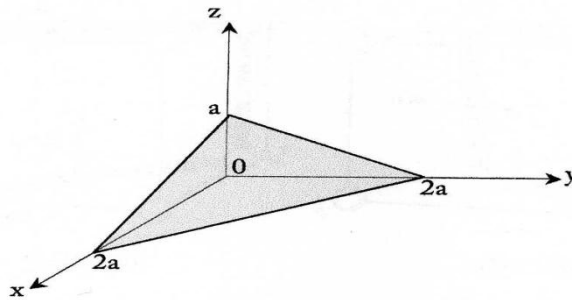
### I-2 Indice de Miller

L'orientation d'un plan cristallin peut être déterminée par trois nombres entiers  $h$ ,  $k$  et  $l$ , connus sous le nom des "indices de Miller". Ils sont liés à des orientations d'un plan cristallin de la manière suivante : si  $h'$ ,  $k'$  et  $l'$  représentent les intersections d'un plan cristallin particulier sur les trois axes du cristal ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) en unité de la constante du réseau "a", puis les trois petits nombres entiers  $h$ ,  $k$  et  $l$  qui satisfont la relation suivante : [7].

$$hh' = kk' = ll' \quad (I-1)$$

La connaissance des indices de Miller est souvent essentielle dans le traitement des matériaux semiconducteurs. Par conséquent, les propriétés d'un cristal le long des différents plans sont différentes, et les caractéristiques électroniques et d'autres paramètres peuvent dépendre de l'orientation cristalline [8].

La *figure I-2*, montre un plan arbitraire qui intercepte les trois axes du cristal à  $h' = 2a$ ,  $k' = 2a$  et  $l' = a$  ou "a" est la constante du réseau. Dans ce cas les plus petits nombres entiers qui satisferont la relation (I-1) sont  $h=1$ ,  $k=1$  et  $l=2$ . Ces trois entiers sont donc les indices de *Miller*, et le plan défini par ces nombres est appelé plan (112). Si un plan est parallèle à un des axes du cristal sans interception, dans ce cas, l'indice de *Miller* correspondant à cet axe est zéro. La barre ajoutée en dessus d'un indice de *Miller* particulier représente un plan qui est interprété à un axe du cristal négatif [7]. La *figure I-3* montre les indices de *Miller* des plans importants dans un cristal cubique.



*Figure I-2 : Un plan cristallographique*

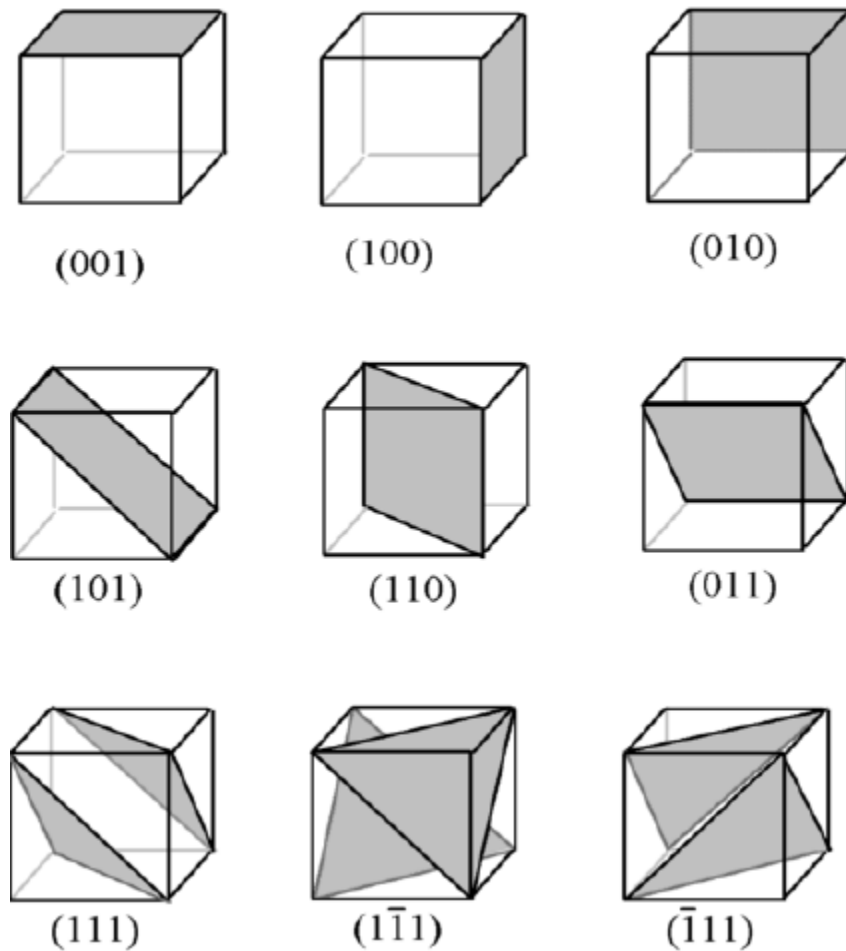


Figure I-3 : Quelques importants plans cristallographiques sont représentés pour un système cubique.

### I-3 Réseau direct et réseau réciproque

Le réseau réciproque est une construction géométrique qui permet de relier la géométrie du cristal directement aux états électronique et propriétés de symétrie du cristal dans l'espace réciproque

A un réseau de *Bravais* donné (ou réseau direct), on associe le réseau réciproque, formé de l'ensemble des vecteurs  $\vec{G}$  tels que [9] :

$$\exp(i. \vec{G} . \vec{R}) = 1 \quad (I-2)$$

Où  $\vec{R}$  est un vecteur du réseau de Bravais et  $\vec{G}$  est le réseau réciproque formé par les vecteurs  $\vec{b}_j$  associés aux vecteurs  $\vec{a}_i$  par la relation :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad i, j=1, 2, 3 \quad (I-3)$$

Où  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker.

L'ensemble  $\vec{G}$  peut être formé à partir des vecteurs primitifs  $\vec{b}_j$  nommés vecteurs du réseau réciproque.

$$\vec{G} = m_1 \cdot \vec{b}_1 + m_2 \cdot \vec{b}_2 + m_3 \cdot \vec{b}_3 \quad (I-4)$$

Où  $m_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) sont des entiers. Les vecteurs  $\vec{b}_j$  forment la base de l'espace réciproque. Ils sont donnés par les expressions :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot |\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3|} \quad (I-5)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot |\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1|} \quad (I-6)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot |\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} \quad (I-7)$$

Le parallélépipède construit à partir des vecteurs  $\vec{b}_j$  est nommé la cellule unitaire du réseau réciproque. Il est facile de vérifier que le volume de la cellule unitaire du réseau réciproque est égal à l'inverse du volume ( $V$ ) de la cellule unitaire du réseau direct.

$$\Omega_0 = \vec{a}_1 \cdot |\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3| = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (I-8)$$

Notons que les propriétés de symétrie du réseau réciproque sont les mêmes que celles du réseau direct. Le réseau réciproque appartient au même groupe ponctuel que le réseau de *Bravais* (réseaux direct) [9].

La figure I-4 montre les vecteurs de base du réseau réciproque dans le cas d'un réseau de *Bravais* oblique à deux dimensions.

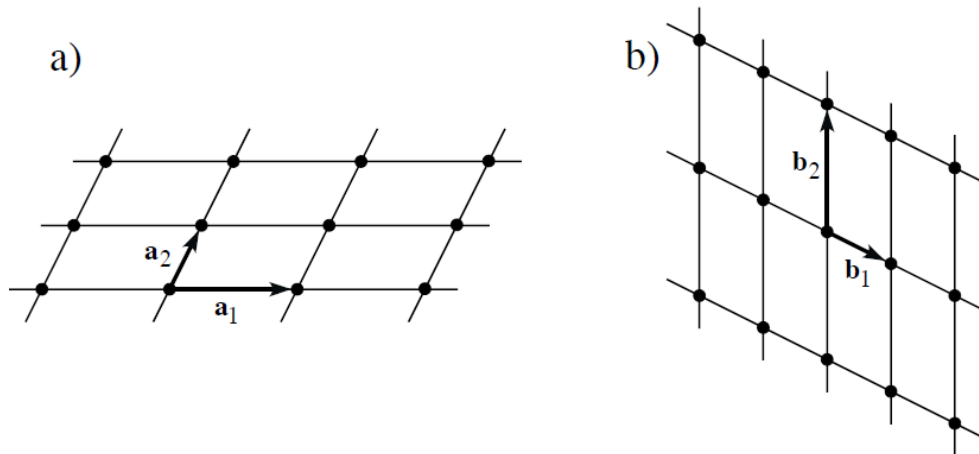


Figure I-4 : a) Réseau direct oblique à 2 dimensions et b) son réseau réciproque. Les vecteurs  $b_1$  et  $b_2$  sont respectivement perpendiculaires à  $a_2$  et  $a_1$ .

### I-4 Zone de Brillouin

La notion de zone de Brillouin est nécessaire pour décrire les propriétés vibrationnelles ou électroniques d'un cristal dans lequel la symétrie de translation joue un rôle essentiel.

#### 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin

La 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque, c'est-à-dire qu'elle est formée de l'ensemble des points qui sont plus proches d'un point  $G_0$  du réseau réciproque (généralement  $G_0 = (0; 0; 0)$ ) que de n'importe quel autre point  $G$ . On peut la construire en traçant les plans bissecteurs des vecteurs joignant  $G_0$  à un point  $G$  quelconque du réseau réciproque [4, 9].

Dans le cas d'un réseau direct à deux dimensions carrée, soit  $a_1 = a \cdot \hat{x}$  et  $a_2 = a \cdot \hat{y}$ , les vecteurs  $b_1$ ;  $b_2$  du réseau réciproque sont données par :

$$b_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \quad (I-9)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \quad (I-10)$$

On obtient la zone de *Brillouin* représentée dans la figure I-5.

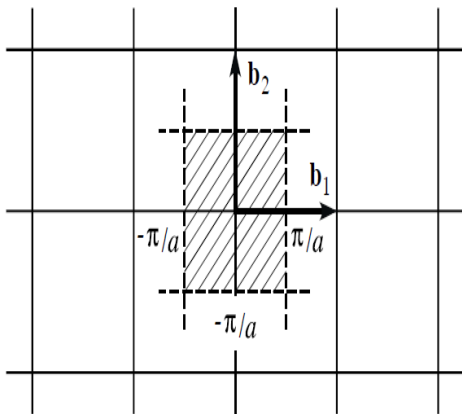


Figure I-5 : 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin d'un réseau direct carré bidimensionnel.

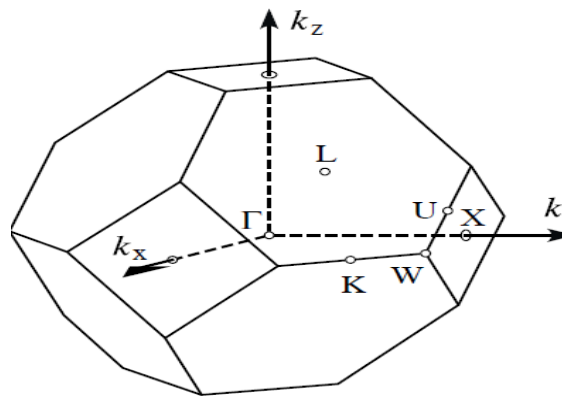


Figure I-6 : 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin d'un réseau c.f.c. Les points de symétrie élevée sont indiqués.

La 1<sup>ère</sup> zone de *Brillouin* d'un cristal c.f.c a la même forme que la cellule de *Wigner-Seitz* d'un cristal c.b.c, nous la donnons dans la figure I-6, où nous avons aussi noté les points de symétrie élevée par les lettres  $\Gamma$ ;  $L$ ;  $X$ , etc..En effet le réseau réciproque d'un cristal c.f.c. est c.b.c.

On peut généraliser la notion de zone de *Brillouin*, en remarquant que la 1<sup>ère</sup> zone de *Brillouin* est l'ensemble des points de l'espace réciproque qui peuvent être atteints à partir de l'origine sans traverser un plan bissecteur (ou plan de *Bragg*) (désignée par le nombre 1 dans la figure I-7). La seconde zone de *Brillouin* est définie comme l'ensemble des points qui peuvent être atteints à partir de l'origine en traversant un plan de *Bragg* (étiquetée par le nombre 2 figure I-7).

De façon générale la n<sup>ième</sup> zone de *Brillouin* est l'ensemble des points atteints à partir de l'origine en traversant  $(n-1)$  plans de *Bragg*.



utilisés

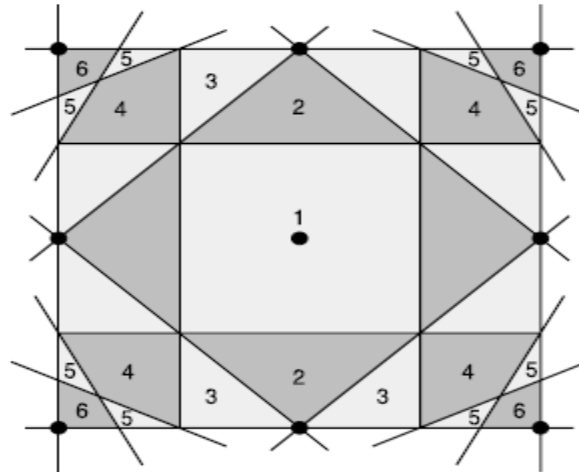


Figure I-7 : Illustration de la définition des zones de Brillouin pour un réseau de Bravais carrée à deux dimensions.

**I-6 La structure c.f.c**

La structure cubique faces centrées c.f.c appartient à l'une des 14 classes de symétrie des réseaux de Bravais. Chaque atome de la structure est entouré de 12 plus proches voisins. Le nombre de plus proches voisins dans un réseau est ce que l'on note le nombre de coordination [4, 7, 9].

Le nombre de coordination 12 correspond à l'empilement le plus compact de sphères avec 0.74% du volume de la cellule classique, c'est la valeur maximale qu'on peut obtenir avec un empilement le plus compact de sphère. Dans un plan le nombre de sphères plus proches voisines est de 6, il y en a encore 3 dans chacun des plans situés au-dessus et au-dessous.

Les vecteurs primitifs du réseau c.f.c (figure I-8).

$$\hat{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{Y} + \hat{Z})$$

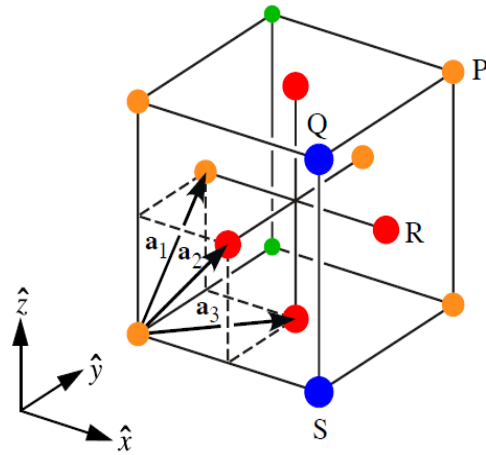
$$\hat{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{X} + \hat{Z})$$

$$\hat{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{X} + \hat{Y})$$

(I-11)

utilisés

Figure I-8: Vecteurs primitifs du réseau c.f.c.



Le volume de la cellule primitive est égal à :

$$V = \hat{a}_1 \cdot |\vec{a}_2 \wedge \hat{a}_3| = \frac{a^3}{4} \tag{I-12}$$

La cellule de *Wigner-Seitz* du réseau c.f.c est donnée dans la *figure I-9*. Il faut remarquer que le cube entourant la cellule n'est pas le cube conventionnel de la *figure I-8* mais un cube dans lequel les points du réseau sont au centre du cube et au milieu des 12 arêtes. Chacune des 12 faces est perpendiculaire à la ligne joignant le point central à un point au milieu d'une arête.

Les vecteurs primitifs de transition du réseau réciproque d'un réseau c.f.c sont :

$$\begin{aligned} \hat{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} (-\hat{X} + \hat{Y} + \hat{Z}) \\ \hat{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} (\hat{X} - \hat{Y} + \hat{Z}) \\ \hat{b}_3 &= \frac{2\pi}{a} (\hat{X} + \hat{Y} - \hat{Z}) \end{aligned} \tag{I-13}$$

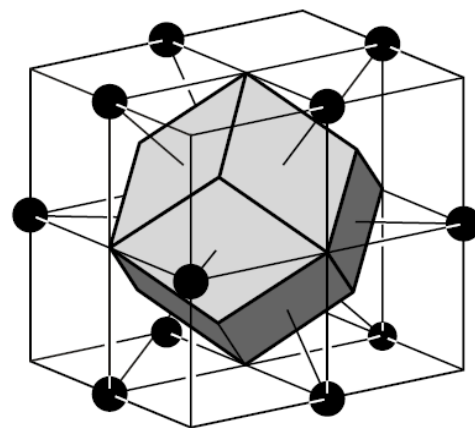


Figure I-9 : Cellule de *Wigner-Seitz* du réseau de Bravais cubique faces centrées (c.f.c).

## II- Les matériaux massifs

### II- 1 Les composés binaires

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel. L'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes montre que les éléments les plus légers donnent des composés dont laquelle la bande interdite est large et indirecte, et dans laquelle la masse effective des électrons est élevée.

Les composés contenant du Bore, de l'Aluminium ou de l'Azote entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide [10], qui demande des semi-conducteurs à forte mobilité de porteurs ou pour l'optoélectronique ou une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soient efficaces. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le Thalium ou le Bismuth donnent des composés à base de Gallium (GaAs, GaSb) ou d'Indium ( InP, InAs, InSb) dont les propriétés sont les plus intéressantes[1].

#### II-1.1 Propriétés cristallines

##### II-1.1.a GaAs

Les semi-conducteurs III-V tels que GaAs (arséniure de gallium), ont une structure cristallographique de type blende de zinc.

Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant (Si, Ge, etc...) est constituée de deux sous-réseaux cubique à faces centrées, l'un d'éléments III, l'autre d'éléments V décalé l'un par rapport à l'autre du quart de la diagonale principale *figure I-10(a)*, l'atome en rouge représente un élément III, l'atome en jaune représente un élément V. d'où la maille élémentaire comporte deux atomes, le premier Ga à l'origine et l'autre As à :  $a/4, a/4, a/4$ , où  $a$  représente le paramètre de maille du matériau.

Du fait que les deux sous-réseaux cubiques à faces centrées sont décalés, le cristal n'est pas centrosymétrique, il en découle des propriétés physiques différentes suivant les directions cristallographiques considérées.

Par ailleurs, les liaisons atomiques dans les matériaux III-V ne sont pas simplement covalentes comme dans le cas du silicium, elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V (As) et sur ceux du groupe III (Ga). Dans un cristal composé de l'arséniure de gallium, chaque atome d'arséniure est entouré de quatre

utilisés

atomes de gallium et chaque atome de gallium est entouré de quatre atomes d'arséniure où se produit alors un échange d'électrons, le cristal se construit avec les ions  $\text{Ga}^-$  et  $\text{As}^+$  qui ont tous quatre électrons périphériques. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement ionique et partiellement covalent des liaisons (semi-conducteurs polaires) qui sont orientées dans l'espace suivant les axes de symétrie d'un tétraèdre régulier. Cette propriété est en particulier responsable de l'anisotropie optique dans les hétérostructures semi-conductrices III-V qui a été mise en évidence expérimentalement par *Krebs et al* [11].

Le réseau réciproque du réseau de *Bravais* correspondant à la structure blende de zinc est un réseau cubique centré, la première zone de *Brillouin* du réseau réciproque a la forme octaèdre tronqué *figure I-10 (b)* par les six faces d'un cube, où elle présente un centre de symétrie à l'origine noté  $\Gamma$ . Les points de croisement de ces axes avec les frontières de la zone de *Brillouin* sont les points de haute symétrie qui jouent un rôle primordial dans la structure de bande.

**II-2.1.b GaN**

La phase cubique ou blende de zinc *figure I-10 (a)* de GaN n'est pas la phase stable dans les conditions standard, cependant, la croissance des nitrures cubiques est possible à basse température sur des substrats cubiques favorisant cette phase. Les motivations des recherches sur GaN cubique sont multiples, par exemple l'épitaxie de GaN cubique sur substrat cubique (GaAs) permet un clivage aisé des échantillons, ce qui n'est pas le cas dans le système GaN wurtzite sur saphir à cause de la rotation de  $\pi/6$  des motifs hexagonaux entre substrat et couche épitaxiale. L'accepteur résiduel dans GaN cubique est beaucoup moins profond que dans le GaN hexagonal (pour raison encore non élucidée) et donc une plus grande aisance pour le dopage p qui peut être espéré. Les effets souvent négatifs des fortes polarisations spontanées et piézoélectriques des nitrures hexagonaux (augmentation considérable des durées de vie radiatives dans les puits quantiques) disparaissent pour que l'hétéro-épitaxie soit réalisée selon un axe correctement choisis, c'est-à-dire ayant une projection nulle selon l'axe (111) du cube [12].

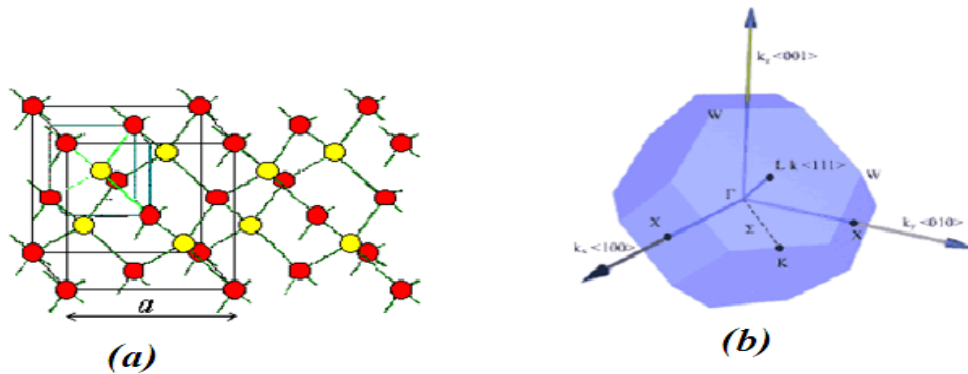
utilisés

Figure I-10: (a) La structure blende de zinc et (b) sa première zone de Brillouin

## II-1.2 Propriétés électroniques

### II-1.2.a GaAs

Les matériaux de semi-conducteurs III-V ont huit électrons par cellule unitaire contribuant aux liaisons chimiques, les autres électrons n'interviennent pas dans les propriétés optiques des hétérostructures. Les orbitales de type s et de type p de chaque atome de gallium Ga s'hybrident avec les orbitales des atomes d'arséniure As et forment des liaisons covalentes tétraédriques de type  $sp^3$  : 4 orbitales liantes et 4 orbitales antiliantes où les quatre orbitales liantes donnent lieu à quatre bandes d'énergie, chacune deux fois dégénérée de spin et forment la bande de valence. Cette bande est pleinement occupée par des électrons à  $T=0^\circ$  K pour un semi-conducteur parfait, les quatre autres orbitales antiliantes donnent naissance à quatre bandes supérieures et forment la bande de conduction qui est inoccupée et séparée de celle précédente par une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$ .

Pour les semi-conducteurs à gap direct, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au point  $\Gamma$ . La bande de conduction présente au centre de la zone de Brillouin ( $K=0$ ) un minimum non dégénéré. Il existe également d'autres minima à des niveaux d'énergie plus élevée, les 4 vallées à symétrie L dans la direction (111) et les directions équivalentes.

D'après la courbure des différentes vallées, à laquelle est reliée la masse effective des électrons beaucoup plus légers et donc beaucoup plus mobiles que dans les vallées

utilisés

$X$  et  $L$ , cependant cette propriété est en partie responsable de certaines caractéristiques des phénomènes de transport dans le semi-conducteur GaAs, l'arséniure de gallium étant un composé à gap direct, les transitions électriques les moins énergétiques entre la bande de valence et la bande de conduction peuvent se faire avec conservation du vecteur d'onde  $K$ [10].

**II-1.2.b GaN :**

Les deux polytypes de GaN présentent comme la plupart des matériaux III-V, une bande interdite directe au point  $\Gamma$ , centre de la première zone de Brillouin ( $k=0$ ).

De nombreuses études théoriques de la structure de bande de GaN sont reportées dans la littérature, la majorité des méthodes de calcul ont donné une structure de bande de valence correcte mais des valeurs de bande interdite sous estimées du fait de l'utilisation de l'approximation de la densité d'états locale ( $LDA$ ). Dans la structure cubique, au point  $\Gamma$  (siège des transitions radiatives) le couplage spin orbite divise le haut de la bande de valence en deux niveaux comme dans le cas du GaAs. L'un correspond aux bandes de trous lourds et de trous légers dégénérées en  $\Gamma$ , l'autre, décalé du  $\Delta_{SO}$ , correspond à la bande de trous "splitt-off", même chose comme le binaire GaAs, la bande de valence en  $k=0$  est constitué d'orbitales hybrides liantes de type p et le minimum de la bande de conduction d'orbitales antiliantes de type s [13]. Le gap électronique de GaN cubique est de  $3,27eV$  [14], soit  $0,2eV$  plus petit que celui de GaN hexagonal.

**III- Propriétés des matériaux GaAsN à faible teneur en azote****III-1 Introduction**

Les nitrures dilués sont une nouvelle classe de matériaux dans lesquels une faible quantité d'azote, de l'ordre de quelques pourcents, est ajoutée aux semiconducteurs III-V conventionnels tels que l'arséniure de gallium, le phosphore de gallium ou l'antimoniure de gallium. Ces nouveaux alliages suscitent un intérêt croissant depuis plus d'une dizaine d'années, et des laboratoires de plus en plus nombreux publient des travaux sur ces matériaux [15-19].

Le remplacement dans les semiconducteurs III-V, de quelques pourcents de l'élément du groupe V par des atomes d'azote de taille plus petite, hautement électronégatifs et isoélectroniques résulte en une diminution à la fois du paramètre de

utilisés

maille et de l'énergie de bande interdite (*gap*) [20-23] qui peut être ajustée à volonté, en variant la concentration d'azote, pour une application optoélectronique donnée. Ceci a donné un véritable engouement à ces matériaux pour couvrir la gamme des longueurs d'onde 1.3-1.55 $\mu\text{m}$  stratégique pour les télécommunications optiques [24,25].

La forte réduction du *gap* est la conséquence du fort paramètre de courbure (*optical bowing parameter*) qui a été observé expérimentalement pour certains nitrures dilués comme le GaPN [26-28], l'InPN [15,29] et le GaAsN [30-32].

Les études portant sur l'incorporation d'azote ont été limitées jusque là à des concentrations de type impureté (i.e.  $[\text{N}] < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Le dopage N du GaP a été largement étudié en raison de son importance dans la fabrication des diodes électroluminescentes émettant dans le vert [26, 27]. En effet, les paires  $\text{NN}_i$  dans le GaP donnent naissance à des centres de recombinaison radiative très efficaces pour les diodes électroluminescentes. La longueur d'onde d'émission peut être fixée du vert pour l'azote isolé, jusqu'au jaune et orange pour les différentes paires  $\text{NN}_i$ . Le mécanisme qui régit cette radiation a été expliqué par un effet de bande dans lequel le potentiel très localisé de N se mélange avec le caractère  $\Gamma$  de la fonction d'onde de l'électron formant l'exciton [15].

Pour le dopage N du GaAs, il a fallu attendre 1984 pour que soit rapportée la luminescence d'une recombinaison excitonique liée à l'atome d'azote dans le GaAs [33], par application d'une forte pression hydrostatique. A notre connaissance, la première publication date de 1985 [34], dans laquelle le matériau est épitaxié en phase vapeur en présence d'ammoniac, et présente de nombreux pics de luminescence dans le *gap*. Elle est suivie de seulement trois publications jusqu'en 1992. La prévision d'une très faible miscibilité entre le GaN et le GaAs pourrait expliquer cet apparent désintéressement de la communauté scientifique.

En effet, des calculs thermodynamiques avaient prévu que la concentration en azote dans le GaAs ne pourrait dépasser  $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  sans séparation de phase [35]. Cette très faible miscibilité serait due à la grande différence de taille et d'électronégativité entre l'azote et les atomes des colonnes III et V. Pourtant, l'avènement de sources d'azote efficaces pour la croissance du GaN et ses dérivés, et pour le dopage N des semiconducteurs II-VI, ainsi que l'amélioration des techniques de croissance hors équilibre telles que l'épitaxie par jets moléculaires (*MBE : Molecular Beam Epitaxy*) ou l'épitaxie en phase vapeur avec des organométalliques (*MOCVD : Metalorganic*

utilisés

*Chemical Vapor Deposition*), vont permettre d'atteindre des concentrations d'azote bien plus importantes.

Le premier véritable alliage  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  ( $x = 1.6\%$ ) est obtenu en 1992 [36] par *MOCVD* et craquage plasma de  $\text{NH}_3$ , et marque le début d'un intérêt international pour les matériaux à base de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . L'intérêt premier était d'ordre fondamental : étude de la croissance et des propriétés électroniques d'un alliage contenant des atomes très différents. Or, la publication de 1992 [36] révèle un phénomène totalement inattendu qui va devenir le point crucial de l'intérêt suscité par ces matériaux : l'énergie de bande interdite du  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  diminue très rapidement avec la teneur en azote. Le taux de cette diminution est d'environ  $180 \text{ meV}/\% \text{N}$ .

Les premières études de ce nouveau matériau se sont d'abord concentrées sur l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la concentration d'azote, avec en toile de fond la compétition pour l'obtention de plus fortes concentrations sans séparation de phase [37-40]. La première épitaxie par jets moléculaires est réalisée en 1994 [30] avec un bâti source-gaz et un plasma d' $\text{N}_2$ , et souligne déjà l'importance des conditions de croissance, notamment la nécessité de diminuer la température de croissance pour introduire l'azote.

Outre leur application dans les lasers, les nitrures dilués sont utilisés dans la fabrication d'autres dispositifs électroniques et optoélectroniques dont on cite :

- les photodiodes à cavité résonante [41,42],
- les modulateurs d'électroabsorption [43],
- les cellules solaires [44,45],
- et les transistors bipolaires à hétérojonction (*HBT : Heterojunction Bipolar Transistor*) [46-50].

La plus grande partie des travaux de recherche tant théoriques qu'expérimentaux ont porté sur les nitrures dilués à base d'arséniures [24,51-55] en raison de leur grande importance dans la technologie des communications par fibre optique travaillant aux longueurs d'onde 1.3 et  $1.55 \mu\text{m}$  [24,25]. Très peu de travaux ont été rapportés sur les nitrures dilués à base d'antimoniures [16-19] et ce en dépit de l'effet du *bowing* qui serait normalement plus important dans le cas des antimoniures [19].

Pour une meilleure compréhension et contrôle des propriétés du matériau et du composant, des investigations théoriques seraient vraiment de valeur. Quoiqu'il existe



utilisés

un certain nombre de rapports sur le GaAsN, la confiance dans l'image de sa structure électronique et de ses propriétés optiques ne peut être gagnée qu'au prix d'un consensus d'un nombre d'études indépendantes.

**III-2 Synthèse des données scientifiques sur l'alliage GaAsN**

L'essentiel des travaux de recherche ont été motivés par l'obtention de sources lasers à  $1.3 \mu\text{m}$ , puis à  $1.55 \mu\text{m}$ , pour les télécommunications par fibres optiques. Les techniques optiques telles que la photoluminescence, la spectroscopie d'excitation de la photoluminescence, la réflexion et l'absorption photomodulée, les transitions interbandes par électroluminescence et spectroscopie ellipsométrique, la spectroscopie Raman, ont été donc largement utilisées. Au vu des résultats disponibles, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

**a-** Le niveau d'azote substitutionnel dans le GaAsN fut déterminé par des mesures de photoluminescence à basse température en fonction de la pression, pour des concentrations diluées d'azote de l'ordre de  $10^{15}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . A pression ambiante, ce niveau n'est pas observable en photoluminescence. A partir d'une pression d'environ 24 kbar, le niveau d'azote apparaît dans le *gap* du GaAs. L'extrapolation de ce niveau à pression ambiante donne un niveau situé à environ 180 *meV* au-dessus du point  $\Gamma$  du GaAs. *Liu et al.* ont mené une expérience similaire avec une concentration d'azote aux alentours de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , à cette concentration, des paires (ou "*amas*") d'azote sont visibles dans le *gap* 150 *meV* en-dessous de la bande de conduction. Cependant, aucun déplacement significatif de la bande de conduction n'est observé. Pour les concentrations supérieures à  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , l'incorporation d'azote s'accompagne d'une diminution de l'énergie de *gap* [15].

**b-** Le *gap* fondamental  $E_0$  du GaAsN est direct et le minimum de la bande de conduction est au point  $\Gamma$  pour des concentrations d'azote inférieures à 2.5%. De ce fait  $E_0$  diminue de façon monotone avec l'addition d'azote [15], cette diminution est fortement non linéaire. En effet, le paramètre de courbure (*optical bowing parameter*) est autour de 20 *eV* [30, 56, 57-60]. Vu la dispersion des résultats, la valeur recommandée par *Vurgaftman et al.* est de 18*eV* [15]. La réduction du *gap* est d'environ 200 *meV* pour

utilisés

1% d'azote et 270 meV pour une concentration d'azote de 2% comme le suggère cette même dernière référence. Par conséquent la connaissance de la valeur de cette réduction est d'une importance certaine pour l'ingénierie des bandes et des hétérostructures.

*c-* Les transitions du GaAs, associées à la vallée  $L$ , sont déplacées vers les hautes énergies par adjonction d'azote [31,61-66]. En revanche, aucun changement associé à la vallée  $X$  n'a été observé [64]. Une transition supplémentaire  $E^*$  a été rapportée récemment [67]. Ces différentes observations impliquent des perturbations aussi importantes que complexes de la bande de conduction et qui peuvent affecter les mécanismes de transport électronique.

*d-* La présence d'azote diminue de façon notable l'influence de la température et de la pression sur l'énergie de bande interdite fondamentale du GaAs [68-70].

*e-* La présence d'azote perturbe essentiellement la bande de conduction, mais il est difficile de dire si l'effet sur la bande de valence est totalement négligeable. Dans une hétérostructure GaAs/GaAsN, les électrons seront confinés dans le GaAsN. Cependant, le confinement des trous dans une telle hétérostructure n'est pas encore clairement établi ou ce qui revient à dire si une telle hétérostructure est de type I ou II. En effet, les deux types ont été rapportés dans la littérature [24, 71,72].

*f-* Les échantillons contenant de l'azote voient leurs propriétés de photoluminescence fortement dégradées [69,73, 74]. Il est donc raisonnable de penser que l'incorporation d'azote crée une multitude de centres recombinants qui sont à l'origine de l'élargissement des raies avec des centres non radiatifs dont la manifestation est la diminution de l'intensité.

*g-* Le recuit thermique post-croissance a des effets importants, tant sur les échantillons épitaxiés par *MBE* que sur ceux obtenus par *MOCVD*. Il augmente notamment l'intensité de photoluminescence, parfois de plusieurs ordres de grandeur, et diminue la largeur de raie de moitié environ. D'autre part, la position du maximum de photoluminescence se trouve déplacée après recuit [73, 74].

### ***III-3 Incorporation et relaxation des réseaux***

La constante du réseau a été calculée selon plusieurs valeurs de  $x = 0.31 \%$ ,  $0.44 \%$ ,  $0.98 \%$ ,  $1.68 \%$ , et  $3.11 \%$  [75]. Les couches de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  sur des substrats de GaAs sont sous la contrainte de tension où les paramètres de maille parallèles et

utilisés

perpendiculaire à l'interface  $a_{||}$  et  $a_{\perp}$  respectivement, qui sont déterminés suivant l'orientation symétrique (004) et asymétrique (115). On constate que le  $a_{||}$  et en bon accord avec le paramètre de maille «  $a$  » du GaAs ( $a=5.6533\text{\AA}$ ).

Le paramètre de maille relaxé  $a_0$ , de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  est calculé selon la formule suivante, avec des couches pseudo morphiques :

$$a_0 = a_{||} \left( 1 - \frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}} \cdot \frac{a_{||} - a_{\perp}}{a_{||}} \right) \quad (I-14)$$

Où  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont des constantes d'élastiques des couches de GaAsN, qui sont données par l'interpolation des valeurs du GaAs et GaN cubique. La concentration  $x$  de N est estimée à partir de la constante du réseau du GaAsN cubique supposée par la loi de Vegard [76].

$$a_0 = x \cdot a_{0\beta\text{-GaN}} + (1 - x) \cdot a_{0\text{GaAs}} \quad (I-15)$$

Où  $a_{0\beta\text{-GaN}}$  est la constante du réseau de GaN cubique et donnée par  $4.50\text{\AA}$ .

### III-4 La dépendance de l'énergie du gap de GaAsN à la concentration N

Une des retombées de la percée de GaN et de ses alliages dans le domaine de la physique des semi conducteurs a été le développement de sources de précurseurs d'azote efficaces, pour l'épitaxie sous jets moléculaires. Grâce à ces sources, il a été possible d'introduire des quantités importantes d'azote, jusqu'à 4 à 5%, dans des semi conducteurs déjà classique, comme GaAs[77], GaP[78], InP[79].

Ainsi, allier GaAs avec de l'azote a-t-il pour effet de diminuer le gap de GaAs, à un rythme supérieur à  $130\text{meV}$  par % N, et ce jusqu'à 2%, le coefficient de courbure du gap de Ga(As, N) est fortement dépendant de la composition [79]. Ceci s'explique par le caractère très électronégatif de l'atome N qui introduit un niveau accepteur, c'est-à-dire un piège (puits de potentiel) local pour les électrons. Ce niveau est appelé niveau isoélectrique car la valence de l'atome d'azote est identique à celle de l'atome d'arsenic dans GaAsN ainsi créé, ce niveau d'impureté est résonnant avec la bande de conduction, il se situe à environ  $1,65\text{eV}$  au-dessus du haut de la bande de valence, donc à  $0,25\text{eV}$

utilisés

au-dessus du bas de la bande de conduction du GaAs, comme l'ont mis en évidence des études en pression [80][21]. Ce niveau, très localisé dans l'espace réel, est donc très délocalisé dans l'espace des  $k$  (espace réciproque), d'après la relation d'*Heisenberg*  $\Delta x. \Delta k \geq 1/2h$ .

Ce niveau d'impureté donne naissance à deux sous bandes non paraboliques  $E_-(k)$  et  $E_+(k)$  dont l'énergie dépend de la concentration d'azote. Plus la concentration d'azote augmente, plus ces deux sous niveaux se repoussent et donc plus le minimum de la bande de conduction de l'alliage formé diminue. Ce phénomène est bien expliqué par le modèle appelé modèle d'anticroisement de bande ou BAC (pour Band Anticrossing Model) [81].

**III-5 Modèle d'anticroisement de bande**

Il est bien connu qu'un atome isolé de N présente un état localisé avec un niveau  $E_N$  dans les matériaux III-V. Dans la plupart des cas, ce niveau est situé très près du bord de bande de conduction.

L'existence de tels états a été prévue par des calculs théoriques dans le cadre l'approximation de *tight binding* [82], et confirmée par des mesures expérimentales sous la pression hydrostatique. Pour ces états localisés, on a observé une dépendance beaucoup plus faible à la pression du niveau N dans GaAs. La nature fortement localisée des états de N suggère qu'il y ait seulement une hybridation faible entre les orbitales des atomes de N et les états prolongés de la matrice semi-conductrice. La structure électronique de  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  peut être décrite en considérant l'interaction entre les états localisés et les états étendus (délocalisés) dans le modèle de *Anderson* [83].

L'*Hamiltonien* total du système est la somme de trois termes [84,85]:

$$H = \sum_k E_k^c . c_k^+ . c_k + \sum_j E_j^d . d_j^+ . d_j + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j,k} (e^{i.k.j} . V_{k,j} . c_k^+ . d_j + h.c) \quad (I-16)$$

Le premier terme est l'*Hamiltonien* des électrons dans les états de bande avec une énergie de dispersion  $E_k^c$ .

Le deuxième terme correspond à l'électron localisé sur l'impureté avec une énergie  $E_j^d$ .

utilisés

Le troisième terme décrit le changement de l'énergie d'électron du au mélange dynamique entre les états de bande et les états localisés. La force d'hybridation est caractérisée par le paramètre  $V_{k,j}$  défini par [84] :

$$V_{kj} = \sum_l e^{ik \cdot (l-j)} \int a^*(r-l) H_{HF}(r) \varphi_d(r-j) dr \quad (I-17)$$

Où  $a^*(r-l)$  et  $\varphi_d(r-j)$  sont la fonction de *Wannier* appartenant à la bande et la fonction d'onde localisée de l'impureté sur l'emplacement  $j^{\text{ième}}$ . Le  $H_{HF}(r)$  est l'énergie de d'électron libre décrite dans l'approximation de *Hartree Fock* [85]. La transformée de *Fourier* de la fonction de *Green* retardée,  $G_{KK'}(E) = \langle\langle c_k | c_{k'}^+ \rangle\rangle$  satisfait a l'équation du mouvement suivante [83] :

$$E \langle\langle c_k | c_{k'}^+ \rangle\rangle = \langle\langle [c_k, c_{k'}^+]_+ \rangle\rangle + \langle\langle [c_k, H] | c_{k'}^+ \rangle\rangle \quad (I-18)$$

Où cette équation représente la moyenne thermodynamique de l'ensemble.

L'équation intégrale pour  $G_{KK'}$  a la forme suivante :

$$G_{kk'} = \delta_{kk'} G_{kk'}^{(0)} + \frac{1}{N} G_{kk'}^{(0)} \sum \tilde{V} e^{i(k-k'')j} G_{k''k'} \quad (I-19)$$

Où  $G_{kk'}^{(0)} = \delta_{kk'} (E - E_k^c + i0^+)^{-1}$  est la perturbation de la fonction de *Green*, et le paramètre d'interaction est donné par :

$$\tilde{V} = \frac{V_{kj} \cdot V_{kj}}{(E - E_j^d)} \approx \frac{V^2}{(E - E_j^d)} \quad (I-20)$$

Où  $V$  est la valeur moyenne de  $V_{kj}$  :

Pour le cas de l'impureté libre, la fonction de *Green* dans l'équation (I-19) peut être résolue analytiquement et la solution exacte a été obtenue [84]. Le terme d'hybridation produit un effet profond sur la structure électronique du système ainsi,

utilisés

dans le traitement de CPA, on peut négliger les corrélations entre les positions des impuretés ce qui va permettre à la fonction de *Green* diagonale dans CPA de s'écrire comme suit [53, 87, 88]:

$$G_{kk}(E) = \left[ E - E_k^c - \frac{V^2 x}{E - E^d - i\pi\beta V^2 \rho_0(E^d)} \right]^{-1} \quad (I-21)$$

Les nouvelles relations de dispersion sont déterminées et les solutions sont données par :

$$\begin{vmatrix} E_k^c - E(k) & V\sqrt{x} \\ V\sqrt{x} & E^d + i\Gamma_d - E(k) \end{vmatrix} = 0 \quad (I-22)$$

Où  $\Gamma_d = \pi V^2 \beta \rho_0(E^d)$  est l'élargissement de  $E^d$  d'impureté libre dans le modèle d'Anderson,  $V$  est la valeur moyenne de  $V_{kj}$  et  $\rho_0$  est la densité d'état (DOS) de  $E_k^c$ .

Dans cette approximation, la contribution efficace de  $\rho_0$  est représentée par sa valeur évaluée à  $E^d$  et multipliée par un facteur  $\beta$  qui doit être déterminé expérimentalement. Si  $\Gamma_d = 0$  l'équation (I-22) est réduite au modèle de BAC avec deux dispersions restructurées pour les sous-bandes supérieures et inférieures de la bande de conduction [81].

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left\{ (E_k^c + E^d) \pm \sqrt{(E_k^c - E^d)^2 + 4V^2 x} \right\} \quad (I-23)$$

Si  $\Gamma_d$  est différent de zéro, mais très petit de sorte que :

$$\text{et } |E_k^c - E^d| \gg \pi\beta V^2 \rho_0(E^d),$$

$$2V\sqrt{x} \gg \pi\beta V^2 \rho_0(E^d)$$

une solution analytique approximative pour l'équation (I-22) peut être obtenue

$$\tilde{E}_{\pm}(k) \approx E_{\pm}(k) + i\Gamma_d \frac{[E_{\pm}(k) - E_k^c]}{[E_{\pm}(k) - E_k^c] + [E_{\pm}(k) - E^d]} \cong E_{\pm}(k) + i\Gamma_{\pm}(k) \quad (I-24)$$

utilisés

La partie réelle,  $E_{\pm}(k)$  est définie dans l'équation (I-23) par le modèle de BAC.

La partie imaginaire des relations de dispersion définit l'incertitude de l'hybridation induite de l'énergie. On peut noter que la partie imaginaire dans l'équation (I-24) est proportionnelle au mélange de l'état localisé  $|d\rangle$  aux fonctions d'onde restructurées  $|E_{\pm}(k)\rangle$  dans les deux états perturbés, décrites par l'équation. (I-22) :

$$\Gamma_{\pm}(k) = |\langle d | E_{\pm}(k) \rangle|^2 \cdot \Gamma_d \quad (I-25)$$

La figure I-11 montre les relations de dispersion donnée par l'équation (I-22) pour  $\text{GaN}_{0.005}\text{As}_{0.995}$  près du centre de la zone de Brillouin.

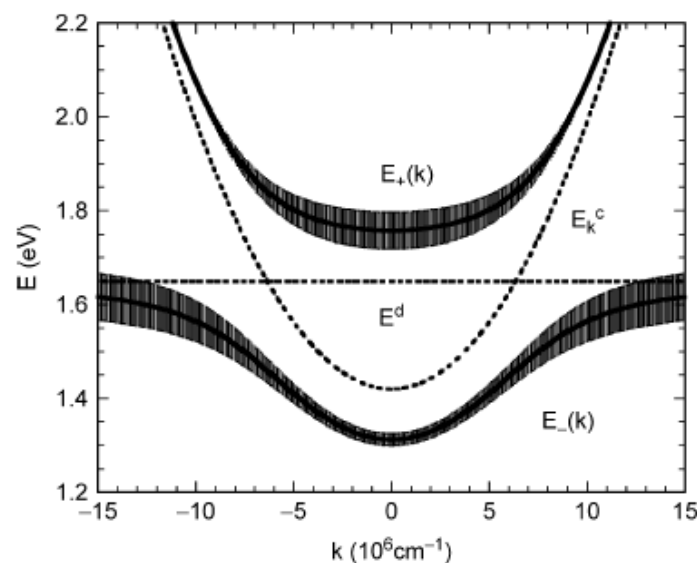


Figure I-11: Restructuration de la bande de conduction pour le  $\text{GaN}_{0.005}\text{As}_{0.995}$ .

L'élargissement des courbes de dispersion des sous bandes nouvellement formées illustre les incertitudes d'énergie définie par l'équation (I-22).

*Shan et al.* ont proposé que, dans l'alliage GaNAs, ces états localisés dus aux atomes d'azote isolés dans la matrice soient couplés avec les états délocalisés (ou étendus) du minimum  $\Gamma$  la bande de conduction de la matrice GaAs.

utilisés

La description mathématique de cette interaction aboutit à deux solutions :

$$E_{\pm}(k) = \frac{E_N + E_M(k) \pm \sqrt{[(E_N - E_M(k))^2 + 4.V_{MN}^2]}}{2} \quad (I-26)$$

Où  $E_N$  est l'énergie du niveau de l'atome d'azote isolé,  $E_M(k)$  est l'énergie de la bande de conduction du GaAs et  $V_{MN}$  décrit l'interaction entre ces deux types d'états. Cette interaction est d'autant plus forte que le nombre d'atomes d'azote dans la matrice de GaAs est élevé, il a été montré que [89].

$$V_{MN} = C_{MN} \cdot \sqrt{x} \quad (I-27)$$

Où  $x$  est la fraction d'azote et  $C_{MN}$  une constante.

Finalement, on a :

$$E_{\pm}(k, x) = \frac{E_N + E_M(k) \pm \sqrt{[(E_N - E_M(k))^2 + 4.C_{MN}^2 \cdot x]}}{2} \quad (I-28)$$

Ainsi, l'interaction (le couplage) de  $E_M(k)$  avec  $E_N$  donne naissance à deux sous bandes non paraboliques  $E_-(k)$  et  $E_+(k)$  dont l'énergie dépend de la concentration d'azote. D'après ce modèle, c'est donc la répulsion de  $E_N$  et de  $E_M(k)$  qui serait à l'origine de la réduction de l'énergie de bande interdite avec l'incorporation d'azote et donc du fort paramètre de courbure de l'alliage GaAsN.

Les états  $E_-$  sont principalement délocalisés (nature proche de  $E_M$ ) pour  $k \approx 0$  et très localisés en limite de la zone de Brillouin (nature proche de  $E_N$ ) et inversement, les états  $E_+$  sont très localisés pour  $k \approx 0$ , plutôt délocalisés pour  $k$  élevé.

### III-5.1 Les autres interprétations :

*1. Le premier modèle :* fait aussi intervenir les mélanges d'états pour expliquer la diminution du gap. Cependant, l'origine même de ce mélange est complètement différente: il s'agit d'un couplage intrabande entre les niveaux  $\Gamma$ ,  $L$ ,  $X$  et dans une moindre mesure du niveau de l'azote, conséquence d'une rupture de symétrie cristalline engendrée par la présence d'azote [76] [66]. En effet, on peut remarquer que le GaN est



utilisés

un cristal qui se forme dans la géométrie hexagonale wurzite et non dans la blende, comme c'est le cas pour GaAs.

De se fait, lorsque l'atome d'azote très différent en taille et en électronégativité, est introduite dans la matrice GaAs, elle se crée une rupture de symétrie qui redéfinit la symétrie des états. Ce modèle prévoit donc aussi une augmentation de la masse effective. D'autre part, le bas de la bande de conduction descend à fur et à mesure qu'augmente la concentration d'azote, et finit par recouvrir les niveaux liés aux clusters d'azotes situés dans le gap du GaAs. Ces niveaux contribuent à leur tour à la diminution du gap et introduisent une composante localisée supplémentaire aux états de la bande de conduction.

**2. Le deuxième modèle :** s'inspire de ce qui se passe avec le Si dans GaAs: la diminution de l'énergie de bande interdite provient de la formation d'une bande d'impuretés sous le minimum de la bande de conduction [90,91]. Zhang et Mascarenhas ont estimé que le gap de  $GaAs_{1-x}N_x$  diminue approximativement en  $x^{2/3}$  pour les x faibles, alors que cette évolution est en  $x^{1/3}$  pour le GaAs fortement dopé (par exemple au Si), où ils interprètent cela en termes de bande formée de paires d'azote peu profondes qui agissent comme des dopants isoélectroniques.

On constate donc que, malgré le nombre considérable de travaux sur les matériaux GaAsN, l'origine physique de leurs propriétés électroniques demeurent largement incomprise.

### III-6 Paramètre de courbure

Le paramètre de courbure de ces alliages est très bien décrit, les énergies du gap des composés GaNAs ont été estimés par la méthode du photocourant, ces calculs montre que l'énergie du gap augmente avec la diminution de la composition d'azote.

L'équation empirique qui donne le gap du ternaire en fonction des deux binaires et la suivante [56] :

$$E_g(x) = \alpha + \beta x + \gamma x^2 \quad (I-29)$$

Avec :  $\alpha$  est l'énergie du gap le plus petit du binaire GaAs (1.42eV), et  $\beta$  le paramètre de fitting,  $\gamma$  c'est le paramètre de *Bowing*.

utilisés

Pour le paramètre de courbure de notre alliage, est très différent par rapport aux autres composés ternaires, c'est dû à sa grande valeur, donc l'équation qui nous permettra de donner la valeur de ce paramètre est donnée par [92] :

$$b(x) = \frac{x.E_g(GaN) + (1-x).E_g(GaAs) - E_g(GaAs_{1-x}N_x)}{x.(1-x)} \quad (I-30)$$

**III-7 La croissance des alliages à faible teneur en azote**

A ce jour, de nombreuses techniques de croissance ont permis la réalisation de structures à base d'alliages GaAsN. Parmi les plus courantes on citera le dépôt en phase vapeur par organométalliques ou l'épitaxie par jets moléculaires. Dans la première technique, le précurseur de l'azote est la diméthylhydrazine. Dans la seconde, l'azote moléculaire est décomposé en azote atomique réactif à l'aide d'une cellule plasma [93]. La technique de croissance la plus préférable est principalement l'épitaxie sous jets moléculaires qui permet de déposer sur un substrat monocristallin des couches monocristallines de matériaux semiconducteurs, dont l'épaisseur peut varier de quelques fractions de nanomètres à plusieurs microns. Le principe consiste généralement à chauffer des espèces contenues dans des cellules et à les évaporer dans une enceinte ultravide où le vide est tel que le libre parcours moyen de l'espèce évaporée est supérieur à la distance cellule-substrat. On obtient ainsi des jets de molécules ou d'atomes qui viennent se condenser sur le substrat. La température du substrat joue un rôle prépondérant : elle doit être relativement basse pour permettre la condensation des espèces constituant les couches, mais néanmoins suffisante pour que les atomes puissent migrer à la surface et rejoindre leur site d'incorporation.

L'azote actif pour la croissance des nitrures est l'azote atomique N [94] qui est obtenu par décomposition d'azote diatomique N<sub>2</sub>. Cependant, l'énergie de liaison de cette molécule étant de l'ordre de 7eV, la décomposition thermique est exclue puisqu'elle nécessiterait des températures beaucoup trop élevées. Aussi l'emploi d'une source plasma à résonance cyclotron (cellule ECR) ou d'une source plasma radio-fréquence (cellule plasma RF) est-il nécessaire.

# Références bibliographiques

- [1] *S.Laval*. Physique des semi-conducteurs III-V, Ecole d'été d'optoélectronique(2002).
- [2] *Gerald Bastard*, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de physique, Paris, (1988).
- [3] *Peter Y.YU, Manuel Cardona*. Fundamentals of semiconductors Physics and materials properties. Springer (2001).
- [4] *C. Kittel* .Introduction a la physique de l'état solide, Dunode (1972)
- [5] *J.S.Blakemore*. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide.J.Appl.phys.53(10) .October (1982).
- [6] *Francis Levy*. Traité des matériaux (18).Physique et technologie des semiconducteurs. Presses polytechniques et universitaires Romandes (1995).
- [7] *Sheng S. Li*, Semiconductor Physical Electronics, 2<sup>nd</sup> edition, Springer, ISBN 10:0-387-28893-7, 2006
- [8] *S. M. SZE*, Semiconductor devices physics and Technology, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons Ltd, ISBN 0-471-33372-7, (2002).
- [9] *Y. Cherchab* , Contribution à l'étude électronique des nanostructures avancées Application : les super-réseaux richsalt/rochsalt YN/ScN et leurs massifs, thèse de doctorat en Electronique, Université de Djillali Liabès de Sdi-Bel Abbes (2009).
- [10] *R. Castagné et all*, Circuits Intégrés en arséniure de Gallium. Physique, technologie et règles de conception. Masson et CINET ENST Paris, (1989).
- [11] *O. Krebs and P, Voisin*, *Phys. Rev. Lett.* 77, (1996) 1829.
- [12] *Park.S.H., Chuang.S.L*, *J. Appl. Phys.* 87, (2000) 353.
- [13] *Fishman, G*, Energie et fonction D'onde des semi conducteurs, Les Edition de Physique 1988.
- [14] *Brandt. O*, Group III nitride semiconductor compounds *B. Gil*, Clarendon Press, (1998) 417.
- [15] *I.Vurgaftman, J.R.Meyer*, *J. Appl. Phys.* 94 (2003).
- [16] *W.Li, J.B.Heroux, W.I.Wang*, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4248.
- [17] *T.Ashley, T.M.Burke, G.J.Pryce, A.R.Adams, A.Andreev, B.N.Murdin*,

utilisés

- E.P.O'Reilly, C.R.Pidgeon*, Solid State Electron. 47 (2003) 387.
- [18] *T.D.Veal, I.Mahboob, C.F.McConville*, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 136801.
- [19] *L.Buckle, B.R.Bennett, S.Jollands, T.D.Veal, N.R.Wilson, B.N.Murdin, C.F.McConville, T.Ashley*, J. Cryst. Growth 278 (2005) 188.
- [20] *M.Kondow, T.Kitatani, S.Nakatsuka, M.C.Larson, K.Nakahara, Y.Yazawa, M.Okai, K.Uomi*, IEEE J. Quantum Electron. 3 (1997) 719.
- [21] *W.Shan, W.Walukiewicz, J.W.Ager, E.E.Haller, J.F.Geisz, D.J.Friedman, J.M.Olson, S.R.Kurtz*, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1221.
- [22] *K.Kassali, N.Bouarissa*, Microelectron. Eng. 54 (2000) 277.
- [23] *C.W.Tu*, J. Phys. Condens. Matter. 13 (2001) 7169.
- [24] *M.Kondow, K.Uomi, A.Niwa, T.Kitatani, S.Watahiki, Y.Yazawa*, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1273.
- [25] *G.Steinle, H.Riechert, A.Y.Egorov*, Electron. Lett. 37 (2001) 93.
- [26] *J.N.Baillargeon, K.Y.Cheng, G.E.Hofler, P.J.Pearah, and K.C. Hsieh*, Appl. Phys.Lett. 60 (1992) 2540.
- [27] *X.Liu, S.G.Bishop, J.N.Baillargeon, and K.Y.Cheng*, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 208.
- [28] *S.Miyoshi and K.Onabe*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 37 (1998) 4680.
- [29] *S.Sakai, Y.Ueta, and Y.Terauchi*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 32 (1993) 4413.
- [30] *M.Kondow, K.Uomi, K.Hosomi, and T.Mozume*, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L1056.
- [31] *J.Sik, M.Schubert, G.Leibiger, V.Gottschalch, G.Kirpal, and J.Humlicek*, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2859.
- [32] *P.J.Klar*, Progress in Solid State Chem. 31 (2003) 301
- [33] *D.J. Wolford, J.A.Bradley, K.Fry, and J.Thompson*, in Proc. of the 17th Internat. Conf. on Phys. Of Semicond., edited by JD.Chadi and W.A.Harrison, Springer.Verlag, New York, (1984).
- [34] *R.Schwabe, W.Seifert, F.Bugge, R.Bindermann, V.F.Agekyan, S.V.Pogarev*, Solid. State. Comm. 55 (1985) 167.
- [35] *I.H.Ho and G.B. Stringfellow*, J. Cryst. Growth (1997) 178.
- [36] *M.Weyers, M.Sato*, Appl. Phys. Lett. 62 (1992) 1396.
- [37] *J.W.Orton*, J. Electron. Mater. 24 (1994) 263.
- [38] *Y.Qiu, A.Nikishin, H.Temkin, V.A.Elyukhinand, Yu A.Kudriavtsev*, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2831.

utilisés

- [39] Y.Qiu, A.Nikishin, H.Temkin, N.N.Faleev, Yu A.Kudriavtsev, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3242.
- [40] K.Uesugi, I.Suemune, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L1572.
- [41] J.B.Heroux, X.Yang and W.I.Wang, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1993) 2716.
- [42] J.S.Kinsey *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1543.
- [43] Y.S.Jalili *et al.*, *Electron. Lett.* 38 (2002) 343.
- [44] S.R.Kurtz, A.A.Allerman, E.D.Jones, J.M.Gee, J.J.Banas, and B.E.Hammons, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 729.
- [45] A.Balcioglu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2397.
- [46] K.D.Choquette *et al.*, *Electron. Lett.* 36 (2000) 1388.
- [47] H.P.Xin, C.W.Tu, and M.Geva, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1416.
- [48] P.C.Chang, A.G.Baca, N.Y.Li, P.R.Sharps, H.Q.Hou, J.R.Laroche, and F.Ren, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2788.
- [49] N.Y.Li *et al.*, *Electron. Lett.* 36 (2000) 81.
- [50] C.J.Lin *et al.*, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4565.
- [51] J.Neugebauer, C.G.Van de Walle, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 10568.
- [52] L.Bellaiche, S.H.Wie, A.Zunger, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 17568.
- [53] A.Lindsay, E.P.O'Reilly, *Solid State Comm.* 112 (1999) 443.
- [54] H.P.Xin, C.W.Tu, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2442.
- [55] S.Francoeur, G.Sivaraman, Y.Qiu, S.Nikishin, H.Temkin, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1857.
- [56] W.G.Bi, C.W.Tu, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1608.
- [57] T.Makimoto, H.Saito, T.Nishida and N.Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2984.
- [58] G.Pozina, I.Ivanov, B.Monemar, J.V.Thordson, and T.G.Anderson, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3830.
- [59] R.Chtourou, F.Bousbih, S.BenBouزيد, F.F.Charfi, J.C.Harmand, G.Ungaro, L.Largeau, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2075.
- [60] U.Tisch, E.Finkman, J.Salzman, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 463.
- [61] G.Leibiger, V.Gottschalch, B.Rheinlander, J.Sik, and M.Schubert, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1650.
- [62] J.Wagner, K.Kohler, P.Ganser, and N.Herres, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3592.
- [63] W.K.Hung, M.Y.Chern, Y.F.Chen, Z.L.Yang, Y.S.Huang, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 13028.
- [64] S.Matsumoto, H.Yaguchi, S.Kashiwase, T.Hashimoto, S.Yoshida, D.Aoki, K.Onabe, *J. Cryst. Growth* 221 (2000) 481.
- [65] G.Leibiger, V.Gottschalch, B.Rheinlander, J.Sik, and M.Schubert, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 4927.

utilisés

- [66] *U.Tisch, E.Finkman, J.Salzman*, Phys. Rev. B 65 (2002) 153204.
- [67] *J.D.Perkins, A.Mascarenhas, J.F.Geisz, H.P.Xin, C.W.Tu*, Phys. Rev. B. 64 (2001) 121301.
- [68] *P.Perlin, S.G.Subramanya, D.E.Mars, J.Kruger, N.A.Shapiro, H.Siegle, E.R.Weber*, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3703.
- [69] *A.Polemini, M.Capizzi, M.Geddo, M.Fischer, M.Reinhardt, A.Forchel*, Appl.Phys. Lett. 77 (2000) 2870.
- [70] *P.G.Szwacki, and P.Boguslawski*, Phys. Rev. B 64 (2001) 161201.
- [71] *T.Miyamoto, K.Takeutchi, F.Koyama, K.Iga*, IEEE Photonics Technol. Lett. 9 (1997) 1448.
- [72] *P.Krispin, S.G.Spruytte, J.S.Harris, and K.H.Ploog*, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2405.
- [73] *E.V.K.Rao, A.Ougazzden, Y.Le Bellego, and M.Juhel*, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1409.
- [74] *M.-A.Pinault, and E.Tournier*, Appl. Phys. Lett. 78, (2001) 1562.
- [75] *Vurgaftman, I., Meyer, J.R. & Ram-Mohan*, L.R. J. Appl. Phys., 89, (2001) 5815.
- [76] *Zhang Y., Mascarenhas A., Xin H.P., Tu C.W.*, Phys. Rev. B. 61, (2000) 7479.
- [77] *Bl. W.G., Tu C.W.*, Appl. Phys. 80, (1996) 1934.
- [78] *Klar P. J., Gruning H., Heimbrodt W., Hohnsdorf F., Stolz W., Vicente P.M A., Camassel. J.*, Appl. Phys. Lett. 76, (2000) 3439.
- [79] *Leroux M. J., Neu G., Verie C.*, Solid State Commun. 58, ( 1986) 289.
- [80] *Liu X., Pistol M.E., Samuelson L., Schwetlick S., Seiffert W* Appl. Phys. Lett. 56, (1990) 1451.
- [81] *Hjalmarson, H.P., Vogl, P., Wolford, D.J. & Dow, J.D.* Theory of substitutional deep traps in covalent semiconductors. Phys. Rev. Lett., 44, (1980) 810
- [82] *Anderson, P.W.* Localized magnetic states in metals. Phys. Rev., 41(1961) 124.
- [83] *Kocharyan, A.N.* Changes in the valence of rare-earth semiconductors in the manyimpurity Anderson model. Soc. Phys. Solid State, 28, 6 (1986).
- [84] *Ivanov, M.A. & Pogorelov, Yu.G.* Electron properties of two-parameter long-range impurity states. Sov. Phys. JETP, 61, (1985) 1033.
- [85] *S. Blanc, A. Arnoult, H. Carrère, C. Fontaine* Sol. Stat. Electron. 47, (2003) 395.
- [86] *Yonezawa, F. & Morigaki, K.* Coherent potential approximation. Suppl. Prog. Theor. Phys., 53, 1 (1973).
- [87] *Doniach, S. & Sondheimer, E.H.* Green's Functions for Solid State Physicists, Imperial College Press, London, (1998).

*utilisés*

- [88] *Elliott, R.J., Krumhansl, J.A. & Leath, P.L.* The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems. *Rev. Mod. Phys.*, 46, (1974) 465.
- [89] *P. G. Szwacki, P. Boguslawski* *Phys. Rev. B* 64 (2001) 161201.
- [90] *Y. Zhang, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, H. P. Xin, C. W. Tu* *Phys. Rev. B* 63 (2001) 85205.
- [91] *T.S.Kim, T.V.Cuong, C.S.Park, J.Y.Park, H.J.Lee, E.K.Suh and C.H.Hong, J. Kor. Phys. Soc.* 43 (2003) 273.
- [92] *S. Z. Wang, S. F. Yoon, W. K. Loke, T. K. Ng, W. J. Fan* *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, (2002) 1364.
- [93] *Daudin, B., Feuillet, G.* *EJM- Assitée plasma des nitrures : problèmes spécifiques, cas de la phase cubique* Cours donné dans le cadre de l'école thématique sur les composés semiconducteurs de la famille des nitrures d'éléments du groupe III, 7-10 juillet 1997, Montpellier, 28 p.
- [94] *H. Skriver, The LMTO method, springer, New York* 1984.

# *Chapitre II*

## *Les Superéseaux*

### **I-Introduction**

L'importance des semiconducteurs dans la technologie des dispositifs électroniques est bien reconnue. Leur utilisation permet à l'électronique de multiplier les possibilités offertes à la fabrication et à l'amélioration de ces derniers. Le développement des procédés de croissance des matériaux à travers la technique d'épitaxie a introduit une nouvelle génération de dispositifs optoélectroniques mettant à profit des effets quantiques. En effet, elles ont permis de réaliser différentes formes de nanostructures semiconductrices (puits, fils de boites quantiques) de manière à confiner les porteurs dans une, deux ou trois directions de l'espace.

Par ailleurs, la structuration de la matière à une échelle suffisamment petite engendre une physique très riche : les effets de confinement et de contrainte liés à l'organisation spatiale de la matière à l'échelle nanométrique (désaccord paramétrique entre les deux matériaux d'une part et d'autre l'écart entre leurs coefficients thermiques) perturbent notablement les propriétés fondamentales aussi bien les phénomènes de transport que ceux de l'optoélectronique[1].



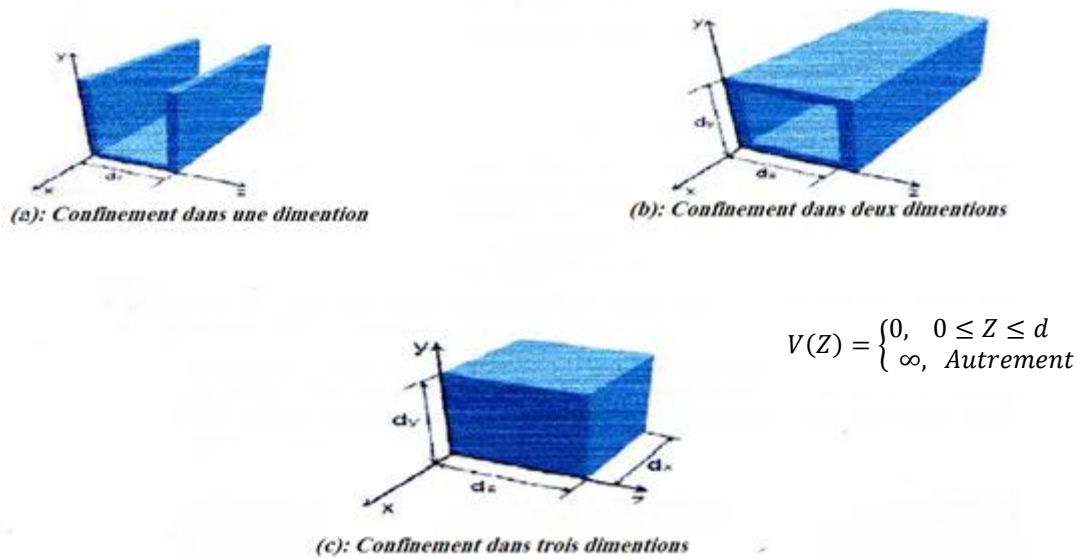
### ***I-1 Utilité des hétérostructures***

Les puits quantiques furent les premières structures réalisées qui ont permis en optoélectronique, d'ajuster la longueur d'onde d'opération des dispositifs en changeant l'épaisseur de la région active et de diminuer le courant de seuil des lasers en rendant les bords des bandes de valence plus symétriques et éliminer la dépendance de la longueur d'onde par rapport à la température d'opération [1], aussi présentent t-ils un rendement quantique supérieur [2].

Par la suite, les superreseau et des leurs invention, on monté rapidement des qualités intéressantes. Le principal avantage est qu'il s'agit d'un matériau artificiel dont les propriétés différent totalement des matériaux parents. Ces dernières peuvent être ajustées dans une très large gamme par un choix judicieux des matériaux constitutifs et de leurs épaisseurs (l'épaisseur critique d'un superreseau est deux fois plus importante que celle du massif équivalent [3]). Notons aussi que les propriétés des superreseau changent selon que la croissance de ces derniers s'est faite dans une direction ou dans une autre. Un autre atout des superreseau réside dans le gain d'un laser à puits quantique qui sont supérieurs à ceux d'un laser à double hétérojonction [4, 5]. D'autres applications importantes des superreseau cristallins se trouvent dans la technologie des détecteurs photoélectriques infrarouge de puits quantiques [6].

### ***I-2 Les effets quantiques***

Les effets quantiques (notamment le confinement quantique des porteurs) apparaissent dans les structures dont les tailles géométriques sont comparables avec la longueur de Broglie de l'électron. Si le mouvement des porteurs n'est limité que dans une seule direction (disons la direction  $z$ ) en laissant le mouvement libre ans les deux directions ( $x$  et  $y$ ), on parle d'un puits quantique *figure II-1(a)*. Le confinement dans les deux directions (disons  $y$  et  $z$ ) avec un mouvement libre dans la direction  $x$  entraîne l'existence dans un fils quantique *figure II-1(b)*. Enfin, si les porteurs sont confinés dans les trois directions en même temps ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), il s'agit de se qu'on appelle point quantique *figure II-1(c)*.



**Figure II-1** : (a) Modèle d'un puits quantique, (b) modèle d'un fil quantique, et (c) modèle d'une boîte quantique [7]

### I-3 Les structures quantiques

#### I-3.1 Puits quantique

Les puits quantiques furent les premières structures réalisées qui sont des structures non périodiques et qu'on peut obtenir un massif A (puits) entre deux autres massifs B (barrière) dont les potentiels électroniques sont plus grands que celui de la région A. La discontinuité entre les bandes d'énergie dans les deux matériaux crée une barrière de potentiel qui piège les porteurs (électron ou trous) dans le puits quantique.

Selon la nature de la discontinuité des bandes interdites à l'interface puits-barrière, on distingue trois types de puits quantiques :

##### 1-Puits quantique de type I:

Les électrons et les trous sont confinés dans le même matériau constituant le puits, leurs combinaisons seront plus importantes que dans les autres types et l'énergie du photon émis dépend des énergies de confinement des porteurs et du gap du matériau puits (figure I-2 (a)).

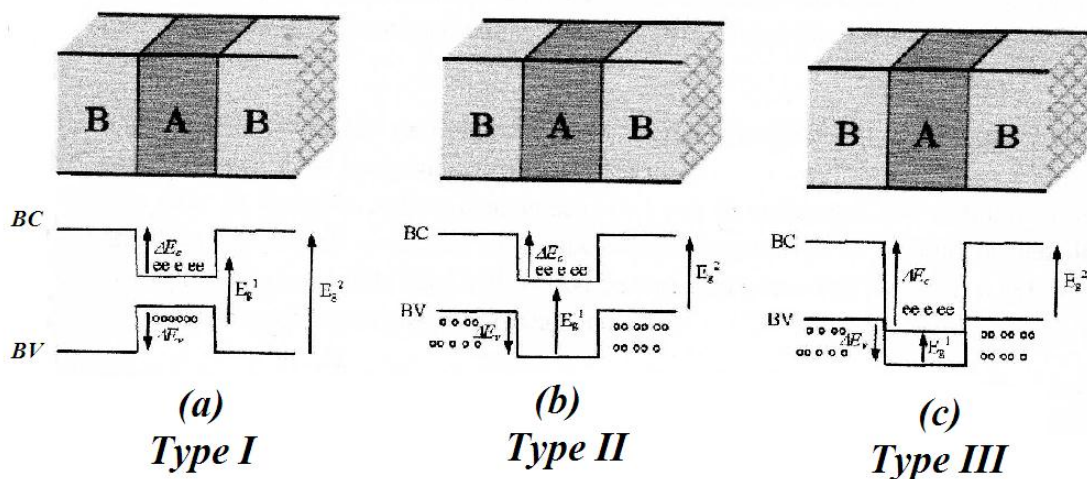


Figure II-2 : Représentation schématisques du diagramme de bande d'un puits quantique type I (a), et type II (b), et de type III (c) [8].

### 2-Puits quantique de type II

Les électrons et les trous sont confinés séparément dans les deux matériaux puits et barrière respectivement. Dans ce cas, la probabilité de recombinaison de ces porteurs est faible et l'énergie du photon dépend des énergies de confinement des porteurs mais aussi des gaps des deux matériaux formant le puits (*figure II-2(b)*).

### 3-Puits quantique de type III

Ces puits sont un cas particulier du type II, le bas de la bande de conduction est situé en dessous du haut de la bande de valence. Dans cette configuration, dite aussi semi-métallique (*figure II-2(c)*), l'énergie du photon émis n'est fonction que des énergies de confinement des électrons et des trous, c'est-à-dire, de l'épaisseur des couches puits et barrière [9, 10].

Si on réalise la juxtaposition de plusieurs puits quantiques, avec des barrières suffisamment large, de telle sorte qu'il n'y ait pas de recouvrement des fonctions d'ondes dans les puits adjacents on parle de puits quantique multiple (MQW), par contre si les barrières sont assez étroites afin de permettre se recouvrement, on dit qu'on a un superréseau.

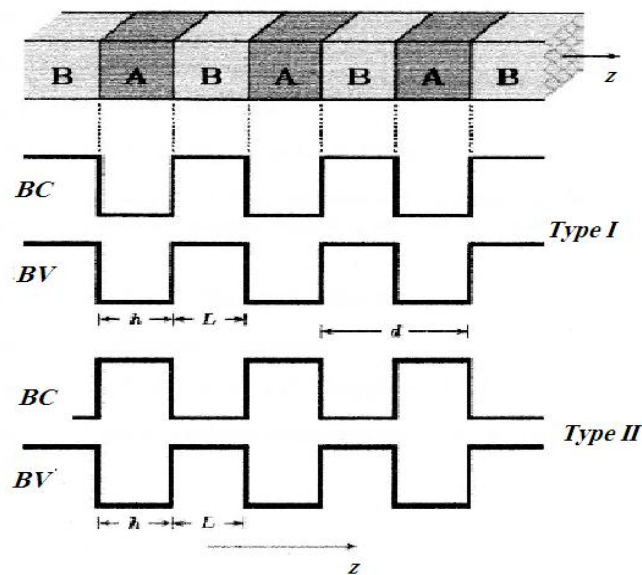
## II- Généralités sur les superreseaux et propriétés électroniques

### II-1 Historique

En utilisant les techniques d'épitaxie, il est possible de déposer sous forme cristalline un semiconducteur sur un autre, suivant un schéma préétabli. Les premiers chercheurs qui ont travaillé sur les multicouches étaient *DuMond et Youtz* (1940), ils ont produit des couches empilée artificiellement sur des matériaux métalliques afin de fabriquer des structures en couches pour réaliser des réseaux de diffraction de rayon X [11]. Ensuite plusieurs multicouches ont été élaborés pour cette raison et aussi pour produire des polariseurs et des monochromateurs pour les neutrons. Très vite on a remarqué l'importance de l'inter diffusion dans ces structures, elles ont été largement utilisées pour étudier la physique de la diffusion [12]. Après, la maîtrise des techniques de dépôts de films minces a fait évoluer ces matériaux artificiellement empilés, qui se sont avérés présentant des propriétés physiques différentes des matériaux homogènes de départ. Les premiers superréseaux réalisés par *Esaki and Tsu* [13] et consistaient en un empilement de couches ultrafines dont la période était inférieure au libre parcours moyen des électrons. *Chang et Giessen* ont édité une synthèse des travaux réalisés sur les superréseaux métalliques et semiconducteurs en 1985 [14].

Dans ces structures, le mouvement des porteurs est pratiquement empêché dans la direction de croissance et ne reste libre que dans les deux autres directions. C'est pour cela que ces systèmes sont appelés des systèmes bidimensionnels. Le couplage entre les puits successifs et la structure périodique du superréseau entraîne l'existence d'une superstructure caractérisée par :

- Une nouvelle périodicité artificielle ( $d= h+L$ ) ; la *figure II-3* illustre ce concept :  $h$  et  $L$  sont les largeurs des semiconducteurs massifs A et B.



**Figure II-3 :** Illustration d'un superréseau avec les deux configurations possibles ; Type I et Type II,  $h$  et  $L$  sont les largeurs des semi-conducteurs massifs A et B et  $z$  l'axe de croissance [8].

-Une zone de Brillouin réduite dans le sens de l'axe de croissance. Par exemple si on prend un superréseau contenant  $m$  couches du massif A et  $n$  couches du massif B, alors sa période dans la direction de croissance sera  $2\pi / [(m+n) a/2]$  avec «  $a$  » représentant le paramètre de maille du réseau massif.

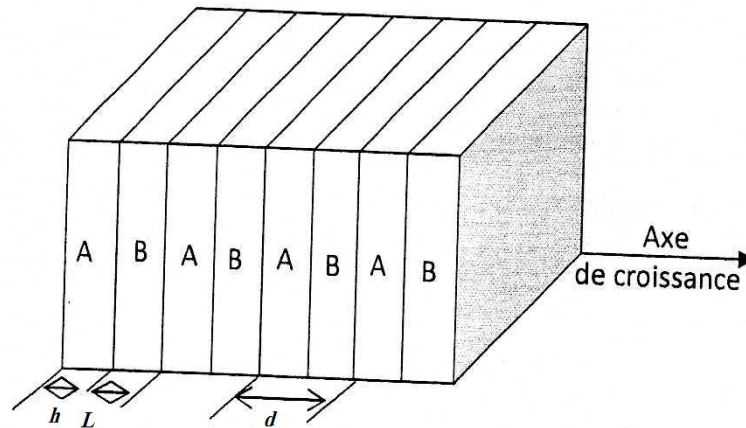
## II-2 Intérêt des superreseaux

Les superreseaux ont trouvé leur intérêt pratique grâce à leurs propriétés optiques et électroniques contrôlées. Notamment, on obtient des systèmes électroniques bidimensionnels. Ces matériaux connaissent diverses applications intéressantes, surtout dans le domaine de l'optique : dispositifs permettant de travailler à des longueurs d'onde millimétriques et submillimétriques [15], transistors à couches minces (thin film transistor TFT) [16], les cellules solaires p-i-n [16], la technologie laser [4-5], les photodétecteurs infrarouges à puits quantiques [6], etc.

## II-3 Définition des superreseaux

Les superreseaux dits *superlattices* (SL) en anglais représentent une classe spécifique des matériaux. Ils peuvent être définis comme étant des arrangements alternés, périodiques, de deux (ou plus) matériaux A et B possédant des propriétés différentes et des épaisseurs

$h$  et  $L$  respectivement, selon une direction prédéterminée appelée axe de croissance, tel que illustré dans la *figure II-4*.



**Figure II-4** : Illustration d'un superréseau A/B

La différence qui existe entre un superréseau et une multicouche est que pour le premier, les matériaux constitutifs sont cristallisés, alors que le deuxième ils peuvent être des couches amorphes.

### **II-4 Conditions d'obtention des superréseaux**

Pour réaliser des superreseaux qui se composent de deux matériaux massifs) de bonne qualité, il y a des conditions à respecter :

1. Il faut que les deux matériaux constitutifs aient la même structure cristalline, afin d'éviter l'obtention d'une structure amorphe ou dans les meilleurs des cas polycristalline.
2. Il faut que les paramètres de maille des matériaux massifs constitutifs soient relativement proches, parce que dans le cas contraire le matériau de plus faible épaisseur subit une contrainte biaxiale dans le plan de la couche par rapport à son état massif, ou cas où les deux matériaux ont la même épaisseur cette contrainte sera répartie.

### **II-5 Band offset**

L'évolution des semiconducteurs massifs aux superréseaux semiconducteurs est marquée par trois phénomènes qui se produisent : la réduction de la zone de *Brillouin*

dans la direction de croissance, la réduction de la haute symétrie originale des matériaux massifs constitutifs et l'apparition du band offset aux interfaces. Le band offset représente la différence des gaps  $E_g^B - E_g^W$  entre les puits et les barrières, elle se divise en band offset de conduction  $\Delta E_c$  et de valence  $\Delta E_v$ . En générale, ce paramètre est déterminé expérimentalement [17].

## II-6 Types de superreseau

Les superreseau diffèrent des matériaux massifs à cause de l'introduction de nouveaux potentiels périodiques dans le réseau. Par modulation compositionnel ou de dopage par conséquent, il existe deux types de superreseau : compositionnels et de dopage. Le premier superreseau compositionnel était produit en 1964 par empilement de deux matériaux ayant une composition chimique différente alors que celui de dopage n'a apparut que jusqu'à 1981 et il est formé à partir d'un seul semiconducteur avec des couches alternés dopées de type-n et p

Les échantillons étudiés dans ce travail (GaAs/GaN) appartiennent à la catégorie des superreseau compositionnels qui elle même, selon la classification de *Esaki*, se divise en deux types, appelés de type I et superreseau de type II [18].

### II-6.1 Les superreseau de type I

Dans les hétérostructures de type I, le minimum de la sous-bande de conduction et le maximum de la sous-bande de valence sont formés de la même couche, tel qu'il est illustré dans la *figure II-5*.

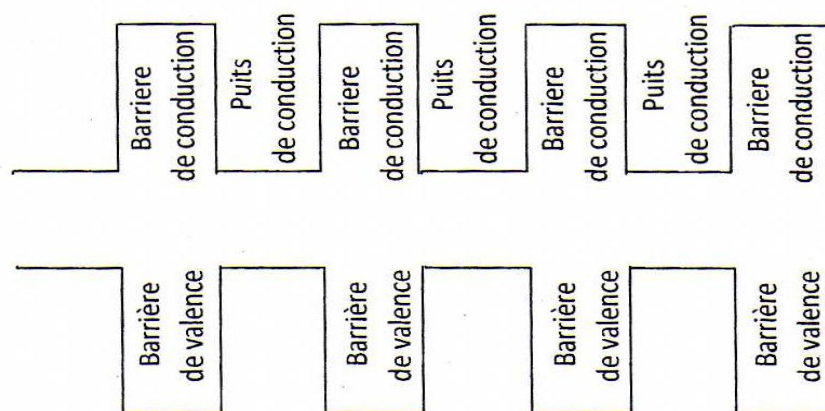
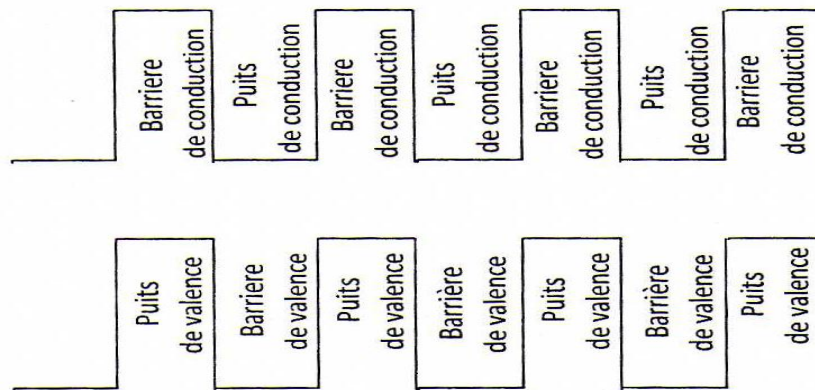


Figure II-5: Diagramme énergétique d'un superreseau de type I



### II-6.2 Les superreséaux de type II

Contrairement aux superreséaux de type I, dans les structures de type II, le minimum de la sous-bande de conduction et le maximum de la sous-bande de valence sont décalés, c'est-à-dire que les électrons et les trous confinés dans différentes couches (voir *figure II-6*). Dans ce cas les transitions sont empêchées.



*Figure II-6 : Diagramme énergétique d'un superréseau de type II*

### II-7 Fabrication des superreséaux

Parmi les techniques de fabrication des superreséaux, la plus connue est l'épitaxie par jets moléculaires MBE (molecular beam epitaxy) inventée dans les années 1960 par *Cho et Arthur [19]*. Cette méthode permet de produire un matériau couche par couche, de manière à contrôler avec précision ses propriétés électroniques. Le principe de la MBE est simple malgré son dispositif qui est sophistiqué et coûteux. Dans une enceinte sous ultra-vide, on chauffe des creusets contenant les éléments constitutifs du cristal. Les substances vaporisées sont projetées par jets atomiques sur un substrat froid approprié sur lequel elles se condensent formant des couches monocristallines semiconductrices de composition prédéterminée.

En plus de la méthode précédente (l'épitaxie par jets moléculaire MBE), le dépôt chimique en phase vapeur métal-organique MO-CVD (metal-organic chemical vapor deposition) [20] a contribué au développement des superreséaux semiconducteurs.



### II-8 Autocontrainte et contrainte externe

La fabrication d'un superréseau est facilitée par l'accord de maille qui existe entre les 2 matériaux massifs qui le constituent. En général, on dit qu'il y a accord de maille lorsque la différence entre les constantes du réseau n'excède pas les 6%. Cependant, il arrive que des superréseaux soient fabriqués à partir de massifs avec des paramètres de maille très différents, ce qui va avoir pour conséquence l'apparition d'une contrainte à l'interface qui empêche l'obtention de superréseau infini, mais d'autre part, la contrainte est capable d'améliorer dans certains cas les propriétés optoélectroniques et balistiques du superréseau et peut aussi générer des champs piezoélectriques. De la même manière, les propriétés optoélectroniques des superréseaux sont influencées similairement lorsqu'une contrainte externe est appliquée au superréseau [21].

### II-9 Les propriétés structurales et électroniques des superreséaux

Les superreséaux semiconducteurs présentent des propriétés structurales et électroniques totalement différentes par rapport à ces des semiconducteurs massif qui les constituent, ce qui mène à des effets spécifiques à ces structures.

#### II-9.1 Symétrie

Les superréseaux semiconducteurs présentent une symétrie supplémentaire par rapport à la symétrie propre aux massifs qui le constituent du fait de la nouvelle périodicité artificielle. D'abord c'est au niveau de la zone de *Brillouin* que l'on a une réduction. Par exemple, si on considère des massifs *A* et *B* dont le paramètre du réseau est *a* (on va supposer que c'est le même pour tous les deux) alors la période dans la zone de *Brillouin* de chacun d'entre eux est  $2\pi/a$ , et si on considère un superréseau contenant *m* plans atomiques du massif *A* et *n* plans atomiques du massifs *B* (un plan atomique dans le cas de massifs de type zinc blende, contient deux rangées d'atomes : un cation et un anion), alors sa période dans la direction de croissance sera  $(m+n)a/2$  et sa période dans la zone de *Brillouin* sera  $2\pi/\{(m+n)a/2\}$ . Dans la *figure II-7*, on montre exemple d'un superrésau *SL (1,1)* formé par 1 couche de type *A* et 1 couche type *B*. *a* la constante du réseau du massif et *a<sub>SL</sub>* celle du superréseau. Par exemple, dans le cas de deux massifs *A* et *B* cristallisant dans le zinc blende, les vecteurs *e<sub>i</sub>* du réseau direct sont :

$$\mathbf{e}_1=(1,0,1)a/2 ; \mathbf{e}_2=(1,1,0)a/2 ; \mathbf{e}_3=(0,1,1)a/2 ;$$

et les vecteurs  $k_i$  du réseau réciproque sont :

$$\mathbf{k}_1=(1,-1,1)2\pi/a ; \mathbf{k}_2=(1,1,-1)2\pi/a ; \mathbf{k}_3=(-1,1,1)2\pi/a ;$$

tandis que le superréseau  $A/B$  avec  $OZ$  comme axe de croissance (avec  $m=1$  couche atomique de A et  $n=1$  couche atomique de B) possède la symétrie tétragonale simple avec les vecteurs du réseau direct suivants:

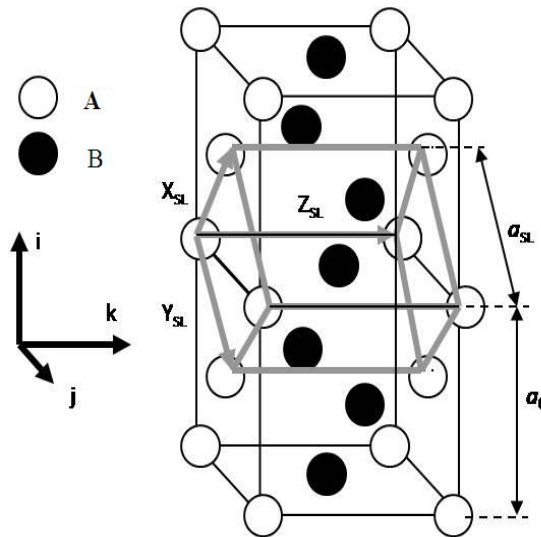
$$\mathbf{e}_1=(1,-1,0)a/2 ; \mathbf{e}_2=(1,1,0)a/2 ; \mathbf{e}_3=(0,0,1)[(m+n).a/2] ;$$

et les vecteurs du réseau réciproque suivants :

$$\mathbf{k}_1=(1,-1,0)2\pi/a ; \mathbf{k}_2=(1,1,0)2\pi/a ; \mathbf{k}_3=(0,0,1)[(2\pi/a).2/(m+n)] ;$$

Le motif des massifs comporte 2 atomes tandis que celui du superréseau  $A_m/B_n$  comporte  $2(m+n)$  atomes [22].

Alors que pour un superréseau  $(A)_m/(B)_n$  suivant l'axe de croissance  $(110)$  figure II-8, les vecteurs de base de la cellule élémentaires du superréseau s'écrivent :

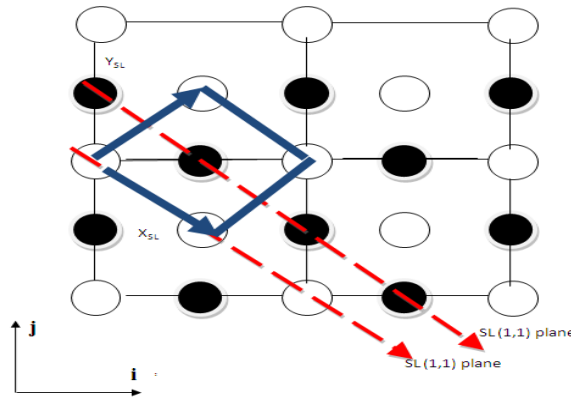


**Figure II-7** : la représentation du semiconducteur massif et du superréseau SL (1,1) suivant l'axe de croissance (001). L'ensemble des vecteurs de translations primitives du superréseau sont  $X_{SL}$ ,  $Y_{SL}$ ,  $Z_{SL}$  pour SL(1,1) sont également montrés.  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont les vecteurs unitaires Cartésien. Chaque point représente un nœud contenant deux atomes de la même espèce.  $a_0$  et  $a_{SL}$  sont les constantes du réseau massif et du superréseau respectivement.

$$\mathbf{X}_{SL}=(1,-1,0)a/2 ; \mathbf{Y}_{SL}=(1,1,0)a/2 ; \mathbf{Z}_{SL}=(0,0,L)a ; \text{ avec } L=(m+n)/2$$

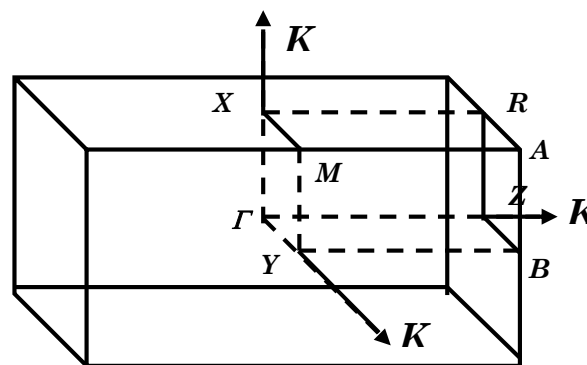
Et dans ce cas les vecteurs du réseau réciproque sont:

$$\mathbf{K}_1=(1,1/L,0)2\pi/a ; \mathbf{K}_2=(-1,1/L,0)2\pi/a ; \mathbf{K}_3=(0,0,1)2\pi/a ;$$



**Figure II-8 :** la représentation du semiconducteur massif et du superréseau  $SL(1,1)$  suivant l'axe de croissance  $(110)$ . Les vecteurs de translations primitives  $X_{SL}$ ,  $Y_{SL}$  et  $Z_{SL}$  pour  $SL(1,1)$  et vecteurs unitaires sont également montrés.

Dans le cas particulier de  $m+n =$  nombre paire, le réseau réciproque de  $SL(m,n)$  est représenté d'une façon uniforme pour toutes les valeurs de  $m$  et de  $n$  dans la figure II-9. Il faut noter cependant que dans le cas de superréseaux avec l'axe de croissance  $(001)$ , les points de hautes symétries  $B$  et  $Y$  sont identiques à  $R$  et  $X$  respectivement. dans le cas de superréseau avec l'axe de croissance  $(110)$ , les points de haute symétrie  $B$  et  $Y$  ne sont identiques respectivement à  $R$  et  $X$  que lorsque  $m=n=1$  ( $m+n$  étant paire ).



**Figure II-9:** La zone de Brillouin de l'axe de croissance  $(001)$  du  $SL(m, n)$ . Les points de haute symétrie  $B$  et  $Y$  sont identiques à  $R$  et à  $X$ .

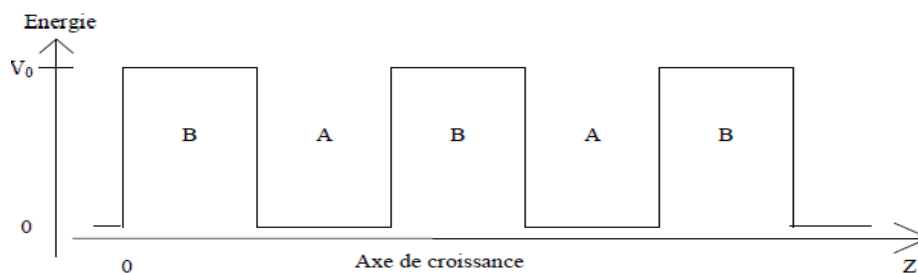
### II-9.2 Quantification des niveaux

Ce caractérise le plus les superréseaux par rapport aux massifs parents au niveau de la structure électronique est la quantification des niveaux. La présence de l'interface entre les matériaux constituant le superréseau ( $A$  et  $B$ ) en mettant en évidence les principes de

la mécanique quantique qui impose aux fonctions d'ondes et aux courants de probabilités d'être continues aux interfaces, même à des conditions aux limites causant directement la discontinuité de l'énergie et on passe du domaine de l'électron libre ou presque libre au domaine de l'électron lié.

La différence de gaps entre les massifs  $A$  et  $B$  est distribuée entre la bande conduction et la bande de valence de manière à obtenir une structure faite de puits quantiques et de barrières de potentiel périodiques à une dimension dans la direction  $z$  perpendiculaire au plan des couches, comme on peut le voir dans la *figure II-10*. Un paramètre dit « *band offset* » est utilisé pour décrire cette distribution. Les barrières de potentiel ont pour hauteurs  $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  dans la bande de conduction et dans la bande de valence respectivement.

La question qui fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales c'était comment se cette distribution ou bien comment on peut calculer ce paramètre de « *band offset* » ?



*Figure II-10* : L'allure du potentiel du superréseau A/B.

Théoriquement cette distribution se fait suivant les relations suivantes [23]:

$$\Delta E_c = Q_e \Delta E_g$$

$$\Delta E_v = (1 - Q_e) \Delta E_g$$

Avec

$\Delta E_g$ : La différence de gap entre les gaps des matériaux.

$\Delta E_c$ : La discontinuité de la bande de conduction.

$\Delta E_v$ : La discontinuité de la bande de valence.

$Q_e$ : Paramètre de distribution « *band offset* ».

Pour une structure donnée ; on introduit une valeur d'essai de  $Q_e$  dans l'équation de Schrödinger décrivant cette structure et après résolution, on trouve des valeurs pour les discontinuités des bandes de conduction et de valence ( $\Delta E_c$  et  $\Delta E_v$  respectivement) qui vont être comparées avec celles données expérimentalement la spectroscopie photoémission des rayons X [24]. Si l'écart est important, la valeur de  $Q_e$  peut être modifiée. Ce processus est répété jusqu'à ce qu'il y aura un bon accord avec la théorie et l'expérimental.

On peut aussi déterminer la *band offset*  $Q_e$  en utilisant des méthodes empiriques telles que la méthode du pseudopotentiel, tight-binding ou LMTO (linear muffin tin-orbital) couplée avec la méthode dite « *average bond energy theory* ». en effet cette dernière méthode a été utilisée par Hui-Qiong Wang [25] pour calculer les paramètres *band offset* des hétérostructures non contraintes à base d'alliages ternaires (ZB) et qui a eu des résultats entrés en accord avec ceux obtenus expérimentalement. Par la suite, Vurgaftman [26] a présenté des résultats théoriques et l'expérimentaux de certains travaux relatifs à la détermination du *band offset* des hétérostructures à base de matériaux III-V et leurs alliages et qui constituent une base de données très importantes pour l'étude de telles structures. Une autre base de données des paramètres *band offset* de vingt huit différentes hétérostructures est calculée en utilisant cette technique, et a été approuvée par d'autres travaux théoriques et expérimentaux [27].

# Références bibliographiques

- [1] P. Desjardins, Nanostructures auto-assemblées et auto-organisées pour la microélectronique et l'optoélectronique : mécanisme de formation, propriétés et dispositifs, <http://desjardins.phys.polymtl.ca/QD.HTM>, 28/08/2006.
- [2] R. Maciejko, Optoélectronique, Ed. Presses internationales Polytechnique, Ecole Polytechnique de Montréal (Québec 2003) 334.
- [3] A. Gassenq, Nouvelles sources lasers à superréseau InAs/GaSb/InSb pour l'émission moyen infrarouge, thèse de doctorat, Université de Montpellier II (2010) 36.
- [4] J. M. Slaughter, D.W.Schulze, C. R.Hills, A.Mirone, R.Stalio, R.N.Watts, C. Tarrío, T. B.Lucatoro, M. Krumrey, P.Mueller, C.M.Falco, J.Appl. Phys. 76 (1994) 2144.
- [5] B.A. Vojak, W.D.Laidig, N.Holonyak, M.D.Camras, J.J.Coleman, P.D.Dapkus, J.Appl. Phys. 52, 2 (1981) 621.
- [6] B.F.Levine, J.Appl. Phys. 74 (1993) R1-R81.
- [7] T.Nychyporuk, Nouvelles morphologies du Silicium Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques : Elaboration, Propriétés Physico-Chimiques et Application, thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA) (2006) 39-40.
- [8] J.R. Cardenas Nieto, Modélisation et optimisation de l'émission THz PAR DES oscillations de Bloch, thèse de doctorat, Université de Paris VI (2010) 19, 21.
- [9] H.Mathieu, Physique des semiconducteurs et composants électronique, 5<sup>ème</sup> édition, Masson (2004).
- [10] G.Bastard and J.Brul, IEEE Quant.Elec. 22 (1985) 1265.
- [11] D.W.M.DuMond and J.P.Youtz, J.Appl.Phys, 11, (1940) 357.
- [12] J.B.Dinklage, J.Appl.Phys, 38, (1967) 3781.
- [13] L. Esaki and R.Tsu, IBM J. Res. Develop, 14, (1970) 61.
- [14] L. L. Chang and B. C. Giessen, Academic Press, (1985).
- [15] T. C. L. G Sollner, W. D. Goodhue, P. E. Tannenwald, C.D. Parker and D.D. Peck, Appl. Phys. Lett, 43 (6), (1983) 588.
- [16] M. Tsukude, S. Hata, Y. Kohda, S. Miyazaki and M. Hirose, J. Non-Cryst. Sol, 97-98, (1987) 317.

- [17] R.C. Miller, D. A. Kleinmann, and A. C. Gossard, *Phys. Rev. B*, 29, (1984) 7085.
- [18] L. Esaki, *IEEE J. Quantum Electron*, QE-22, (1986) 611.
- [19] A. Y. Cho and J. R. Arthur, *Prog. Solid State Chem*, 10, (1975) 157.
- [20] P. D. Dapkus, H. M. Manasevit, K. L. Hess, T. T. Low, and G. E. Stillman, *J. Cryst. Growth* 55, (1981) 10.
- [21] Paul Harisson, "Quantum wells, wires and dots", John Waley Sons & Ltd 1999.
- [22] M. A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. J. Wolford, T.F. Keuch, and J.A. Bradley, *Phys. Rev.* 35 (1987) 1196.
- [23] R.C. Miller, A. C. Gossard, D. A. Kleinmann, and O. Munteanu, *Phys. Rev. B*, 29, (1984) 3740.
- [24] T. D. Veal, P.D. C. King, S. A. Hatfield, L. R. Bailey, C. F. McConville, B. Martel, J. C. Moreno, E. Frayssinet, F. Semond and J. Zúñiga-Pérez, *Appl. Phys Lett.* 93 (2008).
- [25] Hui-Qiong Wang, Jin-Cheng Zheng, Ren-Zhi Wang, Yong-Mei Zheng and Shu-Hui Cai, *Surf. Interface Anal.* 28, (1999) 177.
- [26] I. Vurgaffman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys*, 89, (2001) 5815.
- [27] S. H. Ke, R. Z. Wang, M. C. Huang, *Z. Phys.* 1024, (1997) 61.

# *Chapitre III*

## *Outil théorique de calcul*

### *(FP-LMTO)*

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont intimement liées à la compréhension des systèmes d'électron et à noyaux en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution du problème de la mécanique quantique. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électroniques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en forte interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de *Schrödinger* est impossible. Il existe différentes méthodes théoriques pour comprendre et reproduire les vibrations dans les solides. Des modèles semi empiriques ont été développés en ajustant un nombre de paramètres obtenus expérimentalement. Récemment, des calculs sur les propriétés vibrationnelles des solides ont été réalisés par des méthodes « premiers principes ». Ces méthodes sont principalement connues comme des calculs ab-initio. La plupart de ces calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (électronique), et la démonstration de la traçabilité et de la précision de l'approximation locale de la densité (LDA) représentant un appui essentiel pour la physique de la matière condensée. La DFT



Hohenberg et Kohn [1] a intégré a LDA, dont les premières développements applications sont dus à Slater [2] et à ces collaborateurs [3].

## I- Equation de Schrödinger

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régi par les lois de la mécanique quantique, précisément par une l'équation fondamentale de cette dernière dite, l'équation *Schrödinger* qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi$$

(III-1)

Avec :

$E$  : l'énergie totale du système

$\Psi$  : Sa fonction d'onde (fonction propre)

$H$  : Son *Hamiltonien*

Le problème générale peut être posé sous la forme d'une équation de mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux...etc) [4].

$$H_{total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (III-2)$$

$T_n$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $V_m$  l'énergie potentielle entre les noyaux,  $V_{ne}$  l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,  $V_{ee}$  l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons. Cependant l'équation de Schrödinger sous sa forme générale est complexe, il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

## II- Approximation de Born-Oppenheimer

L'idée de l'approximation de *Born-Oppenheimer* [5], est de découpler le mouvement des les électrons de celui des noyaux. En effet la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont dans leur état fondamental et ce, quelque soit la position des noyaux atomiques. Le problème passe d'un système  $N_e + N_n$  particules en interaction à un système  $N_e$  électrons dans un potentiel extérieur généré par des noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. Donc on néglige le terme de l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentiel noyaux- noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (III-2) s'écrit sous la forme suivante :

$$H_{total} = V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (III-3)$$

Comme première approximation adoptée pour résoudre l'équation de *Schrödinger* est celle *Born-Oppenheimer* [5]. Comme les noyaux sont bien plus lents que les électrons, leurs mouvement est beaucoup plus lents ; on peut séparer dans l'expression de la fonction d'onde les contributions électroniques et nucléaires. Le mouvement des noyaux est traité classiquement et celui des électrons de façon quantique.

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux :

$$E_{tot} = E_{noyau} + E_{elect} \quad (III-4)$$

Le problème quantique à plusieurs corps obtenus après l'approximation de premier niveau (la simplification de *Born-Oppenheimer*) est beaucoup plus simple, que celui d'origine, mais reste trop difficile, et la résolution directe de l'équation de Schrödinger n'est pas encore envisageable. Plusieurs méthodes existent pour réduire l'équation (III-2) à une forme approximative, mais traitable. La méthode de simplification la plus simple et

la plus ancienne est la méthode de *Hartree-Fock* [6] qui est basée sur l'hypothèse des électrons libres.

### III- Approximation Hartree-Fock

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930[7] on ne fait aucune approximation sur l'*Hamiltonien*. L'approximation de *Hartree-Fock* consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{III-5})$$

Cette approximation (hypothèse des électrons libres) tient en compte les interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion Colombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique qui est surestimé.
- Le principe d'exclusion de Paul n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de *Hartree-Fock* [7] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimisation de l'opérateur *Hamiltonien* par la méthode variationnelle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{III-6})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(r)$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

Les unités atomiques ( $\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$ ) seront utilisés par la suite.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{III-7})$$

$W(r)$  : est issu directement de l'*Hamiltonien*  $H$ . C'est l'interaction Colombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

$U_i(r)$  c'est le potentiel moyen auto-cohérent, il représente la répulsion Colombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 p_i(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (III-8)$$

Avec  $p_i(r')$  la densité électronique au point  $r'$  :

$$p_i(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (III-9)$$

Il existe  $N$  équations de la forme (III-7) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U_i(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Il faut résoudre ce système d'équations par approximation successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

Cependant, on ne traite pas dans cette thèse les méthodes de *Hartree-Fock*, mais on explique plutôt une méthode plus moderne et aussi probablement plus puissante et compte parmi les méthodes *ab-initio* les plus précises : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

#### IV-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La méthode de calcul par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Densité Fonctionnelle Théorie) forme la base d'un domaine théorique diversifié et très actif de nos jours pour le calcul atomique, moléculaire, de l'état solide et même pour la physique nucléaire. En reconnaissance de l'énorme succès de la DFT et les systèmes théoriques basés sur cette dernière [8], *Walter Kohn* reçu le prix Nobel de chimie en 1998.

##### IV-1 Les équations de Kohn et Shan

Inspiré par les résultats théoriques de *Hohenberg et Kohn* [9], *Kohn et Shan* ont présenté une mise en œuvre de la DFT. L'idée de base est de remplacer le système physique de l'interaction des électrons avec un système fictif sans interaction des électrons.

L'Hamiltonien d'un système de  $N$  électrons est :

$$H=T+U+V=\sum_i^N(-\nabla_i^2) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^N\sum_j^N\frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (III-10)$$

Où  $T$  est l'énergie cinétique,  $U$  la répulsion Colombienne électron-électron et  $V$  l'interaction avec le potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$

*Hohenberg et Kohn* ont montré que la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de  $\rho(r)$  :

$$\langle\Phi|H|\Phi\rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (III-11)$$

Avec

$$F[\rho] = \langle\Phi|T + U|\Phi\rangle$$

Soit en tenant compte de l'approximation de *Hartree*

$$F[\rho] = \frac{1}{2}\iint\frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + G[\rho] \quad (III-12)$$

La fractionnelle  $G[\rho]$  représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de *Hartree*.

Le problème est que la forme de la fractionnelle  $F[\rho]$  n'est pas connue. *Hohenberg et Kohn* ont trouvé la solution qui est que la densité vraie de l'état fondamentale est la densité qui minimise  $F[\rho]$ .

Rappelons que cela est toujours valable en l'absence d'interaction entre les électrons.

$$H_s=T+U+V_s=\sum_i^N(-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (III-13)$$

Donc l'équation de Schrödinger s'écrira sous la forme suivante :

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\Psi_j(k, r) = E_j \Psi_j(k, r) \quad (III-14)$$

Alors on aura la densité donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{jk}^{occ} |\Psi_j(k, r)|^2 \quad (III-15)$$

La somme est donnée par l'ensemble des états occupés

Dans leurs article publié en 1965, *Kohn et Shan*, ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et par un calcul variationnel, ils ont établi que :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (III-16)$$

Où  $T_s$  est l'énergie cinétique d'une particule libre et  $E_{xc}[\rho]$  est une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle = \sum_{jk}^{occ} \int \Psi_j(r, k) (-\nabla^2) \Psi_j(k, r) dr \quad (III-17)$$

Les termes de *Hartree* (équation III-12) et de l'énergie cinétique (équation III-16) sont très importants pour cette méthode. L'énergie de l'échange et de la corrélation  $E_{xc}$  a pour rôle de tenir en compte de la différence entre d'une part l'énergie cinétique d'interaction réelle et d'autre part celle des particules libres et l'interaction de *Hartree*.

#### IV-2L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale a été pendant longtemps l'approximation la plus largement utilisée pour l'énergie d'échange et de corrélation. Elle a été proposée dans le même article publié par *Kohn et Shan* en 1965. Dans sa mise en œuvre actuelle, il est supposé que  $V_{xc}$  ne dépend que des propriétés locales de la densité, de sorte qu'il sera exprimé comme une fonction de la densité locale et ses dérivés les plus faibles. Les premières tentatives pour trouver une forme pour la fonctionnelle d'échange-corrélation (ou potentiel) ont commencé à partir d'un résultat exact pour un gaz d'électrons uniforme (ou la densité électronique  $[\rho(r)]$  ne varie que très lentement avec la position). Dans ce cas, le potentiel d'échange est inversement proportionnel à la racine cubique de la densité locale [10]. Dans l'approximation de la densité locale (LDA), la fonctionnelle d'échange et de corrélation dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme a la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] dr \quad (III-18)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA} [\rho(r)]$  étant l'énergie d'échange et de corrélation par électron.

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle + \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-\phi|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) \right\} \rho(r) dr \quad (III-19)$$

La recherche de la valeur moyenne de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham.

$$\left\{ -\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \right\} \Psi_j(k, r) = E_j(k) \Psi_j(k, r) \quad (III-20)$$

Avec

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (III-21)$$

et

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (III-22)$$

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  est supposée purement locale et est divisée en deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (III-23)$$

$\varepsilon_x[\rho(r)]$  étant l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(r)]$  l'énergie de corrélation.

#### IV-2.1 La fonctionnelle d'échange

La fonctionnelle d'échange est déterminée analytiquement et exactement, pour le gaz homogène d'électron, par deux méthodes :

Celle de *Dirac-Fermi*, définie en unité atomique comme suit :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (III-24)$$

Et celle de Slater dite la méthode  $X_\alpha$  qui conduit à :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{2} \alpha C_X \int \rho^{3/4}(r) dr \quad (III-25)$$

Ou  $C_X = -3/2 (3/8\pi)$  et  $\alpha$  une variable (si  $\alpha=2/3$  on trouve la formule de Dirac).

#### IV-2.2 La fonctionnelle de corrélation

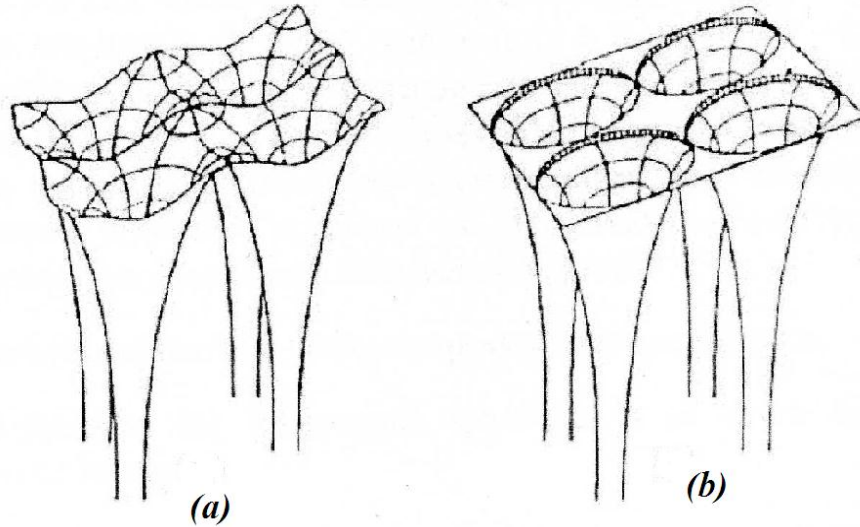
Malheureusement, la fonctionnelle de corrélation est très compliquée alors la forme analytique est inconnue. Généralement, il est possible de déterminer l'énergie de corrélation pour une densité donnée numériquement à partir de calcul de Monte-Carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monte-Carlo, VQMC). D'autres chercheurs tels que Vosko, Wilk, Nusair "VWN" [11], Perdew et Wang [12], et bien d'autres qui ont interpolé des données numériques pour aboutir à des formes analytiques en  $\rho$  et ils ont obtenu les paramètres de cette fonction (fittés).

#### V-La méthode FPLMTO

Il existe de nombreuses approches différentes pour représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales *Kohn* et *Sham* [13]. La forme du potentiel peut être plus au moins précise, allant de la considération de pseudo-potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Toutes approches utilisées par les physiciens jusqu'à présent ont des solutions exactes et nous abordons ici une seule base de représentation des orbitales de *Kohn* et *Sham* à savoir la *FP-LMTO*.

La méthode *FPLMTO* a été améliorée par *Methfessel* [14] en considérant un lissage des fonctions de *Hankel* qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (*LMTO*), c'est-à-dire que chaque fonction de base se compose d'une solution numérique à l'intérieure d'une sphère muffin-tin assortie avec la valeur et la pente à une queue de fonction de *Hankel* à la frontière de la sphère, par contre *Savrago* [15] a considéré les fonctions de *Hankel* avec l'introduction de *Fourier* pour les calculs dans les régions interstitielles. Actuellement, la méthode *LMTO* est utilisée avec une vraie région interstitielle (sans la ASA), et incorpore un potentiel total (*figure III- 1(a) Potentiel total*) plutôt que le potentiel muffin-tin (*figure III- 1 (b) potentiel muffin-tin.*) conduisant à la méthode *FPLMTO*.





**Figure III-1:** Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions  
(a) Potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.

### V-1 Instruction de base

On suppose l'espace cristallin divisé en sphère d'atome muffin-tin non chevauchées (ou légèrement chevauchées)  $S_R$  est une région restante dite région interstitielle  $\Omega_{int}$ . La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_x(r_x) = \sum_l \rho_{lx}(r_x) i^l Y_l(r) \quad (III-26)$$

$$V_x(r_x) = \sum_l V_{lx}(r_x) i^l Y_l(r) \quad (III-27)$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe vibrationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\Psi_{k\lambda} = 0 \quad (III-28)$$

$$\Psi_{k\lambda}(r) = \sum_{lk_x} A_{lk_x}^{k\lambda} K_{lk_x}^k(r) \quad (III-29)$$

Et le problème de valeur propre est :

$$\sum_{lk_x} \langle \chi_{lk_x}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{lk_x}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{lk_x}^k | \chi_{lk_x}^k \rangle A_{lk_x}^{k\lambda} = 0 \quad (III-30)$$

## V-2 Fonction de base

L'espace est divisé en sphère muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées)  $S_R$  entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{int}$ . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de *Schrödinger* radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_v$ . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de *Helmholtz* :

$$(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0 \text{ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne } \varepsilon_v = k_v^2.$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $k_v^2 = 0$ . Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de bases kappa sont normalement utilisées afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode MTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait est, est développée la technique (linear-response *LMTO*) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{lkx}(r_x) = \left\{ \begin{array}{ll} \Phi_{lkx}^H(r_x) & r_T < S_T \\ H_{lkx}(r_x) & r_T > S_T \end{array} \right\} \quad (III-31)$$

Où  $\Phi_{lkx}^H(r_x)$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $\Phi_v$  et  $\Phi_v'$  avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

### V-3 Sphères muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de Bloch de ces ondes partielles :

$$\chi_{lkt}^k = \sum_R e^{ikR} \chi_{lkt}(r - R - T) = \phi_{lkt}^H(r_T) \delta_{T\hat{T}} - \sum_R e^{ikR} H_{lkt}(r - R - T) \quad (III-32)$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{lkt}(r - R - T) = - \sum_L J_{LkT}(r_T) \gamma_{l\hat{T}} S_{L\hat{T}LT}(k) \quad (III-33)$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{L\hat{T}LT}$  se stabilisent et la valeur de  $\gamma_{l\hat{T}}$ :

$\gamma_{l\hat{T}} = 1/S_x(2l + 1)$  on obtient alors:

$$\chi_{lkt}^k(r_{\hat{T}}) = \phi_{lkt}^H(r_T) S_{T\hat{T}} - \sum_L J_{LkT}(r_{\hat{T}}) \gamma_{l\hat{T}} S_{L\hat{T}LT}^k(k) \quad (III-34)$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que :  $J_{LkT}(r_{\hat{T}}) \rightarrow \phi_{LkT}^J(r_T)$ , où  $\phi_{LkT}^J(r_T)$  est une combinaison linéaire de  $\Phi_v$  et  $\Phi_v'$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{lkt}^k(r_{\hat{T}}) = \phi_{lkt}^H(r_T) S_{T\hat{T}} - \sum_L \phi_{LkT}(r_{\hat{T}}) \gamma_{l\hat{T}} S_{L\hat{T}LT}^k(k) \quad (III-35)$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{lkt}^k(r_{\hat{T}}) = H_{lkt}(r_T) S_{T\hat{T}} - \sum_L J_{LkT}(r_{\hat{T}}) \gamma_{l\hat{T}} S_{L\hat{T}LT}^k(k) \quad (III-36)$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\phi_{LkT}^k(r_T) = a_{LkT}^H \phi_{LkT}(r_T, E_v) + b_{LkT}^H \phi_{LkT}(r_T, E_v) \quad (III-37)$$

$$\phi_{LkT}^J(r_T) = a_{LkT}^J \phi_{LkT}(r_T, E_v) + b_{LkT}^J \phi_{LkT}(r_T, E_v) \quad (III-38)$$

$$a_{LkT}^H = +W\{\phi_{vLkT} H_{LkT}\} \quad (III-39)$$

$$b_{LkT}^H = -W\{\phi_{vLkT} H_{LkT}\} \quad (III-40)$$

$$a_{LkT}^J = +W\{\phi_{vLkT} J_{LkT}\} \quad (III-41)$$

$$b_{LkT}^J = -W\{\phi_{vLkT} J_{LkT}\} \quad (III-42)$$

Avec  $W_{f,g} = S^2(f_g - \dot{f}_g)$  et les coefficients  $a_{LkT}$  et  $b_{LkT}$  fournissent un lissage similaire avec  $\phi_{LkT}$ . Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_T} \phi_{vLkT}^2(r) r_T^2 dr_T = W\{\phi_{vLkT} \phi_{LkT}\} = 1 \quad (III-43)$$

$$\int_0^{S_T} \phi_{vLkT}(r_T) \phi_{vLkT}(r_T) r_T^2 dr_T = 0 \quad (III-44)$$

#### V-4 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles  $\phi_{int}$ . La partie divergente de la fonction de *Hankel* est substituée par une fonction lisse pour  $r_R < S_R$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\ddot{H}_{kRL}$ . La représentation du pseudo LMTO  $|\ddot{\chi}_{kRL}^k\rangle$  sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\ddot{\chi}_{kRL}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \ddot{H}_{LkT}(r_T - R) = \sum_G \ddot{\chi}_{LkT}(K + G) e^{i(k+G)r} \quad (III-45)$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle. La fonction de *Hankel* considérée est  $H_{KL}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$  d'énergie  $K^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de *Fourier* de cette fonction  $H_{KL}(r)$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $k^{l-2}$  pour les grandes valeurs de  $k$ . la partie divergente de  $H_{KL}(r)$  doit être remplacée à l'intérieur de certaines sphères  $S$  par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Wills [16].

Par contre *S.Savrasov* [15] a utilisé une approche différente basée sur la méthode *Ewald*. La même idée a été mise en application par *Methfessel et Mark Schilfgaard* [17]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $r < s$ , ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2)\ddot{H}_{KL}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2\eta^2 + k^2\eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (III-46)$$

La fonction de la partie droite de l'équation de *Helmholtz* est une fonction *Gaussienne* décroissante. Le paramètre  $a_l$  est une constante de normalisation telle que :

$a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+\frac{2}{3}} S^{2l+1} / (2l-1)!!$ . Le paramètre le plus important est  $\eta$ . Il est choisi de telle sorte que pour  $r > s$ , la fonction *Gaussienne* est approximativement égale à zéro et  $\eta$  dépend de  $l$  ainsi que du rayon de la sphère  $s$ . La solution  $\ddot{K}_{KL}(r)$  est ainsi la fonction de *Hankel* pour une grande valeur de  $r$ , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de  $r$  et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit  $r$ . La fonction  $\ddot{K}_{KL}$  peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\ddot{H}_{KL}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r^l \int_0^\eta \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi \quad (III-47)$$

Quand  $\eta \rightarrow \infty$  l'intégrale est connue comme l'intégrale de *Hankel*. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\ddot{H}_{KL}(r) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l+1)!!} \int_0^\infty k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (III-48)$$

Le pseudo *LMTO* sont les ondes de *Bloch* du vecteur d'onde  $k$ , les coefficients de *Fourier* sont donnés par :

$$\ddot{\chi}_{kRL}(k+G) = \frac{4\pi S_R^{l+1}}{\Omega_c(2l-1)!!} \frac{|k+G|^l}{|k+G|^2 - k^2} e^{[k^2 - |k+G|^2][k^2 - |k+G|^2]/4\eta_{RL}^2} Y_l(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad (III-49)$$

Où  $\Omega_c$  est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre  $\eta_{RI}$  peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de *Hankel* à la sphère et la solution, c'est-à-dire,  $\ddot{H}_{kl}(S_R)/\ddot{H}_{kl}(r) = 1 + \delta$  l'erreur est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand  $l = 2$ , nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales *s* et *p* ce nombre est de 2 à 3 fois plus petit. Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de *Fourier* rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

### V-5 Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions »

La fonction enveloppe de la méthode *LMTO* standard est une fonction de *Hankel* de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de *Hankel* du solide ». La résolution de l'équation de *Schrödinger* pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre *s* est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur singularité à l'emplacement où il est centré.

L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de *Hankel* est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace.

Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite.
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille la plus petite possible.

### V-6 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT) :

Les matrices de chevauchements et l'*Hamiltonien* sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{\hat{L}\hat{k}\hat{t}LKT}^k = H_{\hat{L}\hat{k}\hat{t}LKT}^{k.MT} + H_{\hat{L}\hat{k}\hat{t}LKT}^{k.NMT} + k^2 O_{\hat{L}\hat{k}\hat{t}LKT}^{k.INT} + V_{\hat{L}\hat{k}\hat{t}LKT}^{k.INT} \quad (III-50)$$

$$O_{\hat{L}\hat{k}\hat{t}LKT}^k = O_{\hat{L}\hat{k}\hat{t}LKT}^{k.MT} + O_{\hat{L}\hat{k}\hat{t}LKT}^{k.INT} \quad (III-51)$$

Où le premier terme dans la Matrice  $H$  représente la contribution de la partie  $MT$  de l'*Hamiltonien* d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice  $O$  est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

- La partie MT des matrices de chevauchements et l'*Hamiltonien* sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L\hat{k}\hat{T}LKT}^{k.MT} = \langle \chi_{L\hat{k}\hat{T}}^k | -\nabla^2 + V^{MT} | \chi_{LKT}^k \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (III-52)$$

$$O_{L\hat{k}\hat{T}LKT}^{k.MT} = \langle \chi_{L\hat{k}\hat{T}}^k | \chi_{LKT}^k \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (III-53)$$

- L'*Hamiltonien* de la partie NMT est donnée par :

$$H_{L\hat{k}\hat{T}LKT}^k = \langle \chi_{L\hat{k}\hat{T}}^k | V^{NMT} | \chi_{LKT}^k \rangle_{\Omega_{MT}} \quad (III-54)$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L\hat{k}\hat{T}LKT}^{k.INT} = \langle \chi_{L\hat{k}\hat{T}}^k | \chi_{LKT}^k \rangle_{\Omega_{int}} \quad (III-55)$$

### V-7 La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la *LDA* est différent du potentiel *Coulombien* parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire que :

$$\rho_T(r_T) = \rho_{L=0T}(r_T) + Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{LT}(r_\psi) i^L Y_L(\hat{r}_T) = \rho_T^{sph}(r_T) + \delta_{pT}(r_T) \quad (III-56)$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_T(r_T)] = V^{xc}[\rho_T^{sph}] + \frac{dV^{xc}}{d\rho}/\rho = \rho^{sph} \delta_{\rho T}(r_T) + \frac{1}{2} \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho}/\rho = \rho^{sph} [\delta_{\rho T}(r_T)]^2 \quad (III-57)$$

Où

$$[\delta_{\rho T}(r_T)]^2 = \delta_{\rho T}^2(r_T) = \sum_L \delta_{\rho LT}^2(r_T) i^L Y_L(\hat{r}_T) \quad (III-58)$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_T^{xc}(r_T) = \sum_L V_T^{xc}(r_T) i^L Y_L(\hat{r}_T) \quad (III-59)$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad (III-60)$$

### V-8 Les fonctions d'ondes

La fonction d'onde décrite par l'équation (III-61) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\Psi_{k\lambda}(r_T) = \sum_{LK} A_{LKT}^{k\lambda}(r_T) - \sum_{LKT} S_{LKT}^{k\lambda} \gamma_{LT} \phi_{LKT}^J(r_T) \quad (III-61)$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\Psi_{k\lambda}(r_T) = \sum_{LK} A_{LKT}^{k\lambda} H_{LKT}(r_T) - \sum_{LKT} S_{LKT}^{k\lambda} \gamma_{LT} J_{LKT}(r_T) \quad (III-62)$$

Où  $A_{LKT}^{k\lambda}$  sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et  $S_{LKT}^{k\lambda}$  sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{LKT}^{k\lambda} = \sum_{L\hat{T}} S_{L\hat{T}L\hat{T}}^{k\lambda}(k) A_{LKT}^{k\lambda} \quad (III-63)$$



### V-9 Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composants, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_T(r_T) = \sum_{L''} \rho_{L''T}(r_T) i^{L''} Y_{L''}(\hat{r}_T) \quad (III-64)$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin  $\tilde{T}_{lm'lk}^{T(i)}$  en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{lm'lk}^{T(i)} = \sum_{k\lambda} 2f_{k\lambda} A_{L'K'T}^{k\lambda} B_{LKT}^{k\lambda} \quad (III-65)$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$\tilde{T}_{lm'lk}^{T(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'}^{L'} m_1(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{g-1(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (III-66)$$

### V- 10 Harmoniques sphériques

L'harmonique sphérique  $Y$  est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation Laplace qui est définie comme suit ;

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} p_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\alpha} \quad (III-67)$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère  $S$

$$\int_S Y_{im'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_u \delta_{mm'} \quad (III-68)$$

Et  $p_l^m$  sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que  $\alpha_{lm}$  sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r})Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (III-69)$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r})Y_{L''}(\hat{r})Y_L^*(\hat{r}) \quad (III-70)$$

$$C_{l'm'-lm}^{l'm} = C_{l''-m-m'l'm}^{l'm} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (III-71)$$

### V- 11 Le cycle auto-cohérent

Nous avons utilisé dans nos calculs le code LMTART [16] basé sur la méthode FP-LMTO développée par Andersen [18].

L'algorithme de la *figure III-2*, résume les différentes étapes du cycle itératif. La première étape consiste à utiliser une densité d'essai  $\rho_{in}$  et des fonctions d'ondes  $\Psi_n(r)$ , issus de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto-cohérent peut alors commencer.

A partir de cette densité de départ  $\rho_{in}$  à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul de *Hartree*  $V_H$  que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  par des approximations choisies. L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur. Le code résout ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les énergies de bandes. Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir le nombre d'occupations partielles et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée  $\rho_{out}$ . Cette première itération permet d'obtenir une estimation des valeurs propres de l'énergie et de nouveaux moments plus fins, qui serviront à leur tour, à exprimer une nouvelle densité électronique et des meilleurs paramètres du potentiel dans l'itération suivante.

La convergence sera atteinte lorsque la différence entre les paramètres du potentiel de deux itérations consécutives sera inférieure à une certaine précision (environ  $10^{-4}$ ). La procédure de mélange la plus simple des densités électronique est le mélange linéaire.

$$\rho_{in}^{m+1} = \alpha \rho_{out}^m + (1 - \alpha) \rho_{in}^m \quad (III-72)$$

Avec

$m$  le nombre d'itération et  $\alpha$  est choisie selon la précision recherchée dans les calculs.

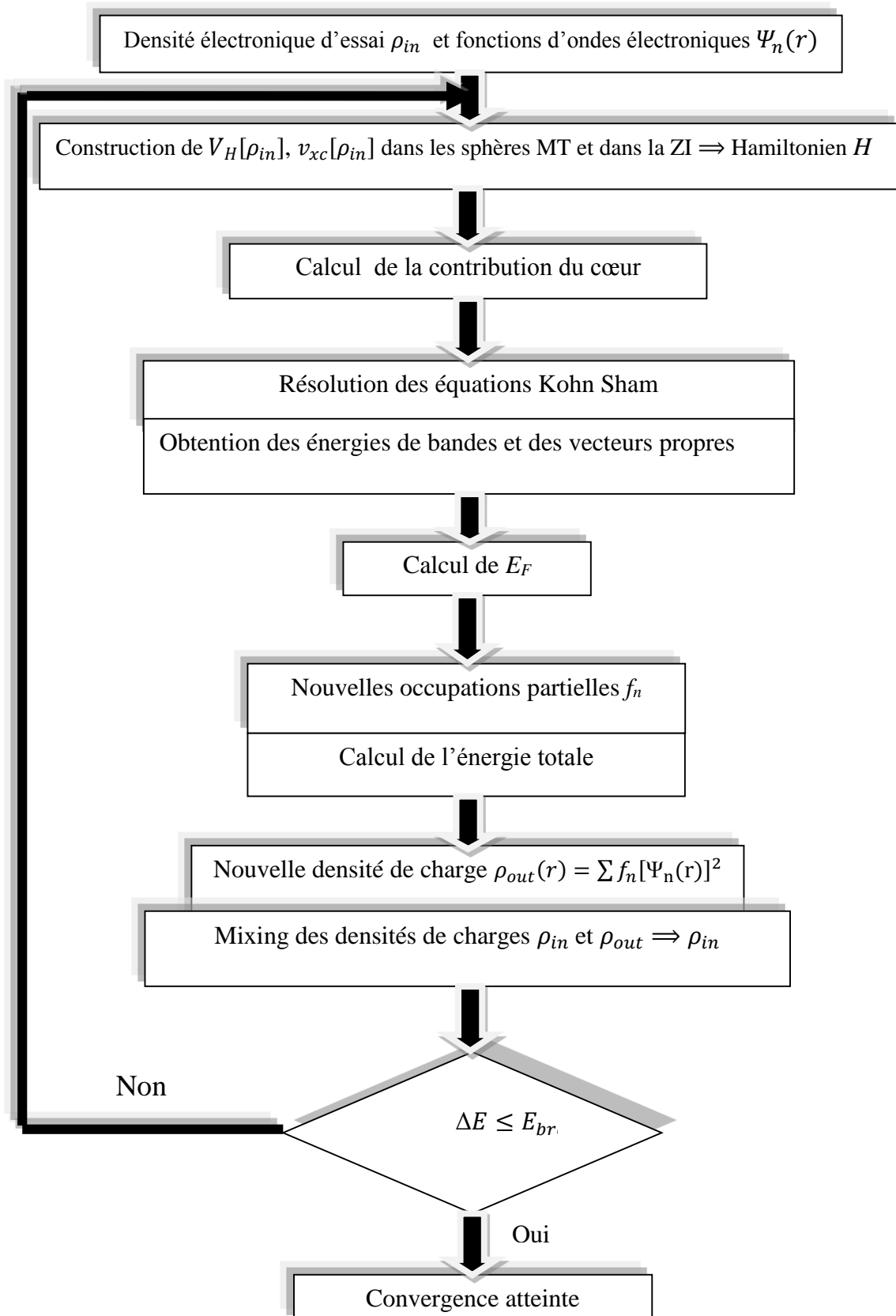


Figure III-2 : Cycle auto-cohérent tel qu'il est traité par le code FP LMTO.

# Références bibliographiques

- [1] J.P.Hohenberg, and W.Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [2] J. C. Slater, *Phys. Rev* 81, 385 (1951).
- [3] J. C. Slater, *the Self-Consistent field for Molecules and Solids* (Mc Graw-Hill, NewYork, 1974).
- [4] L.de Broglie, *Ann. Physik* 3, (1925) 22.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, (1927) 457 .
- [6] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philoos. Soc.* 24,89 (1928).
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61, (126) 1930; 62, (1930) 795.
- [8] John M. Wills, Mebarek Alouani, Per Andersson, Anna Delin, Olle Eriksson, Oleksiy Grechneyev, Full-Potential Electronic Structure Method Energy and Force calculations with Density Function and Dunamical Mean Field Theory, *Springer, ISSN: 0171-1873, 2010.*
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phy. Rev.B* 136, (1964) 864.
- [10] Herman, J. C. Berendsen, *Simulating The Physical World Hierarchical Modeling from Quantum Mechanics to Fluid Dynamics, Cambridge University Press, ISBN-13 978-0-511-81591-8, 2006.*
- [11] S.J.Vosko, L.Wilk, and M. Nusair, *Can. J.Phys.*,58-1200 (1980).
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [13] Jorg Bhler, Comparison of Different Methods and Codes: (L) APW, LMTO, PAW, Pseudo Potentials, Gaussians, etc., *Fritz-Haber-Institut de Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany (2005).*
- [14] M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 38, (1988) 1537.
- [15] S. Y. Savravo, *Phys. Rev. B* 54, 16470 (1996).
- [16] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, (1944) 5390.
- [17] M. Methfessel, and M. V. Schilfgaard, *Electonic Structure and Physical Properties of Solids: The uses of the LMTO method, Ed. H. Dreysse, Springer, 114, (Heidelberg 1999).*

[18] *O.K. Andersen, PRB12, 3060, (1975).*

# Chapitre IV

## Résultats & Discussions

Ce chapitre, fait l'objet d'une description des propriétés structurales, et électroniques des binaires GaAs, GaN et leurs alliages ternaires  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ , ainsi que celles des superreseaux GaAs/GaN (zinc blinde / zinc blinde) en utilisant la méthode *FP-LMTO*, cette dernière qui utilise un découplage du cristal en deux régions :

- La région des sphères, appelées sphères Muffin-Tin (MTS) centrée sur chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- La région des zones interstitielles où le potentiel est supposé plat ou bien variant très lentement.
- L'alliage GaAsN attire une attention particulière, tandis que les super réseaux GaAs/GaN n'ont pas suscité la même attention. Distinctivement on peut montrer que les systèmes SL peuvent être très utiles pour le calcul du paramètre de courbure qui se produit dans les nitrures dilués. La raison de ce bowing (paramètre de courbure) est due aux couches atomiques du GaN et du GaAs dans les superreseaux qui sont développées séparément avec la largeur désirée pour chaque couche, par ailleurs, toutes les liaisons sont facilement identifiées et on peut étudier séparément l'effet de chaque atome et cela dans les deux cas où on prend en considération l'atome qui soit loin ou bien proche de l'interface. Des investigations purement théoriques doivent être appliquées pour voir s'il y a d'autres causes que la taille des atomes derrière le grand paramètre de courbure dans les SL d'un côté et pour s'apercevoir si le bowing peut être obtenu pour les systèmes GaAsN d'un autre côté.

Alors il devient très intéressant d'étudier le changement qui se produit dans les propriétés (la variation du gap en fonction de la concentration de l'azote « N ») qui se produisent dans nos systèmes. Dans les deux cas, la réduction de la bande interdite avec l'incorporation de « N » et la variation linéaire en fonction de N peuvent être exploités dans plusieurs applications optoélectronique (LED...).

On peut conclure que l'intérêt de notre étude se résume à étudier le processus issu de la variation des gaps par rapport à la concentration de l'azote incorporé dans les super réseaux ainsi que dans nos alliages ternaires.

Afin, de bien détaillé les propos entretenus ci-dessus, nous avons articulé ce chapitre autour de deux grandes parties :

La première partie, est dédiée à l'étude des propriétés structurales, et électroniques des composés binaires GaAs, GaN à la température ambiante et sous la pression hydrostatiques. Comme elle se penchera sur l'étude des propriétés structurales, et électroniques des ternaires  $GaAs_{1-x}N_x$ , et l'effet de variation du gap en fonction de la concentration de l'azote « N » dans les mêmes conditions de température et de pression que leurs constituants binaires.

La deuxième partie, se focalisera sur l'étude des propriétés structurales, et électroniques des superreseaux GaAs/GaN suivant les directions des axes de croissance (001) et (110). Une étude comparative sera établie pour les deux axes de croissance.

## **I- Propriétés structurales et électroniques du ternaire *GaAsN* et des binaires GaN GaAs**

### ***I-1 Détail numérique***

Pour les binaires étudiés, une cellule cubique d'unité de quatre (4) atomes a été considérée. Chaque position contient deux atomes, le premier atome est celui du Ga situé à la position (0; 0; 0)  $a_0$  et le deuxième atome est N ou bien As, qui est situé à la position de (1/4 ; 1/4; 1/4)  $a_0$  dans la phase zinc blende ( $a_0$  étant le paramètre de maille des deux binaires).

Pour les ternaires étudiés, une cellule tétragonale de 16,24, 32 atomes a été considérée respectivement à  $x=0.125$ ,  $x=0.083$ ,  $x=0.063$ .

Ultérieurement, pour les calculs, nous avons employé la méthode *FP-LMTO* inclus dans le programme *lmtART* [1]. L'ensemble de ces études est basé sur la *LDA* associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, cette dernière utilise un découplage du cristal en deux régions, des sphères, appelées sphères *Muffin-Tin* (MTS) centrée sur chaque atome où potentiel est supposé à symétrie sphérique, et des zones interstitielles où le potentiel est supposé plat ou bien variant très lentement. Le rayon de MTS utilisé pour les structures étudiées est donné dans le *tableau IV-1*. Le potentiel effectif est augmenté par les harmoniques à l'intérieur des sphères MTS jusqu'à  $l_{maximum}=6$ .

Par la suite, nous avons vérifié la convergence des paramètres de la transformée de *Fourier* (FFT) et les divisions de maille (mesh division) utilisées ont été fixé automatiquement dans tout les calculs. Pour les calculs de l'énergie d'échange et de corrélation des électrons décrite dans le cadre de l'approximation de densité locale (*LDA*) nous avons utilisé la paramétrisation de *Perdw et al* [2].

**Tableau IV-1** : Paramètres utilisés dans les calculs actuels du *FPLMTO*, *NPLW* est le nombre d'ondes planes utilisées dans les régions interstitielles et *RMTS* (en unités atomiques) est le rayon de la sphère muffin.

	$l_{max}$	<i>NPLW</i>	<i>RMTS(Ga)</i>	<i>RMTS(As)</i>	<i>RMTS(N)</i>
<i>GaAs</i>	6	33400	2.264	2.356	--
<i>GaN</i>	6	33400	1.980	--	1.686
<i>GaAs<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub></i>	6	66800	2.223	2.313	2.313
<i>GaAs<sub>0.917</sub>N<sub>0.083</sub></i>	6	100336	2.236	2.328	2.328
<i>GaAs<sub>0.937</sub>N<sub>0.063</sub></i>	6	133648	2.243	2.334	2.334

## I-2 Etude structurale

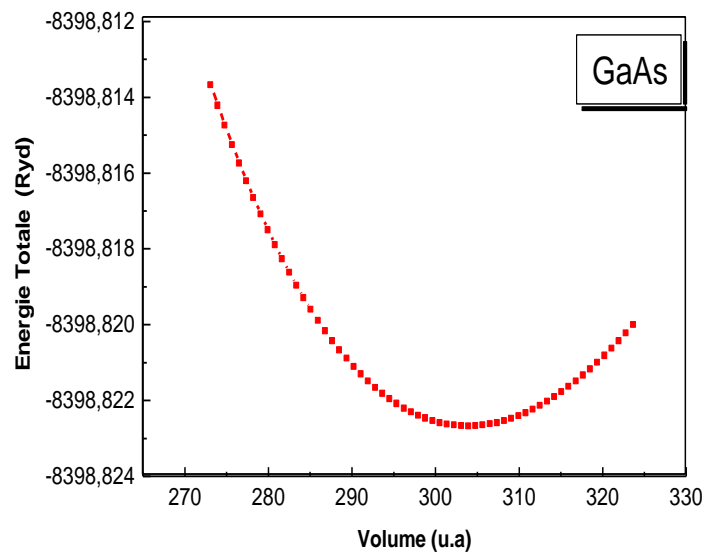
La modélisation des propriétés structurales et électroniques au moyen du calcul du premier principe est devenue un outil très utile pour la compréhension des propriétés fondamentales de ces matériaux.



Les paramètres d'équilibre du réseau d'un cristal sont les paramètres de maille qui minimisent l'énergie totale. La minimisation de cette énergie en fonction du volume nécessite la convergence de chacun des cycles d'auto-cohérents de sorte que le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie calculée du système converge à moins de  $10^{-4}$ Ryd.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour chacun des composés binaires ainsi que pour les ternaires GaAsN est représentée par les figures IV-1, IV-2, IV-3, IV-4 et IV-5.

Nous rappelons que pour les ternaires étudiés, une cellule tétragonale de 16,24, 32 atomes a été considérée respectivement à  $x=0.125$ ,  $x=0.083$ ,  $x=0.063$ .



**Figure IV-1:** Variation de l'énergie totale du GaAs en fonction du volume

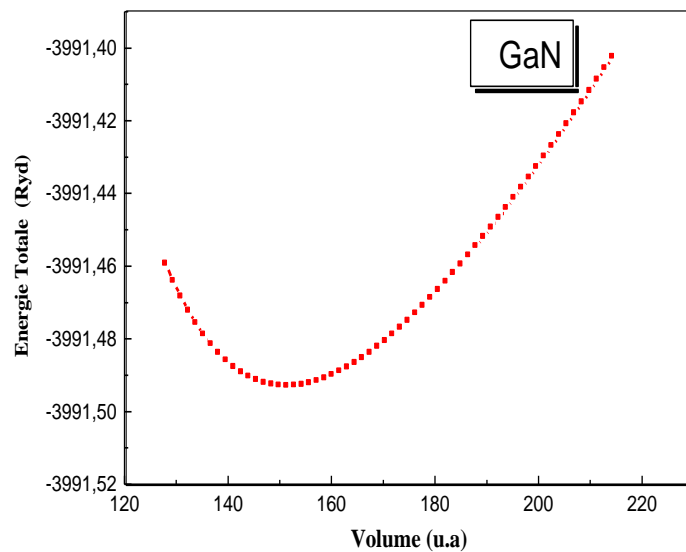


Figure IV-2: Variation de l'énergie totale du GaN en fonction du volume

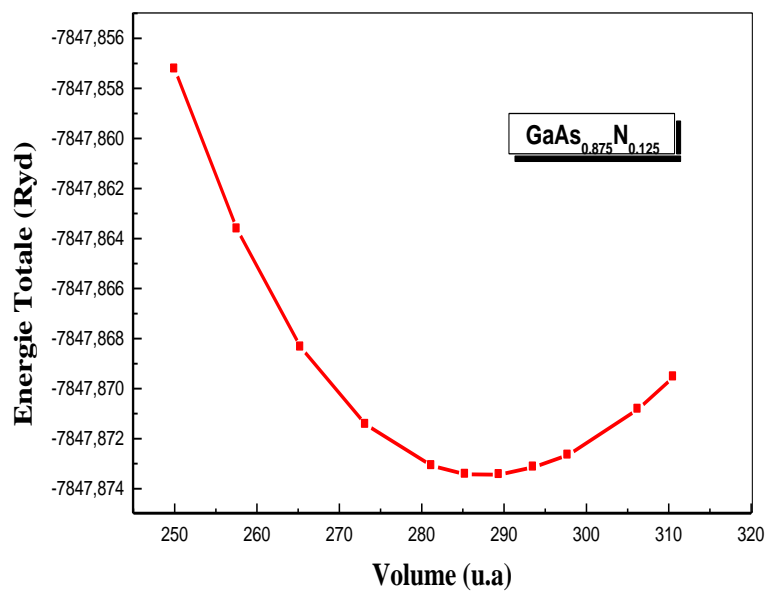


Figure IV-3 : Variation de l'énergie totale du GaAs<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub> en fonction du volume

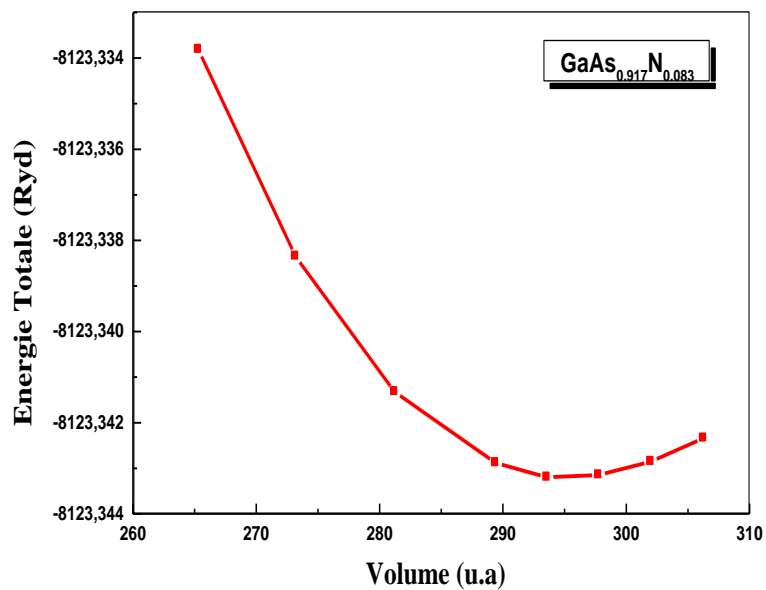


Figure IV-4 : Variation de l'énergie totale du  $\text{GaAs}_{0.917}\text{N}_{0.083}$  en fonction du volume

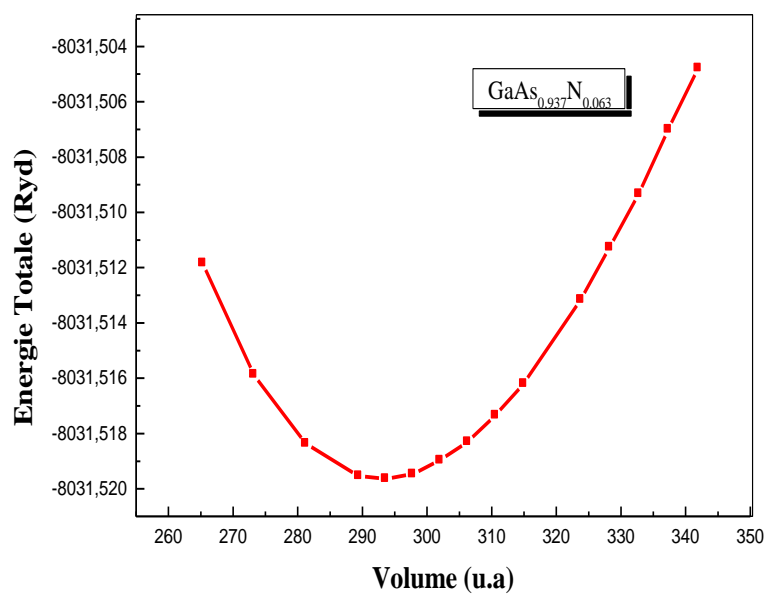


Figure IV-5: Variation de l'énergie totale du  $\text{GaAs}_{0.937}\text{N}_{0.063}$  en fonction du volume.

Les paramètres d'équilibre d'un cristal sont les paramètres de maille qui minimisent l'énergie totale. La minimisation de cette dernière en fonction du volume nécessite la convergence de chacun des cycles d'auto-cohérent de sorte que le processus d'itération est répété jusqu'à ce que l'énergie calculée du système converge à moins de  $10^{-4}$  Ryd.

L'interpolation de l'énergie totale du système en fonction du volume  $V_0$  de l'équation d'état de *Murnaghan* [3], conduit à la détermination du paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  qui est une mesure de la rigidité du cristal, et sa dérivé par rapport à la pression  $B_0'$ .

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'} \left( \frac{(V_0/V)^{B_0}}{B_0'-1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B_0'-1} \quad (IV-1)$$

où  $E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume à l'équilibre et  $B_0, B_0'$  représentent respectivement le module de compressibilité et la dérivée de pression.

Le module de compressibilité  $B_0$  est défini par la relation IV-2 :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V_0^2} \quad (IV-2)$$

Les résultats obtenus par le biais de la *FP-LMTO* avec l'approximation *LDA* sont récapitulés dans le *tableau IV-2*, ils sont comparés à d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

En analysant les données présentes sur le *tableau IV-2*, on remarque que le calcul des paramètres de maille d'équilibre pour les deux binaires sont de 4.4800 Å et 5.646 Å, pour le GaN et le GaAs respectivement différent de 0.69% et 0.75% par rapport aux valeurs expérimentales qui sont de 4.511 Å pour GaN et de 5.6535 Å pour GaAs. Comme on remarque, que les valeurs obtenues pour le module de rigidité  $B$  pour nos composés binaires sont plus au moins proches des résultats expérimentaux comparés à d'autres résultats théoriques. Les valeurs calculées du module de compressibilité  $B$  diminuent en allant du GaN vers le GaAs d'après le *tableau IV-2*, ce qui vérifie la relation de proportionnalité inverse entre le paramètre de maille et le module de compressibilité. Le calcul du paramètre de maille des composés binaires GaAs et GaN avec l'approximation

*LDA* montre une légère déviation des valeurs expérimentales. La constatation faite est que la *LDA* sous-estime la constante de maille et surestime le module de compressibilité. L'examen des résultats obtenus à l'aide de l'approximation *LDA*, montre qu'il y a un bon accord avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales réalisées dans d'autres travaux.

**Tableau IV-2 :** Les paramètres structuraux pour tous les composés binaires GaAs, GaN et ternaires  $GaAs_{1-x}N_x$ .  $V_0$  est le volume d'équilibre.  $a_0$  le paramètre de maille à l'équilibre pour les binaires  $s$ .  $E_g$  énergie du gap.  $B_0$  est le module de rigidité et  $B_0'$  est sa dérivée par rapport à la pression.

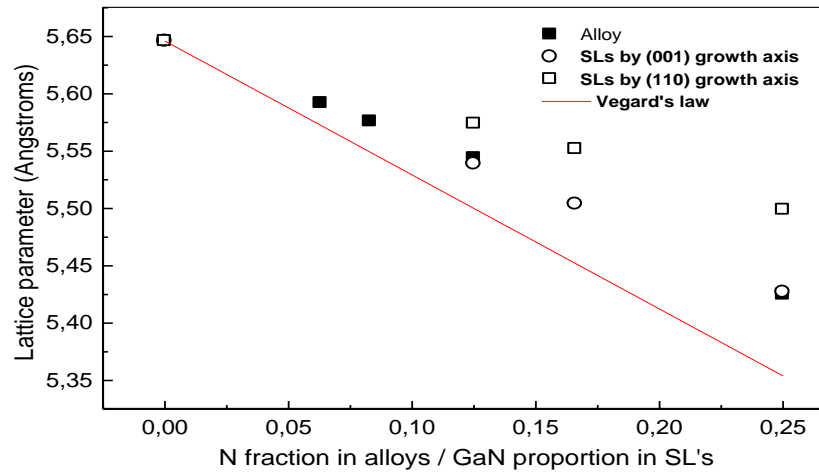
	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$a_0$ (Å)	$c_0/a_0$	B (GPa)	$B'$
Binaires					
GaAs	44.989	5.646	1	68.699	4.765
Exp		5.653[22], [23]		75.50[23]	
Autres calculs		5.664[19] 5.666[20], 5.75 [21]		69.71[19], 69.60[20], 61.32[21]	
GaN	22.476	4.480	1	192.564	4.963
Exp		4.50 [26], [27]		190[29]	
Autres calculs		4.50 [24], 4.56[25], 4.51[26], 4.46 [30] 4.55[31]		190.932[24], 172.2[25] 206.9[30]	4.34[30], 5.30[31] 4.25[32]
$GaAs_{0.75}N_{0.25}$	39.915	5.425	1	80.17	5.299
$GaAs_{0.875}N_{0.125}$	42.600	5.544	2	73.701	4.556
$GaAs_{0.917}N_{0.083}$	43.342	5.576	3	71.788	4.798
$GaAs_{0.937}N_{0.063}$	43.716	5.592	4	71.935	4.789

Nous avons également vérifié que l'approximation du cristal virtuel est bien validée dans nos systèmes qui est confirmée par l'évaluation de la concentration  $x$  de  $N$  à partir du réseau cubique  $a_0$  du  $GaAs_{1-x}N_x$  supposé par la loi de Vegard [4].

$$a_0 = x \cdot a_{0,GaN} + (1 - x) \cdot a_{0,GaAs} \quad (IV-3)$$

Où  $a_{0,GaN}$  et  $a_{0,GaAs}$  sont respectivement les paramètres du réseau cubique GaN, GaAs.

Comme on a constaté d'après le calcul du paramètre de maille d'équilibre pour la phase zinc blende de tous nos alliages ternaires par le biais du procédé de minimisation d'énergie que pour la même fraction de  $N$ , les ternaires présentent en générale presque le même paramètre de maille d'équilibre et cette variation est linéaire en fonction  $N$  dans les systèmes massifs. *Figure IV-6*



**Figure IV-6 :** variation du paramètre de maille par rapport aux fractions de  $x$  dans les alliages et nombre de monocouches de GaN de SLs.

Il est très important de noter que d'après les courbes obtenues *figure IV-6*, que pour tous les cas, on a observé que la dépendance du paramètre de maille fait une déviation positive par rapport à Loi de Vegard, une inclinaison vers le haut est bien visible pour l'alliage  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  avec une hausse du paramètre de courbure égal à  $-0,385\text{Å}$  obtenu en ajustant les valeurs calculées avec la fonction quadratique polynomiale.

$$a(x)^{\text{Bulk}} = 5.644 - 0.781x - 0.385x^2 \quad (\text{IV- 4})$$

L'écart positif de la loi de Vegard indique que :

- i. L'origine physique de ce type de variation devraient être principalement du à la grande taille et de l'inadéquation des constantes de réseau de composés GaAs et GaN ;
- ii. Les liens intégrés à l'intérieur du Ga-As sont plus forts que ceux du Ga-N.

Nos résultats indiquent que cette violation de la loi de *Vegard* a un effet significatif sur le paramètre de courbure optique.

La situation est différente observant la variation du module de compressibilité  $B$  pour l'alliage  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  en fonction de la concentration (LCD)  $x$ . On remarque que la déviation par rapport à la dépendance linéaire de *Végard* pour le module de compressibilité est négative (déviations négative), une inclinaison vers le bas est bien visible pour l'alliage  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  avec une baisse du paramètre de courbure égal à 45,82 GP est calculée avec la fonction quadratique polynomiale.

Cet écart est principalement dû à la grande différence du module de compressibilité des composés binaires GaAs et GaN. Cette différence peut provoquer un écart important dans la rigidité pour tous nos systèmes. Un autre point est que la variation relative de la concentration d'azote dans le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  conduit à une diminution de paramètre de maille et une augmentation de module de compressibilité. Ce qui indique que le paramètre de réseau est inversement proportionnel au module de compressibilité, de même que les tendances générales de semi-conducteur et de nombreux autres alliages du groupe III-V [5].

### ***I-3 Propriétés électroniques des matériaux utilisés***

#### ***I-3.1 Structures de bandes***

Une vue plus nuancée de la structure électronique des matériaux est souvent possible en examinant la structure de bande, qui représente l'énergie des états électroniques disponibles le long d'une série de lignes dans l'espace réciproque qui forment généralement une boucle fermée commençant et se terminant au point  $\Gamma$ . Le calcul des structures de bande et la variation des gaps pour tous nos systèmes massifs (Bulk) ont été réalisés à la constante de réseau d'équilibre avec l'approximation *LDA* à la pression normale le long de principales lignes de haute symétrie de la zone de *Brillouin*.

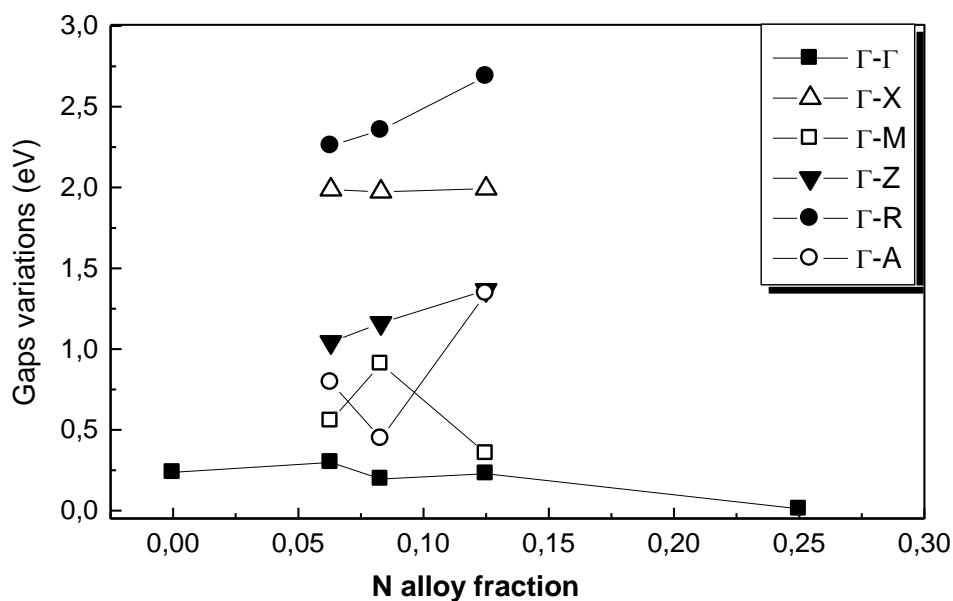
Une cellule de huit (8) atomes a été considérée pour les ternaires aussi bien que pour les binaires afin de nous permettre de faire une comparaison.

Le gap fondamental des deux binaires GaN, GaAs est direct, le sommet de la bande de valence maximum ( $\text{VB}_{max}$ ) et la bande conduction minimum ( $\text{CB}_{min}$ ) se trouvent au point  $\Gamma$ . En comparaison avec les valeurs expérimentales la valeur du gap direct du

GaAs est de 0.206 eV, cette valeur est sous estimée par rapport à la valeur expérimentale (1.52eV) [6]. Le binaire GaN donne une valeur de bande interdite de 1,916 eV, ce qui représente un écart de 40,12% par rapport à la valeur expérimentale (3,20 eV) [6].

Nous rappelons que les gaps en générale sont sous estimé par *LDA*, mais ceci ne changera pas les conclusions du travail actuel puisqu'elles ne sont pas liées à l'évaluation quantique des gaps.

De même, nous avons calculé les structures de bande (*Figures : IV-8, IV-9, IV-10 et IV-11*) et tracé les variations du gap (*Figure : IV-7*) pour tous nos systèmes ternaires  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ .



*Figure IV-7 : Variation des gaps en fonction de N dans les alliages massifs.*

Une remarque très importante pour les ternaires à tenir en compte est que la cellule unitaire considérée ici pour les calculs effectués ne représente pas la cellule primitive, donc en générale la réduction de gap obtenue ne représente pas toujours la valeur fondamentale du gap (qui est obtenue avec la cellule primitive). Cela est dû à la zone de folding qui se produit pour une cellule multiple. Cependant, ce fait ne nous interdit pas de donner des conclusions sur le paramètre de courbure dans ces alliages parce que la réduction du gap qui se produit dans la cellule multiple est (en général) liée au gap fondamental de la cellule primitive. Sauf dans le cas d'un gap indirect pour la cellule primitive, il peut devenir direct dans la cellule multiple. Nous rappelons que les points de hautes symétries sont différents dans les deux



types de cellules. Par conséquent, le paramètre de courbure peut être déduit par les variations du gap dans la cellule multiple [7].

Pour les valeurs choisies de  $x$  ( $x=0.0625, 0.083$  et  $0.125$ ) dans  $GaAs_{1-x}N_x$  dans les limites des nitrures dilués, nos calculs ont abouti à des semiconducteurs à gaps directs situés au point  $\Gamma$ , les figures IV-8 IV-9 et IV-10 montrent la structure de bande, dans lequel  $E_f$  désigne le niveau de Fermi. Toutefois, en passant de  $GaAs_{0.937}N_{0.063}$  à  $GaAs_{0.875}N_{0.125}$  figure IV-10 et IV-8 respectivement on remarque une variation non linéaire du gap  $\Gamma-\Gamma$ . La diminution de ce gap est de l'ordre de 102,2 meV pour  $GaAs_{0.917}N_{0.083}$  ensuite elle augmente de 32,8meV pour le  $GaAs_{0.875}N_{0.125}$ , cette variation non linéaire du gap  $\Gamma-\Gamma$  est connue sous le nom de paramètre de courbure  $b$ . Le changement de la largeur de la bande interdite pour le  $GaAs_{1-x}N_x$  induit par le nitrure a été explicitement remarqué dans les mesures expérimentales [8]. Il est à noter que la variation du gap aux deux points de hautes symétries  $\Gamma-M$  et  $\Gamma-A$  est non linéaire,  $\Gamma-M$  ( $\Gamma-A$ ) augmente (diminue) puis diminue (augmente). Cette concurrence entre les différents points de haute symétrie du  $GaAs_{1-x}N_x$  est certainement dû à :

La zone de folding, les états quantiques de ces points sont les combinaisons linéaires de deux ensembles différents de points de haute symétrie du réseau réciproque dans la cellule élémentaire de nos systèmes binaires.

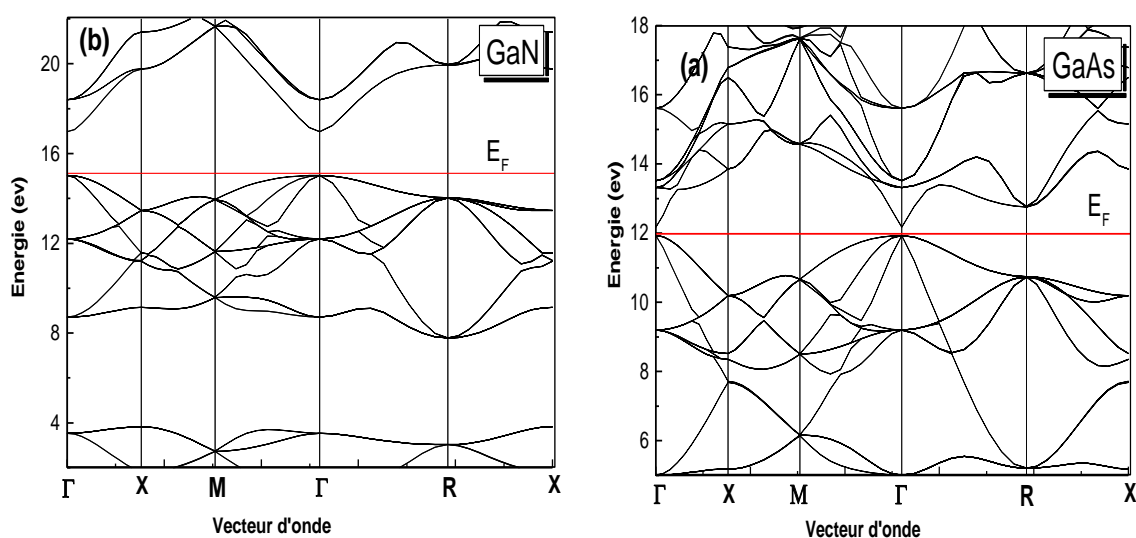


Figure IV-8: Structures de bandes du GaAs et GaN massif à l'équilibre

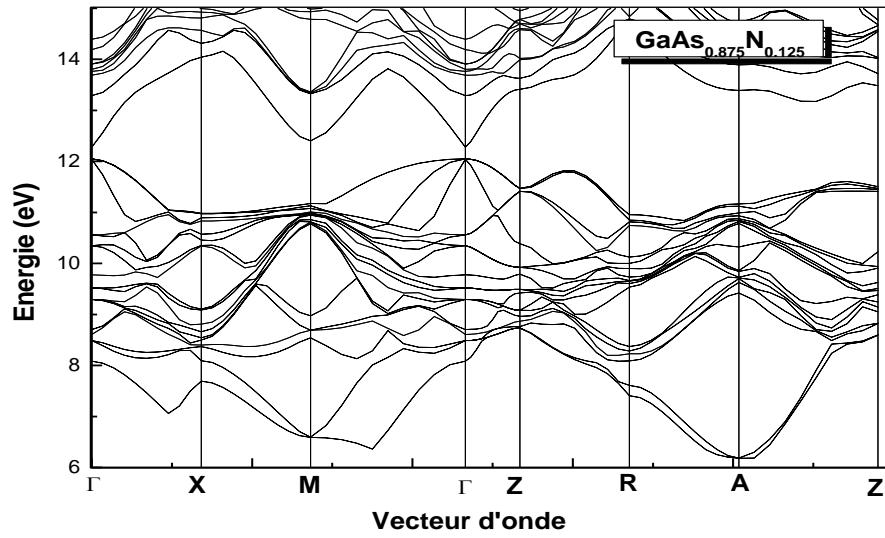


Figure IV-9 Structures de bandes de GaAs<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub>

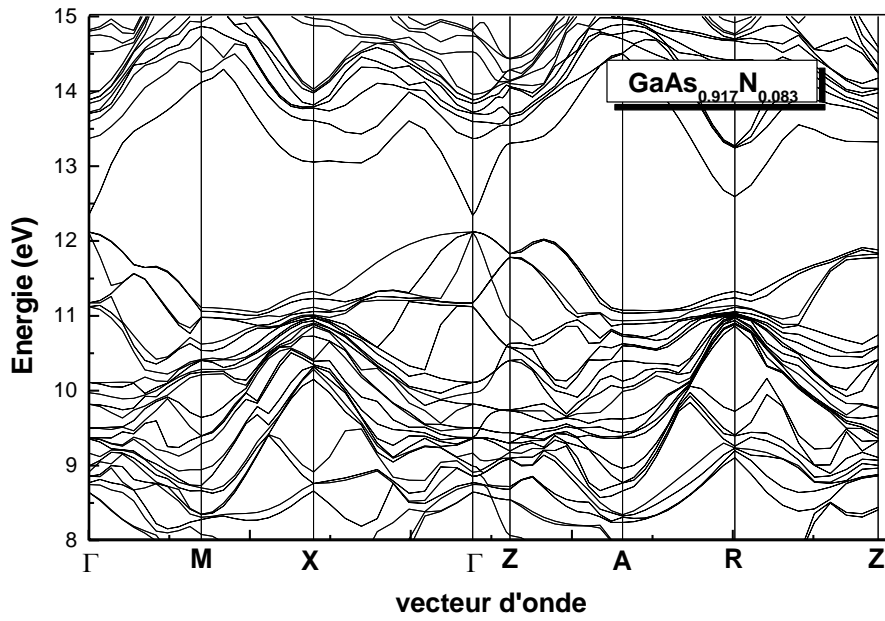


Figure IV-10 Structures de bandes de GaAs<sub>0.917</sub>N<sub>0.083</sub>

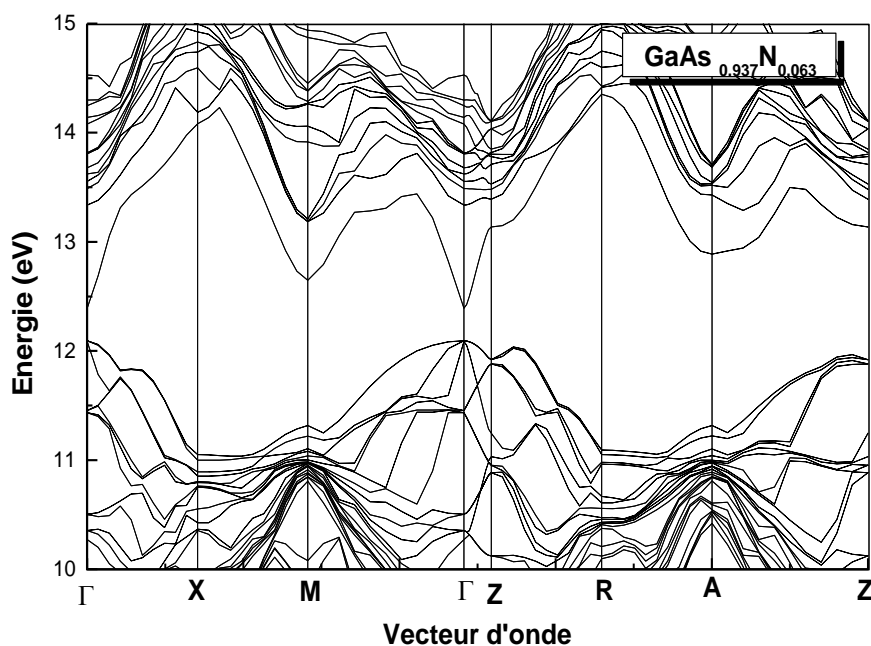


Figure IV- 11 Structures de bandes de  $\text{GaAs}_{0.937}\text{N}_{0.063}$

Les résultats de calcul des énergies de bande dans la phase zinc blende des composés binaires GaAs et GaN et les ternaires le long des principaux lignes de haute symétrie sont regroupés dans le *tableau IV-3*.

*Tableau IV-3 : Energies de bande dans la phase zinc blende des composés binaires GaAs et GaN et ternaires*

Gap	$\Gamma$ - $\Gamma$	$\Gamma$ - $X$	$\Gamma$ - $M$	$\Gamma$ - $Z$	$\Gamma$ - $R$	$\Gamma$ - $A$
GaAs	0,239	1,918	2,642	-----	0,828	-----
GaN	1,916	4,717	6,602	-----	4,874	-----
$\text{GaAs}_{0.937}\text{N}_{0.063}$	0.298	1.987	0.555	1.043	2.259	0.794
$\text{GaAs}_{0.875}\text{N}_{0.125}$	0.229	1.993	0.354	1.365	2.688	1.345
$\text{GaAs}_{0.917}\text{N}_{0.083}$	0,221	1,999	0,933	1,186	2,380	0,472
$\text{GaAs}_{0.75}\text{N}_{0.25}$	0.040	2,178	2,516	-----	-0,052	-----

### II-3.2 Calcul du paramètre de courbure

L'origine du terme non linéaire dans la dépendance en composition du gap fondamental observé pour les semi-conducteurs de type  $A_{1-x}B_xC$  a fait l'objet de nombreux travaux. Il est clairement apparu sur le plan expérimental et théorique que l'écart à la dépendance linéaire résultant de l'approximation du cristal virtuel [9] devrait être corrigé par un terme quadratique ayant pour coefficient le paramètre de désordre  $b$  (voir relation IV-5). La variation de la bande interdite  $E_g$  en fonction de la concentration  $x$  a été mise sous la forme générale :

$$E_g(x) = xE_{BC}(a_{BC}) + (1 - x)E_{AC}(a_{AC}) - b_x(1 - x) \quad (IV-5)$$

Afin, d'améliorer la compréhension des origines du paramètre de courbure optique (bowing) de l'alliage semiconducteur  $GaAs_{1-x}N_x$ , nous avons suivi la procédure de *Bernard et Zunger* [10]. Car les méthodes traditionnelles telles que : l'approximation du cristal virtuel (VCA)[11] ou l'approximation du potentiel cohérent (CPA)[12], fournissent un nombre limité de grandeurs physiques avec une faible précision. Dans l'approche de *Bernard et Zunger*, ils ont développé basé sur un calcul auto-cohérent du premier principe, un model théorique permettant de prédire correctement le paramètre de courbure (bowing  $b$ ) par la décomposition de ce dernier en trois contributions physiques distinctes. Dans le cas général, *Bernard et Zunger*[13] considère un alliage du type  $A_{1-x}B_xC$  avec ses constituants binaires AC et BC, en dilatant la maille du binaire AC et en compressant celle de BC pour un paramètre de maille  $a$  commun approprié à l'alliage  $a = a(x)$ . Les différentes contributions au paramètre général de désordre du gap (bowing  $b$ ) sont attribuées à plusieurs facteurs :

La déformation du volume (VD) de chaque composé (effet équivalent à une pression hydrostatique).

L'échange de charge (CE).

Relaxation structurale (SR)

Premièrement, la contribution de la déformation en volume (VD) est calculée directement à partir des structures de bandes du volume dépendant des deux composés binaires AC et BC. L'effet de la compression hydrostatique sur le paramètre de courbure est donné par la relation suivante :

$$b_{VD} = 2[\varepsilon_{AC}(a_{AC}) - \varepsilon_{AC}(a)] + 2[\varepsilon_{BC}(a_{BC}) - \varepsilon_{BC}(a)] \quad (IV-6)$$

En second lieu, amené l'ensemble, les unités  $x$  du composé AC et BC, les deux avec le paramètre de maille  $a(x)$ , pour former l'alliage semiconducteur  $\text{Ga}_{1-x}\text{N}_x$ . cette constante reflète un effet de transfert de charge due à la différence du comportement de la liaison à la constante du réseau  $a(x)$  [14]. L'échange de charge  $b_{CE}$  entre les unités formants l'alliage est donné par la formule suivante :

$$b_{CE} = 2[\varepsilon_{AC}(a) - \varepsilon_{BC}(a)] + \varepsilon_{BC}(a) - 4\varepsilon_{ABC}(a) \quad (IV-7)$$

Troisièmement, permettant aux longueurs de liaisons A-C et B-C à se détendre à leurs énergie totale d'équilibre, cette contribution est reliée à la relaxation structurale (SR) et mesure le changement passant de l'alliage non relaxé au relaxé.

$$b_{SR} = 4\varepsilon_{ABC}(a) - 4\varepsilon_{ABC}(a_{eq}) \quad (IV-8)$$

Où,  $\varepsilon$  est le gap d'énergie calculé pour les structures atomiques et les constantes de réseau indiquées.  $a_{AC}$  et  $b_{BC}$  sont les constantes de réseau des composés binaires AC et BC, respectivement.  $a$  est la constante de réseau calculé à l'aide de la loi de Vegard, et  $a_{eq}$  est le paramètre de réseau d'équilibre calculé précédemment pour les alliages ternaires concernés.

L'addition de ces trois contributions ( $b_{VD}$ ,  $b_{CE}$  et  $b_{SR}$ ) correspond à la valeur totale du paramètre de désordre optique (bowing  $b$ ) :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_{SR} \quad (IV-9)$$

Accord à Ferhat et Bechstedt [14], les trois contributions su paramètre de courbure en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage ternaire  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  sont données par les relations suivantes :

$$b_{VD} = \frac{E_{GaAs}(a_{GaAs}) - E_{GaAs}(a)}{1-x} + \frac{E_{GaN}(a_{GaN}) - E_{GaN}(a)}{x} \quad (IV-10)$$

$$b_{CE} = \frac{E_{GaAs}(a)}{1-x} + \frac{E_{GaN}(a)}{x} - \frac{E_{Ga_{1-x}N_x}(a_{eq})}{x \cdot (1-x)} \quad (IV-11)$$

$$b_{SR} = \frac{E_{GaAs_{1-x}N_x}(a) - E_{GaAs_{1-x}N_x}(a_{eq})}{x \cdot (1-x)} \quad (IV-12)$$

Tous les termes des équations (IV-10), (IV-11) et (IV-12) sont déterminés séparément à partir d'un calcul auto-cohérent de la structure de bande. La résolution de ces équation exige la connaissance du paramètre de réseau des composés GaAs et GaN, ainsi que la valeur  $a(x)$ , ce qui est équivalent à l'application de loi de *Végard* pour ( $x=0.125, 0.083$  et  $0.063$ ).

Le tracé de la structure de bande pour les composés GaAs, GaN et  $GaAs_{1-x}N_x$  ( $x=0.125, 0.083$  et  $0.063$ ), à l'équilibre et à au pas de réseau moyen  $a(x)$  nous a permis de calculer le bowing total qui est obtenu à partir de l'équation (IV-9), et cela dans le but de déterminer les origines physiques du grand paramètre de courbure optique (bowing  $b$ ) en fonction de la composition de N dans  $GaAs_{1-x}N_x$ . Les résultats sont rassemblés dans le *tableau IV-4*.

**Tableau IV-4** : Décomposition du bowing optique ( $b$ ) des gaps direct de  $GaAs_{1-x}N_x$

Déformation de volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (SR).

	$b_{VD}$	$b_{CE}$	$b_{SR}$	$b$
<b>GaAs<sub>0.875</sub>N<sub>0.125</sub></b>	14.585	-2.195	0.134	12.525
<b>GaAs<sub>0.917</sub>N<sub>0.083</sub></b>	22.609	-4.21065194	0.165	18.564
<b>GaAs<sub>0.937</sub>N<sub>0.063</sub></b>	30.044	-5.447	0.061	24.662

Le gap fondamentale des alliages ternaires est direct et le minimum de bande de conduction et le maximum de la bande de valence est au point  $\Gamma$ . Le gap augmente avec la composition du nitrure (N). Cette variation du gap est non linéaire. Selon *Van Vechten* et *Bergstresser* [15], l'origine du désordre vient de la différence d'électronégativité entre les atomes qui joue un rôle important dans la valeur du paramètre de désordre. Cette différence est variable pour les trois alliages. Le paramètre de courbure totale ( $b$ ) entre

les atomes As et N dans la transition  $\Gamma$ - $\Gamma$  est estimé à  $12.52\text{eV}$  pour  $\text{GaAs}_{0.875}\text{N}_{0.125}$ , de  $18.56\text{eV}$  et de  $24.66\text{eV}$  pour le  $\text{GaAs}_{0.917}\text{N}_{0.083}$  et le  $\text{GaAs}_{0.937}\text{N}_{0.063}$  respectivement. La contribution provenant de la déformation du volume, pour l'alliage  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  est beaucoup plus grande pour  $x=0.063$  que pour les deux autres concentrations (0.125 et 0.083). Afin de comprendre l'origine de ces valeurs nous avons calculé par le biais de la méthode FP-LMTO, les trois compositions distinctes de  $b$ . Comme le confirme le *tableau IV-4*, la contribution du volume déformation VD est importante, et celle-ci domine le paramètre de courbure totale du gap d'énergie pour les ternaires  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ . L'importance du paramètre de courbure due à la déformation en volume peut être corrélée à la grande mésappariement des constantes de réseau des deux composés binaires correspondants. Dans la majorité des cas, ce terme du volume déformation VD est corrélé au volume du réseau cristallin, autrement dit, au paramètre de maille  $a$ . Le paramètre de courbure de déformation  $b_{VD}$  pour le  $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  est causé relativement par un grand désaccord entre les paramètres de maille des composés parents. Comme conclusion, nous remarquons aussi que la contribution de l'échange de charge  $b_{CE}$  est beaucoup moins inférieure que la contribution de la déformation volumique  $b_{VD}$ , ce qui est normale, compte tenu de la différence entre les valeurs de l'ionocité de ces deux composés.

La relaxation structurelle  $b_{SR}$ , est faible étant donné que les paramètres de maille des deux composés ne sont pas voisins.

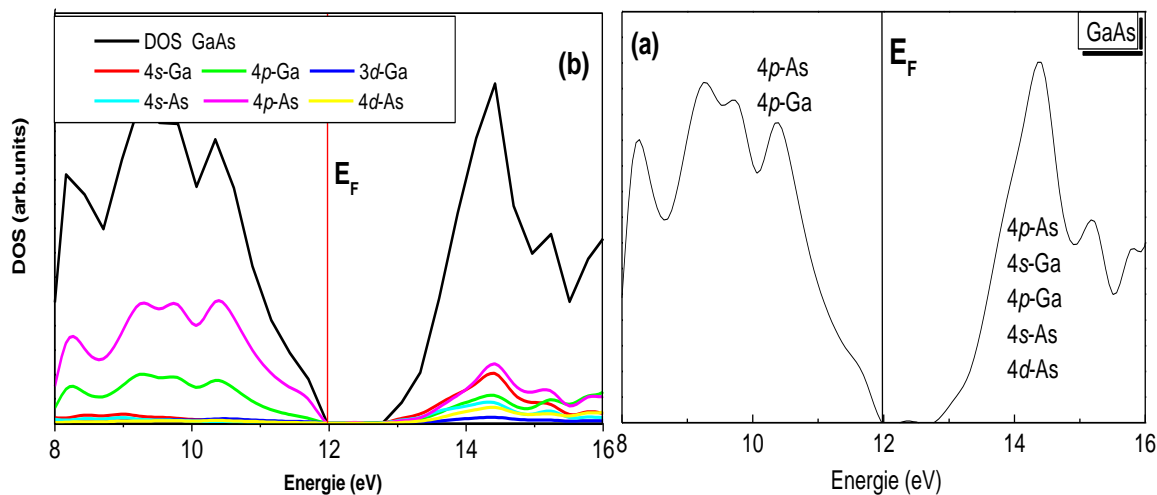
### II-3.3 Densités d'états électroniques

La détermination des propriétés électroniques des solides est la distribution d'énergie des électrons des bandes de valences et de conduction [16] repose sur le calcul de la densité d'état.

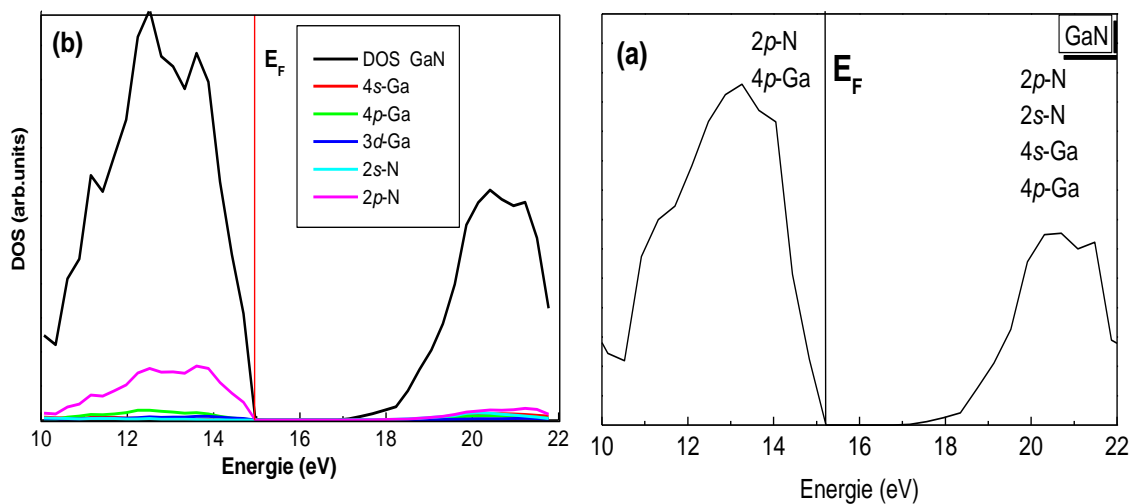
Les quantités théoriques telles que l'énergie totale du solide, la position du niveau de Fermi, et les probabilités de présence des électrons nécessitent des calculs détaillés de la densité électronique des états (DOS). Les calculs du DOS exigent un degré de précision élevé avec l'utilisation d'un grand nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.

Les densités d'états totales et partielles à l'équilibre dans la phase zinc blende des composés binaires GaAs et GaN sont illustrées dans les *figures IV-12, IV-13*. Une simple observation tirée de ces figures est que le DOS pour tous nos composés est nulle à l'énergie de Fermi qui est indiqué par une ligne rouge verticale ( $E_f$ ).

Afin, d'avoir une compréhension profonde de la structure électronique de nos composés, nous avons analysé la contribution de chaque caractère atomique dans une série de bandes par la décomposition de la densité totale en contribution des orbitales  $s, p$  et  $d$ .



**Figure IV-12 :** La densité d'état partielle et totale (unités arbitraire) pour GaAs: (a) Seulement des contributions significatives sont indiquées (b) toutes les contributions des orbitales sont considérées



**Figure IV-13:** La densité d'état partielle et totale (unités arbitraire) pour GaN: (a) Seulement des contributions significatives sont indiquées (b) toutes les contributions des orbitales sont considérées.

Dans les deux binaires GaAs et GaN, nous avons constaté que la bande de valence (VB) près du niveau de Fermi  $E_f$  est principalement formée par les orbitales de type  $p$  de



l'atome As, Ga et N, tan disque il ya une mixture d'orbitales qui contribuent grandement près du bas de la bande de conduction (CB) *p*, *s*, et *d* pour les atomes As, Ga et N.

Afin de comprendre ce qui se produit dans le cas du ternaire  $GaAs_{1-x}N_x$ , nous avons calculé la densité d'état totale et partielle représentées par les figures IV-14, IV-15 et IV-16.

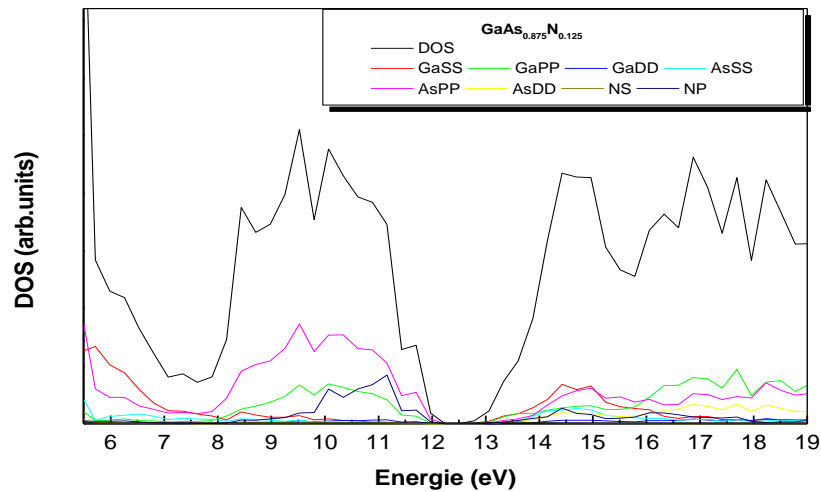


Figure IV-14: La densité d'état partielle et totale (unités arbitraire) pour  $GaAs_{0.875}N_{0.125}$

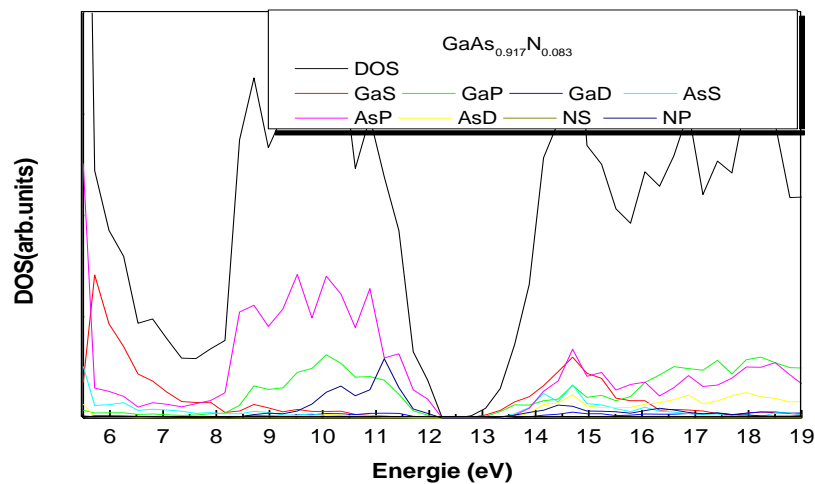


Figure IV-15: La densité d'état partielle et totale (unités arbitraire) pour  $GaAs_{0.917}N_{0.083}$ .

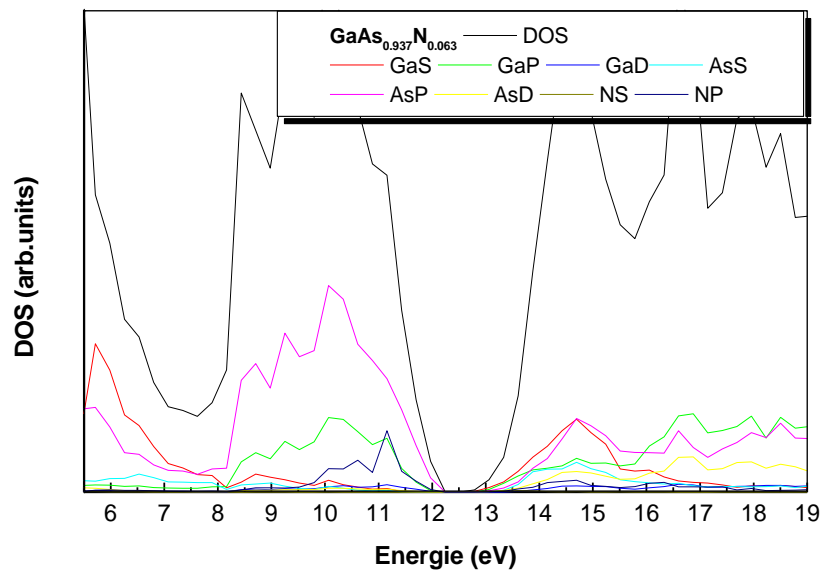


Figure IV-16: La densité d'état partielle et totale (unités arbitraire) pour  $GaAs_{0.937}N_{0.063}$

La bande de valence pour les trois concentrations est divisée en trois régions, faible, intermédiaire et haute énergie (élevée). Afin de mieux situer l'inspection dans son contexte, nous avons analysé la contribution de chaque atome en décomposant le DOS totale en contributions partielles des orbitales  $s, p$  et  $d$ .

La bande d'énergie se trouvant entre 5 et 8 eV montre une forte contribution des orbitales  $s$  d'atome Ga et  $p$  de l'atome As pour une concentration d'azote  $x=0.125$  et une faible contribution de l'orbitale  $s$  de l'atome As pour les deux concentrations d'azote  $x=0.083$  et  $x=0.063$ . La bande intermédiaire dans la plage de 8 et 10 eV peut être attribuée aux orbitales  $p$  des atomes Ga et As ainsi qu'une faible contribution de l'orbitale  $s$  de Ga pour les trois concentrations considérées. Près du gap de la bande de valence de 10 à 12 eV on remarque une très grande contribution de l'orbital  $p$  des atomes As, Ga et N avec une diminution de la contribution de l'orbital  $p$  de Ga et une augmentation de la contribution de  $p$  de As pour les différentes concentrations, ce qui prouve que la partie haute de la bande de valence ( $BV_{max}$ ) n'est pas reliée par l'augmentation d'azote dans l'alliage  $GaAs_{1-x}N_x$ . La bande de conduction est faite d'une mixture d'orbitales  $s, p$  et  $d$  des atomes As, Ga et N. Dans ce cas, nous nous intéresserons à la partie près du bas de la bande de conduction ( $BC_{min}$ ) pour voir l'effet de l'incorporation d'azote sur la bande interdite, on remarque la même tendance il ya une contribution de tout les orbitales  $p, s$  et  $d$  pour les

atomes As, Ga et N avec une légère augmentation de l'orbitale  $d$  de l'atome As et l'orbitale  $s$  de Ga pour la concentration  $x=0.063$ .

## II-Les superréseaux SL( $m,n$ )

### II-1 Définition et fabrication

Les puits quantiques et les superreseaux sont des empilements de couches cristallines alternées, pouvant être aussi minces que quelques monocouches atomiques, de semiconducteurs de compositions chimiques différentes. La fabrication de ces structures se fait à l'aide de technique d'épitanie par jet moléculaire (*Molecular Beam Epitaxy* : MBE)

Les conditions de croissance de ce type de structure sont assez strictes. Il faut notamment que les paramètres de maille et structure cristallines soient relativement proches. Mais lorsque les couches sont compatibles on peut faire varier à volonté leur épaisseur. On note qu'il existe plusieurs systèmes parmi eux le GaAs/GaN pour les quel le désaccord de maille est faible.

La superposition périodique de semiconducteurs différents  $SC1$  et  $SC2$  est possible grâce aux différentes techniques de croissance de pointe telles que l'épitanie par jets moléculaires ou bien en phase liquide qui donne lieu a un cristal artificiel dont la maille généralement possède un grand nombre d'atomes. Ces nouveaux cristaux synthétiques portent le nom de superreseaux.

Parmi les conditions nécessaires à la réalisation d'une hétéro-épitanie de bonne qualité d'un  $SC1$  sur un autre  $SC2$  il faut accentuer en particulier la similarité des structures cristallines des semiconducteurs massifs ainsi que des paramètres de mailles proches en valeurs [17].

Si le structures cristallines sont trop différentes, la structure devient généralement amorphe ou dans les meilleur des cas poly cristallin [17]. En outre si la croissance se fait avec des semiconducteurs ayant des paramètres de mailles trop différents alors le matériau constituant la couche la plus grande épaisseur impose son paramètre de maille à l'autre, du moins au voisinage de l'interface [17].

Les superreseaux à courte période où le nombre de couches déposées est faible sont particulièrement intéressants à étudier. D'une part, physiquement l'écart entre leurs propriétés et celles de leurs parents devrait être grand, d'autre part le nombre réduit des

atomes contenus dans leurs mailles permet leur étude avec des méthodes de calcul assez modestes (ab-initio).

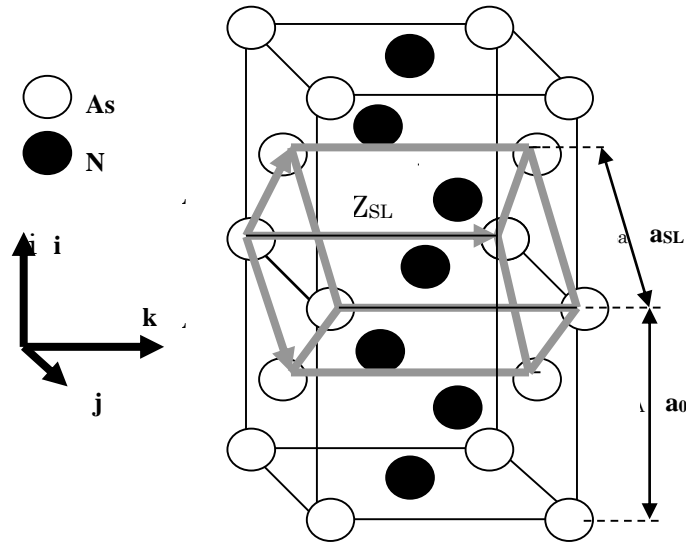
Dans le passé, la plupart des études réalisées sur les superreseaux SL ont été faite suivant l'axe de croissance (001). Néanmoins, la croissance épitaxiale le long des différents axes cristallographiques ont été étudié dans la dernière décennie [18-20]. Cela a permis la fabrication de lasers à puits quantiques avec un courant de seuil significativement réduit [18, 20, 22]. Il a également été démontré par l'étude des couches tendues des SL que le désaccord de maille produit un grand effet de champ piézo-électrique [23]. Cet effet, qui disparaît en direction de la croissance (001), crée un champ électrique interne qui atteint 105V/cm dans les SL II-VI et III-V. Ce phénomène et d'autres sont utiles pour la non linéarité des dispositifs optiques [24]. Les directions de croissance autres que (001) sont également utilisées pour obtenir un grand support de mobilité [19] et modifier les propriétés opto-électroniques [20].

Les paramètres des réseaux directs et réciproques sont identiques pour les deux axes de croissances (001) et (110). Pour les superréseaux SL ( $m, n$ ) avec  $m=n=1$ , ils commencent à différer lorsque  $m+n \geq 2$ . Par ailleurs, pour les superreseaux d'orientation (111) ils impliquent un plus grand nombre d'atomes dans leurs mailles élémentaires primitives.

## II-2 La structure cristalline du superréseau GaAs/GaN (001)

Commençons par le cas du SL ( $u, v$ ) d'axe de croissance (001) qui est représenté dans la *figure IV-17*, à la droite de laquelle nous avons isolé la figure d'une cellule primitive directe qui présente clairement une symétrie tétragonale. Les vecteurs de base du superreseau s'écrivent en fonction des vecteurs du massif comme suit :

$$\begin{cases} \vec{I}_{SL} = \frac{a}{2}\vec{I} + \frac{a}{2}\vec{J} \\ \vec{J}_{SL} = -\frac{a}{2}\vec{I} + \frac{a}{2}\vec{J} \\ \vec{K}_{SL} = La\vec{K} \end{cases} \Rightarrow \begin{bmatrix} \vec{I}_{SL} \\ \vec{J}_{SL} \\ \vec{K}_{SL} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & La \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{I} \\ \vec{J} \\ \vec{K} \end{bmatrix}, L = \frac{u+v}{2} \quad (IV-13)$$



**Figure IV-17 :** La représentation du semiconducteur massif et du superréseau  $SL(1,1)$  suivant l'axe de croissance  $(001)$ . L'ensemble des vecteurs de translations primitives du  $X_{SL}$ ,  $Y_{SL}$  et  $Z_{SL}$  pour  $SL(1,1)$  sont également montrés dans cette figure.  $i$ ,  $j$  et  $k$  sont les vecteurs unitaires cartésiens. Chaque point représente un nœud contenant deux atomes de même espèce.  $a_0$  et  $a_{SL}$  étant les constantes du réseau pour le massif et le superreseau respectivement.

D'après la *figure IV-17*, la maille élémentaire du  $SL(1,1)$  comprend 4 atomes.

Les vecteurs de translation s'écrivent :

$$\begin{cases} \overline{I}_{SL}: (1,0,0) \\ \overline{J}_{SL}: (0,1,0) \\ \overline{K}_{SL}: (0,0,1) \end{cases} \quad (IV-14)$$

Sachant que le paramètre de maille du massif,  $a_{SL}$ ,  $b_{SL}$  et  $c_{SL}$  sont les paramètres de maille du superréseau :

$$\begin{cases} a_{SL}^2 = b_{SL}^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 \\ c_{SL} = a \end{cases} \Rightarrow a_{SL} = \frac{a}{\sqrt{2}} \Rightarrow \frac{c_{SL}}{a_{SL}} = \sqrt{2} \quad (IV-15)$$

En plus le volume élémentaire  $V_{(001)SL}$  de la cellule primitif est égale à :

$$V_{(001)SL} = L \frac{a^3}{2} = 2LV_{massif} \quad (IV-16)$$

Dans le cas où  $L \neq 1$ , ce qui change par rapport au cas précédent ( $L=1$ ) c'est le rapport

suivant :

$$\frac{c_{SL}}{a_{SL}} = L\sqrt{2} \quad (IV-17)$$

Quelle est la correspondance entre le massif et le superreseau ?

Soit un vecteur de position quelconque dans la base de ce massif :

$$\vec{R} = X\vec{I} + Y\vec{J} + Z\vec{K} \quad (IV-18)$$

En écrivant les vecteurs de base du massif en fonction de ceux du superreseau on aura :

$$\begin{cases} \vec{I} = \vec{I}_{SL} - \vec{J}_{SL} \\ \vec{J} = \vec{I}_{SL} + \vec{J}_{SL} \\ \vec{K} = \frac{1}{L}\vec{K}_{SL} \end{cases} \Rightarrow \begin{bmatrix} \vec{I} \\ \vec{J} \\ \vec{K} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{L} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{I}_{SL} \\ \vec{J}_{SL} \\ \vec{K}_{SL} \end{bmatrix}, \quad L = \frac{u+v}{2} \quad (IV-19)$$

On aura alors :

$$\vec{R} = X_{SL}\vec{I}_{SL} + Y_{SL}\vec{J}_{SL} + Z_{SL}\vec{K}_{SL} \quad (IV-20)$$

Avec

$$\begin{cases} X_{SL} = X + Y \\ Y_{SL} = Y - X \\ Z_{SL} = LZ \end{cases} \quad (IV-21)$$

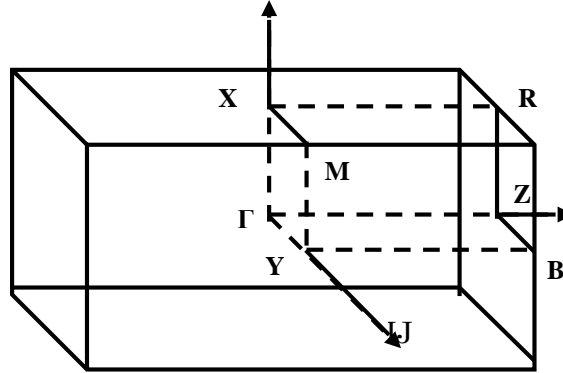
Ou  $X_{SL}$ ,  $Y_{SL}$ ,  $Z_{SL}$  sont les coordonnées exprimées dans la base du superreseau.

D'un autre coté, si nous partons du superreseau vers le massif on aura les relations suivantes :

$$\begin{cases} \vec{R} = X_{SL}\vec{I}_{SL} + Y_{SL}\vec{J}_{SL} + Z_{SL}\vec{K}_{SL} \\ X_{SL} = X + Y \\ Y_{SL} = Y - X \\ Z_{SL} = LZ \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{R} = X\vec{I} + Y\vec{J} + Z\vec{K} \\ X = \frac{X_{SL}}{2} - \frac{Y_{SL}}{2} \\ Y = \frac{X_{SL}}{2} + \frac{Y_{SL}}{2} \\ Z = \frac{1}{L}\vec{K}_{SL} \end{cases} \quad (IV-22)$$

Afin de déterminer le réseau réciproque au superreseau SL(001), il faut calculer les vecteurs primitifs de translation  $\vec{g}_{SLx}$ ,  $\vec{g}_{SLy}$ ,  $\vec{g}_{SLz}$  :

$$\begin{cases} \vec{g}_{SLx} = 2\pi \frac{\vec{J}_{SL} \wedge \vec{K}_{SL}}{I_{SL}(\vec{J}_{SL} \wedge \vec{K}_{SL})} \\ \vec{g}_{SLy} = 2\pi \frac{\vec{K}_{SL} \wedge \vec{I}_{SL}}{J_{SL}(\vec{K}_{SL} \wedge \vec{I}_{SL})} \\ \vec{g}_{SLz} = 2\pi \frac{\vec{I}_{SL} \wedge \vec{J}_{SL}}{K_{SL}(\vec{I}_{SL} \wedge \vec{J}_{SL})} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{g}_{SLx} = \frac{4\pi}{a} \vec{I}_{SL} \\ \vec{g}_{SLy} = \frac{4\pi}{a} \vec{J}_{SL} \\ \vec{g}_{SLz} = \frac{2\pi}{aL^2} \vec{K}_{SL} \end{cases} \quad (IV-23)$$



**Figure IV-18 :** La zone de Brillouin de l'axe de croissance (001) du SL (m,n). Les points de hauts symètrie B et Y sont identiques à R et à X respectivement.

La figure IV-18 représente la zone de Brillouin du superreseau SL(1,1) suivant l'axe de croissance (001) ou les points de hauts symètrie B et Y sont identiques à R et à X respectivement quel que soit la paire (u,v).

### II-3 La structure cristalline du superréseau GaAs/GaN (110)

Dans le cas SL (u,v) suivant l'axe de croissance (110). Les vecteurs de base du superréseau s'écrivent en fonction des vecteurs du massif comme suit :

$$\begin{cases} \vec{I}_{SL} = \frac{1}{2}\vec{I} - \frac{1}{2}\vec{J} \\ \vec{J}_{SL} = \frac{L}{2}\vec{I} + \frac{L}{2}\vec{J} \\ \vec{K}_{SL} = \vec{K} \end{cases} \Rightarrow \begin{bmatrix} \vec{I}_{SL} \\ \vec{J}_{SL} \\ \vec{K}_{SL} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \frac{L}{2} & \frac{L}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{I} \\ \vec{J} \\ \vec{K} \end{bmatrix}, \quad L = \frac{u+v}{2} \quad (IV-24)$$

Ou inversement

$$\begin{cases} \vec{I} = \vec{I}_{SL} + \frac{1}{L}\vec{J}_{SL} \\ \vec{J} = -\vec{I}_{SL} + \frac{1}{L}\vec{J}_{SL} \\ \vec{K} = \vec{K}_{SL} \end{cases} \Rightarrow \begin{bmatrix} \vec{I} \\ \vec{J} \\ \vec{K} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{L} & 0 \\ -1 & \frac{1}{L} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{I}_{SL} \\ \vec{J}_{SL} \\ \vec{K}_{SL} \end{bmatrix}, \quad L = \frac{u+v}{2} \quad (IV-25)$$

La figure IV-19, représente le SL(1,1), c'est-à-dire ( $L=1$ ). Le réseau direct de ce superréseau SL(110) est identique à celui du SL (001) pour  $u+v=2$ .

D'après la même figure, la maille primitive du SL(1,1) suivant l'axe de croissance (110) comporte 4 atomes et les vecteurs de translation sont :

$$\begin{cases} \vec{I}_{SL}: (1,0,0) \\ \vec{J}_{SL}: (0,1,0) \\ \vec{K}_{SL}: (0,0,1) \end{cases} \quad (IV-26)$$

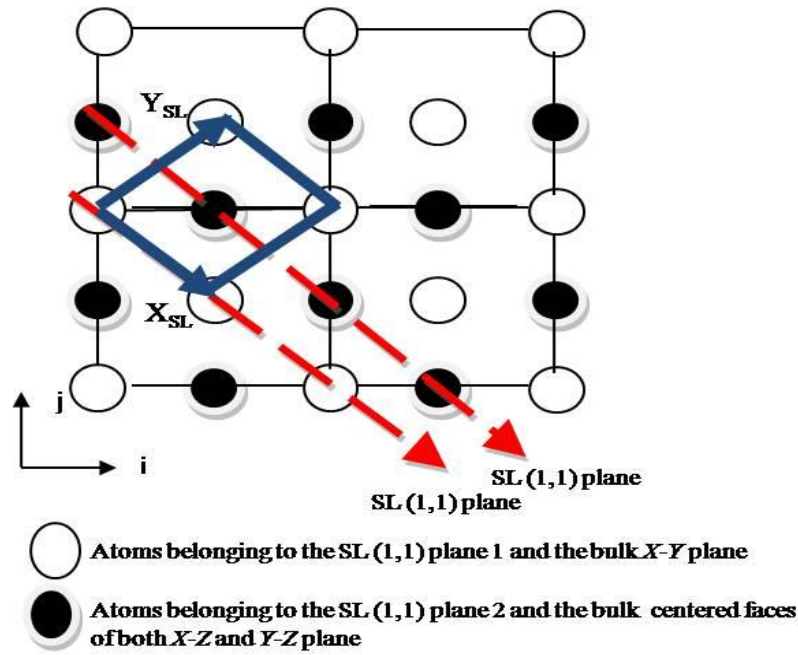
Tels que

$$\begin{cases} (2b_{SL})^2 = (La)^2 + (La)^2 \Rightarrow b_{SL} = \frac{La}{\sqrt{2}} \\ a_{SL}^2 = \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 \Rightarrow a_{SL} = \frac{a}{\sqrt{2}} \\ c_{SL} = a \end{cases} \quad (IV-27)$$

Donc la maille primitive du SL(110) possède une symétrie tétragonale avec :

$$\begin{cases} \frac{b_{SL}}{a_{SL}} = L \\ \frac{c_{SL}}{a_{SL}} = \sqrt{2} \end{cases} \quad (IV-28)$$





**Figure IV-19** : La représentation du semiconducteur massif et du superréseau  $SL(1,1)$  suivant l'axe de croissance  $(110)$ . Les vecteurs de translations primitives  $X_{SL}$ ,  $Y_{SL}$  et  $Z_{SL}$  pour  $SL(1,1)$  et vecteurs unitaires sont également montrés.

Le volume de la cellule primitive de ce superréseau  $SL(110)$  est identique à celui du superréseau  $SL(001)$ . Il comporte  $4L=2(m+n)$  atomes,  $m$  de Ga,  $n$  de As et  $(m+n)$  de N :

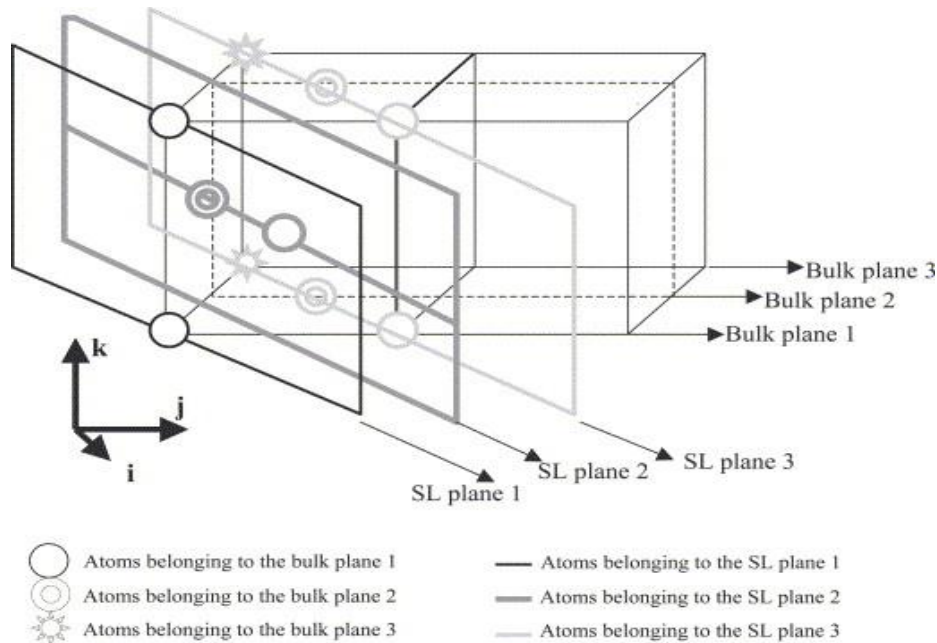
$$V_{(110)SL} = V_{(001)SL} = \frac{a^3}{2} = 2LV_{massif} \quad (IV-29)$$

Le même raisonnement du réseau réciproque  $SL(001)$ , est suivi pour obtenir celui de  $SL(110)$ . La différence qui existe entre les deux réseaux est décelée dans les points de haute symétrie  $B$  et  $Y$  qui diffèrent de  $R$  et  $X$  respectivement, sauf lorsque  $m=n=1$  le cas pour lequel ils deviennent identiques.

Les équations (IV-30) expriment aussi bien un vecteur de position quelconque s'écrivant dans la base du massif que celle dans celle du superréseau, comme elles expriment la correspondance entre les deux bases :

$$\begin{cases} \vec{R} = X\vec{I} + Y\vec{J} + Z\vec{K} \\ X = \frac{X_{SL}}{2} + \frac{LY_{SL}}{2} \\ Y = \frac{X_{SL}}{2} + \frac{LY_{SL}}{2} \\ Z = Z_{SL} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{R} = X_{SL}\vec{I}_{SL} + Y_{SL}\vec{J}_{SL} + Z_{SL}\vec{K}_{SL} \\ X_{SL} = X - Y \\ Y_{SL} = \frac{X}{L} + \frac{Y}{L} \\ Z_{SL} = Z \end{cases} \quad (IV-30)$$

La *figure IV-20* représente la liaison entre les plans atomiques à la fois des semi-conducteurs massifs et un superréseau SL(1,1) suivant l'axe de croissance (110). Chaque point représente un nœud contenant deux atomes de la même espèce.



*Figure IV-20* : Représentation d'une construction d'un superréseau SL (1,1) suivant axe de croissance (110) à partir des massifs qui les construits.

## II-4 Propriétés structurales et électroniques des superreseaux GaAs/GaN

### II-4.1 Détails numériques

Il existe de nombreux travaux théoriques et expérimentaux consacrés à l'étude des propriétés structurales et électroniques des GaAs et GaN dans leurs phases cubiques, cependant, peu de ces travaux donnent des données relatives à la conception des superreseaux par ces composés. Afin, d'étudier les SL ( $m,n$ ) dans leur phase zincblende une cellule tétraogonale d'unité de (8, 12, 16) atomes a été considérée. Une représentation du réseau direct suivant l'axe de croissance (001) du super réseau SL composé d'une alternance de monocouche GaAs et GaN, est décrite dans la *figure IV-17*.

Nous a avons adopté la notation SL ( $m,n$ ) GaAs/GaN,  $m$  étant le nombre de monocouches de GaAs et  $n$  le nombre de monocouches de GaN. Le réseau réciproque de SL ( $m,n$ ) est représenté d'une façon unifiée pour toutes les valeur  $m$  et de  $n$ , ainsi que

pour  $m+n$ . Cependant dans le cas de l'axe de croissance (001) du superréseau SL ( $m,n$ ), les points de haute symétrie  $B$  et  $Y$  sont identiques à  $R$  et  $X$  respectivement.

Les propriétés fondamentales (pas du réseau à l'équilibre et module de rigidité) ainsi que les propriétés électroniques des SL ( $m,n$ ) GaAs/GaN ont été étudiées.

La première étape de notre travail consiste à déterminer les paramètres de convergence de *Fourier* (FFT) et les divisions de maille (mesh division) qui sont impliqués dans les calculs. Pour permettre une comparaison avec les systèmes massifs on a gardé les mêmes paramètres de convergence, FFT et les mesh de division (fixés automatiquement). C'est derniers assurent la convergence de l'énergie totale et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde étape est d'obtenir les données structurales par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation de *Murnaghan*[3]. Le procédé d'itération est identique à celui utilisé pour le calcul des systèmes massifs, c-à-d, que toute l'énergie totale converge avec une exactitude minimum de  $10^{-4}$  mRdy.

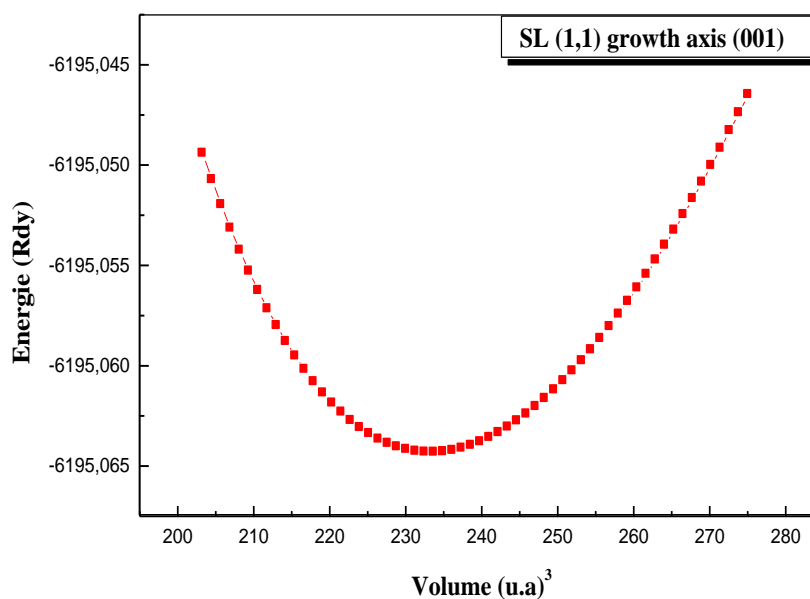
Pour les calculs de l'énergie d'échange et de corrélation des électrons décrite dans l'approximation de densité locale (*LDA*) nous avons utilisé la paramétrisation de *Perdew et al* [2].

**Tableau IV-5 :** Paramètres utilisés dans les calculs actuels du FPLMTO, *NPLW* est le nombre ondes planes utilisées dans les régions interstitielles et *RMTS* (en unités atomiques) est le rayon de la sphère muffin-.

	$l_{max}$	<i>NPLW</i>	<i>RMTS</i> (Ga)	<i>RMTS</i> (As)	<i>RMTS</i> (N)
(001) et (110) SL (1 1)	6	16138	2.175	2.056	2.056
(001) SL (3,1)	6	32354	2.177	2.266	2.266
(110) SL (3,1)	6	32410	2.206	2.296	2.296
(100) SL (5,1)	6	48690	2.229	2.272	2.168
(110) SL (5,1)	6	48670	2.184	2.335	2.335
(100) SL (7,1)	6	64866	2.238	2.293	2.181
(110) SL (7,1)	6	64866	2.236	2.327	2.236

## II-4.2 Les propriétés structurales des superreseaux GaAs/GaN

Nous allons présenter une optimisation structurale détaillée en minimisant l'énergie totale. Les *figure : IV-21- IV- 27* représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les SL (1,1), SL (3,1), SL (5,1), SL (7,1) pour l'axe de croissance (001) et SL (3,1), SL (5,1), SL (7,1), pour l'axe de croissance (110). A partir de l'ajustement de ces courbes par le fitting à l'aide de l'équation de *Murnaghan [3]* nous avons calculé le paramètre de maille ( $a_0$ ), le module de rigidité, et sa dérivée. Le *tableau IV-6*, récapitule les résultats des calculs obtenus par la méthode *FP-LMTO* avec l'approximation *LDA*, pour l'ensemble des propriétés structurales dans la phase zinc blende pour nos SL GaAs/GaN suivant les axes de croissance (001) et (110).



*Figure IV-21 : Variation de l'énergie totale du SL (1,1) en fonction du volume suivant l'orientation (001).*

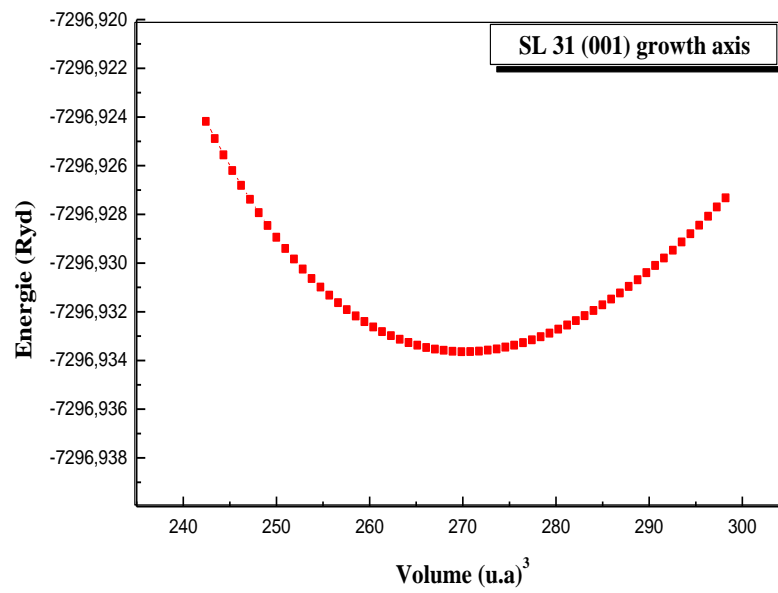


Figure IV-22: Variation de l'énergie totale du SL (3,1) en fonction du volume suivant l'orientation (001).

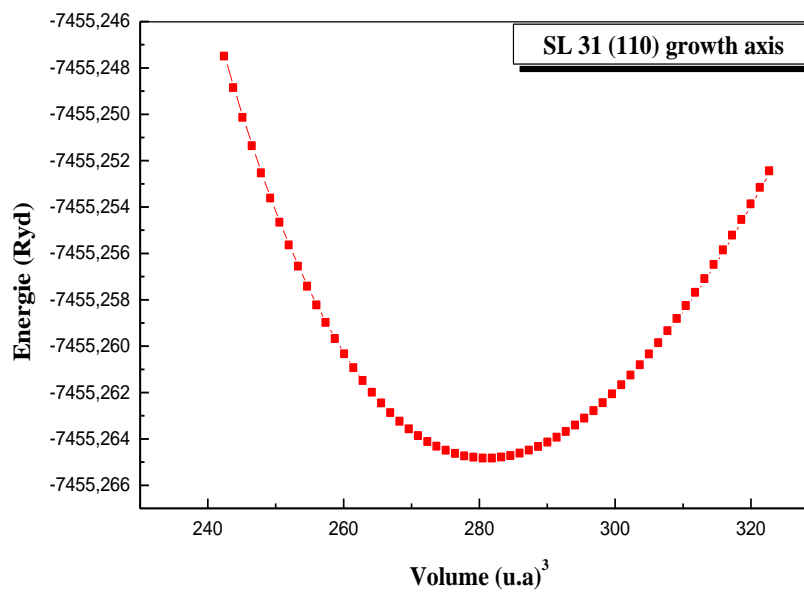


Figure IV-23: Variation de l'énergie totale du SL (3,1) en fonction du volume suivant l'orientation (110).

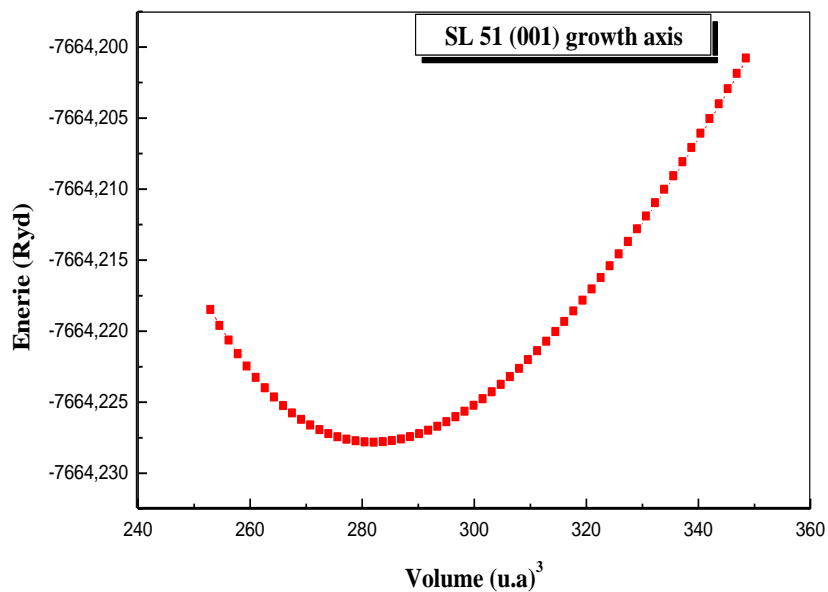


Figure IV-24 : Variation de l'énergie totale du SL (5,1) en fonction du volume suivant l'orientation (001).

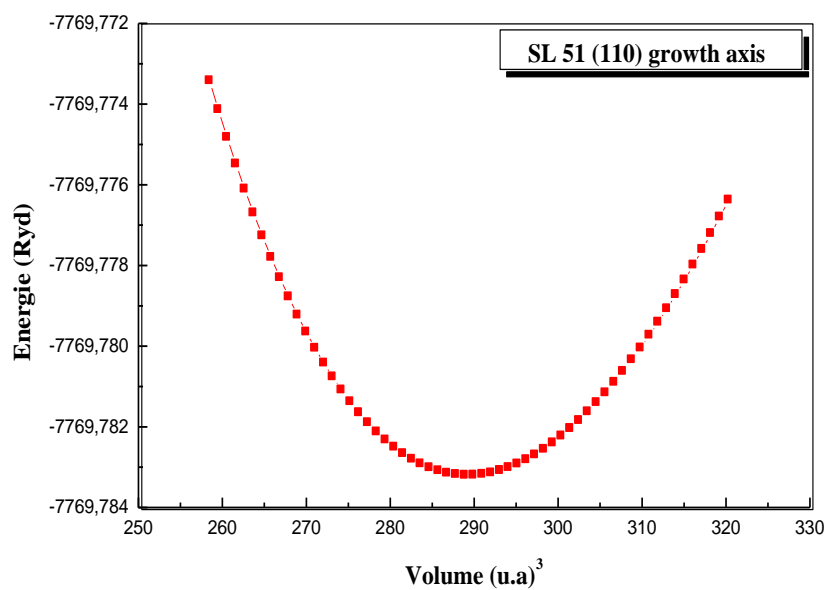


Figure IV-25: Variation de l'énergie totale du SL (5,1) en fonction du volume suivant l'orientation (110).

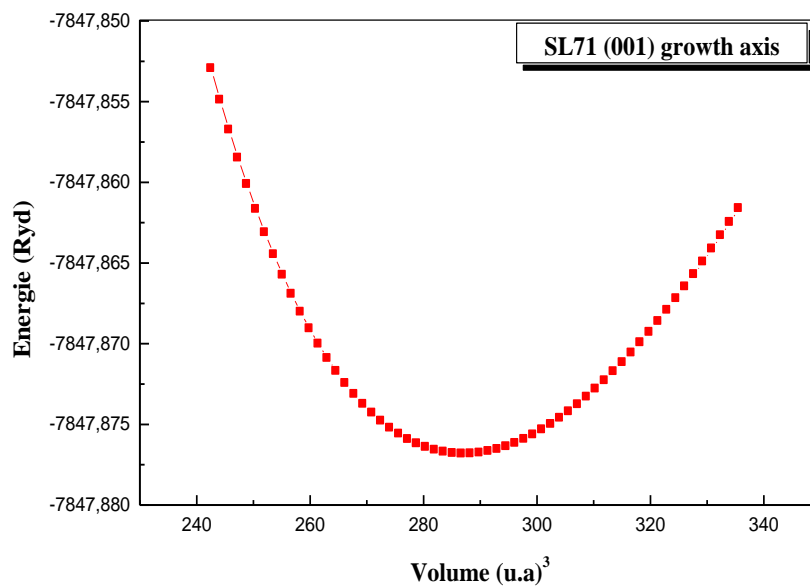


Figure IV-26 : Variation de l'énergie totale du SL (7,1) en fonction du volume suivant l'orientation (001).

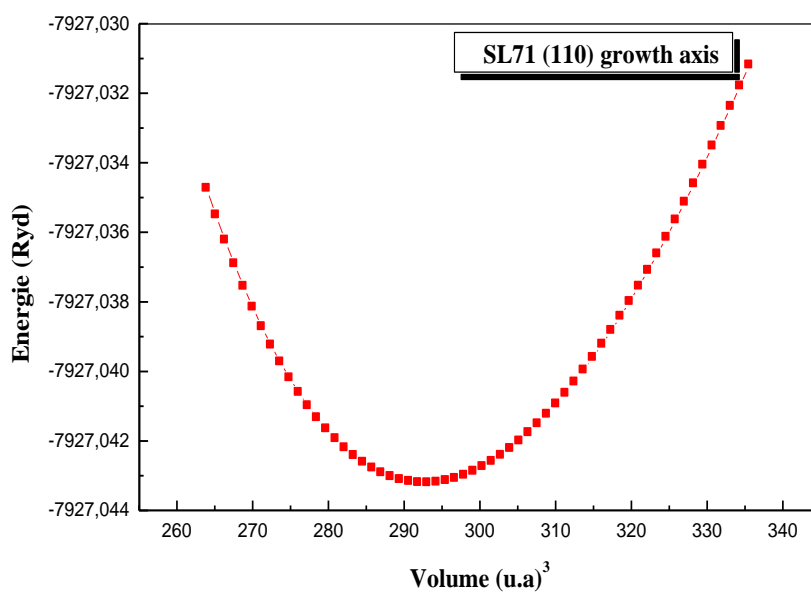


Figure IV-27: Variation de l'énergie totale du SL (5,1) en fonction du volume suivant l'orientation (110).

**Tableau IV-6 :** Les paramètres structuraux pour les superréseaux.  $V_0$  est le volume d'équilibre.  $B$  est le module de rigidité et  $B'$  est sa dérivée par rapport à la pression.  $a_0$  le paramètre de maille à l'équilibre. Dans le cas des superreseau,  $a_{SL}$  est la constante du réseau du SL.  $V_0 = (c_0/a_0) \cdot a^3/4$  est le volume des superreseau.  $a_{SL}$  est la constante du réseau du SL et  $a_0$  est la constante du réseau des matériaux massifs qui le forme

$$\text{avec } (a_0 = \sqrt{2} \cdot a_{0,SL}).$$

	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$a_0$ (Å)	$a_{SL}$ (Å)	$c_0/a_0$	$B$ (GPa)	$B'$
<b>SL (m,n) (001) avec m=1, 3, 5, 7 n=1</b>						
GaAs <sub>1</sub> /GaN <sub>1</sub>	34.507	5.168	3.655	1.414	90.618	3.746
GaAs <sub>3</sub> /GaN <sub>1</sub>	39.959	5.427	3.838	2.828	77.819	5.063
GaAs <sub>5</sub> /GaN <sub>1</sub>	41.684	5.504	3.892	4.243	74.583	4.773
GaAs <sub>7</sub> /GaN <sub>1</sub>	42.484	5.539	3.917	5.657	72.818	4.674
<b>SL (m,n) (1 10) avec m=3, 5, 7 n=1(excepté le cas : m=1 qui est déjà représenté)</b>						
GaAs <sub>3</sub> /GaN <sub>1</sub>	41.591	5.499	3.889	1.414	74.289	4.094
GaAs <sub>5</sub> /GaN <sub>1</sub>	42.789	5.552	3.926	1.414	71.935	4.180
GaAs <sub>7</sub> /GaN <sub>1</sub>	43.315	5.574	3.942	1.414	72.229	4.566

Après, avoir réalisé les calculs des structures de bandes pour les systèmes massifs du ternaire GaAsN, nous nous sommes orientés vers les superreseaux pour les quels nous rappelons que ces systèmes ont la particularité que les atomes des espèces différentes sont contrôlés dans des couches atomiques successives avec la périodicité choisie qui nous permettra de contrôler le couplage entre les orbitales atomiques dans nos calculs. Nous avons pris en considération la cellule élémentaire de telle sorte que les gaps obtenus ici soient exacts.

## II-4.3 Propriétés électroniques des superreseaux GaAs/GaN

### II-4.3.1 Structures de bandes électroniques

Les structures électroniques de bandes dans la phase zinc blende des SL's GaAs/GaN à une pression normale le long de lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont représentées par la figure IV-28.



Il est à noter que les points de hautes symétries dans les superréseaux ne pas la même signification que dans les binaires et les ternaires sauf pour le gap  $\Gamma$ - $\Gamma$ .

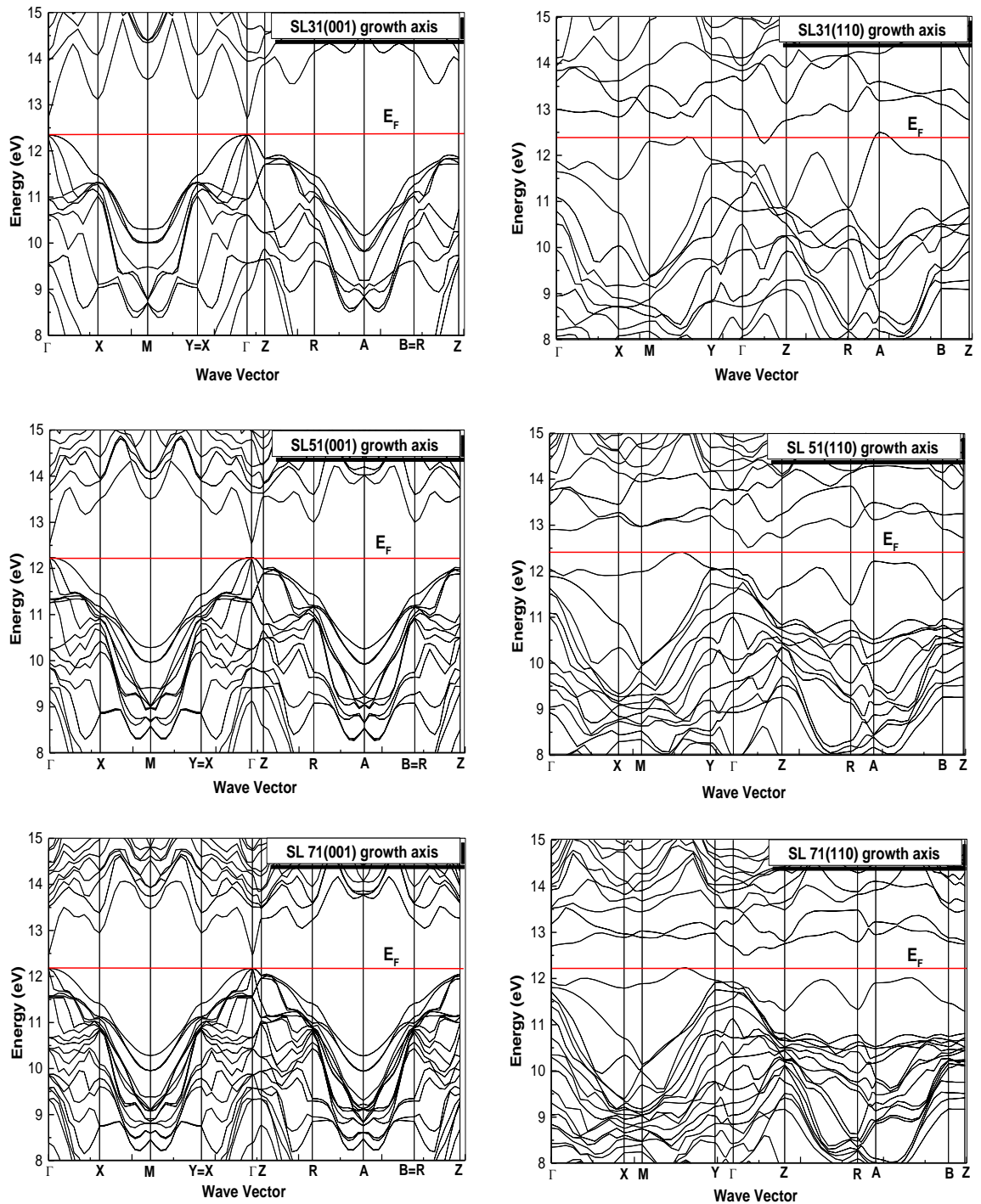


Figure IV-28 : structure de bandes électronique des SLs  $\text{GaAs}_m/\text{GaN}_n$  suivant les deux orientations (001) et (110).

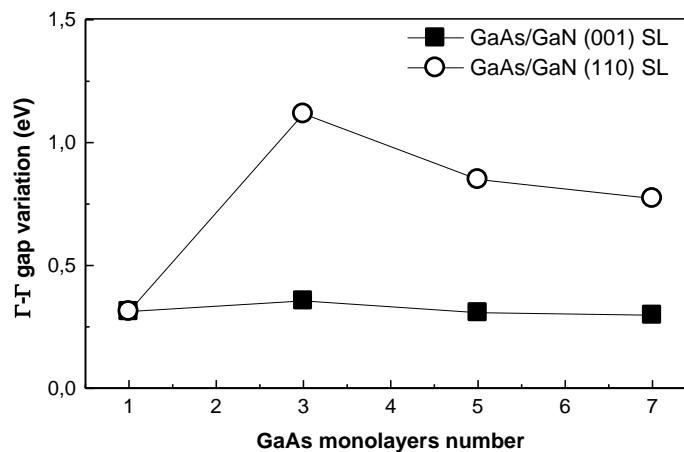
Les gaps obtenus pour les superréseaux GaAs/GaN suivant l'orientation cristalline (001) sont directs avec le maximum de la bande de valence et l'énergie minimum de la bande de conduction en ( $\Gamma$ ). Les points de haute symétrie  $B$  et  $Y$  n'existent pas pour l'orientation (001), ils sont représentés dans ce cas par les points  $R$  et  $X$  respectivement. Nous avons représentés les points de hautes symétries  $B$  et  $Y$  sur les figures de structures de bandes afin de pouvoir mettre en évidence la comparaison. Cependant, le calcul de la structure de bande pour les différents cas de l'orientation (110) montre une grande différence par rapport à l'orientation (001), à titre d'exemple dans le cas du superréseau SL(3,1), on a obtenu un gap semi métal, où le minimum de la bande de conduction  $CB$  se trouve au dessous du niveau de Fermi. Toutefois, la valeur de ce gap négatif qui est obtenu est très petite est cela est dû à la sous-estimation des gaps par la  $LDA$ . Cela, nous conduit à dire que SL(3,1), est un semiconducteur à gap indirect. On remarque un gap indirect dans les deux cas SL(5,1) et SL(7,1) pour l'orientation (110), où le maximum de la bande de valence  $VB$  est situé entre les deux points de haute symétrie  $M$  et  $Y$  et le minimum de la bande de conduction  $CB$  se trouve entre les points  $\Gamma$  et  $Z$ , comparés au gap fondamental  $\Gamma$ - $\Gamma$  de l'orientation (001) les valeurs de ces gaps sont petites. Cette différence vient du fait que les deux bandes  $CB$  et  $VB$  sont très sensibles au paramètre de maille [25]. Le tableau IV-7 résume les résultats trouvés pour les deux axes de croissances pour les différents cas. On a trouvé que le calcul des gaps dépend fortement de la distribution de l'atome N dans la super cellule du fait que l'incorporation de nitrogène influence la nature de la structure de bande. Ainsi une fraction de nitrogène influence fortement sur les propriétés électroniques de ces matériaux. [26]

**Tableau IV-7:** Les gaps entre les différents points de haute symétrie des SL  $GaAs_m/GaN_n$  suivant les deux axes de croissance (001) et (110).

Gaps	SL (1,1) (001) et (110)	(001) SL (3,1)	(110) SL (3,1)	(100) SL (5,1)	(110) SL (5,1)	(100) SL (7,1)	(110) SL (7,1)
$\Gamma$ - $\Gamma$	0.313	0.356	1.117	0.308	0.850	0.298	0.773
$\Gamma$ - $X$	3.361	0.771	0.955	1.274	1.144	0.768	0.961
$\Gamma$ - $Y$	$Y$ n'existe pas pour SL(1,1)	Like $\Gamma$ - $X$	1.430	Like $\Gamma$ - $X$	1.155	Like $\Gamma$ - $X$	1.054
$\Gamma$ - $M$	0.982	1.200	1.062	1.264	0.919	1.294	0.961
$\Gamma$ - $Z$	2.516	1.530	0.889	1.319	0.665	1.084	0.823
$\Gamma$ - $R$	0.759	1.806	1.068	0.762	0.897	1.053	0.863
$\Gamma$ - $B$	$B$ n'existe pas pour SL(1,1)	Like $\Gamma$ - $R$	1.228	Like $\Gamma$ - $R$	0.859	Like $\Gamma$ - $R$	0.871
$\Gamma$ - $A$	3.477	2.206	1.308	1.788	1.064	1.594	1.020

Le gap fondamental du superréseau d'orientation cristalline (001)  $\Gamma$ - $\Gamma$  est inférieur à la valeur moyenne du gap de ses parents massifs, il est connu que le couplage du cation  $d$  et l'orbital  $p$  du Nitrogène réduit les gaps, dans les composés nitrurés. Néanmoins, cela n'est pas vrai pour le SL (110) avec  $m + n \geq 2$  pour lesquels une augmentation drastique est observée pour le gap fondamental du superréseau d'orientation (110).

On a noté que on faisons fixer le nombre de monocouches GaN à une seule couche ( $n = 1$ ) et parallèlement on faisons varier le nombre de monocouches GaAs à plusieurs couches de  $m = 1$  à  $m = 7$  on obtient des Nitrures dilués avec une concentration inférieure à 7% pour les atomes N et une concentration supérieure à 93% pour les atomes Ga et As. La figure IV-29 montre une variation du gap fondamentale  $\Gamma$ - $\Gamma$  pour les superréseaux d'orientation (001) et (110) en fonction de la variation des monocouches GaAs.



**Figure IV-29 :** variation des gaps en fonction de monocouches GaAs du SL( $m,n$ ) pour les cas  $m+n \geq 2$ .

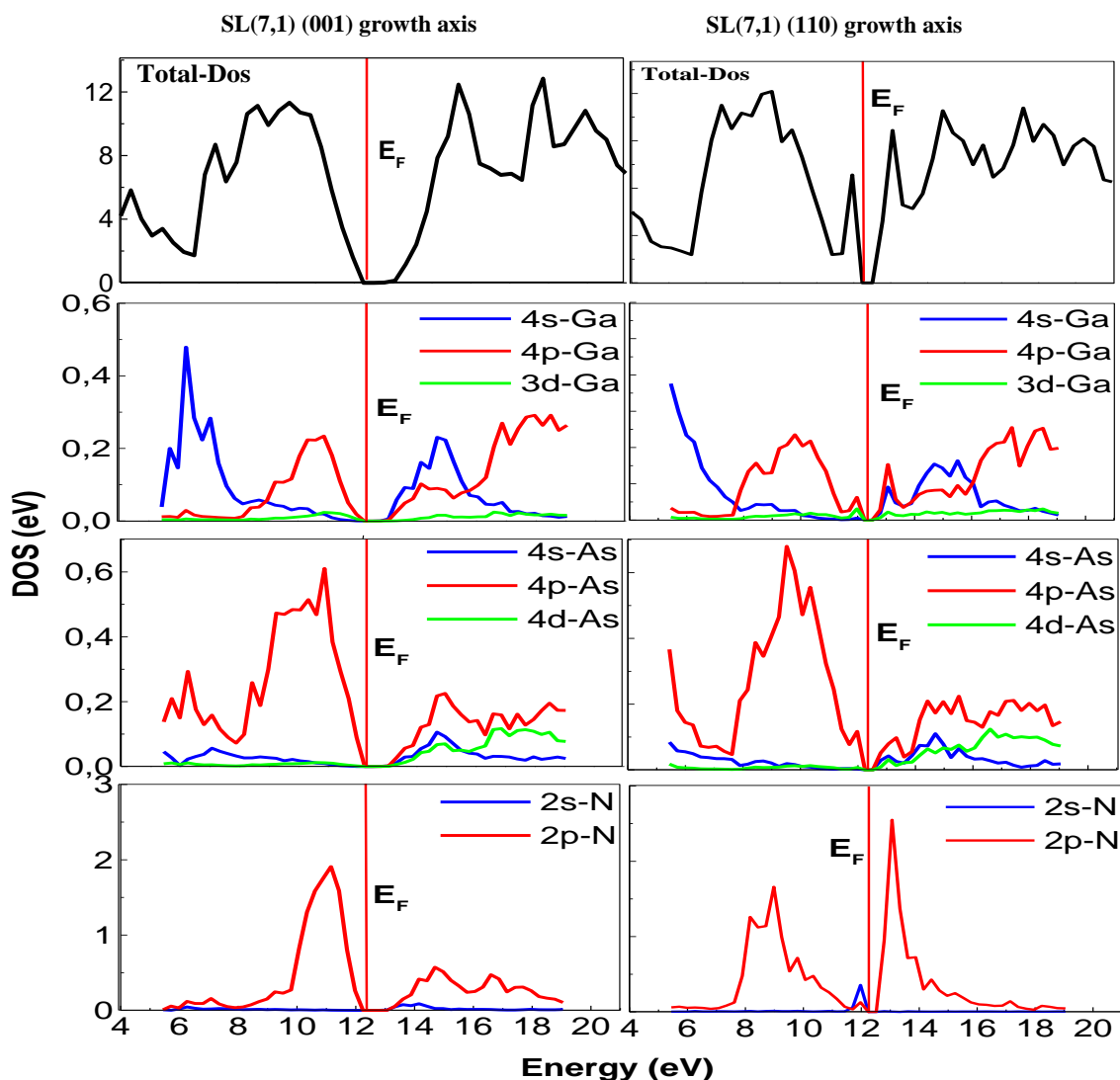
Cependant, on peut remarquer que le paramètre de courbure (bowing) pour les superréseaux d'orientation (001) est bien observé mais à des concentrations de Nitrogène bien définies, ce qui nous amène à dire qu'à des concentrations de Nitrogène supérieures à 7% le bowing n'est pas observable. Inversement, pour des l'orientation (110) où le paramètre de courbure (bowing) est bien détecté.

### II-4.3.2 Densités d'états

Pour obtenir un éclairage supplémentaire sur la structure électronique de nos SLs, nous avons analysé la contribution de chaque atome au niveau des orbitales en décomposant la densité d'état totale en contributions orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  figure VI-30.

Il est intéressant d'étudier les changements qui se produisent au niveau des orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  dans le minimum de la bande de conduction ( $CB_{min}$ ) et le maximum de la bande de valence ( $VB_{max}$ ) et de comprendre ce qui se passe dans les deux types de SL en comparant directement les différentes courbes des densités d'états (DOS) et on analysant les densités partielles. La bande de valence ( $VB$ ) a été divisé en sous-bandes d'énergie faible, intermédiaire et élevée. Afin d'établir une comparaison entre les deux orientations il est impératif de faire le calcul des densités d'états des deux binaires GaN et GaAs formant notre superréseau et qui sont présentés dans la section précédente. D'après la figure VI-30 on a observé une forte contribution des orbitales  $p$  des atomes As et N près du niveau de Fermi  $E_f$  de la bande de valence pour les deux binaires GaAs et GaN. Cependant il se trouve que les orbitales  $p$ ,  $s$  des atomes As, Ga et N contribuent fortement près de la bande de conduction. A titre d'exemple, les densités d'états totales et partielles des deux (001) et (110) SL (7,1) sont présentées dans la figure IV-30. La bande d'énergie entre 6 et 8 eV montre une forte contribution des orbitales  $s$  de Ga, avec une faible participation des orbitales  $p$  des atomes As et N pour les deux axes de croissance (001) et (110). Cette contribution reste généralement faible comparablement à la contribution des orbitales  $s$  de Ga. L'énergie intermédiaire dans l'intervalle de 8eV à 10 eV peut être attribuée à la contribution des orbitales  $p$  des atomes As, N et Ga. Dans cette région, la participation de la concentration N augmente suivant l'axe de croissance (110) et cela est du à la domination des orbitales  $p$  de N alors que, la contribution des orbitales  $p$  de As diminue. La bande d'énergie allons de 10 eV jusqu'au niveau de Fermi ( $VB_{max}$ ) est formée par les états  $p$  des trois atomes Ga, N et As, avec une petite contribution de l'orbitale  $d$  de Ga et As pour l'orientation (001). Pour la même bande la contribution des orbitales est différente pour les superéseaus d'orientation (110), et cela est du principalement à la participation des orbitales  $p$  des atomes Ga et As, avec une forte contribution d'un mélange des orbitales  $s$  et  $p$  de N. En particulier, il est démontré que l'ensemble de la structure de la bande de valence des SLs ( $GaAs$ )/( $GaN$ ) suivant l'axe de croissance (110) est très différente des structures de bandes de GaAs et GaN.

Pour la contribution des orbitales dans bande de conduction on s'est intéressé au minimum de cette bande où il a été remarqué un mélange des états  $s$ ,  $p$  et  $d$  des atomes Ga, N et As pour les deux axes de croissance (001) et (110). Toutefois, la contribution de l'état  $s$  est différente pour les deux axes de croissances, où on remarque qu'elle augmente pour l'atome Ga et diminue pour l'atome N pour la même bande d'énergie.



**Figure IV-30 :** La densité d'état totale et partielle pour les deux axes de croissance (001) et (110).

D'autre part, nous avons remarqué que le nombre des pics constatés dans la  $VB_{max}$  et  $CB_{min}$  pour le SL's (110) augmente fortement, nous pouvons nous attendre à ce que la zone de folding soit responsable de l'implication des états des atomes Ga et N dans ces pics. Ces investigations montrent que ce comportement suivant l'axe de croissance

(110) est probablement dû à une forte hybridation de  $sp$  entre les atomes Ga et N. Ce couplage est plus grand dans SL (3,1) et se réduit dans d'autres cas (SL (5,1) et SL (7,1)). Il est clair d'après ces résultats que les orbitales ne contribuent pas de façon similaire pour les deux bandes  $VB_{max}$  et  $CB_{min}$  dans les SL's (001) et (110), ce qui peut probablement expliquer le grand paramètre de courbure observé dans les nitrures dilués.

### III- Conclusion

Finalement, nous avons présenté un calcul *ab-initio* originel des propriétés structurales et électroniques des alliages Ga(As,N) cubique et tétragonale et des SLs  $(\text{GaAs})_m/(\text{GaN})_n$  utilisant la méthode *PLW-FPLMTO*, qui s'avère être en générale, un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux. La méthode *PLW-FPLMTO* c'est révélée bien adaptée pour l'étude des propriétés des matériaux tels que les matériaux nitrurés. Les résultats des propriétés électroniques des systèmes massifs GaAsN montrent que le paramètre de désordre qui se produit dans les ternaires dilués se produit pour des concentrations de N supérieur à 7%. Nous avons établie une étude comparative entre les deux axes de croissance (001) et (110). Le travail actuel montre que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour ces superréseaux sont constituées par un mélange des états de leurs constituants. En particulier, il a été montré que les structures de bandes suivant l'axe de croissance (001) sont très différentes de celles du superréseau suivant l'orientation (110). Et ceci est dû à la forte hybridation de  $sp$  entre les atomes Ga et N.

# Références bibliographiques

- [1] S.Y.Savrasov, Phys.Rev.B54 (1996)16470.
- [2] J.P.Perdew and Y.Wang, Phys. Rev. B45(1992)13244.
- [3] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol 30 (1944) 5390.
- [4] W.Li, M.Pessa and J.Likonen, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2864.
- [5] M.I. Ziane, et al., Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 1138.
- [6] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401(2009).
- [7] N. Mehnane, N. Oukli, H. Abid, Chin. J. Phys. 52 (2014) 1576.
- [8] W.Shan, K.M.Ya, W.Walukiexicz, and J.W.Ager, E.E.Haller et al., Reduction of band-gap energy in GaNAs and AlGaNAAs synthesized by N+implementation, Appl. Phys.Lett.75,1410,1999.
- [9] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B 1, 3351 (1970); R. Hill and D.Richardson, J. Phys. C 4, (1971) L289.
- [10] James E. Bernard and Alex Zunger, Optical Bowing in zinc chalcogenide semiconductor allos, Phys. Rev. B.34, 8, (1986).
- [11] R.H. Parmenter, Phys. Rev. 97, (1955) 587.
- [12] S. Krishnamurthy, A, Sher and A.B. Chen, Phys. Rev. Lett. 55, (1985) 320.
- [13] J.E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B 36, 6, (1987) 3199 .
- [14] M. Ferhat and F. Bechstedt, First-principales calculations of gap bowing in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  alloys :Relation to structural and thermodynamic propreties, Phys, Rev. B. 65, (2002) 075213.
- [15] J. A. Van Vechten and J. K. Bergstresser, Phys. Rev. B 1, (1970) 3351.
- [16] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2051.
- [17] Henry Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, Masson, Paris (1998).
- [18] A.T. Meney, Superlatt. Microstruct. 11 (1992) 31.
- [19] J. Los, A. Fasolino, A. Catellani, Microelectron. J. 26 (1995) 745.
- [20] F. Mireles, S.E. Ulloa, Phys. Rev. B 62 (2000) 2562.
- [21] W. Batty, U. Ekenberg, A. Ghiti, E.P. O'Reilly, Semicond. Sci. Tech. 4 (1989) 904.
- [22] B.A. Foreman, Phys. Rev. B 49 (1994) 1757.
- [23] D.L. Smith, Solid State Commun. 57 (1986) 919.
- [24] C. Mailhot, D.L. Smith, Phys. Rev. B 35 (1987) 1242.
- [25] N.E. Christensen, I. Gorczyca, Phys. Rev. B 44 (1991) 1707.
- [26] Y.C. Yan, et al., Phys. B 407 (2012) 112.

# Conclusion générale

Les propriétés physiques des matériaux jouent habituellement un rôle important dans la sélection d'un matériau pour une application bien particulière. L'intérêt essentiel, réside sur la connaissance élémentaire de ces propriétés fondamentales et comment ces dernières peuvent être modifiées par de nombreux facteurs. D'au moins jusqu'à ce jour, il a fait valoir que technologiquement, le matériau GaAs a été le plus important composé semiconducteur, qui présente un certain nombre de propriétés clés qui lui permettent ainsi que ses alliages de les trouver dans divers applications électroniques et optoélectroniques. Afin de rappeler certaines propriétés intéressantes de ce matériau, et d'autre binaire tel que le GaN, ainsi que l'alliage ternaire constitué par ces binaires et plus particulièrement les alliages  $GaAs_{1-x}N_x$  nous avons effectué dans cette thèse un calcul du premier principe en se basant sur la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec un potentiel totale (FP-LMTO) implémentée dans le code de calcul *lmtART*. Les calculs faits sur nos ternaires  $GaAs_{1-x}N_x$  massifs et les binaires qui les forment nous ont permis d'analyser dans un premier temps les propriétés structurales et électroniques (paramètre de réseau d'équilibre, module de rigidité  $B$  et sa première dérivée) obtenus en employant l'approximation de la densité locale (LDA), et de les comparer avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux publiés dans d'autres travaux de recherches. Les résultats indiquent clairement que nos binaires possèdent un gap directe au point  $\Gamma$ . nous avons constaté que la bande de valence (VB) près du niveau de Fermi  $E_f$  est principalement formée par les orbitales de type  $p$  de l'atome As et des atomes d'azote, tan dis que il ya beaucoup d'orbitales qui contribuent grandement près du bas la bande de conduction (CB)  $p, s$  de l'atome As, Ga et N atomes pour GaAs et GaN, respectivement. Après avoir tiré les informations nécessaires liées aux composés binaires le GaAs et le GaN, l'étape suivante était consacrée à l'étude des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires  $GaAs_{1-x}N_x$ . Nous avons utilisé dans cette partie, les valeurs des paramètres de mailles de nos composés binaires comme paramètres d'entrée par le biais de la loi de Vegard, afin d'optimiser nos structures ternaires et d'obtenir par l'optimisation structurale à l'aide de l'approximation (LDA), les paramètres des réseaux d'équilibres, les modules de compressibilités et ses dérivées premières. L'influence de



l'élément de substitution sur la variation de constante de réseau et le module de compressibilité a été montrée et discutée. Les matériaux à base de nitrure font depuis longtemps l'objet d'un intérêt permanent de la part de la communauté scientifique. Cependant les origines de ces influences sont souvent méconnues ou mal-connues et les méthodes semi-empiriques cherchant à les expliquer se sont multipliées. Les résultats des calculs *ab-initio* sur les propriétés structurales et électroniques que nous avons obtenus conduisent aux mêmes conclusions faites dans d'autres travaux de recherches. Le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la quantité du nitrure dans l'alliage ternaire. Pour les propriétés électroniques, nous nous sommes concentrés sur l'action de du nitrure exercée sur la structure cristallographique en inspectant deux paramètres essentiels : le gap d'énergie et la densité d'état. Comme résultats nous avons constaté que le gap d'énergie diminue puis augmente avec la teneur en nitrure. Cela est dû au rôle primordiale des niveaux localisés à la réaction des sous bandes au dessous de la bande de conduction du matériau hôte. Pour comprendre ce qui se produit dans le cas du  $GaAs_{1-x}N_x$ , la contribution de la densité d'état totale et partielle ont été calculé, l'inspection des résultats montre que dans la bande de conduction plus exactement la partie ( $BC_{min}$ ) est faite d'une mixture d'orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  des atomes As, Ga et N ainsi, l'introduction d'une quantité de nitrure de ( $x= 0.125, 0.083, 0.063$ ) provoque un effet de désordre, et que la partie haute de la bande de valence ( $BV_{max}$ ) n'est pas reliée par l'augmentation d'azote dans l'alliage  $GaAs_{1-x}N_x$ . Pour comprendre l'origine du très grand paramètre de courbure de ces alliages on a préféré utiliser la méthode développée par "Zunger" pour le calcul du paramètre de courbure. Les résultats obtenus pour le paramètre de courbure du gap d'énergie dépendent fortement de la teneur en nitrure, cela a été expliqué par le fait que les éléments N et As ont une différence dans la composition chimique et de la taille atomique, et que le paramètre de désordre qui se produit dans les ternaires dilués se produit pour des concentrations de N inférieure à 7% et une concentration supérieure à 93% pour les atomes Ga et As.

Dans la deuxième partie de notre travail de thèse, nous avons effectué des calculs en utilisant toujours la méthode des *FP-LMTO* pour les système  $SL(m,n)$  suivant les deux axes d'orientation (001) et (110) dans la phase zinc blende. Les superréseaux étudiés dans cette thèse étaient :  $GaAs_m/GaN_n$  avec  $m$  le nombre de monocouches GaAs,  $n$  le nombre de monocouches, dans la structure tétragonale (une super cellule contenant 8 atomes). La différence pour les superréseaux avec les axes de croissances (001) et (110) commence à se produire pour  $(m+n) > 2$ .

D'autre part nous avons remarqué que le paramètre de maille pour les superréseaux  $SL(I, I)$  sont près de la moyenne de ceux de leurs parents massifs ce qui confirme que l'approximation du cristal virtuel (VCA) est valable pour nos système. Nous avons aussi décrit les propriétés structurales et électroniques de nos systèmes  $SL GaAs_m/GaN_n$ . Les calculs des densités d'états totales et partielles ainsi que les structure de bande ont montré que : le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction pour ces superréseaux sont constitués par un mélange des états de leurs constituants. En particulier, il a été montré que les structures de bandes suivant l'axe de croissance (001) sont très différentes de celles suivant l'orientation (110). Cela est du à la forte hybridation de  $sp$  entre les atomes Ga et N. En résumé, notre travail a exploré plusieurs propriétés structurales et électroniques des ternaires  $GaAs_{1-x}N_x$  ainsi que celles des superréseaux  $SL GaAs_m/GaN_n$  qui démontrent des propriétés fondamentales et technologiques. De nombreux aspects de leurs comportements dans les structures à puits quantiques restent méconnus et il serait intéressant d'exploiter ces aspects afin de les utilisés comme paramètres d'entrées pour répondre aux quelques questions liées à ces structures, très prometteuses pour les dispositifs optoélectroniques. Cependant, la mise en place du couplage entre les paramètres issus du calcul  $FP-LMTO$  et simulation des puits quantiques est vraisemblablement difficile et nécessite un outil performant qui tien en compte de la structure des matériaux utilisés.

## Résumé

Le développement rapide de l'optoélectronique n'aurait pas lieu sans une excellente connaissance des propriétés des matériaux utilisés. L'étude des matériaux semiconducteurs occupe une place particulière et représente une étape essentielle dans la conception de n'importe quel dispositif optoélectronique.

Le présent travail de recherche a été réalisé au sein du *laboratoire des Matériaux Appliqués (AML)* de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.

L'objectif principal de part cette thèse est d'apporter une contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés binaires GaAs et GaN, de alliages ternaire  $GaAs_{1-x}N_x$ , comme il s'adresse au superréseaux GaAs/GaN composé à partir de ces binaires et traite l'influence des axes de croissances 001 et 110 sur les propriétés de ces systèmes en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec un potentiel totale (*FP-LMTO*) en employant l'approximation de la densité locale (*LDA*) implémentée dans le code de calcul *lmtART* qui est considérée comme un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux utilisés à réaliser des dispositifs électronique et optoélectroniques.

## ملخص

إن التطور السريع في الإلكترونيك الضوئية لم يكن ليحدث دون المعرفة الوافية لخصائص المواد المستعملة. و إن دراسة المواد الأشباه الناقلة احتلت مكانة خاصة كما أنها تمثل خطوة أساسية لتصميم الأجهزة الضوئية.

تم تنفيذ هذا العمل على مستوى مخبر المواد التطبيقية بجامعة جيلالي اليابس بسيدي بلعباس. الهدف الأساسي لهذا العمل هو تقديم مساهمة لدراسة الخصائص الهيكلية و الالكترونية للمواد المركبة GaAs و GaN و المركب الثلاثي  $GaAs_{1-x}N_x$  كما يتعرض هذا العمل إلى دراسة خصائص الشبكات الممتازة المتكونة من GaAs و GaN ومدى تأثير اتجاهات التنمية البلورية 001 و 110 على خصائص هذه الشبكات باستعمال نظرية المبدأ الأول (*FP-LMTO*) في إطار مقارنة الكثافة المحلية (*LDA*) و الموجودة في برنامج الحساب *lmtART* والذي يعتبر أداة فعالة للتنبؤ بمواد جديدة تستعمل في تصميم الأجهزة الالكترونية والضوئية.