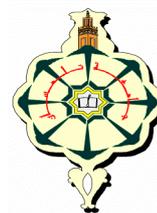


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.
UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID DE TLEMCCEN.



FACULTE DES SCIENCES

Département de physique



**Laboratoire d'Etude et Prédiction des Matériaux
Unité de recherche Matériaux et Energies Renouvelables**

MEMOIRE DE MAGISTER

EN

PHYSIQUE de la MATIERE CONDENSEE et des SEMI-CONDUCTEURS

Par :

Melle Nassima Madini

**Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques
du GaAsN.**

Soutenu le : / 11/ 2010 devant le jury :

Mr. A. Houari
Mr. G. Merad
Mr. A. Benzair
Melle. I.H. Faraoun

Professeur à l'Université de Tlemcen.
Professeur à l'Université de Tlemcen
Professeur à l'Université de Sidi Belabbes
M.C. -A- à l'Université de Tlemcen.

Président.
Encadreur.
Examineur.
Examineur.

Année universitaire 2009/2010

Remerciements

Je me dois tout d'abord de remercier chaleureusement mon encadreur, Mr. Pr. **Ghouti Merad** qui, par son humeur, son humanité et sa ténacité, m'a permis de finaliser enfin ce manuscrit. Sa disponibilité tant sur le plan professionnel que personnel a contribué grandement à ne pas baisser les bras dans les moments les plus difficiles. Qu'il sache toute la gratitude et la reconnaissance que j'ai envers lui.

Je voudrais également remercier mes collègues de travail du laboratoire de recherche: Amina Larabi, Aouatef Sari pour leur aide précieuse. Je tiens aussi à remercier Melle Faraoun pour ses discussions scientifiques enrichissantes.

Que les membres du jury : Pr. A. Houari ; Pr. A. Benzair ainsi que Melle I. H. Faraoun MCA reçoivent mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail, pour leurs remarques et recommandations précieuses.

Je veux saluer tous ceux qui, de près ou de loin, d'un point de vue surtout personnel et amical, ont largement participé à l'achèvement de ce travail: Asma Menaour et Chabha Aït Ahmed.

Un grand merci finalement à ma mère et ma petite fille Sirine, ma famille qui ont su me redonner le sourire après chaque déception.

Nassima

Table des matières

Remerciements.....	2
Table des matières.....	3
Liste des figures.....	8
Liste des tableaux.....	12
Introduction générale et perspectives.....	13
 Chapitre I : Revue générale sur le GaAsN	 19
Bref aperçu I.....	20
Introduction	21
I.1. Intérêt technologique.....	21
I.1.1. Télécommunication par fibres optiques.....	21
•Hétérostructures à émission laser.....	23
•Exemple d'HS à technologie VSCEL.....	25
I.1.2. Effet photovoltaïque.....	28
I.2. Intérêt physique du GaAsN.....	30
I.2.1. Le GaAsN à l'exception des semi-conducteurs III-V.....	30
I.2.2. Origine de la singularité du GaAsN selon la littérature.....	33
a) Etat de d'art de la croissance du GaAsN.....	33
• Exemple de croissance du GaAsN.....	33
b) Comportement du GaAsN dans les quatre régimes de croissance des N-III-V.....	38
• Régime de dopage ($x \leq 10^{-5}$).....	38
• Régime ultra-dilué ($10^{-5} \leq x \leq 1.5 \cdot 10^{-3}$).....	38
• Régime intermédiaire ($1.5 \cdot 10^{-3} \leq x \leq 2.5 \cdot 10^{-2}$).....	38
• Régime des hautes concentrations ($x \geq 2.5 \cdot 10^{-2}$)	40
I.2.3. Caractéristiques uniques du régime intermédiaire.....	40
a) Discussion des transitions E_+ et E_-	40
b) Débat sur la transition E_1 (L_{6v} - L_{6c}) ^[49]	42
c) Masse effective.....	42

d) Décalage des puits quantiques dans la structure GaAs/GaAsN	43
I.3. Conclusion et contexte du projet.....	45
Bibliographie I.....	47

Chapitre II: Fondement théorique 51

Bref aperçu II.....	52
Introduction.....	53
II.1. Principes Ab initio.....	53
II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	56
II.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn ^[1]	56
a) Idée de la fonctionnelle de la densité.....	56
b) Théorème de Hohenberg et Kohn.....	57
II.2.2. Formalisme de Kohn et Sham.....	58
II.2.3. Approximation de la densité locale.....	59
II.2.4. L'approximation non-locale GGA.....	60
II.3. Ondes planes et théorème de Bloch dans le formalisme DFT	61
II.4. Méthode des Pseudopotentiels.....	61
• Méthode des pseudopotentiels à normes conservée.....	64
II.5. Approximations numériques.....	65
II.5.1. Nombre d'ondes planes.....	65
II.5.2. Echantillonnage des points \mathbf{k}	66
II.6. Conclusion.....	67
Bibliographie II.....	68

Chapitre III : Etude ab initio des propriétés structurales du GaAsN volumique..... 69

Bref aperçu III.....	70
----------------------	----

Introduction.....	71
III.1.Propriétés structurales des composés GaAs et le GaN.....	71
III.1.1. Structure cristalline.....	71
III.1.2.Modélisation	71
III.1.3.Optimisation des calculs et critères de convergence.....	73
III.1.4. Structure d'équilibre.....	71
III.1.5. Procédure de calcul	73
III.2.Propriétés structurales du GaAsN volumique.....	74
III.1.1. Paramètre de maille et module de compression.....	77
III.2.2.Modélisation.....	78
III.2.3.Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration.....	81
III.2.4.Influence d'une impureté d'azote sur la longueur des liens atomiques dans le GaAs _{1-x} N _x :x=0.031 et x=0.037.....	84
III.3.Conclusion.....	87
Bibliographie III.....	88

Chapitre IV: Effet de l'azote sur les propriétés électroniques de l'alliage..... 90

Bref aperçu IV.....	91
Introduction.....	92
Partie I : Propriétés électroniques du GaAs et GaN.....	92
IV.1. Notion de base sur les structures de bandes	92
Partie II : Origine de la diminution du gap dans le GaAs _{1-x} N _x volumique.....	97
IV.2.Effet de la relaxation structurale sur la structure électronique du GaAsN simulé 64-atomes GaAsN (x=0.003).....	97
IV.2.1.Effet de la relaxation structurale sur la structure électronique du GaAs.....	98

IV.2.2. Etude de l'effet de la relaxation du GaAs _{1-x} N _x : x=0.031 sur le GaAs GaAs _{1-x} N _x :x=0.031 sur le GaAs : 64 atomes.....	99
IV.2.3. Comparaison de la structure de bande GaAs _{1-x} N _x : x=0.031 volumique.relaxée avec le GaAs volumique relaxé.....	100
IV.3. Variation du gap de l'alliage GaAs _{1-x} N _x	101
IV.4. Calcul des densités d'états électroniques.....	105
IV.4.1. Notion de la densité électronique d'états DOS.....	105
IV.4.2. Comparaison des densités d'états électroniques totales du GaAs, GaN et GaAs _{1-x} N _x : x=0.031.....	105
IV.4.3. Densité d'états électroniques partiels du GaAs _{1-x} N _x : x=0.031	108
IV.5. Effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie dans le GaAs, GaN et le GaAsN.....	110
IV.6. Masse effective et porteurs de charge.....	113
IV.6.1. Notion de la masse effective.....	113
IV.6.2. Calcul des masses effectives	114
IV.7. Densité de charge électronique de l'azote au point	117
IV.8. Directionnalité de la fonction d'onde de l'azote.....	117
IV.9.Etude de la variation de la bande interdite par la méthode des pseudopotentiels effectifs	120
IV.10. Conclusion.....	122
Bibliographie IV.....	124
 Chapitre V : Effet de la contrainte épitaxiale sur GaAsN.....	 126
 Bref aperçu V.....	 127
Introduction	128
V.1. Description théorique de l'effet de la contrainte épitaxiale.....	128
V.2.Effet de la contrainte sur les propriétés structurales du	

GaAsN.....	130
V.2.1. Calcul du paramètre de maille perpendiculaire.....	130
V.2.2. Variation du paramètre de maille perpendiculaire en fonction de la concentration d'azote	130
V.2.3. Effet de contrainte sur les propriétés électroniques.....	132
V.3. Conclusion.....	134
Bibliographie v.....	135
VI. Conclusion générale.....	136

Liste des figures

Figure I.1.	Variation de la bande interdite des alliages III-V en fonction de leur paramètre de maille.....	22
Figure I.2.	Spectre d'absorption d'une fibre optique fabriquée à base de silice (SiO ₂).....	25
Figure I.3	Représentation des décalages de bandes de valence et de conduction pour l'InGaAs, GaAsN et le GaInAsN, tiré des travaux de Kondow.....	25
Figure I.4	Structure d'un laser à émission normal VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting).....	26
Figure I.5	a) Image de puits quantiques InAs/InGaAsN réalisée sur la matrice d'InGaAsN/GaAsN à l'aide d'un micrographe TEM (pour Transmission Electron Microscopy); la section transverse de la région active de l'HS est montrée. b) Diagramme de la profondeur la bande interdite.....	27
Figure I.6	Spectre PL d'HS InAs/InGaAsN/GaAsN à base de puits quantiques (QW) émettant dans les longueurs d'ondes des télécommunications. A) QW d'In _{0.38} GaAsN _{0.026} /GaAsN _{0.04} . B) et C) des monocouches d'InAs sont ajoutées pour pouvoir atteindre 1550 nm.....	27
Figure I.7	Exemple d'une cellule photovoltaïque tri-jonction a) et une cellule multi-jonction envisagée avec l'InGaAsN b). La gamme d'énergie à laquelle chaque étage a été conçu pour absorber est également indiquée. Tiré des travaux de Friedman.....	29
Figure I. 8	Spectre d'électroreflectance de l'alliage GaAsN avec une concentration x=0.022, déposé sur un substrat de GaAs. La transition du gap du GaAs à 1.52 eV est notée (E ₀ +Δ ₀). Le déplacement du gap du GaAs _{0.078} N _{0.022} est observé à 1.19 eV (E ₀). Un autre pic apparaît très bien à 1.83eV, correspondant à l'énergie E ₊	32
Figure I.9	Images montrant des séquences RHEED (Reflection high-energy electron diffraction) de la croissance du GaAs _{1-x} N _x par la technique MBE.L'azote est incorporé par des sources plasma RF I) Croissance à 450 °C II) Croissance à 550 °C III) 575 °C. a) Substrat GaAs b) Début de la croissance c) Pendant la croissance d) fin de la croissance 100 nm (7 ML	

	pour mono-layer ou mono-couches). y_1 y_2 y_3 : échantillons ayant les concentrations 1.54%, 1.75% et 0.05% / 3.2% respectivement.....	35
Figure I. 10	Images SEM (Scanning Electron Microscopy) de nano-fil (NW pour Nano-Wire) du GaAsN pour 2.7 % d'azote sur substrat GaAs (111) B (dopé B à 10^{18}cm^{-3}), dans la direction [100], pour des vitesses : a) 0.4 ML/s à $T= 470 \text{ }^\circ\text{C}$, b) 2ML/s à $T= 520 \text{ }^\circ\text{C}$. Croissance réalisée par la technique MS (Magnetron-Sputtering).....	37
Figure I. 11	Images SEM du GaAsN pour les températures $T= 470, 520, 590 \text{ }^\circ\text{C}$ (croissance du GaAsN effectuée par la technique MS sur GaAs (111) B).....	37
Figure I.12.	Images SEM du GaAsN cru sur le silicium Si(111) par la technique MS à $T=470 \text{ }^\circ\text{C}$ et la vitesse 0.4 ML/s.....	37
Figure I.13.	Spectre de photoluminescence (PL) du GaAsN en fonction de la concentration d'azote, travaux de Makimoto.....	39
Figure I.14.	Représentation d'Hétérostructures (HS): HS de type I (confinement des trous et électrons dans la région active A), HS de type II : confinement des électrons se fait dans la région active et celui des trous dans la barrière B.....	43
Figure II.1.	Forme générale de $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, $\Psi_j(\mathbf{r})$ pour la détermination d'un pseudopotentiel, d'après Payne et coll.....	62
Figure II.2.	Représentation schématique de l'approximation des pseudopotentiels dans un solide. Les noyaux atomiques ainsi que les électrons de cœurs sont considérés comme étant inertes aux interactions chimiques. Par contre, les pseudopotentiels traitent uniquement les électrons actifs chimiquement, les électrons de valence.....	63
Figure III.1.	Structure Zinc Blende de l'arséniure de gallium.....	72
Figure.III.2	Organigramme représentant la procédure de calcul de l'optimisation structurale.....	76
Figure III.3.	Représentation schématique du principe des conditions aux limites périodiques pour une supercellule à deux dimensions.....	79
Figure III.4	Visualisation de la structure $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pour la concentration $x=3.1\%$	83

Figure III.5.	Influence de l'azote sur les liens Ga-As dans le cas des concentrations $x=0.031$ et $x=0.037$	85
Figure IV.1	(a) Exemples d'une maille élémentaire dans un réseau à deux dimensions, (b) Maille de Wigner- Seitz.....	93
Figure IV.2.	Zone de Brillouin de la structure zinc blende.....	94
Figure IV.3.	Structure de bande du GaAs.....	96
Figure IV.4.	Structure de bande du GaN.....	96
Figure IV.5.	Comparaison de la structure de bande du $\text{GaAs}_{31}\text{N}_1$ relaxé et non relaxé. Les courbes continues représentent la dispersion de la structure non relaxée. Les courbes discontinues représentent la dispersion de la structure relaxée.....	98
Figure IV.6.	Comparaison de la structure de bande du GaAsN relaxé avec celle du GaAs contraint avec les positions du GaAsN relaxé. Les courbes continues représentent la dispersion de la structure du GaAsN relaxé. Les courbes discontinues représentent la dispersion de la structure du GaAs avec les positions du GaAsN relaxé.	105
Figure IV.7.	Comparaison de la structure de bande du $\text{GaAs}_{31}\text{N}_1$ relaxé avec la structure de bande du GaAs.....	101
Figure IV.8.	Changement de la bande interdite du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration d'azote calculé par le code WIEN2K en utilisant la fonctionnelle GGA d'Engel et Vosko (EV) à partir des structures relaxées du chapitre II. Les points noirs représentent les structures CFC ; les points blancs représentent les structures CS ; les cercles hachurés représentent les gaps d'énergie calculés avec Abinit. $\Delta E_g = E_g(\text{GaAs}) - E_g(\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x)$	102
Figure IV.9.	Densité d'états électroniques totale du GaAsN.....	106
Figure IV.10.	Densité d'état totale du GaAs.....	107
Figure IV.11.	Densité d'état totale du GaN.....	107
Figure IV.12.	Densité d'états partiels du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$	109
Figure IV.13.	Effet de la pression hydrostatique sur le gap aux points de hautes symétries dans le GaAs.....	112
Figure IV.14.	Effet de la pression hydrostatique sur le gap au point Γ dans le GaN.....	112

Figure IV.15.	Effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie du GaAsN.....	113
Figure IV.16.	Visualisation de la densité de charge de la fonction d'onde de la première bande de conduction du GaAs _{1-x} N _x : x=0.009 au point Γ en trois dimensions. L'atome d'azote est disposé au milieu du cube afin de mieux visualiser sa densité de charge électronique.....	119
Figure IV.17	Visualisation de la fonction d'onde de la première bande de conduction du GaAs _{1-x} N _x : x=0.009 au point Γ en 3 dimensions. L'axe des z représente l'amplitude de la fonction d'onde.....	120
Figure IV.18.	Effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie du GaAs _{1-x} N _x : x=0.031.....	121
Figure V.1	Variation du paramètre de maille contraint en fonction de la concentration d'azote, $a_{L,theo}$ et $a_{L,exp}$ sont les paramètres de maille contraints théorique calculé dans le présent travail et le paramètre de maille expérimental, respectivement	131
Figure V.2	Structure de bande du GaAs ₃₁ N ₁ contraint (contrainte épitaxiale).....	132
Figure V.3	Structure de bande du GaAs contraint.....	133

Liste des tableaux

Tableau I.1	Notations des principales transitions optiques dans le GaAs (la matrice hôte du GaAsN) à 300 K.....	32
Tableau III.1	Propriétés électroniques des atomes Ga, As, N séparément. Les valeurs de l'électronégativité de Pauling sont prises ^[9]	73
Tableau III.2	Paramètre de maille et module de compression calculés dans le présent travail comparés aux résultats expérimentaux et théoriques de la littérature ; a est le paramètre de maille, l est la longueur de la liaison atomique et B est le module de compression.....	78
Tableau III.3	Représentaion les différentes structures optimisées, x désigne la concentration d'azote dans le GaAs _{1-x} N _x	81
Tableau III.4	Variation du paramètre de maille cubique a _c (Å) en fonction de la concentration d'azote x (%)......	82
Tableau IV.1	Energies de gap du GaAs et GaN, respectivement, aux points de haute symétrie.....	97
Tableau IV.2	Énergies de gap du GaAs _{1-x} N _x en fonction de la concentration x calculées avec le code Abinit et le code WIEN2K pour des structures relaxés avec le code Abinit du chapitre précédent.....	103
Tableau IV.2	Présentation des valeurs dE/dP (meV/bar) pour le GaAs, GaN et le GaAs _{1-x} N _x : x=0.031	111
Tableau IV.3	Masses effectives des porteurs de charge du GaAs au point Γ ...	116
Tableau IV.4	Changement des masses effectives dans le GaAsN avec la concentration x.....	116

Chapitre I : Introduction générale

Aperçu général

Grâce à leurs propriétés physiques remarquables, les semi-conducteurs ne cessent de faire progresser l'industrie électronique. En particulier, la découverte des semi-conducteurs III-V a permis une nouvelle alternative pour l'électronique moderne. C'est en fait la nature directe du gap d'énergie de la plupart de ces matériaux qui leur confère une place privilégiée dans le domaine de la fine pointe de l'optoélectronique. De plus, la possibilité de réaliser des alliages binaires, ternaires ou encore quaternaires à partir des composés III-V a permis l'essor d'une multitude de choix pour réaliser de nouveaux dispositifs optoélectroniques pouvant couvrir une gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet avec des paramètres de maille assez variés [1,2]. Dans ce contexte, un intérêt particulier est dédié aux nitrures III-V [3, 4,5] car l'incorporation d'une faible quantité d'azote dans ces semi-conducteurs permet la modification considérable de leurs propriétés physiques et ainsi révéler de nouvelles perspectives.

Dans le cas particulier du GaAs, l'ajout de quelques pourcents d'azote produit une diminution rapide de son énergie de gap tout en conservant sa nature directe. Cette réduction est accompagnée d'une baisse importante de son paramètre de maille. La combinaison de ces deux propriétés dans le GaAsN est inhabituelle comparée au semi-conducteurs III-V traditionnels [6, 7, 8, 9, 10, 11]. De telles caractéristiques lui révèlent un intérêt considérable pour de nombreuses applications en photonique. Une des applications les plus prometteuses est la réalisation de diodes Lasers œuvrant efficacement dans la gamme de longueurs d'ondes 1.3 μ m et 1.55 μ m destinées aux télécommunications par fibres optiques [12, 13, 14]. D'autre part, le GaAsN permet la fabrication d'hétérostructures construites sur un choix très varié de semi-conducteurs, soit par exemple les binaires III-V comme le GaAs, InP, InAs, les ternaires III-V, le GaAsP, InGaAs et le quaternaire III-V InGaAsN [15] ou encore le silicium [16, 17]. Enfin, des applications dans le domaine photovoltaïque peuvent être réalisées [18, 19, 20].

Néanmoins, si les applications du GaAsN s'avèrent éventuellement intéressantes aux plans technologique et industriel, l'origine du changement de ses propriétés physiques sous l'effet de l'azote demeure encore ambiguë. La grande électronégativité et le petit rayon connus de l'atome d'azote provoquent des fluctuations importantes dans l'alliage entraînant non seulement une baisse surprenante de son énergie de gap mais

aussi perturbe de façon significative ses propriétés structural-es et optiques. C'est dans le but d'apporter une explication fondamentale du comportement du GaAsN sous l'effet d'azote que nous dédions ce travail.

Bien que le GaAsN soit récemment très étudié, beaucoup reste à définir pour la compréhension fondamentale du changement de ses propriétés physiques. En effet, la majorité des études sur le GaAsN sont réalisées par le biais d'expériences faisant appel à des techniques de caractérisation. Les études théoriques quant à eux sont très peu rapportées en littérature.

Dans le présent projet, nous proposons une étude théorique de type Ab initio du composé $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [21, 22]. Cette méthode est aujourd'hui très utilisée pour simuler les propriétés de la matière à l'échelle atomique car d'une part, elle ne fait intervenir aucune donnée expérimentale dans les calculs, et d'autre part, elle permet la résolution de l'équation de Schrödinger avec un minimum de ressources informatiques en comparaison à d'autres méthodes. Nous nous servons principalement du code **Abinit** [27] qui utilise une base d'onde plane avec des pseudopotentiels [25, 26] dans le cadre de la DFT. L'approximation de la densité locale (LDA) [23, 24] est employée dans la plupart de nos simulations. Le code **WIEN2K**[28] est aussi utilisé afin de reprendre quelques propriétés électroniques calculées avec le code **Abinit**.

Ce document est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre concerne la présentation d'une étude bibliographique, exposant l'état des connaissances actuelles sur le GaAsN. Ce chapitre sert d'introduction aux chapitres suivants.

Le second chapitre présente le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Nous discutons, en particulier, des fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous exposons également les différents principes sur lesquels sont fondées les approximations physiques et numériques utilisées dans le code **Abinit**. Nous expliquons aussi le formalisme des ondes planes ainsi que celui des pseudopotentiels.

Le troisième chapitre porte sur le calcul des propriétés structurales de l'alliage GaAsN. Nous nous attardons dans un premier temps sur le calcul préliminaire des propriétés structurales des semi-conducteurs binaires GaAs et GaN, sur lesquels est basé le GaAsN. L'objectif de cette étude sert d'une part à reproduire les propriétés physiques connues de ces semi-conducteurs afin de valider la méthode de calcul utilisée, et d'autre part, à de comparer les propriétés physiques de l'alliage avec les

semi-conducteurs binaires. Les résultats de ce chapitre servent de référence à notre ultérieure étude sur le GaAsN.

Le calcul des propriétés électroniques est discuté dans le chapitre quatre. Nous évaluons en premier abord le gap d'énergie du GaAsN pour différentes concentrations d'azote au point Γ . Par la suite, nous analysons en particulier la structure de bande, la densité d'état électronique pour une concentration donnée.

Nous étudions finalement l'effet de la contrainte épitaxiale dans le GaAsN sur le substrat GaAs dans le chapitre cinq.

Bibliographie

- [1] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, et L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89, 5815 (2001).
- [2] I.A. Buyanova, G. Pozina, P.N. Hai, N.Q. Thinh, J.P. Bergman, W.M. Chen, H.P. Xin, et C.W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2325 (2000).
- [3] W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W.I. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, H.P. Xin, et C.W. Tu, *Phys. Status Solidi B* 223, 75 (2001).
- [4] Y. Zhang, B. Fluegel, M.C. Hanna, J.F. Geisz, L.-W. Wang, et A. Mascarenhas, *Phys. Status Solidi B* 240, 396 (2003).
- [5] I. Suemune, K. Uesugi, et T.-Y. Seong, *Semicond. Sci. and Technol.* 17, 755 (2002).
- [6] I.A. Buyanova, W.M. Chen, et B. Monemar, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 6, 1 (2001).
- [7] Y. Zhang et A. Mascarenhas, *Phys. Rev. B* 61, 15562 (2000).
- [8] P. Wei, M. Chicoine, S. Gujrathi, F. Schiettekatte, J.-N. Beaudry, R.A. Masut, et P. Desjardins, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 908 (2004).
- [9] S.G. Spruytte, C.W. Coldren, J.S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, et M.C. Larson, *J. Appl. Phys.* 89, 4401 (2001).
- [10] L. Bellaiche, S.-H. Wei, et A. Zunger, *Phys. Rev. B* 54, 17568 (1996).
- [11] L. Bellaiche, S.-H. Wei, et A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3558 (1997).
- [12] J.-Y. Yeh, N. Tansu, et L.J. Mawst, *Lett.* 40, 739 (2004).
- [13] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, A.E. Botchkarev, N.N. Nelson, M.M.E. Fahmi, J.A. Griffin, A. Khan, S. Noor Mohammad, D.K. Johnstone, V.T. Bublik, K.D. Chsherbachev, M.I. Voronova, et V.S. Kasatochkin, *Solid-State Electron.* 46, 2147 (2002).
- [14] D.A. Livshits, A.Yu. Egorov, et H. Riechert, *Electron. Lett.* 36, 1381 (2000).
- [15] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, A.E. Botchkarev, N.N. Nelson, M.M.E. Fahmi, J.A. Griffin, A. Khan, S. Noor Mohammad, D.K. Johnstone, V.T. Bublik, K.D. Chsherbachev, M.I. Voronova, et V.S. Kasatochkin, *Solid-State Electron.* 46, 2147 (2002).

- [16] Z. Pan, Y. T. Wang, L. H. Li, W. Zhang, Y. W. Lin, Z. Q. Zhou, and R. H. Wu, *Journal of Crystal Growth* **217**, 26 (2000)
- [17] M. Reason, N. G. Rudawski, H. A. McKay, X. Weng, W. Ye, and R. S. Goldman, *Journal of Applied Physics* **101**, 083520 (2007).
- [18] A. Mascarenhas et Y. Zhang, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5**, 253 (2001)
- [19] J.F. Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, *Semicond. Sci. and Technol.* **17**, 769 (2002).
- [20] Y. Zhang, A. Mascarenhas, S. K. Deb, H. P. Xin, et C. W. Tu, Heavily nitrogendoped III-V semiconductors for high-efficiency solar cells, *Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2001, p. 1189. IEE
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn' *Phys. Rev.* **136** :B, 864 (1964).
- [22] W. Kohn and L.J. Sham' *Phys. Rev.* **140** :A, 1133 (1965).
- [23] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulon *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [24] R.M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University (2004)
- [25] W.E. Pickett, *comput.Rep.* **9** (1989) 115
- [26] N. Trouillier, J. L. Martins, *Phys. Rev B* **43** (1991) 1993
- [27] X. Gonze et al., *Comp. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Techn. Universit"at Wien, Austria, 2001), ISBN 3- 9501031-1-2.

Chapitre I : Revue générale sur le GaAsN.

Bref Aperçu I

Ce chapitre présente un recueil bibliographique des principaux travaux élaborés sur le GaAsN. Nous exposons en premier lieu les intérêts technologiques du matériau. Nous mettons en relief quelques applications du GaAsN, dans le domaine de l'optoélectronique telles que la réalisation d'hétérostructures à émission laser pour les télécommunications par fibres optiques ou encore la fabrication de multijonctions à effet photovoltaïque pour atteindre le meilleur rendement dans les cellules solaires. Nous détaillons également la description des mécanismes physiques impliqués dans certaines technologies très pointues, telle que les VCSELs. Aussi, nous discutons de l'état de l'art de la croissance du GaAsN et des différents compromis rencontrés pour atteindre les objectifs de l'industrie optoélectronique. Dans ce contexte, nous montrons qu'il est possible de réaliser des nano-fils à base du GaAsN crû sur substrat GaAs, par le choix adéquat des paramètres épitaxiaux. Nous passons par la suite aux intérêts physiques du GaAsN. Nous discutons en particulier de la singularité des propriétés physiques du matériau comparativement aux composés III-V ou encore aux III-V-N. Nous élucidons le comportement du GaAsN dans ses 4 régimes de croissance. Les controverses sur la diminution surprenante de la bande interdite sur GaAsN sous l'effet d'azote sont aussi exposées. Nous évoquons également le changement d'autres propriétés physiques du GaAsN tel que l'apparition des énergies E_+ dans la matrice hôte GaAs, la modification de la masse effective avec l'incorporation d'azote ou encore la formation de paires et d'agrégats d'azote dans le matériau. Nous finalisons ce chapitre par l'exposition des grandes lignes de ce projet.

Introduction

Dans ce chapitre, nous investiguons brièvement les intérêts technologiques du GaAsN et ses aspects physiques fondamentaux. Nous discutons essentiellement de deux applications principales du GaAsN, celle de la télécommunication par fibres optiques et celui de l'effet photovoltaïque pour la conversion de l'énergie solaire. Par la suite, nous exposons, principalement, l'état de l'art de la croissance du GaAsN ainsi que les différents régimes d'incorporation d'azote dans la matrice hôte GaAs. Nous décelons, ensuite, les principaux points controversés à propos des changements des propriétés physiques dans le GaAsN. A la fin de ce chapitre, nous élucidons les objectifs de notre projet et le cadre de travail.

I.1. Intérêt technologique

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le GaAsN compte parmi les matériaux les plus prometteurs pour l'optoélectronique. En effet, il révèle un intérêt considérable pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques œuvrant dans le domaine des télécommunications à fibres optiques ^[1] et des cellules photovoltaïques ^[2,3]. D'autre part, l'alliage s'avère un bon candidat pour fabriquer une multitude de dispositifs électroniques tels que les photodétecteurs à cavités résonantes (RCE), les diodes électroluminescentes (LED) ^[4], les transistors bipolaires à hétérojonctions (HBT) ^[5], les photodiodes à avalanche (APD) ^[6], les cellules solaires ou encore les lasers à semi-conducteurs comme par exemple les lasers à émission de surface à cavité verticale (VCSEL) ^[7,8]. Dans cette section, nous avons choisi de mettre en relief les deux dernières applications citées du GaAsN soit, le domaine des télécommunications par fibres optiques et celui de l'effet photovoltaïque pour les cellules solaires ^[9,10].

I.1.1. Télécommunication par fibres optiques

Les lasers à semi-conducteurs se sont imposés dans un nombre croissant d'applications en optoélectronique et notamment dans le domaine des télécommunications par fibres optiques. Comme le montre la figure I.1, la combinaison des composés de la colonne III et V du tableau périodique des éléments chimiques offre un choix varié de matériaux en termes de gaps d'énergie et de paramètre de maille. En particulier, la nature directe du gap de la plupart des semi-conducteurs III-V favorise les transitions optiques et ainsi atteindre des performances optiques. Nous devons citer ici l'exemple de l'arséniure de gallium (GaAs) et celui du

phosphure d'indium (InP) qui se sont fortement imposés comme matériaux appréciés en optoélectronique.

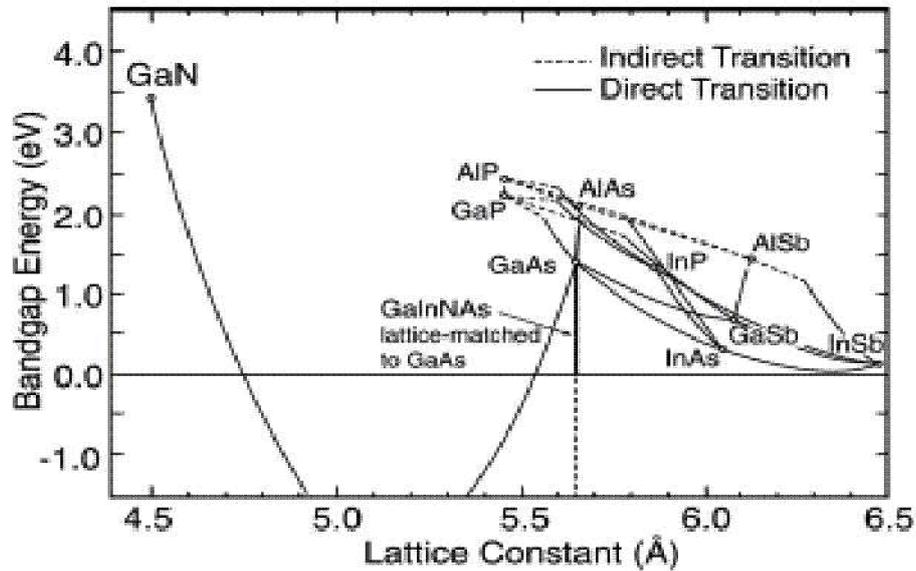


Figure. I.1. Variation de la bande interdite des alliages III-V en fonction de leur paramètre de maille ^[11].

Le défi de l'industrie des télécommunications est d'atteindre les meilleures performances en matière de transmission à travers les fibres optiques. Un tel objectif n'est possible qu'à l'aide de dispositifs optoélectronique émettant efficacement dans la gamme de longueurs d'onde de 1.33 μm et 1.55 μm . Les lasers à semi-conducteurs seraient des matériaux de choix pour de telles applications. En effet, les fibres optiques étant des matériaux généralement fabriquées à base de silice SiO₂ (silicium oxygéné) absorbent intensivement la lumière à la longueur d'onde 1.4 μm comme le montre la figure I.2 (pic intense d'absorption optique à cette longueur d'onde). En d'autres termes, la dispersion de la lumière est maximale à cette longueur d'onde, ce qui limite la propagation de l'information. Cependant, les plus faibles atténuations s'observent aux minimas du spectre de la figure I.2, soient aux longueurs d'ondes 1.3 μm et 1.55 μm . Par conséquent, la transmission optimale dans les fibres optiques correspondrait à ces fenêtres spectrale. C'est la recherche de matériaux qui émettraient de façon optimale à cette gamme de longueurs d'ondes qui intéresse les télécommunications par fibres optiques actuellement. Les semi-conducteurs à hétérostructures constituent une très bonne alternative pour la réalisation de lasers performants. En ce sens, le GaAsN serait un très bon élément pour la réalisation

d'hétérostructures émettant de la lumière laser dans la fenêtre de 1.3 μ m et 1.55 μ m des télécommunications par fibres optiques ^[17].

- **Hétérostructures à émission laser**

Une hétérostructure (HS) consiste en une jonction de deux semi-conducteurs ou plus ayant des énergies de gap différentes. Cette technologie est principalement basée sur le décalage de bande interdite des semi-conducteurs. Ce faisant permet en fait de créer des confinements pour les porteurs de charge et ainsi favoriser soit le transfert de charge ou encore stimuler des gains optiques. Depuis une trentaine d'années, la réalisation HSs construites à partir de composés III-V a ouvert de nouvelles voies pour atteindre les performances maximales dans la technologie des lasers. En ce sens, l'élaboration d'HSs quantiques à base des semi-conducteurs III-V est devenue l'une des technologies les plus investiguée actuellement. Nous pouvons citer les HSs telles que l'InGaAs/InAlAs, In-GaP/GaAs, InGaAs/InP, and GaN/InGaN offrant une multitude d'application pour diodes lasers (LD pour laser diode), (LED pour light-emitting diodes), photo-détecteurs, cellules solaires, lasers quantiques cascades, les puits quantiques infrarouge photo-détecteurs (QWIPs), lasers à point quantiques.

Dernièrement, la réalisation d'HS III-V basés sur l'InGaAsN ou encore le GaAsN^[13] est rendue l'une des alternatives les plus prometteuses pour les télécommunications par fibres optiques. Par exemple, l'élaboration d'HS à base du GaAs/GaAsN^[14] ou encore le InAs/InGaAsN/GaAsN ^[15] engendre un fort décalage de bande de conduction (BC) et des bandes de valences (BV) permettant ainsi la création de zones de piégeage pour les porteurs de charge, et par conséquent améliorer les propriétés optiques (voir Figure I.3). De plus, l'obtention de puits quantiques ainsi que le confinement des trous et des électrons de plusieurs structures différentes dans le même matériau est possible. Ces qualités réunies suffisent pour permettre une efficacité absolue dans les lasers. Dans le cas des HSs contenant le GaAsN, un grand gain optique est observé en comparaison avec les structures lasers utilisées couramment grâce à son adaptabilité à s'aligner* avec les autres structures par le seul fait de changer sa concentration d'azote qui fait changer son gap.

* Il est à noter que l'intensification du confinement des porteurs de charge dans les jonctions HSs est conditionnée par le bon alignement des bandes pour former des puits quantiques

D'autre part, une bonne stabilité thermique est décelée pour les HSs constituées du GaAsN car il est possible de réaliser des puits quantiques profonds. Cette propriété favorise le confinement des porteurs et les empêche davantage à s'échapper du puits [25].

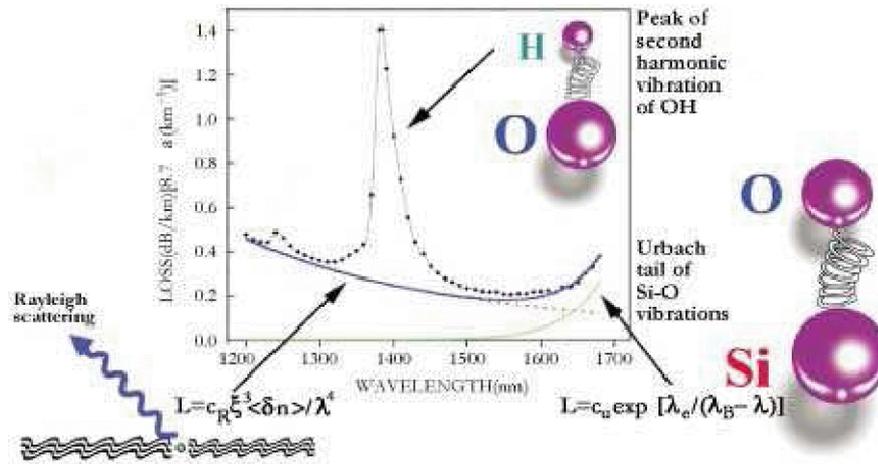


Figure. I.2. Spectre d'absorption d'une fibre optique fabriquée à base de silice (SiO₂).

Aussi, le paramètre de maille du GaAsN est compatible avec une multitude de semi-conducteurs III-V tels que le GaAs, InAs, InP, InGaAs, InGaAsN et l'AlGaAs. Cet atout lui permet de mettre en disposition des hétérostructures donnant naissance à une gamme de matériaux résistants au craquage et aux dislocations, ce qui prolonge la durée de vie des dispositifs.

Actuellement, la plupart des diodes utilisées pour les télécommunications sont composées d'HSs à base du GaInAsP sur substrat InP. Néanmoins, la valeur faible de son énergie de décalage évaluée à 100 meV permet aux électrons de franchir la barrière de potentiel du puits quantique, et donc réduire le confinement des porteurs. Pour pallier le problème, une procédure de refroidissement thermoélectrique est nécessaire. En effet, des décalages de bande de conduction de 350 meV entre le GaInAsN[†] et le GaAs sont marqués, ce qui est suffisant pour arrêter la fuite des électrons sans avoir recours au refroidissement [62].

[†] Notons que l'effet de l'azote dans le InGaAsN est le même que dans le GaAsN, l'indium permet tout simplement de compenser les contraintes dues à la petite taille de l'azote dans l'alliage ternaire^[16, 17].

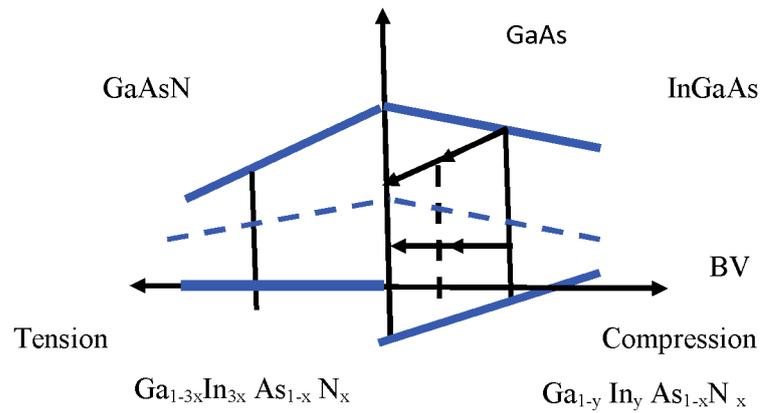


Figure I.3. Représentation des décalages de bandes de valence et de conduction pour l'InGaAs, GaAsN et le GaInAsN, tiré des travaux de Kondow [16,17].

De plus, une valeur record de $T_0 = 126$ K a été enregistrée dans le cas d'HS de GaInAsN sur GaAs confirmant ainsi les qualités d'un meilleur confinement comparé à la température $T_0 = 60$ K du GaInAsP sur InP [12,16]

Précisons que T_0 est une température pour lequel le laser détient un courant de seuil I_s . Cette grandeur caractérise en général la stabilité du Laser. La relation qui définit la stabilité thermique d'un laser est donnée par:

$$I_s = I_0 e^{T/T_0}$$

Où I_0 correspond au courant de seuil quand la température T tend vers 0.

Enfin, il est prouvé que la dépendance de la bande interdite en fonction de la température diminue quand la composition d'azote croît dans le GaAsN [63]. Ainsi, les propriétés optiques de cet alliage sont moins affectées par des changements en température, ce qui constitue aussi un intérêt technologique.

- **Exemple d'HS à technologie VCSEL**

La conception de lasers HS à émission normale VCSEL (vertical cavity surface-emitting laser) constitue l'une des technologies les plus performantes pour les télécommunications à fibres optiques (voir Figure. I.3). Cette technologie prévoit l'emploi de réflecteurs de Bragg distribués (RBD), afin de réfléchir près de la totalité des photons avant de les faire franchir la zone d'amplification. Une réflexion de plus de 99.9% est atteinte pour les longueurs d'ondes des télécommunications par fibres optiques grâce à l'alternance de miroirs AlAs/GaAs [18].

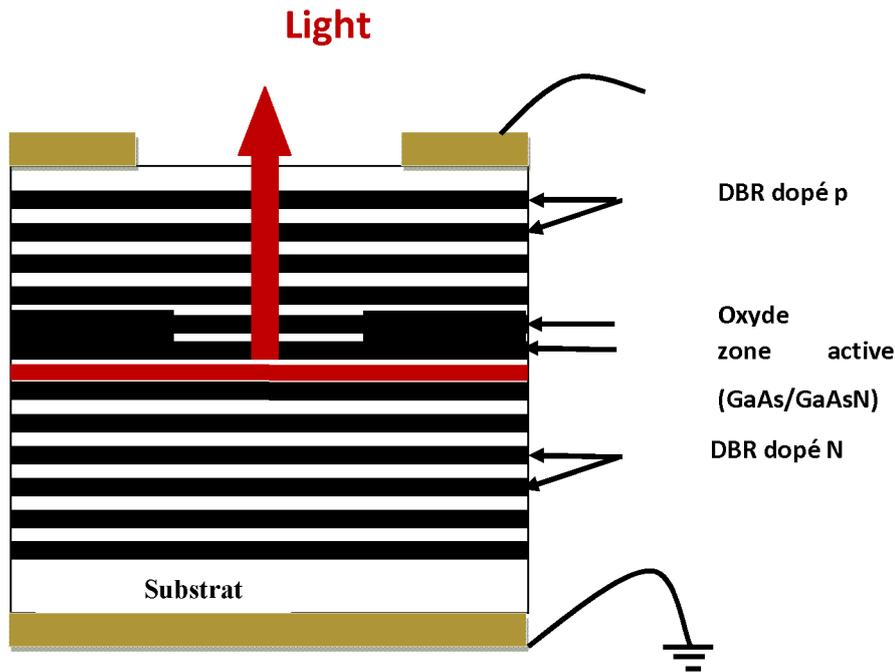


Figure. I.4. Structure d'un laser à émission normale VCSEL (Vertical cavity surface emitting).

L'insertion des structures GaAsN/GaAs comme zone active dans les lasers VCSELS, tel illustrée dans la figure I.4, permet un meilleur gain optique. Comparativement aux structures VCSELS GaInAsP/InP^[19] les plus utilisées actuellement, le GaAsN/GaAs montre de meilleures performances^[20]. En effet, le GaAsN peut mieux s'agencer aux structures GaAs/AlAs de par son bon accord de maille (voir Figure. I.1). De plus, le haut contraste de l'indice de réfraction de ce matériau avec les miroirs GaAs/AlAs permet un recueil plus important de photons par rapport au GaInAsP/InP.

Dans les figures I.5 et I.6, nous montrons une autre alternative pour atteindre de l'émission laser avec la technologie VCSEL à base de puits quantiques construits sur le GaAsN par des HSs d'InAs/InGaAsN/GaAsN. La figure I.6 montre l'effet de la contrainte de croissance épitaxiale de l'InAs sur la matrice InGaAsN/GaAsN dans la direction [100] ($\text{In} \sim x=38\%$). L'image TEM montre un caractère planaire 2 D de l'interface.

Les HSs d'InAs/InGaAsN/GaAsN sont déposés sur des barrières de potentiels d'AlGaAs (miroirs) qui sont eux même déposés sur le substrat GaAs. Notons que ce sont les structures InGaAsN/GaAsN qui assurent l'émission PL. L'ajout de quelques couches d'InAs permet de mieux contrôler la longueur d'onde désirée par effet de contrainte (baisser le gap d'énergie).

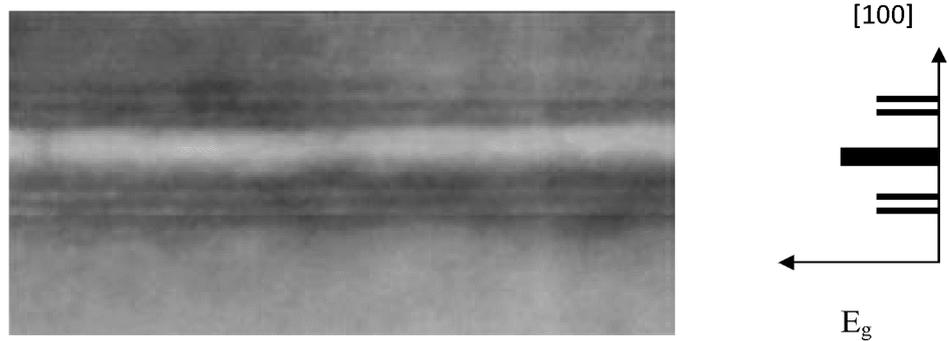


Figure I.5 : a) Image de puits quantiques InAs/InGaAsN réalisée sur la matrice d'InGaAsN/GaAsN à l'aide d'un micrographe TEM (pour Transmission Electron Microscopy); la section transverse de la région active de l'HS est montrée. b) Diagramme de la profondeur la bande interdite. Prise de la référence ^[65].

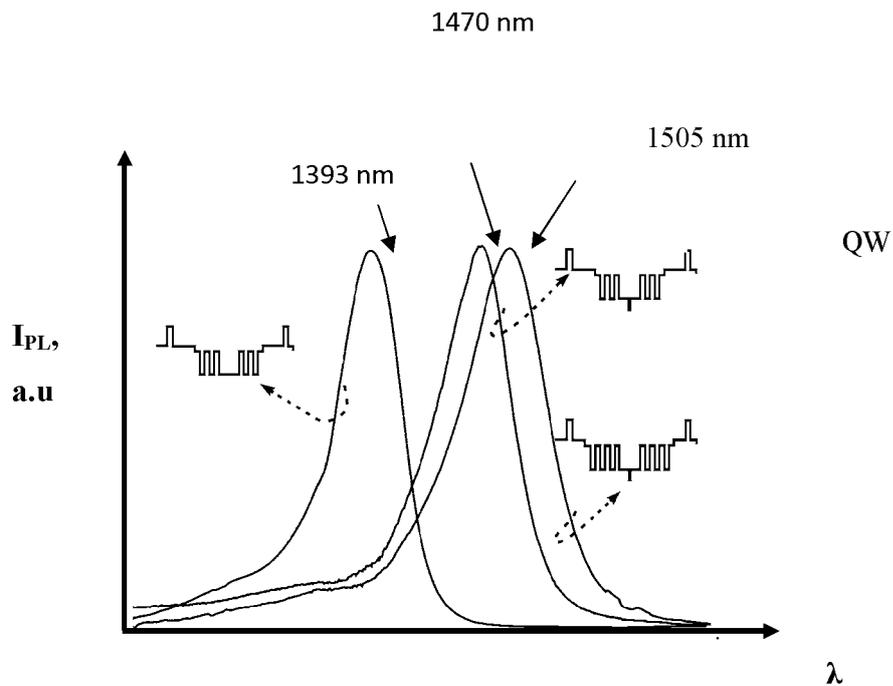


Figure I.6 : Spectre PL d'HS InAs/InGaAsN/GaAsN à base de puits quantiques (QW) émettant dans les longueurs d'ondes des télécommunications. A) QW d' $\text{In}_{0.38}\text{GaAsN}_{0.026}/\text{GaAsN}_{0.04}$. B) et C) des monocouches d'InAs sont ajoutées pour pouvoir atteindre 1550 nm. Diagramme tiré de la référence ^[65].

De ce fait, la faisabilité de l'opération laser basée sur le GaAsN avec une multitude de choix d'HSs n'est pas à exclure. En effet, depuis la première émission laser démontrée en 1996 par une telle technologie ^[20], la recherche s'est activée dans cette voie et d'ailleurs plusieurs compagnies tentent de développer ce type de lasers ^[64].

I.1.2. Effet photovoltaïque

Parmi les avenues les plus envisagées en énergies renouvelables, l'énergie solaire n'en fait aucun doute. L'intérêt stratégique d'utiliser une telle énergie est de pallier à la fois: la hausse de la demande en énergie, la disponibilité de la source d'énergie et la réduction de certaines énergies nocives à l'environnement en se dotant tout simplement de l'énergie solaire.

Le spectre d'émission du rayonnement solaire est approximativement celui du corps noir de température 6000K couvrant la plage allant de 0.3 μ m à 2.5 μ m ou en termes d'énergie de 0.5 eV à 3.1 eV ^[21]. L'idée est donc de trouver des matériaux qui absorbent dans cette plage de longueurs d'onde avec le meilleur rendement possible en termes d'énergie. Dans ce contexte, des matériaux semi-conducteurs à multi-jonctions sont très sollicités afin de construire des cellules solaires à effet photovoltaïque efficaces. Une telle technologie est employée essentiellement afin de maximiser le coefficient d'absorption et amorcer les pertes en énergie.

Dans la figure I.7.a), nous illustrons le schéma d'une tri-jonction : à la surface l'InGaP de bande interdite ($E_g=1.85$ eV) est disposé comme première jonction. Celle-ci est altérée par la jonction GaAs de bande interdite inférieure ($E_g = 1.42$ eV) et finalement le Ge ayant la bande interdite la plus petite ($E_g = 0.7$ eV) est déposé sur le substrat. Le spectre solaire arrive sous forme radiante à la surface de la cellule absorbant les énergies supérieures à sa bande interdite. Le quantum d'énergie absorbé est cumulé sous forme de paires électrons-trous dans la jonction tunnel située à l'interface des deux jonctions consécutives. L'excédent d'énergie est transféré aux jonctions plus profondes par transparence. Le même processus se poursuit pour les autres étages jusqu'à atteindre le matériau de plus petite valeur de gap E_g , soit le Ge (0.7 eV) (Voir la tri-jonction présentée dans la figure I.7.a).

A la sortie, les porteurs de charge emmagasinés dans les jonctions tunnels serviront à produire de l'énergie photovoltaïque (conversion de l'énergie photonique solaire en énergie électrique).

a)	b)
Première jonction GaInP $E_g > 1.85$ (eV)	Première jonction GaInP $E_g > 1.85$ (eV)
Jonction tunnel	Jonction tunnel
Première jonction GaAs $1.85 > E_g > 1.4$ (eV)	Première jonction GaAs $1.85 > E_g > 1.4$ (eV)
Jonction tunnel	Jonction tunnel
troisième jonction Ge $1.4 > E_g > 0.67$ (eV)	Troisième jonction InGaAsN $1.4 > E_g > 0.67$ (eV)
Jonction tunnel	Jonction tunnel
Substrat Ge	Troisième jonction Ge $1.4 > E_g > 0.67$ (eV)
	Substrat Ge

Figure. I.7. Exemple d'une cellule photovoltaïque tri-jonction a) et une cellule multi-jonction envisagée avec l'InGaAsN b). La gamme d'énergie à laquelle chaque étage a été conçu pour absorber est également indiquée. Tiré des travaux de Friedman^[24].

Précisons que l'intérêt des multi-jonctions est d'augmenter le nombre de charge à la sortie en se dotant d'une série de semi-conducteurs ayant des gaps pouvant balayer le spectre d'énergie solaire. En fait, les quanta d'énergie solaire inférieures au gap du matériau de la surface sont aussi utilisés et non pas rejetés (donc perdus) sous forme de chaleur.

Les structures tri-jonctions actuelles sont toutefois limitées par la grande plage d'énergie que sépare l'étage GaAs de l'étage Ge. L'enjeu serait donc de trouver des matériaux absorbant autour de 1 eV afin de maximiser l'absorption entre ces étages. L'insertion du InGaAsN ou encore le GaAsN/GaAs entre l'étage GaAs et l'étage Ge offrirait un gain supplémentaire d'énergie vu son gap qui peut être réduit par l'insertion de quelques concentrations d'azote. Le GaAsN est d'autant plus intéressant qu'il peut être crû en accord de maille sur le GaAs, dont le paramètre de maille est proche du Ge. Cette propriété entraîne une minimisation de contrainte. Ces avantages réunis se traduisent par une augmentation de l'efficacité théorique des cellules de 35% à 39%^[11].

D'autres réalisations montrent que le remplacement de quelques cellules solaires constituées d'InPAs/GaAs par des cellules à base d'InGaAsN/GaAsN améliore le rendement de l'effet photovoltaïque de 70 %^[10,22].

I.2. Intérêt physique du GaAsN

Bien qu'une multitude de travaux croient bien au potentiel du GaAsN comme nous venons de le décrire, certains aspects fondamentaux des propriétés physiques du GaAsN restent encore mal connus malgré les intenses tentatives de la recherche. Dans cette partie nous recueillons un ensemble de travaux expérimentaux et théoriques élaborés sur le GaAsN visant à clarifier ses propriétés physiques et leur origine. Nous détaillons d'une part les résultats de l'état de l'art de la croissance du GaAsN ainsi que sa caractérisation expérimentale; et d'autre part, nous exposons les résultats de quelques calculs empiriques ou encore purement *ab initio* qui se sont désignés pour l'exploration du GaAsN.

I.2.1. Le GaAsN à l'exception des semi-conducteurs III-V

L'expérimentation des matériaux fabriqués à base du GaAsN s'est intensifiée au début des années 90 suite au succès remportés dans le domaine des matériaux III-V. Comme nous l'avons évoqué auparavant, l'une des propriétés les plus remarquables du GaAsN est la diminution rapide de son gap d'énergie sous l'effet de l'azote.

En général, ce changement de gap dans les alliages semi-conducteurs de type $AB_{1-x}C_x$ est bien représenté par la règle de Vegard suivante :

$$\Delta E_g(x) = E_g(x) - [(1-x)E_g(x)(AC) + xE_g(x)(BC)] = -bx(1-x) \quad (I.1)$$

Le coefficient **b** représente la courbure du gap d'énergie en fonction de la concentration (*bowing*). Sa valeur est habituellement de l'ordre de 1eV. Dans les nitrures III-V, cette valeur est l'ordre de 18 eV à 20 eV, dépendant fortement de la concentration de l'azote. Il est encore plus grand pour des concentrations très faibles d'azote (<1%) dans le cas du GaAsN (à environ 26 eV pouvant atteindre 40 eV^[23]). La valeur de **b** peut aller jusqu'à 10 à 100 fois la valeur habituelles de certains semi-conducteurs III-V conventionnels pour des concentrations plus élevées d'azote. Du point de vue fondamental, cette anomalie a incité de nombreux chercheurs à étudier les mécanismes responsables du comportement plutôt particulier de cet alliage.

Les premiers calculs mettant en évidence la réduction du gap en fonction de la concentration d'azote furent effectués par le modèle diélectrique de Van Vechten^[22]. Cette réduction du gap est expliquée essentiellement par l'électronégativité de l'azote.

Ces calculs montrent un très bon accord avec les résultats expérimentaux pour des concentrations d'azote inférieures à 2%. Par contre, selon ce modèle des gaps négatifs sont trouvés pour les plus grandes concentrations et la courbure \mathbf{b} maintient une valeur constante. Ces derniers résultats ont été malheureusement contredits par des mesures expérimentales de photoluminescence^[30] qui montrent une diminution de la courbure \mathbf{b} avec la concentration d'azote. Des calculs ab initio basés sur la LDA ont confirmé la validité de ces expériences mais dans la limite des concentrations supérieures à 2%. La réduction de \mathbf{b} a été expliquée par la nature chimique électro-négative différente comparée à celles du gallium et de l'arsenic. Une étude plus récente, employant la DFT dans le cadre de la LDA, utilisant une base FPLMTO (Full Potentiel Linear Muffin-tin Orbital Method) appuie ces derniers résultats^[29]. Cependant, la diminution du gap est plutôt attribuée à une brisure de symétrie dans l'alliage qui fait en sorte qu'il y a interaction entre les orbitales \mathbf{L} et $\mathbf{\Gamma}$ du GaAs par la présence d'azote. Entre autre, les calculs LDA montrent de meilleurs résultats pour la valeur de la courbure \mathbf{b} en tenant compte de l'effet de la contrainte de croissance du GaAsN/GaAs^[27,28].

En outre, toutes les mesures de photoluminescence montrent un déplacement du pic de résonance vers l'infrarouge quand la concentration d'azote augmente^[25,26]. Aussi, des pics d'absorption montrent une transition directe du maximum de la bande de valence vers le minimum de la bande de conduction. Cette transition décroît rapidement selon ces mesures. Dans la figure I.8, le spectre d'électro-réfléctance de la composition GaAs_{0.978}N_{0.022} illustre bien ces transitions. En effet, pour une concentration de 2.2% d'azote, le gap du GaAs diminue d'environ $\Delta_0 = 330$ meV. La deuxième transition est notée E_+ , elle apparaît très bien à 1.83 eV (voir Figure I.8). Plusieurs résultats expérimentaux et modèles théoriques indiquent que cette bande se définit par un mélange d'états d'azote et de GaAs. Ainsi, la première bande de conduction serait une conséquence d'une superposition d'états. D'autres calculs utilisant des modèles empiriques et des pseudopotentiels^[23] n'indiquent aucun état d'azote dans la première bande de conduction. Quelques études suggèrent que l'état électronique de l'azote est supposé être très éloigné de la première bande de conduction et ne l'affecte que par un effet perturbatif^[31,22].

Par ailleurs, bien d'autres explicitons ont été avancées pour interpréter cette diminution de gap. Par exemple, la formation d'agrégats d'azote ou de paires d'azotes, est fréquemment discutée dans la littérature. Cette suggestion est vérifiée à l'aide de la

loi $\Delta E_g = x^\alpha$, où x est la concentration du dopant, α est un exposant compris entre 0 et 1. Dans le cas des semi-conducteurs dopés de type N ou P où l'impureté présente des états liés (localisés), la valeur de α est de $\frac{1}{3}$ [32].

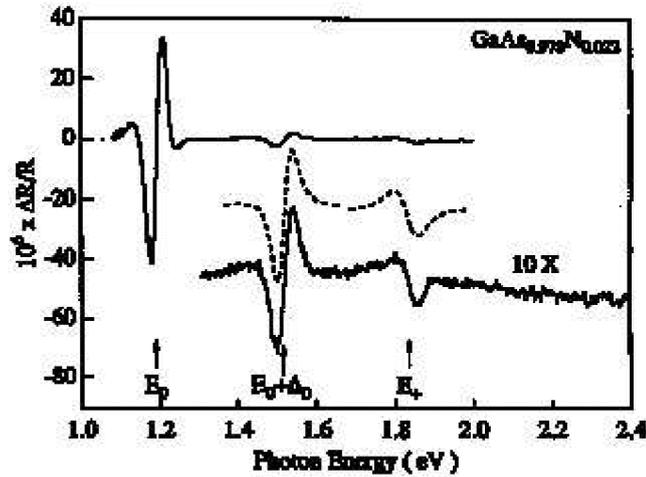


Figure I. 8. Spectre d'électroreflectance de l'alliage GaAsN avec une concentration $x=0.022$, déposé sur un substrat de GaAs. La transition du gap du GaAs à 1.52 eV est notée ($E_0+\Delta_0$). Le déplacement du gap du $\text{GaAs}_{0.078}\text{N}_{0.022}$ est observé à 1.19 eV (E_0). Un autre pic apparaît très bien à 1.83eV, correspondant à l'énergie E_+ [22].

Tableau I.1 : Notations des principales transitions optiques dans le GaAs (la matrice hôte du GaAsN) à 300 K. Valeur tirée des références [68,69].

Points de hautes symétries	Transitions optiques	Energie correspondante	Valeur du quantum d'énergie (eV)
Γ	$\Gamma_{6c} \rightarrow \Gamma_{8v}$	E_0	1.424
	$\Gamma_{6c} \rightarrow \Gamma_{7v}$	$E_0+\Delta_{so}$	1.765
L	$L_{6c} \rightarrow L_{4,5v}$	E_1	2.913
	$L_{6c} \rightarrow L_{6v}$	$E_1+\Delta_1$	3.148
X	$X_{6c} \rightarrow X_{7v}$	E_2	4.95

Cependant, dans le cas où l'impureté incorporée dans le semi-conducteur est isoélectronique[‡], la valeur du coefficient est de 1. Or, le GaAsN est un semi-conducteur isoélectronique, étant donné que l'azote remplace l'arsenic qui est de la même colonne; par conséquent, α devrait prendre la valeur 1. En fait, dans le cas du GaAsN cette valeur vaut $\frac{1}{3}$, soit deux fois celle des semi-conducteurs dopés de type N ou P, $\alpha = 2 \times \frac{1}{3}$. Selon certains chercheurs, le facteur deux indique que l'azote est présent en paires dans l'alliage et forme des états liés [22,23].

Cette anomalie existant particulièrement dans le GaAsN, nécessite encore le besoin d'être clarifiée. La Question qui se pose est la suivante : Comment doit-t-on considérer le GaAsN ? Comme semi-conducteur dopé de type N ou P, isoélectronique ou comme appartenant à une nouvelle classe de semi-conducteurs ?

I.2.2. Origine de la singularité du GaAsN selon la littérature

Bien que les avantages du GaAsN ont été relativement rapidement démontrés pour de nombreuses applications, beaucoup reste à explorer afin de bien comprendre l'origine de la singularité de ses propriétés comparativement aux autres semi-conducteurs. Nous proposons dans cette section un recueil de la littérature sur les résultats expérimentaux et théoriques des propriétés du GaAsN. Nous insistons particulièrement sur les méthodes de réalisation du GaAsN dans le but de mieux comprendre comment contrôler, optimiser et utiliser ces techniques. Nous trouvons tout aussi important d'exposer les quatre régimes de croissance du GaAsN.

a) Etat de d'art de la croissance du GaAsN

Au début, l'incorporation de l'azote dans les matériaux hôtes III-V était réalisable uniquement pour de faibles concentrations d'azote ($< 0.1\%$). Cependant, le développement de nouvelles techniques de croissance telle que : l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) [33] et ou encore 1 technique aux organométalliques en phase vapeur (MOVPE pour MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy) [34] a permis d'atteindre des concentrations plus élevées.

Par exemple, en 1993 des compositions d'azote x évaluées à seulement 1.6% [35] et 7.6% [36] dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et dans le $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ respectivement ont été réalisable.

• [‡] Note : Une impureté est dite isoélectronique quand elle possède la même valence que l'atome qu'elle substitue. L'impureté devient très active électriquement par la différence en électronégativité avec son entourage.

Quant à des compositions records allant jusqu'à 16% d'azote dans les nitrures dilués de semi-conducteurs III-V_{1-x}-N_x ont été répertoriées à l'heure actuelle. De plus, les nouvelles techniques ont permis de faire croître des matériaux de plus en plus haute pureté avec une reproductibilité accrue.

Dans le GaAsN, la croissance cristalline se fait généralement sur le GaAs. Les sources de gallium et d'arsenic sont, en majorité, introduites dans les cellules en phase solide ou gazeuse; par la suite, ils sont évaporés par chauffage. Pour l'azote, plusieurs types de précurseurs sont utilisés comme source. Il s'agit de gaz NH₃ [37] et d'azote N₂ [38] et les organo-métalliques comme le dimethylhydrazine (TBHy) et la trifluorine d'azote NF₃ ou encore dans le NH₃. Dans le NH₃ par exemple, l'azote est dissocié par chauffage dans les cellules sources. Dans le cas du N₂, la fragmentation de l'azote nécessite de très hautes températures[§]. Pour ce faire, des cellules plasma sont utilisées. Celles-ci induisent la décharge du N₂ par ionisation et ainsi, un flux radial (RF) d'azote est obtenu. La puissance RF varie entre 200 et 500 Watt et le contrôle de la croissance se fait par la pression. Cette technique permet d'atteindre des concentrations plus élevées d'azote. Quant à la série des organo-métalliques, la technique utilisée est une croissance en phase vapeur. Une telle méthodologie est basée sur la réaction de flux gazeux organiques à la surface d'un substrat à haute température où toutes les sources sont en phase gazeuse et ce qui les distingue de l'EJM est qu'elle ne nécessite pas de vide poussée. Donc, l'accès à des vitesses de croissance élevées est possible. Celle-ci est généralement couplée à l'EJM (EPVOM, MOCVP : Metalo-Organic Chemical Vapor Phase).

En fait, ces méthodes de croissance induisent de nombreux processus physico-chimiques influençant les propriétés du GaAsN. Par exemple, la vitesse de croissance, la température de croissance et la pression sont à l'origine de défauts tels que : les défauts morphologiques, l'incorporation d'impuretés comme l'hydrogène ou les

[§] Notons que, bien que les lois de thermodynamique nous apprennent que la solubilité de l'azote dans le GaAs se situe à environ de 2% dans le matériau relaxé et de 3% dans le cas contraint, ce qui veut dire qu'il serait donc difficile de l'incorporer dans la matrice hôte, les techniques d'épitaxie peuvent bien franchir cette limite de solubilité car la croissance se fait plutôt dans des conditions hors-équilibre. En effet, les lois de la thermodynamique vérifiées dans les conditions volumiques peuvent largement différer dans le cas des conditions de la croissance à la surface.

oxydes lors de la croissance, etc. En ce sens, d'intenses recherches se font pour comprendre les processus de croissance du GaAsN. Malheureusement, il est difficile de simuler ces mécanismes. Par exemple la majorité des calculs *ab initio* de la croissance se font en simulant les effets des contraintes de tension ou de compression à la surface du substrat et du matériau crû.

- **Exemple de croissance du GaAsN**

Les figures I. 9, 10, 11, 12, montrent qu'effectivement la température, la vitesse et la direction de croissance, la matrice hôte sur laquelle est cru le GaAsN ainsi que la technique de croissance influencent considérablement la nature et la qualité du matériau.

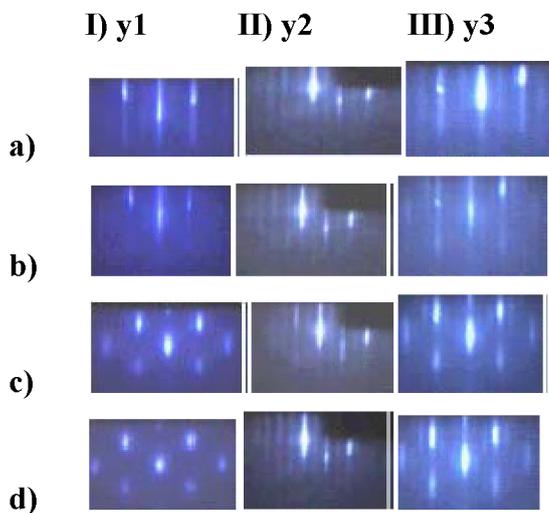


Figure I.9 : Images montrant des séquences RHEED (Reflection high-energy electron diffraction) de la croissance du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ par la technique MBE. L'azote est incorporé par des sources plasma RF I) Croissance à $450\text{ }^\circ\text{C}$ II) Croissance à $550\text{ }^\circ\text{C}$ III) $575\text{ }^\circ\text{C}$. a) Substrat GaAs b) Début de la croissance c) Pendant la croissance d) fin de la croissance 100 nm (7 ML pour mono-layer ou mono-couches). y_1 y_2 y_3 : échantillons ayant les concentrations 1.54%, 1.75% et 0.05% / 3.2% respectivement ^[66].

Par exemple dans la figure I.9, nous montrons les étapes de croissance du GaAsN sur le substrat GaAs pour différentes concentrations et températures avec la technique MBE discutée ci-haut. Les échantillons y_2 , y_3 sont crus en 2D et l'échantillon y_1 est crû en 3D. La qualité cristalline est nettement meilleure pour les échantillons y_2 , y_3 comparée à l'échantillon y_1 . Dans ce dernier échantillon, la formation d'agrégats d'azote est observée, d'où provient la perte de cristallinité qui est, en fait, à l'origine de la dégradation des propriétés optiques du matériau. Par contre, dans les échantillons y_2 , y_3 , une meilleure qualité cristalline est obtenue par croissance 2 D à plus hautes

températures comparativement à l'échantillon y_1 cru à basse température dans le mode 3D (travaux tirés de A. Pulzara-Moraa).

Récemment des nano-fils (NWs pour Nano-Wires) de GaAsN ont été obtenus par la technique de croissance MS (Magnetron-Sputtering) (voir figures ci-dessus).

Dans les figures I. 11, 12, 13, nous illustrons de telles structures pour des vitesses, températures et substrats différents. En effet, il est bien clair, dans les figures I.10 a) I.10 b), que la vitesse de croissance influence la longueur des nano-fils du GaAsN. A plus grande vitesse de croissance, les nano-fils sont plus courts, alors que ces derniers sont plus longs pour la plus lente croissance. D'autre part, la température affecte aussi la longueur des nano-fils par le fait que le processus de diffusion des ad-atomes ralentit avec la température. En effet, plus la température est grande, les nano-fils deviennent moins longs, mais plus pointus (forme conique). Aussi, la nature du substrat sur lesquels sont crus les nano-fils de GaAsN est à l'origine de l'orientation de ces derniers. Les nano-fils crus sur Si(111) ont tendance à être plus dispersés dans les directions que ceux crû sur le GaAs dopé B (111). Ils sont en fait orientés dans les directions $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$,

a)

b)

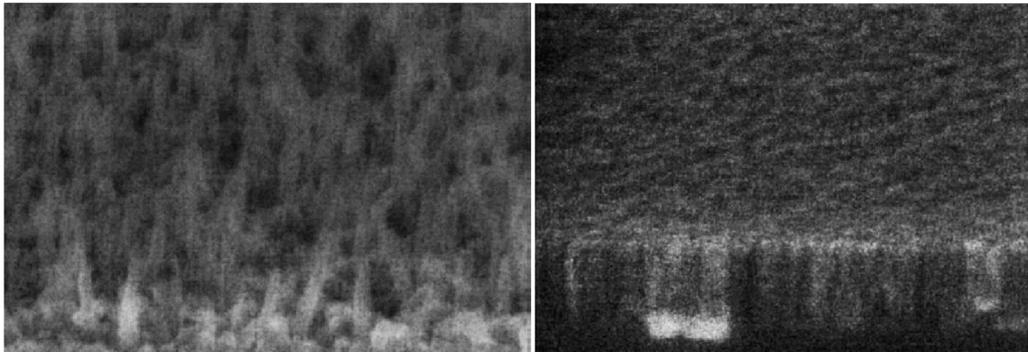


Figure I. 10^[67]: Images SEM (Scannig Electron Microscopy) de nano-fil (NW pour Nano-Wire) du GaAsN pour 2.7 % d'azote sur substrat GaAs (111) B (dopé B à 10^{18}cm^{-3}), dans la direction [100], pour des vitesses : a) 0.4 ML/s à $T= 470 \text{ }^{\circ}\text{C}$, b)

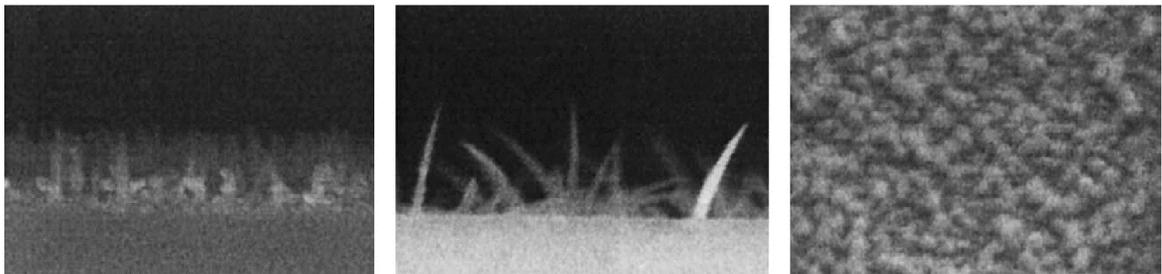


Figure I. 11^[67] : Images SEM du GaAsN pour les températures $T= 470, 520, 590 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (de gauche à droite, respectivement). Croissance du GaAsN effectuée par la technique MS sur GaAs (111) B.

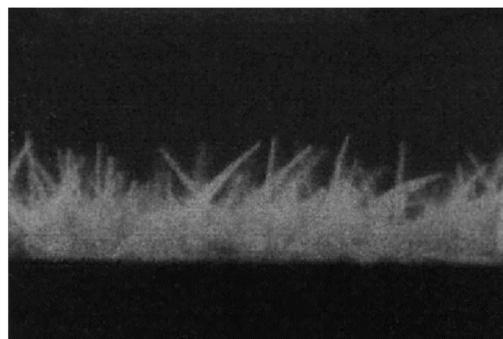


Figure I. 12^[67]: Images SEM du GaAsN cru sur le silicium Si(111) par la technique MS à $T=470 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et la vitesse 0.4 ML/s.

b) Comportement du GaAsN dans les quatre régimes de croissance des N-III-V

Plusieurs travaux distinguent une évidence absolue de l'existence de quatre principaux régimes d'incorporation d'azote dans les nitrures III-V. Nous estimons essentiel de nous attarder sur la description de ces régimes tout en mettant l'emphase sur le comportement du GaAsN. Par la suite, nous remettons en relief le régime d'incorporation intermédiaire qui constitue la base sur laquelle s'inscrit l'étude de l'alliage dans ce projet.

- **Régime de dopage ($x \leq 10^{-5}$)**

Dans ce régime, l'azote se comporte comme une impureté dans le cas des nitrures III-V. Dans le cas du GaAsN, on observe des raies très minces dans le spectre correspondant aux niveaux d'azote sous forme de pièges isoélectroniques ou impuretés paires (voir Figure I.9) ^[39]. En effet, le niveau le plus pointu correspond à des effets d'excitons liés à l'azote à environ 180 meV au-dessus du minimum de la bande de conduction (MBC) ^[23]. Ce niveau est appelé état singulier d'azote $a_1(N)$. Les autres lignes spectrales observées correspondent à des niveaux d'agrégats ou de paires dus à la différence en grosseur et en énergies d'orbitales entre les atomes d'azote et d'arsenic ^[23]. Or, dans ce régime, la modification des états de la matrice de GaAs (appelée matériau hôte) est encore trop faible pour provoquer une réduction significative de la bande interdite

- **Régime ultra-dilué ($10^{-5} \leq x \leq 1.5 \cdot 10^{-3}$)**

Dans ce régime, la concentration d'azote introduite dans le GaAs est suffisante pour perturber ses propriétés. La présence d'atomes d'azote engendre une brisure de symétrie par translation en donnant naissance à d'autres paires d'azote ou encore agrégats liés. Contrairement aux semi-conducteurs III-V courants, ces niveaux sont très distingués optiquement en dessus de la bande de conduction du matériau hôte. En effet, cette différence se lit à travers la résonance à l'intérieur des bandes. En fait, dans les semi-conducteurs III-V courants, de tels états ne sont observés qu'à titre de résonances larges s'établissant à l'intérieur des bandes (continuum). Par contre, ces résonances sont très pointues dans le cas du GaAsN.

D'autre part, une forte diminution de la bande interdite avec l'incorporation d'azote s'établit par la déformation des bandes dans le régime dilué. Ce comportement est généralement attribué à l'action du potentiel localisé de l'azote.

Par ailleurs, lorsque la technique MBE est utilisée pour la croissance des raies fines d'émission se manifestent alors qu'elles disparaissent plus rapidement par dépôt de MOVPE. La méthode de croissance influence donc la distribution locale de l'azote dans ce régime.

- **Régime intermédiaire ($1.5 \cdot 10^{18} \leq x \leq 2.5 \cdot 10^{19}$)**

Le GaAsN peut maintenant être considéré comme un alliage dans le sens où suffisamment d'atomes d'azote sont incorporés pour qu'un couplage s'établisse entre eux. La bande interdite diminue avec l'incorporation d'azote plus lentement comparé au régime ultradilué, tout en restant élevé. En outre, on observe un décalage (appelé décalage de Stokes) vers le rouge entre les spectres d'absorption (et/ou excitation de photoluminescence PLE) et d'émission. Celui-ci devient plus prononcé quand la concentration d'azote augmente. Ce décalage semble intrinsèque dans le cas du GaAsN, alors qu'il ne se manifeste généralement pas dans les matériaux III-V à bande interdite directe.

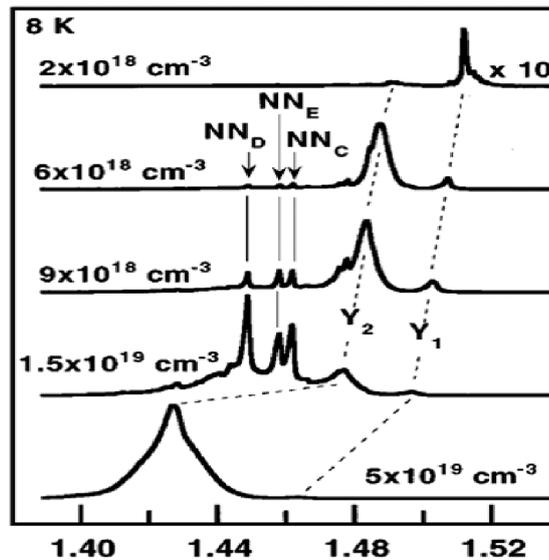


Figure I.14 Spectre de photoluminescence (PL) du GaAsN en fonction de la concentration d'azote, travaux de Makimoto^[40].

Lorsque la concentration d'azote augmente encore davantage, les spectres provenant des paires et agrégats d'azote se confondent en une seule émission large, ceci est visible pour la plus haute concentration d'azote. Le pic principal de PL devient alors asymétrique. Il présente une chute d'intensité brusque aux hautes énergies et un bas de spectre qui diminue graduellement aux faibles énergies. Ceci est relié au fait que les temps de désexcitation sont plus longs quand les porteurs d'énergies plus faibles. À ces concentrations, les fluctuations de potentiel des états localisés d'agrégats (situés à des

niveaux inférieurs dans la bande interdite) influencent les excitons, ce qui augmente la localisation et donc le temps de désexcitation de ces derniers

En effet, le spectre de PL présenté dans la figure. I.13 montre de façon évidente la distinction des deux régimes l'ultra-dilué et l'intermédiaire. Les lignes NN_i sont attribuées à des paires d'azote, dont l'apparition est prédite par la théorie ^[41], les pics Y_i sont associés aux transitions de l'alliage $GaAs_{1-x}N_x$ proprement dit. A partir de la concentration d'environ $5.10^{-19}cm^3$, soit 0.1% d'azote (régime intermédiaire), le spectre de PL s'apparente à celui d'un alliage, c'est-à-dire la présence d'un seul pic, Y_2 , associé à la transition bande-à-bande fondamentale. Ce pic traverse la région où les paires sont observées ^[42]. Ceci révèle déjà la diminution de la bande interdite avec une très faible incorporation d'azote également prédite par la théorie ^[41]. Selon la plupart des données de la littérature, les états liés d'azote restent figés suite au passage des états perturbés de la bande de conduction ^[42].

Nous verrons plus loin que plusieurs modèles débattent la modification des bandes dans ce régime ^[46, 47, 22].

- **Régime des hautes concentrations ($x \geq 2.5.10^{-2}$)**

En plus de la formation d'agrégats d'azote dans ce régime, l'apparition de phases de compositions différentes est observée. Ce mécanisme est généralement associé aux conditions de croissance du GaAsN. D'autre part, l'excédent d'azote sous forme substitutionnelle se présente en position interstitiel dans le sous-réseau d'arsenic ^[43]. De ce fait, une forte déformation du réseau cristallin est induite entraînant une dégradation des propriétés optiques.

I.2.3. Caractéristiques uniques du régime intermédiaire

a) Discussion des transitions E_+ et E_- .

Une des caractéristiques les plus discutée dans la littérature sur le GaAsN est l'apparition de transitions E_+ et E_- . Comme le montre la figure I.8, le spectre d'électroréfléctance fait apparaître deux pics de résonance, l'une représentant la transition de l'énergie de gap au point Γ notée E_- , l'autre présentant une énergie plus grande, notée E_+ (troisième** pic sur la figure I.8). Les expériences révèlent que l'énergie des niveaux E_- diminue à mesure que l'on ajoute l'azote, tandis que l'énergie E_+ croît proportionnellement avec l'ajout d'azote ^[23].

** Mentionnons que le deuxième pic qui apparait sur ce spectre correspond à une transition optique de type spin-orbite de la bande de valence ($E_- + \Delta_0$).

En parallèle, plusieurs calculs confirment l'existence des énergies E_- et E_+ . C'est le cas en particulier du modèle empirique d'anti chevauchement des bandes (BAC pour band anticrossing) [23, 28, 48] où les états électroniques sont interprétés comme étant une combinaison linéaire de deux fonctions d'ondes, l'une reliée à l'atome d'azote et l'autre à la première bande de conduction du cristal hôte (GaAs) volumique au point Γ :

$$|\psi\rangle = C_1 |\psi(N)\rangle + C_2 |\psi(\text{GaAs})\rangle$$

Selon ce modèle, l'interaction des états $|\psi(N)\rangle$ et $|\psi(\text{GaAs})\rangle$ est à l'origine des énergies E_- et E_+ données par:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ [E_0 + E_N] \pm \sqrt{[E_0 + E_N]^2 + 4xC^2} \right\}$$

Où E_0 est l'énergie de la première bande de conduction du GaAs. E_N est l'énergie du niveau d'azote et C représente le terme d'interaction entre $|\psi(N)\rangle$ et $|\psi(\text{GaAs})\rangle$. Les énergies E_- et E_+ sont donc considérées comme étant une conséquence de l'interaction entre l'atome d'azote isolé et la première bande de conduction du GaAs au point Γ . Ces calculs suggèrent que la première bande de conduction E_- porte un caractère plutôt localisé, alors que l'état E_+ serait complètement localisé. De ce fait, il est supposé provenant essentiellement de l'azote.

Plus récemment, des calculs ab initio effectués par la méthode LMTO confirment l'existence de ces états. Ils suggèrent que la formation des énergies E_- et E_+ résulte d'une brisure de symétrie introduite par l'azote. Les états E_+ sont identifiés aux états L_{C1} du GaAs, et les états E_- découlent de l'interaction entre les états L et Γ au centre de la zone de Brillouin. Ces résultats ne montrent aucun état localisé d'azote dans la structure de bande.

Selon Zhang et al, les états d'énergies E_- sont supposés être localisés et seraient à l'origine de la décroissance de la mobilité électronique. Quant aux niveaux E_+ ils représentent une combinaison linéaire entre les états singuliers d'azote $a_1(N)$ et des états singuliers $a_1(L)$. La résonance Raman montre que l'état d'énergie E_+ interagit avec les phonons optiques au point L . Ce résultat a été démontré par des calculs ab initio qui utilisent l'approximation de la densité locale. En effet, bien que ces deux transitions soient évidentes dans la plupart des travaux sur le GaAsN, la compréhension de leur origine reste encore un sujet en débat.

b) Débat sur la transition E_1 ($L_{6v} \rightarrow L_{6c}$) ^[49]

En plus de l'identification des transitions E_1 et E_+ , un autre objet de débat persiste sur la transition E_1 ($L_{6v} \rightarrow L_{6c}$) qui soit décalée en énergie en fonction de la composition d'azote. (Figures I.8 et I.9). En effet, les alliages III-V-N se distinguent des semi-conducteurs III-V courants par la présence d'une transition d'énergie supérieure à la transition fondamentale. Cependant, pour $x > 0.2\%$ dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, cette transition se situe entre la réplique spin-orbite du seuil fondamental et la transition E_1 , alors qu'elle n'existe pas dans le GaAs.

Ces travaux ont également démontré que la transition subissait un décalage vers le bleu avec une augmentation de la composition d'azote. Certaines expériences tendent à montrer que la bande de conduction L_{1c} se dédouble en deux branches d'énergie, une d'énergie supérieure et l'autre d'énergie inférieure notées respectivement $t_2(L_{6c})$ et $a_2(L_{6c})$. Leur énergie de transition semble respectivement augmenter et diminuer avec l'incorporation d'azote sans toutefois modifier de façon appréciable l'énergie de la transition E_1 . Les études expérimentales font état d'un décalage vers le bleu des transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1$ avec l'incorporation d'azote. Cependant, les élargissements progressifs de ces transitions rendent ardue la distinction entre celles-ci.

c) Masse effective

Par ailleurs, le régime intermédiaire du GaAsN révèle une structure de bandes des plus particulières parmi les alliages III-V-N. En effet, de façon générale la masse effective décroît lorsque le gap d'énergie diminue dans les semi-conducteurs III-V. Or dans les nitrures III-V, la masse effective est proportionnellement liée à la concentration d'azote. De plus, la première bande de conduction s'avère non parabolique ^[52]. Dans le cas du GaAsN, l'effet de l'azote sur la masse effective est controversée. Les premières mesures ont été effectuées par Hai et al ^[50] et Shierbiszewski et al ^[51] avec des résultats contradictoires. Les mesures de Hai utilisant la méthode ADCR (cyclotron resonance), montrent une décroissance de la masse effective par rapport à la croissance d'azote. Au contraire, les mesures effectuées par Shierbiszewski et al démontrent une relation de proportionnalité entre la masse effective et la concentration d'azote. Ces résultats ont été appuyés par la plupart des modèles théoriques, comme le modèle empirique de BAC et la méthode des liaisons fortes. Néanmoins quelques expériences comme dans le cas des mesures d'électroreflectance effectuées par Zhanger et al montrent que la masse effective est inversement liée à la croissance d'azote. Bien que la plupart des études tendent à montrer qu'elle augmente graduellement avec la composition en

azote, certaines obtiennent que m_e^* augmente jusqu'à un maximum pour ensuite redescendre.

Cependant, la grande valeur de m_e^* entraîne des limitations quant aux propriétés électriques des alliages III-V-N. Ceux-ci manifestent de faibles longueurs de diffusion des porteurs en raison de leur faible mobilité, des propriétés inversement proportionnelles à la masse effective, dans l'hypothèse simple du modèle de Drude.

Des considérations de diffusion des porteurs due aux impuretés et à l'alliage comptent aussi parmi les principales causes de la réduction de la mobilité dans les composés III-V-N. En effet, une mobilité maximale d'environ $900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[44] a été recensée à 300 K comparativement à une valeur conservatrice de mobilité pour de GaAs non dopé d'environ $9000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour la même température ^[55].

d) Décalages des puits quantiques dans la structure GaAs/GaAsN

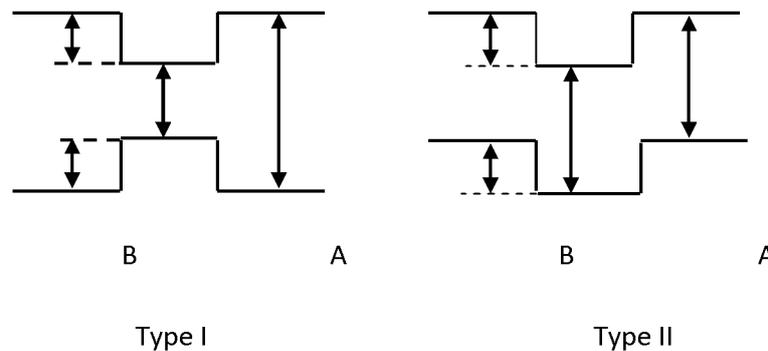


Figure I.14 : Représentation d'Hétérostructures (HS) : HS de type I (confinement des trous et électrons dans la région active A), HS de type II : confinement des électrons se fait dans la région active et celui des trous dans la barrière B.

La règle de base du décalage des bandes dans les puits quantiques est la suivante :

$$\Delta E(B) = \Delta E_C + \Delta E_V = E(B) - E(\text{PQ}) \quad (\text{I.2})$$

On reconnaît habituellement trois types principaux de PQ basés sur l'alignement entre les bandes de la région active (A) et de la barrière (B). La figure I.14 montre seulement deux types de puits quantiques dans lesquels le GaAsN pourrait éventuellement être réalisé. Dans le cas du GaAsN/GaAs, le type I de PQ est généralement suggéré. Celui-ci repose essentiellement sur la connaissance de l'alignement de bande et des effets de la contrainte du matériau. Évidemment, vu que la position en énergie de la bande de valence n'est pas significativement modifiée dans le matériau volumique, le DBV, i.e. le ΔE_V , dans des PQ GaAsN/GaAs devrait être faible.

En fait, si nous calculons le décalage de la bande de valence entre le GaN et le GaAs (de -2.3 à 4.7 eV), nous trouvons une valeur d'environ 7 eV.

Cependant, plusieurs résultats contradictoires sont recensés à propos du PQ GaAsN/GaAs. Certains l'identifient comme type I ^[27, 32, 53, 54] et d'autres comme type II ^[56, 57, 58, 59]. En effet, même s'il est convenu que l'effet d'azote n'affecte principalement que la bande de conduction, entraînant un faible décalage de la bande de valence, certains vont même jusqu'à le signaler nul ^[60].

Il convient de souligner qu'une extension du modèle BAC a été élaborée pour le confinement quantique de structures GaAsN/GaAs. Ce modèle semble corroborer un calcul k.p plus complet tenant compte de 10 bandes pour les niveaux d'énergie confinés ^[61]. Cependant, bien que les méthodes ab initio décrivent en détail la structure de bande des matériaux, de très rares calculs y sont effectués dans ce contexte.

I.3. Conclusion et contexte du projet

Cette étude bibliographique nous a permis de mieux comprendre les effets complexes de la singularité des propriétés physiques du GaAsN comparés aux autres semi-conducteurs. Essentiellement, nous avons dégagé l'intérêt technologique particulier du matériau pour ensuite évaluer les objectifs de son développement. Dans ce contexte, nous avons recensé les outils utilisés dans la recherche pour l'étude fine de matériaux très pointus comme le GaAsN.

Estimant les débats très forts sur l'explication des mécanismes responsables des propriétés du GaAsN, nous avons choisi une étude dans un cadre d'une collaboration entre ingénieurs technologues, expérimentateurs et théoriciens. Nous contribuons principalement dans ce projet par le biais de calculs numériques à l'aide de méthodes *ab initio*.

Précisons que le GaAsN sera étudié dans son régime d'alliage où l'azote est en substitution dans les sites d'arsenic ($\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$). Dans nos calculs, nous utilisons les codes **Abinit** et **WIEN2K** qui emploient la théorie de fonctionnelle de la densité faisant appel à l'approximation de la densité locale et le gradient conjugué respectivement d'une part, et d'autre part nous parlons de la base d'ondes planes représentées soit par des pseudopotentiels dans le cas d'**Abinit** ou par la méthode tout électron dans le code **WIEN2K**.

En premier lieu, nous trouvons très utile d'étudier l'effet de la relaxation structurale du GaAsN volumique à l'aide de la méthode des supercellules en incorporant l'azote en substitution dans le réseau d'arsenic du matériau hôte GaAs. Dans ce cadre, nous constatons qu'il est profitable de voir le comportement de l'azote avec son environnement structural en plus d'étudier la variation de son paramètre de maille en fonction de la concentration.

Ensuite, une étude comparative de la structure de bande du GaAsN avec le GaAs et le GaN semble nécessaire pour comprendre le changement des propriétés électroniques. D'autre part, le passage au calcul des propriétés optiques s'avère à la fois important et très controversé dans la littérature, nous avons donc établi une étude *ab initio* du comportement des transitions optiques à l'aide du calcul de la constante diélectrique pour différentes concentrations. Toutefois, les résultats de cette étude sont inclus dans manuscrit indépendant.

Enfin, d'après nos lectures il nous semble très intéressant d'évaluer l'effet de la contrainte épitaxiale du GaAsN sur le substrat GaAs afin de mieux comprendre les décalages entre les bandes de conduction et les bandes de valence.

Bibliographie I

- [1] K.D. Choquette, J.K. Klem, A.J. Fischer, O. Blum, A.A. Allerman, I.J. Fritz, S.R. Kurtz, W.G. Breiland, R. Sieg, K.M. Geib, J.W. Scott, and R.L. Naone. *Electronic Letters* 36, pages 1388-1389, 2000.
- [2] J.F. Geisz et D.J. Friedman. *Sci. and Technol.* 17, 769 (2002).
- [3] Y. Zhang, A. Mascarenhas, S. K. Deb, H. P. Xin, et C. W. Tu, *Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2001, p. 1189. IEE.
- [4] H.G. Grimmeiss et J.W. Allen, *Light emitting diodes - How it started*, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 871 (2006).
- [5] M.R. Krames, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, Ling Z., G. Harbers, et M.G. Craford, *Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting*, *J. Disp. Technol.* 3, 160 (2007).
- [6] C.W. Tu. *J. Phys. Condens. Matter.* 13, 7169 (2001).
- [7] G.S. Kinsey, D.W. Gotthold, A.L. Holmes Jr., et J.C. Campbell. *Appl. Phys. Lett.* 77, 1543 (2000).
- [8] H. Riechert, A. Ramakrishnan, and G. Steinle, *Semicond. Sci. Technol.* 17(8): 892-897, 2002.
- [9] M. Kutz, *Handbook of Materials Selection* (John Wiley & Sons, New York) chap. 43, p. 1307.
- [10] Steven R. Kurtz, A.A. Allerman, E.D. Jones, J.M. Gee, J.J. Banas, and B.E. Hammons. *Appl. Phys. Lett.* 74: 729-731, 1999.
- [11] J. F. Geisz and D.J. Friedman. *Semicond. Sci. Technol.* 17(8): 769-777, 2002.
- [12] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M.C. Larson, Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, and K. Uomi. *J. Select. Topics Quantum Electron* 3, (3): 719, 1997.
- [13] Z.I. Alferov. *Rev. Mod. Phys.* 73, 767(2001).
- [14] H. Dumont, L. Auvray, Y. Monteil, F. Saidi, F. Hassen, H. Maaref. *Optical Materials* 24 (2003) 303-308.
- [15] V. V. Mamutin. *Technical Physics Letters*, Vol. 35, No. 4, 2009.
- [16] M. Kondow, M. Aoki, S. Nakatsuka, T. Kitatani, et S. Tsuji, *High-speed, IEEE/LEOS Annual Meeting Conference Proceedings: 15th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society*, 2002, p. 159. IEEE.

- [17] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M.C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, et K. Uomi, *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 3, 719 (1997).
- [18] W.G. Breiland, A.A. Allerman, J.F. Klem, et K.E. Waldrip, *MRS Bull.* 27, 520 (2002).
- [19] P. Salet, F. Gaborit, P. Pagnod-Rossiaux, A. Plais, E. Derouin, J. Pasquier, et J. Jacquet, *Electron. Lett.* 2033,2048 (1997).
- [20] K. Nakahara, K. Kondow, T. Kitatani, Y. Yazawa, et K. Uomi, *Electron. Lett.* 32, 1585 (1996).
- [21] J.E. Parrott, *Sol. Energy* 51, 195 (1993).
- [22] L. A. Buyanova, W. M. Chen, and B. Monema. *MRS* 6, (2), 2001.
- [23] P. R. C. Kent and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 64. Page 115208, 2001.
- [24] D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, et J.M. Olson, *J. Cryst. Growth* 195, 409 (1998).
- [25] K. Uesugi and I. Suemune. *Jnp. J. Appl. Phys.* 36, pages L1572-L1575, 1997.
- [26] W. G. Bi and C.W. Tu. *J. Appl. Phys. Lett*, 70, (12): 1608-1610, 1997.
- [27] L. Bellaiche, S. H. Wei, and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 54, page 17568, 1996.
- [28] T. Mattila, Su-Huai, and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 60, page 11245, 1999.
- [29] S. B. Goreczyca, C. Skierbiszewski, and T. Suski. *Phys. Rev. B* 66, page 81106, 2002.
- [30] J. D Perkins, A. Mascarenhas, Y. F. Geisz, and D. J. Friedman. *Phys. Rev. B* 64, page 12130, 2001.
- [31] A. Mascarenhas and T. Zhang. *Solid State and Materials Science* 5, (4) : 253, 2001
- [32] Y. Zhang, A. Mascarenhas. *Phys. Rev. B* 61, pages 7479-7482, 2000
- [33] M.A. Herman et H. Sitter, *Microelectron. J.* 27, 257 (1996).
- [34] M. Behet, R. Hoevel, A. Kohl, A. Mesquida Kuesters, B. Opitz, et K. Heime, *Microelectron. J.* 27, 297 (1996).
- [35] M. Weyers et M. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 62, 1396 (1993).
- [36] X. Liu, S.G. Bishop, J.N. Baillargeon, et K.Y. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 63, 208 (1993).
- [37] K. Takahashi, Y. Tomomura, H. Ikeda, and H. Kawanishi. *Appl. Phys. Lett* 78, (10) : 1364-1366, 2001.
- [38] M. Weyers and M. Sato. *Appl. Phys. Lett* 62, page 1396, 1993.
- [39] X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick, et W. Seifert, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1451 (1990).

- [40] T. Makimoto, H. Saito, T. Nishida, et N. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2984(1997)
- [41] P.R.C. Kent, L. Bellaiche, et A. Zunger, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 851 (2002).
- [42] Y. Zhang, B. Fluegel, M.C. Hanna, J.F. Geisz, L.-W. Wang, et A. Mascarenhas, *Phys. Status Solidi B* 240, 396 (2003).
- [43] P. Wei, M. Chicoine, S. Gujrathi, F. Schiettekatte, J.-N. Beaudry, R.A. Masut, et P. Desjardins, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 908 (2004).
- [44] S.R. Kurtz, N.A. Modine, E.D. Jones, A.A. Allerman, et J.F. Klem, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 843 (2002).
- [45] M. R. Brozel et G. E. Stillman, *Properties of Gallium Arsenide (Institution of Engineering and Technology, 1996)*, Chap. 2, p. 42.
- [46] B.Q. Sun, D.S. Jiang, X.D. Luo, Z.Y. Xu, Z. Pan, L.H. Li, et R.H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2862 (2000).
- [47] X.D. Luo, P.H. Tan, Z.Y. Xu, et W.K. Ge, , *J. Appl. Phys.* 94, 4863 (2003).
- [48] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J.M. Olson, and S.R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett* 82, (616-619), 1999.
- [49] M. Kozhevnikov, V. Narayanamurti, C.V. Reddy, H.P. Xin, C.W. Tu, A. Mascarenhas, et Y. Zhang, *Phys. Rev. B* 61, 7861 (2000).
- [50] P. N. Hai, W.M. Chen, and al. *Appl. Phys. Lett* 77, page 1843,2000.
- [51] C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski. T. Suski, W. Knap, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E.E. Hallerand, J.F. Geisz, and J. M. Olson. *Appl. Phys. Lett* 76, (16): 2409-2411, 2000.
- [52] A. Mascarenhas and Y. Zhang. *Solid State and Materials science* 5, (4): 253, 2001.
- [53] I.A. Buyanova, G. Pozina, P.N. Hai, W.M. Chen, H.P. Xin, et C.W. Tu, *Phys. Rev. B* 63, 033303 (2001).
- [54] L. Bellaiche, S.-H. Wei, et A. Zunger, *Phys. Rev. B* 54, 17568 (1996).
- [55] P.J. Klar, H. Gruning, W. Heimbrodt, G. Weiser, J. Koch, K. Volz, W. Stolz, S.W. Koch, S. Tomic, S.A. Choulis, T.J.C. Hosea, E.P. O'Reilly, M. Hofmann, J.Hader, et J.V. Moloney, *Semicond. Sci. Technol.*17, 830 (2002).
- [56] B.Q. Sun, D.S. Jiang, X.D. Luo, Z.Y. Xu, Z. Pan, L.H. Li, et R.H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2862 (2000).
- [57] J. Wu, W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H.P. Xin, et C.W. Tu, *Phys. Rev. B* 64, 085320 (2001).

- [58] S. Sakai, Y. Ueta, et Y. Terauchi, *Japan. J. of Appl. Phys. Part 1*, 32, 4413 (1993).
- [59] T. Kitatani, M. Kondow, T. Kikawa, Y. Yazawa, M. Okai, et K. Uomi, *Japan. J. of Appl. Phys. Part 1*, 38, 5003 (1999).
- [60] N. Shtinkov, S. Turcotte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, et R.A. Masut, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 1606 (2004).
- [61] E.P. O'Reilly et A. Lindsay, *Phys. Status Solidi B* 216, 131 (1999).
- [62] M. O. Manasreh, I. A. Buyanova, et W. M. Chen, *Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices*, Vol. 21: Physics and applications of dilute nitrides (Taylor & Francis Books, Inc., 2004), Chap. 11.
- [63] H. Yaguchi, S. Kikuchi, Y. Hijikata, S. Yoshida, D. Aoki, et K. Onabe, *Photoluminescence study on temperature dependence of band gap energy of GaAsN alloys*, *Phys. Status Solidi B* 228, 273 (2001).
- [64] O. Malis, W.K. Liu, C. Gmachl, J.M. Fastenau, A. Joel, P. Pong, S.W. Bland, et N. Moshegov, *J. Cryst. Growth* 251, 432 (2003).
- [65] V. V. Mamutin*, O. V. Bondarenko, A. Yu. Egorov, N. V. Kryzhanovskaya, Yu. M. Shernyakov, and V. M. Ustinov, *ISSN 1063-7850, Technical Physics Letters*, 2006, Vol. 32, No. 3. © Pleiades Publishing, Inc., 2006.
- [66] A. Pulzara-Moraa, E. Cruz-Hernández, J. Rojas-Ramirez, R. Contreras-Guerrero, M. Meléndez-Lira, C. Falcony-Guajardo and M. López-López, *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, uperficies y Vacío* **18(3)**, 27-32, septembre 2005.
- [67] I. P. Soshnikova, G. E. Cirlina, A. M. Nadtochiib, V. G. Dubrovskii, M. A. Bukind, V. A. Petrovd, V. M. Busovb, and S. I. Troshkov, *ISSN 1063-7826, Semiconductors*, 2009, Vol. 43, No. 7, pp. 906–910. © Pleiades Publishing, Ltd., 2009. published in *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 2009, Vol. 43, No. 7, pp. 938–942.
- [68] O. Madelung et M. Schulz, *Semiconductors* (Springer, New York, 1987), Chap. 2p. 101.
- [69] S. Zollner, *J. Appl. Phys.* 90, 515 (2001).

Chapitre II : Fondement théorique

Bref Aperçu II

*La connaissance la plus rigoureuse des propriétés de la matière revient à connaître son organisation à l'échelle atomique. Une telle étude fut possible grâce l'avènement des principes de la mécanique quantique. En effet, celle-ci constitue l'outil indispensable pour appréhender les édifices atomiques et comprendre ainsi les mécanismes régissant leur comportement à l'intérieur de la matière. Dans ce cadre, des méthodes dites *ab initio* sont introduites en théorie pour décrire les propriétés physiques de systèmes très complexes tels que les solides. Ces méthodes dites aussi de premiers principes ne font intervenir aucune donnée expérimentale lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, d'où provient leur intérêt stratégique. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons été motivés d'entreprendre une étude faisant appel à ces méthodes dans notre projet. Dans le présent chapitre, nous exposons le fondement des méthodes *ab initio* ainsi que le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité ^[1,2] utilisé dans nos calculs. Nous discutons aussi des différentes approximations employées dans nos simulations, soient l'approximation de la densité locale ^[3] et celle de la base d'ondes planes ^[4] ainsi que la méthode des pseudopotentiels ^[5] implémentés dans le code **Abinit** ^[6]. Finalement, quelques approximations numériques qui nous ont été très utiles dans la convergence de nos calculs seront discutées.*

Introduction

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT pour density fonctionnel theory), sur lesquels sont fondés nos calculs, fut introduite au milieu des années soixante par Hohenberg, Kohn et Sham ^[1,2]. Cette théorie simplifie de façon appréciable la représentation de la matière condensée à l'échelle atomique par la détermination seule de la densité de charge électronique. De ce fait, la DFT a mérité le prix Nobel de chimie en 1998. La DFT a permis donc une nouvelle alternative pour l'application de la mécanique quantique de façon *ab initio*, en n'ayant recours à aucune donnée expérimentale. Une telle méthode permettrait en fait la compréhension fondamentale des propriétés physiques du solide. Le but de ce chapitre est d'introduire le plus simplement possible les équations qui permettent de déterminer les propriétés physiques d'un solide cristallin dans son état fondamental par le concept de la DFT.

II.1. Principes *Ab initio*

Les méthodes *ab initio* sont des méthodes qui permettent de déterminer la structure électronique des atomes et molécules en ne requérant aucune donnée expérimentale au préalable. D'autre part, les méthodes *ab initio* sont basées sur la théorie quantique pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Celle-ci permet de déterminer l'état fondamental du système en se dotant de la connaissance seule de l'hamiltonien H . L'équation de Schrödinger s'écrit en général comme suit :

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (\text{II.1})$$

L'équation (II.1) est une équation différentielle qui permet de trouver les valeurs propres E (énergies propres) et les fonctions propres (fonctions d'ondes) $|\Psi\rangle$, à partir de la détermination de l'hamiltonien H .

Pour un système à N corps, dans son état fondamental, l'équation stationnaire de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ -\sum_{\text{noyaux}} \frac{\nabla_n^2}{2m_n} - \sum_{\text{électrons}} \frac{\nabla^2}{2m_e} - v_{n-n}(r) + v_{e-n}(r) + \frac{1}{2} \sum_{\text{électrons}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right\} \Psi = E\Psi \quad (\text{II.2})$$

Les deux premiers termes du premier membre de l'équation (II.2) représentent respectivement, l'énergie cinétique des noyaux et celle des électrons. Les trois derniers termes sont dans l'ordre, l'interaction noyau-noyau, noyau-électron et la répulsion coulombienne électron-électron, \hbar est la constante de Planck. La résolution de l'équation de Schrödinger avec un tel hamiltonien (voir équation (II.2)) n'est résolue

de manière exacte que dans les cas de système mono-électronique. Pour cette raison, des approximations sont introduites pour résoudre le problème. La première est celle de Born-Oppenheimer, qui considère que les électrons sont en perpétuel mouvement autour des noyaux qui sont supposés immobiles. Cette approximation est basée sur le fait que la masse des électrons soit beaucoup plus légère que celle des noyaux (à environ 3 à 5 ordres de grandeurs). Dans ce contexte, le système physique se meut dans un champ moyen créé par les noyaux et les électrons. L'équation de Schrödinger peut se réécrire alors de la façon suivante :

$$\left\{ -\sum_{\text{électrons}} \frac{\nabla_{\mathbf{e}}^2}{2} + v_{e-n}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi = E_{\text{électrons}} \Psi \quad (\text{II.3})$$

L'hamiltonien dans l'équation (II.3) est exprimé en unités atomiques, $\hbar^2/m_e = 1$

et $e^2 = 1$. Les trois termes qui interviennent dans l'expression de cette équation sont, respectivement, l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ moyen des noyaux et la corrélation électronique.

Bien que, l'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier l'hamiltonien de l'équation (II.2), la résolution de l'équation de Schrödinger reste complexe à cause du terme de corrélation électronique. La résolution de l'équation de Schrödinger devient autant plus compliquée que le nombre d'électrons devient plus important. Afin d'alléger le problème, l'approximation de Hartree^[7] a été introduite. Celle-ci suppose au préalable que les électrons, étant indépendants, sont soumis à un potentiel qui prend en compte l'attraction du noyau écranté par la répulsion des autres électrons. Par conséquent, chaque électron du système poly-électronique est décrit par sa propre fonction d'onde.

La fonction d'onde totale peut donc s'écrire comme étant le produit de fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\mathbf{r}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad (\text{II.4})$$

Où les \mathbf{r}_i sont les coordonnées des positions des électrons. Dans cette approximation, nous cherchons les fonctions d'ondes qui minimisent l'énergie du système. Pour ce faire, le principe variationnel est utilisé. En effet, la méthode de variation permet de donner des expressions approchées des solutions de l'équation de Schrödinger. Pour, une fonction d'onde $|\Psi\rangle$ donnée, la valeur moyenne de l'hamiltonien \mathbf{H} dans l'état $|\Psi\rangle$ est telle que :

$$\langle \mathbf{H} \rangle = \frac{\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (\text{II.5})$$

La fonction d'onde électronique tient compte de la condition de normalisation $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

1. Le numérateur de l'équation (II.5) est défini par l'intégrale suivante :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \int \psi^* H \psi \, dr \quad (\text{II.6})$$

E_0 est la plus petite des valeurs propres de H . Autrement dit, chaque énergie moyenne calculée à partir d'une certaine fonction propre d'essai de l'hamiltonien H est supérieure ou égale à l'énergie fondamentale exacte du système. Donc, dans la méthode variationnelle, la meilleure fonction d'onde est obtenue en minimisant l'énergie électronique effective (II.5) par rapport aux paramètres de la fonction d'onde (choisis en utilisant des critères physiques), et la valeur minimale ainsi obtenue constitue une approximation du niveau fondamental du système. En utilisant ce principe, Hartree a introduit une méthode d'itération fondée sur l'auto-cohérence (self-consistency) du champ électronique qui définit de façon plus exacte la valeur de l'hamiltonien moyen (II.5). Cependant, l'approximation de Hartree ne tient pas compte de l'interaction entre les électrons et les états de spin. Par conséquent, la fonction d'onde ainsi obtenue ne satisfait plus au principe d'exclusion de Pauli, qui impose l'antisymétrie de la fonction d'onde totale comme en déterminant de Slater. Celui-ci est construit sur la base d'une combinaison de fonctions d'ondes. Ainsi, la fonction d'onde totale de Hartree-Fock ^[7] est représentée sous la forme suivante :

$$\psi_{\text{HF}}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_n(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_n) & \psi_n(r_n) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\psi_1, \psi_2 \dots \psi_n] \quad (\text{II.7})$$

Où $\psi_i(\mathbf{r}) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \alpha(\xi_i)$, avec ξ_i la variable de spin ($\pm \frac{1}{2}$) et où les fonctions de spin sont orthonormées: les variables \mathbf{r}_i représentent les coordonnées d'espace et $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ désigne le facteur de normalisation, n étant le nombre d'électrons. Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger se fait à l'aide de la méthode variationnelle (II.5). La minimisation de l'énergie électronique se fait sur les fonctions d'ondes orthogonales $|\psi_{\text{HF}}\rangle$, construites dans la base d'un déterminant de Slater. Ainsi les équations de Hartree-Fock se ramènent à résoudre de façon auto-cohérente le système :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v(r) + \int \sum_j \frac{\psi_j^*(r') \psi_j(r')}{|r-r'|} \, dr' \right] \psi_i(r) - \sum_j \psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r') \psi_j(r')}{|r-r'|} \, dr' = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.8})$$

Où le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons, le deuxième représente le potentiel du noyau, le troisième terme représente le potentiel d'interaction

électronique moyen local au point \mathbf{r} et finalement le dernier terme représente le potentiel d'interaction non-local.

En regardant à présent les équations simplifiées (II.8), on s'aperçoit que l'approximation de Hartree-Fock ne peut être résolue que de façon auto-cohérente, ce qui rend la méthode assez lourde. Afin de mieux approcher le modèle de Hartree-Fock plusieurs méthodes numériques d'autocohérence ont été introduites pour assurer la convergence des solutions (II.5). Par exemple, des approximations incluant un plus grand nombre d'orbitales atomiques (fonctions d'ondes) ont été proposées. Cependant, malgré ces développements, la procédure de Hartree-Fock s'avère assez complexe et les difficultés s'accroissent d'autant plus que le nombre d'électrons devient important. L'inconvénient provient soit du coût de calcul, soit des ressources nécessaires pour le stockage des données.

Les limites engendrées dans la représentation des systèmes par l'approximation Hartree-Fock ont été contournés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En effet, en se servant d'une approche complètement différente de celle d'Hartree-Fock pour le traitement des corrélations électroniques, soit en utilisant « la densité de charge électronique » comme variable principale, la DFT a permis une nouvelle alternative aux méthodes ab initio présentées précédemment du point de vue efficacité et exactitude. Les équations (II.2) reviennent donc à résoudre l'énergie totale à partir d'un hamiltonien en fonction de la densité de charge et non pas un hamiltonien en fonction des corrélations électroniques. Les corrélations électroniques sont en fait traitées dans la densité de charge électronique séparément, d'où la commodité de la méthode. De ce fait, les méthodes issues de cette théorie ont acquis une popularité grandissante au courant des dernières années. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons choisi de réaliser l'ensemble de nos simulations dans le cadre de cette théorie.

II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.2.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn ^[1]

a) Idée de la fonctionnelle de la densité

En 1920, Thomas et Fermi avaient déjà introduit une approximation faisant appel à la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cette théorie, basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons, consiste à exprimer l'énergie totale en fonction de la densité d'un gaz homogène d'électrons en chaque point \mathbf{r} . Ce modèle, largement utilisé pour décrire les

atomes ou encore pour approcher ces derniers ainsi que les impuretés dans les métaux, demeure néanmoins simpliste en raison de son incapacité à traiter de nombreux problèmes physiques plus complexes. Cependant, il a fallu attendre une quarantaine d'années, soit en 1964, pour que finalement Hohenberg et Kohn ^[1] puissent, en se basant sur l'idée de Thomas et Fermi, présenter une théorie alternative qui permet une simplification majeure pour la détermination de l'énergie et d'autres propriétés physiques. En fait, cette théorie appelée la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density fonctionnel theory) permet de remplacer la fonction d'onde multi-électronique $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ à $3N$ variables par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ une fonction de seulement trois variables donc beaucoup plus simple à utiliser.

En effet, la DFT consiste à déterminer l'énergie totale à partir de la connaissance seule de la fonction de la densité électronique du système. Cette théorie est rendue encore plus pratique grâce aux travaux de Kohn et Sham ^[2] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système, et donc son énergie totale, et à partir de là en déduire en principe toutes les autres propriétés physiques.

b) Théorème de Hohenberg et Kohn ^[1]

L'approche de Hohenberg et Kohn est fondée sur deux théorèmes donnant une cohérence aux modèles proposés par la théorie de Thomas et Fermi.

• Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Énoncé: *La densité de charge électronique d'un système non dégénéré dans son état fondamental détermine le potentiel externe à une constante additive près.*

Autrement dit, la densité de charge électronique est définie comme la variable de base pour représenter un système. En effet, connaissant la densité électronique toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental peuvent en principe être déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger.

• Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Énoncé : *L'énergie électronique du système dans l'état fondamental est un minimum et elle satisfait à la condition variationnelle en fonction de la densité électronique.*

L'énergie de l'état fondamental peut s'écrire alors de la manière suivante :

$$E[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + T[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + F_{\text{HK}}[\rho(r)] \quad (\text{II.9})$$

$$E[\rho(r)] = F_{\text{HK}}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \quad (\text{II.10})$$

Avec
$$F_{\text{HK}}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{\text{ee}}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

$\mathbf{F}_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ et $\mathbf{V}_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ représentent, successivement, la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, et le potentiel externe. La fonctionnelle $\mathbf{F}_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ est dite universelle car elle reste la même pour tous les atomes, molécules et les solides. Par contre, $\mathbf{V}_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ n'est pas universelle et elle diffère dans le cas des atomes, molécules et solides séparément. D'autre part, la fonctionnelle $\mathbf{E}[\rho(\mathbf{r})]$ est minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental.

$$\delta E[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\rho d\mathbf{r} = 0 \quad (\text{II.12})$$

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{II.13})$$

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta V[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.14})$$

Cependant, bien que ces théorèmes permettent d'approcher le système à N particules par la densité électronique, il est toutefois nécessaire de représenter le système avec ses fonctions d'ondes pour pouvoir résoudre les équations de Schrödinger. En ce sens, les travaux de Kohn Sham^[2] sont venus compléter ces deux théorèmes en réintroduisant les fonctions d'ondes de manière implicite en introduisant la notion de système de particules fictives non-interagissant. La principale question à laquelle Kohn-Sham se sont confrontés est : connaissant la densité électronique de l'état fondamental, comment trouver la fonction d'onde correspondante ? Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn n'ont pu répondre à la question explicitement.

II.2.2. Formalisme de Kohn et Sham ^[2]

L'idée de Kohn et Sham est basée sur le fait de considérer un potentiel fictif où règnent des particules fictives sans interactions, en plus d'exprimer la densité électronique de l'état fondamental par l'ensemble des fonctions d'ondes électroniques du système. Notons que par analogie avec les théorèmes de Hohenberg et Kohn, la fonctionnelle de la densité universelle correspond à la densité de charge électronique de l'état fondamental.

De ce fait, l'énergie cinétique des électrons de Kohn Sham est réécrite de la manière suivante :

$$T_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{II.15})$$

Où la densité de charge électronique est exprimée comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.16})$$

Et le potentiel effectif est écrit sous la forme suivante :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Où} \quad V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.18})$$

$$\text{Et} \quad V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.19})$$

$V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel d'Hartree et $V_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange et corrélation.

Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger revient donc à résoudre, le système d'équations suivant :

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.20})$$

Ce formalisme est appelé le formalisme de Kohn-Sham, La résolution de ces équations qui dépendent du potentiel fictif est difficile à résoudre étant que celui-ci est non-linéaire puisqu'il dépend de la densité électronique. Donc, ces équations sont résolues de façon auto-cohérente et itérative. Un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ d'essai est fixé au départ. Par la suite les fonctions ψ_i sont calculées en résolvant l'équation (II.20). A partir de l'équation (II.16), la densité électronique est calculée. Un nouveau potentiel effectif est recalculé en fonction de cette densité électronique. Ainsi de suite, la procédure est répétée jusqu'à ce que le potentiel effectif ne varie plus, la méthode est dite auto-cohérente. Comme nous le constatons, l'intérêt de cette représentation de Kohn et Sham découle essentiellement du fait de pouvoir simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en se servant uniquement d'une fonctionnelle de la densité pour chaque fonction d'onde.

Malheureusement, le formalisme de Kohn Sham reste incomplet dans le sens où l'énergie d'échange et de corrélation ne peut pas être représentée de façon arbitraire. Donc, cette énergie doit obligatoirement être approximée. Pour cette raison, plusieurs approximations ont été suggérées pour la détermination de la densité de charge électronique.

II. 2. 3. Approximation de la densité locale

La limite du formalisme de Kohn-Sham est dans le fait qu'il n'existe aucune représentation analytique de l'énergie d'échange et de corrélation. L'une des méthodes les plus utilisées actuellement pour approximer cette fonctionnelle citons celle de la densité locale (LDA pour local density approximation). Cette approximation consiste à subdiviser le gaz réel inhomogène d'électrons en un ensemble de petites parties placées en \mathbf{r} contenant chacune un gaz homogène d'électrons interactifs de densité $\rho(\mathbf{r})$ maintenue constante dans chaque partie. Ce qui permet d'écrire l'énergie d'échange et corrélation sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (II.21)$$

L'énergie d'échange et de corrélation est définie comme étant la somme de deux termes différents, ε_X^{LDA} qui est l'énergie d'échange et ε_c^{LDA} qui est l'énergie de corrélation.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_X^{LDA}(\rho) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho) \quad (II.22)$$

$$\varepsilon_X^{LDA}(\rho) = \frac{3}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (II.23)$$

Le dernier terme de l'équation (II.23) représente l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation peut être représentée de plusieurs façons. Dans nos calculs, nous utilisons celle de Pedrew et Wang 92 ^[8] et Pedrew et Zunger ^[9] comme énergie de corrélation. Connaissant ces deux énergies (énergie d'échange et énergie de corrélation), nous pouvons désormais résoudre les équations de Kohn et Sham et ainsi déterminer l'énergie fondamentale du système. Bien que la LDA puisse s'avérer une approximation grossière puisqu'elle néglige les effets de variation de la densité, on pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation ne puisse donner des résultats corrects que dans des cas assez particuliers où la densité varie lentement. En effet, la LDA a remporté beaucoup de succès pour l'optimisation des structures ou encore le calcul des propriétés vibrationnelles ainsi que quelques propriétés électroniques telle que la structure de bande. Toutefois, la LDA a montré ses limites dans le calcul de certaines propriétés physiques telles que la surestimation de l'énergie de cohésion et la sous-estimation de l'énergie de la bande interdite.

II.2.4. L'approximation non-locale GGA

Afin de décrire avec plus de précision les milieux inhomogènes, les fonctionnelles dites non-locales sont introduites dans le cadre de l'approximation non-locale (GGA pour Generalized Gradient Approximation) pour tenir compte des variations de $\rho(\mathbf{r})$. On peut ainsi calculer $V_{XC}(\mathbf{r})$ en tenant compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en compte par la LDA. Cette approche permet à priori d'obtenir des résultats physiquement plus satisfaisants car elle permet d'aller au delà du premier ordre proposé par la LDA.

Dans nos calculs, nous avons utilisé la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Engel et Vosko ^[10] dans le cas de l'approximation GGA. Lorsqu'une formulation explicite de $V_{XC}(\mathbf{r})$ est obtenue, il est possible de résoudre les équations de Kohn-Sham pour obtenir l'énergie de l'état fondamental E .

II. 3. Ondes planes et théorème de Bloch dans le formalisme DFT

L'utilisation des ondes planes dans les solides est très utile, grâce au théorème de Bloch qui considère les fonctions d'ondes comme étant dépendantes d'un potentiel ayant la périodicité du réseau. Pour un solide cristallin infini, où l'on impose les conditions aux limites périodiques de Born-Von Karman, les fonctions d'ondes s'écrivent :

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}U_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.23})$$

\mathbf{K} est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et n l'indice de bande d'énergie. La fonction $U_{n,k}(\mathbf{r})$ possède la périodicité du réseau.

D'où,

$$U_{n,k}(\mathbf{r}) = U_{n,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (\text{II.24})$$

\mathbf{R} est un vecteur quelconque du réseau de Bravais. Les fonctions $U_{n,k}(\mathbf{r})$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger. D'où l'on peut écrire :

$$\left[\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \right] U_{n,k}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})U_{n,k}(\mathbf{r}) \dots (\text{II.25})$$

La décomposition des fonctions d'ondes en série de Fourier donne :

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II.26})$$

En injectant cette expression dans l'équation de Kohn-Sham (II.20), nous sommes ramenés à un système séculaire autocohérent :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{\text{ext}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right\} C_{i,k}(\mathbf{G}') = +E_i C_{i,k}(\mathbf{G}') \quad (\text{II.27})$$

Les potentiels $V_{\text{ext}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$, $V_{\text{Hartree}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ et $V_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ sont les transformées de Fourier des potentiels externes, de Hartree et d'échange et de corrélation successivement. La détermination des valeurs propres et fonctions propres (fonctions d'ondes) se fait par diagonalisation, soit par le principe variationnel en minimisant l'énergie totale par l'ajustement des coefficients $C_{i,n}(\mathbf{G})$ en tenant compte de la contrainte de l'orthogonalité des fonctions d'ondes.

II.4. Méthode des Pseudopotentiels

L'approximation des pseudopotentiels est très utile dans l'étude des propriétés physiques du solide. La méthode consiste à remplacer les électrons de cœur d'un atome par un potentiel fictif qui représente le mieux possible l'atome près du noyau. Elle permet en fait une grande simplification en considérant les états électroniques près des noyaux atomiques ayant peu d'effet sur les électrons des atomes voisins, étant

donné qu'ils ne contribuent pas aux interactions chimiques et physiques des matériaux (voir figure II.1)

Techniquement, la méthode des pseudopotentiels consiste à modifier la forme du potentiel ionique $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ pour chaque atome au voisinage du noyau de façon à éliminer les oscillations des fonctions d'ondes des électrons dans la région du cœur atomique (voir figure II.2). En particulier, les fonctions d'ondes du cœur sont considérées comme étant des charges gelées (FCA pour frozen core approximation) participant à l'écrantage du noyau. Cette approximation permet donc de réduire le nombre d'ondes planes à considérer pour les électrons de valence (pseudo états fictifs). Par conséquent, ces derniers ressentent un potentiel plus doux (soft pseudopotentiel) comparé au vrai potentiel d'interaction coulombien tout électrons. Les pseudopotentiels permettent alors de définir des pseudoatomes.

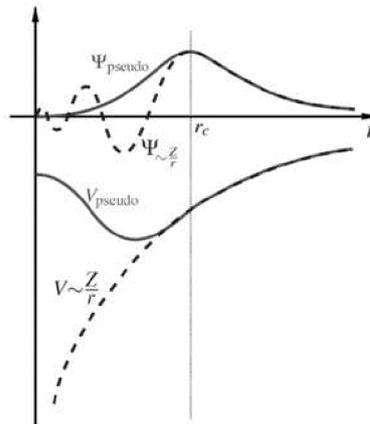


Figure II.1 : Forme générale de $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, $\Psi_j(\mathbf{r})$ pour la détermination d'un pseudopotentiel, d'après Payne et coll ^[41].

Afin de représenter le mieux possible ces pseudo-atomes, un soin particulier est dédié à la génération de ces pseudopotentiels. Dans le code **Abinit** ^[6], sur lesquels sont basés la majorité de nos calculs, deux étapes sont essentielles pour construire un pseudopotentiel atomique, soit la procédure de génération des pseudopotentiels (psgen) ^[11] et celle de la vérification de la transférabilité (pswatch) ^[11].

Pour la technique de génération des pseudopotentiels, deux méthodes peuvent être envisagées, soit celle de Trouiller Martins ^[12,13] et celle de Hamman ^[14]. Nous employons principalement la méthode de Trouiller Martin lors de nos calculs car celle-ci permet d'inclure les orbitales semi-cœurs les plus fortement localisées, comme les orbitales **2p**, **3d**, **4d**, **5d**, dans la partie de valence. En effet, cette technique consiste à effectuer un calcul tout électrons pour l'atome libre pour évaluer la fonction d'échange et corrélation de la région cœur-valence. Si cette fonction est non linéaire, alors une

partie de la charge des électrons de cœurs est incluse dans la partie valence. Notons que le calcul de l'énergie d'échange et corrélation est réalisée grâce aux approximations LDA ou GGA discutées ci-haut. Nous nous servons de cette procédure particulièrement pour traiter le Ga: gallium

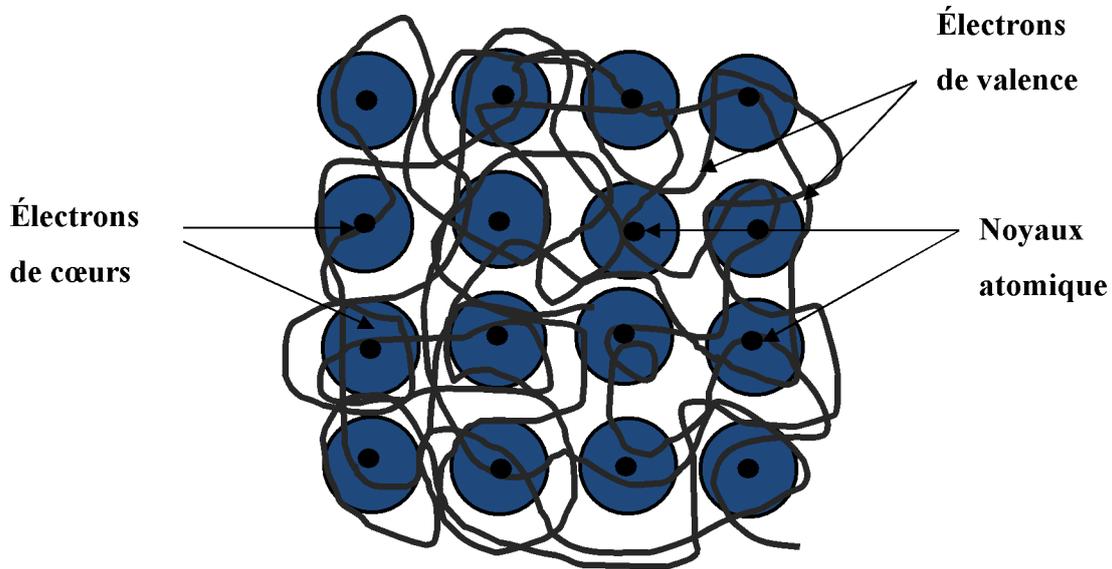


Figure II.2 : Représentation schématique de l'approximation des pseudopotentiels dans un solide. Les noyaux atomiques ainsi que les électrons de cœurs sont considérés comme étant inertes aux interactions chimiques. Les pseudopotentiels traitent uniquement les électrons actifs chimiquement « les électrons de valence ».

La méthode de Trouiller Martins qui consiste en particulier d'établir la structure électronique du pseudopotentiel, est combinée à la méthode de dynamique moléculaire *ab initio* fhi96md ^[15] pour vérifier la transférabilité des pseudopotentiels. Cette technique permet en fait de vérifier dans le pseudo-atome si les propriétés énumérées ci-dessous i), ii), iii) coïncident avec les atomes calculés tout électrons, soient :

- i) Les propriétés de diffusion sont évaluées par le calcul de dérivée de la fonction radiale de la fonction d'onde
- ii) Les énergies d'excitation ou énergie d'ionisation sont calculées pour le pseudopotentiel, le calcul tout électrons et les électrons de cœurs gelés.
- iii) La dureté chimique (chemical hardness) du pseudo-atome (voir si la configuration des orbitales des pseudo-atomes coïncide avec les orbitales du calcul tout électrons).

En fait, Trouiller et Martins ont imposé la contrainte de normes conservées. Des tests de convergence sur l'énergie totale du pseudo-atome sont élaborés pour éliminer les fonctions d'ondes dites non-physiques.

• **Méthode des pseudopotentiels à normes conservée**

Les pseudopotentiels à normes conservées sont des pseudopotentiels qui favorisent la transférabilité. Ces conditions ont été formulées par Hamman, Schlüter BHS en 1982. Une autre méthode a été proposée par Trouiller-Martins, c'est une méthode BHS à normes conservées où des contraintes supplémentaires à la pseudo-fonction d'onde lui sont imposées.

La pseudo-fonction d'onde est la solution de l'équation de Schrödinger. Elle vérifie la condition de la conservation de la norme : l'égalité des fonctions d'ondes de valence et des pseudo-fonctions d'ondes au point $\mathbf{r} = \mathbf{r}_c$, ainsi que l'annulation de leurs premières dérivées pour $\mathbf{r} = 0$.

En d'autres termes, la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde ainsi que le potentiel effectif des pseudo-états de valences ϵ_1^{ps} sont déterminés par la résolution de l'équation de Schrödinger pour le moment angulaire l :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps}(r) - \epsilon_1^{ps} \right] R_l^{ps}(\epsilon_1^{ps}, r) = 0 \tag{II.28}$$

L'équation (II.28) revient à trouver la pseudo-fonction radiale $R_l^{ps}(\epsilon_1^{ps}, r)$ et le pseudopotentiel $V_l^{ps}(r)$. Notons que la fonction d'onde $\Psi_{l,m}(r)$ est le produit d'une fonction radiale $R_l(r)$ et une fonction angulaire $y_{l,m}(\theta, \phi)$, $\Psi_{l,m}(r) = R_l(r)y_{l,m}(\theta, \phi)$. Pour résoudre l'équation (II.28) des contraintes sont imposées, nous les énumérons comme suit :

- i) La pseudo fonction d'onde $R_l^{ps}(\epsilon_1^{ps}, r)$ et la fonction d'onde tout électron doivent correspondre à la même valeur propre :

$$\epsilon_1^{ps} \equiv \epsilon_{n,l} \dots \dots \dots \tag{II.30}$$

D'autre part, les relations suivantes doivent aussi être vérifiées :

$$\frac{d}{dr} \ln R_l^{ps}(\epsilon_1^{ps}, r) \rightarrow \frac{d}{dr} \ln R_{n,l}(\epsilon_{n,l}, r) \quad \text{pour } r > r_1^c \dots \dots \dots \tag{II.31}$$

- ii) L'amplitude de la pseudo fonction d'onde est la même que l'amplitude de la fonction d'onde tout électrons au-delà de la valeur r_1^c (rayon atomique cut-off) :

$$R_l^{ps}(\epsilon_1^{ps}; r) \rightarrow R_{n,l}(\epsilon_{n,l}, r) \dots \dots \dots \tag{II.32}$$

La condition de normalisation donne :

$$\int_0^\infty |R(\epsilon_1^{ps}; r)|^2 dr = \int_0^\infty |R_{n,l}(\epsilon_{n,l}; r)|^2 dr = 1 \dots \dots \dots \tag{II.33}$$

Ainsi, la condition de la contrainte des pseudopotentiels à normes conservées est définie comme suit :

$$\int_0^{r'} |R_1^{ps}(\epsilon_1^{ps}; r)|^2 dr \equiv \int_0^{r'} |R_{n,l}(\epsilon_{n,l}; r)|^2 dr \quad \text{pour } r' \geq r_1^c \dots \dots \dots (\text{II.34})$$

iii) La condition de Troullier et Martins consiste à considérer que la courbure du pseudopotentiel s'annule à l'origine (quand $r=0$) :

$$\frac{d^2}{dr^2} V_1^{ps}(r) \Big|_{r=0} = 0 \dots \dots \dots (\text{II.35})$$

vi) Ces conditions réunies permettent de définir le pseudopotentiel à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger comme suit :

$$V_l^{ps}(r) = \epsilon_1^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2R_1^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} R_1^{ps}(r) \quad \text{pour } r < r_1^c \dots \dots \dots (\text{II.36})$$

$V_1^{ps}(\mathbf{r})$ est le même de celui tout électrons au-delà de la valeur r_1^c pour ($r' \geq r_1^c$).

La méthode de Troullier-Martins donne des résultats très similaires à celle de la BHS. La principale différence réside dans le fait que dans la méthode de Hammann, les rayons de coupure sont plus petits et la pseudo-fonction d'onde s'approche de la fonction d'onde de valence exponentiellement au-delà de r_c , par contre l'égalité est stricte dans la méthode de Troullier-Martins. Pour cette raison l'approche de Troullier et Martins permet d'obtenir des pseudo-potentiels plus lisses pour les électrons **2p**, **3d**, **4d**, **5d**, ce qui lui confère un avantage pour l'étude des éléments avec des orbitales localisées.

II.5. Approximations numériques

II.5.1. Nombre d'ondes planes

Numériquement, la considération d'une infinité d'ondes planes dans l'espace de Fourier est impossible. Les calculs montrent cependant que le paramètre de maille ainsi que l'énergie totale du système ne changent plus à partir d'un certain nombre d'ondes planes. D'autre part, le nombre d'ondes planes est proportionnellement lié à l'énergie cinétique des ondes planes et du volume de la cellule (maille conventionnelle) :

$$N^{PW} \approx V \times k(E_{cin})^{3/2} \quad (\text{II.37})$$

Cette relation rend nécessaire de tester des critères de convergence sur l'énergie cinétique des ondes planes. L'énergie de seuil à partir de laquelle l'énergie totale est à peu près fixe est appelée énergie $E_{cut-off}$. Cette dernière est, par la suite, prise comme paramètre de convergence, que l'on fixe dans le calcul de toutes les autres propriétés.

II.5.2. Echantillonnage des points \mathbf{k}

Dans le cristal infini, il existe un nombre infini d'électrons et donc une infinité de points \mathbf{k} dans l'espace réciproque. Or, à chaque point \mathbf{k} est associé un nombre fini d'états électroniques occupés. Pour cette raison plusieurs méthodes de raffinement ont été suggérées pour un meilleur choix de point \mathbf{k} . Parmi les méthodes les plus utilisés actuellement mentionnons celle de Monkhorst-Pack ^[17]. Cette méthode consiste à échantillonner des points \mathbf{k} dans les grilles de l'espace réciproque prenant en considération la symétrie du système à étudier. Plus la grille choisie est grande, plus nombre de points \mathbf{k} est élevé. Comme pour l'énergie cut-off des ondes planes, la grille pour laquelle l'énergie totale ne varie plus est prise comme paramètre de convergence dans le calcul de toutes les autres propriétés physiques.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit le cadre théorique du calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un solide cristallin à l'aide de la théorie de la fonctionnelles de la densité. Nous avons explicité l'ensemble des équations utilisées dans ce contexte en insistant, d'une part, sur la formulation des équations de Kohn-Sham dans le cas de structures cristallines, c'est à dire périodiques dans l'espace, pour lesquelles les fonctions d'ondes peuvent être représentées sur des bases d'ondes planes par application du théorème de Bloch. Nous avons, d'autre part, présenté les notions fondamentales concernant la construction de pseudopotentiels par la méthode Trouiller-Martins.

Dans le chapitre suivant nous présentons l'application de l'ensemble de ces concepts au calcul d'énergies fondamentales pour déterminer l'équilibre des structures atomiques à étudier.

Bibliographie II

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn' Phys. Rev. 136 :B, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L.J. Sham' Phys. Rev. 140 :A, 1133 (1965).
- [3] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulon Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [4]
- [5] Martin Fuchs, Matthias Scheffler, Computer Physics Communications 119 (1999) 67-98
- [6] X. Gonze et al., Comp. Mater. Sci. 25, 478 (2002).
- [7] Revue sur la théorie HF et ses dérivées « *Many Body Theory of solids* » de Inkson, J. C. ; Plenum Press, New York, 198
- [8] J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [9] J. P. Pedrew and Y. Wang. Phys. Rev. B. 45, page 13244, 1992
- [10] E. Engel and S. Vosko, Phys. Rev. B 47, 13164 (1993).
- [12] N. Trouillier, J. L. Martins, Phys. Rev B 43 (1991) 1993
- [13] N. Trouiller and J. Martins. Solid State Commun 74
- [14] D. R. Hammann. Phys. Rev. B 40
- [15] M. Bockstedte, la. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. 107 (1997) 187.
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Techn. Universit"at Wien, Austria, 2001), ISBN 3- 9501031-1-2.
- [17] H. Monkhorst and J. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976)

**Chapitre II : Etude ab initio des propriétés
structurales du GaAsN volumique.**

Bref Aperçu III

La détermination de l'état fondamental permet de déceler les propriétés physiques de base des matériaux. Une telle procédure revient au préalable à définir la structure optimale de la matière, soit la structure dite relaxée. Dans ce troisième chapitre, nous entamons les calculs numériques des propriétés structurales du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote. Nous spécifions que le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ est étudié dans sa forme d'alliage étant donné que les concentrations simulées sont supérieures $x=0.0093$. Nous utilisons particulièrement la méthode des supercellules pour simuler les concentrations d'azote. Ainsi, nous déterminons la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration d'azote. Aussi, nous examinons l'environnement structural de l'azote dans l'alliage sous l'effet de la relaxation structurale en évaluant l'influence de l'azote sur les liaisons Ga-As et Ga-N. Avant d'aborder le GaAsN nous nous attardons sur les calculs préliminaires des propriétés structurales des composés binaires GaAs et le GaN. Les résultats de cette partie nous sont très utiles pour le reste de notre travail.

Introduction

Dans ce chapitre, nous entamons les calculs numériques des propriétés structurales du GaAsN. Nous déterminons principalement les structures relaxées du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Par la suite, nous vérifions la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration x . Avant de procéder aux calculs sur le GaAsN, les propriétés structurales des composés binaires GaAs et GaN sont élaborés.

III.1. Propriétés structurales des composés GaAs et le GaN

III.1.1. Structure cristalline

Le GaAs et le GaN sont deux semi-conducteurs qui cristallisent dans la structure zinc blende. Cette structure dont la plupart des semi-conducteurs cristallisent peut être décrite comme étant deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC), décalés de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ l'un par rapport à l'autre. Chaque réseau comprend un type d'atome lié à ses plus proches voisins par une liaison tétraédrique. Dans notre cas, chacun des atomes Ga, As, N se place dans quatre des huit interstices tétraédriques du réseau CFC pour constituer les liaisons Ga-As, Ga-N dans les cristaux GaN et GaAs respectivement (voir la figure III.1).

Notons que le réseau cubique à faces centrées (CFC) est défini sur une base de trois vecteurs de translation $\vec{v}_1 (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), \vec{v}_2 (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), \vec{v}_3 (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

III.1.2. Modélisation

En se servant de la description précédente des structures cristallines du GaAs et GaN, nous avons disposé l'atome de gallium dans la position (0,0,0) et les atomes d'arsenic et d'azote dans les positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ répartis dans la structure CFC décrite ci-haut.

Dans la simulation des deux composés, nous nous sommes servi du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code **Abinit**.^[1] Dans le cadre de nos calculs, nous utilisons l'approximation de densité locale (LDA) de Pedrew et Wang ^[2]. Des pseudo-potentiels générés par la méthode de Trouillier-Martins ^[3, 4] sont employés pour représenter les électrons des cœurs atomiques. L'optimisation de ces pseudo-potentiels est effectuée à l'aide du code FHI ^[5].

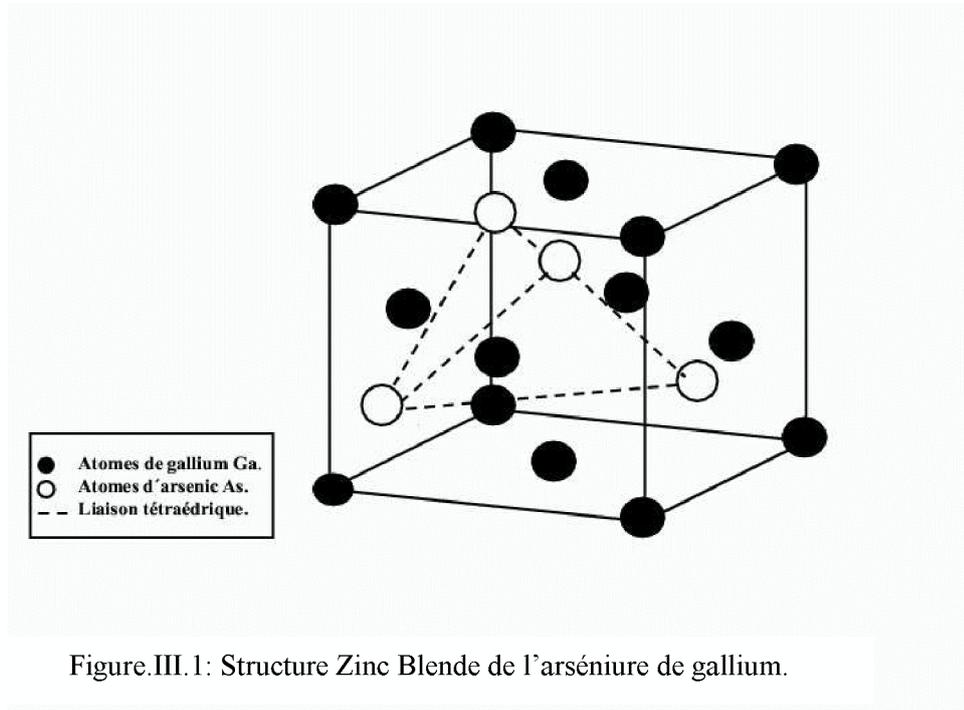


Figure.III.1: Structure Zinc Blende de l'arséniure de gallium.

Précisons qu'une partie de la charge du cœur de l'atome de gallium est incluse dans le pseudo-potential afin de mieux tenir compte des effets d'échange et de corrélation et améliorer ainsi la non-linéarité des interactions cœur-valence. De plus, les orbitales atomiques **3d** sont incluses dans la couche de valence du gallium afin d'améliorer la densité électronique et rendre le pseudo-potential plus lisse. Notons que les orbitales semi-cœur **3d** sont très localisées, c'est pour cette raison qu'il est nécessaire de les inclure dans la bande de valence. Cette procédure est réalisée à l'aide du programme psgen^[6] dans le code **Abinit**. La transférabilité du pseudopotential est effectuée par le code pswatch^[6] implémenté aussi dans le code **Abinit**. Celle-ci permet de vérifier la qualité de l'environnement chimique des pseudopotentials.

En d'autres termes permet de vérifier les propriétés de diffusion, des énergies d'excitation ainsi que toutes les propriétés chimiques de lissage en représentant le mieux ceux de l'atome avec tous ses électrons^[7, 8]. Les propriétés électroniques des atomes constituant les deux semi-conducteurs le Ga, As, N, sont présentées dans le tableau.III.1. Nous montrons aussi les orbitales atomiques des couches externes dans le même tableau.

Tableau III.1 : Propriétés électroniques des atomes Ga, As, N séparément. Les valeurs de l'électronégativité de Pauling sont prises ^[9].

Atome	Configuration électronique des couches externes	Masse atomique	Rayon covalent (Å)	Electronégativité
Ga	$3d^{10}4s^24p^1$	69.72	1.33	1.81
As	$3d^{10}4s^24p^3$	74.92	1.18	2.18
N	$2s^22p^3$	14.007	0.70	3.04

Nous distinguons clairement dans ce tableau (III.1) que le gallium est le plus grand atome (taille plus grande) mais qui le moins électronégatif^{††}. Or, l'azote étant le plus petit atome et ayant le plus petit rayon covalent est l'atome le plus électronégatif. L'arsenic porte des propriétés intermédiaires entre le gallium et l'azote.

III.1.3. Optimisation des calculs et critères de convergence

Afin de rendre les simulations moins pesantes en termes de temps de calcul et de ressources informatiques des méthodes de convergence sont proposées pour le choix des points \mathbf{k} le nombre d'ondes planes à considérer. Dans le présent travail, la méthode de Monkhorst-Pack ^[10] est utilisée pour échantillonner les points \mathbf{k} dans l'espace réciproque. Une grille de $4 \times 4 \times 4$ a été suffisante pour converger l'énergie totale dans le cas des deux semi-conducteurs.

Pour les ondes planes, c'est leur énergie cinétique qui a été optimisée dans le but d'en prendre un minimum suffisant. Une énergie cinétique de coupure (cut-off) d'une valeur de 17 hartree est fixée pour le GaAs. Cette valeur est augmentée à 32 hartree dans le cas du GaN. Un dernier critère porte sur le calcul autocohérent de l'énergie totale, nous l'avons pris à 10^{-12} hartree.

III.1.4. Structure d'équilibre

Pour déterminer le paramètre de maille cristallin dans un matériau, il est primordial de connaître sa structure à l'équilibre. En physique du solide, la recherche de l'équilibre revient à trouver l'énergie totale minimum du système. Pour trouver cet état les atomes

^{††} Note : un atome électronégatif attire à lui un électron et devient chargé négativement ^[17, 18].

doivent occuper les positions optimales dans leur structure, en d'autre les atomes doivent être relaxés.

III.1.5. Procédure de calcul

Cette étape de calcul est très basique pour comprendre les propriétés physiques des cristaux. Le soin qui lui est apporté conditionne fortement la qualité de ces propriétés. En effet, cette procédure consiste à retrouver l'énergie minimale de l'état fondamentale. Après la résolution itérative des équations de Kohn-Sham pour les positions ioniques fixées au départ (les atomes disposés dans la structure Zinc Blende pour le GaAs et GaN), avec les critères de convergences mentionnés ci-dessus, il est désormais possible de calculer la résultante des forces subies par les positions ioniques dans le système. Au préalable, il primordial de déterminer les forces agissant sur chaque position ionique à l'aide du théorème de Hellmann-Feynman ^[11] :

$$F_i = - \frac{\partial E(\{\phi_j\}\{R_i\})}{\partial R_i}$$

F_i sont les forces agissant sur les ions ; R_i , et Φ_j sont les fonctions d'ondes résolues par les équations de Kohn-Sham, appelée états fictives. Une fois les forces des positions ioniques (atomiques) déterminées, par le formalisme de Hellmann-Feynman, il est possible de définir la force résultante et ainsi déterminer l'énergie totale du système. Celle-ci permet de générer de nouvelles positions ioniques et ainsi de suite jusqu'à ce que l'énergie minimale du système soit retrouvée.

En effet, il est plus commode de choisir un chemin minimum pour arriver à la structure géométrique optimale (la plus relaxée). Ceci revient à déterminer un sens dans lequel la variation des positions soit le plus contrôlée. La meilleure méthode d'optimisation serait celle pour laquelle chaque itération successive, les forces doivent se rapprocher le plus du zéro et ainsi l'énergie sera de plus en plus minimale. Plusieurs algorithmes ont été développés dans ce contexte. Cependant, les algorithmes quasi-Newtoniens figurent parmi les méthodes les plus efficaces pour de tels calculs. Dans le présent travail, nous utilisons l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) ^[12, 13, 14, 15] implémenté dans le code **Abinit**. Cette méthode permet la relaxation structurale par annulation à la fois des tenseurs hydrostatiques ainsi que des forces agissant sur les atomes. C'est en fait une des méthodes *Quasi-Newtoniennes* les plus stables numériquement. Cette méthode consiste particulièrement à minimiser l'énergie totale par rapport au volume de la structure ainsi que les positions atomiques.

Nos calculs de relaxation se présentent sous forme d'un certain nombre de cycles appelés cycles de Broyden. Chaque cycle contient des itérations qui calculent l'énergie totale du système ainsi que ses fonctions d'ondes en résolvant les équations de Kohn-Sham. Cette procédure s'effectue de façon autocohérente. Les fonctions propres de la première itération serviront à construire un nouvel Hamiltonien que l'on introduit dans une seconde itération et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'autocohérence. Cette dernière est atteinte lorsque la différence entre deux énergies totales successives devient inférieure à 10^{-12} hartree (critère que l'on s'est fixé).

Une fois l'autocohérence sur l'énergie totale du système est atteinte, le calcul des forces agissant sur chaque atome est désormais possible. En fait, le calcul des forces est aussi réalisé de façon autocohérente de manière à minimiser l'énergie totale du système en variant les positions atomiques. La relaxation structurale est atteinte une fois les forces agissant sur les atomes s'annulent. Nous utilisons la méthode d'optimisation de Fletcher-Galdard-Shanno (FGS). Notons que la précision de nos calculs sur les forces est fixée à 10^{-5} (hartrees/Bohrs). Nous présentons ci-dessous l'organigramme de la procédure de l'optimisation structurale que nous avons employé (voir figure III.3)

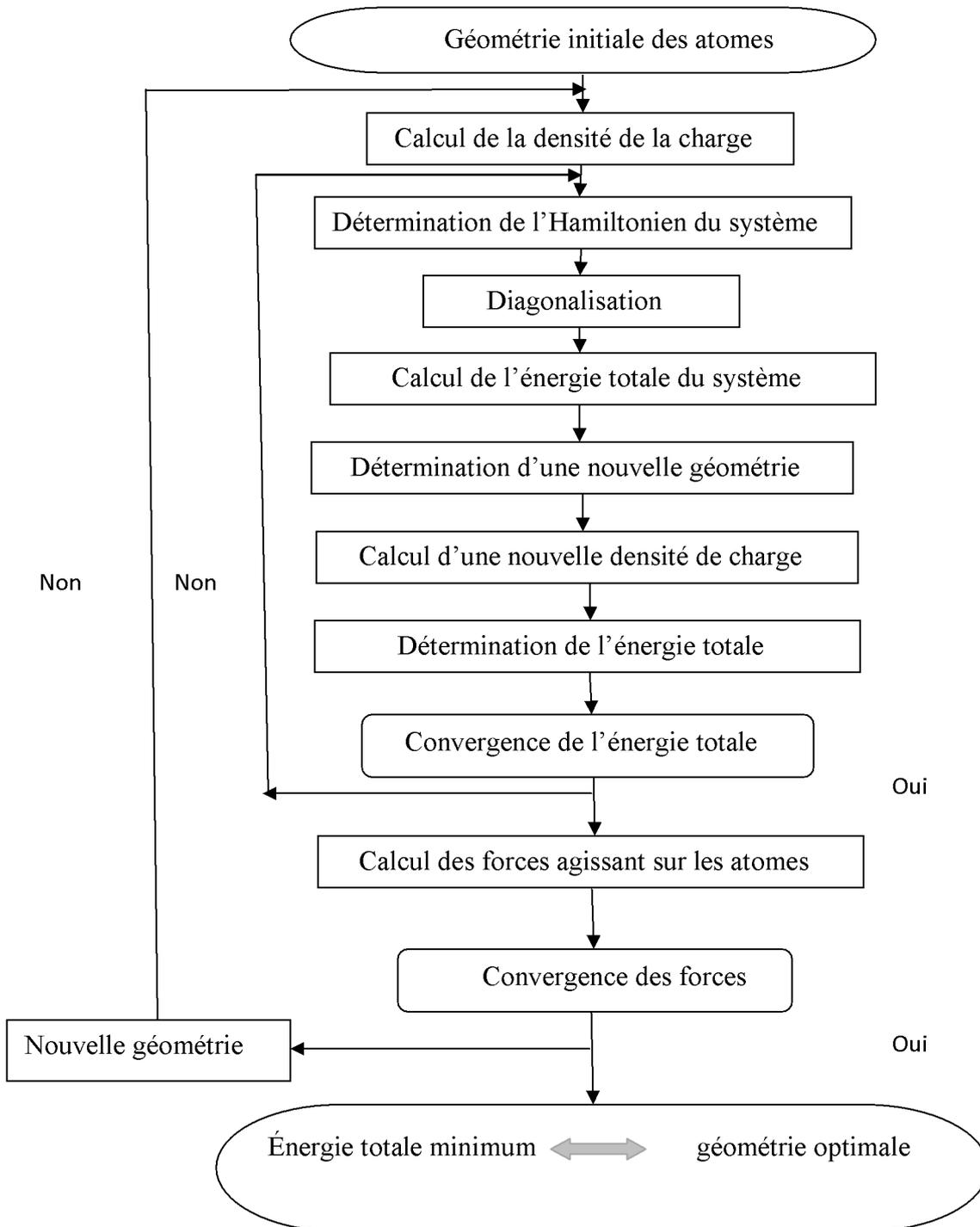


Figure. III.2 : Organigramme représentant la procédure de calcul de l'optimisation structurale.

III.2. Propriétés structurales du GaAsN volumique

III.1.1. Paramètre de maille et module de compression

Après avoir déterminé la structure d'équilibre, les paramètres de maille $a(A^0)$ du GaAs et GaN sont ainsi trouvés. Les valeurs sont affichées dans le tableau III.2. Nos valeurs sont très bien estimées et se rapprochent des valeurs expérimentales et des valeurs théoriques. Précisons que le calcul de relaxation se fait sur les positions atomiques et le volume de la cellule de simulation.

Pour le calcul du module de compression, nous avons ajusté les courbes de l'énergie totale à l'aide de l'équation de Murnaghan ^[16]. Par la suite, nous avons déterminé la courbure de cet ajustement étant donné que le module de compression est relié à l'énergie totale par la relation suivante :

$$B = -V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)$$

Où V représente le volume du matériau considéré. Les valeurs du module de compression calculées dans notre cas sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques dans le cas du GaAs. Pour le GaN, bien que la valeur du module de compression soit plus ou moins éloignée de la valeur expérimentale, elle est mieux estimée par rapport aux autres calculs théoriques. D'autre part, nous remarquons aussi que le module de compression du GaN est trois fois plus élevé que celui du GaAs.

Tableau III.2 : Paramètre de maille et module de compression calculés dans le présent travail comparés aux résultats expérimentaux et théoriques de la littérature ; a est le paramètre de maille, l est la longueur de la liaison atomique et B est le module de

Composé	$a(\text{Å})$	$l(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$
GaAs	$5.58^{[a]}$	$2.42^{[a]}$	$74.13^{[a]}$
	$5.65^{[18]}, 5.60^{[19]}, 5.61^{[20]},$ $5.51^{[21]}, 5.50^{[22]}$	$2.44^{[18]}$	$5^{[18]}, 75^{[19]}, 74^{[20]}, 77^{[21]}$
GaN	$4.46^{[a]}$		$206.65^{[a]}$
	$4.50^{[23]}, 4.55^{[22]}$		$237 \pm 31^{[28]}, 192^{[28]}, 156^{[26]},$ $184^{[25]}, 187^{[27]}, 201^{[24]}$
	$4.46^{[24]}, 4.43^{[25]}, 4.59^{[26]}$		

^[a] Le présent travail

^[18] Valeur expérimentales

^[19] LMTO avec LDA

^[20] LAPW avec LDA

^[21] LAPW avec LDA

^[22] LAPW avec LDA

^[24] FLMTO avec LDA

^[25] LMTO avec ASA et LDA

^[26] PWPP avec GGA

^[27] PWPP avec LDA

^[28]

^[29] FLMTO

III.2.2. Modélisation

Rappelons-le que le travail présent consiste à étudier le GaAsN comme un alliage où l'azote est incorporé en substitution de l'atome d'arsenic GaAs_{1-x}N_x. Nous simulons cet alliage pour différentes concentrations d'azote à l'aide de la méthode des supercellules. Cette méthode est l'une des méthodes les plus utilisées pour simuler des alliages actuellement car elle est très pratique surtout par la possibilité d'appliquer le théorème de Bloch qui met la périodicité du réseau ainsi que le formalisme d'ondes planes en évidence.

En effet, la supercellule est répétée dans l'espace direct en utilisant le principe de Troncature. La figure III.3 illustre ce principe, une particule qui sort de la boîte de simulation par une face donnée est réintroduite dans la boîte par l'extrémité opposée (la face opposée à trois dimensions). La distance inter-atomique maximale r_{cut}

susceptible d'être prise en compte dans les calculs équivaut alors à la moitié de la longueur de la boîte $r_{\text{cut}} = L/2$. Les effets de surface seront ainsi limités au cours des calculs, et ils le seront d'autant plus que la boîte de simulation sera grande et contiendra un grand nombre d'atomes. Une faible valeur du rayon de coupure r_{cut} impliquera une sommation d'autant plus étendue dans l'espace réciproque.

Chaque concentration est simulée par un système contenant N atomes d'arsenic et de gallium, dont $\frac{N}{2}$ de chaque espèce, où l'on incorpore l'impureté en remplaçant un atome d'arsenic As par un atome d'azote. Le tableau III.2 énumère les différentes cellules simulées dans notre travail avec leurs concentrations correspondantes.

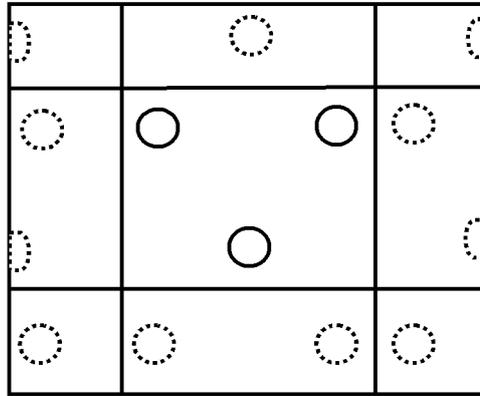


Figure III.3 Représentation schématique du principe des conditions aux limites périodiques pour une supercellule à deux dimensions.

Afin de réaliser le plus de concentrations possibles, nous nous sommes servis soit d'une maille primitive cubique à faces centrées (CFC), soit d'une maille primitive cubique simple (CS). Pour les concentrations simulées par un CFC, nous avons répété les deux atomes de la maille primitive ayant les coordonnées $(0, 0, 0)$ et $(0.25, 0.25, 0.25)$, $N \times N \times N$ fois. Dans le cas des concentrations 0.009, 0.03125, 0.25, 0.5, 0.75, nous avons utilisé une maille primitive CS contenant huit atomes ayant la symétrie de la structure CFC (p-43m). Ensuite, la maille primitive est répétée $N \times N \times N$ fois dans la supercellule. Dans les deux cas, nous remplaçons un atome d'arsenic de la supercellule par un atome d'azote. Nous illustrons, dans la figure III.4, la supercellule dans laquelle nous avons simulé la concentration $x=0.0009$ dans une structure CS avec 216 atomes.

Après avoir défini la géométrie structurale initiale des supercellules ainsi que les positions atomiques du gallium Ga, l'arsenic As et l'azote N pour chaque concentration, il convient de tester les critères de convergence. En ce qui concerne l'énergie de coupure des ondes planes, entreprendre de nouveau des tests de convergence est assez lourd en termes de temps de calcul et de ressources informatiques étant donné que le plus petit système à simuler contient 8 atomes dans la maille primitive. En revanche, en se basant sur le fait que le GaAsN est composé essentiellement de liaison Ga-As et Ga-N, et en tenant compte du fait que l'azote est l'atome qui possède les orbitales atomiques les plus localisées dans l'alliage, il est convenable de prendre comme énergie de coupure dans le GaAsN celle du GaN, soit 32 Hartree. Quant à l'échantillonnage des points k dans la zone de Brillouin, nous avons utilisé la grille de Monkhost-Pack. Dans le cas des concentrations $x=0.0245$, 0.75 , 0.125 , 0.037 , 0.03125 une grille de $4 \times 4 \times 4$ a été suffisante pour faire converger les calculs. Cependant, pour les concentrations $x=0.015625$, 0.0092 nous avons utilisé une grille de $2 \times 2 \times 2$.

La relaxation structurale se déroule comme nous l'avons évoqué ci-haut (titre III.1.5) avec des cycles de Broyden contenant des itérations, dont chacune d'elles détermine l'énergie totale et les fonctions propres du système en résolvant les équations de Kohn-Sham. Cette procédure s'effectue de façon autocohérente. En fait, les fonctions propres de la première itération serviront à construire un nouvel hamiltonien et ainsi de suite jusqu'à autocohérence. Cette dernière est atteinte à 10^{-12} hartree (critère que l'on a fixé).

Tableau III.3 : Représentation les différentes structures optimisées, x désigne la concentration d'azote dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.

x	Nombre d'atomes	Maille primitive	Grandeur de la supercellule
0	2	CFC	$1 \times 1 \times 1$
0.009	216	CS	$3 \times 3 \times 3$
0.015	128	CFC	$4 \times 4 \times 4$
0.03125	64	CS	$2 \times 2 \times 2$
0.037	54	CFC	$3 \times 3 \times 3$
0.125	16	CFC	$2 \times 2 \times 2$
0.25	8	CS	$1 \times 1 \times 1$
0.5	8	CS	$1 \times 1 \times 1$
0.75	8	Cs	$1 \times 1 \times 1$
1	2	CFC	$1 \times 1 \times 1$

III.2.3. Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration

Une fois que toutes les structures aient été relaxées nous pouvons évaluer maintenant l'évolution du paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration x .

Nous constatons une variation linéaire du paramètre de maille en fonction du paramètre de maille qui est similaire à la majorité des résultats expérimentaux. La variation du paramètre de maille en fonction de la concentration dans nos calculs est donnée par : $a(x) = 5.5942 - 0.0114x$ (Å/%). Cette variation est améliorée dans des calculs ultérieurs qui incluent l'effet de la contrainte épitaxiale de la croissance du GaAsN sur le substrat GaAs (voir chapitre V).

Tableau III.4 : Variation du paramètre de maille cubique $a_c(\text{Å})$ en fonction de la concentration d'azote x (%).

x	0	0.015	0.031	0.125	0.25	0.5	0.75
Paramètre de maille(Å)	5.9	5.577	5.554	5.45	5.305	5.0193	4.7437

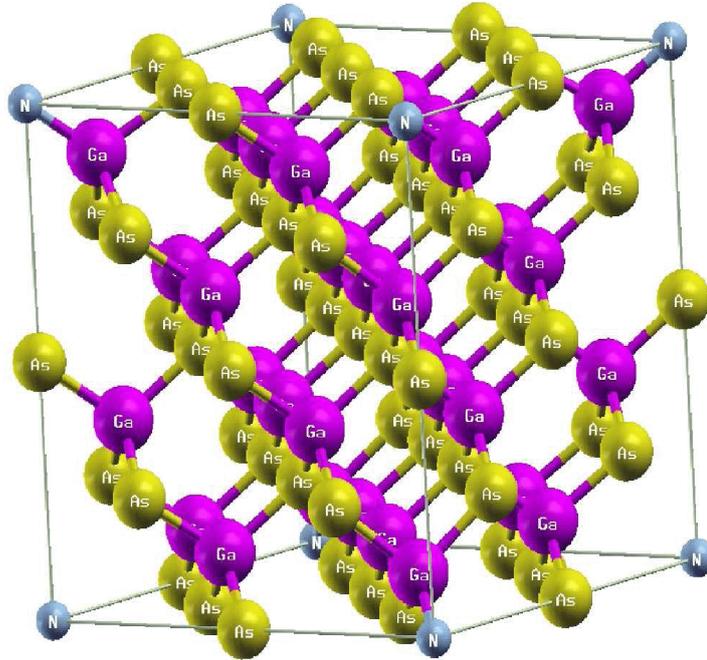


Figure III.4: Visualisation de la structure GaAs_{1-x}N_x pour la concentration x=3.1%.

III.2.4. Influence d'une impureté d'azote sur la longueur des liens atomiques pour GaAs_{1-x}N_x:x=0.031 et x=0.037

Après avoir vérifié la diminution du paramètre de maille en fonction de la concentration x dans le GaAsN dans la partie précédente, nous analysons maintenant l'effet de la relaxation sur les positions atomiques dans l'alliage. Nous remarquons effectivement que les atomes se sont déplacés de leurs positions initiales avant relaxation. Pour ce faire, nous avons tenté particulièrement d'examiner l'effet de l'azote sur les liens interatomiques dans l'alliage. Nous avons choisi d'étudier deux structures différentes pour les concentrations 0.03125 et 0.037 des alliages GaAs_{1-x}N_x:x=0.031 (CS) et GaAs_{1-x}N_x:x=0.037 (CFC) respectivement. L'étude consiste à analyser la variation des longueurs de liaisons entre atomes premiers proches voisins et les longueurs entre l'atome d'azote le centre de ces différentes liaisons (entre premiers voisins). Les résultats sont illustrés dans la figure III.6. Nous précisons que le nombre de liaisons dans une structure donnée peut être calculé avec la formule :

$$\frac{(\text{nombre d'atomes}) \times (\text{nombre de liaisons par atome})}{2}$$

Où la division par 2 est requise afin de ne pas compter deux fois les liaisons. Par exemple, dans le cas du système à 64 atomes, nous avons $\frac{(64 \times 4)}{2} = 128$ liens. La plus petite, distance est de 2.03 Å et 2.06 Å pour les concentrations 3.1% et 3.7% d'azote dans l'alliage. Cette distance dans le cas des deux concentrations correspond à la liaison Ga-N reliant l'azote et les plus proches atomes de Ga pour un total de 4 liaisons tétraédriques. En comparant la longueur du Ga-N dans ce cas avec celle du GaN volumique pur, 1.93 Å, nous nous apercevons que les liens Ga-N sont plus grands de 8% lorsque l'azote est dans l'alliage GaAs. Une telle valeur correspondrait à une tension (pression négative) de plus de 22.5 GPa dans le GaN pur. Cette tension provoque une diminution de gap de 900 meV dans le GaN pur (de 2.2 eV à 1.3 eV). Là déjà, nous pouvons dire que la diminution du gap dans GaN sous l'effet de la tension hydrostatique est similaire à l'effet d'incorporation d'azote dans le GaAsN (le gap diminue aussi). Nous discuterons de cette diminution du gap dans le GaAsN en détail plus tard. En premier lieu, on pourrait penser à ce que les liaisons Ga-As majoritaires dans le GaAsN pourraient être responsables de l'effet de tension exercée sur les liens Ga-N.

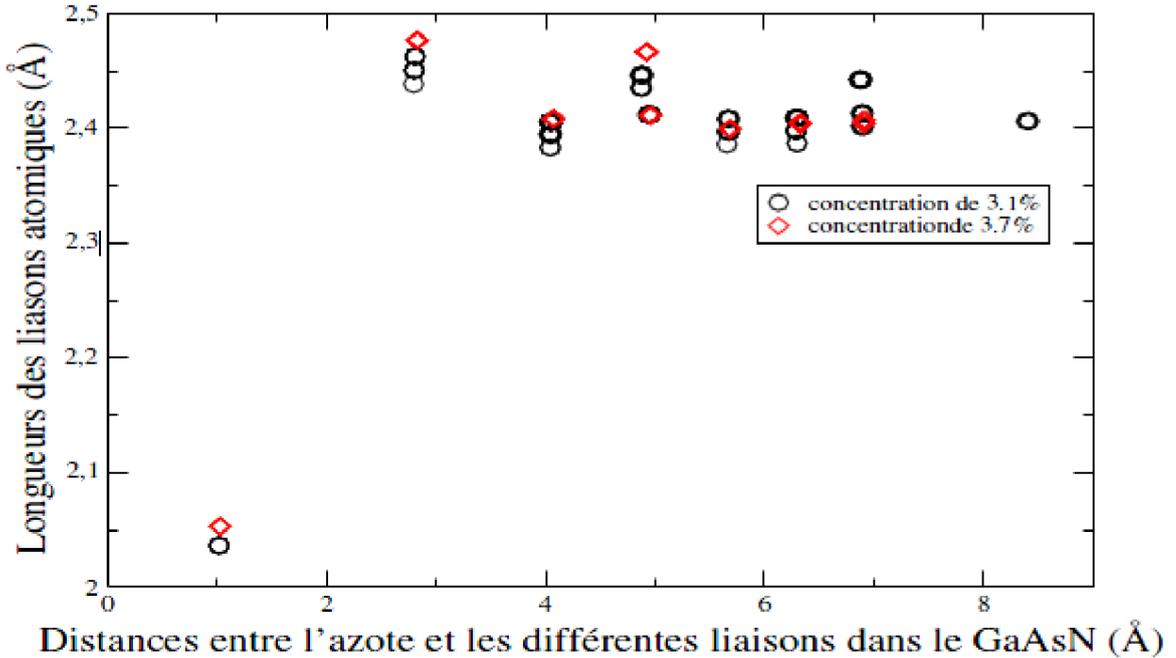


Figure III.5 : Influence de l'azote sur les liens Ga-As dans le cas du $\text{GaAs}_{32}\text{N}_1$ et du $\text{GaAs}_{27}\text{N}_1$.

Cependant, en analysant la figure III.6, on s'aperçoit que les deuxièmes plus proches liaisons de l'azote qui sont des liaisons Ga-As sont déjà confondues avec celles du GaAs pur (2,42 Å), autrement dit ces liaisons ne sont pas influencées par la présence d'azote. De plus, nous distinguons une différence de comportement des liaisons Ga-As dans les deux structures CS et CFC pour les deux concentrations 3,1 % et 3,7 % respectivement. En particulier, dans le cas de la concentration simulée avec une CS nous différencions trois longueurs distinctes, très proches l'une de l'autre; par contre, dans le cas de la concentration simulée avec une structure CFC, ces longueurs sont restées similaires. Cela veut dire que dans le premier cas CS, il y a brisure de symétrie contrairement au CFC la symétrie est conservée à ce niveau.

Les longueurs de liaison diminuent de 3,67 % à partir des troisièmes voisins, elles atteignent une valeur de 2,36 Å qui est plus petite que celle des liaisons interatomiques dans le cas du GaAs volumique (2,42 Å). Néanmoins, la symétrie n'est pas conservée dans le cas de la concentration CS. Par contre elle demeure pratiquement invariante dans le cas de la structure CFC jusqu'aux quatrièmes proches voisins. Quant aux quatrièmes liaisons voisines, on distingue une brisure de symétrie dans le cas des deux concentrations. Cependant, cette brisure de symétrie est plus grande cette fois-ci dans le cas de la concentration simulée CFC que celle simulée CS. Au-delà de ces liaisons,

la valeur de la longueur de liaison Ga-As se stabilise pour les deux concentrations mais une brisure de symétrie persiste dans le cas de la concentration simulée CS.

Malgré le faible nombre de liaisons Ga-N et Ga-As considéré dans cet étude qui est dû essentiellement à la taille limitée des supercellules utilisée (64 et 54 atomes), nous apprenons de cet étude que l'azote joue un rôle important dans le décalage des positions atomiques de la structure GaAsN. D'une part, nous distinguons que les liaisons dans le GaAsN sont influencées par la position d'azote qu'elles soient proches ou éloignées et en dépendent. D'autre part, quoique que les positions atomiques soient faiblement déplacées par rapport à leurs positions initiales (à partir des troisièmes liaisons voisines de l'azote, les liens commencent à se stabiliser) nous distinguons une dépendance de l'orientation de l'azote avec les liaisons atomiques. Ceci est observé dans le cas des deux concentrations simulées dans les deux structures différentes CS et CFC.

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons principalement définis les paramètres essentiels pour simuler les GaAsN à travers le calcul des propriétés structurales du GaAs et du GaN. Il s'agissait en particulier de définir le choix des pseudopotentiels utilisés pour les atomes Ga, As et N. Nous avons relaxé huit structures du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ dans des supercellules pour les concentrations d'azote 0.009, .015, 0.037, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75. Ainsi, nous avons pu vérifier la diminution du paramètre de maille en fonction de la concentration d'azote, les résultats corroborent l'expérience. La relaxation atomique a été élaborée non seulement pour le volume des supercellules mais aussi les positions atomiques ont été aussi relaxées, ce qui nous a permis de faire une étude analytique sur le changement de l'environnement atomique sous l'effet de l'azote. Nous avons trouvé particulièrement que l'azote provoque une brisure de symétrie dans l'alliage. D'autre part, l'azote attire vers lui le gallium, les liaisons Ga-N dans le GaAsN sont plus petites que les liaisons Ga-As dans le GaAs volumique, ce qui nous indique que l'azote est actif électriquement dans l'alliage. Son électronégativité joue un rôle dans le changement de l'alliage. Cependant, les liaisons atomiques Ga-As sont modifiées uniquement localement (à courte portée). A longue portée l'azote n'influence pas les liaisons Ga-As

Par ailleurs, nous avons distingué que les structures du GaAsN simulées CS et CFC sont différentes. Les structures simulées CFC ont plutôt tendance à préserver la symétrie contrairement aux structures simulées CS.

Bibliographie III

- [1] X. Gonze et al., *Comp. Mater. Sci.* 25, 478 (2002).
- [2] J. P. Pedrew and Y. Wang. *Phys. Rev. B.* 45, page 13244, 1992
- [3] N. Trouillier, J. L. Martins, *Phys. Rev B* 43 (1991) 1993
- [4] N. Trouillier and J. Martins. *Solid State Commun* 74
- [5] M. Bockstedte, J. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* 107 (1997) 187
- [6] Martin Fuchs, Matthias Scheffler, *Computer Physics Communications* 119 (1999) 67-98.
- [7] M. Teter, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 5031
- [8] A. Fillippetti, D. Vanderbilt, W. Zhong, Y. Cai, G. B. Bachelet. *Phys. Rev B* 52 (1995) 11793
- [9] J.J. Gersten and F.W. Smith. *The physics and chemistry of materials.* Wiley Interscience, New York, USA, 2001.
- [10] H. Monkhorst and J. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
- [11] R.P. Feynman 'Forces in Molecules' *Phys. Rev.* 56, 340 (1939).
- [12] C. Broyden 'A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations' *Math. Comput.* 19, 577 (1965).
- [13] C. G. Broyden. *J. Inst. Math. Appl* 6, (222), 1970 R. Fletcher. *Comput. J* 13,(317), 1970
- [14] D. Goldfarb. *J Inst Math Comput* 24, (23), 1970
- [15] D. F. Shanno. *Math. Comput* 24, (647), 1970
- [16] F. D. Murnaghan. *Pro. Natl. Acad. Sci. USA* 30, page 5390, 1944
- [17] John R. Wasson, James W. Hall, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 674 (2004) 29–32
- [18] S. R. Elliott, *The physics and chemistry of solids* (John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), 1998), Chap. 6, p. 503.
- [19] A. Carcia, C. Elsasser, J. Zhu, S. G. Loieue, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B* 46, 1992
- [20] D. J. Singh, C. Filippi, and J. Umrigar. *Phys. Rev. B* 50, 1994

- [21] S. Krishnamurthy, M. V. Schilfgaard, A. B. Chen, and A. Sher. Appl. Phys. Lett 71, (14), 1997
- [22] G. Ortiz. Phys. Rev. B. 45, 1992
- [23] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz. J. Appl. Phys 71, 1992
- [24]. C. Stampfl and C. G. Van de Walle. Phys. Rev. B 59, 1999
- [25] M. Ueno, M. Yoshida, and A. Onodera. Phys. Rev. B 49, 1994
- [26] N. E. Christensen and I. Gorezuc. Phys. Rev. B 50, 1994
- [27] S. Krishnamurthy, M. V. Schilfgaard, A. B. Chen, and A. Sher. Appl. Phys. Lett 71, (14), 1997
- [28] M. Ueno, K. Hasegawa, R. Oshima, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, H. Nakae, T. Matsuda, and T. Hirai. Phys. Rev. B, 1992
- [29] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, A. L. Rosal, and J. R. Leite. Phys. Rev. B 63, 2001

**Chapitre IV: Effet de l'azote sur les
propriétés électroniques de l'alliage.**

Bref Aperçu IV

Après avoir défini brièvement les propriétés structurales du GaAsN dans le chapitre précédent, nous explorons maintenant, les propriétés électroniques du GaAsN. Nous réalisons un ensemble de simulations et de tests sur à l fois sur le GaAs et le GaAsN, qui nous ont permis de clarifier plusieurs points souvent confus dans la littérature. Nous abordons en premier lieu le calcul préliminaire des propriétés électroniques du GaAs et du GaN, par la suite, nous passons à l'étude du GaAsN. Comme nous allons le voir, ce n'est finalement pas uniquement la croissance de la concentration d'azote dans l'alliage qui diminue son gap mais bien d'autres phénomènes surgissent et y sont responsables. Notons que les résultats de ce chapitre sont très concluants en ce qui a trait à l'origine de la baisse surprenante du gap dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.

Introduction

Après avoir défini brièvement les propriétés structurales du GaAsN dans le chapitre précédent, nous explorons, dans cette partie, les propriétés électroniques du GaAsN. A cette fin, nous réalisons un ensemble de simulations qui nous permettront, comme nous le verrons tout au long de ce chapitre, de clarifier plusieurs points souvent confus dans la littérature. Nous abordons en premier lieu le calcul préliminaire des propriétés électroniques du GaAs et du GaN. Par la suite nous passons à l'étude de l'origine de la diminution du gap dans l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ainsi que l'analyse du changement d'autres propriétés électroniques sous l'influence de l'azote.

Partie I : Propriétés électroniques du GaAs et GaN

IV.1. Notion de base sur les structures de bandes

Comprendre les propriétés électroniques du GaAs et du GaN revient essentiellement à définir le comportement des électrons dans leur réseau cristallin. En effet, les électrons se déplacent perpétuellement dans un potentiel cristallin périodique. Ces deux critères (potentiel cristallin + périodicité) sont à l'origine de la localisation des électrons dans des bandes d'énergie. La connaissance de la structure de ces bandes d'énergie à l'état fondamental permet de déterminer les propriétés électroniques de base de ces matériaux.

La structure de bande consiste en fait de définir la variation de l'énergie $E(\mathbf{k})$ en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} . Ces bandes d'énergie sont présentées dans l'espace des vecteurs d'ondes (espace réciproque). L'espace des vecteurs d'ondes est en fait subdivisé en un certain nombre de régions équivalentes appelées zones de Brillouin. Généralement, la structure de bande est définie dans la première zone de Brillouin afin de tenir compte de la périodicité et de la symétrie du réseau étudié.

La première zone de Brillouin est définie comme étant le plus petit polyèdre dans le réseau réciproque, mettant en jeu tous les vecteurs d'onde \mathbf{k} qui peuvent subir une diffraction de Bragg sur le cristal. Les différentes translations dans l'espace réciproque définies par les vecteurs \mathbf{G} représentent l'ensemble des trajectoires de la diffraction de Bragg. La construction de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque est analogue à celle de Wigner-Seitz, dans l'espace direct. Celle-ci est construite en reliant les plans médians de tous les segments qui relient un nœud particulier à tous ses proches voisins (tel qu'illustré dans la figure IV.1 pour un réseau bidimensionnel).

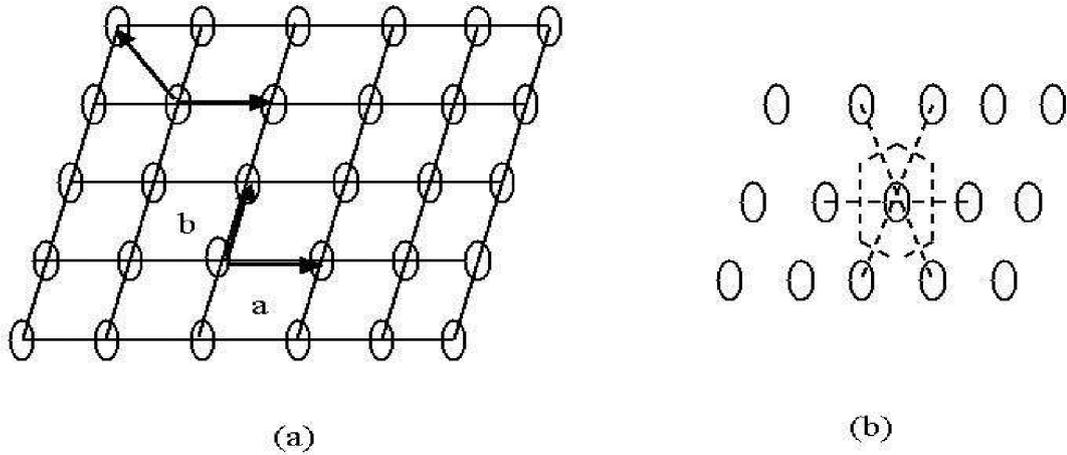


Figure IV.1: (a) Exemples d'une maille élémentaire dans un réseau à deux dimensions, (b) Maille de Wigner- Seitz.

De nombreuses techniques de calcul de la structure de bande existent, nous employons celle utilisant une base d'ondes planes dans le cas de nos calculs. Celle-ci a beaucoup d'avantages car la diffraction s'exprime directement dans cette base et les images dans l'espace réel s'obtiennent par la transformée de Fourier. Dans ce cadre, le formalisme de Bloch vu au chapitre II est largement utilisé. Dans nos calculs, nous avons affaire à des semi-conducteurs de type III-V qui, nous le rappelons, cristallisent dans une structure zinc blende. Il s'agit en fait de la structure CFC où la maille élémentaire qui contient deux atomes différents. La première zone de Brillouin de la structure CFC, dans l'espace réciproque, est un décatétraèdre (polyèdre composé de 14 faces) comprenant huit hexagones et six carrés (voir la voir la figure IV.2). Cette structure est très symétrique, et il est donc profitable d'exploiter les symétries inhérentes pour simplifier les calculs.

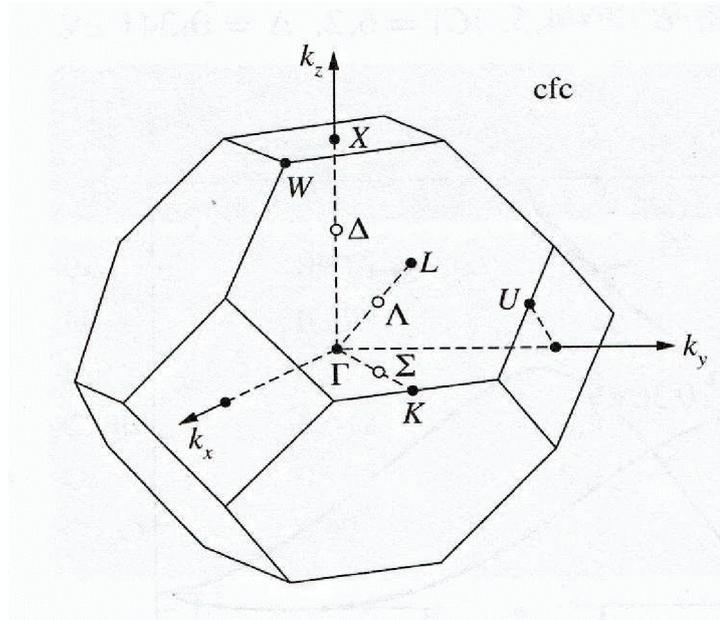


Figure IV.2. Zone de Brillouin de la structure zinc blende.

Le traitement des symétries se fait habituellement dans le cadre de la théorie des groupes. Cette théorie permet de prédire les différents éléments de symétrie d'une structure géométrique donnée (points de haute symétrie, axes de symétrie, plan de réflexion, rotations de symétrie, etc.). Dans le cas de la structure CFC, on dénombre trois points de haute symétrie importants, soit en unité réduites, le point Γ (0, 0, 0) au centre de la zone de Brillouin, les points X ($\frac{1}{2}, 0, 0$) aux centres des carrés et les points L ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) aux centres des hexagones.

IV.2. Structure de bande du GaAs et GaN

Les structures des matériaux étudiés sont illustrées dans les figures IV.3 et IV.4. Nous observons des gaps directs au point Γ dans les deux cas, puisque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au centre de la zone de Brillouin (point Gamma Γ). Nous distinguons aussi des gaps aux points de hautes symétries X et L , le tableau IV.1 récapitule les valeurs de ces énergies de gap. Néanmoins, la valeur du gap au point Γ est sous-estimée par rapport à l'expérience dans le cas des deux matériaux GaAs et GaN; c'est le principal défaut de la DFT et particulièrement de la LDA. Par contre, nos valeurs sont mieux estimées que d'autres valeurs obtenues avec des méthodes ab initio. Les gaps sont améliorées par rapport même à des méthodes ab initio employant des potentiels tout électron.

Les gaps aux points **X** et **L** se rapprochent mieux des résultats expérimentaux comparés aux autres calculs ab initio dans le cas du GaAs. Par contre, ces gaps sont loin des valeurs expérimentales dans le cas du GaN, mais corroborent les calculs ab initio avec l'approximation LDA.

Par ailleurs, l'allure de la dispersion des bandes $E=E(\mathbf{k})$ ainsi que leurs positions sont, en général, bien reproduites en comparaison avec les résultats expérimentaux. Donc, bien que la valeur du gap au point Γ soit sous-estimée avec la méthode de calcul que nous avons choisi, nous estimons qu'une étude relative sur la variation des gaps en fonction de la concentration d'azote dans le GaAsN serait toutefois utile. Par ailleurs, l'étude de la structure de bande quant à elle s'avère bien reproduite et donc intéressante à étudier avec le code **Abinit**.

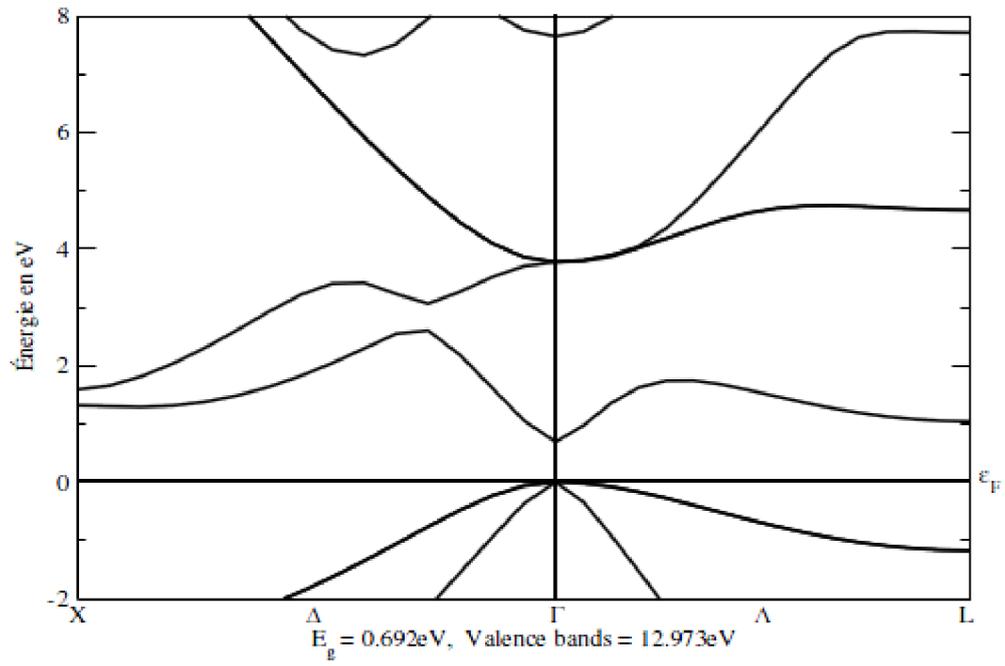


Figure IV.3 : Structure de bande du GaAs.

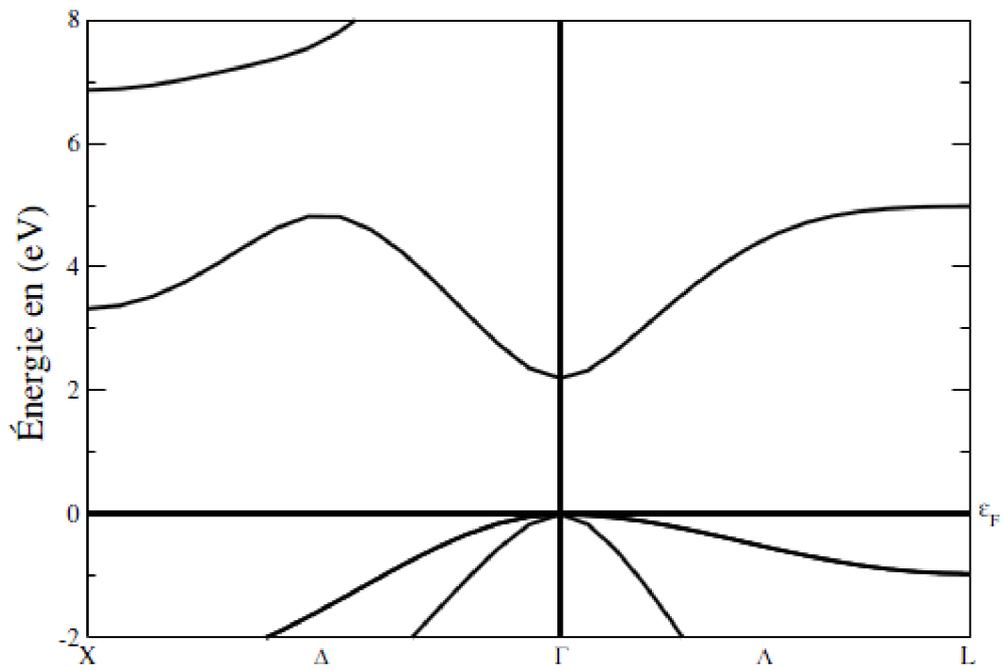


Figure IV. 4 : Structure de bande du GaN.

Tableau IV.1 : Energies de gap du GaAs et GaN, respectivement, aux points de haute symétrie.

Composé	Energie de gap (eV)	Nos calculs	Expérience	Autres calculs
GaAs	$E_g(\Gamma)$	0.692	1.519 ^[7]	0.55 ^[8] , 0.17 ^[9] , 0.29 ^[10]
	$E_g(X)$	1.32	1.981 ^[6]	1.43 ^[8] , 1.23 ^[9] , 1.11 ^[10]
	$E_g(L)$	1.04	1.815 ^[6]	1.02 ^[8] , 0.73 ^[9] , 0.73 ^[10]
GaN	$E_g(\Gamma)$	2.20	3.2999 ^[7]	1.8 ^[11] , 2.32 ^[12] , 1.93 ^[13a] , 1.52 ^[13b]
	$E_g(X)$	3.33	4.52 ^[7]	6.07 ^[11] , 3.4 ^[12] , 3.25 ^[13a] , 3.34 ^[13b]
	$E_g(L)$	4.98	5.59 ^[7]	4.99 ^[11] , 4.73 ^[13a] , 4.41 ^[13b]

^[6,7] Valeurs expérimentales.

^[8] LDA avec des pseudopotentiels.

^[9] LDA avec LAPW tout électrons.

^[10] LDA avec la fonctionnelle PW91 et LAPW tout électrons.

^[11] LDA avec des pseudopotentiels.

^[12] LDA avec des pseudopotentiels.

^[13a, b] LDA et GGA avec FP-APW+LO (pour full-potential augmented plane wave plus local orbitals). ^[a] valeurs LDA et ^[b] valeurs GGA.

Partie II : Origine de la diminution du gap dans le GaAs_{1-x}N_x volumique

IV.2. Effet de la relaxation structurale sur la structure électronique du GaAsN

Afin de comprendre l'origine de la diminution du gap dans le GaAsN, nous avons réalisé un ensemble de simulations, comme nous le verrons tout au long de cette section, qui nous a permis de clarifier plusieurs points souvent confus dans la littérature. En premier lieu, nous avons tenté de vérifier l'effet de la relaxation structurale avec la présence de quelques pourcents d'azote dans le GaAsN sur sa structure électronique. Pour ce faire, nous effectuons les études comparatives suivantes :

- ❖ La structure de bande du GaAsN relaxée avec la structure de bande du GaAsN non relaxée

- ❖ La structure de bande du GaAs volumique avec des positions du GaAsN relaxées comparée à la structure de bande du GaAsN relaxée

En raison de la lourdeur des calculs qui s'accroît avec la taille de la cellule, nous avons choisi d'étudier en particulier la structure de bande du $\text{GaAs}_{31}\text{N}_1$. Comme nous l'avons illustré dans le tableau III.3, plus la concentration est faible plus la supercellule doit être grande et ainsi les calculs deviennent exigeant en terme de ressources informatiques pour le stockage des données.

Rappelons que les paramètres utilisés dans le calcul des structures électroniques de la concentration 0.031% (système à 64-atomes) sont les suivants : paramètre de maille à l'équilibre 10.53 Bohr ; nombre de point \mathbf{k} dans partie irréductible de la zone de Brillouin est de 10, dans une grille de Monkhost-Pack $4 \times 4 \times 4$.

IV.2.2. Effet de la relaxation structurale sur la structure électronique du GaAsN simulé 64-atomes ($x=0.031\%$)

La première simulation sur les propriétés électronique du GaAsN concerne la vérification de l'effet de la relaxation sur la structure de bande. Nous avons particulièrement choisi d'examiner la structure de bande de la concentration $x=0.031\%$ simulée par la supercellule à 64-atomes-CS.

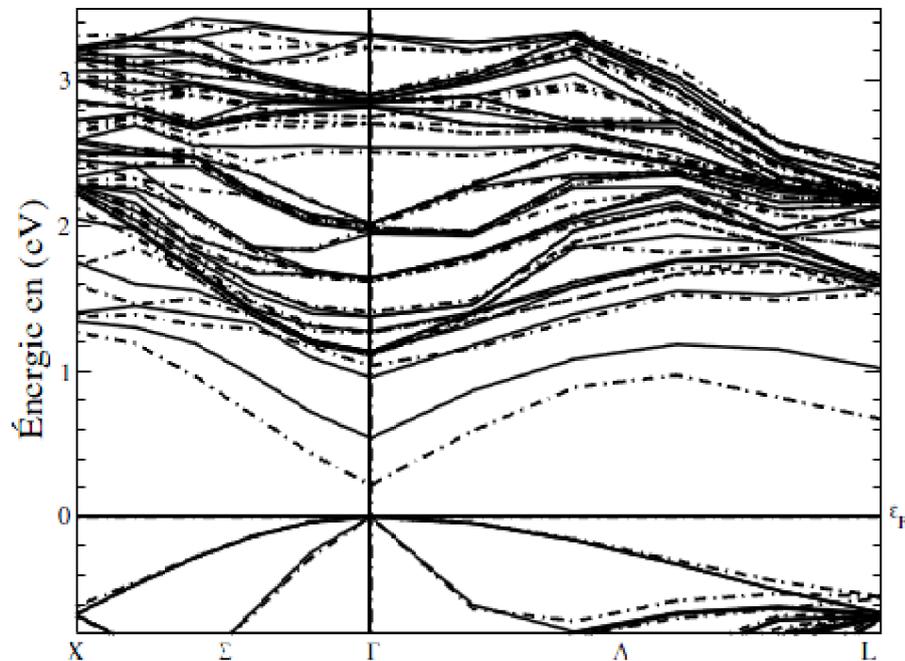


Figure IV.5 : Comparaison de la structure de bande du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.037$ relaxé et non relaxé. Les courbes continues représentent la dispersion de la structure non relaxée. Les courbes discontinues représentent la dispersion de la structure relaxée.

Dans la figure IV.5 sont superposées les structures de bande de la configuration atomique relaxée et non relaxée du 64-atomes. La différence majeure entre les deux structures est la diminution de la bande interdite sous l'effet de la relaxation d'une valeur de 300 meV. Cette valeur non-négligeable, indique que la relaxation structurale influence considérablement le gap d'énergie du GaAsN. Cependant, à part le premier niveau la bande de conduction qui est affecté par la relaxation structurale, le reste de la structure de bande n'est pratiquement pas modifié par l'effet de la relaxation. Précisons que la bande supérieure de valence n'est pas influencée par la relaxation atomique. En résumé, le calcul de la relaxation structurale s'avère très important pour la détermination de l'énergie de gap.

IV.2.3. Etude de l'effet de la relaxation du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$ sur le GaAs : 64 atomes

Afin de comprendre encore mieux l'origine du changement de la structure de bande du GaAs en présence de l'azote, nous avons testé le calcul de la structure de bande du GaAs présenté dans une supercellule de 64 atomes en lui imposant les positions atomiques du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$ relaxées.

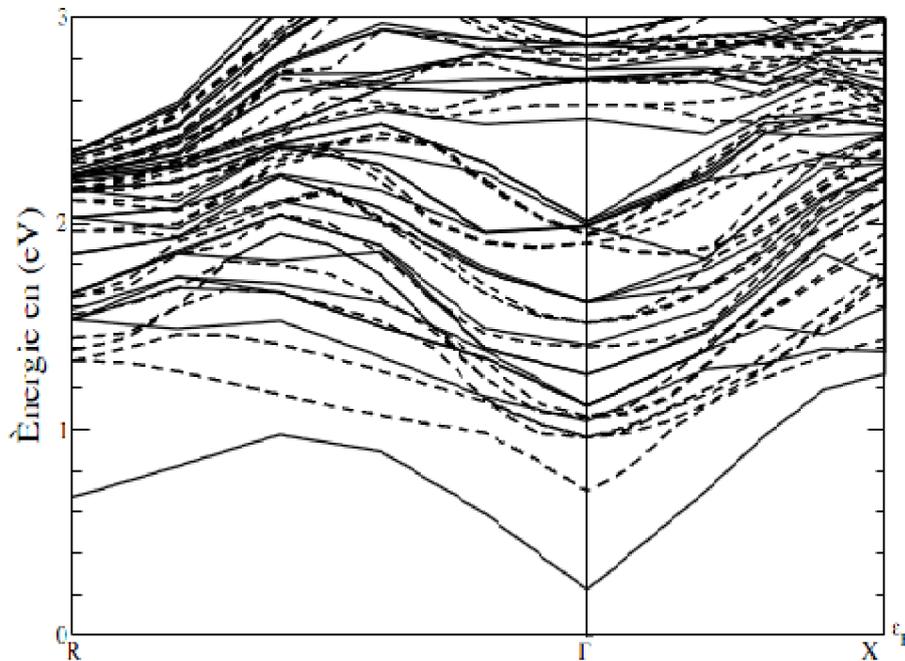


Figure IV.6 : Comparaison de la structure de bande du GaAsN relaxé avec celle du GaAs contraint avec les positions du GaAsN relaxé. Les courbes continues représentent la dispersion de la structure du GaAsN relaxé. Les courbes discontinues représentent la dispersion de la structure du GaAs avec les positions du GaAsN relaxé.

Nous avons particulièrement tenté cette démarche afin de vérifier si la diminution de la bande interdite du GaAsN est due tout simplement au changement de configuration des positions atomiques par l'effet de relaxation, vue dans le paragraphe précédent, sans pour autant nécessiter la présence d'azote. Cependant, la structure de bande du GaAs avec 64 atomes se montre très différente de celle du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x : x=0.031$. De plus, la bande interdite du GaAs contraint avec les positions du $\text{GaAs}_{31}\text{N}_1$ relaxées augmente par rapport à celle du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x : x=0.031$ au lieu de diminuer (voir figure IV. 6).

Cette étude, nous amène à conclure que la réorganisation des atomes dans le GaAsN sous l'effet de la relaxation n'est pas la cause principale pour laquelle le gap d'énergie diminue, mais c'est la présence d'azote dans l'alliage qui est à l'origine du changement des propriétés électroniques. Nous pouvons aussi conclure que l'azote n'exerce nullement un effet de pression sur le GaAs en considérant sa petite taille comparée à celle du gallium et de l'arsenic. En particulier, l'azote aura bien d'autres fonctions sur le GaAs

IV.2.3. Comparaison de la structure de bande $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x : x=0.031$ volumique relaxée avec le GaAs volumique relaxé

Afin d'examiner le changement de la structure de bande du GaAsN, nous avons effectué une étude comparative entre la structure de bande du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x : x=0.031$ et celle du GaAs-64 atomes volumique. Dans la figure IV.7, la structure de bande du GaAs relaxé avec 64 atomes est superposée à la structure de bande du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x : x=0.031$. Nous nous sommes limités à tracer la dispersion dans la direction $\mathbf{X}(110)$ de la zone de Brillouin, puisque toutes les bandes électroniques se trouvent au point Γ par repliement de la supercellule dans l'espace réciproque. Le premier point que nous avons vérifié par cette étude comparative est la réduction du gap d'énergie du GaAs au point Γ ainsi qu'au point \mathbf{X} par l'ajout de l'azote. De plus, il est rendu très clair que la structure de bande du GaAs a été modifiée par l'ajout de l'azote.

D'autre part, nos calculs prédisent que l'énergie du deuxième niveau dans la bande de conduction du GaAsN, appelé \mathbf{E}_+ dans la littérature, coïncide exactement avec l'énergie des premiers états singuliers au point \mathbf{L} , notés $\mathbf{a}_1(\mathbf{L}_{1c})$ du GaAs. Cette énergie est évaluée à 1.04 eV au-dessus du gap (voir figure IV.7). De plus, nos calculs prédisent clairement que les états \mathbf{E}_+ sont autres que les états \mathbf{X} du GaAs; ceci

corrobore les résultats trouvés dans la référence ^[4,5]. Par contre, nos résultats sont en désaccord avec certains résultats expérimentaux ainsi que ceux de Kent et Zunger ^[1], du modèle BAC ^[2] et celui de Tight Binding ^[3].

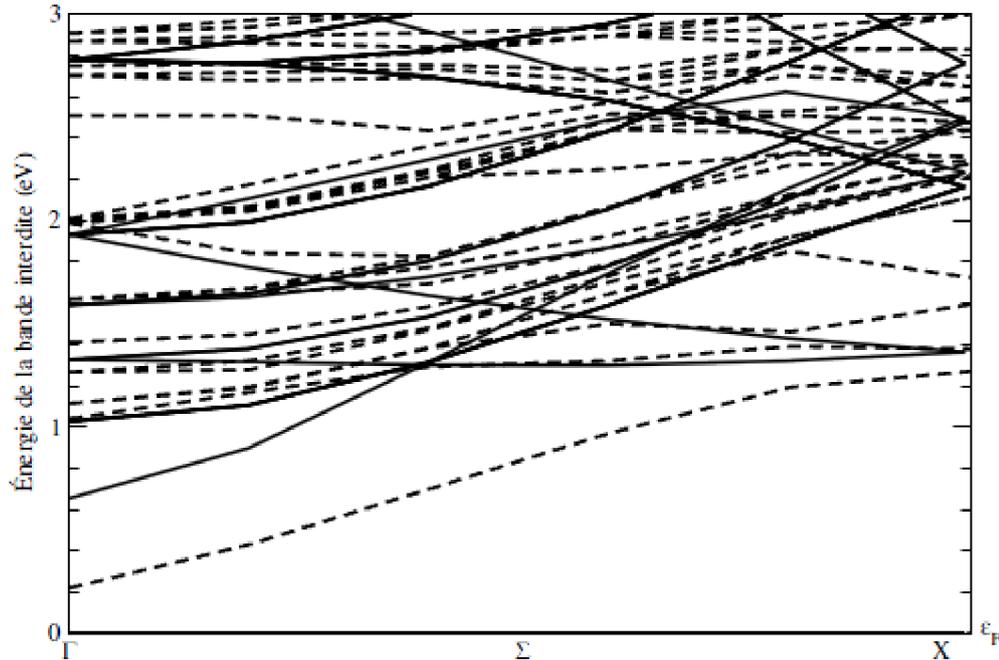


Figure IV.7 : Comparaison de la structure de bande du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$ relaxé avec la structure de bande du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{32}$.

IV.3. Variation du gap de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

Les gaps d'énergie de toutes les structures relaxées citées dans le tableau III.3 avec les mêmes critères de convergence sont calculés et affichés dans le tableau IV.2. Pour les concentrations $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.25$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.75$, nous obtenons des gaps d'énergie négatifs et un gap d'énergie nul est obtenu dans le cas du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.037$. Cependant, ces résultats ne permettent en aucun cas de se prononcer sur la nature métallique ou semi-conductrice ou encore semi-métallique du matériau. L'erreur est particulièrement due à la LDA, qui sous-estime les énergies de gap. Nous avons tenté de calculer leur gap avec la GGA à l'aide du code **Abinit**, cependant la valeur des gaps est restée pratiquement inchangée. De plus, le calcul s'est avéré assez lourd et long, donc nous nous sommes contenté du calcul LDA dans le reste de nos études.

Avec la LDA, nous n'avons pu obtenir des gaps d'énergie qu'à partir des concentrations inférieures à 3.125% d'azote dans l'alliage, soit pour le système à 64 atomes dans la supercellule. Nous constatons une décroissance évidente de la bande

interdite quand la concentration d'azote augmente. Cependant, pour cette concentration le gap est éloigné de la droite qui décrit la décroissance moyenne du gap en fonction de la concentration (voir figure IV.8 et tableau IV.2).

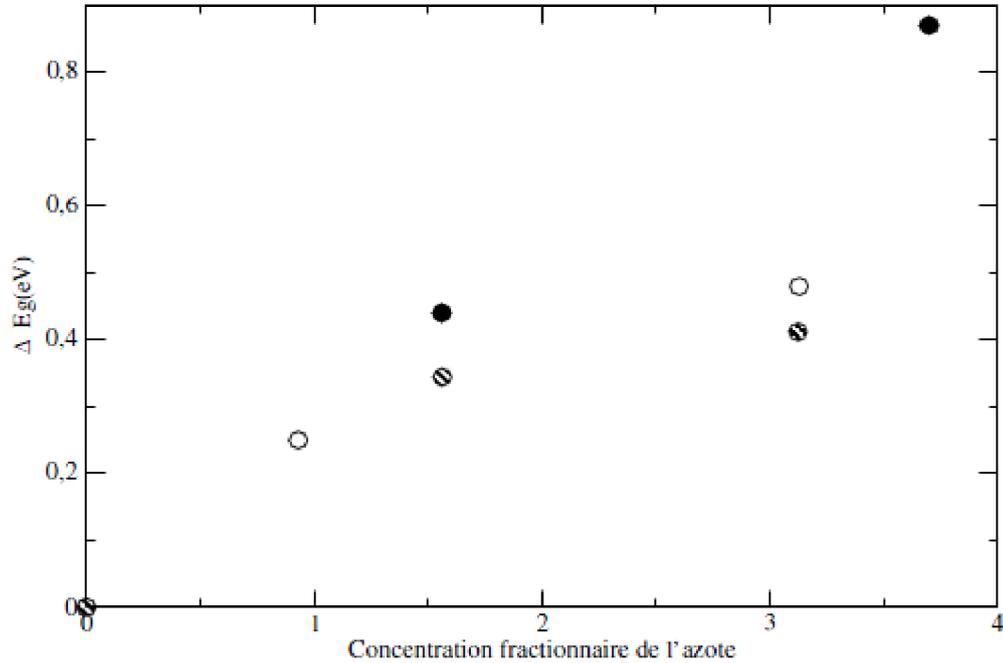


Figure IV.8 : Changement de la bande interdite du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration d'azote calculé par le code **WIEN2K** en utilisant la fonctionnelle GGA d'Engel et Vosko (EV) à partir des structures relaxées du chapitre II. Les points noirs représentent les structures CFC ; les points blancs représentent les structures CS ; les cercles hachurés représentent les gaps d'énergie calculés avec **Abinit**. $\Delta E_g = E_g(\text{GaAs}) -$

Nous tenons à préciser que ce gap n'est pas une valeur erronée. Il a été recalculé par les codes **Siesta** ^[13,14] et **WIEN2K** ^[15], des résultats similaires ont été obtenus. Ce point correspond en fait au système de 64 atomes ($\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$) qui représente la concentration $x=3.125\%$, c'est le seul simulé par une maille primitive CS, contrairement aux autres structures simulées avec une maille primitive CFC. De plus, à cette concentration le gap diminue de façon moins prononcée, le paramètre de courbure du changement de gap décrit par la loi de Végard **b** vaut -15.16 eV , comparativement à une valeur $\mathbf{b}=-23.73\text{ eV}$ pour la concentration $x=1.5625\%$. La variation du gap en fonction de la concentration requise dans ces supercellules CFC est donnée par : $E_g(\text{eV}) = 0.631 - 0.22035x$.

Dans le cas des supercellules CS, nous trouvons $E_g(\text{eV}) = 0.631 - 0.13184x$. Précisons que les gaps et les valeurs du paramètre de courbure \mathbf{b} sont calculés par le code **ABINIT**.

Nous remarquons d'après ces résultats qu'effectivement la diminution de l'énergie de gap dans les structures CFC est plus prononcée par rapport aux structures simulées CS. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'énergie de gap du GaAsN serait influencée par la distribution de l'azote dans l'alliage. En fait, bien que la structure du GaAsN simulée par une maille primitive CS ait la même symétrie que celle simulée par la maille CFC, l'effet de l'ordre positionnel de la supercellule différencie dans les deux structures. Nous présumons déjà à ce niveau que le positionnement de l'azote dans le GaAsN pourrait jouer donc un rôle important dans la réduction de la bande interdite. De ce fait, nous supposons que l'environnement de l'azote serait une éventuelle cause de cette anomalie.

En outre, nous remarquons que la pente obtenue dans les structures CS se rapproche davantage de la majorité des résultats expérimentaux. Cela laisse suggérer que l'alliage préférerait une organisation dans le désordre. Nous tenons en compte le fait que le GaAsN se présente dans une structure moins symétrique dans le cas CS que dans le cas CFC (hypothèse du chapitre II).

Tableau IV.2 : Énergies de gap du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration x calculées avec le code **Abinit** et le code **WIEN2K** pour des structures relaxés avec le code **Abinit** du chapitre précédent.

x		0.0093	0.0156	0.0313	0.0370
$E_g(\text{eV})$ code Abinit	0.63	0.2	0.29	0.22	0
$E_g(\text{eV})$ code WIEN2K	1.17	0.92	0.73	0.69	0.30

Afin de s'assurer encore mieux du fait que l'ordre positionnel soit une éventuelle cause de l'anomalie observée ou encore de vérifier l'effet de la concentration de l'azote dans l'alliage, nous avons essayé de calculer le gap d'une concentration inférieure. Nous avons pu relaxer les positions atomiques de cette concentration $x = 0.0093$, simulée avec une supercellule contenant 216 atomes, dans une structure CS. Le calcul du gap de cette concentration avec des positions relaxées, nous donne un gap

qui décroît mais n'appartenant pas à la droite de la diminution du gap des structures simulées avec une maille CFC. De plus, la valeur de la bande interdite à ce point diminue relativement plus lentement que celles des structures simulées avec une maille CFC $b = -24.47$ eV. Ce qui confirme notre hypothèse concernant l'influence de l'arrangement atomique sur le gap d'énergie.

En parallèle, le calcul des gaps d'énergie des concentrations indiquées dans le tableau III.3 a été réalisé à l'aide du code **WIEN2K**^{**} en reprenant les données des calculs de la relaxation structurale élaborée avec le code **Abinit**. Un comportement similaire du changement du gap avec la concentration a été observé. Pour la fonctionnelle d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé d'Angel et Vosko est utilisée. Le calcul de la structure de bande est très précis avec ce code et les gaps sont mieux estimés comparativement au code **Abinit**. Par contre pour le calcul de la relaxation atomique le code **Abinit** donne de meilleurs résultats. La valeur des gaps d'énergie ainsi obtenus sont montrés dans le tableau IV.2.

Nous constatons que l'énergie de gap dans le cas de la concentration $x = 3.125$ %, simulée dans un CS, est pratiquement identique à celle de la concentration $x = 1.6525$ %, simulée dans un CFC. Une diminution de gap de 0.04 eV est trouvée avec le code **WIEN2K** (0.07 eV dans le cas d'**Abinit**) pour une différence de concentration assez significative 1.4727 %.

Par ailleurs, rappelons que l'azote est disposé dans les directions $\langle 100 \rangle$ dans les structures CS, alors qu'il est disposé dans la direction $\langle 110 \rangle$ dans le CFC. Si nous comparons maintenant la variation du gap en fonction de la concentration dans le cas des concentrations simulées CFC à celles simulées CS, nous distinguons que le gap diminue plus rapidement dans le premier cas comparé au second.

A partir de cette brève analyse, nous pouvons penser désormais qu'en plus de la concentration d'azote, les interactions N-N jouent un rôle important dans la diminution du gap du GaAsN. De plus, l'orientation de l'azote dans certaines directions dans l'alliage favoriserait la diminution du gap par rapport à d'autres. Nous pouvons donc parler d'anisotropie des interactions N-N. Ces mécanismes n'ont pu être révélés avec les modèles empiriques BAC ou Tight Binding souvent cités dans la littérature pour comparer les résultats expérimentaux, d'où l'utilité de notre méthode de calcul. En effet, ces méthodes ne peuvent pas tenir en compte l'effet de la configuration

^{**} Notons que le code **WIEN2K** utilise FPLAPW pour full-potential linearized augmented planewave (méthode tout électrons) et non des pseudopotentiels comme **Abinit**.

atomique, la diversité de l'environnement chimique, et l'effet de la relaxation atomique, comme celle de la méthode des supercellules.

Signalons que, ces deux méthodes ont montré l'effet de l'anisotropie des interactions N-N dans le régime ultradilué mais ceci est assimilé à la formation de clusters (agrégats) d'azote situé en dessus de la première bande de conduction [8, 9,10]. D'autre part, aucun calcul ab initio, n'a mis en évidence l'effet de l'anisotropie des interactions N-N [4] auparavant de nos travaux.

IV.4. Calcul des densités d'états électroniques

IV.4.1. Notion de la densité électronique d'états DOS

La densité d'états électronique $n(\mathbf{E}, \mathbf{k})$, aussi appelée DOS dans le langage courant de l'étude des structures de bandes (DOS pour density of states), est une grandeur physique très utile pour l'analyse des propriétés électroniques des matériaux. Elle permet de définir le nombre d'états d'énergie dans un intervalle d'énergie compris entre \mathbf{E} et $\mathbf{E}+d\mathbf{E}$ et un volume donné, ayant un vecteur d'onde \mathbf{k} . Par définition, elle est donnée par :

$$n(\mathbf{E}, \mathbf{k}) = \sum_n \delta[\mathbf{E} - E_n(\mathbf{k})]$$

Où \mathbf{n} représente l'indice de bande et les $E_n(\mathbf{k})$ sont les énergies propres.

IV.4.2. Comparaison des densités d'états électroniques totales du GaAs, GaN et GaAs_{1-x}N_x:x=0.031

La densité d'états électroniques (DOS) totale entre -4 eV et 3.5 eV ainsi que les densités d'états électroniques projetés entre -1 eV et 4 eV du GaAsN sont présentées dans les figures IV.9 et IV. 12. Les densités électroniques totales du GaAs et du GaN, sont présentés dans les figures IV.10 et VI.11 respectivement. La référence des énergies est prise au niveau de Fermi et la DOS est divisé en deux parties:

- i) La bande de valence, à caractère principalement **p** des composés Ga et As, est située en dessous du niveau de Fermi ;
- ii) La bande de conduction, à caractère **s** et **p** pour les composés Ga, As, N, est situé entre 0.63 eV et 3.4 eV au-dessus du niveau de Fermi. D'autre part, nous distinguons dans la figure IV.9 un étalement de la DOS via les énergies de bande semblable à celui du GaN présenté dans la figure IV.11 près du minimum de la bande de conduction. Ceci ne figure pas dans la DOS du GaAs et nous indique la présence d'orbitales atomiques de l'azote dans cette région (voir figure IV.10).

Précisons qu'au regard de l'aspect général de la DOS du GaAsN, les résultats obtenus pour le GaAs, le GaN et GaAsN sont en accord avec d'autres calculs.

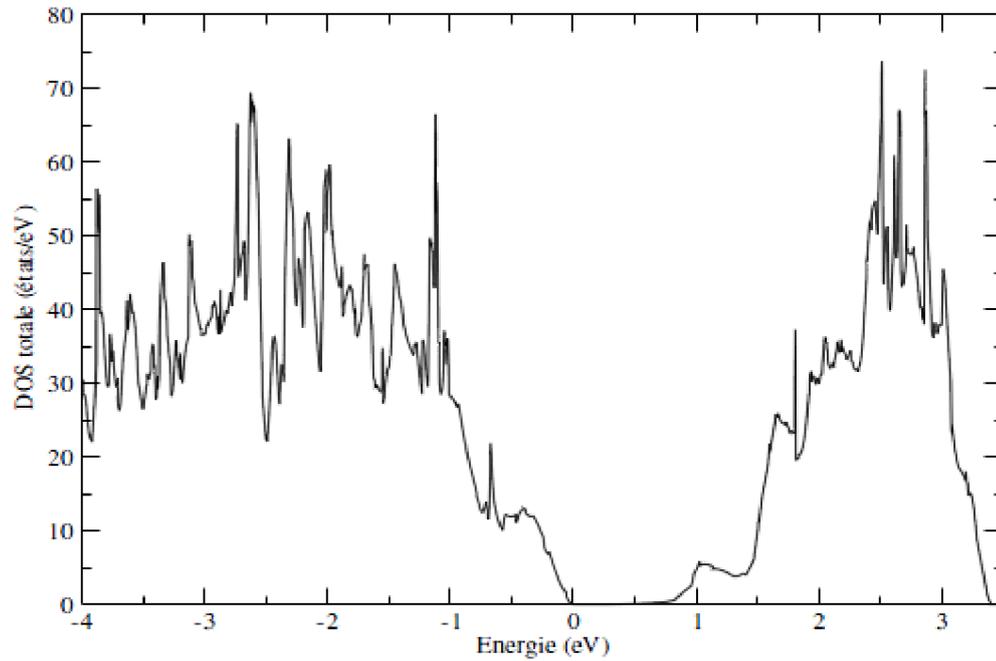


Figure IV.9 : Densité d'états électroniques totale du GaAsN.

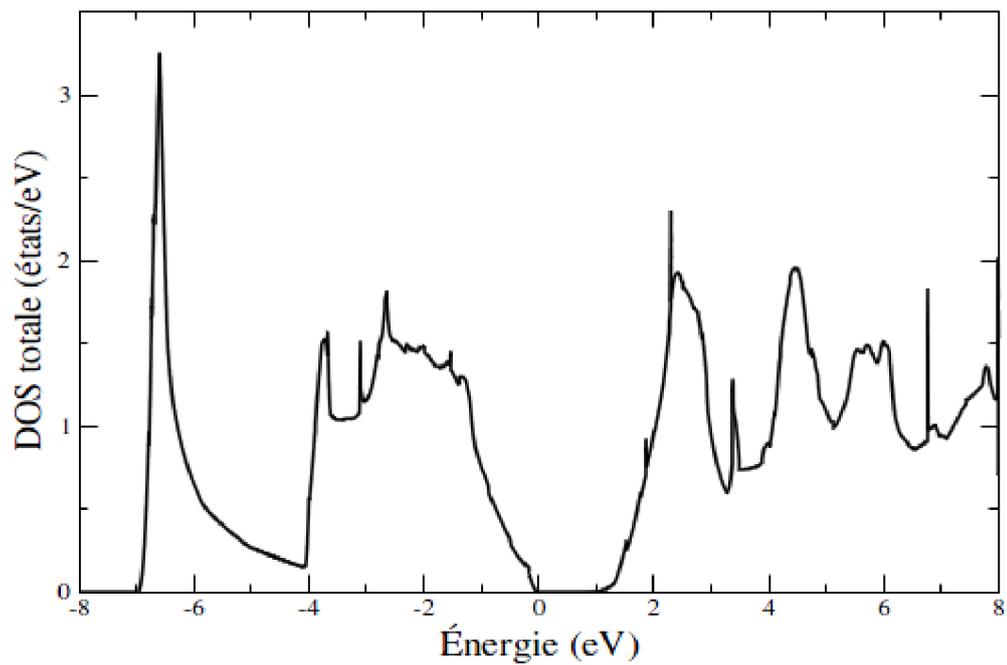


Figure IV.10 : Densité d'état totale du GaAs.

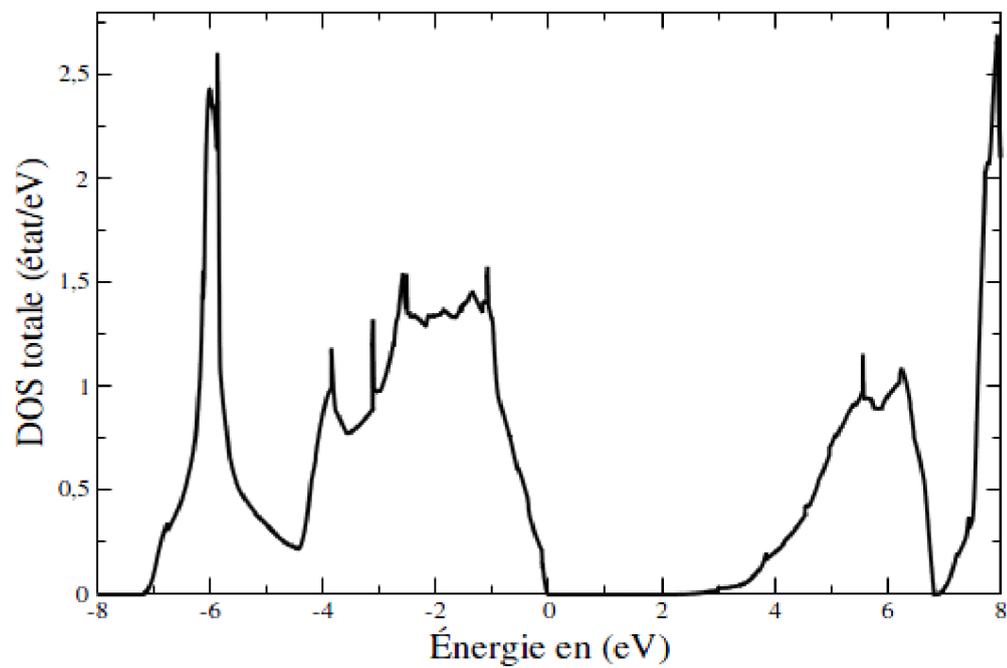
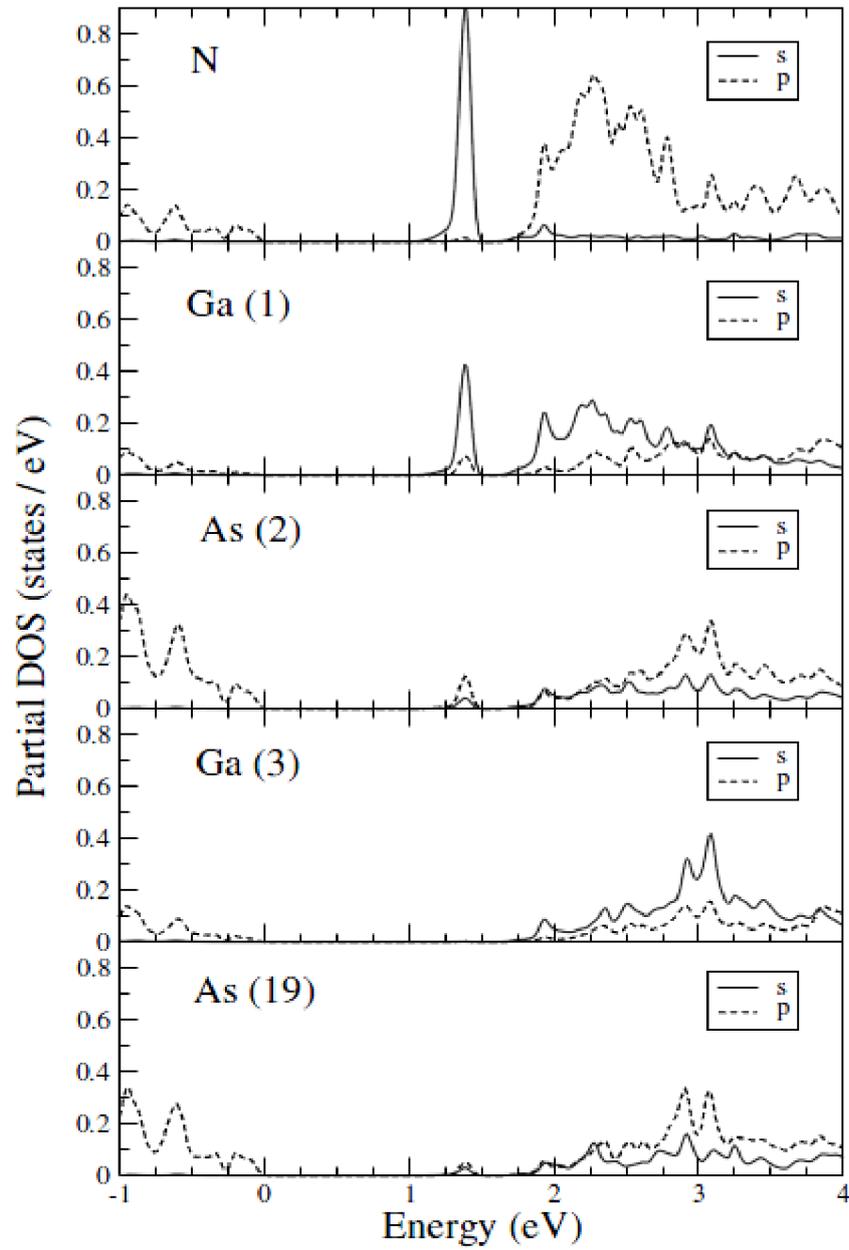


Figure IV.11 : Densité d'état totale du GaN.

IV.4.3. Densité d'états électroniques partiels du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$

Afin de voir en détail la contribution de chaque orbitale atomique des composés Ga, As, N séparément dans la structure de bande, nous avons élaboré le calcul des densités d'états électroniques partielles de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$. Ce calcul a été effectué à l'aide du code **WIEN2K**, il confirme d'une manière évidente ce que nous venons de montrer ci-haut. La figure IV.12 présente la densité d'état partielle de l'atome d'azote et celle de ses plus proches voisins, ainsi que la densité d'états partiels de son dix-neuvième voisin (l'arsenic).

- i) Nous voyons clairement un pic intense de type **s** dans la première figure, par contre, il n'existe pratiquement pas d'états **p** provenant de l'arsenic ou du gallium, ce qui justifie nos constatations antérieures.
- ii) Sur la seconde densité d'états, qui correspond à celle du gallium premier proche voisin de l'azote, nous différencions une faible contribution de sa fonction d'onde **p** par rapport celle de l'azote. Donc, bien qu'il y aille une hybridation entre les orbitales atomiques **p** du gallium avec les orbitales **s** de l'azote dans la première bande de conduction, la présence de l'azote est majoritaire, ceci est dû à la nature électro-négative de l'azote.
- iii) Quant aux seconds voisins de l'azote, qui sont des atomes d'arsenic, ils montrent une faible contribution des états **p** ainsi que des états **s**. Conséquemment, leur interaction avec les états d'azote peut être négligée. La présence des orbitales de l'azote s'éteint au troisième proche voisin du gallium comme indiquée dans la quatrième densité partielle associée au gallium, présentée dans la figure IV.12. Il n'existe pratiquement pas d'interaction de l'arsenic avec l'azote à longue portée comme le montre la dernière densité partielle.

Figure IV.12 : Densité d'états partiels du GaAs₃₁N₁.

IV.5. Effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie dans le GaAs, GaN et le GaAsN

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie sert à déterminer la localisation des états d'énergie dans un matériau. Dans le cas du GaAs, nous avons étudié la variation de la pression hydrostatique aux points de hautes symétries : Γ , X , L ; par contre nous nous sommes restreints au point Γ pour le GaN. La variation des gaps en fonction de la pression est linéaire, comme nous l'illustrons dans les figures IV.13 et IV.14.

Pour le GaAs, aux points Γ et L nous constatons une croissance de l'énergie de gap en fonction de la pression hydrostatique. Cependant, la croissance au point Γ est plus grande que celle au point L . Cela nous indique qu'au point L les bandes sont plus localisées qu'au point Γ . D'autre part, étant donné que les bandes au point X diminuent en fonction de la pression hydrostatique font d'elles plus localisées que celles au point Γ et au point L . Par ailleurs, nous observons qu'à la pression 5.8 GPa, une transition directe au point X se produit, et une autre transition du gap du même type est produite au point L à la pression 6.4 eV/GPa. Ces valeurs sont loin des valeurs trouvées par Christensen ^[17] mais elles corroborent d'autres résultats de la littérature.

Pour le GaN, l'énergie de gap au point Γ augmente en fonction de la pression hydrostatique. L'ajustement linéaire de cette variation est donné par $E_g(p) = 2.229 - 0.0429p$ (eV/GPa). La tension (pression hydrostatique négative) a donc pour effet de diminuer le gap au point Γ . Par contre la pression hydrostatique l'augmente.

Comme le montre la figure IV.14, dans le GaAsN, la première bande d'énergie (CBM pour conduction band minimum) croît avec la pression hydrostatique linéairement, donnant une pente de 43 meV/GPa au point Γ . Or cette croissance est moins prononcée par rapport au cas du GaAs qui vaut 83 meV /GPa. Ce résultat indique à priori que la première bande de conduction du GaAsN devrait être plus localisée que celle du GaAs.

Tableau IV.3: Présentation des valeurs dE/dP (meV/bar) pour le GaAs, GaN et le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$.

dE/dP (meV/bar)	Nos calculs	Expérience	Autres calculs
GaAs			
$dE/dP(\Gamma)$	8.37	10.82 ^[18]	8.46 ^[19a] , 10.3 ^[19b]
$dE/dP(X)$	-3.33	-1.26 ^[21] , -1.8 ^[22]	-2.51 ^[19a] , 2.2 ^[19b]
$dE/dP(L)$		5.5 ^[23]	2.59 ^[19a] , 3.9 ^[19b]
GaN			
$dE/dP(\Gamma)$	4.29		3.49 ^[19a] , 3.53 ^[19b]
$\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$			
$dE/dP(\Gamma)$	4.2		

^[19a] Méthode des pseudopotentiels empiriques.

^[19b] DFT avec LDA.

D'autre part, l'effet de la pression hydrostatique sur la première bande de conduction du GaN au point Γ est de diminuer (l'énergie de CBM au point Γ augmente donc avec tension : pression négative). On distingue donc un comportement similaire à celui du GaAsN. En plus, la pente est pratiquement pareille avec celle du GaAsN (42.9 meV/GPa), ce qui veut dire que le caractère localisé de CBM au point Γ dans le GaAsN est à l'origine de la présence d'orbitales localisées d'azote. Par conséquent, nous concluons de nos calculs que CBM au point Γ dans le GaAsN porte un caractère localisé comme celui du GaN.

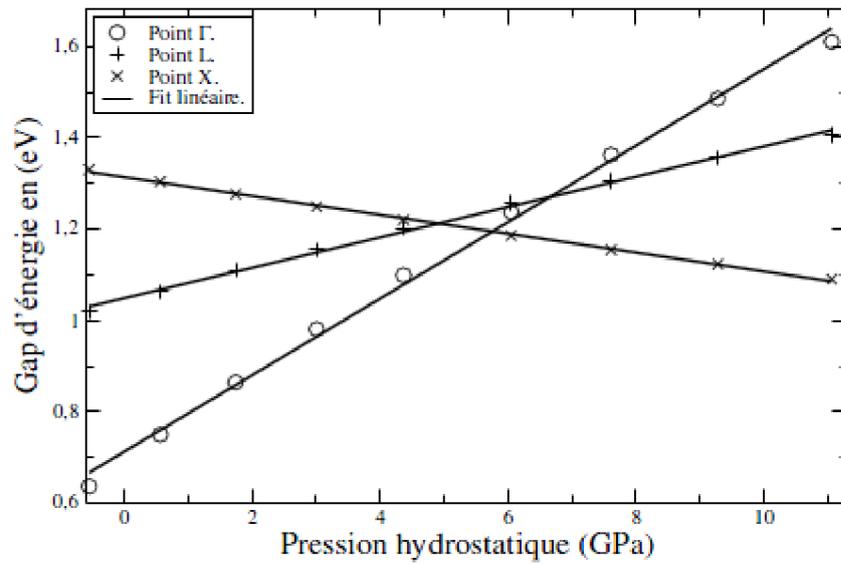


Figure IV.13 : Effet de la pression hydrostatique sur le gap aux points de hautes symétries dans le GaAs.

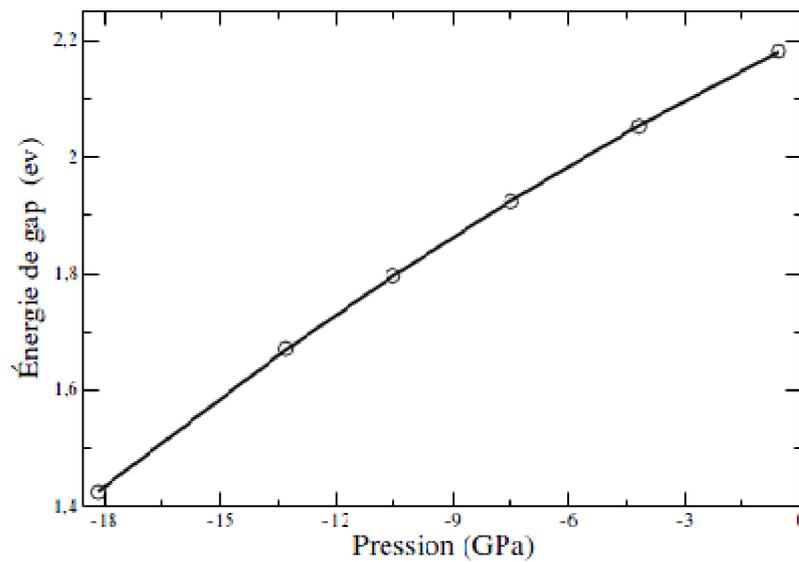


Figure IV.14 : Effet de la pression hydrostatique sur le gap au point Γ dans le GaN.

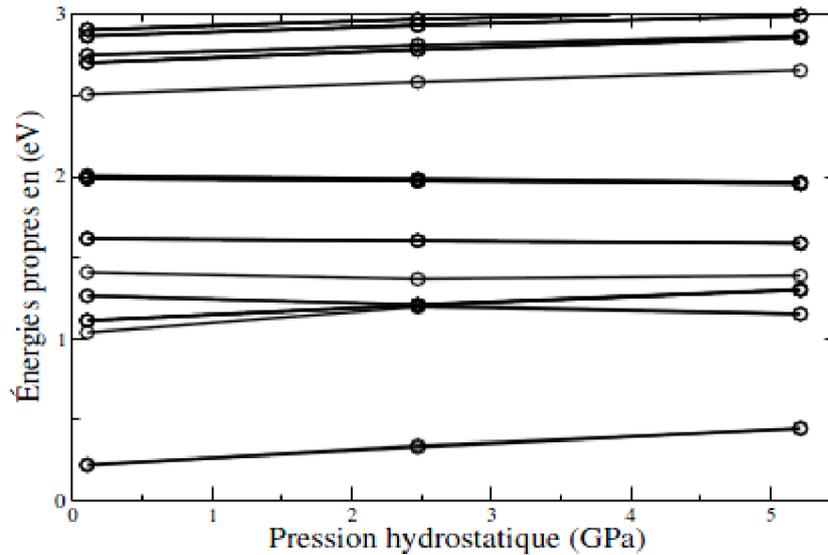


Figure IV.15 : Effet de la pression hydrostatique sur les énergies de la bande de conduction du GaAsN au point Γ .

Par ailleurs, les autres bandes d'énergie plus élevées de bande de conduction sont moins affectées par la présence d'azote dans l'alliage. Les énergies restent pratiquement constantes sous l'effet de la pression hydrostatique. Nous tenons à signaler que les résultats obtenus par ces calculs et notamment la valeur des pentes corroborent avec les résultats des références ^[22,23].

IV.6. Masse effective et porteurs de charge

IV.6.1. Notion de la masse effective

La propagation d'une onde ou d'un corpuscule est décrite par la relation de dispersion qui relie l'énergie E au vecteur d'onde \mathbf{k} , $E(\mathbf{k})$. Pour l'électron libre dans le vide, la relation de dispersion s'écrit:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Où m est la masse de l'électron libre. Dans le cristal, la relation de dispersion $E=E(\mathbf{k})$ décrit l'influence du potentiel périodique crée par les ions du réseau cristallin. En effet, si l'électron est soumis à des forces externes dues au champ électrique \mathbf{E} et au champ magnétique \mathbf{B} dans le cristal, il sera accéléré par rapport au réseau cristallin, ce qui lui confère une masse effective m^* très différente de celle de l'électron libre. En ce sens, l'électron est donc influencé par le cristal et il est donc considéré comme une quasi-particule, autrement dit un électron "habillé" par le reste du cristal. Pour un semi-

conducteur à l'équilibre ou presque, les niveaux occupés dans la bande de conduction sont voisins du bas de celle-ci. Par conséquent, la relation de dispersion des électrons dans le cristal au voisinage du minimum de la bande de conduction sera donnée par :

$$E(\mathbf{k}) = E(k_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{d^2 E(2\mathbf{k})}{dk_\alpha dk_\beta} \right)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} (k_\alpha - k_{\alpha 0})(k_\beta - k_{\beta 0})$$

Où les indices α, β permettent de répéter les composantes x, y, z des vecteurs d'onde. Ceci conduit à définir l'inverse de la masse effective au point $\mathbf{k}_0=0$ comme étant :

$$\frac{1}{m_{\alpha, \beta}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \times \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2(k_\alpha, k_\beta)} \right)$$

Où \mathbf{k}_α et \mathbf{k}_β déterminent les différentes composantes des vecteurs d'ondes dans l'espace réciproque. La relation est aussi appelée relation de dispersion. Celle-ci montre que la masse effective est inversement liée à la dispersion des ondes électromagnétiques dans le cristal. De plus, cette relation montre que la masse effective se présente sous forme d'un tenseur de composantes $\mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta$, ce qui veut dire que la masse effective dépend de la direction dans laquelle l'électron se propage.

IV.6.2. Calcul des masses effectives

Nous comparons ici en particulier les masses effectives du GaAs et celles du GaAsN. En ajustant les courbes de dispersion du GaAs avec des paraboles, nous avons pu établir les masses effectives données dans le tableau IV.4. Dans le cas des électrons et des trous légers, comme nous le constatons, les valeurs sont surestimées comparativement aux valeurs expérimentales. Par contre, on observe une assez bonne description de la masse effective des trous. En outre, nos calculs montrent une meilleure estimation des masses effectives comparativement à d'autres calculs DFT, comme nous le montrons dans le tableau IV.4.

Dans le cas du GaAsN, nous avons restreint l'intervalle des modules des vecteurs d'onde \mathbf{k} à 4.5 Bohr^{-1} au tour de Γ , soit autour du rayon de Bohr du GaAs. En effet, la précision est d'autant plus grande que la valeur considérée de l'énergie est proche de son minimum. Nos calculs prédisent une diminution de la masse effective des électrons. En effet, celle-ci passe de $0.037 m_0$ dans le cas du GaAs à $0.027 m_0$ dans le cas du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x : x=0.037$. Ce résultat est en contradiction avec la majorité des résultats expérimentaux et théoriques. Ceci est probablement dû à la DFT et en particulier à la LDA. En revanche, nos calculs montrent que la dispersion de la première bande de conduction est non-parabolique, comme il est prédit dans la littérature. En comparant la dispersion de la première bande de conduction du GaAs

qui est parabolique à celle du GaAsN qui perd sa parabolicité, nous concluons qu'effectivement l'azote perturbe l'alliage.

Ces valeurs sont améliorées par des calculs utilisant la fonctionnelle GGA d'Engel et Vosko à l'aide du programme **WIEN2K** des structures relaxées avec le code **Abinit** du chapitre III précédent. En effet, la masse effective de l'électron m_e^* croît au fur et à mesure que la concentration d'azote augmente jusqu'à la concentration $x=0.0156$ et diminue au-delà de cette concentration. Pour les trous lourds, la masse effective reste pratiquement constante pour toutes les concentrations. Quant aux trous légers, la masse effective est constante pour les concentrations inférieures à $x=0.0156$ et diminue au-delà de cette concentration (voir le tableau IV.5). En récapitulant de façon générale ces résultats, nous pouvons considérer que les masses effectives des trous (légers et lourds) ne changent pas avec l'ajout de l'azote sauf pour les grandes concentrations d'azote ($x=0.037$). Par contre, la masse effective de la bande de conduction croît avec la concentration d'azote, ceci est vérifié par les calculs BAC du tableau IV.5. Cependant, pour les grandes concentrations la masse effective de l'électron décroît mais de manière moins significative. Cela veut dire, que par interpolation, la masse effective à la concentration $x=0.002$ (concentration où la largeur du spectre d'absorption devient grande) est approximativement assez grande.

En résumé, les résultats du calcul de la masse effective montrent que la bande de conduction est de caractère plutôt localisé pour les faibles concentrations d'azote comparativement à celle du GaAs qui est délocalisée.

Nous concluons qu'à la concentration $x=0.002$, la largeur du spectre d'absorption qui devient grande de façon très brutale ne correspond nullement à la modification du caractère du GaAsN localisé, ou encore la disparition d'exciton à ce niveau. En effet, pour les faibles concentrations d'azote (régime ultradilué ou encore la limite du régime intermédiaire discuté au chapitre I), le GaAsN est toujours caractérisé par des effets excitoniques du fait de la localisation de sa bande de conduction. L'augmentation assez rapide de la largeur du spectre PL est donc assimilée à l'origine d'une transition de l'état d'azote isolé à l'état d'azote en interaction (nous parlons particulièrement d'interaction N-N) ^[20, 27].

Tableau IV.4 : Masses effectives des porteurs de charge du GaAs au point Γ .

Composé	Méthode	m_{1c}^*/m_e	m_{tl}^*/m_e	m_{tl}^*/m_e
GaAs	Nos calculs	0.037	0.57	0.037
	Expérience	0.066 ^[34]		0.082 ^[34]
	Autres	0.018 ^[24] , 0.025 ^[25] ,		
	calculs	0.061 ^[24,] , 0.012 ^[17]		
GaAs _{1-x} N _x :x=0.037	Nos calculs [a]	0.027	0.5 ^[24,25,35]	0.01 ^[24] , 0.03 ^[25] , 0.07 ^[36]

^[a] Le présent travail avec **Abinit**.

^[10] LMTO et SA avec LDA.

^[24] FLAPW et LDA ^[61].

^[24,26] FLAPW avec GGA (EV)

^[25] FLMTO et GGA de P92

^[10, 27] LMTO et SA^[17] avec GGA(PW)^[27]

Tableau IV.5: Changement des masses effectives dans le GaAsN avec la concentration x.

x	Taille de la supercellule	m_e^* WIEN2K	m_e^* BAC	$m_{hh}^{\Gamma X}$	$m_{lh}^{\Gamma X}$
0	2-cfc	0.068	0.067	0.34	0.083
0.0093	216-cs	0.088	0.096	0.34	0.083
0.0156	128-cfc	0.097	0.101	0.34	0.083
0.0313	64-cs	0.087	0.109	0.34	0.082
0.037	54-cfc	0.077	0.110	0.35	0.062

IV.7. Densité de charge électronique de l'azote au point Γ

Comme nous l'avons vu plus haut dans l'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergies, la première bande de conduction (CBM) du GaAsN montre un caractère localisé au point Γ , ce qui est similaire à celui du GaN. D'autre part, les calculs de la densité d'états partiels montrent une forte présence de certaines orbitales atomiques de l'azote dans la CBM. De plus, comme nous venons de le constater dans les calculs précédents de la masse effective du GaAsN, nous n'avons pu obtenir des résultats concluant dans le contexte de la localisation de la CBM. En visualisant la charge électronique de l'azote au point Γ , nous distinguons une forte localisation à ce point Γ . La charge se montre aussi anisotropique, c'est-à-dire qu'elle n'est pas symétrique. De plus, nous remarquons la dispersion de la charge dans certaines directions privilégiées de façon discontinue (voir figure IV.16)

IV.8. Directionnalité de la fonction d'onde de l'azote

Après avoir constaté la forte localisation de la charge électronique de l'azote au point Γ ainsi que la directionnalité de la charge dans certaines directions privilégiées, nous tentons de tirer de l'information sur la fonction d'onde de l'azote au point Γ . Ces constats des sections précédentes nous ont menés à visualiser la fonction d'onde de l'azote autour du point Γ . Comme le montre la figure IV.17, nous remarquons une forte localisation de la fonction d'onde de la première bande de conduction au point Γ . Elle est considérablement accentuée dans certaines directions préférentielles. En particulier, nous distinguons une amplitude très prononcée dans la direction $\langle 100 \rangle$; finalement, de très faibles amplitudes apparaissent dans leurs directions. Ces observations révèlent un caractère très directionnel de la fonction d'onde.

Par ailleurs, le fait que la variation du gap dans le cas de la concentration 3.125% est restée pratiquement similaire à celle de la concentration 1.5625% est maintenant justifié par l'interaction de l'azote avec son environnement, et plus particulièrement, par les interactions directionnelles N-N dans la direction $\langle 110 \rangle$. En effet, en prenant le sous-réseau représentant l'impureté d'azote dans la supercellule de 128 atomes, simulée par une structure CFC, et en le comparant au sous-réseau représentant l'azote dans la supercellule à 64 atomes, simulée par un CS, nous distinguons que dans le cas du premier sous-réseau les atomes d'azote sont disposés dans les directions $\langle 110 \rangle$. Par contre, dans le cas du second sous-réseau, les atomes sont disposés dans les directions $\langle 100 \rangle$ ainsi que dans les directions $\langle 110 \rangle$

Or, comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, en tenant compte du fait que les interactions dans les directions $\langle 100 \rangle$ sont relativement très faibles comparative ment aux interactions $\langle 110 \rangle$, nous justifions ainsi clairement l'invariabilité du gap malgré l'augmentation de la concentration de 1.5625% à 3.125%. Nous pouvons désormais associer l'origine de la diminution du gap du GaAsN aux interactions N-N dans la direction $\langle 110 \rangle$.

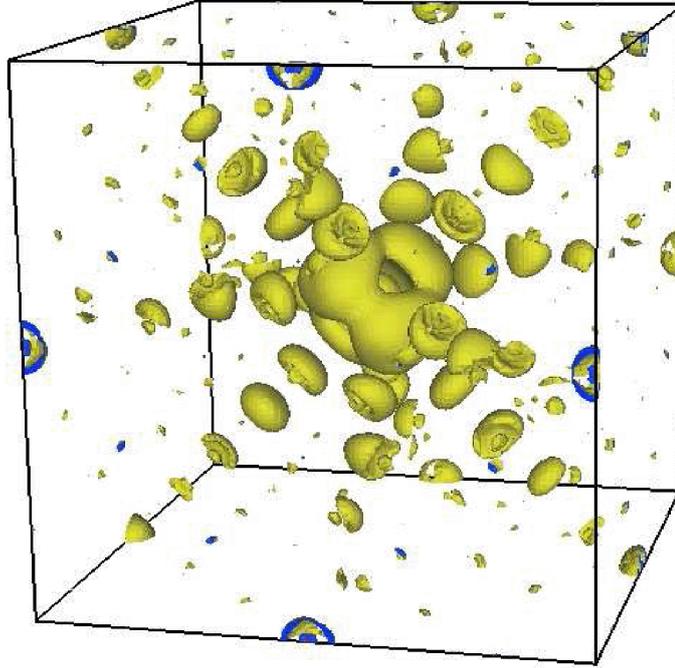


Figure IV.16: Visualisation de la densité de charge de la fonction d'onde de la première bande de conduction du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.009$ au point Γ en trois dimensions. L'atome d'azote est disposé au milieu du cube afin de mieux visualiser sa densité de charge électronique.

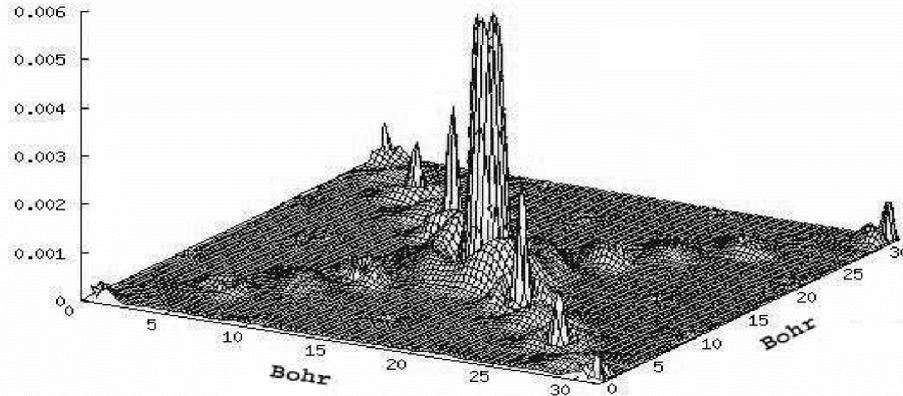


Figure IV.17 : Visualisation de la fonction d'onde de la première bande de conduction du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.009$ au point Γ en 3 dimensions. L'axe des z représente l'amplitude de la fonction d'onde.

D'une part, ce résultat permet de nous informer sur le fait que l'incorporation de l'azote dans les directions $\langle 110 \rangle$ favoriserait une diminution plus rapide du gap d'énergie du GaAsN. D'autre part, ces résultats montrent l'importance des interactions N-N dans la réduction du gap d'énergie au point Γ . Dans ce contexte, nous pensons qu'une étude plus approfondie de l'interaction azote-azote dans l'alliage serait intéressante ; elle permettrait de mieux comprendre les mécanismes responsables du changement de ses propriétés électroniques.

IV.9. Etude de la variation de la bande interdite par la méthode des pseudopotentiels effectifs

Afin de vérifier l'effet des cœurs atomiques sur les propriétés physiques de l'alliage, nous avons calculé, à l'aide de la méthode des pseudopotentiels effectifs (voir code **Abinit**), les gaps d'énergies pour différentes concentrations d'azote dans l'alliage GaAsN. Chaque concentration est représentée par un certain pourcentage de pseudopotentiel d'azote. En fait, dans cette approximation l'alliage est une combinaison de pseudo-atomes. La figure IV.18 montre la variation de la bande interdite au point Γ en fonction de la concentration.

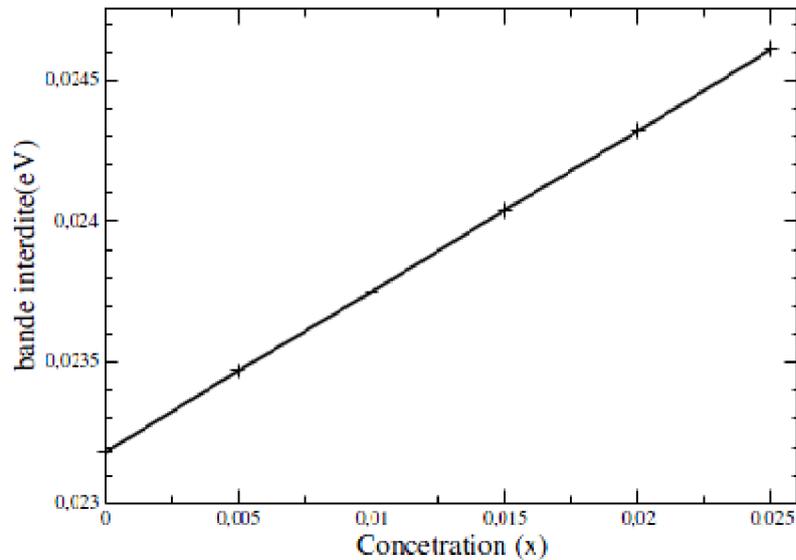


Figure IV.18 : Effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie du GaAs_{1-x}N_x; x=0.009.

Nous constatons que le gap d'énergie est proportionnellement lié à la concentration d'azote. Cet accroissement est en opposition avec la décroissance du gap via l'incorporation d'azote discutée et vérifiée à maintes reprises au préalable. Dès lors, nous pouvons voir que les électrons de cœur dans l'alliage n'ont aucune fonction sur la réduction du gap d'énergie; ce sont les électrons de valence qui sont responsables. Par ailleurs, ce comportement dans l'alliage GaAsN est similaire à l'effet de la pression hydrostatique sur la bande interdite au point Γ dans le cas de l'arséniure de gallium. Ceci illustre clairement le rôle des électrons de valence de l'azote dans la diminution du gap.

IV.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu déceler les plus grandes lignes expliquant la décroissance de la bande interdite dans le GaAsN, nous les énumérons comme suit :

- i) Nous avons en premier lieu vérifié la décroissance de la bande interdite du GaAsN sous l'effet de l'azote largement discutée dans la littérature.
- ii) D'autre part, nous avons conclu que la décroissance de la bande interdite ne dépend pas uniquement de la croissance de la concentration d'azote mais aussi l'orientation des interactions N-N. En effet, la décroissance du gap est plus prononcée dans le cas des structures simulées avec CFC comparativement à celle simulées avec des structures CS. Par conséquent, nous pouvons affirmer que la croissance de l'azote dans les directions $\langle 110 \rangle$ (orientation des atomes d'azote dans le CFC) favorise la diminution du gap comparativement à la croissance dans les directions $\langle 100 \rangle$ (orientation des atomes d'azote dans le CS).
- iii) En comparant, nos résultats avec les résultats expérimentaux du groupe de la caractérisation des couches minces de l'Université de Montréal, nous trouvons que pour les concentrations simulées, les atomes d'azotes bien qu'éloignés dans le réseau sont en interaction et influence la diminution de la bande interdite. De plus, le calcul des masses effectives avec le code **WIEN2k** montre que les porteurs de charges sont plutôt localisés dans le GaAsN pour les faibles concentrations et donc des effets excitoniques sont favorables^[20].
- iv) L'analyse des résultats expérimentaux cités ci-haut et nos résultats théoriques ont permis d'identifier un état de transition de l'état isolé d'azote (N) dans la matrice GaAsN à l'état d'interaction d'azote-azote (N-N) à la concentration $x=0.002$. Ces résultats mis en commun ont été publiés dans APS^[20].
- v) En visualisant la fonction d'onde de la première bande de conduction du GaAsN au point Γ , ainsi que la densité de charge électronique de l'azote dans l'alliage, nous confirmons l'anisotropie des interactions (N-N).
- vi) Par ailleurs, le calcul des densités de la densité d'état totale du GaAsN et les densités d'états partielles des atomes Ga, As et N dans l'alliage remettent en évidence l'influence de l'azote dans la diminution du gap dans le GaAsN. En effet, la première bande de conduction est de caractère majoritaire d'azote (forte présence d'orbitale s d'azote). Les interactions N-Ga les plus proches sont aussi identifiables

dans la première bande de conduction. Cependant, la contribution du gallium est relativement faible en comparaison à celle de l'azote. Cependant, les interactions N-As et As-Ga sont relativement faibles au point Γ proche de la bande de conduction du GaAsN. Ce qui permet d'associer la diminution du gap dans le GaAsN essentiellement à l'azote.

vii) D'autre part, nous avons montré que les cœurs atomiques de l'azote présentent le même effet de pression dans la bande interdite dans le GaAs (dans les semi-conducteurs habituels). Par conséquent, ce sont les électrons de valence de l'azote qui ont une fonction importante dans la réduction du gap d'énergie du GaAsN.

Plusieurs aspects pourraient être intéressants à étudier dans ce contexte par exemple l'étude des interactions azote-azote dans le GaAsN ou encore d'envisager les structures à paires ou agrégats d'azote.

Enfin, je tiens à signaler que cette partie du projet est très ambitieuse, et m'a permis de conclure que le doute n'est pas un obstacle à la connaissance mais bien au contraire le moteur de toute démarche pour appréhender le monde sensible et intellectuel.

Bibliographie IV

- [1] P. R. C. Kent and A. Zunger, Phys. Rev. B **64**, 115208 (2001),
- [2] T. Mattila, S.-H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B **60**, R11245(1999).
- [3] P. R. C. Kent and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **86**, 2613 (2001).
- [4] E. D. Jones, N. A. Modine, A. A. Allerman, S. R. Kurtz, A. F. Wright, S. T. Tozer, and X. Wei, Phys. Rev. B **60**, 4430 (1999).
- [5] I. Gorczyca, C. Skierbiszewski, T. Suski, N. E. Christensen, and A. Svane, Phys. Rev. B **66**, 081106 (2002).
- [6] D. E. Aspnes, Phys. Rev. B **14**, 5331, (1976).
- [7] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, Journal of applied Physics, Volume 89, Number 11, 2001.
- [8] G. Ortiz. Phys. Rev. B 45, 1992.
- [9] D. J. Singh, C. Filippi, and C. J. Umrigar. Phys. Rev. B 50, 1994.
- [10] Y. Juan abd E. Kaxiras. Phys. Rev. B 48, 1993.
- [11] A. Mahmood and L. Enrique Sansores and A. S. Muhl. Superficies Y Vacio 9, 1999.
- [12] S. J. Jenkins, G. P. Srivastava, and J. C. Inkson. J. Phys. Condens. Matter 6, 1994.
- [13] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordej'on, and D. S.A. Nchez-Portal, The SIESTA ethod for ab initio order-N materials simulation, J. Phys: Condens. Matter, 14 (2002), pp. 2745–2779.
- [14] <http://cst-www.nrl.navy.mil/~singh/acres/info.html/>
- [15] <http://www.wien2k.at/>
- [16] <http://www.abinit.org/>
- [17] N. E. Christensen. Phys. Rev. B 30, 1984.
- [18] A. G.Goni, K. Strossner, and M. Gardona. Semicond. Sci. Technol 4, 1989.
- [19] L. Bellaiche, S. H. Wei, and A. Zunger. Phys Lett 70, (12), 1997.
- [20] G. Bentoumi, V. Timoshevskii, N. Madini, M. Côté, and R. Leonelli, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, and R. A. Masut. Phys. Rev B **70**, 035315 (2004)
- [21] K. Reinmann, M. Holtz, K. Syassen, Y. C. Lu, and E. Bauser. Phys. Rev. B 44, 1991.
- [22] D. Olego, M. Cardona, and H. Muller. Phys. Rev. B 22, 1980.

- [23] A. Azema, J. Botineau, F. Gires, and A. Saissy. *J. Appl. Phys* 49, (24), 1987.
- [24] X. Liu, M. E. Pistol, and L. Samuelson. *Phys. Rev. B* 42, 1990.
- [25] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Rham-Mohan. *J. Appl. Phys* 89, 2001.
- [26] C. Person, R. Ahuja, and B. Johansson, *Phys. rev B* 64, 2001.
- [27] Kittell. *Physique de l'état solide*. Dunod, 1998.
- [28] E. Engel and S.H Vosko, *Phys. Rev B* 47, 1993.
- [29] J . P. Pedrew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*46, 1992.

**Chapitre V : Effet de la contrainte
épitaxiale sur le GaAsN.**

Bref Aperçu V

La croissance épitaxiale engendre en général des contraintes supplémentaires au matériau cru. Ceci est dû principalement au désaccord de maille entre substrat/matériau cru. Ce faisant est à l'origine parfois du changement de certaines propriétés physiques dans les matériaux. Dans ce chapitre, nous étudions particulièrement l'effet de la contrainte épitaxiale du GaAs sur le GaAsN. Nous établissons la relaxation structurale pour différentes concentrations d'azote dans l'alliage. Nous focalisons notre étude sur La structure GaAs₃N₁. D'une part, nous vérifions l'effet de la contrainte épitaxiale sur la diminution de la bande interdite, et d'autre part, nous examinons le changement de la structure de bande. Aussi, nous analysons l'effet de la contrainte sur le maximum de la bande de valence.

Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet de la contrainte épitaxiale du GaAsN cru sur le GaAs. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre I, la croissance du GaAsN se fait habituellement sur le substrat GaAs où l'incorpore l'azote. Lors de la croissance épitaxiale le GaAs maintient son paramètre de maille constant dans les trois directions, tandis que le selon la direction de croissance le matériau cru subit une relaxation afin de compenser la contrainte biaxiale qui lui imposée selon les deux autres directions de l'espace. Dans les semi-conducteurs III-V, cet effet est à l'origine de certains changements intéressants de leurs propriétés physiques. Par exemple, les contraintes peuvent modifier la bande interdite des matériaux ou encore favoriser le confinement des porteurs de charges dans les régions de dislocation causées par les contraintes.

V.1. Description théorique de l'effet de la contrainte épitaxiale

La contrainte imposée sur le GaAsN lors de la croissance épitaxiale implique en faite un effet de tension selon les deux directions du plan perpendiculaire à la direction de croissance étant donné qu'il prend le paramètre de maille du GaAs qui est théoriquement plus grand. Par contre, selon la direction de croissance, le GaAsN relaxe et donc une compression lui est exercée dans cette direction. Les mécanismes qui résultent d'une telle déformation peuvent être déterminés à l'aide des propriétés élastiques du solide.

En utilisant la loi de Newton dans la limite des faibles déformations, nous arrivons à exprimer la déformation^{ss} uniforme d'un cristal en fonction de la contrainte. Si nous supposons un cristal non-déformé initialement défini par une base orthonormée de trois vecteurs $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$, et nous déformons aces vecteurs légèrement de leurs positions initiales, nous pouvons établir la relation suivante :

$$\delta\vec{r}_i = \sum_j \epsilon_{ij} \vec{r}_j \quad (\text{V.1})$$

Les coefficients ϵ_{ij} représentent les composantes de déformation selon différentes orientations dans le cristal. Ils sont sans unité et définissent un tenseur d'ordre 2 comme suit :

$$\begin{bmatrix} \delta_x \\ \delta_y \\ \delta_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (\text{V.2})$$

^{ss} **Note** : Une déformation est provoquée par des contraintes. Nous supposons ici que la réponse à la déformation est linéaire.

Les coefficients ϵ_{ij} représentent les composantes de déformation selon différentes orientations dans le cristal. Ils sont sans unité et définissent un tenseur d'ordre 2 comme suit :

D'autre part, en utilisant la Loi de Hooke qui permet de lier les contraintes aux déformations, dans le cas d'une réponse linéaire* définie comme suit :

$$V = \frac{k}{2} (r - r_0)^2 \quad (V.3)$$

Où V est le potentiel d'énergie, k est une constante, et en considérant la symétrie cubique du cristal, les modules élastiques se réduisent à trois coefficients indépendants C_{11} , C_{12} , C_{44} . En se dotant de ces deux dernières relations V.1 et V.2; il devient possible d'exprimer l'énergie élastique comme suit :

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (\epsilon_{yx}^2 + \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{xy}^2) + \frac{1}{2} C_{11} (\epsilon_{yy}\epsilon_{zz} + \epsilon_{zz}\epsilon_{xx} + \epsilon_{xx}\epsilon_{yy}) \quad (V.4)$$

Lorsqu'il s'agit de déformations tétraogonales dont l'axe de déformation est l'un des axes du cube, soit [100], [010], [001], le tenseur de déformation épitaxiale se simplifie en :

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (V.5)$$

Dans notre cas, il s'agit d'une déformation biaxiale. Les constantes de déformation planaires sont donc égales, $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = e_{\parallel}$ et $\epsilon_{zz} = e_{\perp}$, ainsi l'énergie élastique de déformation devient :

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (2e_{\parallel}^2 + e_{\perp}^2) + C_{12} (2e_{\parallel}e_{\perp} + e_{\perp}^2) \quad (V.6)$$

Posons que :

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = e_c = e_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a}{a}$$

Et

$$\epsilon_{zz} = e_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a}{a}$$

Soit a_{\parallel} le paramètre de maille parallèle ou contraint, a_{\perp} le paramètre maille perpendiculaire et a le paramètre de maille de l'alliage volumique du matériau en croissance.

On peut déterminer le paramètre de maille perpendiculaire à l'équilibre en optimisant l'énergie élastique V par rapport à la déformation perpendiculaire, ce qui revient à évaluer la dérivée suivante :

$$\frac{dU}{de_{\perp}} = 0$$

Subséquentement, l'expression qui lie le paramètre de maille perpendiculaire au paramètre de maille contraint est donné par :

$$a_{\perp} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}}(a_{\parallel} - a) + a \quad (\text{V.7})$$

V. 2. Effet de la contrainte sur les propriétés structurales du GaAsN

V.2.1. Calcul du paramètre de maille perpendiculaire

En appliquant les lois de l'élasticité que nous venons de décrire précédemment, soit l'utilisation de la relation V.7 et ses valeurs théoriques des paramètres de maille d'équilibre de l'alliage ainsi que celui du GaAs, nous évaluons un paramètre de maille perpendiculaire $a_{\perp} = 10.46$ Bohrs pour la concentration 3.125%. Nous mentionnons que les modules élastiques du GaAs sont pris de la référence ^[1] $C_{12} = 566$ GPa ; $C_{11} = 1221$ GPa.

- **Vérification**

Afin de simuler le GaAsN contraint par le GaAs, nous avons fixé les paramètres de maille du plan (100) à celui de l'arsenic de gallium, calcul effectué au chapitre III qui établit une valeur de 10.57 Bohrs. Ensuite, nous avons laissé relaxer l'alliage selon la direction de croissance (oZ). Comme prévu par le calcul élastique précédent, nous avons trouvé un paramètre de maille perpendiculaire qui est équivalent à celui estimé par la relation V.7. Cette valeur vaut 10.43 Bohrs (une erreur de 0.02 %)

V.2.2. Variation du paramètre de maille perpendiculaire en fonction de la concentration d'azote

Ici, nous réalisons une étude similaire à celle effectuée dans la section V.1. Cette fois-ci, nous étudions la variation de a_{\perp} calculée théoriquement par rapport à la concentration de l'azote. (Voir figure V.1)

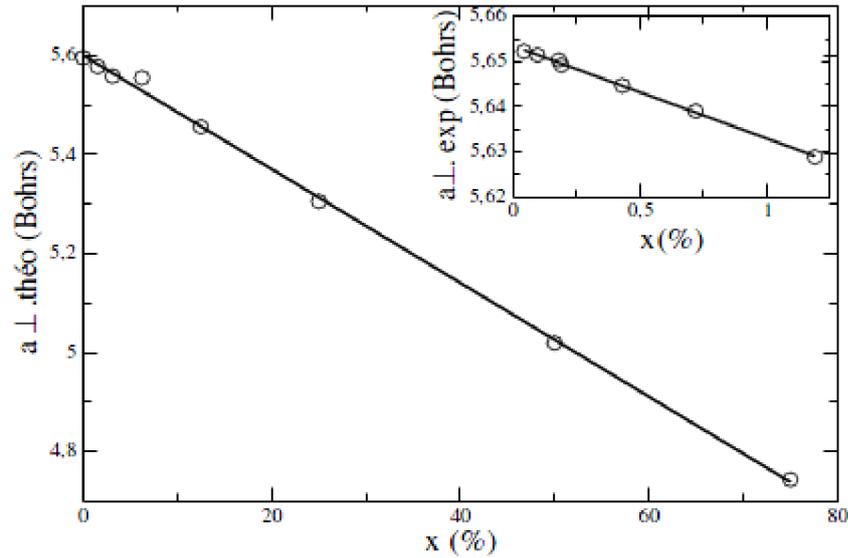


Figure V.1 : Variation du paramètre de maille contraint en fonction de la concentration d'azote, $a_{\perp.théo}$ et $a_{\perp.exp}$ sont les paramètres de maille contraints théorique calculé dans le présent travail et le paramètre de maille expérimental, respectivement

Nous obtenons une décroissance du paramètre de maille vertical a_{\perp} en fonction de la concentration d'azote, ce qui corrobore l'expérience. La droite décrivant cette décroissance dans le cadre de nos calculs est défini comme suit :

$$a_{\perp} = 5.5947 - 0.026449 x (\%) (\text{\AA})$$

La pente expérimentale décrivant la variation du paramètre de maille vertical du GaAsN cru sur substrat GaAs en fonction de la concentration, trouvée par nos collègues du GCM du département de physique de l'Université de Montréal est la suivante ;

$$a_{\perp} = 5.6534 - 0.020494 x (\%) (\text{\AA}).$$

Notons que les paramètres de maille expérimentaux sont obtenus par la diffraction des rayons X. La pente théorique trouvée dans nos calculs est sur-estimée par rapport à la pente expérimentale ci-dessus. Notons que les concentrations d'azote mis en jeu dans les deux études diffèrent. Nous somme, dans un régime de concentration plus élevé $x > 0.01$ comparé à l'expérience $x < 0.012$ (voir figure V.1). Ce qui justifie la décroissance plus rapide du paramètre de maille en fonction de la concentration dans notre cas vu la petite taille d'azote comparée à celle de l'arsenic et du gallium dans l'alliage.

V.2.3. Effet de contrainte sur les propriétés électroniques

- **Structure de bande électronique**

Dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la contrainte sur les propriétés électroniques de l'alliage. Sur la figure V.1, nous présentons la structure de bande du GaAsN contraint. En particulier, nous constatons que la bande interdite est plus petite de celle du GaAsN relaxé sans contrainte. Cette observation stipule que la contrainte influence l'énergie de gap. Par ailleurs, ces résultats ne montrent en aucun cas que la réduction de la bande interdite est essentiellement due à l'effet de la contrainte. Par contre, la contrainte renforce la diminution de la bande interdite. Mise à part du premier niveau de la bande de conduction, les autres bandes restent invariantes par l'effet de la contrainte, comme le montre la figure V.4.

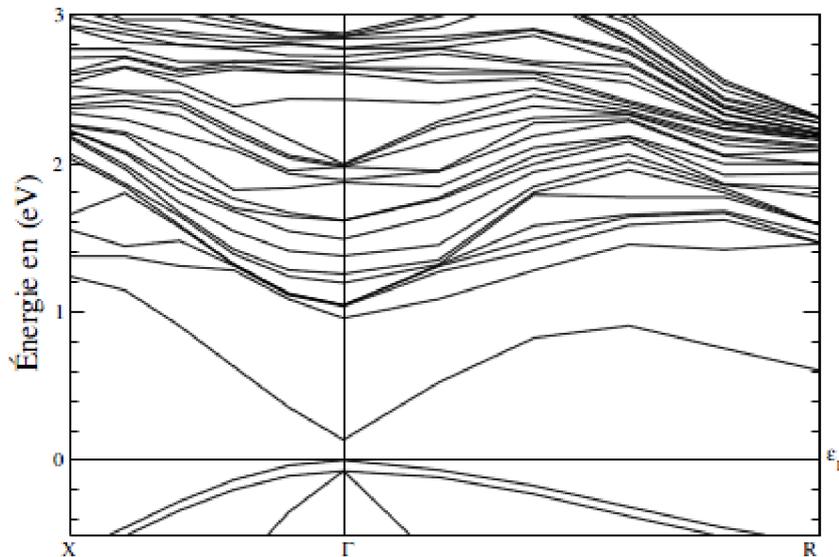


Figure V.2 : Structure de bande du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$ contraint (contrainte épitaxiale).

Dans le but de vérifier si la contrainte est la cause principale de la diminution du gap d'énergie au point Γ , nous avons imposé à l'arsenic de galium les contraintes épitaxiales du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$. Ensuite, nous avons évalué la structure de bande d'énergies du GaAs contraint. En fait, ceci montre que la contrainte ne présente pas de fonction majeure dans la diminution de la bande interdite au point Γ , mais elle favorise cette diminution.

En appliquant la relation de Végard de la variation des gaps, nous obtenons un coefficient de Végard $b = 16.4$ eV. Cette valeur se rapproche davantage aux valeurs expérimentales trouvées dans la littérature [2]. En outre, si nous observons la bande de valence du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$: $x=0.031$ sous contrainte, nous distinguons une levée de dégénérescence de la bande maximum de valence au centre de la zone de Brillouin au point Γ . C'est-à-dire que la contrainte introduit une brisure de symétrie qui engendre un dédoublement faisant apparaître un niveau associé aux trous lourds et un second associé aux trous légers. La différence d'énergie ainsi trouvée vaut $\Delta E = 0.0712$ eV. La valeur ΔE due à l'interaction spin-orbite dans le GaAs est de 0.35 eV. Cette valeur est plus grande de celle du dédoublement qu'on vient de trouver sous l'effet de la contrainte. De ce fait, nous avons calculé la différence de l'éclatement des énergies au maximum de la bande du GaAs contraint. Nous précisons que nous avons appliqué au GaAs la contrainte épitaxiale du GaAsN décrite ci-haut. Nous distinguons une levée de dégénérescence dans la bande maximum de valence donnant une valeur $\Delta E = 0.0743$ eV. Cette dernière est très similaire à celle du GaAsN épitaxié. Nous remarquons une différence de 30 meV, qui est très négligeable en termes d'énergie. De cette brève analyse, nous en déduisons que la levée de dégénérescence est directement liée à la contrainte épitaxiale. Précisons que la bande de la de valence ne bouge pas de sa position sous l'effet de la contrainte épitaxiale, c'est pour cette raison que nous prenons le niveau de Fermi au maximum de la bande de valence.

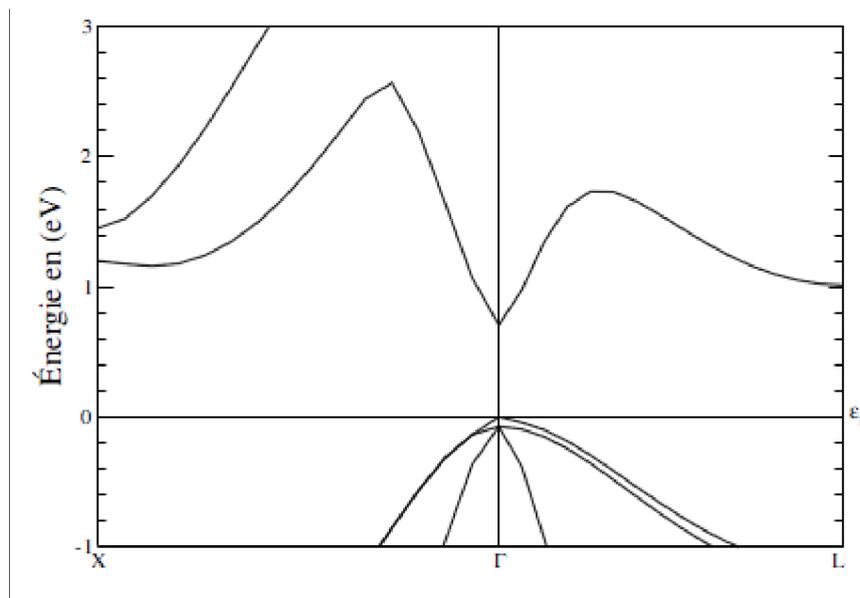


Figure V.3 : Structure de bande du GaAs contraint.

Conclusion

L'étude de l'effet de la croissance du GaAsN, sur substrat GaAs, nous a montré que la diminution de la bande interdite est renforcée par effet de la contrainte épitaxiale sur GaAs. Or la contrainte n'influence cependant pas d'autres propriétés électroniques. La structure de bande électronique reste pratiquement similaire mise à part la baisse de la première bande de conduction. D'autre part, le maximum de la bande de valence se dédouble sous l'effet de la contrainte épitaxiale, néanmoins la valeur en terme d'énergie est très faible comparativement même à la levée de dégénérescence spin-orbite.

La bande de valence ne bouge pratiquement pas de sa position initiale dans la matrice hôte C'est pour cela que nous avons pris le niveau de Fermi au maximum de la bande de conduction comme référence pour les énergies

Bibliographie V

- [1] Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Rham_Mohan. J. Appl. Phys 89, 2001
- [2] W. Shan, W. Walukiewewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, nad S. R. Kurtz. Phys. Rev. Lett 82, 1999

Conclusion Générale

*La recherche consiste à observer ce que tous ont observé
et à penser à ce que personne d'autre n'a pensé.*

Albert Szent-Gyorgyi (1893 - 1986)

Conclusion Générale

La simulation numérique des matériaux est devenue actuellement une procédure inévitable, voir indispensable pour prédire, confirmer ou encore déterminer de façon objective les mécanismes physiques et chimiques de la matière. Dans ce contexte, l'informatique a permis avec une facilité absolue de remédier aux calculs théoriques. En effet, l'évolution de la technologie informatique, notamment, les progrès des supercalculateurs ou encore le développement des logiciels de calculs dans le domaine de la mécanique quantique a permis d'appréhender l'échelle atomique théoriquement et ainsi explorer la plus fine et profonde connaissance de la matière.

Comme nous l'avons présenté dans ce mémoire, l'étude de l'alliage GaAsN a été réalisée par des simulations numériques à l'aide des logiciels de calculs Abinit et WIEN2K. Nous avons étudié particulièrement l'effet de l'azote dans la diminution de l'énergie de gap dans le GaAsN en examinant le changement de ses propriétés structurales et électroniques

Avant d'entamer nos calculs nous nous sommes attardées en premier lieu sur l'état des connaissances actuelles du GaAsN afin de bien cibler les enjeux technologiques de l'alliage et déterminer les points ambigus à défier. Par la suite, nous avons exposé le cadre théorique sur lequel se base la méthode de calcul utilisée. Nous avons rappelé aussi brièvement les principes de la DFT et nous exposons quelques équations ; décrivant les différentes approximations employées.

L'étude des propriétés structurales de l'alliage a été entamée par la suite. à l'aide de la méthode des supercellules. Nous avons simulé différentes concentrations d'azote dans le GaAsN. Ainsi, nous avons vérifié la décroissance du paramètre de maille par l'ajout de l'azote. Par la suite, nous avons analysé le changement des liens interatomiques Ga-As, Ga-N en fonction de la distance qui les sépare de l'azote afin d'apporter une clarification sur l'effet de l'azote sur son environnement. Seules les concentrations 3.1% et 3.7% (simulées avec des supercellules à 54 atomes-CFC et 64 atomes-CS respectivement) sont considérées puisque chacune de ces concentrations est simulée par un réseau différent. Cette étude nous a appris que l'azote est actif électriquement dans l'alliage étant donné que sa présence provoque une brisure de symétrie dans les deux structures. Les liens atomiques Ga-As dans le GaAsN sont plutôt en légère tension comparés à ceux du GaAs volumique. Ce qui remet en

évidence son rôle électronégatif dans l'alliage. En contre partie, nous distinguons une perte de symétrie moins prononcée dans le cas de la concentration 3.1% simulée CFC comparée à la concentration 3.7% simulée CS. De plus, les liaisons Ga-As dans le CFC sont plus faibles (Ga et As éloignées) comparativement celles de la structure CS. Cela nous amène donc à affirmer que les interactions azote-liens atomiques sont plus fortes dans le cas CFC par rapport à celles du CS. Ces résultats sont confirmés dans études ultérieures au chapitre suivant.

L'étude des propriétés électroniques du GaAsN nous a permis de révéler d'autres particularités de cet alliage souvent confuses dans la littérature. Nos calculs DFT montrent une baisse de la bande interdite du GaAsN avec l'ajout de l'azote. Cependant, nous distinguons une décroissance du gap plus prononcée dans le cas des structures simulées CFC comparées aux structures simulées CS. Il nous semble donc plausible de soutenir l'idée que la diminution du gap est plutôt favorisée quand l'azote est orienté dans les directions $\langle 110 \rangle$ (structure CFC) comparée à la baisse du gap quand l'azote est orienté dans les directions $\langle 100 \rangle$ (structure CS). En effet, en visualisant la densité de charge électronique ainsi que la fonction d'onde au point Γ nous avons validé notre hypothèse concernant l'anisotropie des interactions N-N où la structure CFC montre de plus fortes interactions avec l'azote par rapport à la structure CS. En conclusion, nous démontrons que l'électronegativité de l'azote joue un rôle important dans la décroissance du gap d'énergie dans l'alliage en accentuant cette décroissance quand l'azote est orienté en chaîne dans certaines directions favorables telles que les directions $\langle 110 \rangle$.

D'autre part, le calcul des densités d'états totales du GaAs, GaN et le GaAsN ainsi que les densités d'états partielles des atomes Ga, As et N dans l'alliage nous apprend que la première bande de conduction du GaAsN est majoritairement de caractère $1s$ de l'azote. Ce qui signifie que la présence d'azote est à l'origine de l'apparition de cette bande d'énergie au point Γ .

Enfin, la dernière partie contient les travaux concernant l'effet de la croissance épitaxiale du GaAsN sur substrat GaAs. Cette étude nous a montré que la diminution de la bande interdite du GaAsN est renforcée en appliquant la contrainte épitaxiale. Par contre, la bande de valence ne bouge pratiquement pas de sa position initiale de la matrice hôte. Mais la dernière bande de valence se dédouble sous l'effet de la contrainte de croissance. Néanmoins, l'énergie de cet éclatement reste négligeable comparée même à la levée de dégénérescence spin-orbite.

En conclusion, ce projet a permis d'approfondir modestement la connaissance de certaines propriétés du GaAsN et de mettre en évidence l'importance de la présence de l'azote dans la diminution du gap. Les interactions de l'azote avec son environnement en définissent une cause essentielle. Les interactions azote-azote influencent de façon dominante la décroissance de la bande interdite. Particulièrement, les interactions azote-azote dans les directions $\langle 110 \rangle$ accentuent la décroissance de la bande interdite. Enfin, la contrainte épitaxiale joue un rôle minime sur le changement des propriétés électroniques du GaAsN. Elle permet en fait de renforcer le déplacement de la première bande de conduction au point Γ vers le bas et ainsi diminuer le gap davantage.

Quelques perspectives

Il serait intéressant d'étudier la décroissance de la bande interdite en fonction des interactions N-N selon plusieurs directions, par exemple les directions $\langle 111 \rangle$, afin d'estimer dans quel sens les interactions N-N favorisent le mieux la décroissance de la bande interdite. Il serait également intéressant d'étudier plusieurs configurations atomiques en augmentant le nombre d'atomes dans la supercellule.

L'étude des propriétés optoélectroniques pour différentes configurations de l'azote dans l'alliage porterait un intérêt particulier pour la compréhension des objectifs fixés par la technologie. Essentiellement, l'étude des transitions optiques interbandes constituerait un atout incontestable pour l'industrie optoélectronique.

Résumé

Dans ce projet, nous nous sommes intéressées à l'étude théorique du GaAsN en utilisant des méthodes ab initio. Nous employons principalement le code **Abinit**, fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de la densité locale et l'approximation des pseudopotentiels dans une base d'onde planes, pour calculer les propriétés structurales et électroniques. En premier abord, nous avons repris les propriétés physiques des binaires GaAs et GaN. Par la suite, nous sommes passées à la simulation des concentrations d'azote dans le GaAs par la méthode des supercellules. Le calcul de relaxation des concentrations $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ montre que l'état fondamental du GaAsN dépend de la distribution de l'azote dans la structure et de sa symétrie. Aussi, nous avons mis en évidence la décroissance rapide de la bande interdite du GaAs par l'ajout de quelques pourcents d'azote, ce qui corrobore l'expérience. Par ailleurs, nous démontrons que la bande interdite décroît davantage dans les directions $\langle 110 \rangle$; ceci est expliqué par les interactions N-N et la forte électronégativité de l'azote dans l'alliage. Finalement, nous avons étudié l'effet de la contrainte épitaxiale sur le GaAsN. Nous avons trouvé que la contrainte n'influence pas la structure électronique de façon générale mais renforce la décroissance du gap d'énergie

Mots clés :

Théorie de la fonctionnelle de la densité, semi-conducteurs III-V, GaAsN, alliage, optoélectronique, bande interdite, structure de bande, contrainte épitaxiale.

Abstract

In this project, we have been interested in studying the GaAsN theoretical by using ab initio calculation. We use principally the **Abinit** code which implements the density functional theory using local density approximation and pseudopotential in plane wave basis set to calculate structural and electronic properties. We firstly study the binaries semiconductors GaAs and GaN physical properties to simulate then the substitution of the nitrogen concentration in GaAs by using the supercell method. After the relaxation calculation, we found that the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ground state geometry is depending on the distribution of the nitrogen symmetries. We also found that the energy gap of the GaAs decreases quickly by adding a few percent of nitrogen; witch is agreement with experiment result. In other hand, our calculations demonstrate that the band gap energy of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ decreases more when the nitrogen is in the $\langle 110 \rangle$ directions; witch is explained by N-N interaction and the strong electronegativity of the nitrogen in the alloy. Finally, we study the effect of the epitaxial constrain on the GaAsN. We found that the constrain doesn't influence the electronic properties but reinforce the decrease of the band gap.

Keywords:

Density functional theory, III-V semi-conductors, Alloy, optoelectronic, band gap, band structure, epitaxial constrain.

ملخص:

من خلال هذا البحث قمنا بدراسة خواص التركيب الذري و الخواص الالكترونوسوية الـ GaAsN بطريقة ab initio باستعمال نظرية الكثافة الالكترونية DFT بواسطة البرنامج **Abinit**. في بداية الأمر قمنا بحساب بعض الخواص الفيزيائية المعروفة للشبه نواقل III-V GaAs و GaN بواسطة هذا البرنامج.

ثم قمنا بحساب حالة التوازن لعدة تركيزات للنتروجين في GaAs. و من أهم النقاط التي توصلنا إليها:

وجود للنتروجين في GaAs بكميات قليلة (نسب مئوية صغيرة) يفقد هذا الأخير خواصه التناظرية، مؤثرا بهذا على الخواص الالكترونوسوية للمزيج $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. بالإضافة إلى أن ذرات النتروجين N-N تتفاعل مع بعضها وعلى وجه التحديد تفاعل ذرات النتروجين N-N في الاتجاه $\langle 110 \rangle$ يزيد من تلاشي فجوة الطاقة.

الكلمات المفتاحية:

Ab initio، نظرية الكثافة الالكترونية DFT، المزيج، فجوة الطاقة، الالكترونوسوية، الشبهنواقل III-V.