



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



Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur

Département de Physique

N° d'ordre :

Série :

THESE

Présentée par

Ahmed GUEDDIM

Pour obtenir le diplôme de Doctorat en Physique

Option : Physique des Matériaux

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONQUES ET OPTIQUES DES HETEROSTRUCTURES ET SUPERRESEAUX

Soutenue le devant la commission d'examen :

<i>Président :</i>	Abelouahab ZERARKA	Professeur à l'Université de Biskra
<i>Rapporteur :</i>	Nadir BOUARISSA	Professeur à l'Université d'Abha, KSA
<i>Examineurs :</i>	Rachid ZERDOUM	Professeur à l'Université de Laghouat
	Abdelhakim MAHDJOUR	Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi
	Abdallah ATTAF	M.C. à l'Université de Biskra
	Mohamed T. SOLTANI	M.C. à l'université de Biskra

Remerciements

Le présent travail de thèse a été réalisé au sein du département d'Electronique au Centre universitaire de Djelfa.

Je voudrais ici témoigner de toute ma gratitude à mon directeur de Thèse, le Professeur Nadir BOUARISSA, pour sa confiance, sa disponibilité et l'intérêt qu'il a toujours manifesté à l'égard de mon travail tout au long de ces années.

Je tiens à remercier Monsieur Abdelouahab ZERARKA, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Biskra, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury d'examen de cette thèse.

Mes plus profonds remerciements vont à Messieurs Rachid ZERDOUM et Abdelhakim Mahdjoub, Professeurs aux universités de Laghouat et d'Oum El Bouaghi qui ont accepté de faire le rapport et de participer au jury. Je suis particulièrement sensible à leur présence dans ce jury.

Je remercie également et vivement Messieurs Abdallah ATTAF et Mohamed Toufik SOLTANI, Maîtres de Conférences à l'Université de Biskra. Leur participation au Jury ne me laisse pas indifférent.

Mes plus vifs remerciements sont à adresser à Messieurs :

Herbert KROEMER, The Eminent Nobel Prize Winner, de California University, (UCSB), USA,

James R. CHELIKOWSKY, Professeur à l'Université de Minnesota, Mineapolis, USA,

Jim CHADI, Professeur à l'Université de Princeton, New Jersey, USA,

Benedict N. MURDIN, Professeur à l'Université de Surrey, Guildford, Royaume Uni,

Mohamed HENNINI, Professeur à l'Université de Nottingham, Nottingham, Royaume Uni,

Volker EYERT, Professeur à l'Université d'Augsburg, Allemagne,

San-Huang KE, Professuer à l'Université de Xiamen, Chine,

Borge VINTER, Professeur au Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications, CNRS, France,

Yarub AL-DOURI, Professeur à l'Institut Ibnu Sina des études des sciences fondamentales, Université de Technologie, Skudai, Johor, Malaisie,

Michiya TAKEKAWA de the editorial section of Journal of the Physical Society of Japan, Institute of Pure and Applied Physics, Tokyo, Japan,

pour les très fructueuses correspondances et discussions que j'ai eues avec chacun d'eux et pour la documentation qu'ils ont bien voulu mettre à ma disposition.

Un grand merci à tous mes amis et collègues pour leur amitié et sympathie : Brahim, Karim, Lakhdar, Larbi, Mohamed et Abdelbasset.

Je ne saurais terminer sans adresser mes remerciements à toute ma famille pour sa compréhension, sa tolérance et son soutien.

Merci enfin à tous ceux que j'ai peut-être oubliés en espérant qu'ils ne m'en tiendront pas rigueur.

Table des Matières

Remerciements	i
Table des Matières	iii
Liste des Tableaux	vi
Table des Figures	viii
Introduction	1
Chapitre 1 : Nitrures Dilués	1
1.1. Introduction	6
1.2. Historique et état de l'art	6
1.3. Synthèse des données scientifiques sur l'alliage GaAs _{1-x} N _x	9
1.3.1. <i>Propriétés communément admises</i>	9
1.3.2. <i>Localisation des porteurs</i>	11
1.3.2.1. <i>Preuve de la localisation des porteurs</i>	11
1.3.2.2. <i>Origine de la localisation des porteurs</i>	12
1.3.3. <i>Effet du recuit</i>	12
1.3.4. <i>Propriétés de transport</i>	13

1.3.5. <i>Modèles actuels de calcul</i>	15
1.3.6. <i>Structure cristalline</i>	17
1.4. Conclusion	18
Chapitre 2 : Méthodes de Calcul des Paramètres de Bandes	19
2.1. Introduction	19
2.2. Méthode des pseudopotentiels	20
2.2.1. <i>Concept du pseudopotentiel</i>	20
2.2.2. <i>Modèles du pseudopotentiel</i>	22
2.2.2.1. <i>Modèle local</i>	23
2.2.2.2. <i>Modèle non local</i>	24
a. <i>Modèle d'Ashcroft</i>	24
b. <i>Modèle de Heine-Abarenkov</i>	25
c. <i>Modèle de Gauss</i>	25
2.3. Méthode empirique des pseudopotentiels	26
2.3.1. <i>Approximation empirique locale</i>	26
2.4. Théorie des alliages semiconducteurs	29
2.4.1. <i>Approximation du cristal virtuel</i>	30
2.4.2. <i>Etude d'un cristal ternaire</i>	31
2.5. Calcul des propriétés mécaniques	34
2.6. Calcul des discontinuités de bandes	39
2.7. Conclusion	43
Chapitre 3 : Résultats et Discussions	44
3.1. Introduction	44
3.2. Etude du nitrure dilué GaAsN	46
3.2.1. <i>Propriétés optoélectroniques</i>	46
3.2.1.1. <i>Gaps d'énergie</i>	47
3.2.1.2. <i>Largeur de la bande de valence</i>	49
3.2.1.3. <i>Masses effectives des électrons et des trous</i>	50
3.2.1.4. <i>Gap antisymétrique</i>	52
3.2.1.5. <i>Facteur d'ionicté</i>	53

3.2.1.6. <i>Indice de réfraction et constantes diélectriques</i>	54
3.2.2. <i>Propriétés mécaniques</i>	57
3.2.2.1. <i>Constantes élastiques</i>	57
3.2.2.2. <i>Module de compression, Modules de shear et d'Young</i>	61
3.2.2.3. <i>Facteur d'anisotropie et coefficient de Poisson</i>	63
3.2.3. <i>Discontinuités des bandes</i>	64
3.2.3.1. <i>Discontinuités des bandes de conduction</i>	65
3.2.3.2. <i>Discontinuités des bandes de valence</i>	67
3.2.3.3. <i>Discontinuités de bandes au niveau des hétérointerfaces</i> <i>GaAs_{1-x}N_x/GaAs et GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{0.98}N_{0.02}</i>	69
3.2.3.4. <i>Gaps énergétiques relaxé et contraints</i>	71
3.3. <i>Etude du nitrure dilué GaSb_{1-x}N_x</i>	72
3.3.1. <i>Propriétés optoélectroniques</i>	72
3.3.1.1. <i>Gaps d'énergie</i>	74
3.3.1.2. <i>Largeur de la bande de valence</i>	77
3.3.1.3. <i>Masses effectives des électrons et des trous</i>	77
3.3.1.4. <i>Gap antisymétrique</i>	79
3.3.1.5. <i>Facteur d'ionicté</i>	80
3.3.1.6. <i>Indice de réfraction et constantes diélectriques</i>	81
3.3.2. <i>Propriétés mécaniques</i>	82
3.3.2.1. <i>Constantes élastiques</i>	83
3.3.2.2. <i>Module de compression, Modules de shear et d'Young</i>	86
3.3.2.3. <i>Facteur d'anisotropie et coefficient de Poisson</i>	88
3.3.3. <i>Discontinuités des bandes</i>	89
3.3.3.1. <i>Discontinuités des bandes de conduction</i>	89
3.3.3.2. <i>Discontinuités des bandes de valence</i>	91
3.3.3.3. <i>Discontinuités de bandes au niveau des hétérointerfaces</i> <i>GaSb_{1-x}N_x/GaSb et GaSb_{1-x}N_x/GaSb_{0.98}N_{0.02}</i>	93
3.3.3.4. <i>Gaps énergétiques relaxé et contraints</i>	95
3.4. <i>Conclusion</i>	96
Conclusion	97
Bibliographie	102

Liste des Tableaux

3.1	Facteurs de forme (Ry) du GaAs et GaN avec la constante de maille a (Å)	46
3.2	Facteurs de forme (Ry) du GaAs et GaN avec la constante de maille a (Å)	49
3.3	Masses effectives des électrons et des trous lourds, au point Γ de la zone de Brillouin, pour différentes concentrations d'azote	52
3.4	Indice de réfraction n et constantes diélectriques statique ϵ_0 et de haute Fréquence ϵ_∞ du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote	57
3.5	Constantes élastiques $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote.....	60
3.6	Module de compression B_s , module de shear C' et module d'Young Y_0 du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote	63
3.7	Facteur d'anisotropie A et coefficient de Poisson σ_0 du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote	64
3.8	Données nécessaires pour le calcul des discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau de l'hétérointerface $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$. Toutes les données sont en eV	65
3.9	Discontinuités des bandes de conduction ΔE_c (eV) du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ pour différentes concentrations d'azote ($0 \leq x, y \leq 0.05$).....	67
3.10	Discontinuités des bandes de valence ΔE_v (eV) du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ pour différentes concentrations d'azote ($0 \leq x, y \leq 0.05$)	69

3.11	Gaps contraints au niveau des hétérointerfaces $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ pour différentes concentration d'azote	72
3.12	Facteurs de forme (R_y) du GaSb et GaN avec la constante de maille a (Å)	73
3.13	Gaps d'énergie du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote	76
3.14	Masses effectives des électrons et des trous lourds au point Γ de la zone de Brillouin pour différentes concentrations d'azote	79
3.15	Indice de réfraction n et constantes diélectriques statique ϵ_0 et de haute fréquence ϵ_∞ du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote	82
3.16	Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote	85
3.17	Module de compression B_s , module de shear C' et module d'Young Y_0 du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote	88
3.18	Facteur d'anisotropie A et coefficient de Poisson σ_0 du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote	88
3.19	Données nécessaires pour le calcul des discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau de l'hétérointerface $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$. Toutes les données sont en eV	89
3.20	Discontinuités des bandes de conduction ΔE_c (eV) du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ pour différentes concentrations d'azote ($0 \leq x, y \leq 0.05$)	91
3.21	Discontinuités des bandes de valence ΔE_v (eV) du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ pour différentes concentrations d'azote ($0 \leq x, y \leq 0.05$)	93
3.22	Gaps contraints au niveau des hétérointerfaces $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0,98}\text{N}_{0,02}$ pour différentes concentrations d'azote	96

Table des Figures

1.1	Mobilité et densité des électrons en fonction de la concentration d'azote.....	14
1.2	Mobilité des électrons en fonction de leur concentration (Les lignes pointillées relient deux échantillons de même dopage. Les échantillons GaAs sont épitaxiés vers 590°C, ceux du GaAsN le sont vers 470°C – Résultats fournis par le CRHEA- France)	14
1.3	Modèle d'anticroisement de bandes (D'après I.Vurgaftman et al. [1].)	16
1.4	Maille zinc-blende	17
1.5	Première zone de Brillouin de la maille zinc-blende	18
2.1	Modèle d'Ashcroft	24
2.2	Modèle de Heine-Avarencov.	25
2.3	Modèle de Gauss.	25
2.4	Procédé de calcul de l'EPM.	29
2.5	Liaisons d'un atome en configuration tétraédrique avec ses proches voisins.	35
3.1	Structure des bandes d'énergie du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (Ligne continue : GaAs, ligne pointillée: $\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$).	46
3.2	<i>Gap</i> direct E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration d'azote sans et avec désordre	48
3.3	<i>Gaps</i> direct E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la concentration d'azote	48

3.4	Largeur de la bande de valence en fonction de la concentration d'azote	50
3.5	Masse effective des électrons en unité de m_0 en fonction de la concentration d'azote	51
3.6	Masse effective des trous lourds en unité de m_0 en fonction de la concentration d'azote	51
3.7	<i>Gap</i> antisymétrique en fonction de la concentration d'azote	53
3.8	Ionicité en fonction de la concentration d'azote	54
3.9	Indice de réfraction en fonction de la concentration d'azote	56
3.10	Constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la concentration d'azote.	56
3.11	Constante élastique C_{11} en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	59
3.12	Constante élastique C_{12} en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	59
3.13	Constante élastique C_{44} en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	60
3.14	Module de compression B_s en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).....	61
3.15	Module de shear C' en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	62
3.16	Module d'Young Y_0 en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	62
3.17	Discontinuités des bandes de conduction en fonction de la concentration d'azote dans le substrat (y) et dans la couche supérieure (x) (a . sous forme de contour, b . en représentation tridimensionnelle).	66
3.18	Discontinuités des bandes de valence en fonction de la concentration d'azote dans le substrat (y) et dans la couche supérieure (x) (a . trous lourds, b . trous légers)	68
3.19	Discontinuités des bandes en fonction de la concentration d'azote (a . hétérointerface $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$, b . hétérointerface $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$)	70
3.20	<i>Gap</i> énergétiques du matériau $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ relaxé puis contraint $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ en fonction de la concentration d'azote	71
3.21	Structure des bandes d'énergie du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ (Ligne continue : GaSb , ligne pointillée: $\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$).	73

3.22	<i>Gap</i> direct E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration d'azote sans et avec désordre.....	75
3.23	<i>Gaps</i> direct E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la concentration d'azote	76
3.24	Largeur de la bande de valence en fonction de la concentration d'azote	77
3.25	Masse effective des électrons en unité de m_0 en fonction de la concentration d'azote.....	78
3.26	Masse effective des trous lourds en unité de m_0 en fonction de la concentration d'azote	78
3.27	<i>Gap</i> antisymétrique en fonction de la concentration d'azote	80
3.28	Ionicité en fonction de la concentration d'azote	80
3.29	Indice de réfraction en fonction de la concentration d'azote	81
3.30	Constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la concentration d'azote	81
3.31	Constante élastique C_{11} en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	84
3.32	Constante élastique C_{12} en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	84
3.33	Constante élastique C_{44} en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	85
3.34	Module de compression B_s en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	86
3.35	Module de shear C' en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	86
3.36	Module d'Young Y_0 en fonction de la concentration d'azote (Ligne continue: en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre)	87
3.37	Discontinuités des bandes de conduction en fonction de la concentration d'azote dans le substrat (y) et dans la couche supérieure (x) (a. sous forme de contour, b. en représentation tridimensionnelle)	90
3.38	Discontinuités des bandes de valence en fonction de la concentration d'azote dans le substrat (y) et dans la couche supérieure (x) (a. trous lourds, b. trous légers)	92
3.39	Discontinuités des bandes en fonction de la concentration d'azote (a. hétérointerface $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et b. hétérointerface $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$)	94
3.40	<i>Gaps</i> énergétiques du matériau $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ relaxé puis contraint $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ en fonction de la concentration d'azote	95

Introduction

Les nitrures dilués sont une nouvelle classe de matériaux dans lesquels une faible quantité d'azote, de l'ordre de quelques pourcents, est ajoutée aux semiconducteurs III-V conventionnels tels que l'arséniure de gallium, le phosphure de gallium ou l'antimoniure de gallium. Ces nouveaux alliages suscitent un intérêt croissant depuis plus d'une dizaine d'années, et des laboratoires de plus en plus nombreux publient des travaux sur ces matériaux [1-5].

Le remplacement dans les semiconducteurs III-V, de quelques pourcents de l'élément du groupe V par des atomes d'azote de taille plus petite, hautement électronégatifs et isoélectroniques résulte en une diminution à la fois du paramètre de maille et de l'énergie de bande interdite (*gap*) [6-9] qui peut être ajustée à volonté, en variant la concentration d'azote, pour une application optoélectronique donnée. Ceci a donné un véritable engouement à ces matériaux pour couvrir la gamme des longueurs d'onde 1.3-1.55 μm stratégique pour les télécommunications optiques [10,11].

La forte réduction du *gap* est la conséquence du fort paramètre de courbure (*optical bowing parameter*) qui a été observé expérimentalement pour certains nitrures dilués comme le GaPN [12-14], l'InPN [1,15] et le GaAsN [16-19].

Les études portant sur l'incorporation d'azote ont été limitées jusque là à des concentrations de type impureté (i.e. $[N] < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Le dopage N du GaP a été largement étudié en raison de son importance dans la fabrication des diodes électroluminescentes émettant dans le vert [12,13]. En effet, les paires NN_i dans le GaP donnent naissance à des centres de recombinaison radiative très efficaces pour les diodes électroluminescentes. La longueur d'onde d'émission peut être fixée du vert pour l'azote isolé, jusqu'au jaune et orange pour les différentes paires NN_i . Le mécanisme qui régit cette radiation a été expliqué par un effet de bande dans lequel le potentiel très localisé de N se mélange avec le caractère Γ de la fonction d'onde de l'électron formant l'exciton [1].

Pour le dopage N du GaAs, il a fallu attendre 1984 pour que soit rapportée la luminescence d'une recombinaison excitonique liée à l'atome d'azote dans le GaAs [20], par application d'une forte pression hydrostatique. A notre connaissance, la première publication date de 1985 [21], dans laquelle le matériau est épitaxié en phase vapeur en présence d'ammoniac, et présente de nombreux pics de luminescence dans le *gap*. Elle est suivie de seulement trois publications jusqu'en 1992. La prévision d'une très faible miscibilité entre le GaN et le GaAs pourrait expliquer cet apparent désintéressement de la communauté scientifique. En effet, des calculs thermodynamiques avaient prévu que la concentration en azote dans le GaAs ne pourrait dépasser $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ sans séparation de phase [22]. Cette très faible miscibilité serait due à la grande différence de taille et d'électronégativité entre l'azote et les atomes des colonnes III et V. Pourtant, l'avènement de sources d'azote efficaces pour la croissance du GaN et ses dérivés, et pour le dopage N des semiconducteurs II-VI, ainsi que l'amélioration des techniques de croissance hors équilibre telles que l'épitaxie par jets moléculaires (*MBE : Molecular Beam Epitaxy*) ou l'épitaxie en phase vapeur avec des organométalliques (*MOCVD : Metalorganic Chemical Vapor Deposition*), vont permettre d'atteindre des concentrations d'azote bien plus importantes.

Le premier véritable alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x = 1.6\%$) est obtenu en 1992 [23] par *MOCVD* et craquage plasma de NH_3 , et marque le début d'un intérêt international pour les matériaux à base de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. L'intérêt premier était d'ordre fondamental : étude de la croissance et des propriétés électroniques d'un alliage contenant des atomes très différents. Or, la publication de 1992 [23] révèle un phénomène totalement inattendu qui va devenir le point crucial de l'intérêt suscité par ces matériaux : l'énergie de bande interdite du

GaAs_{1-x}N_x diminue très rapidement avec la teneur en azote. Le taux de cette diminution est d'environ 180 meV/%N.

Les premières études de ce nouveau matériau se sont d'abord concentrées sur l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la concentration d'azote, avec en toile de fond la compétition pour l'obtention de plus fortes concentrations sans séparation de phase [24-27]. La première épitaxie par jets moléculaires est réalisée en 1994 [17] avec un bâti source-gaz et un plasma d'N₂, et souligne déjà l'importance des conditions de croissance, notamment la nécessité de diminuer la température de croissance pour introduire l'azote.

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

- les photodiodes à cavité résonante [28,29],
- les modulateurs d'électroabsorption [30],
- les cellules solaires [31,32],
- et les transistors bipolaires à hétérojonction (*HBT : Heterojunction Bipolar Transistor*) [33-37].

La plus grande partie des travaux de recherche tant théoriques qu'expérimentaux ont porté sur les nitrures dilués à base d'arséniures [10,38-42] en raison de leur grande importance dans la technologie des communications par fibre optique travaillant aux longueurs d'onde 1.3 et 1.55 μm [10,11]. Très peu de travaux ont été rapportés sur les nitrures dilués à base d'antimoniures [2-5] et ce en dépit de l'effet du *bowing* qui serait normalement plus important dans le cas des antimoniures [5].

Pour de meilleurs compréhension et contrôle des propriétés du matériau et du composant, des investigations théoriques seraient vraiment de valeur. Quoiqu'il existe un certain nombre de rapports sur le GaAsN, la confiance dans l'image de sa structure électronique et de ses propriétés optiques ne peut être gagnée qu'au prix d'un consensus d'un nombre d'études indépendantes. Il ne peut être que de même pour le GaSbN qui souffre déjà du nombre assez limité des travaux qui lui ont été consacrés.

Ceci nous a incités à se donner comme but de cette thèse l'étude théorique des paramètres des structures des bandes des nitrures dilués $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$, cristallisant dans la phase zinc-blende, à savoir :

- les propriétés optoélectroniques comme les différents *gaps* énergétiques, la largeur de bande de valence, les masses effectives des porteurs, le *gap* antisymétrique, l'ionité, l'indice de réfraction, les constantes diélectriques statique et de haute fréquence, etc.

- et les propriétés mécaniques comme les constantes élastiques, les modules de compression, de shear et d'Young ainsi que le facteur d'anisotropie et le coefficient de Poisson.

Un intérêt particulier a été consacré à la détermination en fonction de la concentration d'azote des discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau des hétérointerfaces $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ du fait de leur grande importance dans le confinement des photons et des porteurs de charge dans les composants à hétérojonction [43-45]. Deux cas particuliers ont été examinés pour chaque matériau : $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ d'une part et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ d'autre part.

Cette étude a été menée en fonction de la concentration d'azote avec et sans prise en compte de l'effet du désordre compositionnel.

La structure des bandes d'énergie et les propriétés optoélectroniques ont été calculées en utilisant la méthode empirique des pseudopotentiels (*EPM : Empirical Pseudopotential Method*) sous l'approximation du cristal virtuel. L'effet du désordre compositionnel a été introduit sous forme d'un potentiel effectif [46]. La détermination des discontinuités des bandes de valence et de conduction aux niveaux des hétérointerfaces requiert la connaissance des propriétés élastiques. Ces dernières ont été explorées grâce à l'*EPM* combinée avec le modèle du champ de forces de valence (*VFF : Valence-Force-Field*) généralisé par R.M.Martin [47] et la description améliorée de J.M.Baranowski [48], puis injectées dans le modèle de la théorie du modèle du solide (*SMT : Solid-Model Theory*) développé par C.G.Van de Walle [49].

Dans ce travail, nous présentons par conséquent dans un premier chapitre les nitrures dilués, leur intérêt, puis un bref passage d'historique conduisant à faire ressortir l'état de l'art. Une synthèse des données scientifiques disponibles se rapportant aux matériaux sous investigation constituera l'essentiel de ce premier chapitre. Elle sera suivie d'une brève description des propriétés de transport, des modèles actuels de calcul ainsi que de la structure cristalline de nos matériaux. Dans le chapitre suivant à vocation computationnelle, nous rappellerons l'équation de Schrodinger d'un cristal, la méthode des pseudopotentiels et la théorie des alliages semiconducteurs. Nous aborderons ensuite le modèle du champ de forces de valence généralisé par Martin et l'approche améliorée de Baranowski pour le calcul des propriétés mécaniques puis nous décrivons le modèle *SMT* de Van de Walle utilisé dans la détermination des discontinuités de bandes au niveau des hétérointerfaces. Enfin, dans le troisième chapitre, seront rapportés les résultats de notre travail commentés et discutés.

Chapitre 1

Nitrures Dilués

1.1. Introduction

Les matériaux III-V-N à faible teneur en azote suscitent un intérêt croissant depuis plus d'une dizaine d'années, et des laboratoires de plus en plus nombreux publient des travaux sur ces matériaux. Parmi les alliages possibles, le GaAsN déposé sur GaAs est celui qui retient la plus grande attention car il permet d'obtenir de petites énergies de bandes interdites approchant 0.9 eV [1]. Il permet donc d'étendre la gamme d'énergies de bande interdite disponible sur ce substrat.

La famille des matériaux GaAsN a un large potentiel d'applications allant des lasers pour télécommunications optiques, aux photodétecteurs, aux cellules photovoltaïques à très haut rendement, aux transistors bipolaires à hétérojonction dont le marché connaît une progression extrêmement forte depuis quelques années grâce à la téléphonie mobile [28-37].

1.2. Historique et état de l'art

Au début des années 90, les semiconducteurs III-V du type (Al, Ga, In)(As, P) sur des substrats InP et GaAs sont à la base d'une vaste gamme de composants électroniques et optoélectroniques. L'ensemble des gammes de compositions accessibles ont été explorées,

et l'obtention de nouvelles propriétés, notamment de nouvelles longueurs d'onde, est rendue possible en faisant varier la dimensionnalité des systèmes (exemple : les boîtes quantiques InGaAs/GaAs). Il est cependant tentant d'explorer les autres éléments des colonnes III-V pour multiplier le choix de compositions. En particulier, compte tenu de l'énergie de bande interdite du GaN, l'ajout de l'élément N de la colonne V devrait en principe permettre d'obtenir des matériaux couvrant tout le spectre visible. Or, les études portant sur l'incorporation d'azote ont été limitées jusque là à des concentrations de type impureté (i.e. $[N] < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)

Le dopage N du GaP a été largement étudié en raison de son importance dans la fabrication des diodes émettant dans le vert. En effet, les paires NNi dans le GaP donnent naissance à des centres de recombinaison radiative très efficaces pour les diodes électroluminescentes. La longueur d'onde d'émission peut être fixée du vert pour l'azote isolé, jusqu'au jaune et orange pour les différentes paires NNi. Le mécanisme qui régit cette radiation a été expliqué par un effet de bande dans lequel le potentiel très localisé de N se mélange avec le caractère Γ de la fonction d'onde de l'électron formant l'exciton [50].

Le dopage N du GaAs est beaucoup moins courant à cette époque; il faut attendre 1984 pour que soit rapportée la luminescence d'une recombinaison excitonique liée à l'atome d'azote dans le GaAs [20], par application d'une forte pression hydrostatique. A notre connaissance, la première publication date de 1985 [21], dans laquelle le matériau est épitaxié en phase vapeur en présence d'ammoniac, et présente de nombreux pics de luminescence dans le *gap*. Elle est suivie de seulement trois publications jusqu'en 1992 [51-53]. La prévision d'une très faible miscibilité entre le GaN et le GaAs pourrait expliquer cet apparent désintéressement de la communauté scientifique. En effet, des calculs thermodynamiques avaient prévu que la concentration en azote dans le GaAs ne pourrait dépasser $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ sans séparation de phase [22]. Cette très faible miscibilité serait due à la grande différence de taille et d'électronégativité entre l'azote et les atomes des colonnes III et V. Pourtant, l'avènement de sources d'azote efficaces pour la croissance du GaN et ses dérivés, et pour le dopage de type N des semiconducteurs II-VI, ainsi que l'amélioration des techniques de croissance hors équilibre, telles que la *MBE* ou la *MOCVD*, vont permettre d'atteindre des concentrations d'azote bien plus importantes.

Le premier véritable alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($x = 1.6\%$) est obtenu en 1992 [23] par *MOCVD* et craquage plasma de NH_3 , et marque le début d'un intérêt international pour les matériaux à base de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. L'intérêt premier était d'ordre fondamental : étude de la croissance et des propriétés électroniques d'un alliage contenant des atomes très différents. Or la publication de 1992 [23] révèle un phénomène totalement inattendu qui va devenir le point crucial de l'intérêt suscité par ces matériaux : l'énergie de bande interdite de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ diminue très rapidement avec la teneur en azote. Le taux de cette diminution est d'environ 180 meV/%N.

Les premières études de ce nouveau matériau se sont d'abord concentrées sur l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la concentration d'azote, avec en toile de fond la compétition pour l'obtention de plus fortes concentrations sans séparation de phases [24-27]. La première épitaxie par jets moléculaires est réalisée en 1994 [17] avec un bâti source-gaz et un plasma de diazote (N_2), et souligne déjà l'importance des conditions de croissance, notamment la nécessité de diminuer la température de croissance pour introduire l'azote. Le maximum de concentration d'azote sans séparation de phase est atteint en 1997 et vaut $x = 14.8\%$ [54]. Cette grande différence de concentration entre les prédictions thermodynamiques et les résultats expérimentaux peut s'expliquer par des effets de surface qui permettent une situation métastable que la croissance hors équilibre à forte vitesse "*enterre*" et maintient dans le volume [55,56].

L'énergie de bande interdite du GaAsN peut théoriquement descendre bien en dessous de 1 eV [1]. Ce matériau ouvre donc la voie à une nouvelle ingénierie des hétérostructures de semiconducteurs sur substrats GaAs . Concrètement, l'amélioration des méthodes de croissance et l'usage systématique du recuit post-croissance ont permis l'obtention de sources infrarouge efficaces pour les télécommunications par fibres optiques.

Les recherches sur les techniques d'incorporation d'azote continuent, mais elles portent moins sur la quantité que sur l'amélioration de la qualité et l'interprétation des mécanismes d'incorporation [34,57-66], notamment dans les quaternaires. Il est à noter que la *MBE* présente historiquement de meilleurs résultats que la *MOCVD* pour ces matériaux [67]. Comparativement, très peu de résultats sont publiés en ce qui concerne les dispositifs de transport. Trois publications concernent les photodiodes à cavité résonnante [28,65] et

les cellules solaires à haut rendement [31]. Des publications en nombre réduit ont traité des transistors bipolaires à hétérojonction [35,68-72].

Les études sur le GaSbN sont très limitées et restent à un stade inaugural. On ne peut malheureusement faire une synthèse de données sur ce matériau et l'on se limitera à celle sur le GaAsN.

1.3. Synthèse des données scientifiques sur l'alliage GaAsN

L'essentiel des travaux de recherche ont été motivés par l'obtention de sources lasers à 1.3 μm , puis à 1.55 μm , pour les télécommunications par fibres optiques. Les techniques optiques telles que la photoluminescence, la spectroscopie d'excitation de la photoluminescence, la réflexion et l'absorption photomodulée, les transitions interbandes par électroluminescence et spectroscopie ellipsométrique, la spectroscopie Raman, ont été donc largement utilisées. Au vu des résultats disponibles, il est possible de tirer les conclusions suivantes communément admises, tant en *MBE* qu'en *MOCVD*. Les effets de localisation, de recuit ainsi que les propriétés de transport et les modèles usuels de calcul sont ensuite décrits.

1.3.1. Propriétés communément admises

a- Le niveau d'azote substitutionnel dans le GaAsN fut déterminé par des mesures de photoluminescence à basse température en fonction de la pression, pour des concentrations diluées d'azote de l'ordre de 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} . A pression ambiante, ce niveau n'est pas observable en photoluminescence. A partir d'une pression d'environ 24 kbar, le niveau d'azote apparaît dans le *gap* du GaAs. L'extrapolation de ce niveau à pression ambiante donne un niveau situé à environ 180 meV au-dessus du point Γ du GaAs. Liu *et al.* ont mené une expérience similaire avec une concentration d'azote aux alentours de 10^{17} cm^{-3} . A cette concentration, des paires (ou "*amas*") d'azote sont visibles dans le *gap* 150 meV en-dessous de la bande de conduction. Cependant, aucun déplacement significatif de la bande de conduction n'est observé. Pour les concentrations supérieures à quelques 10^{17} cm^{-3} , l'incorporation d'azote s'accompagne d'une diminution de l'énergie de *gap* [1].

b- Le *gap* fondamental E_0 du GaAsN est direct et le minimum de la bande de conduction est au point Γ pour des concentrations d'azote inférieures à 2.5%. E_0 diminue

de façon monotone avec l'addition d'azote [1], mais cette diminution est fortement non linéaire. En effet, le paramètre de courbure (*optical bowing parameter*) est autour de 20 eV [17,54,73-76]. Vu la dispersion des résultats, la valeur recommandée par Vurgaftman *et al.* est de 18 eV [1]. La réduction du *gap* est d'environ 200 meV pour 1% d'azote et 270 meV pour une concentration d'azote de 2% comme le suggère cette même dernière référence. La connaissance de la valeur de cette réduction est d'une importance certaine pour l'ingénierie des bandes et des hétérostructures.

c- Les transitions du GaAs, associées à la vallée *L*, sont déplacées vers les hautes énergies par adjonction d'azote [18,77-82]. En revanche, aucun changement associé à la vallée *X* n'a été observé [80]. Une transition supplémentaire E^* a été rapportée récemment [83]. Ces différentes observations impliquent des perturbations aussi importantes que complexes de la bande de conduction et qui peuvent affecter les mécanismes de transport électronique.

d- La présence d'azote diminue de façon notable l'influence de la température et de la pression sur l'énergie de bande interdite fondamentale du GaAs [84-88].

e- La présence d'azote perturbe essentiellement la bande de conduction, mais il est difficile de dire si l'effet sur la bande de valence est totalement négligeable. Dans une hétérostructure GaAs/GaAsN, les électrons seront confinés dans le GaAsN. Cependant, le confinement des trous dans une telle hétérostructure n'est pas encore clairement établi ou ce qui revient à dire si une telle hétérostructure est de type I ou II. En effet, les deux types ont été rapportés dans la littérature [10,89-94].

f- Les échantillons contenant de l'azote voient leurs propriétés de photoluminescence fortement dégradées [86,95-99] : diminution de l'intensité de photoluminescence de plusieurs ordres de grandeur et élargissement des raies d'émission. Il est donc raisonnable de penser que l'incorporation d'azote crée une multitude de centres recombinants qui sont à l'origine de l'élargissement des raies avec des centres non radiatifs dont la manifestation est la diminution de l'intensité.

g- Le recuit thermique post-croissance a des effets importants, tant sur les échantillons épitaxiés par *MBE* que sur ceux obtenus par *MOCVD*. Il augmente notamment

l'intensité de photoluminescence, parfois de plusieurs ordres de grandeur, et diminue la largeur de raie de moitié environ. D'autre part, la position du maximum de photoluminescence se trouve déplacée après recuit [95-99].

1.3.2. Localisation des porteurs

Les phénomènes de localisation des porteurs, observés dans les expériences d'optique des alliages azotés, particulièrement en luminescence [100], influencent probablement la mobilité des porteurs. Ainsi est-il d'un intérêt primordial de connaître leur origine.

1.3.2.1. Preuve de la localisation des porteurs

L'allure de la photoluminescence dans les matériaux nitrurés est typiquement une raie asymétrique avec une coupure franche aux hautes énergies et une décroissance exponentielle aux basses énergies. La queue de haute énergie de la photoluminescence présente une pente dont la dépendance en température suit le facteur de Boltzmann; cela indique que ce sont des particules libres qui sont impliquées dans les recombinaisons. En revanche, la forme de la queue de basse énergie suggère une distribution d'états localisés [101,102]. Les mesures de photoluminescence résolue en temps dans la queue de basse énergie ont montré que l'intensité, après excitation pulsée, décroît lentement suivant une exponentielle [97]. Selon Buyanova *et al.* [97], cette queue de basse énergie peut être attribuée à la recombinaison d'excitons piégés par des fluctuations de potentiel du bas de la bande de conduction, dues à une distribution aléatoire de composition. Cependant, une publication récente a étudié le temps de montée de l'intensité de photoluminescence et démontré qu'il ne pouvait pas s'agir non plus de recombinaisons excitoniques; il s'agirait alors de recombinaisons entre électrons liés et trous libres [103].

La dépendance en température de l'énergie du maximum de photoluminescence est inhabituelle : cette énergie diminue fortement de 10 K à environ 70 K, puis augmente de 80 K à 140 K environ; elle diminue de nouveau aux températures plus élevées, avec une évolution similaire à ce qui est établi pour les composés III-V conventionnels (loi de Bose-Einstein ou de Varshni). Cela donne une forme en "S" à la photoluminescence en fonction de la température ("*S-shaped*") [86,99,101,104,105], qui traduit la localisation des porteurs à basse température. On peut enfin constater la localisation des porteurs par la différence

d'énergie entre absorption ou photoréflexance, et émission (photoluminescence) : des valeurs de 10 à 30 meV ont été publiées [17,101,106].

1.3.2.2. Origine de la localisation des porteurs

L'origine de la localisation dans les alliages nitrurés ne peut être attribuée à la seule répartition relative des atomes. Tout d'abord les premières expériences [20,21,51-53] de photoluminescence dans le GaAsN révélèrent déjà une forêt de pics excitoniques située sous la transition fondamentale, traduisant la présence de niveaux localisés sous la bande de conduction. Ensuite le *S-shape* a été observé [105].

Même si des fluctuations de potentiel du bas de la bande de conduction peuvent provenir d'une fluctuation de composition et/ou de contrainte [97,107], la localisation dans le GaAsN est souvent associée à des "amas" d'azote. Ce terme désigne les configurations qui diffèrent de l'azote substitutionnel situé "loin" des autres atomes d'azote. Il peut s'agir d'une paire d'azote sur le même site ($[N-N]_{As}$) ou d'un azote substitutionnel apparié à un azote interstitiel ($N_{As}-N_i$), mais l'azote s'introduit principalement en site substitutionnel. Il est donc plus probable que la localisation provienne de n -uplets d'azotes substitutionnels en position de $j^{ième}$ plus proche voisin ($GaN_iN_j\dots$) [20,21,51-53,73,108-111]. La nature et la concentration d'un type d'amas dépendent de la probabilité qu'un atome d'azote se trouve proche d'un autre atome d'azote. Cette probabilité peut être le résultat d'une répartition aléatoire des atomes au moment de la croissance, ou peut s'écarter du pur aléatoire en raison d'une propension de l'azote à se regrouper. En effet, le GaAsN est difficile à synthétiser en raison de sa tendance à se séparer en deux phases GaAs et GaN. C'est notamment le cas si l'on travaille à température usuelle de croissance du GaAs, vers 600°C. La croissance du GaAsN nécessite une température bien inférieure, et les meilleurs résultats en optique sont obtenus pour une croissance vers 440°C [61,108]. Cela suggère que l'on empêche le regroupement de l'azote à la surface de croissance en limitant sa migration.

1.3.3. Effet du recuit

Geisz [112], Saito [113] et Xin [34] ont postulé que l'hydrogène est à l'origine de la baisse d'intensité de photoluminescence dans les alliages nitrurés. En effet, ils ont observé que durant la croissance par *MOCVD* et par *MBE* à source gaz, de l'hydrogène provenant des sources d'éléments V s'incorporait dans les couches; cette concentration d'hydrogène

diminue après recuit thermique d'un facteur de 2 environ tandis que l'intensité de photoluminescence s'accroît. Cependant, Miyamoto *et al.* [61] trouvent également une amélioration de l'intensité de photoluminescence par recuit en *MOCVD* et en épitaxie par jets chimiques (*CBE : Chemical Beam Epitaxy*) assistée par plasma *RF*, alors que la concentration d'hydrogène est de plus d'un ordre de grandeur plus basse en *CBE* qu'en *MOCVD*. Plus récemment, des expériences d'hydrogénation [114] ont montré que l'hydrogène passive totalement les effets de l'azote sur les diminutions de *gap* et d'intensité, tandis que le recuit les restitue. Ces effets sont donc contradictoires avec le postulat sus-cité. L'hydrogène ne peut donc pas être seul responsable de la dégradation des propriétés optiques.

Le premier effet du recuit est certainement une guérison des défauts ponctuels liés aux basses températures de croissance, dont une manifestation pourrait être l'augmentation de l'intensité de photoluminescence. Un second effet est la redistribution des atomes qui change l'environnement proche de l'azote, avec des conséquences importantes sur les propriétés du matériau.

1.3.4. Propriétés de transport

Le transport des porteurs majoritaires dans des couches épaisses de GaAsN dopées massivement au Be et au Si a été étudié au *CRHEA-CNRS (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications, Centre National de la Recherche Scientifique - France)*. La Figure 1.1 montre l'évolution en fonction de la concentration d'azote de la mobilité et de la densité des électrons dans des couches massives de GaAs_{1-x}N_x, avec un dopage au silicium constant d'environ $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Deux effets différents sont observés lorsqu'on augmente la concentration x d'azote : la densité électronique diminue régulièrement sur toute la gamme de x , tandis que la mobilité chute brutalement pour $x < 0.3\%$ et évolue peu au-delà. La valeur de la mobilité dans l'alliage GaAs_{1-x}N_x à $x > 1\%$ est alors comprise entre ~ 100 et $300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ suivant le niveau de dopage comme illustré sur la Figure 1.2.

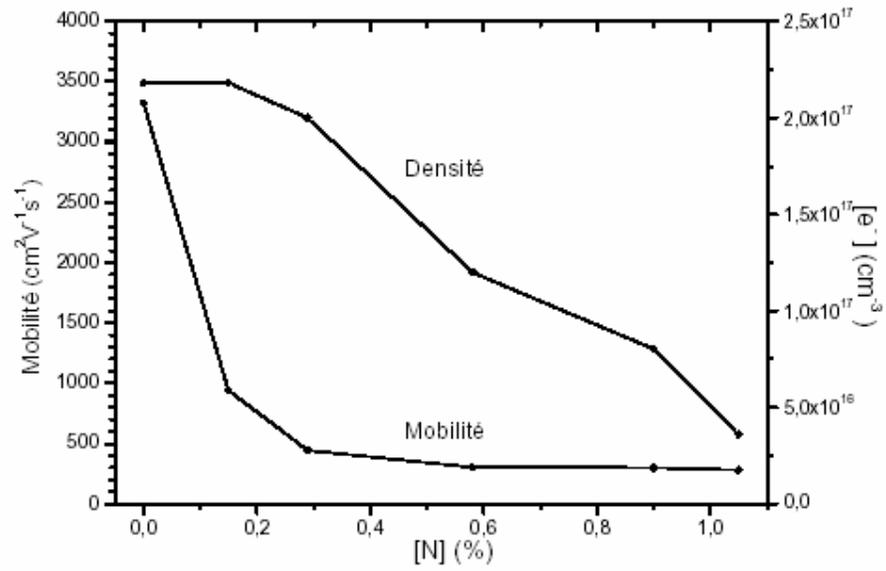


Figure 1.1 – Mobilité et densité des électrons en fonction de la concentration d'azote.

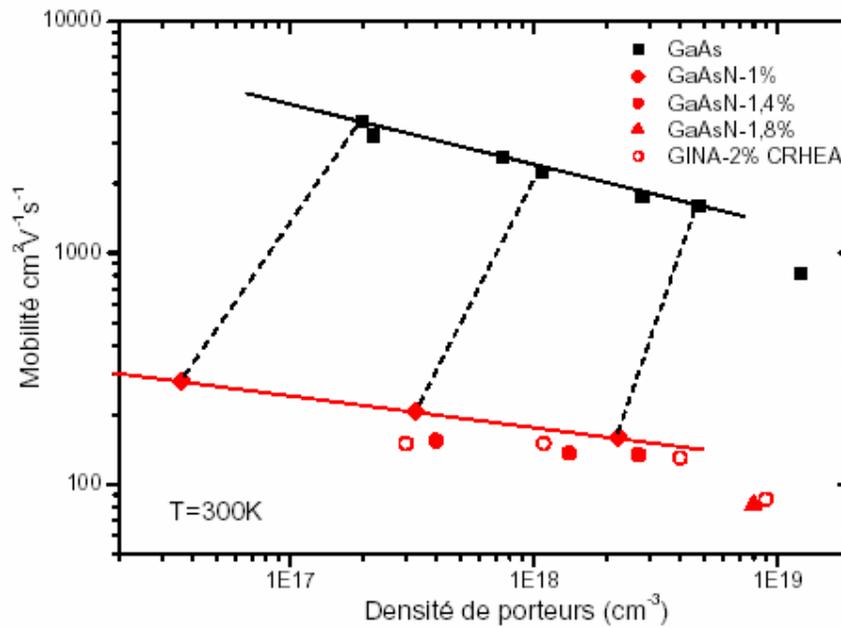


Figure 1.2 – Mobilité des électrons en fonction de leur concentration.

(Les lignes pointillées relient deux échantillons de même dopage. Les échantillons GaAs sont épitaxiés vers 590°C, ceux du GaAsN le sont vers 470°C – Résultats fournis par le CRHEA- France).

1.3.5. Modèles actuels de calcul

Nous avons vu en (a) que le niveau de l'azote substitutionnel "isolé" apparaît dans le *gap* pour une pression supérieure à 24 kbar. La faible dépendance du niveau d'azote avec la pression montre que ce niveau ne suit pas le bas de bande de conduction X , L ou Γ . C'est un comportement que l'on retrouve pour les impuretés de niveau profond et cela signifie une très forte liaison à courte distance. Cela implique que l'azote perturbe fortement le cristal et tous les états de la zone de Brillouin du cristal hôte.

Il existe trois principaux modèles pour expliquer les propriétés (b) à (e) du GaAsN.

i. La compréhension du matériau a beaucoup progressé avec le modèle d'anticroisement de bandes (*band anticrossing model*) de Shan *et al.*, reconnu par de nombreuses équipes [7,40,75,85,87,101,115-117]. Même s'il est discuté, ce modèle est une explication simple et efficace des phénomènes (b)-(e). En voici une présentation sommaire: l'azote substitutionnel crée une bande d'états liés dont l'énergie est située au-dessus du minimum de la bande de conduction du GaAs. Ces états interagissent avec les états de la bande de conduction et conduisent à un anticroisement de bande comme schématisé en Figure 1.3, avec la création de deux bandes E_+ et E_- . Le nouveau bas de bande de conduction correspond au bas de la bande E_- en $k = 0$, k étant le vecteur d'onde. On s'attend à une diminution du *gap*, à une distorsion de la courbure de bande et à une augmentation de la masse effective des électrons. Cependant, ce modèle ne prévoit aucun effet de localisation, compte tenu du fait que le bas de la bande E_- est essentiellement constitué d'états de la bande de conduction du GaAs.

ii. Le deuxième modèle fait aussi intervenir les mélanges d'états pour expliquer la diminution du *gap*. Cependant, l'origine même de ce mélange est complètement différente : il s'agit d'un couplage interbande entre les niveaux Γ , L , X et dans une moindre mesure du niveau de l'azote, conséquence d'une rupture de symétrie cristalline engendrée par la présence d'azote [82,88,111,118,119]. En effet, lorsque l'atome d'azote, très différent en taille et en électronégativité, est introduit dans la matrice GaAs en site de symétrie T_d , il crée une rupture de symétrie qui redéfinit la symétrie des états de la façon suivante : Γ_{1c} devient $a_1(\Gamma_{1c})$; L_{1c} devient $a_1(L_{1c})$ et $t_2(L_{1c})$; X_{1c} devient $a_1(X_{1c})$ et $e(X_{1c})$. Les états de symétrie a_1 peuvent alors se coupler entre eux et avec l'état $a_1(N)$ de l'azote (état résonant

d'impureté, très localisé dans l'espace réel donc très délocalisé dans l'espace réciproque). Zunger *et al.* ont déterminé par des calculs atomistiques basés sur des pseudopotentiels empiriques, que le bas de la bande de conduction E_c du GaAsN est essentiellement formé d'états $a_1(\Gamma_{1c})$ et $a_1(L_{1c})$, avec une légère composante $a_1(N)$ et $a_1(X_{1c})$. Le "poids" relatif de $a_1(L_{1c})$ augmente au fur et à mesure que la concentration d'azote augmente. Or les états $a_1(L_{1c})$ ont une masse effective plus grande que les états $a_1(\Gamma_{1c})$. Ce modèle prévoit donc aussi une augmentation de la masse effective. D'autre part, le bas de bande de conduction descend au fur et à mesure qu'augmente la concentration d'azote, et finit par recouvrir les niveaux liés aux clusters d'azotes situés dans le *gap* du GaAs. Ces niveaux contribuent à leur tour à la diminution du *gap* et introduisent une composante localisée supplémentaire aux états de la bande de conduction.

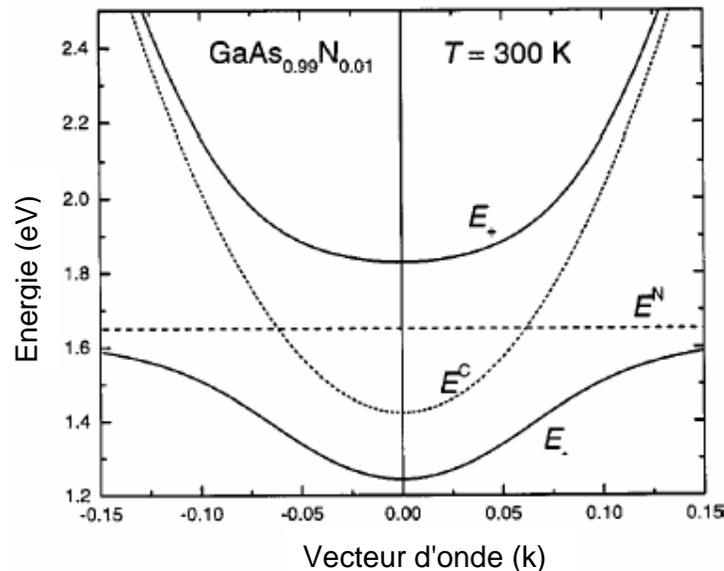


Figure 1.3 – *Modèle d'anticroisement de bandes* (D'après I.Vurgafman *et al.* [1]).

iii. Le troisième modèle s'inspire de ce qui se passe avec le silicium dans le GaAs : la diminution de l'énergie de bande interdite provient de la formation d'une bande d'impuretés sous le minimum de bande de conduction [110]. Zhang et Mascarenhas ont estimé que le *gap* du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ diminue approximativement en $x^{2/3}$ pour les faibles concentrations d'azote, alors que cette évolution est en $x^{1/3}$ pour le GaAs fortement dopé au silicium par exemple [120,121]. Ils interprètent cela en terme de bande formée de paires d'azote peu profondes qui agissent comme dopants isoélectroniques.

On constate donc que, malgré le nombre considérable de travaux sur le nouveau matériau $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, l'origine physique de ses propriétés électroniques demeure largement non comprise et nécessite encore un travail de fond. Le $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ est quant à lui un matériau émergent, tout aussi prometteur que le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, et qui n'a malheureusement fait objet que d'un nombre minime de travaux de recherche.

1.3.6. Structure cristalline

Les deux alliages auxquels sont consacrés les travaux de cette thèse cristallisent dans la structure zinc-blende (Figure 1.4) avec un environnement tétraédrique et une même hybridation sp^3 [1]. La structure zinc-blende est une structure d'origine cubique appartenant au groupe spatial $F\bar{4}3m(T_d)$. La maille élémentaire de cette structure est presque identique à celle du diamant à la seule différence que chaque atome d'un élément est entouré, dans l'environnement tétraédrique, par quatre atomes de l'espèce opposée. La structure zinc-blende présente un taux de compacité de l'ordre de 0.34; elle peut être donc considérée comme une structure ouverte dans laquelle des atomes légers peuvent être insérés.

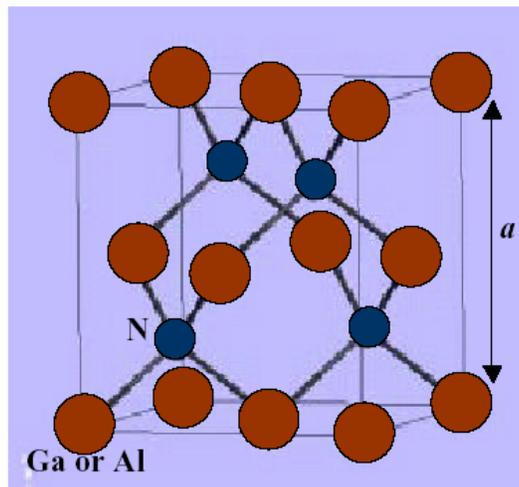


Figure 1.4 – Maille zinc-blende

L'étude des propriétés optoélectroniques des matériaux sous investigation est conduite dans la première zone de Brillouin qui possède, pour une structure zinc-blende, la forme d'un octaèdre tronqué comme le montre la Figure 1.5. Certaines propriétés, comme les différents *gaps* d'énergie, sont déterminés suivant les lignes de haute symétrie.

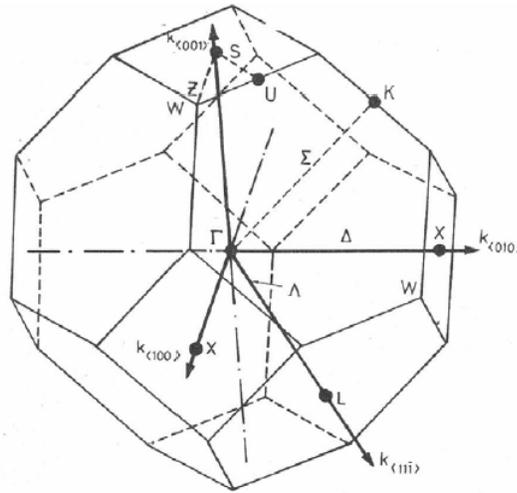


Figure 1.5 – Première zone de Brillouin de la maille zinc-blende

1.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les nitrures dilués, leur intérêt et l'état actuel des recherches sur ces nouveaux matériaux. Une synthèse des données scientifiques disponibles sur les matériaux sous investigation, le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et le $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$, a constitué l'essentiel de ce chapitre. Elle a été suivie d'une discussion des propriétés de transport et des modèles de calculs couramment utilisés dans l'étude des propriétés de ces matériaux ainsi que d'une description de leur structure cristalline.

Chapitre 2

Méthodes de Calcul des Paramètres de Bandes

2.1. Introduction

La compréhension des propriétés électroniques et structurales des métaux, alliages et semiconducteurs repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes d'énergie.

Le problème fondamental de la théorie des bandes d'énergie est la détermination de la relation de dispersion entre l'énergie et le vecteur d'onde ($E(k)$), ainsi que les fonctions d'onde correspondantes et ce à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger.

Les méthodes de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses. Parmi elles, la méthode empirique des pseudopotentiels qui, sans être gourmande en temps de calcul comme le sont les méthodes du premier principe (*ab initio*), donne les résultats les plus compatibles avec l'expérience.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord cette méthode avec un bref rappel sur la théorie des alliages semiconducteurs grâce auxquelles nous déterminons les propriétés

optoélectroniques de nos alliages $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$. Ensuite, nous exposons le modèle du champ de forces de valence généralisé par Martin ainsi que la description améliorée de Baranowski utilisés pour le calcul des propriétés mécaniques des matériaux sous investigation et notamment de leurs constantes élastiques qui vont être utilisées pour la détermination des discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau des hétérointerfaces $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ moyennant la théorie du modèle du solide qui constituera la dernière partie de ce chapitre.

2.2. Méthode des pseudopotentiels

La technique des pseudopotentiels [122-137] s'est avérée depuis son introduction, très efficace dans l'investigation et la compréhension des propriétés électroniques des solides.

Le pseudopotentiel fut introduit pour la première fois par Fermi en 1934 lors de ses études sur les états atomiques des couches minces (*high lying atomic states*) [136]. Dans l'année suivante, Hellman proposa que cette méthode puisse être utilisée pour obtenir les niveaux d'énergie des atomes des métaux alcalins et ce n'est qu'à partir de 1950 que son utilisation fut généralisée et ceci grâce à Phillips et Kleinman qui se sont basés sur la méthode des ondes planes orthogonalisées (*OPW : orthogonalized planewaves*). L'intérêt de cette méthode est que seuls les électrons de valence seront pris en considération. Les électrons du cœur seront supposés "gelés" dans la configuration atomique et seuls les électrons de valence se déplacent dans un potentiel électronique. Ce potentiel est répulsif car son effet est de repousser les électrons de valence loin du cœur. Et on obtient par effet d'annulation un potentiel faible ou "*pseudopotentiel*". Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres (*NFEM : Nearly-Free Electron Method*) ou toute autre méthode standard pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Cette méthode fut notamment appliquée pour le calcul des structures électroniques des solides et liquides, des interactions électron-phonon, de la supraconductivité, des vibrations des réseaux, des liaisons dans les cristaux, etc.

2.2.1. Concept du pseudopotentiel

La méthode du pseudopotentiel est basée principalement sur des données expérimentales telles que l'analyse des paramètres cristallins aux rayons X, la réflexion et

l'absorption dans les cristaux [127]. Elle ne tient pas compte de la dépendance énergétique du pseudopotentiel avec les états du moment angulaire représentant les états du cœur [132]. La plus importante amélioration apportée à cette méthode durant la dernière décennie consiste à utiliser des pseudopotentiels *ab-initio* [138] dont la génération ne demande que la donnée du nombre atomique et du paramètre de maille.

Comme dans la méthode *OPW*, la fonction d'onde d'un électron est donnée comme la somme d'ondes planes Φ_k^v et des états atomiques occupés du cœur Φ_k^c [136] :

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c(r) \quad (2.1)$$

La fonction d'onde Ψ_k doit être orthogonale aux états du cœur Φ_k^c :

$$\langle \Phi_k^c | \Psi_k \rangle = 0 \quad (2.2)$$

Donc
$$\Psi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (2.3)$$

Ψ_k satisfait à l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi_k = E\Psi_k \quad (2.4)$$

En remplaçant l'expression (2.3) dans (2.4), nous obtenons :

$$H\Phi_k^v - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (2.5)$$

Or,

$$H\Psi_k^c = E_k^c \Psi_k^c \quad (2.6)$$

Donc

$$H\Phi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k = E_k \left[\Phi_k^v + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \right] \quad (2.7)$$

$$H\Phi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (2.8)$$

On peut écrire l'équation (2.8) d'une façon condensée :

$$(H + V_R)\Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (2.9)$$

avec

$$V_R \Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (2.10)$$

ou :

$$\left(\frac{P^2}{2m} + V_c + V_R \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (2.11)$$

On pose :

$$V_p = V_c + V_R \quad (2.12)$$

avec :

V_c : potentiel attractif du cœur négatif,

V_R : potentiel répulsif positif,

V_p est le pseudopotentiel qui est un faible potentiel.

Dans l'équation (2.11), Φ_k^v est la pseudofonction d'onde. Cependant, il est important de noter que la valeur de l'énergie $E_k = E(k)$ n'est pas une pseudoénergie mais la vraie énergie correspondant à la fonction d'onde Ψ_k .

Dans ce cas, pour résoudre l'équation de Schrödinger, on peut considérer le pseudopotentiel comme une perturbation.

2.2.2. Modèles du pseudopotentiel

Le théorème de l'annulation et les démonstrations analytiques basées sur le pseudopotentiel de Phillips-Kleinman [124] servaient de base pour expliquer comment la structure électronique d'un système réel peut être décrite par la méthode *NFEM* ou par un faible potentiel. Cependant, l'approche de Phillips-Kleinman n'a pas une large application

comme méthode de calcul pour obtenir la structure des bandes d'un cristal. Ce qui fait que des modèles et des potentiels empiriques furent utilisés pour *fitter* les propriétés observées et résoudre ensuite un certain nombre de problèmes. Dans certains cas, le modèle de potentiel est ajusté par rapport aux données atomiques expérimentales, ensuite il est utilisé pour le calcul de la structure des bandes d'un solide.

2.2.2.1. Modèle local

Le modèle le plus simple consiste en un potentiel local dépendant de la variable r , et pour ce fait plusieurs formes de potentiels ont été proposées. Le premier modèle consiste en un potentiel coulombien à une distance large et un potentiel constant dans la région du cœur. Un tel potentiel peut être de la forme suivante [136] :

$$V(r) = \begin{cases} -Ze/r & \text{pour } r > r_c \\ -Ze/r_c & \text{pour } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.13)$$

où :

Z est la valence atomique,

r_c est le rayon du cœur.

Heine et Abarenkov ont introduit plus de flexibilité pour cet ajustement par l'introduction d'un potentiel A considéré comme constant dans la région du cœur. Dans ce cas la forme du potentiel sera [129] :

$$V(r) = \begin{cases} -Ze/r & \text{pour } r > r_c \\ A & \text{pour } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.14)$$

Enfin, Ashcroft proposa une autre forme de potentiel similaire et qui est beaucoup plus utilisée, c'est le potentiel du cœur vide donné par [131] :

$$V(r) = \begin{cases} -Ze/r & \text{pour } r > r_c \\ 0 & \text{pour } r \leq r_c \end{cases} \quad (2.15)$$

2.2.2.2. Modèle non local

Le but de l'approche non locale est de combler les insuffisances de l'approche précédente. Des expériences aux rayons X ont prouvé que la technique du pseudopotentiel local ne donne pas de bons résultats concernant la densité de charges de quelques composés [124]. Cette approche a fait son apparition en 1976 [135] pour apporter une correction de la dépendance énergétique du potentiel répulsif.

Chaque matériau possède sa propre correction qui dépend de la configuration des électrons par rapport au cœur ionique. Cette correction non locale est introduite pour évaluer l'influence du cœur ionique sur les électrons. Elle est déterminée pour chaque moment angulaire ($l = 0, 1, 2, \dots$) par la relation [139] :

$$V_{NL}(r) = \sum_l A_l(E) f_l(r) P_l \quad (2.16)$$

où:

$A_l(E)$ représente la constante de la dépendance du pseudopotentiel en énergie des états du cœur,

P_l est l'opérateur de projection de la $l^{\text{ème}}$ composante du moment angulaire,

$f_l(r)$ est une fonction qui représente l'effet de l'état du cœur et qui a plusieurs formes dont celle d'Ashcroft, de Heine-Abarenkov et la forme gaussienne.

a. Modèle d'Ashcroft

Dans ce modèle $f_l(r) = 0$ [130,131] (Figure 2.1), le potentiel répulsif dû à l'orthogonalisation de la fonction d'onde des électrons de conduction sur les états du cœur, annule très exactement le potentiel coulombien à l'intérieur du cœur ionique.

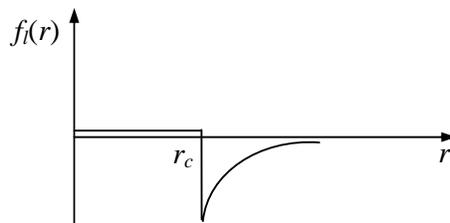


Figure 2.1 – Modèle d'Ashcroft.

b. Modèle de Heine-Abarenkov

La forme carrée de Heine-Abarenkov [129], représentée sur la Figure 2.2, est très utilisée à cause de sa simplicité.

$$f_l(r) = \begin{cases} 1 & \text{pour } r < r_c \\ 0 & \text{pour } r \geq r_c \end{cases} \quad (2.17)$$

r_c étant le rayon du cœur.

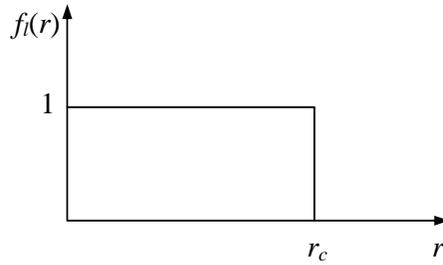


Figure 2.2 – *Modèle de Heine-Abarenkov.*

c. Modèle de Gauss

La forme gaussienne est représentée sur la Figure 2.3 et est donnée par l'expression suivante [139] :

$$f_l(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{r_c^2}\right) \quad (2.18)$$

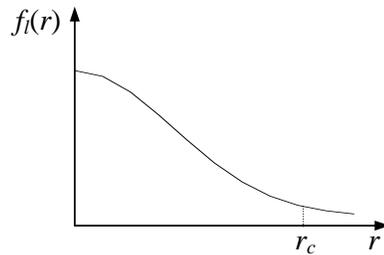


Figure 2.3 – *Modèle de Gauss.*

Du fait de la nature non locale du pseudopotentiel, les facteurs de forme $V(G)$ sont non seulement fonction de G mais aussi du vecteur d'onde k .

Pour les formes carrée et gaussienne, les expressions analytiques des éléments de matrices ont été déjà déterminées. Les corrections non locales sont négligeables pour les semiconducteurs, néanmoins elles peuvent modifier la topologie de la relation de dispersion de quelques structures de bandes de même que la valeur des *gaps*.

2.3. Méthode empirique des pseudopotentiels

La méthode empirique des pseudopotentiels (*Empirical pseudopotential method, EPM*) n'est pas utilisée extensivement pour étudier tous les métaux mais elle est appliquée avec succès aux semiconducteurs cristallisant dans les structures diamant et zinc-blende. Elle utilise pour déterminer les facteurs de forme des données expérimentales telles que celles obtenues du spectre de réflexion ou de celui de la partie imaginaire de la constante diélectrique que l'on calcule en partant du spectre de réflexion.

Les facteurs de structure peuvent être déterminés de l'analyse des expériences de diffraction des rayons X ou par les neutrons.

Deux approximations existent pour l'*EPM* : l'approximation locale et celle non locale.

2.3.1. Approximation empirique locale

L'*EPM* résout le problème d'ajustement des facteurs de forme expérimentaux $V(G)$ du pseudopotentiel $V_p(r)$ qui représente une superposition linéaire des potentiels atomiques [135].

$$V_p(r) = \sum_{R,\tau} V_a(r - R - \tau) \quad (2.19)$$

où

R est un vecteur du réseau direct,

τ est le vecteur de translation du réseau direct.

Si on étend le potentiel dans le réseau réciproque il aura la forme suivante :

$$V_p(r) = \sum_G V(G) S(G) e^{iGr} \quad (2.20)$$

où

$V(G)$ sont les facteurs de forme,

N_a étant le nombre d'atomes de base,

$S(G)$ sont les facteurs de structure donnés par :

$$S(G) = \frac{1}{N_a} \sum_{\tau} e^{iG\tau} \quad (2.21)$$

L'approximation locale est basée sur l'interpolation des facteurs de forme à partir des expériences de la réflectivité, de la photoémission des rayons X (*XPS*) ou des rayons ultraviolets (*UPS*). Et puisque le potentiel devient faible pour les G grands, on peut se limiter à quelques facteurs de forme. Pour la structure diamant ou zinc-blende, on n'utilise que trois facteurs de forme $V(G)$: $G^2=3, 8, 11$ en unité de $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$. Il est à noter que les facteurs de forme antisymétriques sont nuls dans le cas des semiconducteurs possédant la structure diamant.

Une fois le potentiel déterminé, le calcul des pseudofonctions d'onde et du spectre d'énergie est direct et peut être accompli par la méthode *NFEM*.

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V_p(r) \right] \Psi_{n,k}(r) = E_n(k) \Psi_{n,k}(r) \quad (2.22)$$

où

n représente l'indice de la bande,

$V_p(r)$ est le pseudopotentiel,

$\Psi_{n,k}(r)$ une fonction de Bloch développable en série d'ondes planes.

Le plus important dans ce calcul est la connaissance des facteurs de forme et des facteurs de structure.

Pour les semiconducteurs de type diamant ou zinc-blende,

$$V(G) = V^S(G) \cos(G\tau) + iV^A(G) \sin(G\tau) \quad (2.23)$$

où

$$V^S(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) + V_B(G)] \quad (2.24)$$

$$V^A(G) = \frac{1}{2} [V_A(G) - V_B(G)] \quad (2.25)$$

$$\tau = \pm \frac{1}{8} (1,1,1)a \quad (2.26)$$

a est la constante du réseau,

$V^S(G)$ et $V^A(G)$ sont respectivement les facteurs de forme atomiques symétriques et antisymétriques.

Le procédé de calcul de l'EPM est montré sur le diagramme de la Figure 2.4. On utilise les facteurs de forme $V(G)$ comme point de départ. La structure est incluse via les facteurs de structure, et l'équation de Schrödinger est résolue pour les valeurs propres $E(k)$ de l'énergie et les pseudofonctions d'onde $\Psi_{n,k}(r)$. Il est alors possible de calculer les fonctions de réponse (*response functions*) comme les différents *gaps* ou la densité de charges. Ces fonctions seront comparées avec l'expérience et les facteurs de forme peuvent être altérés si le désaccord est important. Le processus est répété jusqu'à ce que la convergence entre les valeurs expérimentales et celles calculées soit obtenue. Généralement, un nombre réduit d'itérations suffit pour atteindre un bon accord entre la théorie et l'expérience. Pour nos calculs, la procédure d'ajustement des facteurs de forme est basée sur la méthode non linéaire des moindres carrés [140]. Cette méthode suppose que la déviation (*rms : root-mean-square deviation*) des énergies calculées par rapport aux énergies observées soit minimale [141] :

$$\delta = \left[\sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{ij})^2}{(m-n)} \right]^{1/2} \quad (2.27)$$

où

$$\Delta E_{ij} = E_{\text{exp}}^{ij} - E_{\text{cal}}^{ij}.$$

E_{exp}^{ij} et E_{cal}^{ij} sont respectivement les énergies mesurée et calculée.

n étant le nombre des paramètres du pseudopotiel empirique.

Les valeurs de départ des facteurs de forme sont améliorés étape par étape jusqu'à minimiser δ .

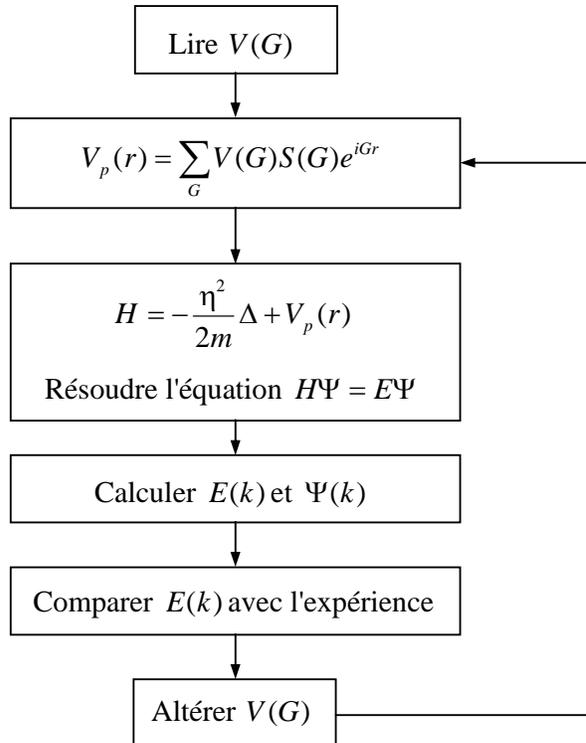


Figure 2.4 – Procédé de calcul de l'EPM.

2.4. Théorie des alliages semiconducteurs

Dans la science des matériaux, les alliages ternaires de la forme $AB_{1-x}C_x$ sont d'une grande utilité du fait que l'on peut ajuster leurs paramètres de maille ainsi que leurs *gaps* d'énergie en faisant varier leur composition x .

Plusieurs approches théoriques ont été élaborées pour l'étude des propriétés physiques (optiques, électroniques, structurales, etc.) de ces alliages telles que l'approximation du potentiel cohérent (CPA : *Coherent Potential Approximation*) [142] et l'approximation du cristal virtuel (VCA : *Virtual Crystal Approximation*) [143].

Nous avons opté dans nos calculs pour la combinaison de l'*EPM* avec la *VCA* en tenant compte de l'effet du désordre compositionnel. Une telle démarche est connue pour donner les résultats les plus compatibles avec l'expérience [141].

2.4.1. Approximation du cristal virtuel

La *VCA* postule que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (*virtuel*) avec un potentiel atomique moyen. Un semiconducteur ternaire $AB_{1-x}C_x$ est supposé uniforme, cependant, l'effet des fluctuations dues à la composition est inévitable. Généralement, on considère ces fluctuations comme une perturbation qui est calculée par le second ordre de l'approche *VCA* [139,143].

Le cristal $AB_{1-x}C_x$ est composé des molécules *AC* avec une fraction molaire x et des molécules *AB* avec une fraction molaire $(1-x)$. Ainsi, une propriété physique $F(x)$ de ce cristal peut être représentée comme une simple moyenne, par interpolation des propriétés des composés binaires *AB* et *AC* [144] :

$$\overline{F(x)} = x.F_{AC} + (1-x).F_{AB} \quad (2.28)$$

Par exemple, la constante du réseau $a(x)$ de l'alliage ternaire $AB_{1-x}C_x$ est donnée par la loi de Vegard [145] :

$$a(x) \approx \overline{a(x)} = x.a_{AC} + (1-x).a_{AB} \quad (2.29)$$

où a_{AC} et a_{AB} sont respectivement les constantes de réseau des composés binaires *AC* et *AB*.

Par contre le *gap* énergétique $E_g(x)$ du même alliage ternaire est donné par [144] :

$$E_g(x) = x.E_{AC} + (1-x).E_{AB} + b.x.(1-x) \quad (2.30)$$

avec:

E_{AC} et E_{AB} représentant les *gaps* respectifs des composés *AC* et *AB*.

b est appelé le paramètre de courbure (*optical bowing parameter*). Ce paramètre est constant pour les semiconducteurs conventionnels néanmoins il a été trouvé qu'il dépend de la composition dans le cas des nitrures dilués [1]. L'origine du *bowing* revient à l'aspect structural et au désordre compositionnel qui sont très dominants dans les fluctuations de l'alliage ternaire.

Le *gap* énergétique calculé par l'*EPM* couplée à la *VCA* donne un paramètre de courbure déviant d'une valeur importante de celle fournie par l'expérience. Ceci est dû au fait d'avoir négligé l'effet du désordre compositionnel. Pour remédier à cela, on introduit un terme correctif dans l'hamiltonien appelé *potentiel de désordre*.

2.4.2. Etude d'un cristal ternaire

L'hamiltonien du cristal dans l'approche *EPM* couplée à la *VCA* en prenant en considération le désordre (*VCA Améliorée*, *VCAA*) est donné par [143] :

$$H = -\frac{\eta^2}{2m}\Delta + V_p(r) \quad (2.31)$$

avec
$$V_p(r) = V_{VCA}(r) + V_{dés}(r) \quad (2.32)$$

où $V_p(r)$ est le pseudopotentiel du cristal,

$V_{VCA}(r)$ est le potentiel périodique du cristal,

$$V_{VCA}(r) = xV_{AC}(r) + (1-x)V_{AB}(r) \quad (2.33)$$

$V_{dés}(r)$ est un potentiel non périodique qui est dû à l'effet du désordre du cristal.

Pour une distribution particulière des molécules *AC* et *AB* dans le cristal, le potentiel de désordre s'écrit :

$$V_{dés}(r) = x \sum_{j_A} \Delta(r - R_j) - (1-x) \sum_{j_B} \Delta(r - R_j) \quad (2.34)$$

où $\Delta(r) = V_{AC}(r) - V_{AB}(r)$,

j_A et j_B indiquent que la sommation est faite sur les sites des molécules AC et AB respectivement.

La VCA considère les approximations suivantes [143] :

$$\sum_{j_A} \Delta(r - R_j) = (1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (2.35)$$

$$\sum_{j_B} \Delta(r - R_j) = x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (2.36)$$

Ainsi, on obtient $V_{dés}(r) = 0$. En négligeant l'effet du désordre, on aboutit donc à une mauvaise concordance entre les valeurs calculées et celles fournies par l'expérience. Pour palier à cette discordance, l'effet du désordre sera introduit par le potentiel $V_{dés}(r)$; c'est ce qu'on appelle la VCA améliorée qui stipule que [143] :

$$\sum_{j_A} \Delta(r - R_j) = \alpha(1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (2.37)$$

$$\sum_{j_B} \Delta(r - R_j) = \beta x \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (2.38)$$

où α et β sont des fonctions du désordre et dépendent des concentrations x et de l'énergie potentielle.

Dans ce cas, le potentiel du désordre devient :

$$V_{dés} = (\alpha - \beta)x(1 - x) \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (2.39)$$

Dans le cas où tous les sites du réseau sont supposés occupés par des molécules virtuelles AC ou AB qui ont l'énergie potentielle V_{VCA} [143] :

$$\alpha - \beta = \pm \frac{1}{N[x(1-x)]^{1/2}} \left(\frac{N^2(1-x)}{x} + \sum_{n=0}^N C_n^N x^{N-n-1} (1-x)^{n-1} [n^2 - 2nN(1-x)] \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

où C_n^N représente la combinaison avec laquelle les n plus proches sites sont occupés aléatoirement par un composé binaire AC ou AB sur les N plus proches sites étudiés.

Après simplification, on obtient :

$$V_{dés}(r) = - \left(\frac{x(1-x)}{N} \right)^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (2.41)$$

En considérant tous les sites du cristal étudié, l'expression de $V_{dés}(r)$ devient :

$$V_{dés}(r) = -p(x(1-x))^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (2.42)$$

avec

$$p = \frac{\left(\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i) \right)^{1/2}}{\sum_{i=1}^n N_i \Delta(d_i)} \quad (2.43)$$

i : indique le $i^{ème}$ plus proche site,

d_i : distance entre deux $i^{ème}$ plus proches sites.

p est un paramètre ajustable.

Enfin, en additionnant ce potentiel de désordre avec le potentiel périodique du cristal, on obtient l'expression final du pseudopotential :

$$V_p(r) = V_{VCA}(r) - p(x(1-x))^{1/2} \sum_j \Delta(r - R_j) \quad (2.44)$$

Sous une forme plus condensée, en terme de série de Fourier, $V_p(r)$ devient :

$$V_p(r) = \sum_G V(G)e^{iGR} \quad (2.45)$$

$V(G)$ étant les facteurs de forme donnés par :

$$V(G) = xV_{AC}(G) + (1-x)V_{AB}(G) - p(x(1-x))^{1/2}(V_{AC}(G) - V_{AB}(G)) \quad (2.46)$$

Ce sont ces facteurs de forme que nous avons utilisés pour le calcul des *gaps* de nos matériaux $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$. Pour chaque matériau, nous avons fait varier p jusqu'à l'obtention d'un bon accord avec les résultats expérimentaux.

2.5. Calcul des propriétés mécaniques

Le modèle du champ de forces de valence (*VFF: Valence-Force-Field*) constitue la description phénoménologique la plus utilisée des forces de valence dans les cristaux à coordination tétraédrique. Dans cette approche, toutes les forces interatomiques se résument aux forces d'élongation centrales et angulaires. Une description de cette méthode a été donnée par Musgrave et Pople pour la structure diamant [146] et a permis d'explicitier sous forme de formules les constantes élastiques.

La *VFF* présente deux avantages primordiaux. D'abord, elle est invariante pour une rotation ce qui permet d'éviter de sérieux problèmes qui pourraient surgir dans l'approche classique de la constante de force (*Force-constant*) [147]. Puis, elle constitue une description naturelle des forces interatomiques dans les cristaux où les liaisons des paires d'atomes jouent un rôle essentiel. Ainsi, le modèle *VFF* devrait en principe faire appel à un nombre minimal de paramètres.

L'expression simplifiée de la partie *VFF* de l'énergie de distorsion pour une maille unitaire est donnée en conservant les notations de Musgrave et Pople par [146] :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 k_r (\Delta r_i)^2 + \sum_{s=1}^2 \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j>i} k_\theta^s (r \Delta \theta_{ij}^s)^2 + \sum_{i,j \neq i} k_{r\theta}^{s'} (\Delta r_i^s)(r \Delta \theta_{ij}^{s'}) + \sum_{i,j>i} k_{rr}^s (\Delta r_i^s)(\Delta r_j^s) \right] \quad (2.47)$$

où

$s = 1, 2$ dénote les deux atomes de la maille,

i et j désignent les liaisons ($i, j = 1, \dots, 4$),

r est la longueur de liaison à l'équilibre,

Δr^s est le changement scalaire de la longueur de liaison ,

$\Delta \theta_{ij}^s$ représente la variation de l'angle entre les liaisons i et j comme le montre la

Figure 2.5.

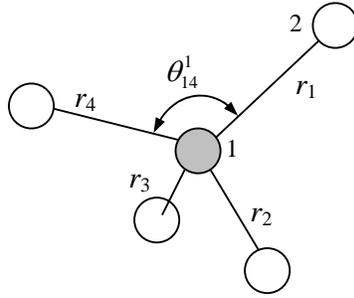


Figure 2.5 – Liaisons d'un atome en configuration tétraédrique avec ses proches voisins.

Les expressions des constantes élastiques ont été tirées directement de l'équation (2.47) par Keating comme [147] :

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{12r} (k_r + 6k_{rr} + 12k_\theta) - 0.0829SC_0 \quad (2.48)$$

$$C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{12r} (k_r + 6k_{rr} - 6k_\theta) - 0.136SC_0 \quad (2.49)$$

$$C_{44} = C'_{44} - C\xi^2 \quad (2.50)$$

où

$$C'_{44} = \frac{\sqrt{3}}{12r} (k_r - 2k_{rr} - 2k_\theta + 8k''_{r\theta}) - 0.136SC_0 \quad (2.51)$$

$$C = \frac{\sqrt{3}}{12r} (k_r - 2k_{rr} + 8k_\theta - 16k''_{r\theta}) - 0.266SC_0 \quad (2.52)$$

$$\xi = \frac{1}{C} \left[\frac{\sqrt{3}}{12r} (k_r - 2k_{rr} - 4k_\theta - 4k''_{r\theta}) - 0.294SC_0 \right] \quad (2.53)$$

où il a défini :

$$k''_{r\theta} = \frac{k'_{r\theta}}{\sqrt{2}}, \quad S = \frac{Z^{*2}}{\varepsilon} \quad \text{et} \quad C_0 = \frac{e^2}{r^4} \quad (2.54a-c)$$

où

C_0 a la dimension d'une constante élastique,

Z^* est la charge effective dynamique,

e : est la charge électronique,

ε : est la constante diélectrique,

ξ : est le paramètre de contrainte interne défini par Kleinman,

S : représente la dégénérescence des modes optiques et est donné par :

$$S = M \frac{\Omega}{4\pi e^2} (\omega_L^2 - \omega_T^2) \quad (2.55)$$

Ω , M et ω étant respectivement le volume de la maille, la masse réduite et la fréquence optique.

Le modèle de Keating est utilisé pour les liaisons tétraédriques dans la structure diamant. Ce modèle a été généralisé par R.M.Martin pour les matériaux cristallisant dans la structure zinc-blende [47].

L'énergie élastique dans ce modèle est décrite en terme de paramètres de constantes de forces d'élongation et angulaire α et β comme [47] :

$$U = \frac{\alpha}{2} \frac{3}{4r^2} \sum_{i=1}^4 [\Delta(r_i^1 r_i^1)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 \beta^s \frac{3}{4r^2} \sum_{i,j>i} [\Delta(r_i^s r_j^s)]^2 \quad (2.56)$$

où $r_{i,j}$ désigne la distance entre deux proches voisins et r la longueur de liaison à l'équilibre.

On peut voir en exprimant (2.56) en terme de variations de longueur et d'angle de liaison, que l'approximation de Keating est réalisée dans l'approche *VFF* à condition de prendre [47] :

$$k_r = 3\alpha + \frac{1}{2}\beta \quad (2.57a)$$

$$k_\theta = \frac{2}{3}\beta \quad (2.57b)$$

$$k_{r\theta} = \frac{\beta}{3\sqrt{2}} \quad (2.57c)$$

$$k_{rr} = \frac{\beta}{12} \quad (2.57d)$$

A partir des équations (2.48)-(2-53) et (2.57), on peut alors écrire les constantes élastiques ainsi [47] :

$$C_{11} + C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{4r}(3\alpha + \beta) - 0.355SC_0 \quad (2.58)$$

$$C_{11} - C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{4r}\beta + 0.053SC_0 \quad (2.59)$$

$$C_{44} = \frac{\sqrt{3}}{4r}(\alpha + \beta) - 0.136SC_0C\xi^2 \quad (2.60)$$

où

$$C = \frac{\sqrt{3}}{4r}(\alpha + \beta) - 0.266SC_0 \quad (2.61)$$

$$\xi = \frac{1}{C} \left[\frac{\sqrt{3}}{4r}(\alpha - \beta) - 0.294SC_0 \right] \quad (2.62)$$

En utilisant les relations (2.58), (2.59) et (2.62), le paramètre de contrainte interne peut être simplement exprimé par [47] :

$$\xi = \frac{2C_{12} - 0.314SC_0}{C_{11} + C_{12} - 0.314SC_0} \quad (2.63)$$

Etant déterminées les constantes élastiques permettent la détermination du module de compression B_s , du facteur d'anisotropie A, du module de shear C' , du module d'Young Y_0 et du coefficient de Poisson σ_0 comme suit [148] :

$$B_s = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.64)$$

$$A = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}} \quad (2.65)$$

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (2.66)$$

$$Y_0 = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{(C_{11} + C_{12})} \quad (2.67)$$

$$\sigma_0 = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (2.68)$$

En adoptant la description améliorée de Baranowski [48] et les interactions covalente et de recouvrement des liaisons tétraédriques, on trouve après simplification :

$$C_{11} = \frac{\sqrt{3}}{4d^5} \left[4.37 \frac{\eta^2}{m} (5 + \lambda) (1 - \alpha_p^2)^{\frac{3}{2}} - \frac{3}{4} (1 - \alpha_p^2)^{\frac{1}{2}} \left(0.81 \frac{\eta^2}{m} \right) \right] \quad (2.69)$$

$$C_{12} = \frac{\sqrt{3}}{4d^5} \left[4.37 \frac{\eta^2}{m} (3 - \lambda) (1 - \alpha_p^2)^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{4} (1 - \alpha_p^2)^{\frac{1}{2}} \left(0.81 \frac{\eta^2}{m} \right) \right] \quad (2.70)$$

$$C_{44} = \frac{\sqrt{3}}{4d}(\alpha + \beta) - 0.136SC_0 - C\xi^2 \quad (2.71)$$

où $d = \frac{\sqrt{3}a}{4}$ est la distance au plus proche voisin (a étant la constante de maille) et λ est un paramètre sans dimension égal à 0.738 [48]. α_p est la polarité définie par [149] :

$$\alpha_p = -\frac{V_A(3)}{V_S(3)} \quad (2.72)$$

$V_S(3)$ et $V_A(3)$ sont les facteurs de forme respectivement symétrique et antisymétrique du pseudopotentiel au point G(111).

2.6. Calcul des discontinuités de bandes

Les techniques récentes de croissance telles que la *MBE* permettent l'obtention d'hétérostructures $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$. Le désaccord de maille entre la couche supérieure $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ou $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ et le substrat $\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ ou $\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ peut être accommodé par des contraintes (*strains*) dans une couche assez mince. Ceci peut engendrer des changements considérables des paramètres de bandes et offrir ainsi une extra-flexibilité dans la conception de dispositifs basés sur de telles hétérointerfaces.

La croissance pseudomorphique suivant la direction cristallographique [0 0 1] d'une couche $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ou $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ sur un substrat $\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ ou $\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ avec un désaccord paramétrique soumet la couche supérieure à un effet de contrainte biaxiale dans le plan (0 0 1) et de contrainte uniaxiale normale au plan de l'interface entre les deux couches. L'effet de ces contraintes peut être décomposé en une composante hydrostatique et une autre de shear. La contrainte hydrostatique fait décaler l'énergie moyenne des bandes de valence ainsi que celle des bandes de conduction tandis que la contribution de shear provoque un *splitting* des bandes dégénérées. Combinée avec l'interaction *spin*-orbite, elle conduit à un *splitting* supplémentaire des bandes de valence. Il est à noter que la composante de shear n'affecte pas les bandes de conduction lorsque les matériaux considérés sont à *gaps* directs.

Les décalages des bandes d'énergie sont reliés au *strain* par les potentiels de déformation. Pour un *strain* suivant la direction [0 0 1] dans l'une de nos hétérointerfaces,

les décalages des bandes de valence par rapport à leurs positions dans le matériau massif non contraint sont donnés par [49]:

$$\delta E_v^{hh} = a_v(2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}) - \frac{1}{2}\delta E_{001} \quad (2.73a)$$

$$\delta E_v^{hh} = 2a_v\varepsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) - \frac{1}{2}\delta E_{001} \quad (2.73b)$$

$$\delta E_v^{lh} = 2a_v\varepsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) - \frac{\Delta_0}{2} + \frac{1}{4}\delta E_{001} + \frac{1}{2} \left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2 \right]^{1/2} \quad (2.74)$$

$$\delta E_v^{so} = 2a_v\varepsilon_{//} \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}}\right) + \frac{\Delta_0}{2} + \frac{1}{4}\delta E_{001} - \frac{1}{2} \left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta E_{001} + \frac{9}{4}(\delta E_{001})^2 \right]^{1/2} \quad (2.75)$$

où les composantes du tenseur de contraintes sont exprimées par [49] :

$$\varepsilon_{//} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{a_{//}}{a} - 1 \quad (2.76)$$

$$\varepsilon_{\perp} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{//} \quad (2.77)$$

$a_{//}$ et a sont les constantes de maille respectivement du substrat et de la couche supérieure non contrainte,

La constante de maille perpendiculaire a_{\perp} de la couche supérieure est exprimée suivant la direction [0 0 1] par [49] :

$$a_{\perp} = a \left[1 - 2\frac{C_{12}}{C_{11}} \left(\frac{a_{//}}{a} - 1 \right) \right] \quad (2.78)$$

$$\delta E_{001} = 2b(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{//}) \quad (2.79a)$$

$$\delta E_{001} = -2b\varepsilon_{//} \left(1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \quad (2.79b)$$

a_v et b représentent respectivement le potentiel de déformation hydrostatique et le potentiel de déformation de shear pour la bande de valence,

Δ_0 est le *splitting spin-orbite*,

C_{11} et C_{12} sont les constants élastiques du matériau considéré.

On note que :

- les indices *hh*, *lh* et *so* réfèrent aux bandes respectives des trous lourds, trous légers et *spin-orbite*,
- toutes les énergies sont exprimées en électronvolts (eV),
- les paramètres de mailles de nos deux matériaux sont calculés suivant la loi de Vegard [145].

Les premiers termes dans les décalages des bandes de valence (Eqs 2.73-2.75) sont les corrections hydrostatiques alors que les seconds correspondent au *strain* de shear. Des équations (2.73-2.75), on peut noter que les trous lourds demeurent non couplés aux trous légers tandis que les bandes de ces derniers et celles du *split-off* sont couplées par le *strain* et le *splitting spin-orbite*. Aussi, est-il important de noter que le *strain* hydrostatique est le même pour les bandes des trous lourds, des trous légers et celles du *split-off*.

Pour les bandes de conduction, si le matériau est à *gap* direct, seul l'effet hydrostatique intervient et cause les décalages suivants [49] :

$$\delta E_c = a_c (2\varepsilon_{//} + \varepsilon_{\perp}) \quad (2.80a)$$

$$\delta E_c = 2a_c \left(1 - \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \quad (2.80b)$$

a_c est le potentiel de deformation hydrostatique pour les bandes de conduction.

Si le matériau considéré est à *gap* indirect, il faut tenir compte du *splitting* des minima indirects de la bande de conduction qui correspondent généralement au point de haute symétrie X dans la direction $[0\ 0\ 1]$ repérée par Δ , ou L dans la direction $[1\ 1\ 1]$. Le décalage de la bande de conduction par rapport à son énergie moyenne est donné par [49] :

$$\delta E_c = \frac{2}{3} a_c^\Delta (\varepsilon_\perp - \varepsilon_\parallel) \quad (2.81)$$

où a_c^Δ désigne le potentiel de déformation de la bande de conduction dans la direction Δ .

Les discontinuités des bandes de conduction et de valence aux niveau de nos hétérointerfaces en prenant en considération l'effet du *strain* sont données par [49] :

$$\Delta E_v = \Delta E_v^{uns} + \delta E_v^{hydr} + \delta E_v^{shear} \quad (2.82)$$

$$\Delta E_v^{uns} = E_v^{uns}(GaAs_{1-x}N_x) - E_v^{uns}(GaAs_{1-y}N_y) \quad (2.83)$$

$$\Delta E_v^{hh, lh, so} = \Delta E_v^{uns} + \delta E_v^{hh, lh, so} \quad (2.84)$$

$$\Delta E_c = \Delta E_v^{uns} + \Delta E_g^{uns} + \delta E_c \quad (2.85)$$

où

ΔE_v^{hydr} représente la composante hydrostatique alors que ΔE_v^{shear} représente celle de shear,

ΔE_g^{uns} est la différence des *gaps* d'énergie non contraints.

On note que l'on a ignoré le transfert de charges au niveau de l'interface [150,151].

Le *gap* d'énergie contraint peut être obtenu à partir du calcul des discontinuités des bandes comme [49] :

$$E_g^{str}(GaAs_{1-x}N_x) = E_g^{uns}(GaAs_{1-y}N_y) + \Delta E_c - \Delta E_v \quad (2.86)$$

2.7. Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre les méthodes de calcul adoptées pour l'investigation des paramètres des structures des bandes de nos matériaux $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$. Nous avons présenté dans un premier temps la méthode des pseudopotentiels que nous avons utilisée pour la détermination des structures de bandes et des propriétés optoélectroniques des matériaux sous examen. Une description de la théorie des alliages semiconducteurs s'est aussi imposée étant donnée que nos matériaux sont des alliages. Ont été décrits ensuite le modèle du champ de forces de valence généralisé de Martin et l'approche améliorée de Baranowski. La dernière partie du présent chapitre a été consacrée à la théorie du modèle du solide de Van de Walle qui nous a permis de déterminer les discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau des hétérointerfaces $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$.

Chapitre 3

Résultats et Discussions

3.1. Introduction

Les nitrures dilués forment une nouvelle classe de matériaux à propriétés étonnantes. Ils sont obtenus à partir des semiconducteurs III-V conventionnels, tels que l'arséniure de gallium, le phosphure de gallium ou l'antimoniure de gallium, par insertion de l'azote dans la sous-maille des atomes du groupe V résultant en une diminution à la fois du *gap* et du paramètre de maille. Ces nouveaux alliages suscitent un intérêt croissant depuis une dizaine d'années à cause de leurs propriétés physiques "*inhabituelles*". Ils offrent la possibilité de concevoir des alliages aux propriétés désirées répondant à un type d'application donné. Aussi sont-ils prometteurs d'une plus grande flexibilité dans le choix des matériaux avec des *gaps* et des constantes de maille spécifiques résolvant ainsi un problème couramment rencontré dans la conception des composants à hétérostructures. Ceci a donné un véritable engouement à ces matériaux pour couvrir la gamme des longueurs d'onde 1.3-1.55 μm stratégique pour les télécommunications optiques [10,11].

Des méthodes diverses ont été adoptées pour l'investigation des propriétés optoélectroniques de ces matériaux. Elles incluent les méthodes *ab initio*, la méthode des liaisons fortes et la méthode d'anticroisement de bandes [1,5,40,45]. Dans ce travail dont le but est l'investigation théorique des paramètres de bandes des nitrures dilués $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et

GaSb_{1-x}N_x, nous avons opté pour l'utilisation de la méthode empirique des pseudopotentiels (*EPM*) dans l'approximation du cristal virtuel (*VCA*) améliorée qui tient compte de l'effet du désordre compositionnel.

On définit les paramètres du pseudopotentiel empirique d'un semiconducteur comme une superposition de potentiels pseudoatomiques que l'on écrit sous la forme [139]:

$$V_p(r) = V_L(r) + V_{NL}(r) \quad (3.1)$$

où V_L et V_{NL} sont respectivement les parties locale et non locale du pseudopotentiel. Dans nos calculs, nous avons omis la partie non locale; notre potentiel s'écrit donc [139] :

$$V_p(r) = V_L(r) = \sum_G V(G) \exp(i.G.r) \quad (3.2)$$

où $V(G)$ représentent les facteurs de forme et G un vecteur du réseau réciproque.

Le procédé de calcul de l'*EPM* a été exposé dans le chapitre 2. On utilise les facteurs de forme $V(G)$ comme point de départ. On détermine le potentiel et on résout l'équation de Schrödinger pour les valeurs propres $E(k)$ de l'énergie et les pseudofonctions d'onde $\Psi_{n,k}(r)$. Il est alors possible de calculer les fonctions de réponse (*response functions*) comme les différents *gaps* ou la densité de charges. Ces fonctions seront comparées avec l'expérience et les facteurs de formes sont modifiés si le désaccord est important. Le processus est répété jusqu'à ce que la convergence entre les valeurs expérimentales et celles calculées soit obtenue. Pour nos calculs, la procédure d'ajustement des facteurs de forme est basée sur la méthode non linéaire des moindres carrés. Cette méthode suppose que la déviation (*rms root-mean-square deviation*) des énergies calculées par rapport aux énergies observées soit minimale [141] :

$$\delta = \left[\sum_{i,j} \frac{(\Delta E_{ij})^2}{(m-n)} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

où $\Delta E_{ij} = E_{\text{exp}}^{ij} - E_{\text{cal}}^{ij}$

E_{exp}^{ij} et E_{cal}^{ij} sont respectivement les énergies mesurée et calculée.

3.2. Etude du nitrure dilué $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

3.2.1. Propriétés optoélectroniques

La structure des bandes d'énergie de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ dans la structure zinc-blende a été calculée en utilisant l'EPM couplée à l'approximation du cristal virtuel améliorée. Les facteurs de forme ajustés des matériaux parents de notre alliage (GaAs et GaN) sont illustrés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1. Facteurs de forme (Ry) du GaAs et GaN avec la constante de maille a (Å).

Composé	Facteurs de forme (Ry)						a (Å)
	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
GaAs	-0.239833	0.0126	0.059625	0.060536	0.05	0.01	5.653
GaN	-0.347240	-0.016	0.21217	0.159988	0.200	0.135	4.5

Le spectre d'énergie obtenu est représenté sur la Figure 3.1. Le sommet de la première bande de valence du GaAs est pris comme origine des énergies. On note que l'incorporation de l'azote dans le GaAs, même en quantité très faible, décale vers le sens des énergies positives les bandes de conduction et de valence. La première bande de valence est de loin la plus affectée alors que la première bande de conduction ne l'est que légèrement. Ceci résulte en une diminution du gap fondamental E_Γ^Γ ainsi que des $gaps$ E_Γ^X et E_Γ^L .

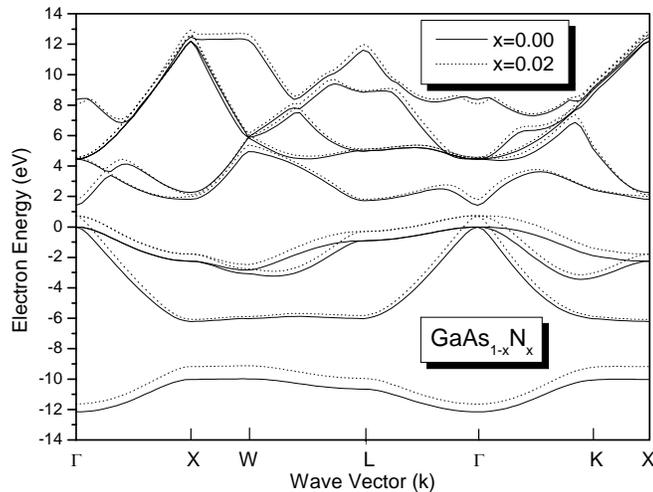


Figure 3.1 – Structure des bandes d'énergie du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

(Ligne continue: GaAs, ligne pointillée: $\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$).

3.2.1.1. Gaps d'énergie

L'énergie de bande interdite directe E_{Γ}^{Γ} calculée en fonction de la concentration x d'azote dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ est représentée sur la Figure 3.2. Lorsque la concentration x varie de 0 à 0.05, l'utilisation de la *VCA* conduit à une augmentation monotone de E_{Γ}^{Γ} avec un faible paramètre de courbure. Ce comportement est en désaccord avec ce que rapporte la littérature [1]. Cependant, la *VCA* améliorée qui tient compte de l'effet du désordre compositionnel donne un *gap* E_{Γ}^{Γ} variant de façon non monotone et présentant un paramètre de courbure très élevé. L'ajout de petites quantités d'azote dans le GaAs résulte donc en une réduction notable du *gap* fondamental, ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux les plus récents rapportés dans la Référence [152]. Ceci pourrait en principe ouvrir la voie vers la croissance des semiconducteurs III-V à *gaps* dans le proche infrarouge sur des substrats au silicium, et montre la capacité d'usage du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pour les applications optoélectroniques dans les régions spectrales de l'infrarouge et de l'infrarouge moyen.

Nous avons examiné également le comportement des *gaps* E_{Γ}^X et E_{Γ}^L lorsque la concentration x d'azote varie de 0 à 0.05. Les résultats obtenus pour les vallées de conduction Γ , X et L sont montrés sur la Figure 3.3. Les lignes continue, pointillée et tiretée indiquent les *fits* quadratiques de nos résultats. On note qu'alors que E_{Γ}^{Γ} diminue non linéairement, E_{Γ}^X et E_{Γ}^L diminuent de façon monotone lorsque la concentration x varie de 0 à 0.05. Un point de croisement (*crossover*) des *gaps* direct ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) et indirect ($\Gamma \rightarrow L$) est observé pour une concentration $x = 0.0255$ correspondant à un *gap* $E_{\Gamma}^{\Gamma} = E_{\Gamma}^L \cong 1.005$ eV. Ainsi, notre matériau est à *gap* direct dans l'intervalle de concentrations 0-0.0255, puis à *gap* indirect dans l'intervalle 0.0255-0.05.

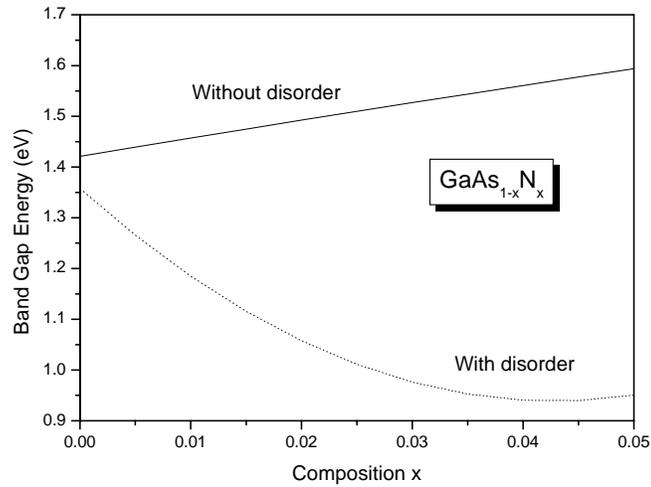


Figure 3.2 – Gap direct E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration d'azote sans et avec désordre.

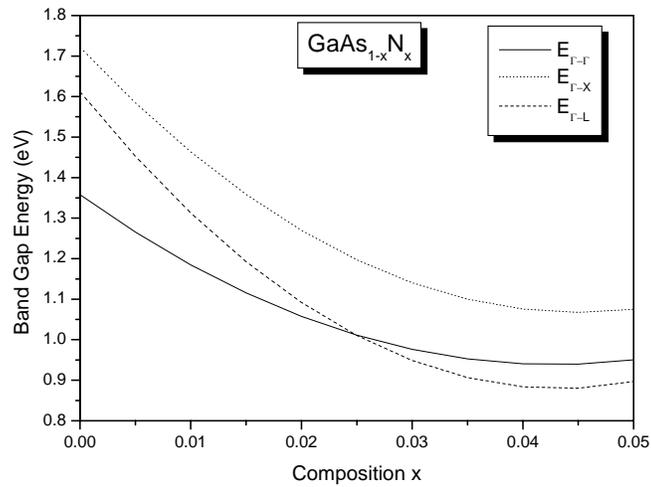


Figure 3.3 – Gaps direct E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la concentration d'azote.

Le Tableau 3.2 rapporte quelques *gaps* d'énergie du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations x . Nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales estimées de la courbe rapportée par Vurgaftman *et al.* [1]. Généralement, nos résultats sont en bon accord avec ceux de l'expérience.

Tableau 3.2. Gaps d'énergie du $GaAs_{1-x}N_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	Gap d'énergie (eV)		
	E_{Γ}^{Γ}	E_{Γ}^X	E_{Γ}^L
GaAs	1.42 ^a ; 1.42 ^b	1.81 ^a ; 1.81 ^b	1.72 ^a ; 1.72 ^b
GaAs _{0.99} N _{0.01}	1.15 ^a ; 1.22 ^c	1.41 ^a	1.25 ^a
GaAs _{0.98} N _{0.02}	1.06 ^a ; 1.15 ^c	1.27 ^a	1.09 ^a
GaAs _{0.97} N _{0.03}	1.00 ^a ; 1.05 ^c	1.17 ^a	0.98 ^a
GaAs _{0.96} N _{0.04}	0.96 ^a ; 0.99 ^c	1.10 ^a	0.91 ^a
GaAs _{0.955} N _{0.045}	0.94 ^a ; 0.95 ^c	1.07 ^a	0.88 ^a

^a Nos calculs,

^b Expérience [153],

^c Estimé à partir de la courbe rapportée dans Réf. [1].

3.2.1.2. Largeur de la bande de valence

La variation de la largeur de la bande de valence (*VBW: Valence Band Width*) de notre alliage $GaAs_{1-x}N_x$ avec la concentration d'azote est illustrée sur la Figure 3.4. La *VBW* augmente de manière monotone quand la concentration x augmente de 0 à 0.05. Ainsi, s'élargit-elle au fur et à mesure que l'on incorpore davantage d'atomes d'azote dans le GaAs. Ceci pourrait être le résultat de l'interaction des électrons s et p de l'azote avec les électrons d du système, et de la variation de l'énergie de liaison (*binding energy*) des électrons de valence. La *VBW* du GaAs est moins large que celle du GaAs_{0.95}N_{0.05} d'approximativement 0.44 eV. On peut donc affirmer que l'ajout de quelques pourcents seulement d'azote élargit significativement la *VBW* contrairement à ce que a été établi pour le ternaire $Al_xGa_{1-x}As$ où l'introduction de faibles quantités d'aluminium n'a qu'un effet mineur sur sa *VBW* [154].

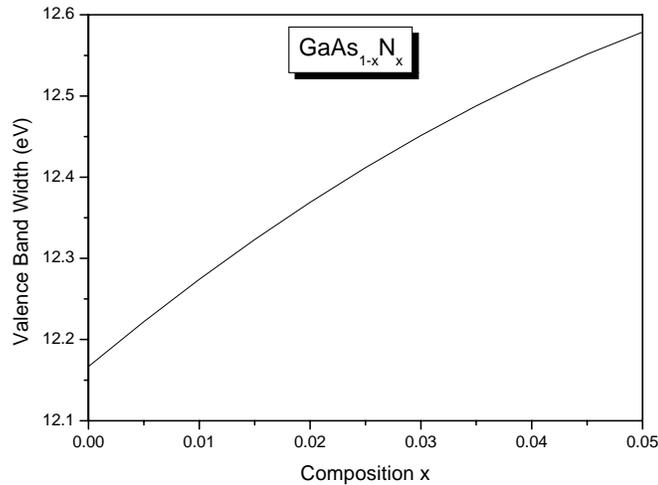


Figure 3.4 – Largeur de la bande de valence en fonction de la concentration d'azote.

3.2.1.3. Masses effectives des électrons et des trous

Les masses effectives des électrons et des trous lourds sont des paramètres qui peuvent donner d'importantes informations sur les propriétés de transport dans les semiconducteurs. Ces paramètres peuvent être obtenus à partir de la structure des bandes d'énergie du matériau.

Théoriquement la masse effective est généralement un tenseur de 9 composantes et dépend donc de la direction. Cependant, si l'on considère le cas idéal et simple où l'on se met dans l'approximation des bandes paraboliques, on peut déterminer les masses effectives au voisinage du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction, comme étant des scalaires, à partir de la courbure des bandes selon l'expression suivante [155] :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (3.4)$$

k étant le vecteur d'onde et h la constante de Planck.

Les masses effectives des électrons et des trous lourds dont l'évolution en fonction de la concentration d'azote est représentée sur les Figures 3.5 et 3.6, diminuent non

linéairement lorsque la concentration d'azote augmente de 0 à 0.05. Le taux de cette diminution est d'abord élevé puis il s'affaiblit. La diminution des masses effectives des porteurs pourrait avoir comme conséquence l'augmentation de leurs mobilités et donc de meilleures propriétés de transport du matériau sous investigation. Nous rappelons que dans l'alliage ternaire $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$, la masse effective électronique au point Γ de la zone de Brillouin varie de façon monotone avec la composition x [156].

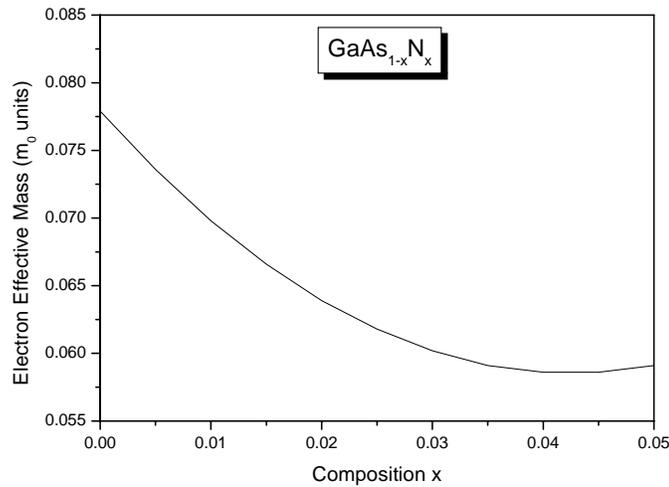


Figure 3.5 – Masse effective des électrons en unité de m_0 en fonction de la concentration d'azote.

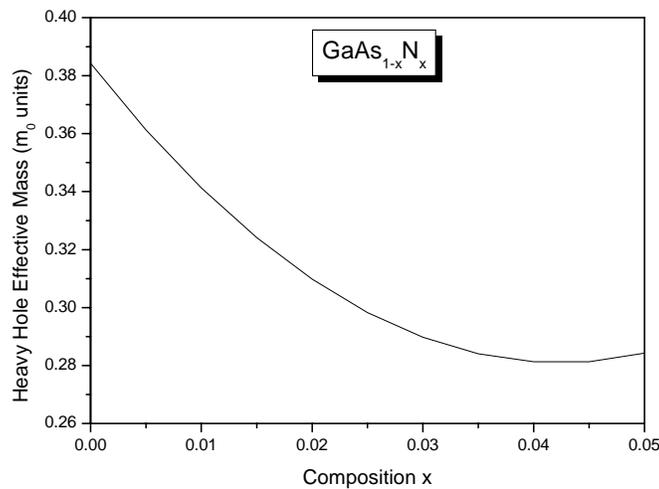


Figure 3.6 – Masse effective des trous lourds en unité de m_0 en fonction de la concentration d'azote.

Nos résultats en unité de m_0 (m_0 étant la masse au repos de l'électron) sont résumés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3. Masses effectives des électrons et des trous lourds, au point Γ de la zone de Brillouin, pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	$m_e^* (m_0)$	$m_{hh}^* (m_0)$
GaAs	0.08^a ; $(0.0636-0.084)^b$	0.40^a ; $(0.39-0.5)^b$
GaAs _{0.99} N _{0.01}	0.07^a	0.33^a
GaAs _{0.98} N _{0.02}	0.064^a	0.31^a
GaAs _{0.97} N _{0.03}	0.061^a	0.30^a
GaAs _{0.96} N _{0.04}	0.059^a	0.29^a
GaAs _{0.95} N _{0.05}	0.058^a	0.28^a

^a Nos calculs,

^b Rapporté dans Réf. [155].

La comparaison de nos résultats pour le GaAs (*i.e.*, pour $x = 0$) avec ceux d'autres auteurs [155] révèle un accord raisonnable entre eux. A notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques sur les masses effectives des porteurs dans le GaAs_{1-x}N_x dans la gamme $0 \leq x \leq 0.05$. Nos valeurs calculées peuvent alors servir de référence.

3.2.1.4. Gap antisymétrique

Une autre propriété importante observée dans la structure des bandes est l'existence d'un *gap* énergétique entre la première et la deuxième bande de valence au point de haute symétrie X . Ce *gap* dit *antisymétrique* a été proposé par Chelikowsky *et al.* [157] comme une mesure qualitative de l'ionicté du cristal. En effet, il augmente avec la croissance de l'ionicté ou du transfert de charge. Ceci a été confirmé par Bouarissa et collaborateurs dans leurs travaux sur les semiconducteurs IV-IV, III-V et II-VI [158-160].

La Figure 3.7 montre que ce *gap* antisymétrique dans le GaAs_{1-x}N_x diminue non linéairement lorsque la teneur en azote augmente indiquant par conséquent une diminution de l'ionicté du cristal.

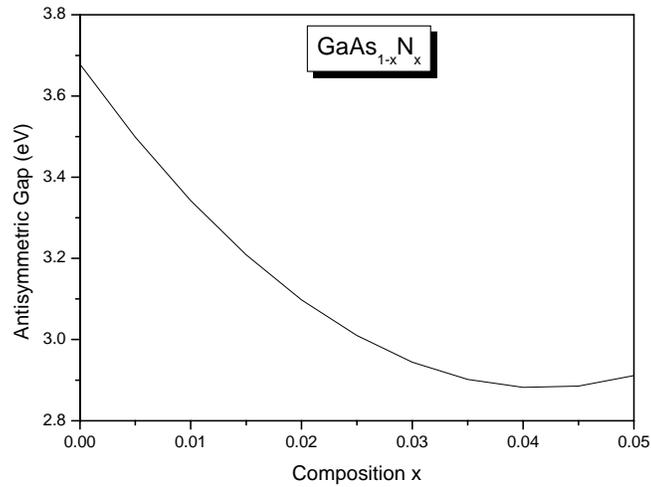


Figure 3.7 – *Gap antisymétrique en fonction de la concentration d'azote.*

3.2.1.5. Facteur d'ionocité

L'ionocité d'un semiconducteur est un paramètre important qui permet généralement de distinguer entre les caractères covalent et ionique des liaisons qui existent entre ses atomes [134,161].

L'ionocité d'un semiconducteur est donnée par [162] :

$$f_i = 1 - (1 - \alpha_p^2)^{3/2} \quad (3.5)$$

où α_p représente la polarité du matériau donnée par la relation (2.72).

La Figure 3.8 montre le comportement de l'ionocité de notre matériau $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ lorsque la concentration d'azote varie de 0 à 0.05. On note une diminution non linéaire de ce paramètre avec l'augmentation de la concentration d'azote. Ainsi, le caractère ionique de notre matériau diminue à mesure que l'on incorpore davantage d'atomes d'azote. Un tel comportement a été déjà prédit par l'étude du *gap* antisymétrique.

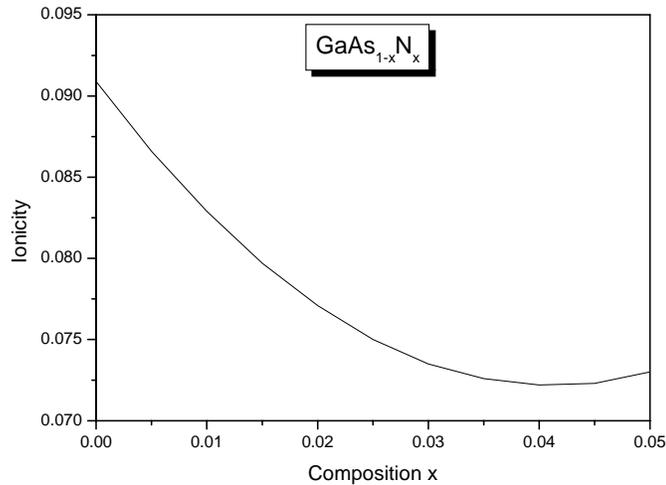


Figure 3.8 – Ionicité en fonction de la concentration d'azote.

3.2.1.6. Indice de réfraction et constantes diélectriques

Outre le *gap* énergétique, la connaissance de l'indice de réfraction est d'une grande importance dans la conception des lasers à hétérostructures ainsi que d'autres dispositifs à guidage d'onde. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à déterminer cet indice de réfraction ainsi que les constantes diélectriques statique et de haute fréquence dans le cas de notre matériau pour des concentrations d'azote allant de 0 à 0.05.

L'indice de réfraction est calculé en utilisant l'expression empirique de Herve et Vandamme [163] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (3.6)$$

où $A = 13.6$ eV et $B = 3.4$ eV.

Nous avons adopté ce modèle car il est connu pour donner des résultats en meilleur accord avec l'expérience pour les semiconducteurs III-V que d'autres modèles [164,165].

La constante diélectrique de haute fréquence ε_∞ est déterminée comme le carré de l'indice de réfraction [166] :

$$\varepsilon_\infty = n^2 \quad (3.7)$$

Quant à la constante diélectrique statique ε_0 , elle est reliée à celle de haute fréquence à travers le modèle de Harrison [166] :

$$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_\infty - 1} = 1 + \nu \quad (3.8)$$

où

$$\nu = \frac{\alpha_p^2(1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad (3.9)$$

α_p et α_c étant respectivement la polarité et la covalencité du matériau reliées par [166] :

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_p^2 \quad (3.10)$$

Les Figures 3.9 et 3.10 représentent l'indice de réfraction, la constante diélectrique statique et la constante diélectrique de haute fréquence comme fonction de la composition d'azote. On remarque que l'ajout de quelques pourcents seulement d'azote dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ fait augmenter sensiblement les trois paramètres. On peut donc affirmer que toute augmentation de la concentration d'azote réduit considérablement le *gap* d'énergie et augmente sensiblement l'indice de réfraction et les constantes diélectriques. Une telle tendance est habituelle pour les alliages des semiconducteurs III-V avec toutefois un taux de variation beaucoup plus faible [154].

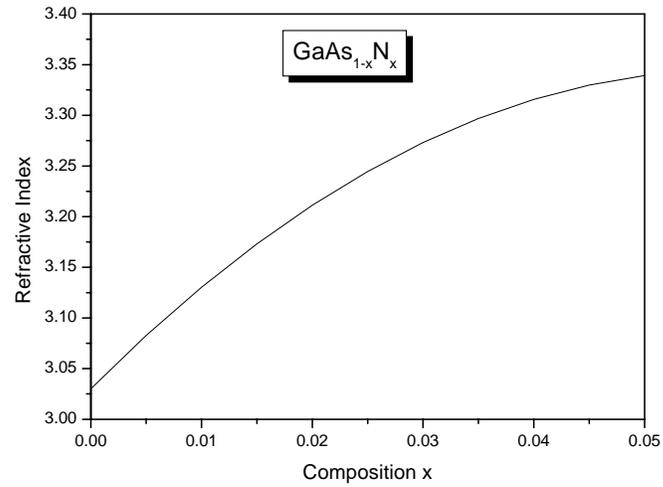


Figure 3.9 – Indice de réfraction en fonction de la concentration d'azote.

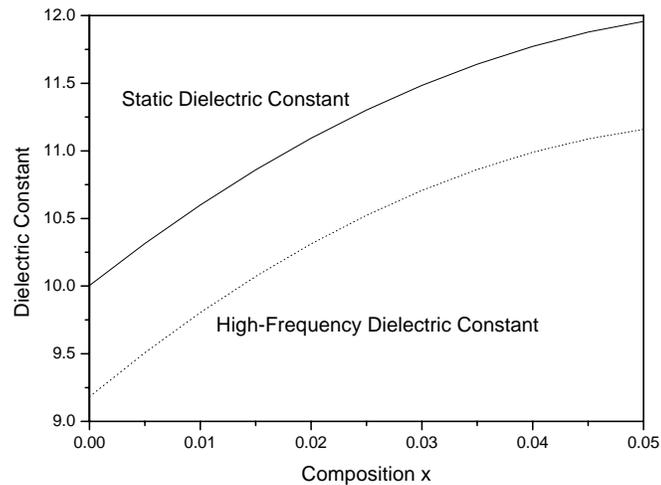


Figure 3.10 – Constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la concentration d'azote.

Dans le Tableau 3.4 sont regroupés les valeurs calculées de l'indice de réfraction et des constantes diélectriques statique et de haute fréquence pour quelques concentrations d'azote. Les valeurs expérimentales disponibles sont aussi figurées pour fin de comparaison.

Tableau 3.4. Indice de réfraction n et constantes diélectriques statique ϵ_0 et de haute fréquence ϵ_∞ du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	n	ϵ_0	ϵ_∞
GaAs	3.03 ^a ; 3.3 ^b	10.00 ^a ; 12.9 ^c	9.18 ^a ; 10.9 ^b
$\text{GaAs}_{0.99}\text{N}_{0.01}$	3.13 ^a	10.60 ^a	9.80 ^a
$\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$	3.21 ^a	11.09 ^a	10.31 ^a
$\text{GaAs}_{0.97}\text{N}_{0.03}$	3.27 ^a	11.48 ^a	10.71 ^a
$\text{GaAs}_{0.96}\text{N}_{0.04}$	3.32 ^a	11.77 ^a	10.99 ^a
$\text{GaAs}_{0.95}\text{N}_{0.05}$	3.34 ^a	11.96 ^a	11.16 ^a

^a Nos calculs,

^b Rapporté dans Réf. [154],

^c Rapporté dans Réf. [149].

L'accord de nos résultats concernant le GaAs ($x = 0$) avec ceux d'autres travaux [149,154] est satisfaisant.

3.2.2. Propriétés mécaniques

En dépit de la grande importance du nitrure dilué $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, aucune information se rapportant à ses propriétés mécaniques n'est disponible à notre connaissance. De telles propriétés jouent un rôle prépondérant dans l'étude de l'effet des contraintes (*strain*) sur les propriétés électroniques et dans la détermination des discontinuités de bandes au niveau des hétérointerfaces.

Cette section présente une étude des propriétés mécaniques du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ avec des concentrations d'azote comprises entre 0 et 0.05 en utilisant la méthode empirique des pseudopotentiels (*EPM*) dans le cadre de l'approximation du cristal virtuel améliorée (*VCAA*), combinée avec le modèle du champ de forces de valence (*VFF : Valence-Force-Field*) généralisé par Martin [47] ainsi que l'approche améliorée de Baranowski [48]. Notre travail est le premier qui soit fait sur les propriétés mécaniques du matériau sous investigation.

3.2.2.1. Constantes élastiques

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de notre alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ont été déterminées pour diverses concentrations d'azote dans la gamme 0-0.05 et listées dans le

Tableau 3.5 avec les données expérimentales disponibles pour le GaAs pour comparaison. L'accord entre nos résultats et ceux expérimentaux est généralement satisfaisant. Vu la non disponibilité de données pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ nos résultats peuvent servir de référence. La dépendance des constantes élastiques de la concentration x d'azote est montrée sur les Figures 3.11, 3.12 et 3.13. Lorsque x varie de 0 à 0.05, toutes les constantes élastiques (en considérant et en ignorant l'effet du désordre compositionnel) croissent avec des taux différents mais en gardant toujours le même comportement qualitatif. Analytiquement, nos constantes élastiques ont été *fittées* par :

$$C_{11}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 13.32 + 10.48x + 2.33x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.11a)$$

$$C_{11}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 13.37 + 27.53x - 155.25x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.11b)$$

$$C_{12}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 5.75 + 4.25x + 6.99x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.12a)$$

$$C_{12}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 5.76 + 11.43x - 60.61x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.12b)$$

$$C_{44}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 6.13 + 6.30x - 30.30x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.13a)$$

$$C_{44}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 6.18 + 12.01x - 67.13x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.13b)$$

Les paramètres quadratiques dans les expressions précédentes sont les paramètres de courbure des constantes élastiques. Il est à noter que les constantes élastiques sont affectées par le désordre compositionnel. La prise en considération de ce dernier augmente le paramètre de courbure. Nous signalons que la raison pour laquelle la *VCA* seule donne des paramètres de courbure non nuls malgré l'utilisation d'une moyenne linéaire des potentiels, est que la majorité des méthodes de calcul des structures des bandes produisent des valeurs propres qui ne sont pas linéaires dans les éléments de la matrice du potentiel, sachant que les constantes élastiques dépendent de la polarité qui à son tour dépend du potentiel.

L'augmentation de la valeur du *bowing* lorsqu'on considère l'effet du désordre compositionnel peut être reliée à la différence d'électronégativité des atomes de notre matériau. On rappelle qu'il a été rapporté que le désordre compositionnel influe sur les constantes élastiques de l'alliage conventionnel $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ [167]. Nous recommandons donc

de ne pas négliger son effet dans l'étude des alliages nitrurés aussi bien conventionnels que dilués.

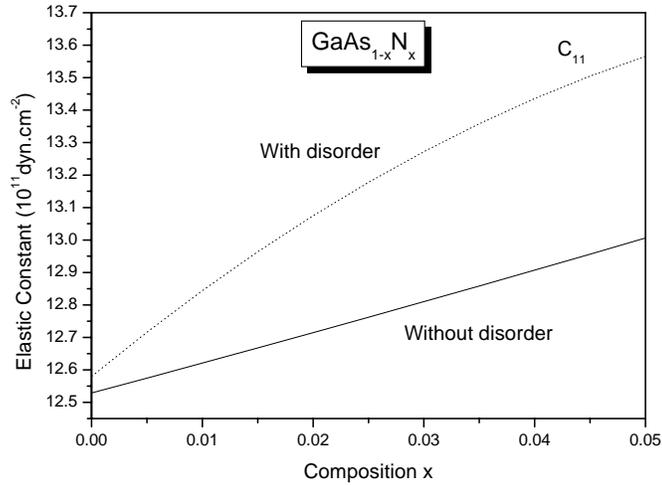


Figure 3.11 – Constante élastique C_{11} en fonction de la concentration d'azote.

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

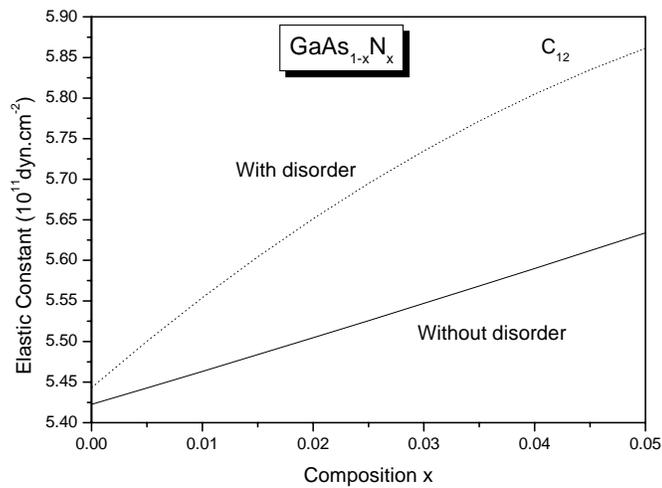


Figure 3.12 – Constante élastique C_{12} en fonction de la concentration d'azote

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

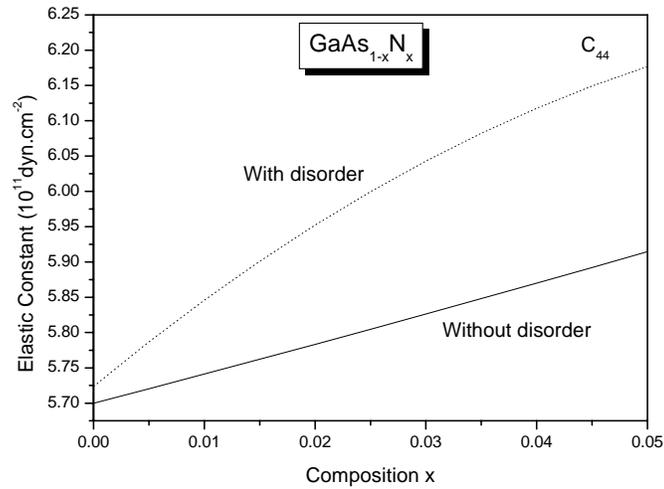


Figure 3.13 – Constante élastique C_{44} en fonction de la concentration d'azote

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

Nos valeurs calculées sont listées dans le Tableau 3.5 avec les données expérimentales disponibles pour le GaAs avec lesquelles nos résultats sont en bon accord.

Tableau 3.5. Constantes élastiques du $GaAs_{1-x}N_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	C_{11} ($\times 10^{11}$ dyn.cm ⁻²)		C_{12} ($\times 10^{11}$ dyn.cm ⁻²)		C_{44} ($\times 10^{11}$ dyn.cm ⁻²)	
	Calculé	Connu	Calculé	Connu	Calculé	Connu
GaAs	12.53 ^a	11.84 ± 0.04 ^b	5.42	5.37 ± 0.15 ^b	6.16	5.91 ± 0.02 ^b
GaAs _{0.99} N _{0.01}	13.43 ^c		5.79 ^c		6.20 ^c	
	13.66 ^d		5.88 ^d		6.31 ^d	
GaAs _{0.98} N _{0.02}	13.53 ^c		5.84 ^c		6.25 ^c	
	13.86 ^d		5.97 ^d		6.40 ^d	
GaAs _{0.97} N _{0.03}	13.64 ^c		5.88 ^c		6.29 ^c	
	14.04 ^d		6.05 ^d		6.47 ^d	
GaAs _{0.96} N _{0.04}	13.74 ^c		5.93 ^c		6.34 ^c	
	14.21 ^d		6.12 ^d		6.55 ^d	
GaAs _{0.95} N _{0.05}	13.85 ^c		5.98 ^c		6.38 ^c	
	14.38 ^d		6.19 ^d		6.62 ^d	

^a Nos calculs,

^b Rapporté dans Réf. [168],

^c Nos calculs sans désordre, ^d Nos calculs avec désordre.

3.2.2.2. Module de compression, Modules de shear et d'Young

La détermination des constantes élastiques rend possible le calcul du module de compression B_s et des modules de shear C' et d'Young Y_0 . L'évolution de ces grandeurs en fonction de la composition d'azote allant de 0 à 0.05 est montrée sur les Figures 3.14, 3.15 et 3.16. Les quantités étudiées B_s , C' et Y_0 augmentent de façon monotone avec l'augmentation de la teneur en azote. Ceci indique que l'incorporation de quelques pourcents d'azote dans le GaAs conduit à de plus grandes rigidité et stabilité de notre cristal. Notons enfin que B_s , C' et Y_0 sont tous affectés par le désordre compositionnel, par presque la même valeur estimée à 4 % des valeurs respectives obtenues par la *VCA* seule.

Les meilleurs *fits* de nos résultats correspondent aux expressions suivantes :

$$B_s (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 8.27 + 6.48x + 2.33x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.14a)$$

$$B_s (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 8.30 + 17.07x - 96.97x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.14b)$$

$$C' (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 3.79 + 2.88x + 2.33x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.15a)$$

$$C' (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 3.80 + 8.05x - 47.55x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.15b)$$

$$Y_0 (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 9.86 + 7.32x + 9.32x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.16a)$$

$$Y_0 (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 9.89 + 20.61x - 115.15x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.16b)$$

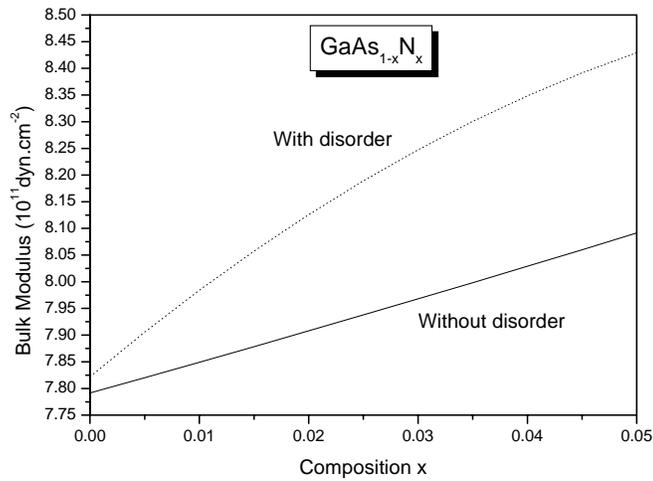


Figure 3.14 – Module de compression B_s en fonction de la concentration d'azote

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

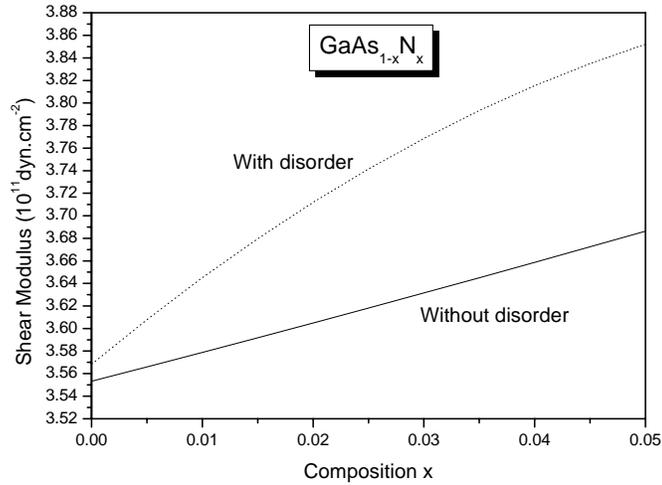


Figure 3.15 – Module de shear C' en fonction de la concentration d'azote

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

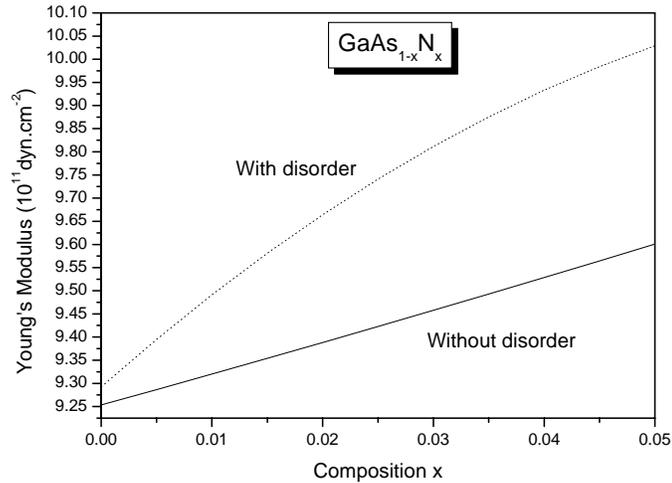


Figure 3.16 – Module d'Young Y_0 en fonction de la concentration d'azote

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

Le Tableau 3.6 rassemble nos résultats avec des données de la littérature. L'accord entre ces dernières et nos calculs pour $x = 0$ est raisonnable.

Tableau 3.6. Module de compression B_s , module de shear C' et module d'Young Y_0 du $GaAs_{1-x}N_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	B_s ($\times 10^{11}$ dyn.cm $^{-2}$)		C' ($\times 10^{11}$ dyn.cm $^{-2}$)		Y_0 ($\times 10^{11}$ dyn.cm $^{-2}$)	
	Calculé	Connu	Calculé	Connu	Calculé	Connu
GaAs	8.27 ^a	7.55 ^b	3.79 ^a	3.25 ^b	9.86 ^a	8.53 ^b
GaAs _{0.99} N _{0.01}	8.34 ^c		3.82 ^c		9.94 ^c	
	8.48 ^d		3.89 ^d		10.11 ^d	
GaAs _{0.98} N _{0.02}	8.40 ^c		3.85 ^c		10.01 ^c	
	8.60 ^d		3.94 ^d		10.26 ^d	
GaAs _{0.97} N _{0.03}	8.47 ^c		3.88 ^c		10.09 ^c	
	8.71 ^d		4.00 ^d		10.40 ^d	
GaAs _{0.96} N _{0.04}	8.53 ^c		3.91 ^c		10.17 ^c	
	8.82 ^d		4.05 ^d		10.53 ^d	
GaAs _{0.95} N _{0.05}	8.60 ^c		3.94 ^c		10.25 ^c	
	8.92 ^d		4.09 ^d		10.65 ^d	

^a Nos calculs,^b Rapporté dans Réf. [148],^c Nos calculs sans désordre,^d Nos calculs avec désordre.

3.2.2.3. Facteur d'anisotropie et Coefficient de Poisson

Etant déterminées les constantes élastiques permettent de calculer le facteur d'anisotropie ainsi que le coefficient de Poisson. Ces derniers ne sont pas affectés par le désordre compositionnel et leurs valeurs restent inchangées quelque soit la concentration d'azote. Les résultats calculés sont présentés sur le Tableau 3.7, et montrent pour le GaAs un bon accord avec les valeurs expérimentales.

Tableau 3.7. Facteur d'anisotropie A et coefficient de Poisson σ_0 du $GaAs_{1-x}N_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	A		σ_0	
	Calculé	Connu	Calculé	Connu
GaAs	0.61 ^a	0.55 ^b	0.30 ^a	0.31 ^b
GaAs _{0.99} N _{0.01}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	
GaAs _{0.98} N _{0.02}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	
GaAs _{0.97} N _{0.03}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	
GaAs _{0.96} N _{0.04}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	
GaAs _{0.95} N _{0.05}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	

^a Nos calculs,^b Rapporté dans Réf. [148],^c Nos calculs sans désordre,^d Nos calculs avec désordre.

3.2.3. Discontinuités des bandes

Les hétérostructures à semiconducteurs sont à la base de plusieurs dispositifs optoélectroniques. Les lasers à puits quantiques (*QWLs: Quantum Well Lasers*), les diodes électroluminescentes, les photodétecteurs, les cellules photovoltaïques, les transistors à haute mobilité électronique (*HEMT: High Electron Mobility Transistor*) sont tous réalisés à partir d'hétérostructures [169-173]. Le succès de l'application de ces dernières dans divers dispositifs est principalement dû aux techniques de croissance épitaxiales et en particulier à l'épitanie par jets moléculaires (*MBE*) qui permet aujourd'hui la réalisation d'interfaces de très haute qualité non seulement dans les hétérostructures accordées mais aussi dans celles à base de matériaux dont les paramètres de maille diffèrent de plusieurs pourcents.

Les discontinuités des bandes (*band offsets*) de conduction et de valence sont les paramètres les plus importants qui caractérisent les hétérostructures. Elles sont indispensables pour l'étude du transport des porteurs, et déterminent les performances des dispositifs à hétérojonctions. Leur détermination précise et fiable est donc d'une importance capitale. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour les modéliser allant de la méthode des liaisons fortes aux méthodes du premier principe. Dans ce qui suit nous présentons nos résultats de simulation de ces discontinuités de bandes aux niveaux des hétérointerfaces $GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{1-y}N_y$ pour des compositions d'azotes (x et y) variant de 0 à

0.05. Nous rappelons que nous avons utilisé la méthode empirique des pseudopotentiels combinée avec la théorie du modèle du solide (*Solid-Model Theory*) développée par C.G.Van de Walle [49].

3.2.3.1. Discontinuités des bandes de conduction

Les discontinuités des bandes de conduction (*CBO: Conduction Band Offsets*) de l'hétérointerface $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ pour différentes compositions d'azote variant de 0 à 0.05 ont été calculées et représentées sur la Figure 3.17 (a et b). Ces discontinuités de bandes sont de signe négatif lorsque la concentration d'azote dans le substrat est inférieure à la concentration d'azote dans la couche supérieure (i.e. $y < x$) et changent de signe dans le cas contraire.

Dans le Tableau 3.8 sont rassemblées les données nécessaires pour le calcul des discontinuités des bandes de conduction et de valence.

Tableau 3.8. Données nécessaires pour le calcul des discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau de l'hétérointerface $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$. Toutes les données sont en eV.

Composé	Δ_0	$E_{v,av}$	a_v	a_c	b
GaAs	0.34 ^a	-6.92 ^a	1.16 ^a	-7.17 ^a	-1.7 ^a
GaN	0.017 ^b	-0.72 ^c	-0.69 ^b	-6.71 ^b	-2.0 ^b

^a Rapportés dans Réf. [49],

^b Rapportés dans Réf. [1],

^c Rapportés dans Réf. [174].

Dans ce Tableau,

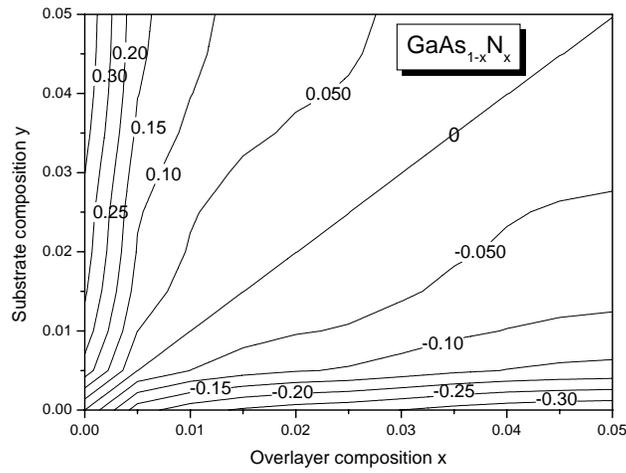
Δ_0 est le *splitting spin-orbite*,

$E_{v,av}$ est l'énergie moyenne des bandes de valence,

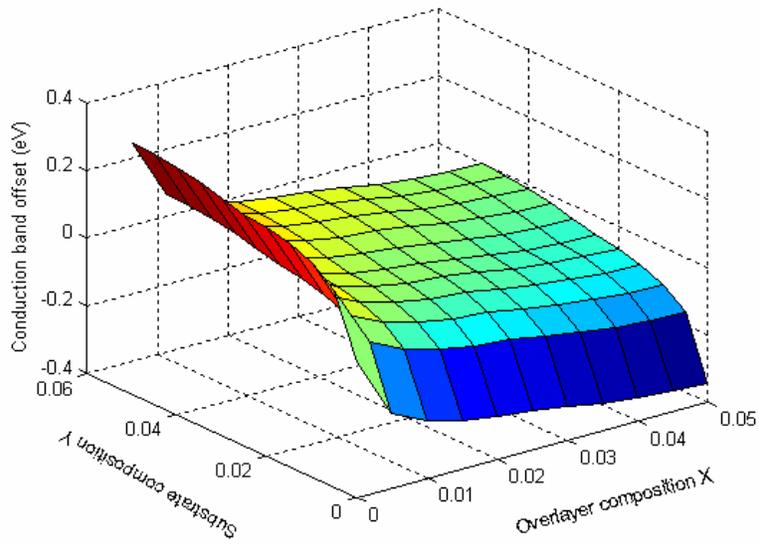
a_v est le potentiel de déformation hydrostatique pour les bandes de valence,

a_c est le potentiel de déformation hydrostatique pour les bandes de conduction,

et b est le potentiel de déformation uniaxiale.



a.



b.

Figure 3.17 – Discontinuités des bandes de conduction en fonction de la concentration d'azote dans le substrat (y) et dans la couche supérieure (x)
(a. sous forme de contour, b. en représentation tridimensionnelle).

Le Tableau 3.9 rapporte les résultats calculés qui, vu le manque de données expérimentales, peuvent servir de référence.

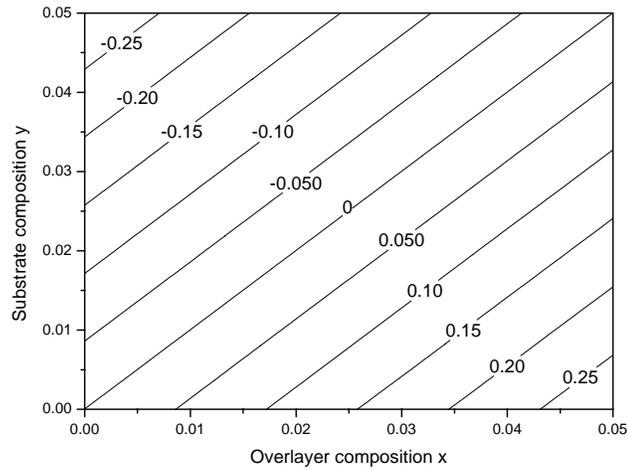
Tableau 3.9. Discontinuités des bandes de conduction ΔE_c (eV) du $GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{1-y}N_y$ pour différentes concentrations d'azote ($0 \leq x, y \leq 0.05$).

		x: composition d'azote dans la couche supérieure $GaAs_{1-x}N_x$					
		0.00	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050
y: composition d'azote dans le substrat $GaAs_{1-y}N_y$	0.00	0	-0.2293	-0.2748	-0.306	-0.3310	-0.3431
	0.010	0.2293	0	-0.0455	-0.0712	-0.1016	-0.1137
	0.020	0.2747	0.0454	0	-0.0258	-0.0561	-0.0682
	0.030	0.3004	0.0711	0.0257	0	-0.0303	-0.0424
	0.040	0.3306	0.1014	0.0560	0.0303	0	-0.0120
	0.050	0.3425	0.1133	0.0680	0.0423	0.0120	0

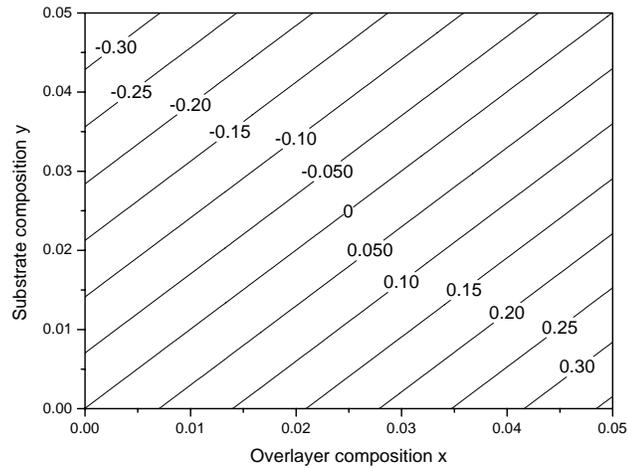
3.2.3.2. Discontinuités des bandes de valence

Les discontinuités des bandes de valence (*VBO: Valence Band Offsets*) ont été calculées en utilisant les données du Tableau 3.8 comme données d'entrées et sont représentées sur la Figure 3.18 (a et b) respectivement pour les trous lourds et légers. Contrairement au comportement des discontinuités des bandes de conduction, les *VBOs* restent positives tant que la concentration d'azote dans le substrat est inférieure à celle dans la couche supérieure (*i.e.* $y < x$) et deviennent négatives dans le cas contraire.

On note que le *gap* de la couche supérieure $GaAs_{1-x}N_x$ est complètement contenu dans le *gap* du substrat $GaAs_{1-y}N_y$ de manière que l'alignement est de type I (*straddling*) pour $y < x$. Si $y > x$ l'alignement reste de type I mais cette fois c'est le *gap* du substrat $GaAs_{1-y}N_y$ qui tombe totalement dans celui de la couche supérieure $GaAs_{1-x}N_x$.



a.



b.

Figure 3.18 – *Discontinuités des bandes de valence en fonction de la composition d'azote dans le substrat (y) et dans la couche supérieure (x) (a. trous lourds, b. trous légers).*

De même que pour les discontinuités de bandes de conduction, le Tableau 3.10 montre nos valeurs calculées des discontinuités des bandes de valence.

Tableau 3.10. Discontinuités des bandes de valence ΔE_v (eV) du $GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{1-y}N_y$ pour différentes concentrations d'azote ($0 \leq x, y \leq 0.05$).

		x: composition d'azote dans la couche supérieure $GaAs_{1-x}N_x$					
		0.00	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050
y: composition d'azote dans le substrat $GaAs_{1-y}N_y$	0.00	0	0.0582	0.1162	0.1742	0.2320	0.2896
	0.010	-0.0582	0	0.0581	0.1161	0.1740	0.2317
	0.020	-0.1165	-0.0582	0	0.0581	0.1160	0.1738
	0.030	-0.1747	-0.1164	-0.0581	0	0.0580	0.1159
	0.040	-0.2330	-0.1745	-0.1162	-0.0581	0	0.0579
	0.050	-0.2912	-0.2327	-0.1744	-0.1161	-0.0580	0

3.2.3.3. Discontinuités de bandes au niveau des hétérointerfaces $GaAs_{1-x}N_x/GaAs$ et $GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{0.98}N_{0.02}$

Les discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau des hétérointerfaces $GaAs_{1-x}N_x/GaAs$ et $GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{0.98}N_{0.02}$ sont représentées respectivement sur la Figure 3.19 a et b. On note que pour la première hétérointerface, la *CBO*, de signe négatif, diminue non linéairement sur toute la gamme de la composition d'azote (0-0.05). Par contre la *VBO* augmente linéairement et est de signe positif. Pour la seconde interface, la *CBO* présente une diminution non linéaire alors que la *VBO* croît de façon linéaire lorsque la concentration d'azote varie de 0 à 0.05. Les *CBO* et *VBO* sont respectivement de signe positif et négatif pour $x < 0.02$ et changent de signe pour $x > 0.02$. Notons qu'un comportement qualitativement similaire a été rapporté pour les discontinuités des bandes de conduction et de valence dans un puits quantique $GaInAsN/InP$ [175].

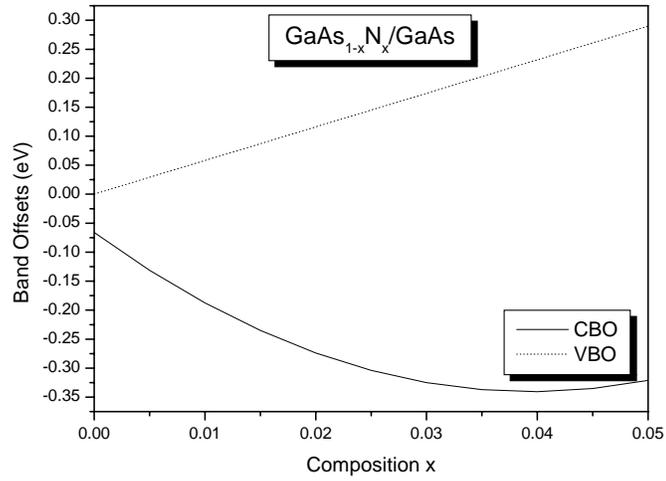
Analytiquement, nos résultats peuvent être exprimés ainsi :

$$\Delta E_c (eV) = 176.49x^2 - 13.93x - 0.07 \quad (GaAs_{1-x}N_x/GaAs) \quad (3.17)$$

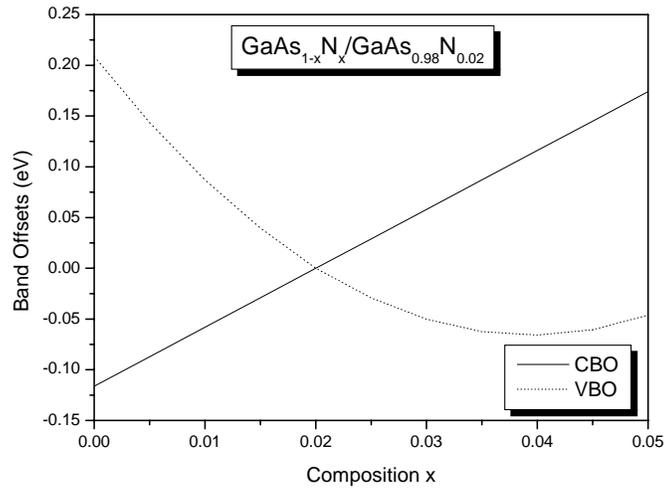
$$\Delta E_v (eV) = 5.79x \quad (GaAs_{1-x}N_x/GaAs) \quad (3.18)$$

$$\Delta E_c (eV) = 176.47x^2 - 13.92x + 0.21 \quad (\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}) \quad (3.19)$$

$$\Delta E_v (eV) = 5.81x - 0.12 \quad (\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}) \quad (3.20)$$



a.



b.

Figure 3.19 – Discontinuités des bandes en fonction de la composition d'azote

(a. hétérointerface GaAs_{1-x}N_x/GaAs, b. hétérointerface GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{0.98}N_{0.02}).

3.2.3.4. Gaps énergétiques relaxé et contraints

La Figure 3.20 montre le *gap* énergétique du matériau $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ relaxé et ceux contraints du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$. On peut noter que le *gap* contraint du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ diminue non linéairement lorsque la composition d'azote varie de 0 à 0.05 et est plus faible que le *gap* du matériau $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ non contraint sur toute la gamme de composition x . Le matériau contraint $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ présente un *gap* ayant un comportement similaire aux précédents mais avec des valeurs plus grandes que celles correspondantes du matériau relaxé. Nos deux *gaps* énergétiques contraints peuvent être respectivement *fittés* par :

$$E_g^{str} (eV) = 177.13x^2 - 19.75x + 1.35 \quad (\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}) \quad (3.21)$$

$$E_g^{str} (eV) = 177.09x^2 - 19.76x + 1.75 \quad (\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}) \quad (3.22)$$

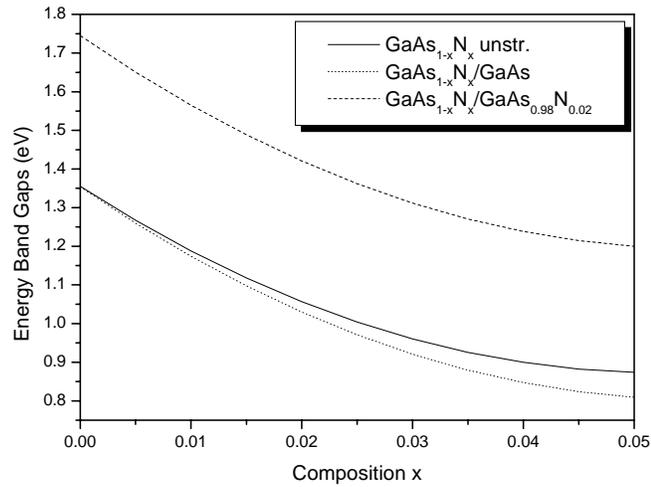


Figure 3.20 – Gaps énergétiques du matériau $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ relaxé puis contraint $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ en fonction de la concentration d'azote.

Le Tableau 3.11 rapporte nos valeurs calculées des *gaps* contraints. Etant données qu'aucune donnée n'est disponible sur ces paramètres, nos résultats peuvent servir de référence.

Tableau 3.11. Gaps contraints au niveau des hétérointerfaces $GaAs_{1-x}N_x/GaAs$ et $GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{0.98}N_{0.02}$ pour différentes concentration d'azote.

Matériau	Gap contraint	
	Substrat	
	GaAs	$GaAs_{0.98}N_{0.02}$
GaAs	1.42 ^a	1.75 ^a
$GaAs_{0.99}N_{0.01}$	1.17 ^a	1.57 ^a
$GaAs_{0.98}N_{0.02}$	1.03 ^a	1.42 ^a
$GaAs_{0.97}N_{0.03}$	0.92 ^a	1.31 ^a
$GaAs_{0.96}N_{0.04}$	0.85 ^a	1.24 ^a
$GaAs_{0.95}N_{0.05}$	0.81 ^a	1.20 ^a

^a Nos calculs.

3.3. Etude du nitrure dilué $GaSb_{1-x}N_x$

La plus importante partie des travaux de recherche théoriques ou expérimentaux sur les nitrures dilués a été consacrée aux nitrures dilués d'arséniures $GaAs_{1-x}N_x$ en raison de leur importance pour les télécommunications par fibres optiques travaillant aux longueurs d'ondes 1.3 et 1.55 μm [10]. Quant aux nitrures dilués d'antimoniures $GaSb_{1-x}N_x$, ils n'ont malheureusement fait objet que d'un nombre très restreint de travaux et ce en dépit du fait que l'on s'attend à ce que leur *bowing* optique soit plus grand que celui des alliages $GaAs_{1-x}N_x$. En effet, la différence d'électronégativité entre l'azote et l'anion hôte est plus grande pour les antimoniures que pour les arséniures [5]. Ce manque flagrant de données sur le ternaire $GaSb_{1-x}N_x$ nous a incités à lui consacrer cette partie en vu de déterminer ses propriétés optoélectroniques, mécaniques ainsi que les discontinuités des bandes de conduction et de valence dans les hétérostructures $GaSb_{1-x}N_x/GaSb_{1-y}N_y$.

Notons enfin que nous avons utilisé les mêmes méthodes que pour le $GaAs_{1-x}N_x$, et qui ont généré des résultats en bon accord avec la littérature disponible, à savoir l'*EPM*, le modèle du champ de forces de valence généralisé par Martin [47] et l'approche améliorée de Branowski [48] ainsi que la théorie du modèle du solide de Van de Walle [49].

3.3.1. Propriétés optoélectroniques

La structure des bandes d'énergie du ternaire $GaSb_{1-x}N_x$ dans la phase zinc-blende a été déterminée moyennant l'*EPM* couplée à l'approximation du cristal virtuel améliorée.

Les facteurs de forme ajustés des matériaux parents de notre alliage (GaSb et GaN) sont montrés dans la Tableau 3.12.

Tableau 3.12. Facteurs de forme (Ry) du GaSb et GaN avec la constante de maille a (Å).

Composé	Facteurs de forme (Ry)						a (Å)
	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$	
GaSb	-0.191206	0.005	0.043533	0.045340	0.03	0.00	6.118
GaN	-0.347240	-0.016	0.21217	0.159988	0.200	0.135	4.5

La Figure 3.21 représente le spectre d'énergie obtenu avec le sommet de la première bande de valence du GaSb comme origine des énergies. On remarque que l'introduction d'azote dans le GaSb décale toutes les bandes de conduction et de valence vers le haut tout comme c'était le cas pour le $GaAs_{1-x}N_x$. Les bandes de conduction sont aussi affectées que celles de valence. On note toutefois que la première bande de valence et la première bande de conduction du $GaSb_{1-x}N_x$ sont plus influencées par l'incorporation d'azote que leurs homologues du $GaAs_{1-x}N_x$ pour la même concentration d'azote. Le *gap* fondamental E_Γ^F ainsi que les *gaps* E_Γ^X et E_Γ^L correspondants respectivement aux vallées de conduction X et L diminuent du fait du décalage non uniforme des bandes de conduction et de valence.

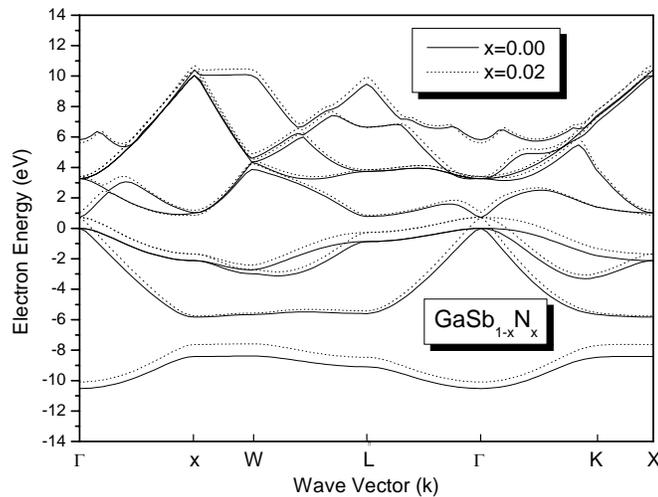


Figure 3.21 – Structure des bandes d'énergie du $GaSb_{1-x}N_x$

(Ligne continue: GaSb, ligne pointillée: $GaSb_{0.98}N_{0.02}$).

3.3.1.1. Gaps d'énergie

La variation du *gap* direct E_{Γ}^{Γ} du nitrure dilué $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$, pris comme étant la transition $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ entre les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin, en fonction de la composition d'azote x avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel est représentée sur la Figure 3.22. Lorsque l'effet du désordre compositionnel est ignoré, l'augmentation de x de 0 à 0.05 entraîne l'augmentation de E_{Γ}^{Γ} présentant ainsi un paramètre de *bowing* optique négatif. Or, des études précédentes de ce même *gap* avaient prévu que l'insertion de 1% seulement d'azote le réduirait de 230 meV [5,176,177]. Ces prévisions ont été très récemment confirmées par le travail expérimental de Buckle *et al.* [5] qui ont rapporté que leurs mesures *FTIR* (*Fourier Transform InfraRed*) sur une couche $\text{GaSb}_{0.985}\text{N}_{0.015}$ d'épaisseur 2 μm ont révélé un pic près de la longueur d'onde 3 μm , ce qui est en bon accord avec les calculs rapportés par O'Reilly et Lindsay [176,177]. Le comportement de E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration d'azote selon ces travaux théorique et expérimental est en désaccord avec nos résultats obtenus en utilisant la *VCA* seule qui ignore l'effet du désordre compositionnel. L'introduction de ce dernier donne un comportement de E_{Γ}^{Γ} très similaire à celui rapporté dans les Références [5,176,177], avec un paramètre de courbure positif très élevé signifiant de très fortes réductions du *gap*. Un comportement qualitativement identique a été signalé par Ashley *et al.* [3] pour l'alliage dilué $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$.

L'effet du *bowing* optique semble être plus important dans les antimoniures que dans les arséniures. En effet, en accord avec les calculs théoriques précédents, nous avons trouvé que l'incorporation de 1% seulement d'azote dans le GaSb diminue le *gap* d'environ 230 meV alors que l'introduction de la même quantité dans le GaAs réduit le *gap* de 180 meV approximativement [5,176,177]. Cette forte réduction du *gap* démontre la convenance du matériau sous investigation aux applications optoélectroniques dans les régions spectrales de l'infrarouge et l'infrarouge moyen. En outre, vu qu'une faible quantité d'azote change considérablement le *gap*, notre alliage peut être quasi-accordé aux substrats déjà existants permettant de la sorte la croissance épitaxiale d'alliages de haute qualité servant à la réalisation de dispositifs optoélectroniques.

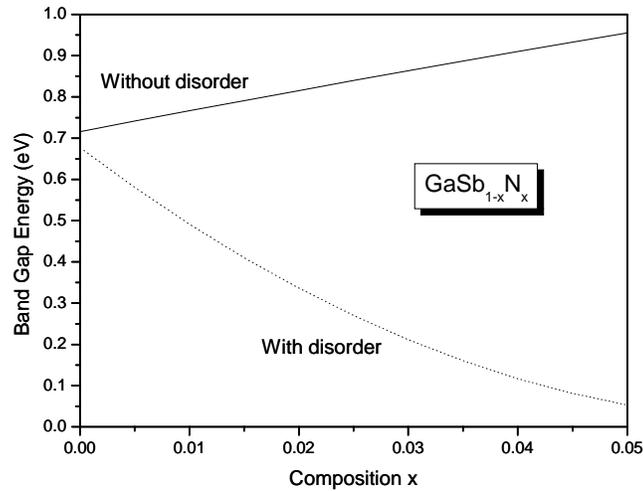


Figure 3.22 – Gap direct E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration d'azote sans et avec désordre.

L'évolution des *gaps* E_{Γ}^X et E_{Γ}^L lorsque la concentration x d'azote varie de 0 à 0.05 a été aussi étudiée à côté de celle du *gap* fondamental E_{Γ}^{Γ} et ce prenant en considération l'effet du désordre compositionnel. Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure 3.23. Les lignes continue, pointillée et tiretée indiquent les *fits* quadratiques de nos résultats. On note que lorsque la concentration d'azote varie de $x = 0$ à 0.05, tous les *gaps* énergétiques diminuent non linéairement comme pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Cependant, le taux de diminution de E_{Γ}^X semble plus accentué que celui de E_{Γ}^{Γ} ou de E_{Γ}^L . Ainsi une transition du système d'une structure directe ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) à une autre indirecte ($\Gamma \rightarrow L$) se produit pour une composition $x \cong 0.003$ correspondant à un *gap* de croisement de l'ordre de 0.61 eV. Néanmoins, au-delà de la composition $x \cong 0.021$ correspondant à un *gap* de croisement de 0.16 eV, notre matériau demeure à *gap* indirect mais avec une transition provenant de la bande de conduction X . Notre matériau est alors à *gap* direct dans l'intervalle de composition $0 \leq x \leq 0.003$ et à *gap* indirect dans la gamme $0.003 \leq x \leq 0.05$. Aussi est-il important de noter que lorsque la concentration d'azote excède ~ 0.026 , le *gap* d'énergie fondamental (E_{Γ}^X) devient négatif. Un tel *gap* négatif a été rapporté par Veal *et al.* [4] dans l'alliage $\text{InSb}_{1-x}\text{N}_x$ obtenu par implantation d'azote dans l'InSb. L'existence d'un *gap* négatif trouve son origine dans le changement qu'induit l'incorporation d'azote et peut être intéressante en vu de la réalisation de contacts métal-semiconducteur.

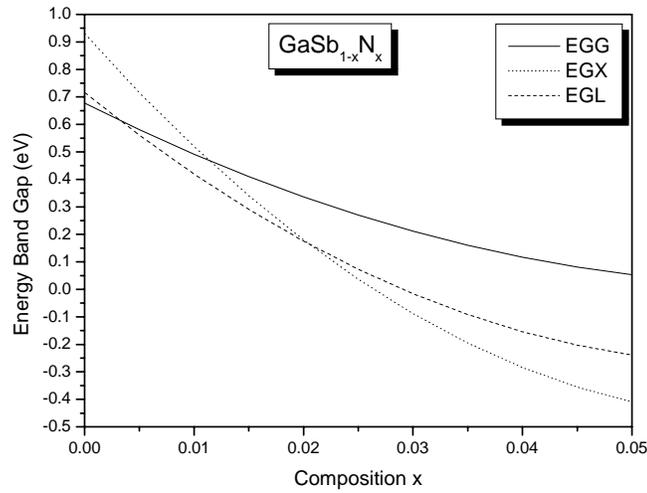


Figure 3.23 – Gaps direct E_{Γ}^{Γ} et indirects E_{Γ}^X et E_{Γ}^L en fonction de la concentration d'azote.

Le Tableau 3.13. rassemble quelques *gaps* d'énergie du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations x . Sont rapportés aussi les valeurs correspondantes estimées à partir de la courbe donnée dans la Référence [5] avec lesquelles nos résultats sont en bon accord.

Tableau 3.13. Gaps d'énergie du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	Gap d'énergie (eV)		
	E_{Γ}^{Γ}	E_{Γ}^X	E_{Γ}^L
GaSb	0.72 ^a ; 0.70 ^b	1.04 ^a ; 1.03 ^c	0.77 ^a ; 0.76 ^d
$\text{GaSb}_{0.99}\text{N}_{0.01}$	0.49 ^a ; 0.47 ^b	0.52 ^a	0.42 ^a
$\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$	0.34 ^a ; 0.34 ^b	0.18 ^a	0.17 ^a
$\text{GaSb}_{0.97}\text{N}_{0.03}$	0.21 ^a ; 0.23 ^b	-0.09 ^a	-0.02 ^a
$\text{GaSb}_{0.96}\text{N}_{0.04}$	0.12 ^a ; 0.12 ^b	-0.28 ^a	-0.15 ^a
$\text{GaSb}_{0.95}\text{N}_{0.05}$	0.05 ^a ; 0.03 ^b	-0.41 ^a	-0.24 ^a

^a Nos calculs,

^b Estimé à partir de la courbe rapportée dans Réf. [5],

^c Réf. [178],

^d Réf. [179].

3.3.1.2. Largeur de la bande de valence

La variation de la largeur de la bande de valence (VBW) en fonction de la concentration x d'azote dans l'alliage dilué $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ est représentée sur la Figure 3.24. La VBW augmente de manière monotone quand la concentration x augmente de 0 à 0.05. Ceci pourrait être le résultat, comme nous l'avons déjà vu pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, de l'interaction des électrons s et p de l'azote avec les électrons d du système, et de la variation de l'énergie de liaison (*binding energy*) des électrons de valence. Ce comportement est qualitativement similaire à celui de la VBW du $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ accordé au GaAs [8].

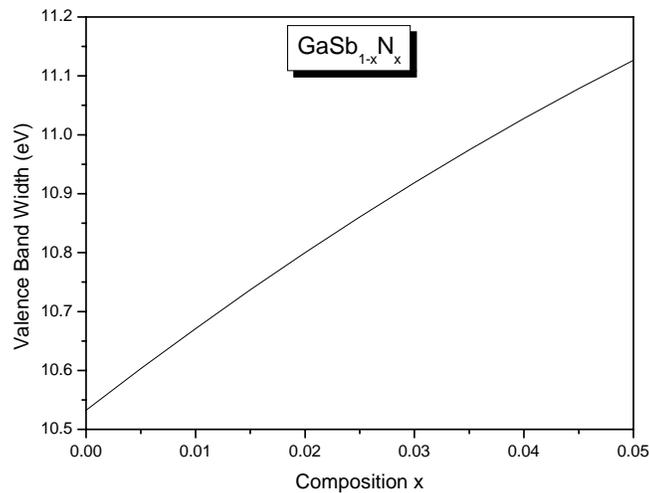


Figure 3.24 – Largeur de la bande de valence en fonction de la concentration d'azote.

3.3.1.3. Masses effectives des électrons et des trous

Nous avons également calculé les masses effectives des porteurs dans le cadre de l'approximation des bandes paraboliques en utilisant la relation (3.4). Les Figures 3.25 et 3.26 montrent les variations des masses effectives des électrons et des trous lourds au point Γ de la zone de Brillouin, en fonction de la composition d'azote. Ces masses effectives diminuent rapidement et de façon non linéaire lorsque la concentration augmente de 0 à 0.05. Leurs mobilités s'en trouveraient par conséquent améliorées.

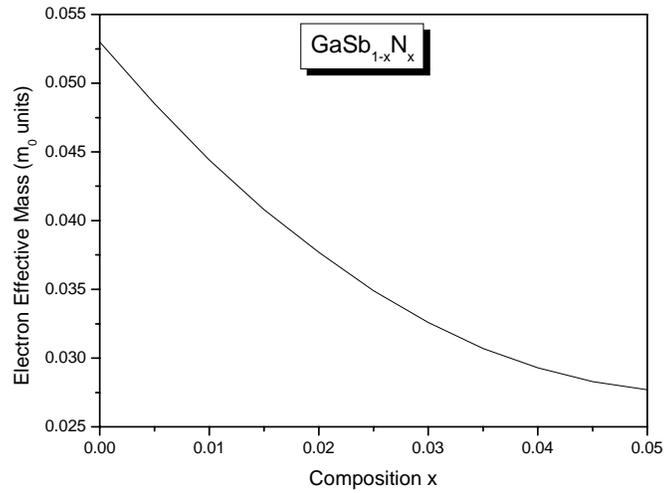


Figure 3.25 – Masse effective des électrons en unité de m_0 en fonction de la concentration d'azote.

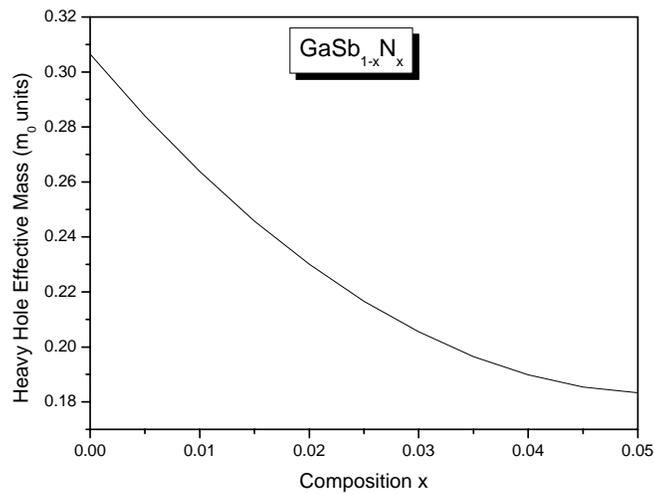


Figure 3.26 – Masse effective des trous lourds en unité de m_0 en fonction de la concentration d'azote.

Nos résultats en unité de m_0 (m_0 étant la masse au repos de l'électron) sont récapitulés dans le Tableau 3.14.

Tableau 3.14. *Masses effectives des électrons et des trous lourds au point Γ de la zone de Brillouin pour différentes concentrations d'azote.*

Matériau	$m_e^* (m_0)$	$m_{hh}^* (m_0)$
GaSb	0.053 ^a ; 0.047 ^b	0.31 ^a ; 0.3 ^b
GaSb _{0.99} N _{0.01}	0.044 ^a	0.26 ^a
GaSb _{0.98} N _{0.02}	0.038 ^a	0.23 ^a
GaSb _{0.97} N _{0.03}	0.033 ^a	0.21 ^a
GaSb _{0.96} N _{0.04}	0.029 ^a	0.19 ^a
GaSb _{0.95} N _{0.05}	0.028 ^a	0.18 ^a

^a Nos calculs,^b Rapporté dans Réf. [180].

La comparaison de nos résultats pour le GaSb (*i.e.*, pour $x = 0$) avec ceux expérimentaux rapportés dans la Référence [180] montre un accord raisonnable pour les masses effectives des électrons, et excellent pour les masses effectives des trous. A notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques sur les masses effectives des porteurs dans le GaSb_{1-x}N_x dans la gamme $0 \leq x \leq 0.05$. Nos valeurs calculées peuvent alors servir de référence.

3.3.1.4. Gap antisymétrique

La connaissance du *gap* antisymétrique peut renseigner sur le caractère ionique du semiconducteur étudié. La Figure 3.27 montre que ce *gap* antisymétrique dans le GaSb_{1-x}N_x diminue non linéairement lorsque la concentration d'azote augmente indiquant par conséquent une diminution du caractère ionique du matériau.

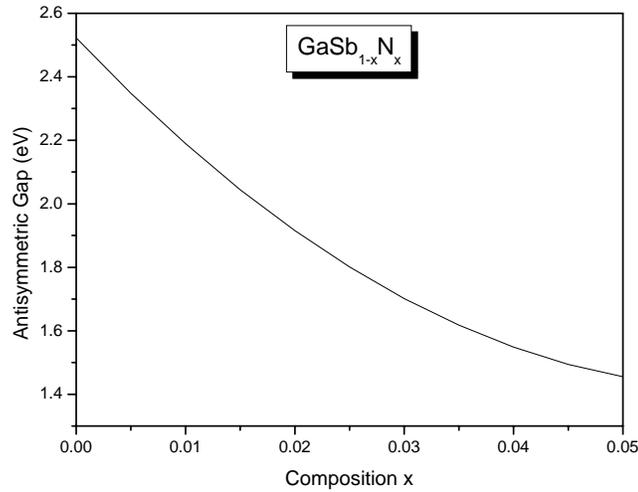


Figure 3.27 – *Gap antisymétrique en fonction de la concentration d'azote.*

3.3.1.5. Facteur d'ionocité

L'ionocité d'un semiconducteur est une mesure de la tendance de ses liaisons chimiques vers le caractère covalent ou ionique. Sur la Figure 3.28 est représentée la variation de l'ionocité du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour des concentrations d'azote allant de 0 à 0.05. Cette ionocité diminue non linéairement à mesure que la composition d'azote augmente indiquant que le caractère ionique de notre matériau diminue au fur et à mesure qu'on y incorpore davantage d'atomes d'azote. Ceci est concordant avec le comportement du *gap* antisymétrique. Notons que l'on rencontre le même comportement qualitatif de l'ionocité dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.

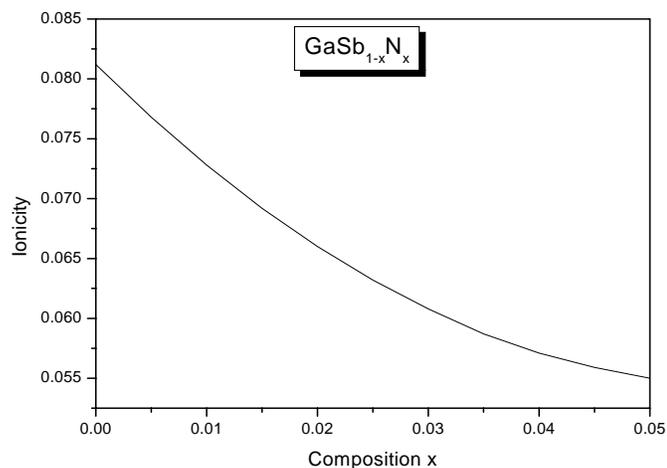


Figure 3.28 – *Ionocité en fonction de la concentration d'azote.*

3.3.1.6. Indice de réfraction et constantes diélectriques

Les Figures 3.29 et 3.30 représentent l'indice de réfraction, la constante diélectrique statique et la constante diélectrique de haute fréquence en fonction de la concentration d'azote. On remarque que l'ajout de quelques pourcents seulement d'azote dans le ternaire $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ fait augmenter visiblement les trois grandeurs. Ainsi, toute augmentation de la concentration d'azote réduit considérablement le *gap* d'énergie de notre matériau et augmente sensiblement son indice de réfraction et ses constantes diélectriques. On note que tel était le comportement de ces mêmes paramètres dans l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.

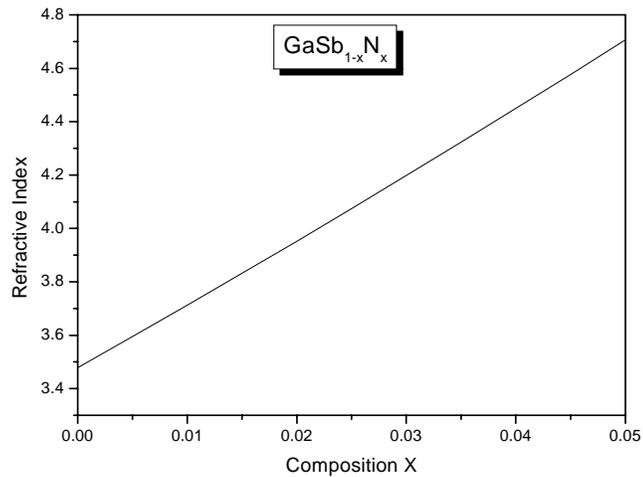


Figure 3.29 – Indice de réfraction en fonction de la concentration d'azote.

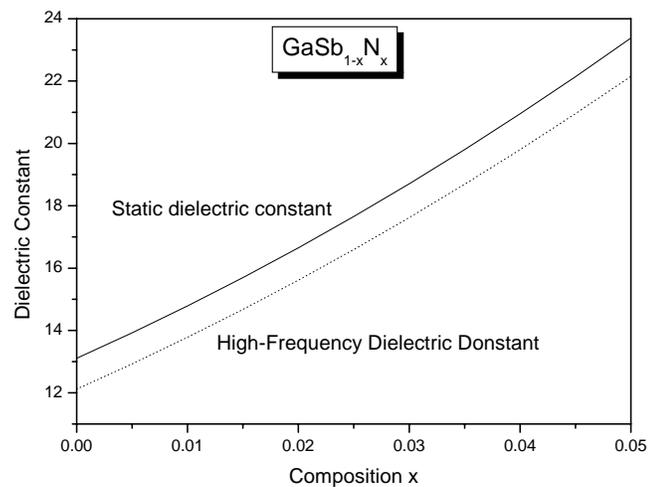


Figure 3.30 – Constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la concentration d'azote.

Dans le Tableau 3.15 sont rassemblées les valeurs calculées de l'indice de réfraction et des constantes diélectriques statique et de haute fréquence pour quelques concentrations d'azote avec les valeurs expérimentales disponibles pour comparaison.

Tableau 3.15. Indice de réfraction n et constantes diélectriques statique ϵ_0 et de haute fréquence ϵ_∞ du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	n	ϵ_0	ϵ_∞
GaSb	3.5 ^a ; 3.8 ^b	13.1 ^a ; 15.7 ^b	12.1 ^a ; 14.4 ^b
GaSb _{0.99} N _{0.01}	3.7 ^a	14.8 ^a	13.8 ^a
GaSb _{0.98} N _{0.02}	4.0 ^a	16.7 ^a	15.6 ^a
GaSb _{0.97} N _{0.03}	4.2 ^a	18.7 ^a	17.6 ^a
GaSb _{0.96} N _{0.04}	4.4 ^a	21.0 ^a	19.8 ^a
GaSb _{0.95} N _{0.05}	4.7 ^a	23.4 ^a	22.2 ^a

^a Nos calculs,

^b Rapporté dans Réf. [148].

L'accord de nos résultats concernant le GaSb ($x = 0$) avec ceux d'autres travaux [148] est satisfaisant.

3.3.2. Propriétés mécaniques

Le nitrure dilué $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ n'a été que très peu étudié et ces études n'ont porté que sur quelques propriétés optoélectroniques; à savoir les différents *gaps* et leur dépendance de la composition d'azote. A notre connaissance, aucun travail n'a traité des propriétés mécaniques de cet alliage malgré la grande importance qu'elles revêtent aussi bien dans la prédiction de l'effet des contraintes sur le matériau que dans la détermination des *band offsets* dans les hétérostructures réalisées à partir de cet alliage. Ainsi, nous avons procédé à l'investigation de ces propriétés mécaniques. Pour ce faire nous avons utilisé l'EPM dans l'approximation du cristal virtuel avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel, couplée au modèle du champ de forces de valence généralisé par Martin et l'approche améliorée de Baranowski [47,48]. Nous sommes donc les premiers à rapporter sur de telles propriétés du matériau sous examen.

3.3.2.1. Constantes élastiques

Lorsque la concentration x d'azote varie de 0 à 0.05, toutes les constantes élastiques, avec et sans tenir compte de l'effet du désordre compositionnel, augmentent avec des taux différents mais en gardant toujours le même comportement qualitatif comme l'illustrent les Figures 3.31, 3.32 et 3.33. Un *fit* quadratique de nos résultats donne :

$$C_{11}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 9.07 + 9.17x + 5.98x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.23a)$$

$$C_{11}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 9.09 + 21.40x - 64.51x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.23b)$$

$$C_{12}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 3.91 + 4.02x + 2.73x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.24a)$$

$$C_{12}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 3.92 + 8.99x - 26.01x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.24b)$$

$$C_{44}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 4.14 + 4.14x + 2.70x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.25a)$$

$$C_{44}(\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 4.15 + 9.88x - 30.47x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.25b)$$

Le désordre compositionnel influence donc les constantes élastiques. Sa prise en compte résulte en une augmentation des paramètres de courbure des grandeurs étudiées tout comme nous l'avons établi pour ces mêmes grandeurs dans l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Ceci peut être relié à la différence d'électronégativité entre les atomes d'azote et les anions dans le cristal. L'existence de paramètres de courbure, contrairement aux prédictions théoriques, lorsque le désordre compositionnel est ignoré peut être expliquée par la non linéarité des éléments matriciels du potentiel dont dépend la polarité de laquelle dépendent les constantes élastiques.

Nos constantes élastiques calculés C_{11} , C_{12} et C_{44} pour différentes concentrations d'azote entre 0 et 0.05 sont montrées dans le Tableau 3.16 dans lequel figurent aussi les données expérimentales disponibles pour le GaSb pour comparaison. L'accord entre nos résultats et ceux expérimentaux est généralement satisfaisant. Vu la non disponibilité de données pour le $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ nos résultats peuvent servir de référence.

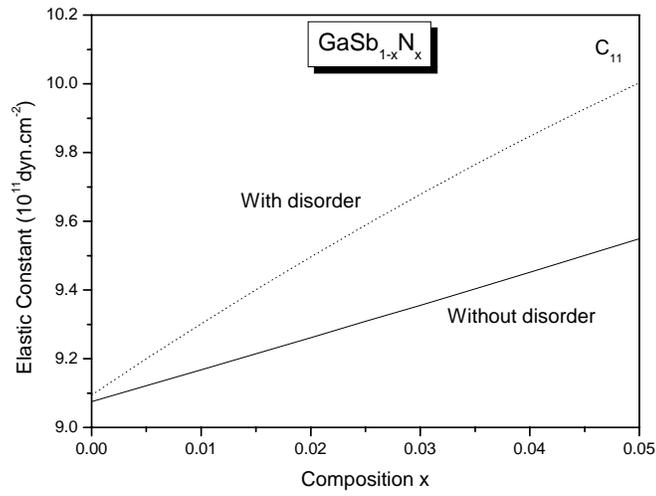


Figure 3.31 – Constante élastique C_{11} en fonction de la concentration d'azote
(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

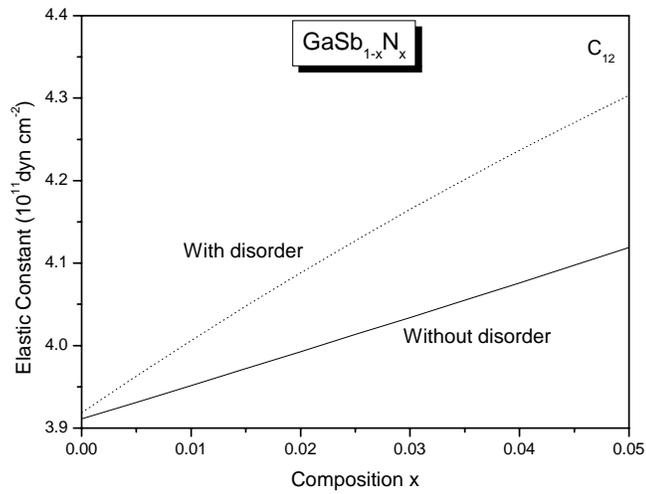


Figure 3.32 – Constante élastique C_{12} en fonction de la concentration d'azote
(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

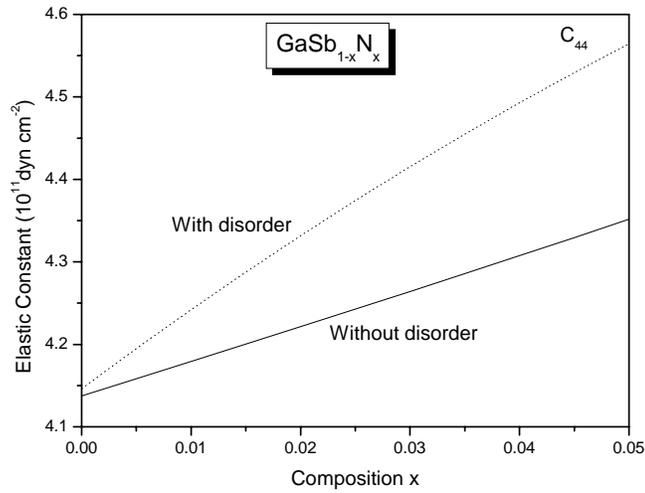


Figure 3.33 – Constante élastique C_{44} en fonction de la concentration d'azote

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

Tableau 3.16. Constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	C_{11} ($\times 10^{11}$ dyn.cm ⁻²)		C_{12} ($\times 10^{11}$ dyn.cm ⁻²)		C_{44} ($\times 10^{11}$ dyn.cm ⁻²)	
	Calculé	Connu	Calculé	Connu	Calculé	Connu
GaSb	9.07 ^a	8.84 ^b	3.91 ^a	4.03 ^b	4.14 ^a	4.32 ^b
GaSb _{0.99} N _{0.01}	9.17 ^c		3.95 ^c		4.18 ^c	
	9.30 ^d		4.01 ^d		4.24 ^d	
GaSb _{0.98} N _{0.02}	9.26 ^c		3.99 ^c		4.22 ^c	
	9.50 ^d		4.09 ^d		4.33 ^d	
GaSb _{0.97} N _{0.03}	9.36 ^c		4.03 ^c		4.26 ^c	
	9.68 ^d		4.16 ^d		4.41 ^d	
GaSb _{0.96} N _{0.04}	9.45 ^c		4.08 ^c		4.31 ^c	
	9.85 ^d		4.24 ^d		4.49 ^d	
GaSb _{0.95} N _{0.05}	9.55 ^c		4.12 ^c		4.35 ^c	
	10.00 ^d		4.30 ^d		4.56 ^d	

^a Nos calculs,

^b Rapporté dans Ref. [181],

^c Nos calculs sans désordre,

^d Nos calculs avec désordre.

3.3.2.2. Module de compression, Modules de shear et d'Young

Le module de compression B_s et les modules de shear C' et d'Young Y_0 ont été calculés à partir des constantes élastiques. Leurs variations en fonction de la composition d'azote variant de 0 à 0.05 sont montrées sur les Figures 3.34, 3.35 et 3.36. Les trois grandeurs augmentent de façon monotone avec l'augmentation de la teneur en azote. Ainsi, l'incorporation de faibles quantités d'azote dans le GaSb améliorerait sa rigidité et sa stabilité.

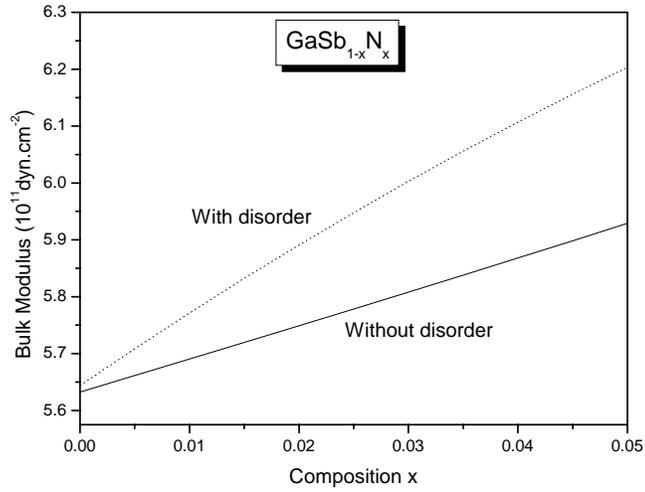


Figure 3.34 – Module de compression B_s en fonction de la concentration d'azote

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

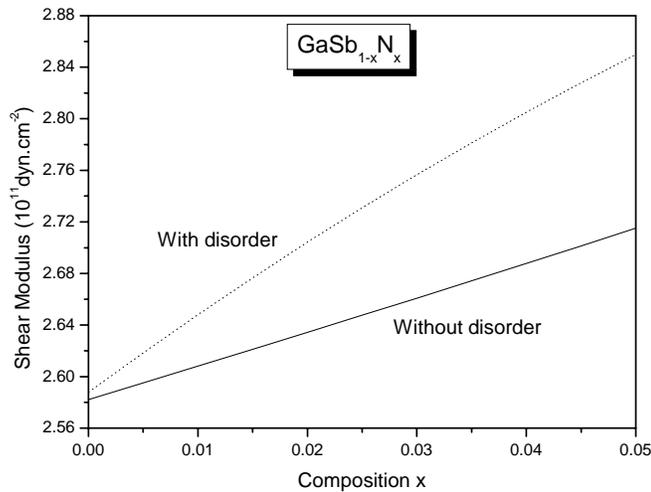


Figure 3.35 – Module de shear C' en fonction de la concentration d'azote

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

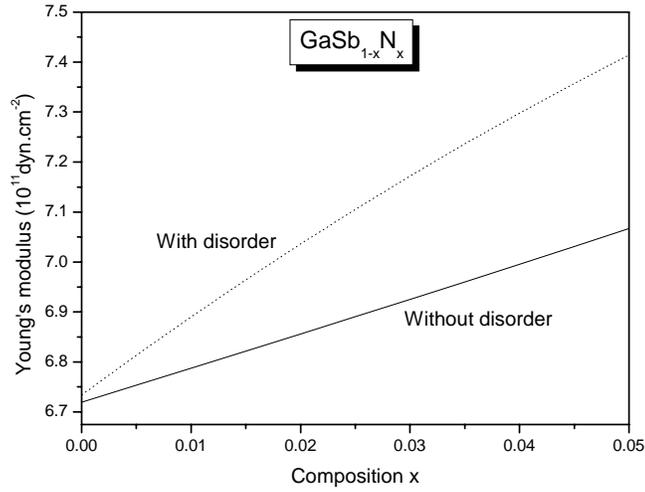


Figure 3.36 – Module d'Young Y_0 en fonction de la concentration d'azote

(Ligne continue : en négligeant l'effet du désordre, ligne pointillée : en considérant l'effet du désordre).

Les meilleurs *fits* de nos résultats donnent :

$$B_s (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 5.63 + 5.74x + 3.81x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.26a)$$

$$B_s (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 5.64 + 13.13x - 38.99x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.26b)$$

$$C' (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 2.58 + 2.57x + 1.67x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.27a)$$

$$C' (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 2.59 + 6.21x - 19.39x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.27b)$$

$$Y_0 (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 6.72 + 6.72x + 4.37x^2 \quad (\text{sans désordre}) \quad (3.28a)$$

$$Y_0 (\times 10^{11} \text{ dyn.cm}^{-2}) = 6.73 + 16.09x - 49.74x^2 \quad (\text{avec désordre}) \quad (3.28b)$$

Dans le Tableau 3.17 sont rassemblés nos résultats avec des données de la littérature. L'accord entre ces dernières et nos calculs est raisonnable.

Tableau 3.17. Module de compression B_s , module de shear C' et module d'Young Y_0 du $GaSb_{1-x}N_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	B_s ($\times 10^{11}$ dyn.cm $^{-2}$)		C' ($\times 10^{11}$ dyn.cm $^{-2}$)		Y_0 ($\times 10^{11}$ dyn.cm $^{-2}$)	
	Calculé	Connu	Calculé	Connu	Calculé	Connu
GaSb	5.63 ^a	5.62 ^b	2.58 ^a	2.41 ^b	6.72 ^a	6.32 ^b
GaSb _{0.99} N _{0.01}	5.69 ^c		2.61 ^c		6.79 ^c	
	5.77 ^d		2.65 ^d		6.89 ^d	
GaSb _{0.98} N _{0.02}	5.75 ^c		2.63 ^c		6.86 ^c	
	5.89 ^d		2.70 ^d		7.04 ^d	
GaSb _{0.97} N _{0.03}	5.81 ^c		2.66 ^c		6.92 ^c	
	6.00 ^d		2.76 ^d		7.17 ^d	
GaSb _{0.96} N _{0.04}	5.87 ^c		2.69 ^c		6.99 ^c	
	6.11 ^d		2.80 ^d		7.30 ^d	
GaSb _{0.95} N _{0.05}	5.93 ^c		2.71 ^c		7.07 ^c	
	6.20 ^d		2.80 ^d		7.41 ^d	

^a Nos calculs,^b Estimés à partir des données rapportées dans Réf. [181],^c Nos sans désordre,^d Nos calculs avec désordre.

3.3.2.3. Facteur d'anisotropie et Coefficient de Poisson

Le facteur d'anisotropie et le coefficient de Poisson ont été calculés à partir des constantes élastiques. Ils ne sont pas affectés par le désordre compositionnel et leurs valeurs restent inchangées quelque soit la concentration d'azote. Les résultats calculés sont présentés sur le Tableau 3.18, et montrent pour le GaSb un bon accord avec les valeurs expérimentales.

Tableau 3.18. Facteur d'anisotropie A et coefficient de Poisson σ_0 du $GaSb_{1-x}N_x$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	A		σ_0	
	Calculé	Connu	Calculé	Connu
GaSb	0.62 ^a	0.56 ^b	0.30	0.31 ^b
GaSb _{0.99} N _{0.01}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	
GaSb _{0.98} N _{0.02}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	
GaSb _{0.97} N _{0.03}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	
GaSb _{0.96} N _{0.04}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	
GaSb _{0.95} N _{0.05}	0.62 ^c ; 0.62 ^d		0.30 ^c ; 0.30 ^d	

^a Nos calculs, ^b Estimés à partir de la Réf. [181], ^c Nos calculs sans désordre, ^d Nos calculs avec désordre.

3.3.3. Discontinuités des bandes

Les discontinuités des bandes de conduction et de valence sont des paramètres caractéristiques des hétérostructures. Elles conditionnent le transport des porteurs et déterminent les performances des dispositifs à hétérojonctions. Ainsi, s'impose leur détermination précise et fiable au niveau de l'hétérointerface $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode empirique des pseudopotentiels couplée à la théorie du modèle du solide (*Solid-Model Theory*). Les compositions d'azotes (x et y) sont considérées comme variant dans l'intervalle 0-0.05.

3.3.3.1. Discontinuités des bandes de conduction

Les discontinuités des bandes de conduction (*CBO: Conduction Band Offsets*) au niveau de l'interface $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ ont été déterminées pour différentes concentrations d'azote dans l'intervalle 0-0.05. Ces discontinuités de bandes sont de signe négatif lorsque la concentration d'azote dans le substrat est inférieure à la concentration d'azote dans la couche supérieure (i.e. $y < x$) et changent de signe dans le cas contraire comme le montre la Figure 3.37 (a et b).

Les données nécessaires pour le calcul des discontinuités des bandes de conduction et de valence sont montrées dans le Tableau 3.19.

Tableau 3.19. Données nécessaires pour le calcul des discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau de l'hétérointerface $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$. Toutes les données sont en eV.

Composé	Δ_0	$E_{v,av}$	a_v	a_c	b
GaSb	0.82 ^a	-6.25 ^a	0.79 ^a	-6.85 ^a	-2.0 ^a
GaN	0.017 ^b	-0.72 ^c	-0.69 ^b	-6.71 ^b	-2.0 ^b

^a Rapportés dans Réf. [49],

^b Rapportés dans Réf. [1],

^c Rapportés dans Réf. [174].

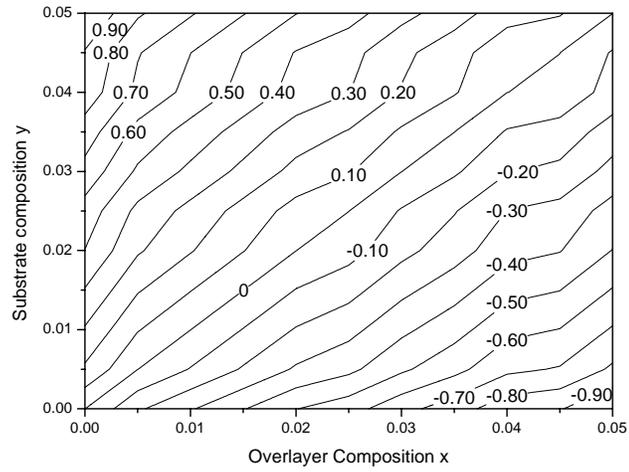
Δ_0 est le *splitting spin-orbite*,

$E_{v,av}$ est l'énergie moyenne des bandes de valence,

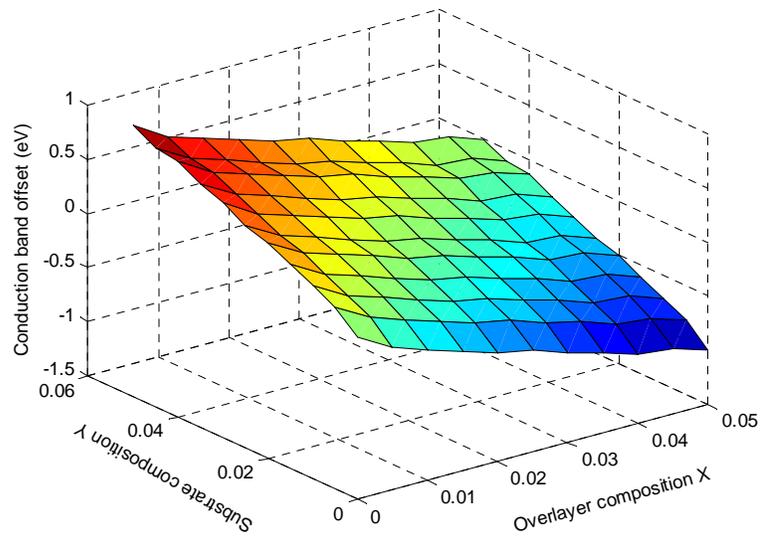
a_v est le potentiel de déformation hydrostatique pour les bandes de valence,

a_c est le potentiel de déformation hydrostatique pour les bandes de conduction,

et b est le potentiel de déformation uniaxiale.



a.



b.

Figure 3.37 – Discontinuités des bandes de conduction en fonction de la concentration d'azote dans le substrat (y) et dans la couche supérieure (x)
(a. sous forme de contour, b. en représentation tridimensionnelle).

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 3.20.

Tableau 3.20. Discontinuités des bandes de conduction ΔE_c (eV) du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ pour différentes concentrations d'azote ($0 \leq x, y \leq 0.05$).

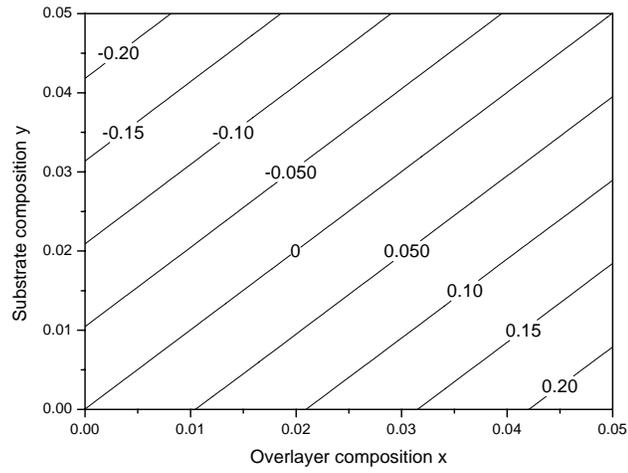
		x: composition d'azote dans la couche supérieure $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$					
		0.00	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050
y: composition d'azote dans le substrat $\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$	0.00	0	-0.2900	-0.4973	-0.6674	-0.8612	-1.0003
	0.010	0.2900	0	-0.2072	-0.3773	-0.5711	-0.7101
	0.020	0.4970	0.2071	0	-0.1700	-0.3638	-0.5027
	0.030	0.6669	0.3770	0.1700	0	-0.1937	-0.3326
	0.040	0.8603	0.5706	0.3636	0.1936	0	-0.1389
	0.050	0.9989	0.7092	0.5022	0.3324	0.1388	0

Vu le manque de données expérimentales, nos résultats peuvent servir de référence.

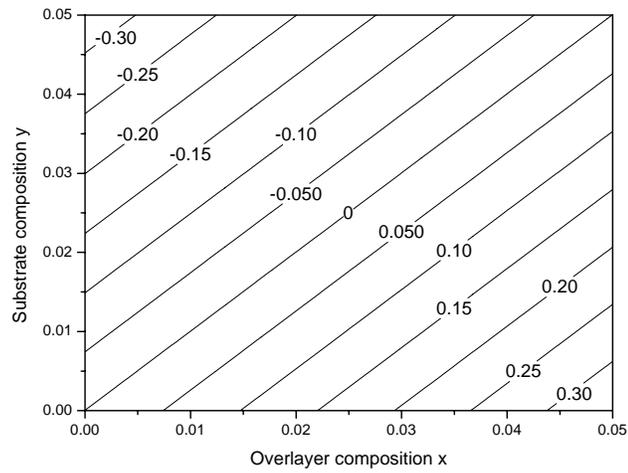
3.3.3.2. Discontinuités des bandes de valence

Contrairement aux discontinuités des bandes de conduction, les discontinuités des bandes de valence (*VBO : Valence Band Offsets*) restent positives pour des concentrations d'azote dans le substrat inférieures à celles dans la couche supérieure et inversent leur signe dans le cas contraire. Ce comportement est qualitativement le même pour les trous lourds et légers comme en témoigne la Figure 3.38 (a et b).

On note que le *gap* de la couche supérieure $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ est complètement contenu dans celui du substrat $\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ de manière que l'alignement est de type I (*straddling*) pour $y < x$. Si $y > x$ l'alignement reste de type I mais cette fois c'est le *gap* du substrat $\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ qui tombe totalement dans celui de la couche supérieure $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$.



a.



b.

Figure 3.38 – Discontinuités des bandes de valence en fonction de la composition d'azote dans le substrat (y) et dans la couche supérieure (x)

(a. trous lourds, b. trous légers).

De même que pour les discontinuités des bandes de conduction, le Tableau 3.21 rassemble les valeurs calculées des discontinuités des bandes de valence.

Tableau 3.21. Discontinuités des bandes de valence ΔE_v (eV) du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ pour différentes concentrations d'azote ($0 \leq x, y \leq 0.05$).

		x: composition d'azote dans la couche supérieure $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$					
		0.00	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050
y: composition d'azote dans le substrat $\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$	0.00	0	0.0478	0.0954	0.1429	0.1903	0.2376
	0.010	-0.0478	0	0.0477	0.0953	0.1427	0.1901
	0.020	-0.0957	-0.0478	0	0.0476	0.0952	0.1425
	0.030	-0.1435	-0.0955	-0.0477	0	0.0476	0.0950
	0.040	-0.1913	-0.1433	-0.0954	-0.0476	0	0.0475
	0.050	-0.2392	-0.1911	-0.1431	-0.0953	-0.0476	0

3.3.3.3. Discontinuités de bandes au niveau des hétérointerfaces $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$

Les discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau des hétérointerfaces $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ sont représentées sur la Figure 3.39 (a et b). La *CBO* de la première hétérointerface est négative et diminue non linéairement lorsque la concentration x d'azote augmente de 0 à 0.05. Par contre la *VBO* augmente linéairement et est de signe positif. Pour la seconde interface, la *CBO* présente une diminution non linéaire alors que la *VBO* croît de façon linéaire quand la concentration d'azote varie de 0 à 0.05. Les *CBO* et *VBO* sont respectivement de signe positif et négatif pour $x < 0.02$ et changent de signe pour $x > 0.02$.

On rappelle que l'on a trouvé le même comportement qualitatif lors de l'étude des discontinuités des bandes des hétérostructures $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$.

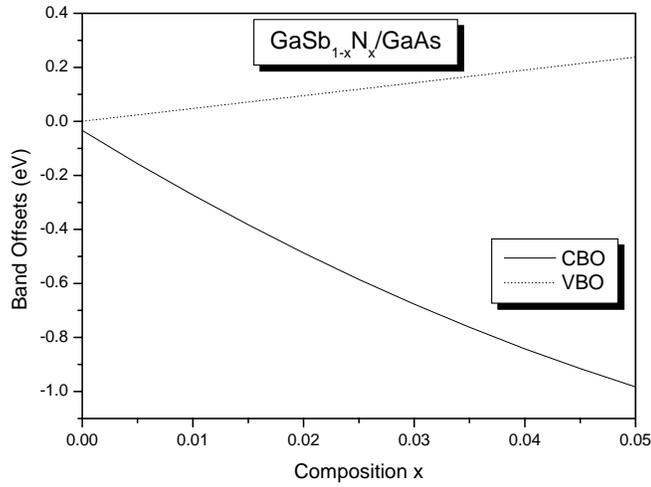
Le meilleur *fit* quadratique de nos résultats donne :

$$\Delta E_c (eV) = 122.98x^2 - 25.12x - 0.03 \quad (\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}) \quad (3.29)$$

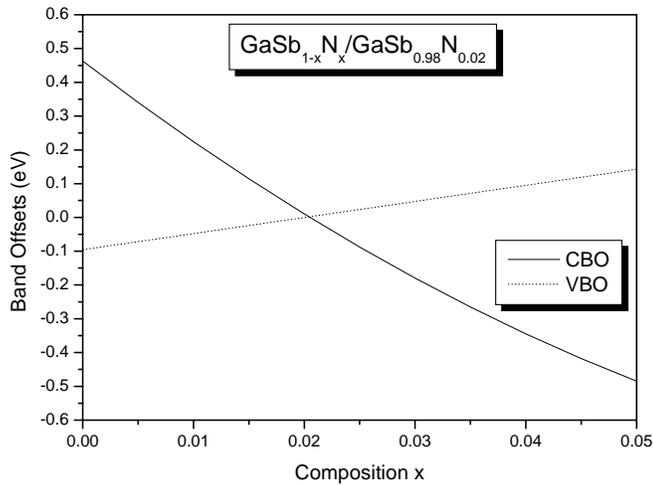
$$\Delta E_v (eV) = 4.75x \quad (\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}) \quad (3.30)$$

$$\Delta E_c (eV) = 122.90x^2 - 25.11x + 0.46 \quad (\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}) \quad (3.31)$$

$$\Delta E_v (eV) = 4.76x - 0.10 \quad (\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}) \quad (3.32)$$



a.



b.

Figure 3.39 – Discontinuités des bandes en fonction de la composition d'azote
(a. hétérointerface GaAs_{1-x}N_x/GaAs et b. hétérointerface GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{0.98}N_{0.02}).

3.3.3.4. Gaps énergétiques relaxé et contraints

Le *gap* énergétique du matériau $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ relaxé ainsi que ceux contraints du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ sont représentés sur la Figure 3.40 comme fonction de la composition d'azote x . Le *gap* contraint du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ diminue de façon non linéaire lorsque la composition d'azote varie de 0 à 0.05 et est plus faible que le *gap* du matériau $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ relaxé sur tout l'intervalle de compositions x . Quant au matériau contraint $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$, il a un *gap* de comportement similaire aux précédents mais avec des valeurs supérieures à celles correspondantes du matériau relaxé. Un *fit* quadratique de nos valeurs calculées donne :

$$E_g^{str} (eV) = 123.57x^2 - 29.90x + 0.69 \quad (\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}) \quad (3.33)$$

$$E_g^{str} (eV) = 123.53x^2 - 29.90x + 1.28 \quad (\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}) \quad (3.34)$$

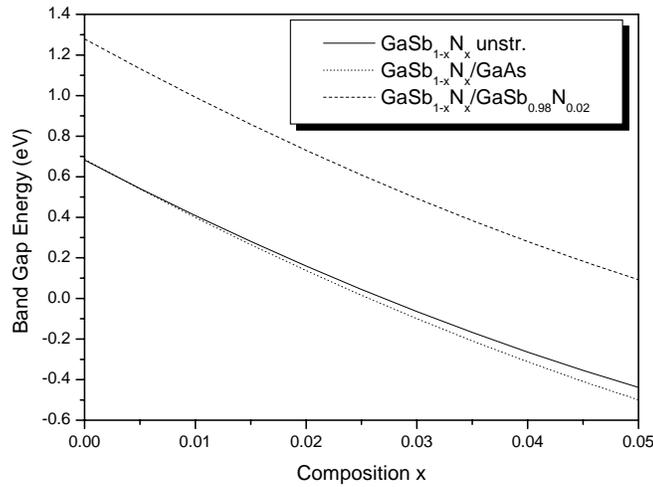


Figure 3.40 – Gaps énergétiques du matériau $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ relaxé puis contraint $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ en fonction de la concentration d'azote.

Le Tableau 3.22 rapporte nos valeurs calculées des *gaps* contraints au niveau des hétérointerfaces $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$.

Tableau 3.22. Gaps contraints au niveau des hétérointerfaces $GaSb_{1-x}N_x/GaSb$ et $GaSb_{1-x}N_x/GaSb_{0.98}N_{0.02}$ pour différentes concentrations d'azote.

Matériau	Gap contraint	
	Substrat	
	GaSb	$GaSb_{0.98}N_{0.02}$
GaSb	0.72 ^a	1.28 ^a
$GaSb_{0.99}N_{0.01}$	0.40 ^a	0.99 ^a
$GaSb_{0.98}N_{0.02}$	0.14 ^a	0.72 ^a
$GaSb_{0.97}N_{0.03}$	-0.10 ^a	0.49 ^a
$GaSb_{0.96}N_{0.04}$	-0.31 ^a	0.28 ^a
$GaSb_{0.95}N_{0.05}$	-0.50 ^a	0.09 ^a

^a Nos calculs.

Vu le manque de données bibliographiques sur les *gaps* contraints du $GaSb_{1-x}N_x$, nos résultats peuvent être pris comme référence

3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, ont été étudiées les propriétés optoélectroniques et mécaniques de nos matériaux $GaAs_{1-x}N_x$ et $GaSb_{1-x}N_x$ en fonction de la concentration d'azote. Un intérêt particulier a été accordé à l'effet du désordre compositionnel sur les différentes propriétés examinées.

Aussi ont été traitées les discontinuités des bandes de conduction et de valence dans les hétérostructures $GaAs_{1-x}N_x/GaAs_{1-y}N_y$ et $GaSb_{1-x}N_x/GaSb_{1-y}N_y$.

Les résultats obtenus [182-185] seront présentés et discutés dans la conclusion générale de notre travail.

Conclusion

Les objectifs que nous nous étions fixés dans le cadre de cette thèse et qui consistaient à l'investigation théorique des paramètres des structures des bandes des nitrures dilués $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$ ont été pleinement atteints.

En effet, nos investigations théoriques ont porté sur les différentes propriétés optoélectroniques et mécaniques de ces matériaux ainsi que sur les discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau des hétérointerfaces $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ du fait de leur grande importance dans le confinement des photons et des porteurs de charge dans les composants à hétérojonction. Deux cas particuliers ont été examinés pour chaque matériau : $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ d'une part et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ d'autre part.

Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode empirique des pseudopotentiels couplée à l'approximation du cristal virtuel, le modèle du champ de forces de valence généralisé par R.M.Martin et l'approche améliorée de J.M.Baranowski pour le calcul des propriétés optoélectroniques et mécaniques. La détermination des discontinuités des bandes au niveau des différentes hétérointerfaces a été menée dans le cadre de la théorie du modèle du solide de C.G.Van de Walle.

Toutes les propriétés ont été examinées en fonction de la concentration x d'azote allant de 0 à 0.05. Un intérêt particulier a été accordé à l'effet du désordre compositionnel sur ces propriétés.

Les principaux résultats de notre travail se résument ainsi [182-185] :

Propriétés optoélectroniques :

- La structure des bandes d'énergie des deux matériaux sous investigation est affectée par la présence du désordre compositionnel.
- L'incorporation d'une quantité même faible d'azote dans nos matériaux perturbe leurs structures électroniques. Toutes les bandes et de conduction et de valence sont affectées. Ces dernières semblent plus perturbées par la présence d'azote que les bandes de conduction. Les bandes d'énergie du GaAsN sont décalées dans le sens des énergies positives par rapport à celle du GaAs. Il en est de même pour le GaSbN mais par rapport au GaSb.
- Les *gaps* E_{Γ}^{Γ} , E_{Γ}^X , E_{Γ}^L des deux alliages diminuent non linéairement lorsque la concentration d'azote augmente.
- Une transition du *gap* direct E_{Γ}^{Γ} au *gap* indirect E_{Γ}^L est observée pour le GaAsN pour une concentration $x \cong 0.0255$ correspondant à un *gap* de croisement (*cross over*) de 1.005 eV. Le GaAsN est alors à *gap* direct pour $x \leq 0.0255$ puis à *gap* indirect pour $0.0255 < x \leq 0.05$.
- Pour le GaSbN, une transition du *gap* direct E_{Γ}^{Γ} au *gap* indirect E_{Γ}^L ait lieu pour $x \cong 0.003$ correspondant à un *gap* de 0.61 eV. Au-delà de $x \cong 0.021$, le *gap* demeure indirect mais avec une transition dans la direction de X à laquelle correspond un *gap* de 0.16 eV. Ainsi le GaSbN est à *gap* direct pour $x \leq 0.003$ et indirect au-delà.
- Un *gap* négatif est observé pour le GaSbN pour une concentration $x > 0.026$. L'existence d'un *gap* négatif a déjà été rapportée pour l'InSbN et peut être intéressante en vu de la réalisation de contacts métal-semiconducteur.

- Le *bowing* optique est plus important dans le GaSbN que dans le GaAsN.
- Dans les deux matériaux, la largeur de la bande de valence augmente au fur et à mesure que l'on incorpore davantage d'azote. Ceci pourrait être dû à l'interaction des électrons *s* et *p* de l'azote avec les électrons *d* du système et à la variation de l'énergie de liaison des électrons de valence.
- Les masses effectives des électrons et des trous diminuent de façon non linéaire avec l'augmentation de la concentration d'azote dans les deux alliages. Le taux de diminution est d'abord élevé puis il s'affaiblit notamment dans le GaAsN.
- Le *gap* antisymétrique (*gap* énergétique entre la première et la deuxième bande de valence au point de haute symétrie *X*) diminue non linéairement pour les deux matériaux lorsque *x* augmente indiquant par là même une diminution de leur caractère ionique.
- En accord avec le comportement des *gaps* antisymétriques, l'ionicité des matériaux sous examen diminue à mesure que *x* augmente.
- L'indice de réfraction et les constantes diélectriques statique et de haute fréquence de nos matériaux sont améliorés par la croissance de la concentration d'azote. Une tendance reconnaissable dans les alliages III-V conventionnels avec toutefois un taux d'augmentation beaucoup plus faible.

Propriétés mécaniques :

- Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , en considérant et en ignorant l'effet du désordre compositionnel, croissent avec des taux différents mais en gardant toujours le même comportement qualitatif.
- Le *bowing* des constantes élastiques augmente si l'on prend en considération l'effet du désordre. Ceci peut être relié à la différence d'électronégativité entre les atomes d'azotes et les anions du cristal hôte.
- L'existence de *bowing*, contrairement aux prédictions théoriques, lorsque l'effet du désordre est ignoré peut être expliquée par la non linéarité des éléments

matriciels du potentiel dont dépend la polarité de laquelle dépendent les constantes élastiques.

- Les constantes élastiques du GaAsN sont plus grandes que leurs homologues respectives du GaSbN.
- Les modules de compression, de shear et d'Young ont été calculés à partir des constantes élastiques. Tous ces modules augmentent de façon monotone avec la concentration d'azote. Ceci indique que plus cette concentration augmente plus la rigidité et la stabilité de nos matériaux sont améliorées.
- Ont été également déterminés le facteur d'anisotropie et le coefficient de Poisson. Ces derniers ne sont pratiquement pas affectés par le désordre compositionnel et leurs valeurs restent inchangées sur toute la gamme de concentration d'azote.

Discontinuités des bandes :

Les discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau des hétérointerfaces $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{1-y}\text{N}_y$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{1-y}\text{N}_y$ ont été étudiées pour différentes concentrations d'azote dans la couche supérieure et dans le substrat (x et y).

Pour les deux hétérointerfaces, nous avons trouvé que :

- Les discontinuités des bandes de conduction sont de signe négatif lorsque la concentration d'azote dans le substrat est inférieure à celle dans la couche supérieure (*i.e.* $y < x$) et changent de signe dans le cas contraire.
- Contrairement aux discontinuités des bandes de conduction, les discontinuités des bandes de valence restent positives tant que $y < x$ et deviennent négatives dans le cas contraire.
- L'alignement des bandes est de type I (*straddling*) quelque soient les concentrations d'azote x et y .
- Pour l'hétérointerface $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ (ou $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$), la discontinuité des bandes de conduction, de signe négatif, diminue non linéairement sur toute la gamme de concentration d'azote. Par contre la discontinuité des bandes de valence augmentent linéairement et est positive.

- Quant à l'interface $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ (ou $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$), la discontinuité des bandes de conduction présente une diminution non linéaire alors que la discontinuité des bandes de valence croît de façon linéaire lorsque la concentration d'azote varie de 0 à 0.05. Les discontinuités des bandes de conduction et de valence sont respectivement de signe positif et négatif pour $x < 0.02$ et changent de signe pour $x > 0.02$.

Les *gaps* contraints du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$, $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$, $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$ et $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ ont été aussi étudiés.

- Le *gap* contraint du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ (ou du $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}$) diminue non linéairement lorsque la concentration d'azote varie de 0 à 0.05 et est plus faible que le *gap* du matériau relaxé (non contraint). Quant au matériau $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}_{0.98}\text{N}_{0.02}$ (ou $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaSb}_{0.98}\text{N}_{0.02}$), il présente un *gap* ayant un comportement qualitatif similaire mais avec des valeurs plus grandes que celles du *gap* du matériau relaxé.

Le travail présenté dans cette thèse constitue une continuation des recherches sur le nitrure dilué GaAsN . Nos résultats concernant ses propriétés optoélectroniques sont en accord raisonnable avec les données expérimentales et/ou théoriques disponibles dans la littérature. Pour les propriétés mécaniques et les discontinuités de bandes se rapportant à ce matériau, nous sommes les premiers à notre connaissance à les rapporter. Nos résultats peuvent servir donc de référence.

Quant au GaSbN , nous pensons être parmi les pionniers qui travaillent dessus. Nos résultats concernant l'évolution du *gap* E_{Γ}^{Γ} en fonction de la concentration d'azote sont en bon accord avec ceux d'autres équipes de recherche. Le reste des résultats sur les propriétés optoélectroniques et mécaniques et sur les discontinuités des bandes constitue un enrichissement de la base de données, en formation, du GaSbN . Aussi peuvent-ils être pris comme référence.

Les résultats obtenus montrent la convenance des matériaux sous investigation pour l'optoélectronique et notamment dans le domaine des télécommunications par fibres optiques et les détecteurs, dans les régions spectrales de l'infrarouge et l'infrarouge moyen.

Bibliographie

- [1] I.Vurgaftman, J.R.Meyer, J. Appl. Phys. 94 (2003) 3675 and references cited therein.
- [2] W.Li, J.B.Heroux, W.I.Wang, J. Appl. Phys. 94 (2003) 4248.
- [3] T.Ashley, T.M.Burke, G.J.Pryce, A.R.Adams, A.Andreev, B.N.Murdin, E.P.O'Reilly, C.R.Pidgeon, Solid State Electron. 47 (2003) 387.
- [4] T.D.Veal, I.Mahboob, C.F.McConville, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 136801.
- [5] L.Buckle, B.R.Bennett, S.Jollands, T.D.Veal, N.R.Wilson, B.N.Murdin, C.F.McConville, T.Ashley, J. Cryst. Growth 278 (2005) 188.
- [6] M.Kondow, T.Kitatani, S.Nakatsuka, M.C.Larson, K.Nakahara, Y.Yazawa, M.Okai, K.Uomi, IEEE J. Quantum Electron. 3 (1997) 719.
- [7] W.Shan, W.Walukiewicz, J.W.Ager, E.E.Haller, J.F.Geisz, D.J.Friedman, J.M.Olson, S.R.Kurtz, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1221.
- [8] K.Kassali, N.Bouarissa, Microelectron. Eng. 54 (2000) 277.
- [9] C.W.Tu, J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) 7169.
- [10] M.Kondow, K.Uomi, A.Niwa, T.Kitatani, S.Watahiki, Y.Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1273.
- [11] G.Steinle, H.Riechert, A.Y.Egorov, Electron. Lett. 37 (2001) 93.
- [12] J.N.Baillargeon, K.Y.Cheng, G.E.Hofler, P.J.Pearah, and K.C. Hsieh, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 2540.

- [13] X.Liu, S.G.Bishop, J.N.Baillargeon, and K.Y.Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 208.
- [14] S.Miyoshi and K.Onabe, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 37 (1998) 4680.
- [15] W.G.Bi. and C.W.Tu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1934.
- [16] S.Sakai, Y.Ueta, and Y.Terauchi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 32 (1993) 4413.
- [17] M.Kondow, K.Uomi, K.Hosomi, and T.Mozume, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) L1056.
- [18] J.Sik, M.Schubert, G.Leibiger, V.Gottschalch, G.Kirpal, and J.Humlicek, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2859.
- [19] P.J.Klar, *Progress in Solid State Chem.* 31 (2003) 301 and references cited therein.
- [20] D.J. Wolford, J.A.Bradley, K.Fry, and J.Thompson, in *Proc. of the 17th Internat. Conf. on Phys. Of Semicond.*, edited by JD.Chadi and W.A.Harrison, Springer-Verlag, New York, 1984.
- [21] R.Schwabe, W.Seifert, F.Bugge, R.Bindermann, V.F.Agekyan, S.V.Pogarev, *Solid. State. Comm.* 55 (1985) 167.
- [22] I.H.Ho and G.B. Stringfellow, *J. Cryst. Growth* 178 (1997) 1.
- [23] M.Weyers, M.Sato, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1992) 1396.
- [24] J.W.Orton, *J. Electron. Mater.* 24 (1994) 263.
- [25] Y.Qiu, A.Nikishin, H.Temkin, V.A.Elyukhinand, Yu A.Kudriavtsev, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2831.
- [26] Y.Qiu, A.Nikishin, H.Temkin, N.N.Faleev, Yu A.Kudriavtsev, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 3242.
- [27] K.Uesugi, I.Suemune, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L1572.
- [28] J.B.Heroux, X.Yang and W.I.Wang, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1993) 2716.
- [29] J.S.Kinsey et al., *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1543.
- [30] Y.S.Jalili et al., *Electron. Lett.* 38 (2002) 343.
- [31] S.R.Kurtz, A.A.Allerman, E.D.Jones, J.M.Gee, J.J.Banas, and B.E.Hammons, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 729.
- [32] A.Balcioglu et al., *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2397.
- [33] K.D.Choquette et al., *Electron. Lett.* 36 (2000) 1388.
- [34] H.P.Xin, C.W.Tu, and M.Geva, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1416.
- [35] P.C.Chang, A.G.Baca, N.Y.Li, P.R.Sharps, H.Q.Hou, J.R.Laroche, and F.Ren, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2788.

- [36] N.Y.Li *et al.*, *Electron. Lett.* 36 (2000) 81.
- [37] C.J.Lin *et al.*, *J.Appl. Phys.* 90 (2001) 4565.
- [38] J.Neugebauer, C.G.Van de Walle, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 10568.
- [39] L.Bellaiche, S.H.Wie, A.Zunger, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 17568.
- [40] A.Lindsay, E.P.O'Reilly, *Solid State Comm.* 112 (1999) 443.
- [41] H.P.Xin, C.W.Tu, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2442.
- [42] S.Francœur, G.Sivaraman, Y.Qiu, S.Nikishin, H.Temkin, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1857.
- [43] B.Monemar, G.Pozina, *Progress in Quantum Electron.* 24 (2000) 239.
- [44] A.Franciosi, C.G.Van de Walle, *Surf. Sci. Reports* 25 (1996) 1.
- [45] E.P.O'Reilly, A.Lindsay, S.Tomic, P.J.Klar, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241 (2004) 3099.
- [46] N.Bouarissa, *Phys. Lett. A* 245 (1998) 285.
- [47] R.M.Martin, *Phys. Rev. B* 10 (1970) 4005.
- [48] J.M.Baranowski, *J. Phys. C Solid State Phys.* 17 (1984) 6287.
- [49] C.G.Van de Walle, *Phys.Rev. B* 39 (1989) 1871.
- [50] H.M.Cheong, Y.Zhang, A.Mascarenhas, J.F.Geisz, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 13687.
- [51] J.Leymarie, M.Leroux, G.Neu, *Semicond. Sci. Technol.* 4 (1989) 235.
- [52] X.Liu, M.-E.Pistol, L.Samuelsan, S.Schwetlick, and M.Seifert, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 1451.
- [53] X.Liu, M.-E.Pistol, L.Samuelsan, S.Schwetlick, and M.Seifert, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 7504.
- [54] W.G.Bi, C.W.Tu, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1608.
- [55] S.B.Zhang and A.Zunger, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 677.
- [56] S.B.Zhang and S.U. Huei, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1789.
- [57] R.Bhat, C.Caneau, L.Salamanca-Riba, W.Bi, and C.W.Tu, *J. Cryst. Growth* 195 (1998) 427.
- [58] T.Kitatani, M.Kondow, K.Nakahara, M.C.Larson, Y.Yazawa, M.Okai, K.Uomi, *J. Cryst. Growth* 201/202 (1999) 351.
- [59] Z.Pan, T.Miyamoto, D.Schlenker, F.Koyama, K.Iga, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 1012.
- [60] I.A.Buyanova, W.M.Chen, B.Monemar, H.P.Xin, and C.W.Tu, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 3781.
- [61] T.Miyamoto, T.Kagemaya, S.Makino, D.Schlenker, F.Koyama, K.Iga, *J.Cryst.*

- Growth 209 (2000) 339.
- [62] Z.Pan, L.H.Li, W.Zhang, Y.W.Li, R.H.Wu, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 214.
- [63] W.Li, M.Pessa, J. Likonen, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2864.
- [64] M.-A.Pinault, E.Tournier, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3404.
- [65] D.Gotthold, S.Govindaraju, J.Reifsnider, G.Kinsey, J.Campbel, A.Holmes Jr., J. Vac. Sci. Technol B 19 (2001) 1400.
- [66] W.J.Fan, S.F.Yoon, T.K.Ng, S.Z.Wang, W.K.Loke, R.Liu, A.Wee, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 4136.
- [67] G.M.Peake, K.E.Waldrip, T.W.Hargett, N.A.Modine, D.K.Serkland, J. Cryst. Growth 261 (2004) 398.
- [68] P.C.Chang, A.G.Baca, N.Y.Li, X.M.Xie, H.Q.Hou, E.Armour, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2262.
- [69] C.Monier, P.C.Chang, N.Y.Li, J.R.Laroche, A.G.Baca, H.Q.Hou, F.Ren, S.J.Pearton, Sol. State. Electron. 44 (2000) 1515.
- [70] N.Y.Li, P.C.Chang, A.G.Baca, X.M.Xie, P.R.Sharps, H.Q.Hou, Electron. Lett. 36 (2000) 81.
- [71] C.Monier, A.G.Baca, P.C.Chang, N.Y.Li, H.Q.Hou, F.Ren, S.J.Pearton, Electron. Lett. 37 (2001) 198.
- [72] P.C.Chang, N.Y.Li, A.G.Baca, H.Q.Hou, C.Monier, J.R.Laroche, F.Ren, S.J.Pearton, IEEE Electron. Dev. Lett. 22 (2001) 113.
- [73] T.Makimoto, H.Saito, T.Nishida and N.Kobayashi, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2984.
- [74] G.Pozina, I.Ivanov, B.Monemar, J.V.Thordson, and T.G.Anderson, J.Appl. Phys. 84 (1998) 3830.
- [75] R.Chtourou, F.Bousbih, S.BenBouazid, F.F.Charfi, J.C.Harmand, G.Ungaro, L.Largeau, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2075.
- [76] U.Tisch, E.Finkman, J.Salzman, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 463.
- [77] G.Leibiger, V.Gottschalch, B.Rheinlander, J.Sik, and M.Schubert, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1650.
- [78] J.Wagner, K.Kohler, P.Ganser, and N.Herres, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3592.
- [79] W.K.Hung, M.Y.Chern, Y.F.Chen, Z.L.Yang, Y.S.Huang, Phys. Rev. B 62 (2000) 13028.
- [80] S.Matsumoto, H.Yaguchi, S.Kashiwase, T.Hashimoto, S.Yoshida, D.Aoki,

- K.Onabe, J. Cryst. Growth 221 (2000) 481.
- [81] G.Leibiger, V.Gottschalch, B.Rheinlander, J.Sik, and M.Schubert, J. Appl. Phys. 89 (2001) 4927.
- [82] U.Tisch, E.Finkman, J.Salzman, Phys. Rev. B 65 (2002) 153204.
- [83] J.D.Perkins, A.Mascarenhas, J.F.Geisz, H.P.Xin, C.W.Tu, Phys. Rev. B. 64 (2001) 121301.
- [84] P.Perlin, S.G.Subramanya, D.E.Mars, J.Kruger, N.A.Shapiro, H.Siegle, E.R.Weber, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3703.
- [85] K.Uesugi, I.Suemune, T.Hasegawa, T.Akutagawa, and T.Nakamura, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 1285.
- [86] A.Polemini, M.Capizzi, M.Geddo, M.Fischer, M.Reinhardt, A.Forchel, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 2870.
- [87] I.Suemune, K.Uesugi, and W.Walukiewicz, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3021.
- [88] P.G.Szwacki, and P.Boguslawski, Phys. Rev. B 64 (2001) 161201.
- [89] T.Miyamoto, K.Takeuchi, F.Koyama, K.Iga, IEEE Photonics Technol. Lett. 9 (1997) 1448.
- [90] T.Kitatani, M.Kondow, T.Kikawa, Y.Yazawa, M.Okai, and K.Uomi, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) 5003.
- [91] M.Hetterich, M.D.Dawson, A.Y.Egorov, D.Bernklau, and H.Riechert, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 1030.
- [92] Y.Zhang, A.Mascarenhas, H.P.Xin, and C.W.Tu, Phys. Rev. B 61 (2000) 4433.
- [93] P.Krispin, S.G.Spruytte, J.S.Harris, and K.H.Ploog, J. Appl. Phys. 88 (2000) 4153.
- [94] P.Krispin, S.G.Spruytte, J.S.Harris, and K.H.Ploog, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2405.
- [95] E.V.K.Rao, A.Ougazzden, Y.Le Bellego, and M.Juhel, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1409.
- [96] G.Ungaro, G.Leroux, T.Teissier, J.C.Harmand, Electron. Lett. 35 (1999) 1246.
- [97] I.A.Buyanova, W.M.Chen, G.Pozina, J.P.Bergman, B.Monemar, H.P.Xin, C.W.Tu, Appl. Phys. Lett. 75 (501) 1999.
- [98] H.P.Xin, K.L.Kavanagh, Z.Q.Zhu, and C.W.Tu, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2337.
- [99] M.-A.Pinault, and E.Tournier, Appl. Phys. Lett. 78, (2001) 1562.
- [100] I.A.Buyanova, W.M.Chen, B.Monemar, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 6 (2001) 2 and references cited therein.
- [101] A.Polemini, M.Capizzi, M.Geddo, Phys. Rev. B 63 (2001) 195320.

-
- [102] R.A.Mair, J.Y.Lin, H.X.Jiang, E.D.Jones, A.A.Allerman, S.R.Kurtz, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 188.
- [103] B.Q.Sun, M.Gal, Q.Gao, H.H.Tan, C.Jagadish, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 4368.
- [104] A.Kaschner, T.Lüttgert, H.Born, A.Hoffman, A.Y.Egorov, H.Riechert, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1391.
- [105] H.Yaguchi, S.Kikuchi, Y.Hijikata, S.Yoshida, D.Aoki, K.Onabe, Phys. Stat. Sol. (b) 228 (2001) 273.
- [106] K.Onabe, D.Aoki, J.Wu, H.Yaguchi, Y.Shiraki, Phys. Stat. Sol. (a) 176 (1999) 231.
- [107] I.A.Buyanova, W.M.Chen, B.Monemar, H.P.Xin, C.W.Tu, Mat. Sci. Eng. B 758 (2000) 166.
- [108] H.Saito, T.Makimoto, N.Kobayashi, J. Cryst. Growth 170 (1997) 372.
- [109] P.R.C.Kent, A.Zunger, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2339.
- [110] Y.Zhang, A.Mascarenhas, J.F.Geisz, H.P.Xin, C.W.Tu, Phys. Rev. B 63 (2001) 85205.
- [111] P.R.C.Kent, A.Zunger, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 559.
- [112] J.F.Geisz, D.J.Friedman, J.M.Olson, S.R.Kurtz, and B.M.Keyes, J. Cryst. Growth 195 (1998) 401.
- [113] H.Saito, T.Makimoto, N.Kobayashi, J. Cryst. Growth 195 (1998) 416.
- [114] A.Janotti, S.B.Zhang, S.-H.Wei, C.G.Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 89 (2001) 086403.
- [115] C.Skierbiszewski, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2409.
- [116] W.Shan, Phys. Rev. B 62 (2000) 4211.
- [117] E.P.O'Reilly, A.Lindsay, S.Tomic, M.Kamal-Saadi, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 870.
- [118] P.R.C.Kent, A.Zunger, Phys. Rev. B 64 (2001) 115208.
- [119] E.D.Jones, N.A.Modine, A.A.Allerman, S.R.Kurtz, A.F.Wright, S.T.Tozer, X.Wei, Phys. Rev. B 60 (1999) 4430.
- [120] Y.Zhang, A.Mascarenhas, H.P.Xin, and C.W.Tu, Phys. Rev. B 61 (2000) 7479.
- [121] Y.Zhang, A.Mascarenhas, H.P.Xin, and C.W.Tu, Phys. Rev. B 63 (2001) 161303.
- [122] C.Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [123] F.Herman, Phys. Rev. 93 (1954) 93.
- [124] J.C.Phillips, and L.Kleinman, Phys. Rev. 116 (1956) 287.

-
- [125] J.C.Phillips, Phys. Rev. 112 (1958) 685.
- [126] M.L.Cohen and V.Heine, Phys. Rev. 112 (1961) 112.
- [127] D.Brust, J.C.Phillips, and F.Bassani, Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 94.
- [128] D.Brust and M.L.Cohen, Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 389.
- [129] I.V.Abarenkov, and V.Heine, Phil. Mag. 12 (1965) 529.
- [130] W.A.Harrison, Pseudopotential Theory of Metals, Benjamin, New York, 1966.
- [131] N.W.Ashcroft, Phys. Rev. Lett. 23 (1966) 48.
- [132] M.L.Cohen and T.K.Bergstresser, Phys. Rev. 141 (1966) 789.
- [133] M.L.Cohen and V.Heine, Solid State. Phys. 24 (1970) 37.
- [134] J.C.Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York, 1976.
- [135] J.R.Chelikowsky and M.L.Cohen, Phys. Rev. B 14 (1976) 552.
- [136] M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors, Spriger-Verlag, Berlin, 1989.
- [137] P.Y.Yu, and M.Cardona, Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties, Springer-Verlag, 2001.
- [138] W.Pickett, Computer Phys. Reports 9 (1985) 115.
- [139] H.Aourag, Pseudopotential Method, Theory and Practice, Winter College on Computational Condensed Matter Physics, SidiBelAbbès Univ. Algeria, 1995.
- [140] N.Nara and T.Kobayasi, J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 556.
- [141] N.Bouarissa, N.Amrane, and H.Aourag, Infrared Phys. Technol. 36 (1995) 755.
- [142] A.N.Volshinski, N.V.Ryshanova, L.Y.Vishenkov, and A.G.Obukhov, Phys. Stat. Sol. (b) 133 (1986) 735.
- [143] S.J.Lee, T.S.Kown, K.Nahm, and C.K.Kim, J.Phys. Condens. Matter 2 (1990) 3253.
- [144] J.E.Bernard and A.Zunger, Phys. Rev. B 36 (1987) 3199.
- [145] L.Vegard, Z.Phys. 5 (1921) 17.
- [146] M.J.P.Musgrave and J.A.Pople, Proc. Roy. Soc. (London) A268 (1962) 474.
- [147] P.N.Keating, Phys. Rev. 145 (1966) 637.
- [148] M.Levinshstein, S.Rumyantsev, M.Shur (Eds.), Hand Book Series on Semiconductor Parameters, vol. 1, World Scientific, Singapore, 1996.
M.Levinshstein, S.Rumyantsev, M.Shur (Eds.), Hand Book Series on Semiconductor Parameters, vol. 2, World Scientific, Singapore, 1999.
- [149] P.Vogl, J. Phys. C 11 (1978) 251.

-
- [150] J.Tersoff, Phys. Rev. B 30 (1984) 4874.
- [151] G.Margaritondo, Phys. Rev. B 31 (1985) 2526.
- [152] J.Wu, W.Shan, W.Walukiewicz, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 860.
- [153] D.E.Aspnes, C.G.Olson, D.W.Lynch, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 766.
- [154] N.Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 387.
- [155] W.Nakwaski, Physica B 210 (1995) 1 and references cited therein.
- [156] A.Bhourri, F.BenZid, H.Mejri, A.BenFredj, N.Bouarissa, M.Said, J.Phys. Condens. Matter 14 (2002) 7017.
- [157] J.R.Chelikowsky, T.J.Wagner, A.Jin, and J.H.Weaver, Phys. Rev. B 40 (1989) 9644.
- [158] N.Bouarissa, R.N.West, and H.Aourag, Phys. Stat. Sol. (b) 188 (1995) 723.
- [159] N.Bouarissa, Infrared Phys. Technol. 10 (1999) 423 and references cited therein.
- [160] A.Bechiri, N.Bouarissa, Superlatt. Microstruct. 39 (2006) 478 and references cited therein.
- [161] W.A.Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Freeman, San Francisco, 1980.
- [162] S.Y.Davydov, S.K.Tikhonov, Semiconductors 32 (1998) 947.
- [163] P.J.L.Herve, L.K.J.Vandamme, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.
- [164] V.P.Gupta, N.M.Ravindra, Phys. Stat. Sol. (b) 100 (1980) 715.
- [165] N.M.Ravindra, S.Auluck, V.K.Srivastava, Phys. Stat. Sol. (b) 93 (1979) 155.
- [166] G.A.Samara, Phys. Rev. B 27 (1983) 3494.
- [167] N.Bouarissa, K.Kassali, Phys. Stat. Sol. (b) 228 (2001) 663.
- [168] R.I.Cottam, J.A.Saunders, J. Phys. C 6 (1973) 2105.
- [169] S.Fahy, E.P.O'Reilly, Physica E 21 (2004) 881.
- [170] A.Arnoult, P.Gonzalez-Posada, S.Blanc, V.Bardinal, C.Fontaine, Physica E 23 (2004) 352.
- [171] S.Fahy, A.Lindsay, E.P.O'Reilly, IEE. Proc. Optoelectron. 151 (2004) 352.
- [172] W.Ulrici, B.Clerjaud, Physica B 376-377 (2006) 50.
- [173] A.J.Epkunobi, A.O.E.Animalu, Superlatt. Microstruct. 31 (2002) 247.
- [174] J.Wu, W.Walukiewicz, W.Shan, K.M.Yu, J.W.Ager, E.E.Haller, H.Lu, W.J.Schaff, Phys. Rev. B 66 (2002) 201403.
- [175] B.Gönül, K.Köksal, E.Bakir, Physica E 31 (2006) 148.
- [176] E.P.O'Reilly, A.Lindsay, Phys. Stat. Sol. (b) 216 (1999) 131.

- [177] A.Lindsay, E.P.O'Reilly, *Solid. State. Commun.* 118 (2001) 313.
- [178] F.Manghi, G.Riegler, C.M.Bertoni, G.B.Bachelet, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 3680.
- [179] C.Alibert, A.Joullié, A.M.Joullié, C.Anse, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 4946.
- [180] C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics, Fifth Ed.*, Wiley, New York, 1976
- [181] W.A.Harrison, S.Ciraci, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 1516.
- [182] A.Gueddim, R.Zerdoum, N.Bouarissa, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1618.
- [183] A.Gueddim, R.Zerdoum, N.Bouarissa, *Mater. Sci. Eng. B* 131 (2006) 111.
- [184] A.Gueddim, R.Zerdoum, N.Bouarissa, *Physica B* 389 (2007) 335.
- [185] A.Gueddim, N.Bouarissa, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7336.

Résumé

Dans ce travail nous avons présenté les propriétés optoélectroniques et mécaniques des nitrures dilués $\text{GaM}_{1-x}\text{N}_x$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) à structure zinc-blende pour des concentrations d'azote allant de 0 à 0.05 en utilisant la méthode des pseudopotentiels dans l'approximation du cristal virtuel et la méthode du champ de forces de valence.

Nous avons trouvé que l'incorporation de faibles quantités d'azote dans le $\text{GaM}_{1-x}\text{N}_x$ réduit considérablement les différents *gaps* d'énergie et conduit à un *gap* négatif dans le $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$. Les masses effectives des porteurs de charge ainsi que le facteur d'ionicté diminuent alors que la largeur de la bande de valence, l'indice de réfraction et les constantes diélectriques statique et de haute fréquence augmentent avec l'augmentation de la concentration d'azote.

Toutes les propriétés mécaniques excepté le facteur d'anisotropie et le coefficient de Poisson augmentent avec l'introduction davantage d'atomes d'azote. Le désordre compositionnel affecte toutes les grandeurs étudiées.

Ont été également étudiées les discontinuités des bandes de conduction et de valence au niveau des hétérointerfaces $\text{GaM}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaM}_{1-y}\text{N}_y$ dans la direction $[1\ 0\ 0]$ et pour $0 \leq x, y \leq 0.05$ en utilisant la théorie de Van de Walle. Nous avons trouvé que ces discontinuités des bandes de conduction et de valence sont respectivement de signe négatif et positif pour $y < x$ et qu'elles inversent leurs signes respectifs dans le cas contraire. L'alignement des bandes est de type I (*straddling*) sur toute la gamme des compositions x et y . Les *gaps* contraints diminuent non linéairement lorsque la concentration d'azote augmente.

Mots clés : — *nitrures dilués, propriétés optoélectroniques, mécaniques, discontinuités des bandes, méthode des pseudopotentiels, méthode du champ de forces de valence, théorie de Van de Walle.*

Abstract

In this work we have studied the optoelectronic and mechanical properties of $\text{GaM}_{1-x}\text{N}_x$ ($M = \text{As}, \text{Sb}$) dilute nitrides with zinc-blende structure for nitrogen concentration in the range 0-0.05, by means of the pseudopotential method and the valence-force-field model. It is found that the incorporation of small amounts of nitrogen in $\text{GaM}_{1-x}\text{N}_x$ reduces the energy band gaps and leads to a negative band gap in $\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$. Carriers' effective masses and ionicity factor decrease whereas the valence band width, the refractive index, the static dielectric constant and the high frequency one increase as the nitrogen concentration goes from 0 to 0.05.

All the mechanical properties except for the anisotropy factor and the Poisson's ratio increase with increasing nitrogen concentration. The compositional disorder affects all the examined quantities.

We have also examined the conduction- and valence-band offsets at the heterointerfaces $\text{GaM}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaM}_{1-y}\text{N}_y$ along the $[1\ 0\ 0]$ direction for $0 \leq x, y \leq 0.05$ using the Van de Walle theory. The conduction- and valence-band offsets are respectively of negative and positive sign when $y < x$ and they invert their respective sign in the reverse case. The band alignment is of type I (straddling) over all the range of compositions x and y . The energy band gap of the strained material decrease non-linearly when the nitrogen concentration increases.

Keywords : — *Dilute nitrides, optoelectronic, mechanical properties, band discontinuities, pseudopotential method, valence-force-field method, Van de Walle theory.*

0.05-0

$\text{GaM}_{1-x}\text{N}_x$ ($M = \text{As, Sb}$)

$\text{GaSb}_{1-x}\text{N}_x$

$0 \leq x, y \leq 0.05$

$\text{GaM}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaM}_{1-y}\text{N}_y$

$y < x$

(straddling)

- :

