

Université de Montréal

Étude théorique des propriétés structurales et électroniques de l'alliage
GaAsN

par
Nassima Madini

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

Novembre, 2004

© Nassima Madini, 2004.



QC

3

1154

2005

V.014

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude théorique des propriétés structurales et électroniques de l'alliage
GaAsN**

présenté par:

Nassima Madini

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

François Schiettekatte,	président-rapporteur
Laurent Lewis ,	directeur de recherche
Patrick Desjardins,	membre du jury

Mémoire accepté le:

21 / 04 / 05

REMERCIEMENTS

J'aimerais profiter de ces quelques lignes pour exprimer ma gratitude au Prof. Laurent Lewis pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et le remercier de la confiance et de la liberté qu'il m'a toujours accordées. Je tiens à adresser mes plus chaleureux remerciements au Prof. Michel Côté, qui par son intelligence et sa recherche constante du savoir m'a permis de faire de mon expérience un apprentissage constant. Je souhaite particulièrement le remercier pour le maximum d'information qu'il a pu me fournir tout au long de ce travail. Il a suivi régulièrement l'évolution de mes recherches et m'a toujours répondu avec une gentillesse qui m'a infiniment touché. Je tiens en lui dédiant ce travail, à lui exprimer mes très respectueuses reconnaissances.

Je remercie mes colocataires de bureau Patrick Lorazo et Danny Pérez pour leur précieuse aide en informatique.

Je suis également très reconnaissante à tous les chercheurs du groupe de recherche pour l'ambiance agréable : Guanghong Wei, Fedwa Elmellouhi, Vladimir Timochovski, Sébastien Hamel, Jean-François Brière, Jean-François Chabot, Philippe Beaucage, Jose Luis Iguain, Dmitry Makhov, Ralf Meyer, Pierre Carrier, Sébastien Langevin.

Je remercie le Prof. Richard Leonelli pour les discussions scientifiques fructueuses qui m'ont été très utiles pour mes recherches et l'accomplissement de ce mémoire.

Que les membres du jury reçoivent mes sincères remerciements, le Prof. François Schiettekatte et le Prof. Patrick Desjardins pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury.

Je voudrais également remercier le personnel académique et administratif du département de physique, et en particulier Mme Louise Lafortune ainsi que Mme Louise Grégoire, qui m'ont toujours répondu avec gentillesse et amabilité.

Je ne voudrais pas oublier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Je désire finalement exprimer ma plus profonde gratitude à ma mère qui avec ses encouragements, son exemple de ténacité et son appui inconditionnel m'a incité à poursuivre mes études et à développer mes talents.

RÉSUMÉ

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à l'étude de l'effet de l'apport d'azote sur les propriétés physiques de l'alliage GaAsN. Nous avons en particulier étudié les propriétés structurales et électroniques de cet alliage en nous servant de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation de la densité locale avec une base d'ondes planes et de pseudopotentiels.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés physiques des semi-conducteurs binaires GaAs et GaN. Par la suite, nous avons déterminé les structures géométriques d'équilibre des composés $\text{Ga}_{108}\text{As}_{107}\text{N}_1$, $\text{Ga}_{64}\text{As}_{63}\text{N}_1$ et $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$. Concernant les propriétés électroniques de l'alliage, nous avons mis en évidence la décroissance rapide de l'énergie de la bande interdite de l'alliage en fonction de la concentration d'azote, ce qui corrobore l'expérience. Nous avons aussi trouvé que, dans le GaAsN, l'azote favorise des interactions interatomiques dans les directions [110]. Finalement, nous avons étudié l'effet de la contrainte de croissance dans le GaAsN. Les résultats montrent que la contrainte n'affecte pas en général la structure de bandes électroniques de l'alliage mais renforce la décroissance du gap d'énergie.

Mots-clés : Théorie de la fonctionnelle de la densité, semiconducteurs III-V, alliage, GaAsN, bande interdite, structure de bande, contrainte épitaxiale.

ABSTRACT

In this project, we have been interested in studying the role of the nitrogen on the physical properties of GaAsN and their changes with nitrogen concentration. We have investigated especially structural and electronic properties by the method of density fonctionnel theory within the local density approximation, using a plane wave and pseudopotential's basis set.

We calculated firstly the physical properties of the binary semiconductors GaAs and GaN. Then we determined the geometry of the relaxed ground state for $\text{Ga}_{108}\text{As}_{107}\text{N}_1$, $\text{Ga}_{64}\text{As}_{63}\text{N}_1$ and $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$. We found that the energy gap decreases quickly compared to GaAs, which is in agreement with the experimental result. We also found that the nitrogen atom favors [110] directionnal interaction. Finally, we study the affect of the epitaxial constraint on GaAsN. We found that the constraint doesn't effect in general the electronic band structure but it reinforces the decrease of the band gap energy.

Key-words : Density Functional Theory, III-V semi-conductors, Alloy, GaAsN, energy gap, band structure, epitaxial constraint.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : L'ALLIAGE TERNAIRE GaAsN	3
1.1 Intérêt technologique	3
1.2 Croissance structurale du GaAsN	4
1.3 D'autres applications du GaAsN	6
1.4 Intérêt physique	7
1.4.1 Diminution de la bande interdite dans l'alliage	7
1.4.2 Discussion des états E_+ et E_-	10
1.4.3 Masse effective et dispersion des porteurs de charges	12
CHAPITRE 2 : CADRE THÉORIQUE	13
2.1 Méthodes <i>ab initio</i>	13
2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	17
2.2.1 Idée de la fonctionnelle de la densité	17
2.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn ^[1]	18
2.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn ^[1]	18
2.3.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn ^[1]	19
2.4 Équations de Kohn-Sham	21
2.5 Approximation de la densité locale	22
2.6 Ondes planes et théorème de Bloch dans le formalisme DFT	23

2.7	Approximations Numériques	24
2.7.1	Approximation de l'énergie de coupure	24
2.7.2	Échantillonnage des points k	25
2.7.3	Pseudopotentiels	25
2.7.4	Méthode des pseudopotentiels à normes conservées	26

CHAPITRE 3 : ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES COMPOSÉS BINAIRES

	GaAs ET GaN	27
3.1	Propriétés structurales	27
3.1.1	Structure cristalline	27
3.1.2	Modélisation et description de la méthode de calcul	27
3.1.3	Calcul des paramètres de maille et des modules de compression	28
3.2	Propriétés électroniques	29
3.2.1	Structure de bande	30
3.2.2	Masse effective	33
3.2.3	Densité d'états électroniques totale	35
3.3	Étude de la variation de niveaux de la bande de conduction en fonction de la pression hydrostatique	36

CHAPITRE 4 : ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ALLIAGE TERNAIRE

	GaAsN	40
I	Étude du GaAsN volumique	41
4.1	Introduction	42
4.2	Propriétés structurales du GaAsN	42
4.2.1	Modélisation	42
4.2.2	Détermination des structures d'équilibre	42
4.2.3	Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration	44
4.2.4	Influence d'une impureté d'azote sur la longueur des liens ato- miques dans le $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$	45
4.3	Propriétés électroniques	47
4.3.1	Effet de la relaxation structurale sur la structure électronique du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$	47
4.3.2	Variation du gap de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$	47

4.3.3	Confirmation de la coexistence de deux régimes structuraux du GaAsN influençant sa bande interdite	50
4.3.4	Calcul des pentes et vérification de la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration d'azote	52
4.3.5	Structure de bandes électroniques	52
4.3.6	Comparaison de la structure de bande du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ relaxé avec le $\text{Ga}_{32}\text{As}_{32}$	53
4.3.7	Étude de l'effet de la relaxation du $\text{GaAs}_{31}\text{N}_1$ sur le GaAs	53
4.3.8	Densité d'états électroniques totale du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$	55
4.3.9	Densité d'états électroniques partielles du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$	55
4.3.10	Effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$	56
II	Étude du GaAsN contraint	59
4.4	Introduction	60
4.5	Étude théorique de la contrainte structurale	60
4.6	Effet de la contrainte structurale sur les propriétés structurales	62
4.7	Effet de la contrainte sur les propriétés électroniques	63
4.7.1	Structure de bande électronique	63
4.7.2	Simulation du GaAs avec les contraintes structurale de la croissance épitaxiale du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$	64
	CONCLUSION	66
	BIBLIOGRAPHIE	68

LISTE DES FIGURES

1.1	<i>Spectre d'absorption d'une fibre optique fabriquée à base de silice (SiO_2).</i>	4
1.2	<i>Variation des bandes interdites en fonction des paramètres de maille des alliages III-V [2].</i>	6
1.3	<i>Spectre d'électrorélectance de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, avec $x=0.022$, déposé sur un substrat de GaAs. Le transition du gap du GaAs à 1.52 eV est notée $(E_0 + \Delta_0)$. Le déplacement du gap du $\text{GaAs}_{0.022}\text{N}_{0.978}/\text{GaAs}$ est observé à 1.19 eV (E_0). Un autre pic apparaît très bien à 1.83 eV, correspondant à l'énergie E_+ [3,4].</i>	9
3.1	<i>Structure zinc blende de l'arséniure de gallium.</i>	28
3.2	<i>Zone de Brillouin de la structure zinc blende.</i>	30
3.3	<i>(a) Exemples d'une maille élémentaire dans un réseau à deux dimensions, (b) Maille de Wigner-Seitz.</i>	31
3.4	<i>Structure de bande du GaAs.</i>	32
3.5	<i>Structure de bande du GaN.</i>	32
3.6	<i>Densité d'états électroniques du GaAs.</i>	36
3.7	<i>Densité d'états électroniques du GaN.</i>	37
3.8	<i>Variation des niveaux d'énergie aux points de haute symétrie en fonction de la pression hydrostatique pour le GaAs.</i>	38
3.9	<i>Évolution de la bande interdite du GaN en fonction de la pression hydrostatique.</i>	39
4.1	<i>Variation du paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration; en médaillon, les mesures expérimentales [5].</i>	45
4.2	<i>Influence de l'azote sur les liens Ga-As dans le cas du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ et du $\text{Ga}_{27}\text{As}_{26}\text{N}_1$.</i>	46
4.3	<i>Visualisation de la structure du $\text{GaAs}_{31}\text{N}_1$.</i>	48

4.4	<i>Comparaison de la structure de bande du GaAsN relaxé et non relaxé pour une concentration de 3.125% dans le système à 64 atomes. Les courbes discontinues représentent les bandes d'énergie du $Ga_{32}As_{31}N_1$ relaxé. Les courbes continues représentent les bandes d'énergie du $Ga_{32}As_{31}N_1$ non relaxé.</i>	49
4.5	<i>Déplacement de l'énergie de gap du GaAsN en fonction de la concentration d'azote calculé à l'aide de la méthode LAPW et la fonctionnelle GGA de Engel et Vosko (EV) à partir des structures relaxées de la section 1 de ce chapitre. Les points noirs représentent les structures CFC; les points blancs sont ceux qui représentent les structures CS; les cercles hachurés représentent les gaps d'énergie calculés dans le présent travail.</i>	51
4.6	<i>Comparaison de la structure de bande du $Ga_{32}As_{31}N_1$ avec celle du $Ga_{32}As_{32}$.</i>	54
4.7	<i>Comparaison de la structure de bande du $Ga_{32}As_{31}N_1$ avec celle du GaAs contraint (la contrainte étant les positions du GaAsN relaxées imposées au GaAs).</i>	54
4.8	<i>Densité d'états électroniques totale du $Ga_{32}As_{31}N_1$.</i>	55
4.9	<i>Densités d'états partielles du $Ga_{32}As_{31}N_1$.</i>	57
4.10	<i>Effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie du $Ga_{32}As_{31}N_1$.</i>	58
4.11	<i>Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration d'azote; $a_{\perp,theo}$ et $a_{\perp,exp}$ sont le paramètre de maille contraint théorique calculé dans le présent travail et le paramètre de maille expérimental, respectivement.</i>	63
4.12	<i>Structure de bandes d'énergie du GaAsN contraint (contrainte épitaxiale).</i>	64
4.13	<i>Structure de bandes du GaAs contraint par la contrainte épitaxiale appliquée au GaAsN (comme ci- haut).</i>	65

LISTE DES TABLEAUX

3.1	<i>Paramètres de mailles et modules de compression calculés dans le présent travail comparés aux résultats expérimentaux et théoriques de la littérature ; a est le paramètre de maille, l est la longueur de la liaison atomique et B est le module de compression.</i>	29
3.2	<i>Énergies de gap du GaAs et du GaN, respectivement, aux points de haute symétrie.</i>	33
3.3	<i>Masses effectives des porteurs de charges du GaAs au point Γ. m_{1C}^*/m_e est la masse effective de l'électron dans la première bande de conduction ; m_{tL}^*/m_e est la masse effective des trous lourds et m_{tL}^*/m_e est la masse effective des trous légers.</i>	35
3.4	<i>Comparaison de la valeur dE/dP (meV/bar) pour le GaAs et le GaN avec des valeurs expérimentales et théoriques de la littérature.</i>	37
4.1	<i>Tableau représentant les différentes structures optimisées ; x désigne la concentration d'azote dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.</i>	43
4.2	<i>Tableau comparatif des gaps d'énergie calculés par le code Abinit et ceux calculés par le code WIEN2K à partir des structures relaxées dans le présent travail ^[5].</i>	50

INTRODUCTION

Depuis la découverte des semi-conducteurs, la technologie de l'information ne cesse de progresser. En effet, grâce à leurs propriétés physiques remarquables, ils suscitent actuellement un intérêt croissant pour l'industrie des télécommunications. En particulier, la nature directe du gap de certains semi-conducteurs a permis l'essor de nombreux dispositifs optoélectroniques pour des applications dans le domaine des télécommunications par fibres optiques. En ce sens, l'avènement des lasers à semi-conducteurs a offert de nouvelles alternatives pour atteindre les meilleures transmissions à travers les fibres optiques.

Les défis pour l'industrie télécommunications est d'obtenir des matériaux qui permettraient les meilleures transmissions atténuation dans les fibres optiques. Un tel objectif n'est possible qu'à l'aide matériaux lasers émettant dans la gamme de longueurs d'ondes $1.3 \mu\text{m}$ et $1.55 \mu\text{m}$. Les lasers à semi-conducteurs seraient les matériaux de choix pour de telles applications. Actuellement, les matériaux les plus prometteurs dans ce domaine sont les semi-conducteurs III-V ^[6] car en variant leur composition, il est possible de couvrir une large gamme de longueurs d'ondes.

Récemment des études ont montré qu'il est possible d'atteindre efficacement la gamme de longueurs d'ondes destinées aux télécommunications par fibres optiques grâce au dopage de l'arséniure de gallium par l'azote ^[7]. En effet, l'incorporation de quelques pour cents d'azote dans le GaAs permet de réduire rapidement son gap d'énergie, et ainsi couvrir les longueurs d'ondes désirées. De plus, le gap d'énergie du GaAsN reste direct. Ces propriétés lui confèrent un potentiel considérable pour réaliser des matériaux lasers pour les fibres optiques. D'autre part, la présence d'azote dans l'alliage conduit à une réduction de son paramètre de maille. La combinaison de ces effets n'est pas habituelle dans les semi-conducteurs III-V, et permet de nombreuses applications telles que la fabrication de puits quantiques sur le GaAs, le InP, le InAs ou encore sur le silicium ^[4]. Par ailleurs, des applications dans le domaine photovoltaïque peuvent être réalisées ^[8].

Néanmoins, si les applications pratiques du GaAsN sont éventuellement importantes, la compréhension fondamentale du changement de ses propriétés physiques n'est pas encore très claire. En particulier, la réduction surprenante de son gap d'énergie par l'ajout d'azote reste un sujet à controverse, et fait d'ailleurs l'objet

d'intenses recherches actuellement ^[4,9]. C'est dans le but d'élucider l'origine du changement des propriétés du GaAs sous l'effet d'un dopage d'azote que nous dédions le présent travail.

Nous proposons une étude théorique de l'alliage GaAsN par des méthodes *ab initio* en faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette théorie est une des méthodes les plus utilisées actuellement pour simuler les propriétés de la matière à l'échelle atomique. Elle permet en fait la résolution de l'équation de Shrödinger en ne nécessitant aucun paramètre expérimental et en utilisant un minimum de ressources informatiques en comparaison à d'autres méthodes *ab initio*. Pour nos calculs, nous nous sommes servis du code Abinit, qui utilise une base d'ondes planes et des pseudopotentiels. Entre autre, nous utilisons l'approximation de la densité locale pour l'énergie d'échange et de corrélation.

Ce document est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre concerne une étude bibliographique, exposant nos recherches respectives sur le GaAsN. Ce chapitre sert d'introduction aux chapitres suivants.

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

Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude préliminaire des semi-conducteurs binaires, sur lesquels ont été construits le GaAsN. L'objectif de ce chapitre sert d'une part à reproduire les propriétés physiques connues des semi-conducteurs volumiques GaAs et GaN, et d'autre part de valider la méthode de calcul utilisée. Les résultats obtenus dans ce chapitre servent de référence à notre étude sur le GaAsN.

Le dernier chapitre, qui constitue la plus grande partie de ce mémoire, porte sur l'alliage ternaire GaAsN. Ce chapitre est divisé en deux parties. La première concerne l'étude des propriétés structurales et électroniques de l'alliage ternaire volumique et la seconde est dédiée à l'étude de l'effet de la contrainte structurale du composé GaAsN sur un substrat GaAs.

CHAPITRE 1

L'ALLIAGE TERNAIRE GaAsN

Dans ce chapitre nous proposons une brève synthèse des travaux sur l'alliage GaAsN permettant de mieux cerner et orienter notre recherche.

1.1 Intérêt technologique

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, actuellement le GaAsN compte parmi les matériaux les plus prometteurs pour l'optoélectronique. En particulier, le GaAsN révèle un intérêt considérable dans le domaine des télécommunications par fibres optiques. Celui-ci pourrait éventuellement émettre efficacement dans la gamme de longueurs d'ondes destinées à véhiculer l'information à travers les fibres optiques.

Les fibres optiques sont des matériaux généralement fabriqués à base de silice, qui est un composé oxygéné du silicium (SiO_2). Comme le montre la figure 1.1, leur spectre d'absorption fait apparaître un pic intense à la longueur d'onde $1.4 \mu m$. Ceci se traduit par une dispersion maximale de la lumière qui entraîne une forte perte de la propagation de l'information à cette longueur d'onde. Par contre, une plus faible dispersion dans les fibres optiques s'observe aux minima du spectre, soit à $1.3 \mu m$ et $1.55 \mu m$. En fait, ces fenêtres spectrales correspondent à la plus faible atténuation dans les fibres optiques, permettant d'éventuelles applications en transmission sur de longues distances, notamment dans le domaine des télécommunications. En effet, des performances réalisées dans la technologie des fibres optiques ont montré la possibilité d'acheminer une très grande capacité (soit de $15 Tbits/s$) sur de très grandes distances (pouvant atteindre jusqu'à 150 kilomètres) ^[10].

Dans cette dernière décennie les lasers à semi-conducteurs se sont imposés dans un nombre croissant d'applications en optoélectroniques, et notamment dans l'industrie des communications par fibre optique. Les semi-conducteurs III-V à gap direct tels que le GaAs, le InP et les alliages associés sont largement utilisés dans ce domaine d'application. L'intérêt paratique de ces semi-conducteurs provient du fait qu'il est possible de varier leurs gaps d'énergie et changer ainsi leurs propriétés

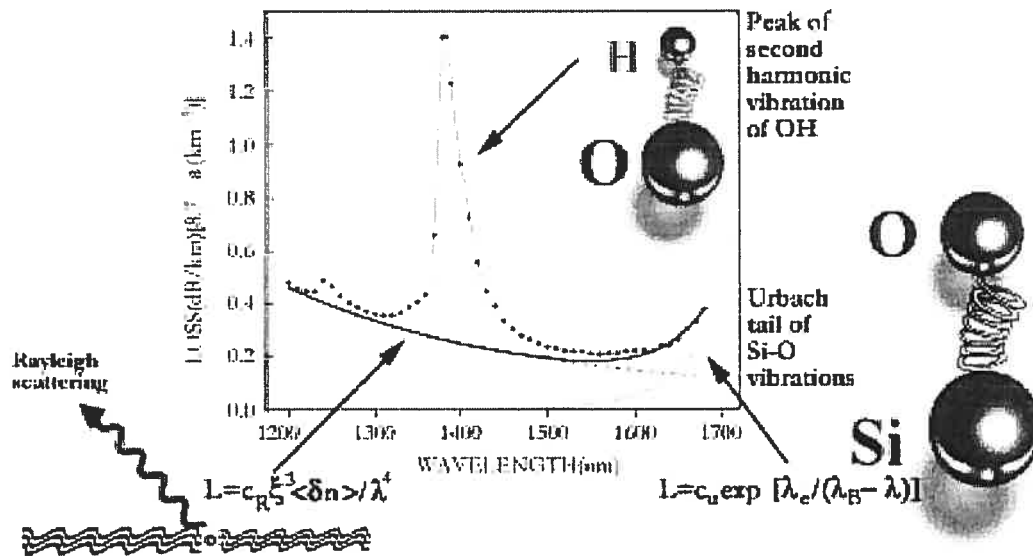


FIG. 1.1: Spectre d'absorption d'une fibre optique fabriquée à base de silice (SiO_2).

électroniques et optiques en variant leurs compositions ou encore en élaborant des hétérostructures, etc. Comme le montre la figure 1.2, en réalisant des alliages ternaires à partir des composés binaires III-V, une large gamme de longueurs d'ondes est ainsi couverte. L'une des alternatives les plus spectaculaires et les plus surprenantes pour atteindre efficacement le but des télécommunications par fibres optiques s'avère celle du dopage de l'arséniure de gallium par l'azote. En effet, l'incorporation de quelques pourcents d'azote dans le GaAs permet une décroissance très rapide de sa bande interdite en réduisant aussi son paramètre de maille. Cette réduction est très forte comparée aux autres semi-conducteurs III-V. En d'ailleurs, ce comportement est inhabituelle en comparaison même aux autres nitrures III-V, qui changent généralement leur bande interdite de façon très prononcée^[4].

En effet, les mécanismes responsables de ce changement dans les propriétés sont diverses et très controversés dans la littérature.

1.2 Croissance structurale du GaAsN

La technique la plus répandue pour la réalisation du GaAsN est l'Épitaxie par Jet Moléculaire (EJM ou encore MBE Molecular Beam Epitaxy). Cette méthode consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat sous vide poussé. Le prin-

cipe est en fait d'évaporer des molécules se trouvant dans des cellule par chauffage. Ces molécules sont transformées en gaz sous évaporation et vont venir se déposer progressivement sur le substrat sous vide poussé de l'ordre de 10^{-6} mbar. Le flux moléculaires en direction du substrat est contrôlé généralement en variant la température des cellules (voir la référence ^[11]). Par ailleurs, les sources utilisées dans la EJM peuvent être en phase solide comme le As, Ga, Al, In, Si ou en phase gazeuse comme le AsH₃, PH₃, Ga, In, Al ou (Si, Be). Cette technique a l'avantage d'utiliser des matériaux de très haute pureté. Cependant, la durée de la croissance est lente.

Dans le cas du GaAsN, la croissance cristalline se fait sur le GaAs. Les sources de gallium et l'arsenic sont généralement introduites dans les cellules en phase solide ou gazeuse ; par la suite, ils sont évaporés par chauffage. Pour l'azote, plusieurs types de précurseurs ont été utilisées comme source. Il s'agit des gaz NH₃ ^[12-14] et d'azote (N₂) ^[15] et les organo-métalliques comme le diméthylhydrazine (DMHy) ^[16], le monométhylhydrazine ^[17], L'hydrazine ^[18], Le tertiarybutylhydrazine (TBHy) ^[19] et le trifluorure d'azote NF₃ ^[18]. très efficace pour fournir l'azote.

Dans le NH₃, l'azote est dissocié par chauffage dans les cellules sources. Dans le cas du N₂, la fragmentation de l'azote nécessite de très hautes températures. Pour ce faire, des cellules plasma sont utilisées. Celles-ci induisent la décharge du N₂ par ionisation. Ainsi, un flux radical (RF) d'azote est obtenu. La puissance du RF varie entre 200 et 500 Watt. Le contrôle de la croissance se fait par la pression. Cette technique permet d'atteindre des concentrations plus élevées d'azote. Quant à la série des organo-métalliques, la technique est une croissance en phase vapeur. Cette technique est en fait couplée à L'EJM.

La croissance utilisant ces organo-métalliques est l'épitaxie en phase vapeur des organo-métalliques (EPVOM, MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapor Phase). Cette technique est basée sur la réaction de flux gazeux organiques à la surface d'un substrat à haute température. Dans cette méthode toutes les sources sont en phase gazeuse et ce qui la distingue de la EJM est qu'elle ne nécessite pas de vide poussé. D'autre part, l'accès à des vitesses de croissance élevées est possible. Dans le GaAsN, les sources utilisées pour la croissance d'azote sont, par exemple, le Triméthylgallium ou le Diéthylarsenic pour les éléments Ga et As, respectivement. Les précurseurs d'azote sont les organo-métalliques indiqués dans le paragraphe précédent. À l'aide de cette méthode de croissance, des concentrations allant jusqu'à 10% d'azote ont

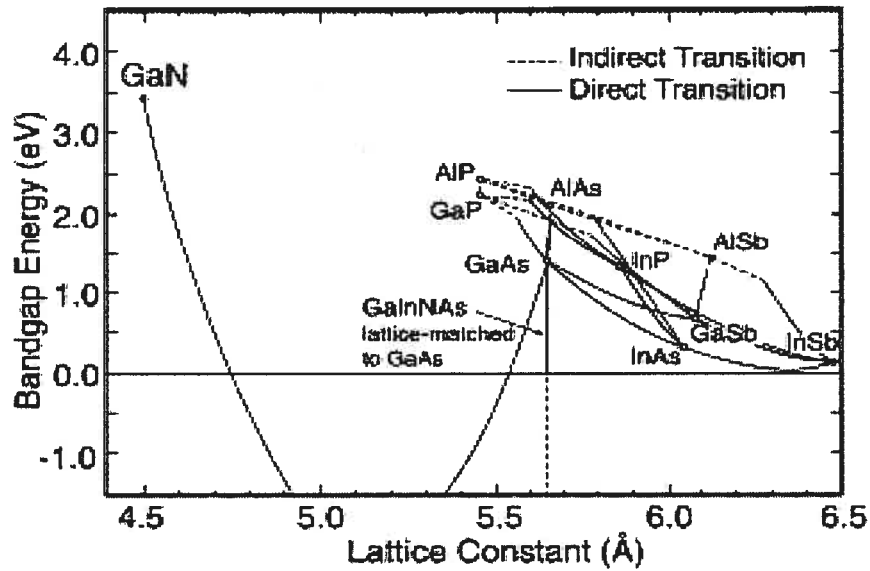


FIG. 1.2: Variation des bandes interdites en fonction des paramètres de maille des alliages III-V [2].

pu être réalisées.

En fait, ces méthodes de croissance induisent de nombreux processus physico-chimiques influençant les propriétés du GaAsN. Par exemple, la vitesse de croissance, la température de croissance et la pression sont à l'origine de défauts tels que : les défauts morphologiques, l'incorporation d'impuretés comme l'hydrogène ou les oxydes lors de la croissance, etc. En ce sens, d'intenses recherches se font pour comprendre les processus de croissance du GaAsN. Malheureusement, il est difficile de simuler ces mécanismes de croissance. Par exemple, la majorité des calculs *ab initio* modélisant la croissance des matériaux se font sur les effets des contraintes de tension ou de compression à la surface du substrat et du matériau accru.

1.3 D'autres applications du GaAsN

Les applications du GaAsN sont très variées, par exemple, des puits quantiques construits à base du GaAsN que l'on dépose sur des substrats de GaAs ou de InP, InAs permettent l'obtenir des dispositifs des gaps d'énergie allant de 0.6 eV à 1 eV [4], utilisés comme détecteurs ou émetteurs de lumière. Pour des concentrations données d'azote, de tels dispositifs permettent aussi l'émission dans la gamme de longueurs

d'ondes opérant dans le domaine des télécommunications mentionné ci-haut.

D'autre part, le GaAsN entre dans le cadre de nombreuses autres applications en photonique et en microélectronique. Par exemple, l'incorporation de 2 % d'azote dans le GaAs permet d'obtenir un alliage ayant un paramètre de maille compatible avec le silicium. En effet, des matériaux à gap direct réalisées par le dépôt de tels alliages sur le silicium peuvent ainsi être synthétisés. Par la suite, il est possible d'obtenir des matériaux non seulement intéressants du point de vue économique en considérant l'abondance du silicium dans la nature, mais aussi du point de vue technologique. De plus, cette technique est très bien maîtrisée.

Ajoutons que le GaAsN est un très bon matériau pour la fabrication de cellules solaires [8]. En effet, le remplacement de quelques cellules solaires de InGaP-GaAs par des cellules à base de InGaAsN/GaAsN, améliore le rendement de l'effet photovoltaïque* de 70% [4,8].

Relativement à ses intérêts pratiques, le GaAsN occupe de plus en plus les chercheurs. Ses propriétés physiques particulières, son énergie de gap directe, la réduction de son énergie de gap rapide pouvant couvrir la gamme de longueurs d'ondes de l'infrarouge (bande interdite allant 0.8 eV à 1 eV) selon la concentration de l'azote incorporée dans l'alliage lui procure des avantages aussi bien pratiques que fondamentaux. D'ailleurs, nous dédions à ce propos la section suivante pour exposer les différentes étapes de recherche réalisées pour la compréhension des propriétés physiques du GaAsN.

1.4 Intérêt physique

1.4.1 Diminution de la bande interdite dans l'alliage

L'expérimentation sur les matériaux fabriqués à base de l'alliage ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ s'est intensifiée au début des années 90 suite aux succès remportés dans le domaine des matériaux III-V. La combinaison des différents éléments chimiques qui composent ces matériaux permet de varier leurs propriétés structurales et électroniques. En particulier, elle permet de changer leurs paramètres de maille ainsi que leurs bandes interdites et ce, en fonction de la concentration (voir la figure 1.2). L'une des propriétés les plus remarquables de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ est la diminution

*L'effet photovoltaïque consiste à transformer l'énergie lumineuse en électricité.

rapide de son gap d'énergie sous l'effet d'azote.

Généralement, le changement du gap dans les alliages de type $AB_{1-x}C_x$ est bien représenté par la règle suivante :

$$\Delta E_g(x) = E_g(x) - [(1-x)E_g(AC) + xE_g(BC)] = -bx(1-x). \quad (1.1)$$

L'expression 1.1 fait apparaître un coefficient, b , “*le bowing*”, relié à la courbure du gap d'énergie en fonction de la concentration. Sa valeur est habituellement de l'ordre de 1 eV. Exceptionnellement, dans le cas des nitrures III-V, b est de l'ordre de 18-20 eV, dépendant fortement de la concentration d'azote [4]. Il est encore plus grand pour de faibles concentrations d'azote ($x < 1\%$), pouvant atteindre 26 eV [9]. Pour le GaAsN, le coefficient b peut atteindre 40 eV, dans le cas des très faibles concentration d'azote dans l'alliage. Du point de vue fondamental, cette anomalie a incité de nombreux chercheurs à étudier les mécanismes responsables du comportement plutôt particulier de cet alliage.

De nombreuses études ont mis en évidence la réduction du gap en fonction de la concentration d'azote. Les premiers calculs théoriques furent effectués par le modèle diélectrique de Van Vechten [4]. La réduction du gap est expliquée par l'électronégativité de l'atome d'azote. Ces calculs montrent un très bon accord avec l'expérience pour les concentration d'azote inférieures à 2 %. Par contre, selon ce modèle des gaps négatives sont trouvés pour les plus grandes concentrations et la *courbure* maintient une valeur constante. Ces derniers résultats ont été malheureusement contredits par des mesures expérimentales de photoluminescence [4,20,21]. En fait, la valeur de la *courbure* b décroît avec la concentration d'azote. Des calculs *ab initio* basés sur la LDA ont confirmé la validité de ces expériences, mais dans la limite des concentrations supérieures à 2% [4,22-24]. La réduction de b a été expliquée par la nature très localisée de la perturbation qu'introduit l'azote dans l'alliage. Cet effet est de même associé à la plus petite taille de l'atome d'azote ainsi qu'à sa nature chimique électro-négative différente comparée à celles du gallium et de l'arsenic.

Une étude plus récente, employant la méthode de la DFT dans le cadre de la LDA, qui utilisent une base FPLMTO (Full Potentiel linear Muffin-tin Orbital Method) [25], appuient ces explications. Or, selon cette étude la diminution du gap est plutôt attribuée à une brisure de symétrie dans l'alliage, qui fait en sorte qu'il y a interaction entre les orbitales L et Γ du GaAs par la présence d'azote.

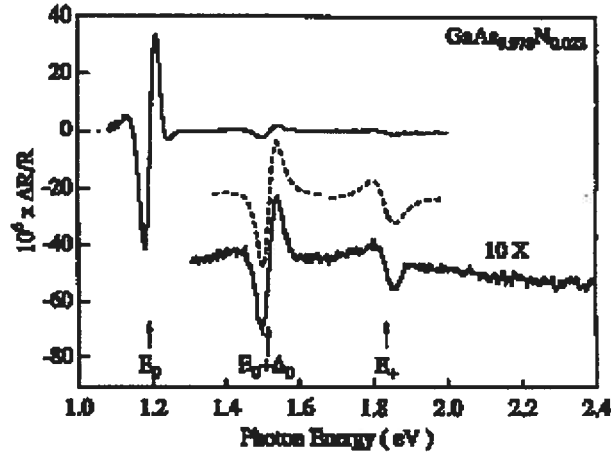


FIG. 1.3: Spectre d'électrorélectance de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, avec $x=0.022$, déposé sur un substrat de GaAs. La transition du gap du GaAs à 1.52 eV est notée ($E_0 + \Delta_0$). Le déplacement du gap du $\text{GaAs}_{0.978}\text{N}_{0.022}/\text{GaAs}$ est observé à 1.19 eV (E_0). Un autre pic apparaît très bien à 1.83 eV, correspondant à l'énergie E_+ [3,4].

En outre, les calculs LDA montrent de meilleurs résultats pour la valeur de la courbure b en tenant compte de l'effet de la contrainte de croissance du GaAsN/GaAs [4,24].

Entre autres, toutes les mesures de photoluminescence montrent un déplacement considérable du pic de résonance vers l'infra-rouge quand la concentration d'azote augmente. De plus, les pics d'absorption montrent une transition directe du maximum de la bande de valence vers le minimum de la bande de conduction. De plus, ces mesures montrent que la diminution du gap d'énergie sous l'effet de l'azote est rapide. Pour une concentration de 2.2 % d'azote le gap diminue d'environ 330 meV. Dans la figure 1.3 le spectre d'électrorélectance de la composition $\text{GaAs}_{0.978}\text{N}_{0.022}$ illustre bien ces transitions [3].

D'autre part, plusieurs résultats expérimentaux et modèles théoriques indiquent que cette bande se définit par un mélange d'états d'azote et de GaAs. Ainsi, la première bande de conduction serait la conséquence d'une superposition d'états.

D'autres calculs utilisant des modèles empiriques et des pseudopotentiels [9], n'indiquent aucun état d'azote dans la première bande de conduction. Néanmoins, quelques études suggèrent que l'état électronique de l'azote est supposé être très éloigné de la première bande de conduction et ne l'affecte que par un effet perturbatif [4,26]. Nous parlerons plus en détail de cet effet dans la section suivante.

Par ailleurs, bien d'autres explications ont été avancées pour interpréter cette diminution du gap. Par exemple, la formation d'agrégats d'azote, et en particulier de paires d'azotes, est fréquemment discutée dans la littérature. Cette suggestion est vérifiée à l'aide de la loi suivante :

$$\Delta E_g(x) = \beta x^\alpha,$$

où x est la concentration du dopant. α est un exposant compris entre 0 et 1. Dans le cas des semi-conducteurs dopés de type n ou p [†] où l'impureté présente des états liés (localisés), la valeur de α est $\frac{1}{3}$ [27]. Cependant, dans le cas où l'impureté incorporée dans le semi-conducteur est isoélectronique [‡], la valeur du coefficient α est très proche de 1. Concernant le dopage de l'arséniure de gallium par l'azote, bien que l'azote isolé ne forme pas d'états liés, les paires d'azote dans le GaAsN en forment des états liés, donnant une valeur de $\alpha = \frac{2}{3}$. Or, le GaAsN est un semi-conducteur isoélectronique, étant donné que l'azote remplace l'arsenic qui est de la même colonne ; par conséquent, α devrait prendre la valeur 1. En fait, dans le cas du GaAsN la valeur vaut deux fois celle des semi-conducteurs dopés de type n ou p ($\alpha = 2 \times \frac{1}{3}$) [27]. Selon certains chercheurs, le facteur deux indique que l'azote est présent en paires dans l'alliage et forme des états liés [4,9,27].

Cette anomalie, existant particulièrement dans le GaAsN, nécessite encore le besoin d'être clarifiée. La question qui se pose est la suivante : comment doit-on considérer le GaAsN ? Comme semi-conducteur dopés de type n ou p, isoélectronique, ou comme appartenant à une nouvelle classe de semi-conducteurs ?

1.4.2 Discussion des états E_+ et E_-

Comme le montre la figure 1.3, des mesures d'électroréflectance font apparaître deux pics de résonance. L'énergie qui correspond à la plus petite longueur d'onde est notée E_- . Elle représente la transition de l'énergie de gap au point Γ . La seconde énergie, notée E_+ , correspond à une transition d'énergie plus grande (troisième pic sur la figure 1.3). Mentionnons que le deuxième pic qui apparaît sur ce spectre

[†]Ce type de semi-conducteurs est dopés par des charges.

[‡]les semi-conducteurs isoélectroniques sont des alliages de semi-conducteurs dans lesquels on remplace une de leur composante par un élément de la même colonne. L'impureté dans ce type d'alliage ne forme aucun état lié [26].

correspond à une transition optique du spin-orbite de la bande de valence ($E_- + \Delta_0$) [26]. De plus les expériences révèlent que l'énergie des états E_- diminuent au fur et à mesure que l'on ajoute de l'azote; tandis que l'énergie des états E_+ croît proportionnellement avec l'ajout d'azote [4,26].

En parallèle, plusieurs calculs confirment l'existence des énergies E_- et E_+ . C'est le cas en particulier du modèle empirique *band anti-crossing* (BAC) [4,24,28], où les états électroniques sont interprétés comme étant une combinaison linéaire de deux fonctions d'ondes, l'une reliée à l'atome d'azote et l'autre à la première bande de conduction du GaAs volumique au point Γ :

$$|\Psi\rangle = c_1 |\Psi(N)\rangle + c_2 |\Psi(GaAs)\rangle. \quad (1.2)$$

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

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ [E_0 + E_N] \pm \sqrt{[E_0 - E_N]^2 + 4xC^2} \right\}, \quad (1.3)$$

où E_0 est l'énergie de la première bande de conduction du GaAs, E_N est l'énergie du niveau d'azote et C représente le terme d'interaction entre $|\Psi(N)\rangle$ et $|\Psi(GaAs)\rangle$. Les énergies E_- et E_+ sont donc considérées comme étant une conséquence de l'interaction entre l'atome d'azote isolé et la première bande de conduction du GaAs au point Γ [4,24]. De plus, ces calculs suggèrent que la première bande de conduction E_- porte un caractère plutôt délocalisé, alors que à l'état E_+ il serait complètement localisé. De ce fait, il est supposé être un état venant essentiellement de l'azote.

Plus récemment, des calculs *ab initio* effectués par la méthode LMTO [25] confirment l'existence de ces deux états. Ils suggèrent que la formation des états E_+ et E_- résulte d'une brisure de symétrie introduite par l'azote. Les états E_+ sont identifiés avec les états L_{c1} du GaAs, et les états E_- découlent de l'interaction entre les états L et Γ au centre de la zone de Brillouin. Ces résultats ne montrent aucun état localisé d'azote dans la structure de bande.

Selon Zhang et al [29], les états d'énergie E_- sont supposés être localisés et seraient à l'origine de la décroissance de la mobilité électronique. Quant aux niveaux E_+ , ils représentent une combinaison linéaire entre les états singuliers d'azote $a_1(N)$ et des états singuliers $a_1(L)$ [29].

La résonance Raman montre que l'état d'énergie E_+ interagit avec les phonons optiques au point L . Ce résultat a été démontré par des calculs *ab initio* qui utilisent l'approximation de la densité locale [4].

1.4.3 Masse effective et dispersion des porteurs de charges

En général, la masse effective décroît lorsque le gap d'énergie diminue dans les semi-conducteurs III-V. Or, dans le cas des nitrures semi-conducteurs III-V, la masse effective est proportionnellement liée à la concentration d'azote. De plus, la première bande de conduction s'avère non parabolique [26]. Dans le GaAsN, l'effet de l'azote sur la masse effective est controversé. Les premières mesures ont été réalisées par Hai et al [30], et Skierbiszewski et al [31] avec des résultats contradictoires. Les mesures de Hai, utilisant la méthode ODCR (cyclotron resonance), montrent une décroissance de la masse effective par rapport à la croissance de la concentration d'azote. Au contraire, les mesure effectuées par Skierbiszewski et al démontrent une relation de proportionnalité entre la masse effective et la concentration d'azote. Ces résultats ont été appuyés par la plupart des modèle théoriques, comme le modèle empirique du BAC [24,28], ainsi que par la méthode des liaisons fortes [4,32]. Cependant, il reste quelques expériences qui démontrent que la masse effective est inversement proportionnelle à la concentration d'azote, comme dans le cas des mesures d'électro-réfectance effectuées par Zhanget al [27]. Par ailleurs, les calculs LDA montrent que la masse effective décroît lorsque la concentration d'azote augmente. Cependant, ces résultats sont considérés erronés vu que la LDA sous-estime ou encore parfois est invalide pour le calcul des masses effectives.

CHAPITRE 2

CADRE THÉORIQUE

Le présent chapitre expose le cadre théorique sur lequel s'appuie l'ensemble de nos simulations numériques. En premier lieu, nous présentons les fondements des méthodes *ab initio*. Ces méthodes, issues de l'équation de Schrödinger, permettent en théorie d'avoir accès à toutes les propriétés physiques du système. Elles ne font intervenir que les constantes fondamentales de la physique et ne comportent donc aucun paramètre empirique. Aussi, nous parlerons des premières approximations physiques introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger. Par la suite, nous discuterons de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les différentes approximations utilisées dans ce cadre sont également mentionnées, en particulier nous discuterons de l'approximation de la densité locale et de celle des pseudopotentiels. Nous parlerons également de la base d'ondes planes employée dans le code que nous avons utilisé (*Abinit*). Nous exposons, finalement, quelques approximations numériques qui nous ont été très utiles lors de la convergence de nos calculs.

2.1 Méthodes *ab initio*

La connaissance exacte des propriétés de la matière fait appel à la théorie de la mécanique quantique. Cette théorie, qui permet d'étudier les systèmes à l'échelle atomique, repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger. À partir de la seule connaissance de l'hamiltonien du système, toutes les propriétés de la matière sont, en principe, déterminées en résolvant cette équation qui s'écrit en général comme suit :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

L'équation 2.1 est une équation différentielle qui permet de trouver les valeurs propres que sont les énergies E du système et les vecteurs propres que sont ses fonctions d'ondes Ψ_i en définissant l'opérateur H l'hamiltonien du système. Pour un système à N corps, dans son état fondamental, l'équation stationnaire de Schrödinger s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ - \sum_{\text{noyaux}} \frac{\hbar^2 \nabla_n^2}{2m_n} - \sum_{\text{electrons}} \frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} + v_{n-n}(\mathbf{r}) + v_{e-n}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} \Psi = E\Psi. \quad (2.2)$$

Les deux premiers termes du premier membre de l'équation 2.2 représentent l'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement. Les trois derniers termes représentent, dans l'ordre, l'interaction noyau—noyau, noyau—électron et la répulsion coulombienne électron—électron, \hbar étant la constante de Planck.

En fait, la résolution de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien de l'équation 2.2 n'est possible de manière exacte que dans le cas des systèmes mono-électroniques. De nombreuses approximations ont été élaborées afin de résoudre le problème. La première est celle de *Born-Oppenheimer*, basée sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons (3 à 5 ordres de grandeur). Par conséquent, les noyaux atomiques sont considérés comme étant fixes alors que les électrons sont considérés comme étant en perpétuel mouvement autour des noyaux immobiles dans un champ moyen créé par ceux-ci. L'équation de Schrödinger 2.2 peut être alors séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. L'équation 2.2 est réécrite comme suit :

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

L'hamiltonien est exprimé en unités atomiques, $\hbar^2/m_e = 1$ et $e^2 = 1$. Les trois termes qui interviennent dans l'expression de cette équation sont, respectivement, l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ moyen des noyaux et la corrélation électronique. Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier l'hamiltonien de l'équation 2.2, la résolution de l'équation de Schrödinger reste néanmoins complexe à cause du terme de corrélation électronique de l'équation 2.1. L'approximation devient d'autant plus compliquée que le nombre d'électrons devient important. Donc cette approximation ne suffit donc pas à elle seule pour résoudre l'équation de Schrödinger. De ce fait, l'approximation de Hartree a été introduite. Celle-ci suppose au préalable que les électrons, étant indépendants, sont soumis à un potentiel qui prend en compte l'attraction du noyau écranté par la répulsion due aux autres électrons. Par conséquent, chaque

électron du système polyélectronique est décrit par sa propre fonction d'onde. La fonction d'onde totale peut donc s'écrire comme étant le produit de fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\mathbf{r}_i) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \dots \psi_n(\mathbf{r}_n),$$

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

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0, \quad (2.3)$$

où la fonction d'onde électronique tient compte de la condition de normalisation $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Le numérateur de l'équation 2.3 est défini par l'intégrale suivante :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\mathbf{r},$$

et E_0 est la plus petite des valeurs propres de H . Cela veut dire que chaque énergie moyenne calculée à partir d'une certaine fonction propre d'essai de l'hamiltonien H est supérieure ou égale à l'énergie fondamentale exacte du système. Donc, dans la méthode variationnelle, la meilleure fonction d'onde est obtenue en minimisant l'énergie électronique effective 2.3 par rapport aux paramètres de la fonction d'onde (choisis en utilisant des critères physiques), et la valeur minimale ainsi obtenue constitue une approximation du niveau fondamental du système. En utilisant ce principe, Hartree a introduit une méthode d'itération fondée sur l'auto-cohérence (self-consistency) du champ électronique qui définit de façon plus exacte la valeur de l'hamiltonien moyen 2.3. Cependant, l'approximation de Hartree ne tient pas compte de l'interaction entre les électrons et les états de spin. Par conséquent, la fonction d'onde ainsi obtenue ne satisfait plus au principe d'exclusion de Pauli, qui impose l'anti-symétrie de la fonction d'onde totale. Ce problème a été résolu par *Fock*, qui a exprimé la fonction d'onde totale comme un déterminant de Slater.

Celui-ci est construit sur la base d'une combinaison de fonctions d'ondes. Ainsi, la fonction d'onde totale de Hartree-Fock est représentée sous la forme suivante :

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n) & \psi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n], \quad (2.5)$$

où $\psi_i(\mathbf{r}) = \Phi_i(\mathbf{r}_i)\alpha(\xi_i)$, avec ξ_i la variable de spin ($\pm\frac{1}{2}$) et où les fonctions de spin sont orthonormées; les variables \mathbf{r}_i représentent les coordonnées d'espace et $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ désigne le facteur de normalisation, n étant le nombre d'électrons. Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger se fait à l'aide de la méthode variationnelle 2.3. La minimisation de l'énergie électronique se fait sur les fonctions d'ondes orthogonales Ψ_{HF} , construites dans la base d'un déterminant de Slater. Ainsi, les équations de *Hartree-Fock* se ramènent à résoudre de façon auto-cohérente le système :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v(\mathbf{r}) + \int \sum_j \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}')\Psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \Psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \Psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}')\Psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = E_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons, le deuxième représente le potentiel du noyau, le troisième terme représente le potentiel d'interaction électronique moyen local au point \mathbf{r} et finalement le dernier terme représente le potentiel d'interaction non-local.

En regardant à présent les équations simplifiées 2.6, on s'aperçoit que l'approximation de Hartree-Fock permet d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif. La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre N équations mono-électroniques de type Hartree-Fock de façon auto-cohérente, ce qui rend la méthode assez lourde.

Afin de mieux approcher le modèle de Hartree-Fock plusieurs méthodes numériques d'autocohérence ont été introduites pour assurer la convergence des solutions 2.3. Par exemple, des approximations incluant un plus grand nombre d'orbitales

atomiques (fonctions d'ondes) ont été proposées. Cependant, malgré ces développements, la procédure de Hartree-Fock s'avère assez complexe et les difficultés s'accroissent d'autant plus que le nombre d'électrons devient important. L'inconvénient provient soit du coût en calcul, soit des ressources nécessaires pour le stockage des données.

Les limites engendrées dans la représentation des systèmes par cette approximation ont été contournées par la théorie de la fonctionnelle de la densité. En effet, en utilisant une approche complètement différente du traitement des corrélations électroniques et en utilisant de la densité électronique comme variable essentielle du système au lieu de la fonction d'onde à n électrons, la théorie de la fonctionnelle de la densité constitue en fait une alternative de choix aux méthodes *ab initio* présentées précédemment du point de vue de l'efficacité et de l'exactitude. D'ailleurs, les méthodes issues de cette théorie ont acquis une popularité grandissante au courant des dernières années. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons choisi de réaliser l'ensemble de nos simulations dans le cadre de cette théorie.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.2.1 Idée de la fonctionnelle de la densité

En 1920, Thomas et Fermi avaient déjà introduit une approximation faisant appel à la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Cette théorie, basée sur le modèle du gaz homogène d'électrons, consiste à exprimer l'énergie totale en fonction de la densité d'un gaz homogène d'électrons en chaque point \mathbf{r} . Ce modèle, largement utilisé pour décrire les atomes ou encore pour approcher ces derniers ainsi que les impuretés dans les métaux, demeure néanmoins simpliste en raison de son incapacité à traiter de nombreux problèmes physiques plus complexes. De plus, le manque de précision de la méthode de Thomas-Fermi fait d'elle un modèle incomplet. Dans ce cadre, plusieurs approches ont été développées afin de représenter des systèmes complexes avec une meilleure précision. Cependant, il a fallu attendre une quarantaine d'années, soit en 1964, pour que finalement Hohenberg et Kohn ^[1] puissent, en se basant sur l'idée de Thomas-Fermi, présenter une théorie alternative aux méthodes *ab initio*. C'est la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui consiste à exprimer l'énergie totale en fonction de la densité $E = E[\rho(\mathbf{r})]$.

Cette théorie a été rendue encore plus pratique grâce aux travaux de Kohn et Sham qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système, et donc son énergie totale, et à partir de là d'en déduire en principe toutes les autres propriétés physiques.

2.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn ^[1]

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

2.3.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn ^[1]

Énoncé

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn s'énonce de la manière suivante :

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

La densité électronique est définie comme la variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. En effet, connaissant la densité électronique toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental peuvent, en principe, être déterminées.

Preuve

La validité de cette hypothèse peut être démontrée par un raisonnement par l'absurde. Supposons deux potentiels externes donnant lieu à la même densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ et appliquons le principe variationnel 2.3 aux équations de Schrödinger 2.1 pour les deux potentiels externes ; on obtient :

$$\begin{cases} H\psi = E\psi & \Rightarrow & E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ H'\psi' = E'\psi' & \Rightarrow & E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \end{cases} \quad (2.7)$$

où E et E' correspondent aux énergies de l'état fondamental de chacun des deux systèmes considérés.

En tenant compte du fait que l'énergie E du système H est toujours inférieure à l'énergie obtenue avec l'état Ψ' , il est permis d'écrire :

$$E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle,$$

Cela conduit à,

$$E < E' + \int \rho(\mathbf{r})[v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (2.8)$$

En procédant de la même façon pour E' , on obtient :

$$E' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle,$$

d'où :

$$E' < E + \int \rho(\mathbf{r})[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

Or l'addition des deux équations 2.8 et 2.9, donne l'inégalité suivante :

$$E + E' < E' + E.$$

Ce résultat contradictoire montre bien que deux potentiels externes différents V_{ext} et V'_{ext} ne peut pas donner la même densité. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme étant une fonctionnelle de la densité, telle que :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.10)$$

où $T[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons, $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ représente le potentiel d'interaction électronique de Coulomb, $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel externe et $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui comprend l'énergie cinétique et l'énergie de Coulomb.

2.3.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn ^[1]

Énoncé

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn stipule ^[1] :

L'énergie électronique $E[\rho(\mathbf{r})]$ du système dans l'état fondamental est un minimum et elle satisfait à la condition variationnelle.

En fait, le second théorème de Hohenberg et Kohn établit le principe variationnel pour l'énergie totale $E[\rho(\mathbf{r})]$ de la relation 2.10. Si on considère une densité électronique d'essai, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, telle que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, on a toujours $E[\rho(\mathbf{r})] < E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$, où $E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$ est l'énergie de la fonctionnelle de la relation 2.10. Cette condition conduit à chercher le minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$. Dès lors, on constate que le problème consiste à trouver le moyen de minimiser $E[\rho]$ en tenant compte de la contrainte $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$. La recherche du minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ nécessite d'évaluer sa dérivée :

$$\delta E[\rho] = \int \frac{E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\rho d\mathbf{r} = 0, \quad (2.11)$$

nous pouvons, en nous servant de la *méthode des multiplicateurs de Lagrange* qui tient compte de la contrainte $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, démontrer qu'à partir de la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, l'énergie de l'état fondamental est déterminée. En effet, en introduisant une certaine fonctionnelle auxiliaire $A[\rho]$ définie comme suit :

$$A[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right],$$

où μ est le potentiel chimique.

Le minimum de la fonctionnelle $A[\rho(\mathbf{r})]$ peut alors être déterminé comme dans la relation 2.11,

$$\frac{\delta A[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0, \quad (2.12)$$

d'où :

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu.$$

En tenant compte de ce résultat et de l'équations 2.10, on obtient :

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.13)$$

avec,

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}.$$

Nous nous servirons de cette dernière formulation 2.13 dans la section qui suivra.

2.4 Équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont introduit une méthode, basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn ^[1], qui minimise la fonctionnelle $E[\rho]$ en variant la densité $\rho(\mathbf{r})$ du gaz d'électrons ^[33]. La résolution de l'équation de Schrödinger est ainsi obtenue de manière autocohérente. Dans ce formalisme, Kohn-Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence d'électrons non-interagissant ayant la densité électronique de l'état fondamental et exprimée en fonction d'orbitales, de telle sorte que l'énergie cinétique soit calculée selon l'expression suivante :

$$T_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle.$$

La sommation est effectuée sur les N fonctions d'ondes et la différence entre l'énergie cinétique du système réel et l'énergie cinétique de Kohn-Sham est supposée faible. La reformulation de Kohn-Sham consiste alors à réécrire la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ de la manière suivante :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_{KS}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})],$$

avec,

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_{KS}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})].$$

La quantité $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est "l'énergie d'échange et de corrélation". Ainsi, l'équation 2.13 devient :

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta T_{KS}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})},$$

avec le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}).$$

Cette équation est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant soumis à un potentiel effectif V_{eff} . En appliquant le principe variationnel, on obtient un ensemble d'équations que

l'on résout par un processus itératif :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \Psi_i = E_i \Psi_i. \quad (2.14)$$

Ce formalisme est appelé formalisme de Kohn et Sham. Il consiste en des équations dépendantes du potentiel effectif $v_{eff}[\rho(\mathbf{r})]$. Celui-ci étant non-linéaire puisqu'il dépend de la densité, la résolution exacte de l'équation différentielle est difficile. De ce fait, ces équations peuvent être résolues par une procédure autocohérente. En pratique, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif V_{eff} . En injectant celui-ci dans l'expression 2.14, on obtient une nouvelle densité électronique. La convergence est atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Malheureusement, le théorème de Kohn et Sham ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$. La principale question qui se pose est donc : connaissant la densité électronique de l'état fondamental, comment trouver la fonction d'onde correspondante ? Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn n'ont pu répondre à la question explicitement.

2.5 Approximation de la densité locale

L'un des problèmes centraux dans de la résolution des équations de Kohn- Sham est celui de la représentation de l'énergie d'échange et de corrélation car il n'existe aucune expression analytique exacte de cette fonctionnelle de la densité. Pour cette raison, de nombreuses voies ont été explorées afin de mettre au point des approches pouvant représenter ce potentiel. L'une des plus utilisées actuellement est l'approximation de la densité locale (LDA). Cette approximation consiste à subdiviser le gaz réel inhomogène d'électrons en un ensemble de petites parties placées en \mathbf{r} contenant chacune un gaz homogène d'électrons interactifs de densité $\rho(\mathbf{r})$ (maintenue constante dans chaque partie). Ceci permet de réécrire l'énergie d'échange et de corrélation sous la forme suivante :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

En différenciant la relation 2.15, on définit le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ dans l'approximation LDA sous la forme suivante :

$$\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \delta \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

Dans ce contexte, plusieurs autres approximations ont été développées. Dans nos simulations, nous utilisons la fonctionnelle d'échange et de corrélation ϵ_{xc} de Perdew et Wang 92 [34].

La LDA peut s'avérer une approximation assez grossière puisqu'elle néglige les effets des variations de la densité. Plus précisément, la LDA repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que de la densité locale $\rho(\mathbf{r})$. Par conséquent, on pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers où la densité varie lentement. En effet la LDA a montré ses limites dans le cas du calcul de quelques propriétés physiques telles que la sur-estimation de l'énergie de cohésion et la sous-estimation de l'énergie de la bande interdite. En revanche, la LDA a obtenu beaucoup de succès pour l'optimisation des structures ou encore le calcul des propriétés vibrationnelles ainsi que quelques propriétés électroniques telle que la structure de bande.

2.6 Ondes planes et théorème de Bloch dans le formalisme DFT

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

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} U_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

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

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

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

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

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

$$\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.$$

En injectant cette expression dans l'équation de Kohn-Sham 2.14 nous sommes ramenés à un système séculaire autocohérent :

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

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

2.7 Approximations Numériques

2.7.1 Approximation de l'énergie de coupure

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

$$N^{PW} \approx V \times (E_{cin})^{3/2}.$$

Cette relation rend nécessaire de tester des critères de convergence sur l'énergie cinétique des ondes planes. L'énergie de seuil à partir de laquelle l'énergie totale est

à peu près fixe est appelée énergie de coupure (ou cut-off). Par conséquent, l'énergie cinétique des ondes planes $E_{cin} = \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$ sera toujours prise inférieure à une certaine énergie $E_{cut-off}$. Cette dernière est, par la suite, prise comme paramètre de convergence, que l'on fixe dans le calcul de toutes les autres propriétés.

2.7.2 Échantillonnage des points \mathbf{k}

Dans le cristal infini, il existe un nombre infini d'électrons et donc une infinité de points \mathbf{k} dans l'espace réciproque. Or, à chaque point \mathbf{k} est associé un nombre fini d'états électroniques occupés. Pour cette raison plusieurs méthodes de raffinement ont été suggérées pour un meilleur choix de points \mathbf{k} . Parmi les méthodes les plus utilisées actuellement mentionnons celle de Monkhorst-Pack ^[35]. Cette méthode consiste à échantillonner des points \mathbf{k} dans des grilles de l'espace réciproque prenant en considération la symétrie du système à étudier. Plus la grille choisie est grande, plus le nombre de points \mathbf{k} est élevé. Comme pour l'énergie cut-off des ondes planes, la grille pour laquelle l'énergie totale ne varie plus est prise comme un paramètre de convergence dans le calcul de toutes les autres propriétés physiques.

2.7.3 Pseudopotentiels

L'approximation des pseudopotentiels est très utile dans l'étude des propriétés physiques de la matière condensée. La méthode consiste à remplacer les électrons de coeurs d'un atome par un potentiel fictif qui représente le mieux possible l'atome près de son noyau. Elle s'avère très bonne, étant donné que les états électroniques très près des noyaux atomiques ont peu d'effet sur les électrons des atomes voisins, puisqu'ils ne contribuent pas aux interactions chimiques et physiques entre atomes ; seuls les électrons de valence jouent un rôle significatif dans les propriétés physiques des matériaux. Cette méthode est également compatible avec le formalisme de la DFT avec base d'ondes planes.

Dans nos calculs, nous avons utilisé le code FHI98PP ^[36] pour l'optimisation des pseudopotentiels. Cette technique consiste à générer des pseudopotentiels à norme conservée de type Trouiller et Martins ^[37,38], utilisant la paramétrisation LDA ou GGA* pour l'énergie d'échange et de corrélation ; elle permet aussi le contrôle de la

*GGA (Generalized gradient approximation) : approximation de l'énergie d'échange et de corrélation qui tient compte du gradient de la densité de charge.

transférabilité [†] des pseudopotentiels.

2.7.4 Méthode des pseudopotentiels à normes conservées

Les pseudopotentiels à normes conservées sont des pseudopotentiels qui favorisent la transférabilité. Ces conditions ont été formulées par Hammann, Schlüter et Chiang (1979) et ensuite reformulées par Bachelet, Hammann et Schlüter BHS (1982) [39]. Une autre méthode a été proposée par Trouiller-Martins. Cette méthode est une méthode BHS à normes conservée où l'on impose des contraintes supplémentaires à la pseudo-fonction d'onde. La partie radiale de la pseudo-fonction d'onde (associée au pseudopotentiel) vérifie les inégalités suivantes :

$$\begin{cases} R^{ps}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}^{L+1} e^{P(\mathbf{r})} & \mathbf{r} \leq \mathbf{r}_c \\ R^{ps}(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \geq \mathbf{r}_c \end{cases}$$

où $P(\mathbf{r})$ est un polynôme d'ordre 6 en \mathbf{r}^2 de la forme :

$$P(\mathbf{r}) = c_0 + c^2 \mathbf{r}_2 + c_4 \mathbf{r}^4 + c_6 \mathbf{r}^6 + c_8 \mathbf{r}^8 + c_{10} \mathbf{r}^{10} + c_{12} \mathbf{r}^{12}. \quad (2.16)$$

La pseudo-fonction d'onde est la solution de l'équation de Schrödinger. Elle vérifie la condition de la conservation de la norme qui détermine les coefficients c_n de l'équation 2.16, l'égalité des fonctions d'ondes de valence et des pseudo-fonctions d'ondes au point $\mathbf{r} = \mathbf{r}_c$, ainsi que leurs quatre premières dérivées, et enfin l'annulation de la première dérivée des pseudo-fonctions d'ondes pour $\mathbf{r} = 0$.

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

[†]Un pseudopotentiel est généré pour une configuration atomique donnée; la transférabilité consiste à reproduire les vecteurs propres et les valeurs propres dans d'autres configurations en tenant compte de la précision.

CHAPITRE 3

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES COMPOSÉS BINAIRES GaAs ET GaN

Dans ce chapitre nous présentons une étude préliminaire des composés binaires GaAs et GaN. Notre objectif est de reproduire les principales propriétés physiques par une méthode *ab initio* implémentée dans le programme *Abinit* *. Les résultats de ce chapitre seront très utiles pour la suite de l'étude.

3.1 Propriétés structurales

3.1.1 Structure cristalline

Comme la plupart des semi-conducteurs III-V, le GaAs et GaN [†] cristallisent dans la structure zinc blende. Cette structure est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC), chacun comprenant un type d'atome, décalés de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ l'un par rapport à l'autre ; chaque atome dans cette maille établit quatre liaisons avec ses plus proches voisins. En d'autres termes, si l'on considère un réseau CFC, le gallium se place dans quatre des huit interstices tétraédriques (voir figure 3.1).

3.1.2 Modélisation et description de la méthode de calcul

Les calculs DFT sont effectués à l'aide de l'approximation de la densité locale, en utilisant la fonctionnelle de Perdew et Wang ^[34]. Les électrons de coeur sont représentés par des pseudopotentiels. Ces derniers sont générés par la méthode de Trouiller-Martins ^[37] et optimisés à l'aide du code FHI ^[36]. Précisons qu'une partie de la charge est incluse dans le pseudopotentiel dans le cas du gallium afin de mieux tenir compte des effets d'échange et de corrélation. Autrement dit, des orbitales atomiques 3d de la couche de valence sont prises en compte dans le pseudopotentiel du gallium pour améliorer la densité électronique de celui-ci.

*On rappelle que ce code implémente la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant une base d'ondes planes et l'approximation des pseudopotentiels.

[†]Notons que le GaN cristallise souvent dans la structure hexagonale, mais dans le cas du présent travail nous l'étudions dans la phase zinc blende.

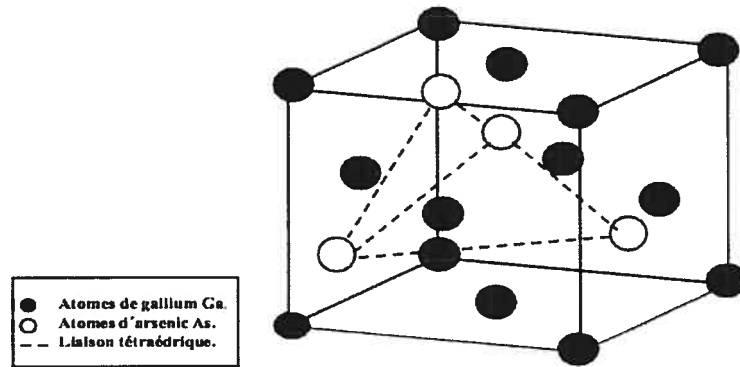


FIG. 3.1: *Structure zinc blende de l'arséniure de gallium.*

D'autre part, nous avons utilisé la méthode de Monkhorst-Pack ^[35] pour échantillonner les points \mathbf{k} dans l'espace réciproque ; une grille de $4 \times 4 \times 4$ a été suffisante pour converger l'énergie totale dans le cas des deux semi-conducteurs. Concernant l'énergie de coupure cinétique des ondes planes, nous l'avons fixé à 17 hartrees dans le cas du GaAs et à 32 hartrees dans le cas du GaN. Le critère de convergence pour l'auto-cohérence (SCF) a été fixé à 10^{-12} hartrees.

3.1.3 Calcul des paramètres de maille et des modules de compression

Afin de déterminer les structures d'équilibre des composés GaAs et GaN, nous avons optimisé les volumes tout en gardant la maille primitive ainsi que les coordonnées des atomes fixes. Pour ce faire, nous nous sommes servis de la méthode de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) ^[40-43]. Cette méthode permet la relaxation structurale par l'annulation du tenseur des contraintes hydrostatiques et des forces entre atomes ; elle sera discutée de façon plus détaillée dans le chapitre suivant. Spécifions qu'une tolérance maximale sur les forces par atome de 10^{-5} hartrees/Bohr est admise. Les paramètres de maille ainsi trouvés sont présentés dans le tableau 3.1. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience et les calculs DFT.

TAB. 3.1: Paramètres de mailles et modules de compression calculés dans le présent travail comparés aux résultats expérimentaux et théoriques de la littérature ; a est le paramètre de maille, l est la longueur de la liaison atomique et B est le module de compression.

Composé	Méthode	$a(\text{Å})$	$l(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$
GaAs	Cal ^a	5.58	2.42	74.13
	Exp ^b	5.65	2.44	75
	Autres ^c	5.60 ^d , 5.61 ^e , 5.51 ^f , 5.50 ^g		75 ^d , 74 ^e , 77 ^f
GaN	Cal ^a	4.46		206.65
	Exp ^b	4.50 ^h		237±31 ⁿ
	Autres ^c	4.55 ^o , 4.46 ^{i,m,l} , 4.43 ^j , 4.59 ^k		192 ⁿ , 156 ^k , 184 ^j , 187 ^m , 201 ^{i,l}

^a Présent travail.

^b Valeurs expérimentales.

^c Autres calculs.

^d LMTO avec LDA [48].

^e LAPW avec LDA [49].

^f LAPW avec LDA [51].

^g LAPW avec LDA [53].

^h [55].

ⁱ FLMTO avec LDA [45].

^j LMTO avec ASA et LDA [46].

^k PWPP avec GGA [47].

^l FLMTO avec LDA [45].

^m PWPP avec LDA [50].

ⁿ [52].

^o FLMTO [54].

^p FLMTO [56].

D'autre part, nous avons déterminé le module de compression de ces matériaux. Celui-ci est proportionnel à la courbure de l'énergie totale par rapport au paramètre de maille au point d'équilibre,

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

Pour le calculer, nous avons ajusté les courbes d'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [44]. Les résultats sont montrés dans le tableau 3.1. Ils correspondent bien aux valeurs expérimentales et *ab initio*. Nous constatons un excellent accord dans le cas du GaAs.

3.2 Propriétés électroniques

Après avoir défini les propriétés structurales, nous nous penchons maintenant sur l'étude des propriétés électroniques. Les propriétés électroniques du GaAs et du GaN sont gouvernées essentiellement par celles des électrons étant donné qu'ils sont des semi-conducteurs. De plus, les électrons se déplacent perpétuellement dans un

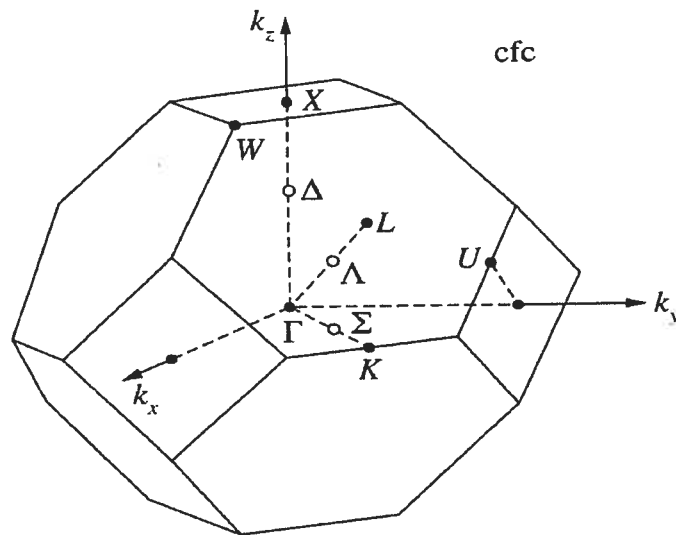


FIG. 3.2: Zone de Brillouin de la structure zinc blende.

potentiel cristallin périodique. Ces deux dernières conditions (potentiel cristallin + périodicité), en fait, sont à l'origine de la localisation des électrons dans des bandes d'énergie. La connaissance de ces bandes d'énergie à l'état fondamental permet de déterminer les propriétés électroniques de base de ces matériaux.

3.2.1 Structure de bande

Pour comprendre les propriétés électroniques des semi-conducteurs, il est primordial de déterminer les bandes d'énergie des électrons, comme nous venons de l'indiquer. Celles-ci permettent a priori de définir la physique de base des matériaux en déterminant la variation de l'énergie $E(\mathbf{k})$ en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} . Notons que les bandes d'énergie sont représentées dans l'espace des vecteurs d'ondes \mathbf{k} (l'espace réciproque). L'espace réciproque est en fait subdivisé en un certain nombre de régions équivalentes. Ces régions sont appelées zones de Brillouin. Généralement, on définit la structure de bande dans *la première zone de Brillouin* afin de tenir compte de la périodicité et de la symétrie du réseau étudié (voir la figure 3.2). La première zone de Brillouin est définie comme étant le plus petit polyèdre dans le réseau réciproque, mettant en jeu tous les vecteurs d'ondes \mathbf{k} qui peuvent subir une diffraction de Bragg sur le cristal. Une diffraction de Bragg permet de déterminer

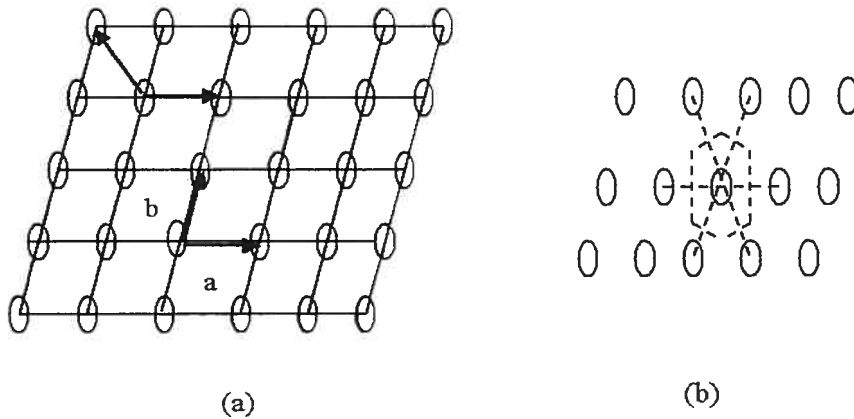


FIG. 3.3: (a) Exemples d'une maille élémentaire dans un réseau à deux dimensions, (b) Maille de Wigner-Seitz.

l'ensemble des vecteurs \mathbf{G} qui définissent les différentes translations dans l'espace réciproque. La construction de la première zone de Brillouin est analogue à celle de Wigner-Seitz, dans l'espace réciproque. Cette dernière est construite en utilisant les plans médians de tous les segments qui relient un noeud particulier à tous ses voisins (tel qu'illustré dans la figure 3.3 pour un réseau bidimensionnel).

Il existe de nombreuses techniques de calcul de la structure de bandes. Parmi elles, celle qui utilise une base d'ondes planes est la plus utilisée. D'ailleurs, dans notre cas, cette dernière a beaucoup d'avantages. La diffraction s'exprime directement dans cette base et les images dans l'espace réel s'obtiennent par transformée de Fourier. Dans ce cadre, le formalisme de Bloch vu au chapitre 2 est largement utilisé.

Dans notre cas, nous avons affaire à des semi-conducteurs de type III-V qui, nous le rappelons, cristallisent dans la structure zinc blende. Il s'agit de la structure CFC où la maille élémentaire contient deux atomes différents. La première zone de Brillouin de la structure CFC, dans l'espace réciproque, est un décatétraèdre (polyèdre composé de 14 faces) comprenant huit hexagones et six carrés (voir la figure 3.2). Cette structure est très symétrique, et il est donc profitable d'exploiter les symétries inhérentes pour simplifier les calculs.

Le traitement des symétries se fait habituellement dans le cadre de *la théorie des*

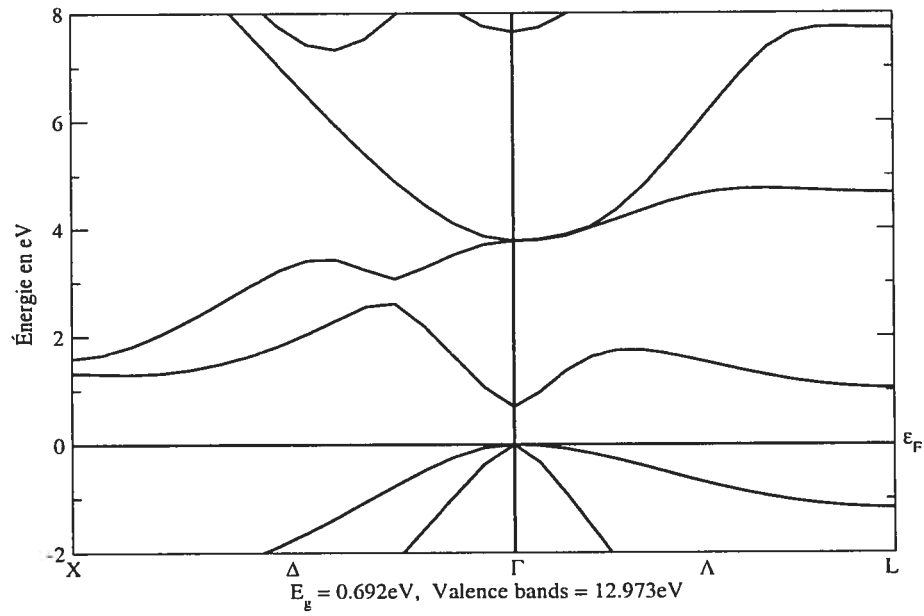


FIG. 3.4: *Structure de bande du GaAs.*

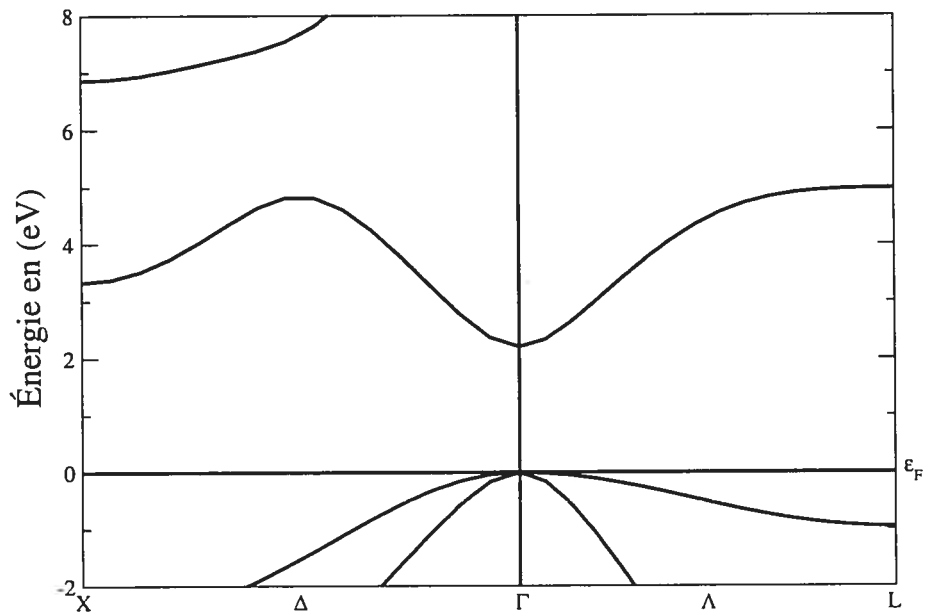


FIG. 3.5: *Structure de bande du GaN.*

TAB. 3.2: Énergies de gap du GaAs et du GaN, respectivement, aux points de haute symétrie.

Composé	Énergies de gap (eV)	Nos calculs	Expérience	Autres calculs
GaAs	$E_g(\Gamma)$	0.692	1.52 ^a	0.55 ^b , 0.17 ^c
	$E_g(X)$	4.07	4.98 ^a	4.20 ^b , 3.97 ^b , 4.08 ^b , 1.11 ^d , 2.63 ^c
	$E_g(L)$	2.66	3.15 ^a	2 ^b , 2.01 ^b , 2.04 ^b , 3.45 ^c
GaN	$E_g(\Gamma)$	2.20	3.25 ^a	1.8 ^d , 2.32 ^e
	$E_g(X)$	6.05	7 ^a	6.07 ^d , 3.4 ^e
	$E_g(L)$	5.94	7 ^a	4.99 ^d

^a sont les valeurs expérimentales de la référence [57].

^b LDA avec méthode utilisant les fonctionnelles LAPW tout électrons, PW92, BP respectivement [51].

^c LDA avec la méthode des pseudopotentiels [53].

^d LDA avec pseudopotentiels [58].

^e LDA avec pseudopotentiels [59].

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

Les structures de bandes des matériaux étudiés sont illustrées dans les figures 3.4 et 3.5. Nous avons bien des gaps directs au point Γ dans les deux cas, puisque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont au centre de la zone de Brillouin (point Γ). Le tableau 3.2 récapitule les valeurs de ces gaps. Entre autres, nous observons que le gap de ces matériaux est sous-estimé d'environ 40% par rapport à l'expérience ; c'est le principal défaut de la DFT et particulièrement de la LDA. Par ailleurs, l'allure générale de la dispersion des bandes $E = E(\mathbf{k})$ ainsi que leurs positions sont, en général, bien reproduites en comparaison avec les résultats expérimentaux.

3.2.2 Masse effective

Notion de masse effective

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

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

où m est la masse de l'électron. Dans le cristal, la relation de dispersion $E = E(\mathbf{k})$ décrit l'influence du potentiel périodique créé par les ions du réseau cristallin. En effet, si l'électron est soumis à des forces externes dues à un champ électrique \mathbf{E} ou à un champ magnétique \mathbf{B} dans le cristal, il sera accéléré par rapport au réseau cristallin, ce qui lui confère une masse effective m^* très différente de celle de l'électron libre. Dans ce contexte, l'électron est donc très influencé par le cristal et il est donc considéré comme une quasi-particule, autrement dit un électron libre "habillé" par le reste du cristal. Pour un semi-conducteur à l'équilibre ou presque, les niveaux occupés dans la bande de conduction sont voisins du bas de celle-ci. Par conséquent, la relation de dispersion des électrons dans le cristal au voisinage du minimum de la bande de conduction sera donné par :

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

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

$$\frac{1}{m_{\alpha, \beta}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \times \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{k}^2(\mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta)} \right), \quad (3.1)$$

où \mathbf{k}_α et \mathbf{k}_β déterminent les différentes composantes des vecteurs d'ondes dans l'espace réciproque. La relation 3.1 est aussi appelée relation de dispersion. Celle-ci montre que la masse effective est inversement liée à la dispersion des ondes électroniques dans le cristal. De plus, cette relation montre que la masse effective se présente sous forme d'un tenseur de composantes $\mathbf{k}_\alpha, \mathbf{k}_\beta$, ce qui veut dire que la masse effective dépend de la direction dans laquelle l'électron se propage.

Calcul des masses effectives

En ajustant les courbes de dispersion du GaAs avec des paraboles, nous avons

TAB. 3.3: *Masses effectives des porteurs de charges du GaAs au point Γ . m_{1C}^*/m_e est la masse effective de l'électron dans la première bande de conduction; m_{iL}^*/m_e est la masse effective des trous lourds et m_{iL}^*/m_e est la masse effective des trous légers.*

Composé	méthode	m_{1C}^*/m_e	m_{iL}^*/m_e	m_{iL}^*/m_e
	Cal ^a	0.037	0.57	0.037
GaAs	Exp ^b	0.0666	0.5	0.082
	Autres calculs	0.018 ^c , 0.025 ^d , 0.061 ^e , 0.012 ^f	0.55 ^{c,d,e}	0.01 ^b 0.03 ^d , 0.07 ^e

^a Le présent travail.

^b Expérience [61].

^c FLAPW et LDA [60].

^g LMTO et SA § [63] avec GGA (PW) [64].

^d FLAPW et GGA de (P92)[60].

^e FLAPW avec GGA (EV)† [60,62].

^f LMTO et SA avec LDA [63].

pu établir les masses effectives données dans le tableau 3.3. Dans le cas des électrons et des trous légers, comme on peut le constater, les valeurs sont surestimées comparativement aux valeurs expérimentales. Par contre, on observe une assez bonne description de la masse effective des trous lourds. En outre, nos calculs montrent une meilleure estimation des masses effectives comparativement à d'autres calculs DFT, comme nous le montrons dans le tableau 3.3.

3.2.3 Densité d'états électroniques totale

La densité d'états $n(E, \mathbf{k})$ est une grandeur très utile car elle est extrêmement riche en renseignements physiques. Elle est définie comme étant le nombre d'états d'énergie dans un intervalle compris entre E et $E + dE$ et un volume donné, ayant un vecteur d'onde \mathbf{k} . Par définition, elle est donnée par :

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

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

Calcul des densités d'états électroniques

Les densités d'états électroniques totales du GaAs et du GaN sont représentées sur les figures 3.6 et 3.7 respectivement. Nous distinguons dans les deux cas une séparation en deux sous-bandes dont l'une correspond à la bande de valence et l'autre à la bande de conduction. En conséquence, le caractère semi-conducteur du GaAs et du GaN est une autre fois confirmé. De façon générale, l'aspect global des

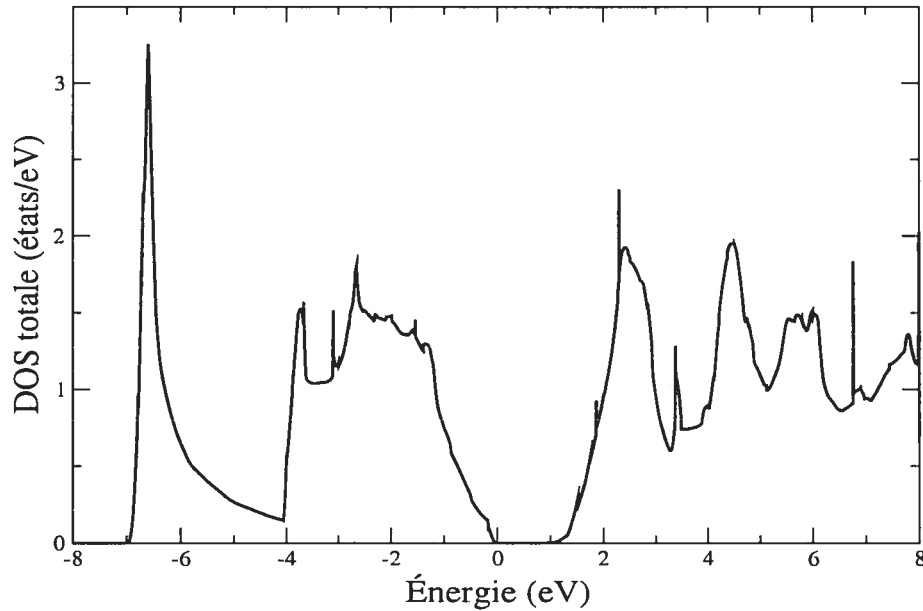


FIG. 3.6: *Densité d'états électroniques du GaAs.*

densités d'états électroniques corroborent l'expérience ^[57,65] ainsi que les résultats théoriques de la littérature ^[58,63].

3.3 Étude de la variation de niveaux de la bande de conduction en fonction de la pression hydrostatique

Dans cette section nous discutons de l'effet de la pression hydrostatique sur les énergies de gap aux points de haute symétrie, soit Γ , X , L , dans le cas du GaAs. Nous avons aussi déterminé la variation de l'énergie de bande interdite au point Γ dans le cas du GaN.

La variation des gaps en fonction de la pression est linéaire, comme nous l'illustrons dans la figure 3.8. Dans le cas du point Γ et L nous constatons une croissance de l'énergie de gap en fonction de la pression hydrostatique. Cependant, l'accroissement du gap en fonction de la pression hydrostatique est plus grand au point Γ par rapport à celui au point X . Par contre, l'énergie de gap diminue en fonction de la pression hydrostatique au point L . Ceci, nous indique qu'au point L les bandes sont plus localisées qu'au point Γ et au point X . D'autre part, les bandes au point X sont plus localisées que celles au point Γ .

Par ailleurs, nous observons qu'à la pression 5.8 GPa, une transition directe

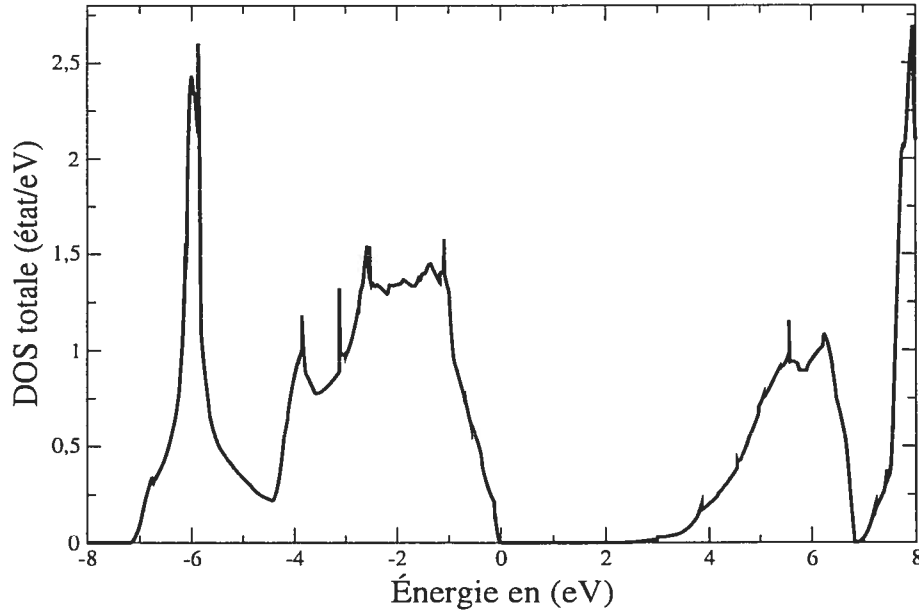


FIG. 3.7: Densité d'états électroniques du GaN.

à indirecte au point X se produit, et une autre transition du gap du même type est produites au point L à la pression 6.4 GPa. Ces valeurs sont un peu loin des valeurs trouvées par Christensen ^[63], mais elles corroborent d'autres résultats de la littérature.

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

TAB. 3.4: Comparaison de la valeur dE/dP (meV/bar) pour le GaAs et le GaN avec des valeurs expérimentales et théoriques de la littérature.

	Nos calculs	Expérience	Autres calculs
GaAs			
$dE/dP(\Gamma)$	8.37	10.82 ^a	8.46 ^b , 10.3 ^c
$dE/dP(X)$	-3.33	-1.26 ^d , -1.8 ^e	-2.51 ^b , -2.2 ^c
$dE/dP(L)$	2.06	5.5 ^f	2.59 ^b , 3.9 ^c
GaN			
$dE/dP(\Gamma)$	4.29		3.49 ^b , 3.53 ^c

^a voir référence ^[66].

^bMéthode des pseudopotentiels empiriques ^[22].

^c DFT avec LDA ^[22].

^d Voir référence ^[67].

^e voir référence ^[68].

^f Voir référence ^[69].

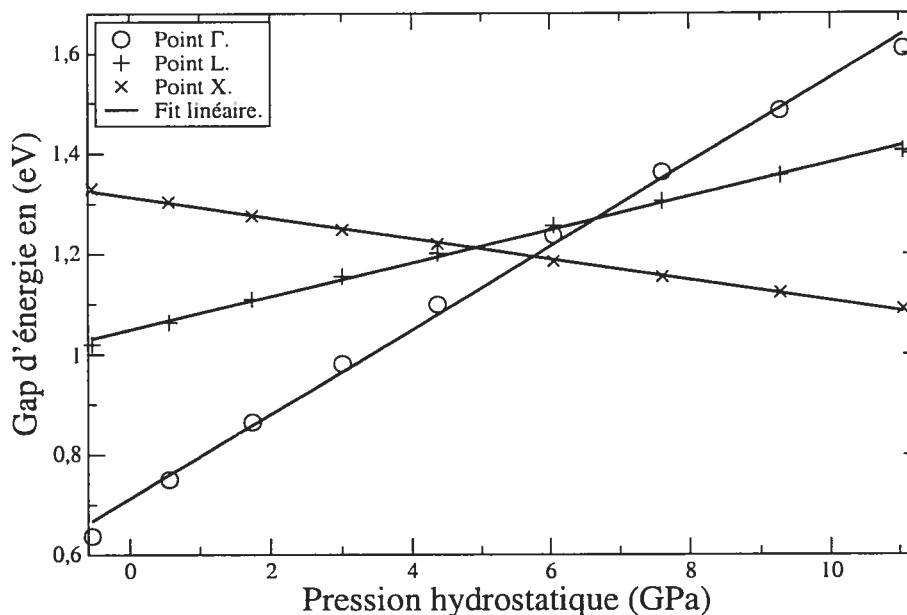


FIG. 3.8: Variation des niveaux d'énergie aux points de haute symétrie en fonction de la pression hydrostatique pour le GaAs.

de diminuer le gap au point Γ . Par contre, la pression hydrostatique l'augmente. D'autre part, l'effet de la pression sur le GaN est moins important que dans le cas du GaAs (voir 3.9). indique que dans le cas du GaN l'énergie de bande au point Γ possède un caractère plus localisé dans le GaN que le GaAs.

Cette étude sera utile pour les analyses que nous présenterons dans le chapitre qui suivra. Pour terminer ce chapitre, mentionnons que les calculs effectués jusqu'à présent nous ont servi à comprendre les semi-conducteurs binaires de base sur lequel est construit l'alliage ternaire que nous étudions maintenant.

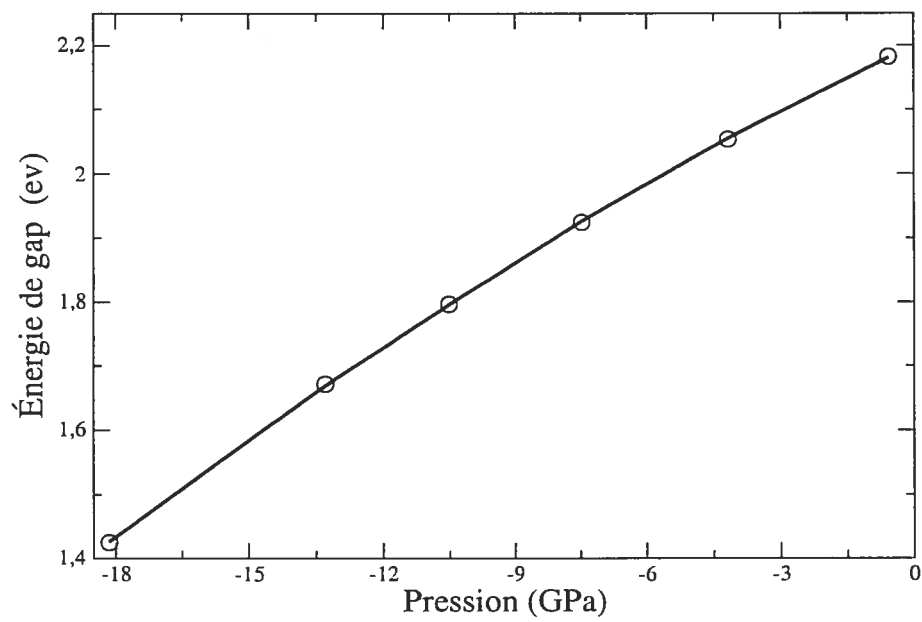


FIG. 3.9: Évolution de la bande interdite du GaN en fonction de la pression hydrostatique.

CHAPITRE 4

ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ALLIAGE TERNAIRE GaAsN

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une étude des composés binaires GaAs et GaN. Nous abordons maintenant le thème principal de ce mémoire, soit l'étude des propriétés physiques fondamentales de l'alliage ternaire GaAsN. En particulier, nous nous attachons à la compréhension de l'origine de la diminution rapide du gap d'énergie de l'arséniure de gallium par le dopage à l'azote. Ce comportement, qui manifeste à la présence des concentrations relativement faibles d'azote, s'avère assez surprenant. Cet effet demeure controversé, depuis quelques années et d'ailleurs fait l'objet d'intenses recherches actuellement. Notre objectif dans ce travail est d'apporter une contribution pour éclaircir les mécanismes responsables du changement des propriétés physiques du GaAsN lorsqu'un atome d'azote est substitué dans un site d'arsenic. Nous focalisons notre étude sur le $\text{GaAs}_{32}\text{N}_1$ en plus de considérer d'autres concentrations telles que, le $\text{GaAs}_{64}\text{N}_1$ et le $\text{GaAs}_{128}\text{N}_1$. Nous menons une étude théorique faisant appel à une méthode *ab initio*. Ce chapitre s'articule en deux parties, l'une expose l'étude du GaAsN volumique. La seconde partie est consacrée à l'étude du GaAsN contraint.

Première partie

Étude du GaAsN volumique

4.1 Introduction

Nous abordons dans cette partie l'étude de l'alliage ternaire GaAsN volumique. Nous exposons nos calculs *ab initio* des propriétés physiques fondamentales de l'alliage. Notre travail porte principalement sur l'étude des propriétés électroniques de l'alliage, en plus de s'attarder sur les propriétés structurales et optiques.

4.2 Propriétés structurales du GaAsN

4.2.1 Modélisation

Avant d'entamer l'étude des propriétés électroniques de l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, nous nous penchons sur la détermination des structures d'équilibre de l'alliage pour différentes concentrations d'azote. Pour simuler ces concentrations, nous utilisons la méthode des supercellules. Celle-ci compte parmi les méthodes les plus utilisées pour simuler les solides. Elle consiste à répéter une maille élémentaire dans l'espace direct, en tenant compte de la périodicité du réseau. Elle permet d'utiliser le théorème de Bloch et le formalisme des ondes planes.

Chaque concentration est simulée par un système contenant N atomes d'arsenic et de gallium, dont $\frac{N}{2}$ de chaque espèce, où l'on incorpore l'impureté en remplaçant un atome d'As par un azote N. Le tableau 4.1 énumère les différentes cellules simulées dans notre travail avec leurs concentrations correspondantes.

Cela nous donne soit une maille primitive cubique à faces centrées (CFC), soit d'une maille primitive cubique simple (CS) (voir 4.1). Pour les concentrations simulées par un CFC, nous avons répété les deux atomes de la maille primitive ayant les coordonnées $(0, 0, 0)$ et $(0.25, 0.25, 0.25)$, $N \times N \times N$ fois. Dans le cas des concentrations 0.009, 0.03125, 0.25, 0.5, 0.75, nous avons utilisé une maille primitive CS contenant huit atomes ayant la symétrie de la structure CFC (p-43m). Ensuite, la maille primitive est répétée $N \times N \times N$ fois dans la supercellule. Dans les deux cas, nous remplaçons un atome d'arsenic de la supercellule par un atome d'azote.

4.2.2 Détermination des structures d'équilibre

La détermination des structures d'équilibre représente l'étape première et fondamentale dans toute étude rigoureuse d'un système physique. Le soin qui lui est

TAB. 4.1: Tableau représentant les différentes structures optimisées; x désigne la concentration d'azote dans le $GaAs_{1-x}N_x$.

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

apporté conditionne fortement la qualité des propriétés physiques. En premier lieu, il est primordial de définir les paramètres initiaux de simulation tels que les positions des atomes, l'énergie de coupure des ondes planes, les points \mathbf{k} , etc. Par la suite, le calcul de relaxation est entrepris.

Dans le cas de nos simulations, nous avons choisi la méthode d'optimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [40–43] implémentée dans le code *Abinit* [70]. Cette méthode est l'une des méthodes *Quasi Newtonienne* les plus stables numériquement. Elle consiste à trouver l'état d'équilibre par l'annulation des forces agissant sur les atomes.

Géométries structurales et paramètres de convergence

Commençons par définir les paramètres initiaux des simulations. La première étape est la détermination des géométries initiales. Celles-ci consistent à définir les coordonnées des atomes dans la supercellule pour chaque concentration donnée (voir les systèmes présentés dans le tableau 4.1). La seconde étape concerne le choix des critères de convergence. En ce qui a trait à l'énergie de coupure des ondes planes, le test de convergence est assez lourd à effectuer étant donné que le plus petit système à simuler comprend huit atomes dans la maille primitive. En effet, sachant que le GaAsN est composé essentiellement de liaisons Ga-As et Ga-N, et en tenant compte du fait que l'azote est l'atome qui possède les orbitales atomiques les plus localisées dans l'alliage, il est convenable de prendre comme énergie de coupure dans le GaAsN celle du GaN, soit 32 hartrees. Quant à l'échantillonnage des points \mathbf{k} dans la zone

de Brillouin, nous avons utilisé la grille de Monkhorst-Pack ^[35]. Dans le cas des concentrations $x = 0, 0.25, 0.75, 0.125, 0.037, 0.03125$ une grille de $4 \times 4 \times 4$ a été suffisante pour faire converger les calculs. Cependant, pour les concentrations $x = 0.015625, 0.0092$ nous avons utilisé une grille de $2 \times 2 \times 2$.

Nos calculs de relaxation structurale se présentent sous forme d'un certain nombre de cycles de Broyden. Chaque cycle de Broyden contient des itérations dont chacune d'elles détermine l'énergie totale et les fonctions propres du système en résolvant les équations de Kohn-Sham. Cette procédure s'effectue de façon auto-cohérente. En fait, les fonctions propres de la première itération serviront à construire un nouvel hamiltonien et ainsi de suite jusqu'à autocohérence. Cette dernière est atteinte lorsque la différence entre deux énergies totales successives devient inférieure à 10^{-12} hartrees (critère que l'on a fixé).

Une fois l'autocohérence atteinte l'énergie totale du système est définie et il est désormais possible de calculer les forces agissant sur chaque atome de façon à minimiser l'énergie totale du système en relaxant les positions atomiques. Nous avons utilisé pour ce faire la méthode d'optimisation de Fletcher-Goldfarb-Shanno (FGS). La précision de nos calculs a été fixée à 10^{-5} (Hartrees/Bohrs).

4.2.3 Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration

Nous avons donc déterminé la variation du paramètre de maille du $\text{GaAs}_{x-1}\text{N}_x$ en fonction de la concentration x . Nous comparons nos calculs à des mesures expérimentales de rayons X effectuées par le groupe de la physique expérimentale de notre regroupement (voir la figure 4.1) ^[5]. Le $\text{GaAs}_{x-1}\text{N}_x$ a été obtenu à l'aide de l'épitaxie à phase vapeur des organo-métalliques (décrite dans le chapitre 1). Les précurseurs utilisés sont le trimethylgallium, le tertiarybutylarsenic et le dimethylhydrazine comme sources du Ga, As, N respectivement. Une couche de 60 nm d'épaisseur de GaAs a été déposée sur le substrat à 600°C . Par la suite, une couche de 200 nm d'épaisseur a été crûe sur le GaAs à une température de 550°C ^[5,71]. Néanmoins, les concentrations de nos simulations sont plus grandes que les valeurs expérimentales réalisées. Malgré cela, nous constatons une variation linéaire du paramètre de maille en fonction de la concentration d'azote, qui coïncide avec les résultats expérimentaux. De plus, les deux pentes qui définissent cette variation sont en assez bonne concordance. La variation du paramètre de maille en fonction de concentration dans

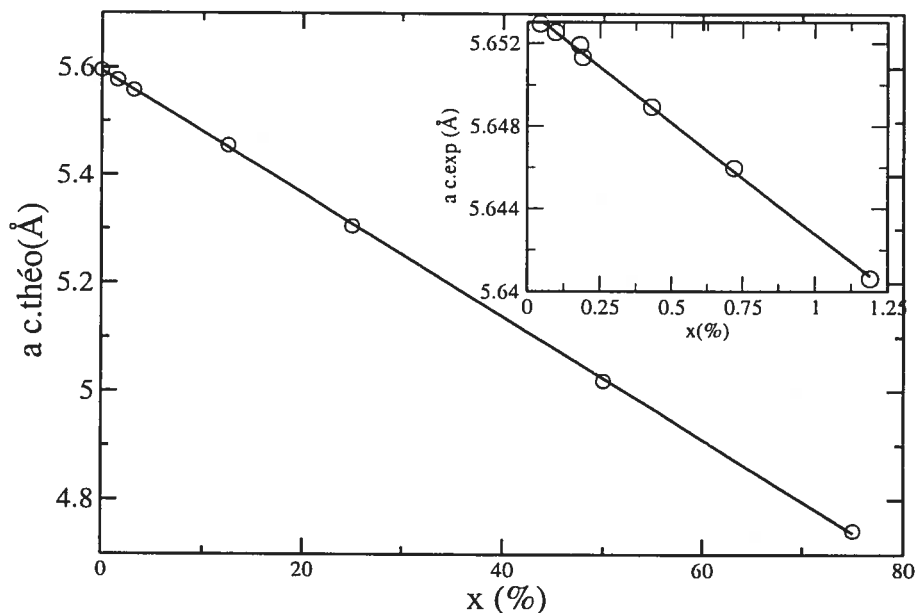


FIG. 4.1: Variation du paramètre de maille du $GaAs_{1-x}N_x$ en fonction de la concentration; en médaillon, les mesures expérimentales [5].

nos calculs est donnée par $a(x) = 5.5942 - 0.0114 x$ ($\text{\AA}/\%$), et la variation expérimentale est décrite par : $a(x) = 5.6536 - 0.0108 x$ ($\text{\AA}/\%$). La différence entre les deux pentes correspond à une erreur de 5.5%. En fait, cette erreur est réduite dans des calculs ultérieurs qui incluent l'effet de la contrainte épitaxiale de la croissance du GaAsN sur le substrat GaAs (voir Partie II).

4.2.4 Influence d'une impureté d'azote sur la longueur des liens atomiques dans le $Ga_{32}As_{31}N_1$

En plus de la diminution du paramètre de maille en fonction de la concentration d'azote, les calculs de relaxation structurale nous montrent que les atomes se sont déplacés. Afin d'analyser de manière plus rigoureuse cette question, nous avons tenté d'étudier l'effet de l'azote sur les liens inter-atomiques dans l'alliage. Pour cela, nous avons défini la variation des longueurs de lien entre chaque atome de gallium et ses premiers voisins en fonction de la distance associant l'atome d'azote et le centre des liens GaAs. Les résultats sont illustrés dans la figure 4.2, pour les concentrations 3.7% et 3.1%.

Notons que le nombre de liaisons dans une structure peut être calculé avec la

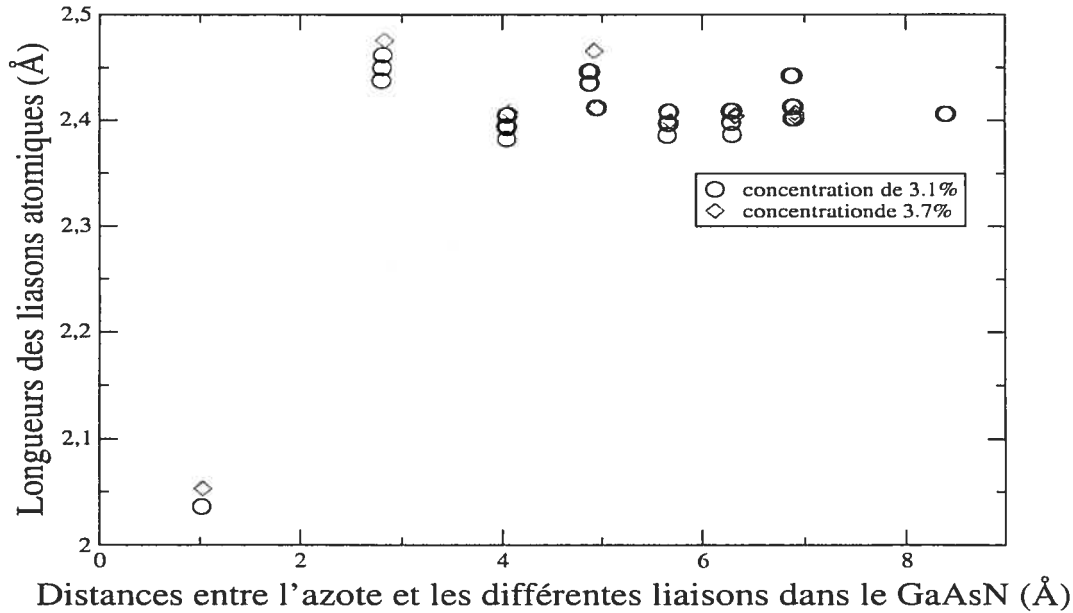


FIG. 4.2: Influence de l'azote sur les liens Ga-As dans le cas du $Ga_{32}As_{31}N_1$ et du $Ga_{27}As_{26}N_1$.

formule $\frac{(\text{nombre d'atomes}) \times (\text{nombre de liaisons par atome})}{2}$, où la division par 2 est requise afin de ne pas compter deux fois les liaisons. Par exemple, dans le cas du système à 64 atomes, nous avons $(64 \times 4)/2 = 128$ liens. La plus petite distance est de 2.03 \AA , qui correspond aux liaisons Ga-N reliant l'impureté et les plus proches atomes de Ga pour un total de 4 liens puisque la structure est tétraédrique. En comparant la longueur du lien Ga-N dans ce cas avec celle du composé GaN volumique pur, 1.93 \AA , nous nous apercevons que les liens Ga-N sont plus grands de 8% lorsque l'azote est une impureté dans le GaAs. Une telle valeur, correspondrait à une tension (pression négative) de plus de 22.5 GPa dans le GaN pur.

Les deuxièmes plus proches liens de l'azote correspondent à des liaisons Ga-As. La grandeur de ces liaisons est pratiquement confondue avec celle du GaAs pur. Dans le cas de la structure incluant 64 atomes (3.1 % d'azote), que nous le rappelons simulée dans une structure de maille primitive CS, nous différencions trois longueurs de liaisons distinctes, très proches l'une de l'autre. Par contre, dans le cas des 54 atomes simulé dans une structure CFC, la symétrie est conservée à ce niveau.

À partir des troisièmes voisins, les distances diminuent de 3.67%. La liaison GaAs atteint une valeur de 2.36 \AA . Plus nous nous éloignons de l'azote, plus cette valeur

se stabilise. Nous distinguons le même comportement dans le cas de la concentration 3.7 %. Entre autres, concernant la symétrie, elle reste invariante dans le cas de cette dernière concentration. Par contre, nous remarquons toujours une brisure de symétrie dans le cas de la première concentration. Les quatrièmes voisins se distinguent des précédents par une brisure de symétrie dans le cas de la concentration 3.7 %. Cette étude nous apprend que l'azote joue un rôle important dans la déformation des positions atomiques de la structure du GaAsN.

4.3 Propriétés électroniques

4.3.1 Effet de la relaxation structurale sur la structure électronique du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

Dans cette partie, nous examinons la diminution du gap dans l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la concentration. À cette fin, nous avons réalisé un ensemble de simulations qui nous ont permis, comme nous le verrons tout au long de cette section, de clarifier plusieurs points souvent confus dans la littérature.

Avant d'étudier la variation des gaps d'énergie, nous examinons l'effet de la relaxation structurale sur les propriétés électroniques de l'alliage. Dans ce but, nous avons comparé les structures de bandes du composé comportant 64 atomes, le $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ (3.1 %) relaxé et non relaxé 4.3, illustrées dans la figure 4.4. La distinction majeure entre les deux structures apparaît au niveau de la bande interdite du GaAsN. La relaxation structurale révèle une diminution du gap de 300 meV par rapport à celui de la structure non relaxée. Cette valeur, non négligeable, indique que la relaxation structurale influence considérablement le gap d'énergie.

Cependant, à part le premier niveau, la bande de conduction n'est pas affectée de façon significative par l'effet de la relaxation. Nous observons aussi que la bande de valence n'est pas influencée par la relaxation.

En résumé, le calcul de la relaxation structurale s'avère très important pour la détermination du gap d'énergie.

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

Compte tenu de la conclusion du paragraphe précédent, nous avons calculé les gaps d'énergie des structures relaxées citées dans le tableau 4.1. Pour les concentra-

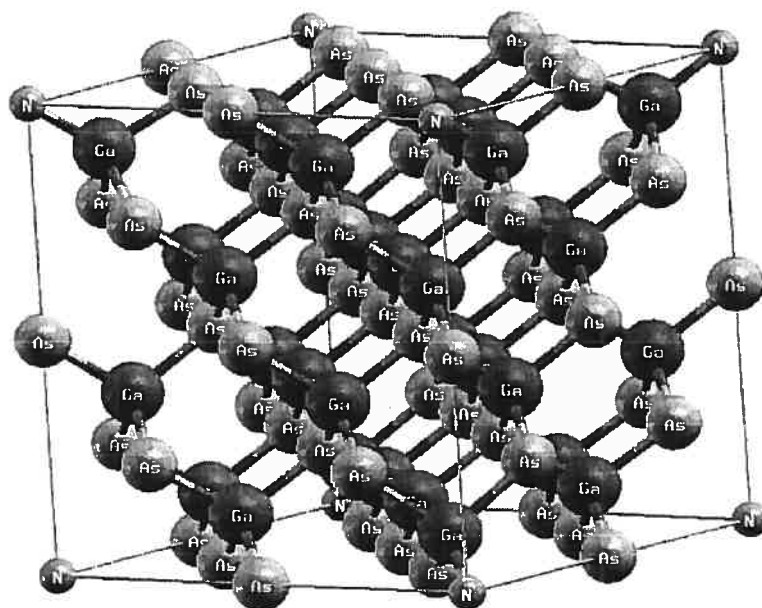


FIG. 4.3: *Visualisation de la structure du GaAs₃₁N₁.*

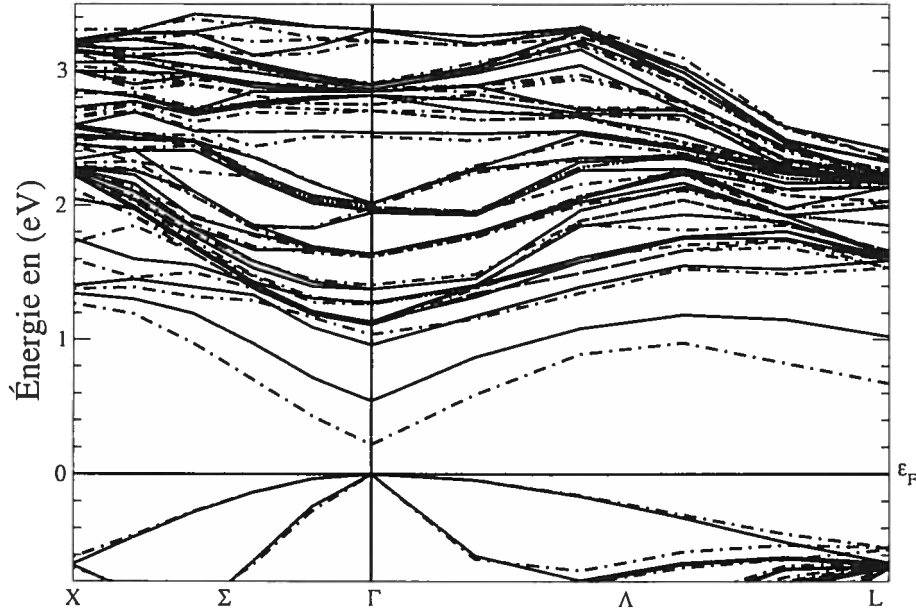


FIG. 4.4: Comparaison de la structure de bande du GaAsN relaxé et non relaxé pour une concentration de 3.125% dans le système à 64 atomes. Les courbes discontinues représentent les bandes d'énergie du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ relaxé. Les courbes continues représentent les bandes d'énergie du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ non relaxé.

tions supérieures à 3.125%, soit pour les systèmes $\text{Ga}_{27}\text{As}_{26}\text{N}_1$, $\text{Ga}_4\text{As}_3\text{N}_1$, $\text{Ga}_4\text{As}_2\text{N}_2$ et $\text{Ga}_4\text{As}_1\text{N}_3$, nos calculs mettent en évidence des gaps d'énergie négatifs. Cependant, ceci ne permet pas de prononcer sur la nature métallique ou semi-conductrice du matériau; l'erreur est particulièrement due à la LDA, qui sous-estime les énergies de gap. Nous n'avons pu obtenir des gaps d'énergie qu'à des concentrations inférieures à 3.125% d'azote dans l'alliage, soit le système $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$.

Nous constatons une décroissance évidente de la bande interdite quand la concentration d'azote augmente. Par ailleurs, nos calculs montrent que cette décroissance n'est pas uniforme. Le gap pour la concentration de 3.125 %, est éloigné de la droite qui décrit la décroissance moyenne du gap en fonction de la concentration. Nous tenons à préciser que ce gap n'est pas une valeur erronée. Il a été recalculé par le code *Siesta* et *WIEN2K*, et les mêmes résultats ont été obtenus. Ce point correspond en fait au système de 64 atomes ($\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$), c'est le seul simulé par une maille primitive CS (contrairement aux autres structures simulées avec une maille primitive CFC). Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'énergie de gap du GaAsN serait influencée par la distribution de l'azote dans l'alliage. En fait, bien que la structure

TAB. 4.2: Tableau comparatif des gaps d'énergie calculés par le code Abinit et ceux calculés par le code WIEN2K à partir des structures relaxées dans le présent travail [5].

$x(\%)$	0	0.9259	1.5625	3.1250	3.7037
$Eg(eV)^a$	0.63	0.420	0.29	0.22	0
$Eg(eV)^b$	1.17	0.92	0.73	0.69	0.30

^a Nos calculs.

^b Calculs LAPW et la GGA (EV) effectués par Dr. Vladimir , avec les structures relaxées du travail présent.

du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ simulée par une maille primitive CS ait la même symétrie que celle simulée par la maille du CFC, l'effet de l'ordre positionnel de la supercellule différencie les deux structures. En effet, l'ordre positionnel dans le GaAsN joue un rôle important dans la réduction de la bande interdite. De ce fait, nous présumons que l'environnement de l'azote pourrait être l'éventuelle cause de cette anomalie.

Afin de mieux comprendre l'origine de cette anomalie, nous avons essayé de calculer le gap de la concentration 0.0092, simulée dans une structure CS. Nous avons pu relaxer la structure, cependant, les exigences des calculs en terme de temps et de ressources nous ont empêché de calculer le gap à cette concentration. C'est pourquoi notre collègue Vladimir Timovski a entrepris ce calcul à partir de nos données de relaxation structurale avec *WIEN2K*. Le calcul des structures de est très précis avec ce code. Rappelons que les plus grandes concentrations simulées par un CS (contenant 8 atomes dans cellule primitive) nous avons obtenu des gaps d'énergies négatifs.

D'autre part, nous constatons que l'énergie de gap dans le cas de la concentration 3.125 %, simulée dans un CS, est pratiquement identique à celle de la concentration 1.5625 %, simulée dans un CFC. Ce fait pourrait aussi s'expliquer par l'interaction de l'azote avec les atomes qui l'avoisinent.

4.3.3 Confirmation de la coexistence de deux régimes structuraux du GaAsN influençant sa bande interdite

En utilisant les résultats de nos calculs concernant la relaxation structurale, Vladimir a tenté de vérifier l'anomalie discutée ci-haut. Les résultats ont montré de façon évidente l'existence de deux régimes : diminution du gap dans la phase CFC et aussi celle dans la phase CS. Notons que ces calculs ont été effectués dans le

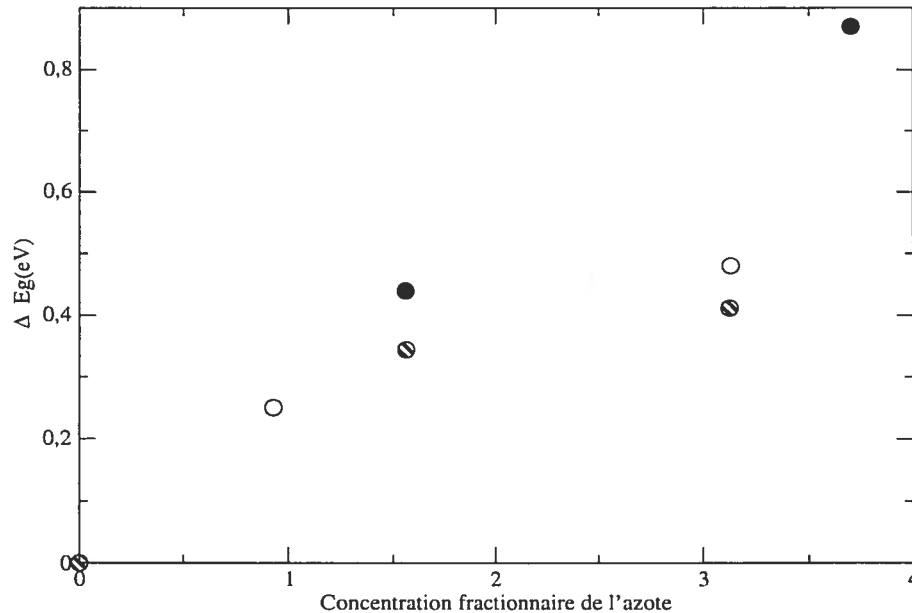


FIG. 4.5: Déplacement de l'énergie de gap du GaAsN en fonction de la concentration d'azote calculé à l'aide de la méthode LAPW et la fonctionnelle GGA de Engel et Vosko (EV) à partir des structures relaxées de la section 1 de ce chapitre. Les points noirs représentent les structures CFC; les points blancs sont ceux qui représentent les structures CS; les cercles hachurés représentent les gaps d'énergie calculés dans le présent travail.

cadre de la fonctionnelle du gradient généralisé (GGA) d'Engel et Vosko [62]. Cette fonctionnelle améliore beaucoup la valeur des gaps d'énergie comparativement aux gaps trouvés dans nos calculs. D'ailleurs comme nous l'observons dans le tableau 4.2, l'alliage à 3.7 % d'azote possède un caractère semi-conducteur, avec un gap d'énergie de 0.30 eV, ce que nous n'avons pas trouvé dans nos calculs.

D'autre part, comme nous le voyons dans la figure 4.5, le déplacement de la variation de l'énergie de gap du GaAsN dans le cas de nos calculs est sous-estimée en comparaison des calculs effectués avec la fonctionnelle d'Engel et Vosko, bien que la tendance soit bonne. Par ailleurs, les différences en énergie de gap de nos calculs sont augmentée d'environ 150 meV par les calculs de Vladimir.

Par la présente étude nous confirmons ainsi des résultats trouvés antérieurement par Al-Yacoub et Bellaïche [72]. Nous tenons aussi à préciser que cette collaboration, mettant en commun nos études respectives, a favorisé l'enrichissement de notre recherche.

4.3.4 Calcul des pentes et vérification de la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration d'azote

En bénéficiant de l'apport des travaux de M. Vladimir Timochevski, nous pouvons tracer les droites qui lient les gaps que nous avons calculés dans le cas des deux régimes. La variation de l'énergie de gap en fonction de la concentration requise dans le cas des supercellules CFC est donnée par, $E_g(\text{eV}) = 0.631 - 0.22035 x$. Dans le cas des supercellules CS, nous avons $E_g(\text{eV}) = 0.631 - 0.13184 x$. Nous remarquons ainsi que la diminution de l'énergie de gap dans le premier cas est effectivement plus prononcée en comparaison du cas CS. De plus, la diminution calculée par la pente dans ce dernier cas se rapproche davantage de la majorité des résultats expérimentaux. Cela suggère que l'alliage préférerait une organisation dans le désordre [4,9].

D'autre part, d'après la loi qui lie la variation de l'énergie de gap des alliages à la concentration, le coefficient b vaut -25.45 eV pour la concentration 3.125% ; dans le cas de la concentration 1.5625% , nous trouvons -21.45 eV . Nos calculs montrent donc que la variation de l'énergie de gap du GaAsN dépend de la concentration de l'azote. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures de photoluminescence de la référence [73] ainsi que les calculs théoriques cités dans les articles [22,23,74] ainsi que les expériences [20,21,75].

4.3.5 Structure de bandes électroniques

Afin de mieux comprendre l'origine de la diminution du gap, nous avons calculé les structures de bandes du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$. En raison de la lourdeur des calculs qui s'accroît avec la taille de la cellule, nous avons choisi cette concentration pour la plupart de nos calculs ultérieures. En fait, plus la concentration à simuler est faible, plus la taille de la supercellule doit être grande, rendant ainsi les calculs exigeants en terme de stockage des données.

Notons que les paramètres utilisés dans le calcul des structures électroniques du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ sont les suivants : paramètre de maille à l'équilibre est de 10.53 Bohr ; nombre de points \mathbf{k} dans la partie irréductible de la zone de Brillouin utilisé pour l'autocohérence 10, dans une grille de Monkhorst-Pack de $4 \times 4 \times 4$.

4.3.6 Comparaison de la structure de bande du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ relaxé avec le $\text{Ga}_{32}\text{As}_{32}$

Nous avons effectué une étude comparative entre la structure de bande du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ et celle du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{32}$; ceci est illustré dans la figure 4.6, nous superposons la structure de bande du GaAs avec 64 atomes et celle du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ ($x=3.1\%$). Dans les deux cas, nous nous sommes limitées à la dispersion dans la direction X $\langle 110 \rangle$ de la zone de Brillouin, puisque toutes les bandes électroniques se retrouvent au point Γ par repliement de la supercellule. Le premier point que nous avons vérifiée par ce calcul est la réduction du gap d'énergie du GaAs au point Γ ainsi qu'au point X par l'ajout de l'azote. De plus, comme le montre la figure 4.6, la structure de bande du GaAs a été modifiée par l'ajout de l'azote.

Nos calculs prédisent que l'énergie du deuxième niveau dans la bande de conduction du GaAsN, appelé E_+ dans la littérature, coïncide exactement avec l'énergie des premiers états singulets au point $L_{a_1}(L_{1c})$ du GaAs, soit à 1.04 eV au dessus du gap (voir la figure 4.6). Nos calculs prédisent que les états E_+ sont autres que les états X du GaAs; ceci corrobore les résultats trouvés dans [25]. Par contre, nos calculs sont en désaccord avec les résultats expérimentaux [4] ainsi que ceux de Kent et Zunger [9] et du modèle BAC [28] et tight binding [32].

4.3.7 Étude de l'effet de la relaxation du $\text{GaAs}_{31}\text{N}_1$ sur le GaAs

Dans le but de mieux cerner le rôle de l'azote dans le GaAsN, nous avons réalisé plusieurs simulations. En premier lieu, nous avons tenté de vérifier si la diminution de l'énergie de gap du GaAsN pouvait être à l'origine du réarrangement des positions atomiques du GaAs sous l'effet de la présence d'azote dans l'alliage. Dans ce but, nous avons simulé le GaAs avec 64 atomes en lui imposant les positions d'atomes relaxées de l'alliage $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$. Nos calculs montrent que la structure de bandes d'énergie du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{32}$ contraint diffère de celle du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$, tel que le montre la figure 4.7. Par contre, le gap du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{32}$ contraint augmente par rapport à celui du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$.

Cette étude, nous amène à conclure que le réarrangement des atomes dans le GaAsN n'est pas la cause principale pour laquelle le gap d'énergie diminue, mais la présence de l'azote dans l'alliage a bien d'autres fonctions sur le GaAs.

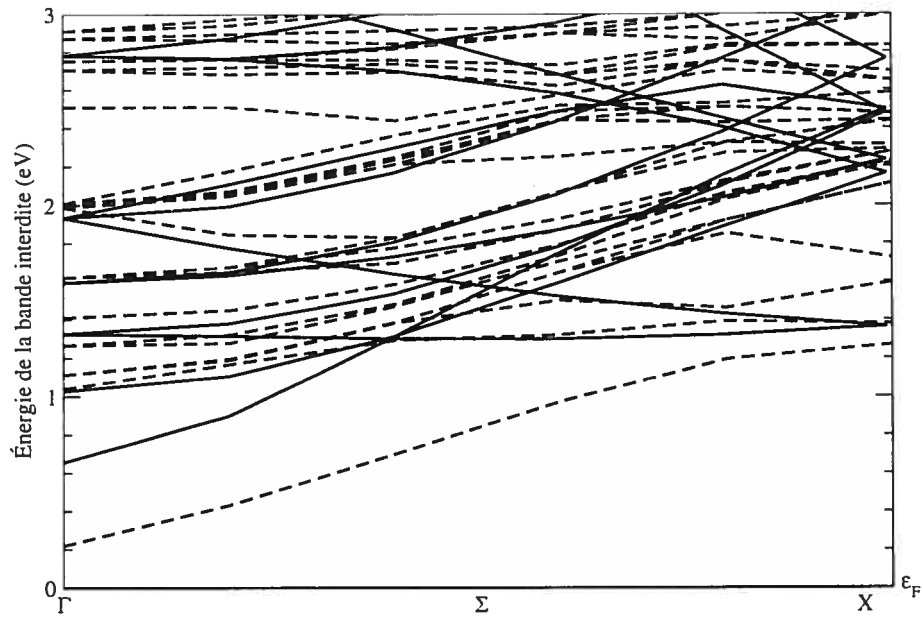


FIG. 4.6: Comparaison de la structure de bande du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ avec celle du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{32}$.

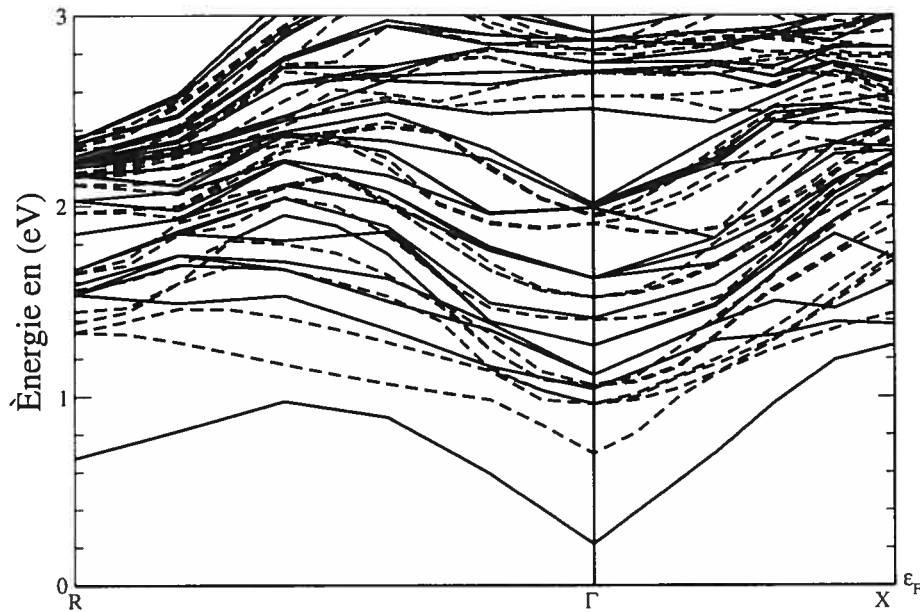


FIG. 4.7: Comparaison de la structure de bande du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ avec celle du GaAs contraint (la contrainte étant les positions du GaAsN relaxées imposées au GaAs).

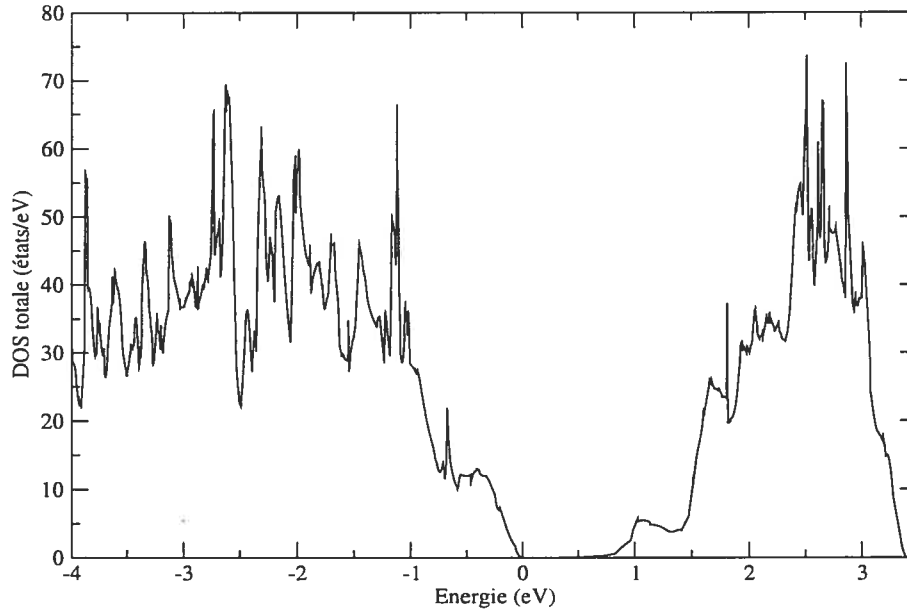


FIG. 4.8: Densité d'états électroniques totale du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$.

4.3.8 Densité d'états électroniques totale du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$

Les densités d'états électroniques (DOS) totales et projetées, entre -4 et 3 eV, du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ ainsi que celles du GaAs et du GaN, sont présentées dans les figures 4.8, 3.6 et 3.7. La référence des énergies est prise au niveau de Fermi.

La DOS est divisée en deux parties : i) la bande de valence, à caractère principalement p des composés Ga et As, est située en dessous du niveau de Fermi ; ii) la bande de conduction, à caractère s et p pour les composés Ga, As et N, est située entre 0.63 et 3.4 eV au dessus du niveau de Fermi.

D'autre part, nous distinguons dans la figure 4.8 un étalement de la DOS via les énergies de bande semblable à celui du GaN présenté dans la figure 3.7 près du minimum de la bande de conduction. Ceci ne figure pas dans la DOS du GaAs et nous indique la présence d'orbitales atomiques de l'azote dans cette région.

Précisons qu'au regard de l'aspect général de la DOS, les résultats obtenus pour le GaAs, le GaN et le GaAsN sont en accord avec d'autres calculs DFT [63].

4.3.9 Densité d'états électroniques partielles du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$

Le calcul des densités partielles effectuées par M. Vladimir Timochevski à l'aide du programme *WIEN2K* pour la composition $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ confirme d'une manière

plus précise ce que nous venons de montrer ci-haut. La figure 4.9 présente la densité d'état partielle de l'atome d'azote et celle de ses plus proches voisins, ainsi que la densité partielle de son dix-neuvième voisin (l'arsenic). Nous voyons clairement un pic intense de type s dans la première figure 4.9 et il n'existe pratiquement pas d'état p provenant de l'arsenic ou du gallium, ce qui justifie nos constatations antérieures. Sur la seconde densité d'états, correspondant à celle du gallium premier proche voisin de l'azote, nous différencions une très faible contribution de sa fonction d'onde p par rapport à celle de l'azote. Ceci s'explique par la nature électronégative de l'azote. Quant aux seconds voisins de l'azote, qui sont des atomes d'arsenic, ils montrent une faible contribution des états p ainsi que des états s . Conséquemment, leur interaction avec les états d'azote peut être négligée. La présence de l'azote s'éteint au troisième proche voisin comme indiqué dans la quatrième densité partielle associée au gallium, présentée dans la figure 4.9. Il n'existe pratiquement pas d'interaction de l'arsenic avec l'azote à longue portée comme le montre la dernière densité partielle.

4.3.10 Effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

L'étude de l'effet de la pression sur les niveaux d'énergie sert à déterminer la localisation des états d'énergie dans un matériau. Comme le montre la figure 4.10, nous constatons que la première bande d'énergie croît avec la pression hydrostatique, donnant une pente de 43 meV/GPa. Or, cette croissance est moins prononcée que dans le cas du GaAs, qui vaut dans nos calculs 83 meV/GPa (voir le chapitre précédent). Ce résultat indique a priori que la première bande de conduction du GaAsN devrait être plus localisée que celle du GaAs. Les autres bandes d'énergie sont moins affectées par la présence d'azote dans l'alliage. La présence d'azote dans l'alliage affecte toutefois aussi la première bande de conduction.

D'autre part, la valeur des pentes calculées concordent avec les résultats des références [76,77].

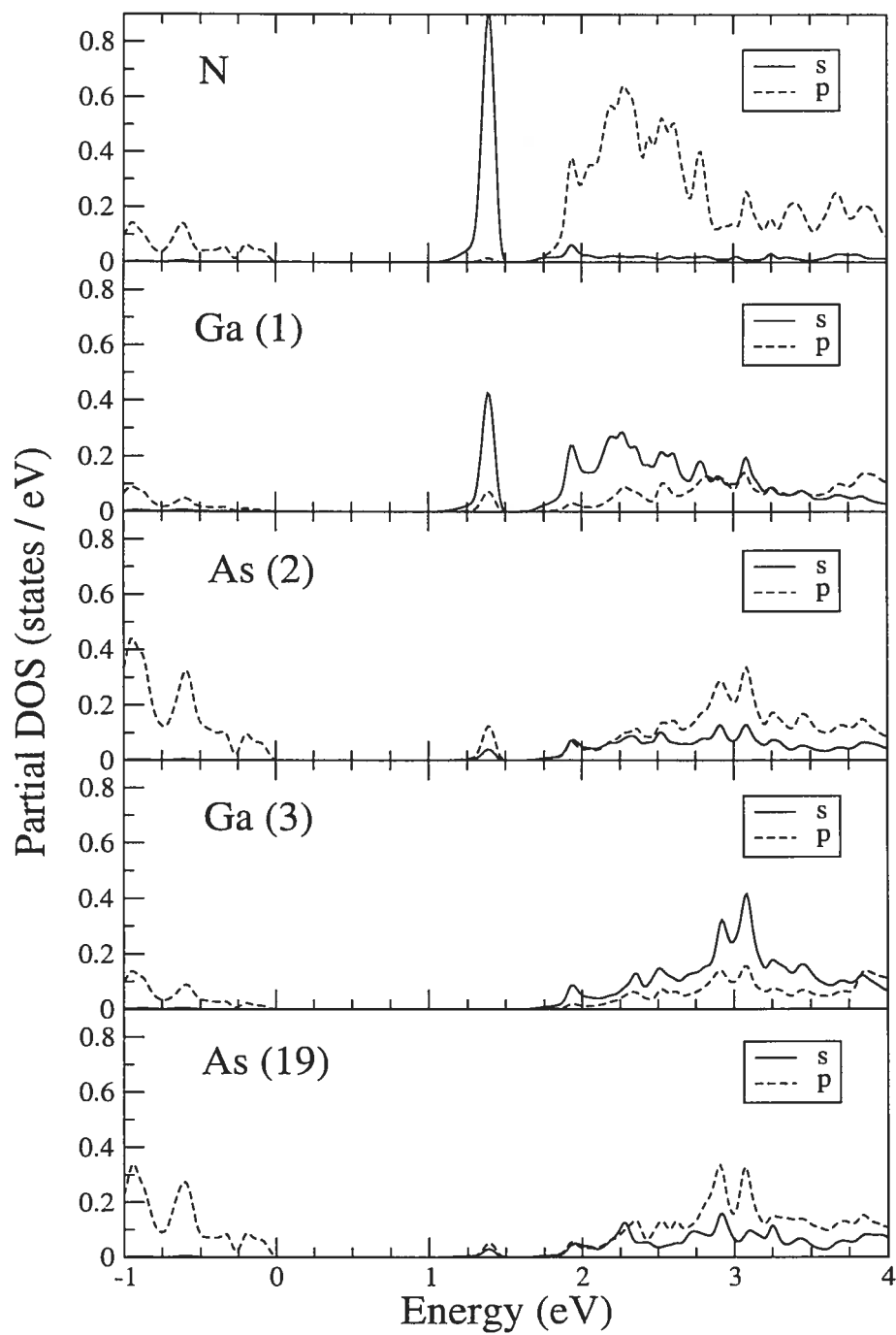


FIG. 4.9: Densités d'états partielles du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$.

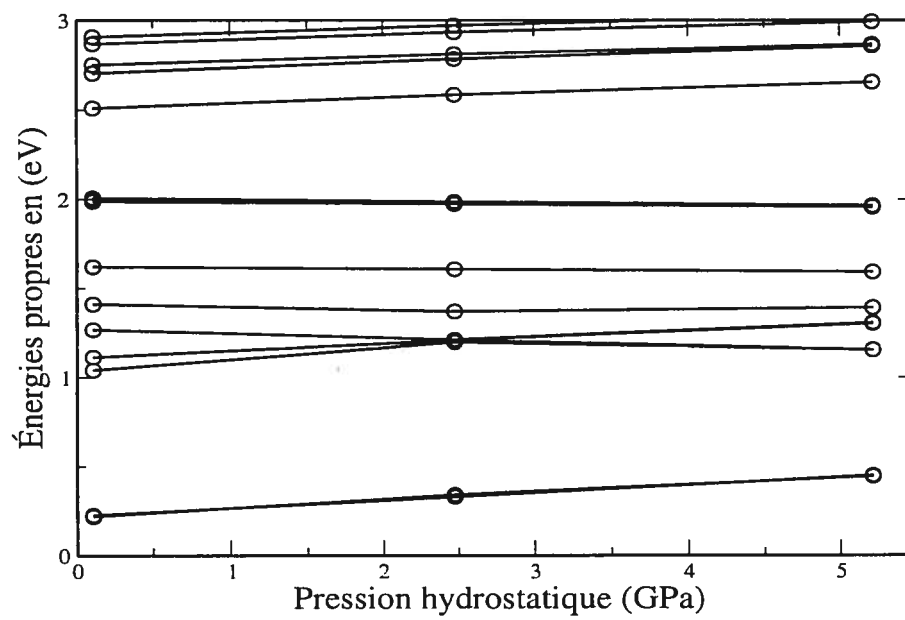


FIG. 4.10: *Effet de la pression hydrostatique sur les niveaux d'énergie du Ga₃₂As₃₁N₁.*

Deuxième partie

Étude du GaAsN contraint

4.4 Introduction

Nous consacrons cette dernière section à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage GaAsN sous l'effet de la contrainte du GaAs. En fait, l'élaboration du GaAsN se fait en incorporant quelques pourcents d'azote sur le substrat GaAs durant la croissance épitaxiale. Cependant, lors de la croissance, le substrat maintient son paramètre de maille constant, tandis que l'alliage épitaxié subit une relaxation uniaxiale selon la direction de croissance afin de compenser la contrainte biaxiale. Dans le cas du GaAsN, une contrainte en tension est exercée dans le plan, alors qu'une compression est appliquée selon la direction perpendiculaire. De telles déformations s'avèrent être à l'origine de changements intéressants des propriétés physiques de certains matériaux. Par exemple, dans les semi-conducteurs III-V, les contraintes peuvent modifier la bande interdite, soit en changeant la largeur de leur gap d'énergie, soit en favorisant le confinement des porteurs dans les régions de dislocation causées par les contraintes.

4.5 Étude théorique de la contrainte structurale

Les mécanismes qui résultent de la déformation peuvent être déterminés à l'aide des propriétés élastiques du solide. En utilisant de la Loi de Newton dans la limite des faibles déformations, nous arrivons à exprimer la déformation uniforme d'un cristal en fonction de la contrainte. Si nous supposons un cristal non-déformé initialement défini par une base orthonormée de trois vecteurs $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3$, et que nous déformons ces vecteurs légèrement de leurs positions initiales, nous pouvons établir la relation suivante :

$$\delta\vec{r}_i = \sum_j \epsilon_{ij}\vec{r}_j.$$

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

$$\begin{bmatrix} \delta_x \\ \delta_y \\ \delta_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}. \quad (4.1)$$

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

$$V = \frac{\mathbf{k}}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2, \quad (4.2)$$

où V est le potentiel d'énergie, \mathbf{k} est une constante, et en considérant la symétrie cubique du cristal, les modules élastiques se réduisent à trois coefficients indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Doté de ces deux dernières relations 4.1 et 4.2; il devient possible d'exprimer l'énergie élastique comme suit :

$$U = \frac{1}{2}C_{11}(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zz}^2) + \frac{1}{2}C_{44}(\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{xy}^2) + C_{12}(\epsilon_{yy}\epsilon_{zz} + \epsilon_{zz}\epsilon_{xx} + \epsilon_{xx}\epsilon_{yy}).$$

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

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}. \quad (4.3)$$

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

$$U = \frac{1}{2}C_{11}(2e_{\parallel}^2 + e_{\perp}^2) + C_{12}(e_{\parallel}e_{\perp} + e_{\perp}e_{\parallel} + e_{\parallel}^2), \quad (4.4)$$

avec :

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

et

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

*Une déformation est provoquée par des contraintes. Ici, nous supposons que cette réponse à la déformation est linéaire comme le montre la relation 4.2.

Soit a_{\parallel} le paramètre de maille parallèle ou contraint, a_{\perp} le paramètre de maille perpendiculaire et a est le paramètre de maille de l'alliage volumique du matériau en croissance. On peut déterminer le paramètre de maille perpendiculaire à l'équilibre en optimisant l'énergie élastique 4.4 par rapport à la déformation perpendiculaire, ce qui revient à évaluer la dérivée suivante :

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

On obtient :

$$a_{\perp} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}(a_{\parallel} - a) + a. \quad (4.5)$$

4.6 Effet de la contrainte structurale sur les propriétés structurales

Calcul du paramètre de maille perpendiculaire

En appliquant les lois de l'élasticité que nous venons de décrire précédemment et en utilisant les valeurs théoriques des paramètres de maille d'équilibre de l'alliage ainsi que celui du GaAs, nous estimons le paramètre de maille perpendiculaire $a_{\perp} = 10.46$ Bohrs pour $x = 3.125\%$. Les modules élastiques du GaAs sont tirés de la référence [78] ($C_{12} = 566GPa$; $C_{11} = 1221GPa$).

Vérification

Afin de simuler le GaAsN contraint par le GaAs, nous avons fixé le paramètre de maille dans le plan (100) à celui de l'arséniure de gallium, 10.57 Bohrs. Nous avons laissé ensuite relaxer l'alliage selon la direction croissance, perpendiculaire au plan (110). Comme prévu par le calcul élastique précédent, nous avons trouvé $a_{\perp} = 10.43$ Bohrs, équivalent à celui estimé par la relation 4.5.

Variation du paramètre de maille perpendiculaire en fonction de la concentration

Ici, nous réalisons une étude similaire à celle effectuée dans la section 1. Cette fois-ci, nous étudions la variation de a_{\perp} calculée théoriquement par rapport à la concentration d'azote. Nous obtenons une droite théorique de : $a_{\perp} = 5.6003 - 0.011489x$ ($\text{\AA}/\%$) ; la droite expérimentale, du groupe de la physique expérimentale de notre regroupement (voir la section 4.2.3 de la première partie de ce chapitre), vaut : $a_{\perp} = 5.6534 - 0.020494x$ ($\text{\AA}/\%$).

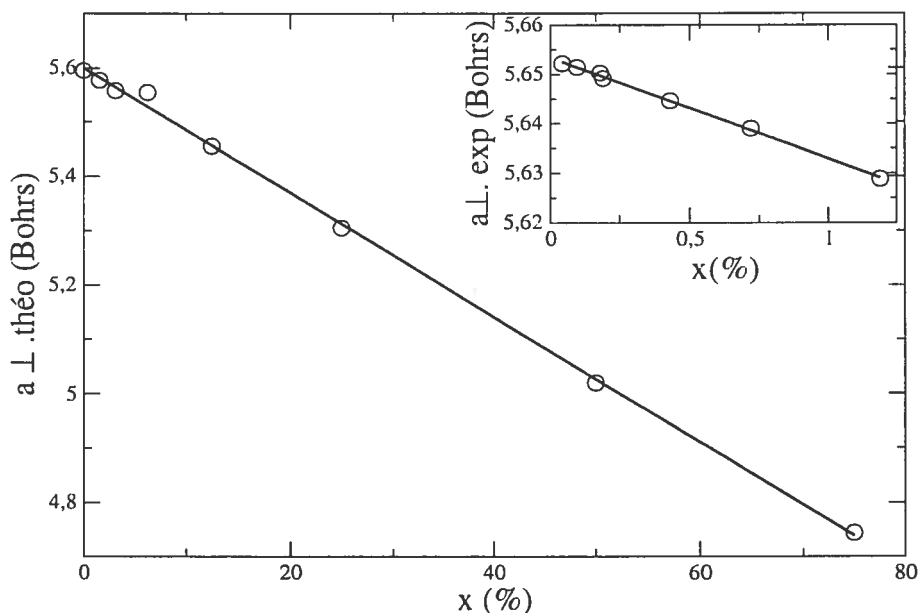


FIG. 4.11: Variation du paramètre de maille en fonction de la concentration d'azote ; $a_{\perp, \text{theo}}$ et $a_{\perp, \text{exp}}$ sont le paramètre de maille contraint théorique calculé dans le présent travail et le paramètre de maille expérimental, respectivement.

4.7 Effet de la contrainte sur les propriétés électroniques

4.7.1 Structure de bande électronique

Dans cette section, nous nous intéressons à l'effet de la contrainte sur les propriétés électroniques de l'alliage. Dans la figure 4.12 nous présentons la structure de bande du GaAsN contraint. À première vue, nous constatons que la bande interdite est plus petite que celle de la structure du GaAsN relaxée sans contrainte. Cette observation indique que la contrainte influence le gap d'énergie. Par ailleurs, ces résultats ne montrent en aucun cas que la réduction de la bande interdite est essentiellement due à l'effet de la contrainte. Par contre, la contrainte renforce la diminution de la bande interdite. Mis à part le premier niveau de la bande de conduction, les autres bandes restent invariantes par l'effet de la contrainte, comme le montre la figure 4.12.

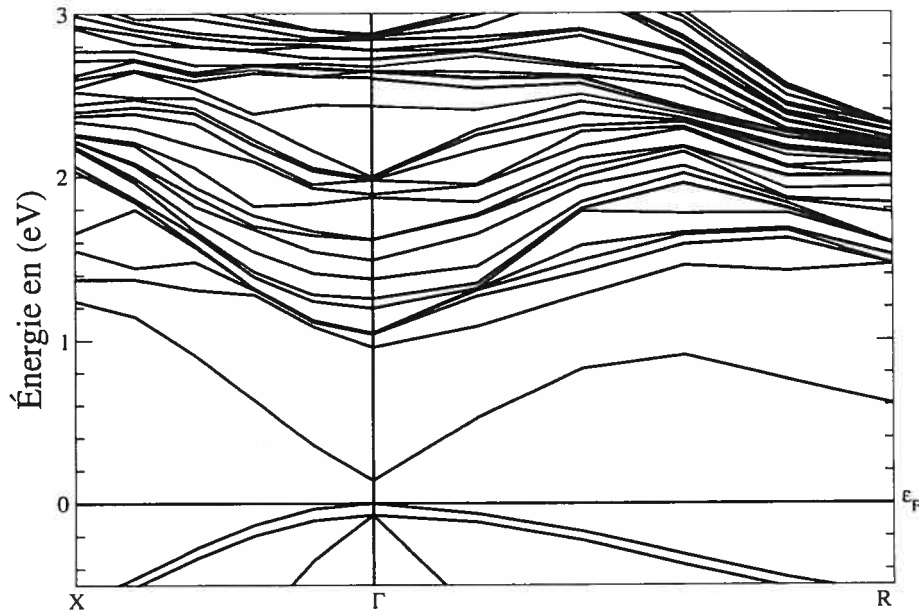


FIG. 4.12: Structure de bandes d'énergie du GaAsN contraint (contrainte épitaxiale).

4.7.2 Simulation du GaAs avec les contraintes structurale de la croissance épitaxiale du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

Dans le but de vérifier si la contrainte est la cause principale de la diminution du gap d'énergie au point Γ , nous avons imposé à l'arséniure de gallium les contraintes épitaxiales du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$. Ensuite, nous avons évalué la structure de bandes du GaAs contraint. Nos calculs révèlent une augmentation du gap d'énergie du GaAs sous contrainte. Ceci montre que la contrainte ne présente pas de fonction majeure dans la diminution du gap au point Γ , mais elle favorise cette diminution. En appliquant la relation de Végard, nous obtenons un coefficient de Végard $b=16.4$ eV. Cette valeur se rapproche davantage des valeurs expérimentales trouvées dans la littérature [28].

Si nous observons la bande de valence du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ sous contrainte, nous distinguons une levée de dégénérescence au maximum de la bande de valence (au centre de la zone de Brillouin). C'est donc dire que la contrainte introduit une brisure de symétrie qui engendre un dédoublement faisant apparaître un niveau associé aux trous lourds et un second associé aux trous légers. La différence d'énergie ainsi trouvée vaut $\Delta E=0.0712$ eV. La valeur de ΔE due à l'interaction spin-orbit dans le GaAs est de 0.35 eV. Cette valeur est plus grande que celle du dédoublement qu'on vient

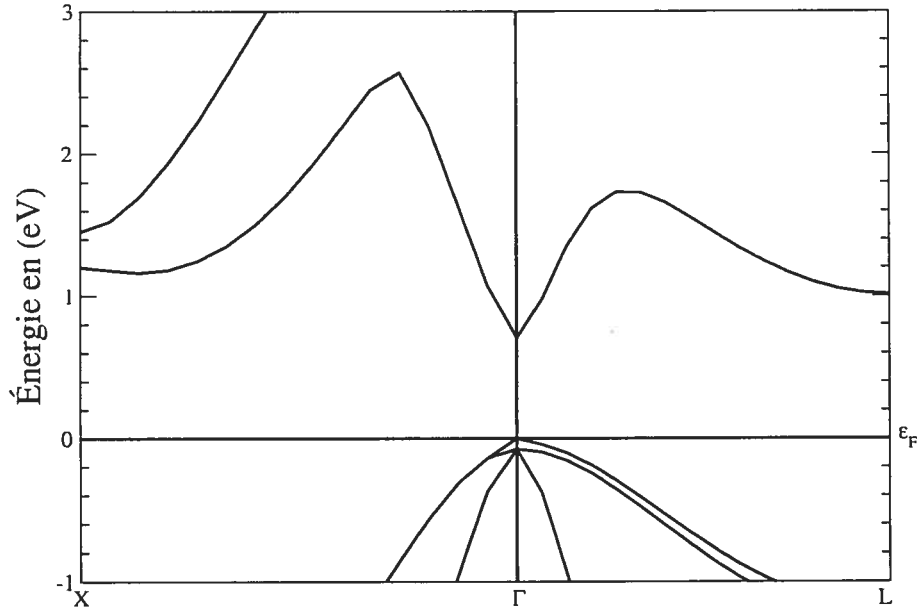


FIG. 4.13: *Structure de bandes du GaAs contraint par la contrainte épitaxiale appliquée au GaAsN (comme ci-haut).*

de trouver sous l'effet de la contrainte. De ce fait, nous avons calculé la différence de l'éclatement des énergies au maximum de la bande de valence du GaAs contraint, en appliquant la contrainte épitaxiale du GaAsN décrite ci-haut. Nous distinguons une levée de dégénérescence au maximum de la bande de valence (au point Γ) donnant une valeur $\Delta E=0.0743$ eV. Cette dernière est très similaire à celle du GaAsN épitaxié, à une différence de 30 meV près, ce qui est très négligeable en terme d'énergie. De cette brève analyse nous en déduisons que la levée de la dégénérescence est directement liée à la contrainte.

CONCLUSION

Au début de notre travail, nos recherches consistaient à étudier la concordance entre l'effet du dopage du GaAs par l'azote sur sa bande interdite et l'effet de la pression hydrostatique. Cependant, nos premiers calculs ont montré des résultats contradictoires : la pression hydrostatique du GaAs fait en sorte que la bande interdite augmente, alors que l'ajout d'azote a pour effet de la diminuer. Dès lors, nous avons tenté de comprendre le rôle que pouvait jouer l'azote dans l'alliage. Nous récapitulons nos résultats comme suit :

i) En première étape nous avons étudié les propriétés structurales de l'alliage. Cette étude nous a montré, d'une part, le rôle de la pression joué par l'azote dans l'alliage. D'autre part, dans l'étude de l'influence de l'azote sur les liens atomiques de l'alliage GaAsN, nous avons explicité la nature électronégative de l'azote faisant en sorte que les liaisons Ga-N sont en tension en comparaison des liaisons GaN dans le cas volumique pur. Par contre, ces liaisons sont plus petites comparativement aux liaisons Ga-As dans le cas volumique pur et dans le cas du GaAsN. D'autre part, nous avons remarqué des liaisons Ga-As plus petites dans l'alliage comparativement à celles du GaAs volumique.

ii) L'étude des propriétés électroniques nous a permis d'éclaircir plusieurs points. Mentionnons d'abord l'évidence de la réduction rapide de la bande interdite du GaAsN sous l'effet de l'incorporation d'azote. Nous observons une baisse considérable comparativement à la majorité des semi-conducteurs III-V. Par ailleurs, nous avons démontré, par un calcul de la structure de bande du GaAs en lui imposant les positions du $\text{Ga}_{32}\text{As}_{31}\text{N}_1$ relaxé, l'importance de la présence de l'azote dans l'alliage. Nous avons en particulier observé une augmentation de la bande interdite du GaAs ainsi contraint, et de façon générale, une modification complète de la structure de bande.

iii) L'analyse des densités d'états totales du GaAs, GaN et des composés GaAsN nous a montré l'existence d'états d'azote près des premières bandes de conduction du GaAsN. Ce résultat a été renforcé par la visualisation de la fonction d'onde au point Γ , qui révèle un caractère très localisé. De plus la fonction d'onde en ce point montre un caractère majoritaire de type *s*.

iv) Le calcul des densités d'états partielles confirme définitivement l'existence

d'états d'azote dans la structure électronique de l'alliage. En particulier, cette analyse nous montre qu'il s'agit d'états s dans la première bande de conduction. En outre, cette étude nous montre que les interactions N-As sont faibles. Les interactions N-Ga sont encore plus faibles.

Nous tenons à mentionner que le formalisme utilisé dans le cadre de notre travail est sans doute un moyen efficace de déterminer les propriétés structurales de cet alliage. Il serait très intéressant d'élaborer des simulations permettant l'étude exacte des interactions N-N que nous pensons être à l'origine des changements inhérents dans l'alliage, notamment dans les directions $\langle 110 \rangle$, où encore d'envisager les structures en agrégat d'azote dans l'alliage.

Enfin, je tiens à dire que le projet de ce mémoire est relativement ambitieux et m'a permis d'en conclure que le doute n'est pas un obstacle à la connaissance, mais bien au contraire le moteur de toute démarche pour appréhender le monde sensible et intellectuel.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phys. Rev. B* 136, page 864, 1964.
- [2] M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M. C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, and K. Uomi. *J. Select. Topics Quantum Electron* 3, (3) :719, 1997.
- [3] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. F. Geisz, and D. J. Friedman. *Phys. Rev. B* 64, page 12130, 2001.
- [4] I. A. Buyanova, W. M. Chen, and B. Monema. *MRS* 6, (2), 2001.
- [5] G. Bentoumi, V. Timoshevskii, N. Madini, M. Côté, R. Leonelli, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, and R. A. Masut. *Phys. Rev. B* 70, page 035315, 2004.
- [6] S. Sakai, Y. Ueta, and Y. Terauchi. *Jnp, J. Appl. Phys* 32, (4413), 1993.
- [7] K. D. Choquette, J. K. Klem, A.J.Fischer, O. Blum, A. A. Allerman, I. J. Fritz, S. R. Kurtz, W. G. Breiland, R. Sieg, K. M. Geib J. W. Scott, and R. L. Naone. *Electronic Letters* 36, pages 1388–1389, 2000.
- [8] S.R. Kurtz, A. A. Allerman, E. D. Jones, J. M. Gee, J. J. Banas, and B. E. Hammons. *Appl. Phys. Lett* 74, (5) :721, 1999.
- [9] P. R. C. Kent and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 64, page 115208, 2001.
- [10] M. Arumugam. *Pramana- J. Phys* 57, page 849, 2001.
- [11] P.Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, Berlin, 1999.
- [12] K. Takahashi, Y. Tomomura, H. Ikeda, and H. Kawanishi. *Appl. Phys. Lett* 78, (10) :1364–1366, 2001.
- [13] M. Kondow, K. Uomi, and A. Niwa 35. *Jpn. J. Appl. Phys*, page 1273, 1996.
- [14] M. Weyers and M. Sato. *Appl. Phys. Lett* 62, page 1396, 1993.
- [15] M. Kondow, K. Uomi, and K. Hosomi. *Jpn. J. Appl. Phys* 33, page L1056, 1994.
- [16] A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, E. V. K. Juhel, L. Leprince, and G. Patriarche. *Appl. Phys. Lett* 70, page 2861, 1997.
- [17] K. Uesugi and I. Suemune. *J. Cryst. Growth* 189/190, page 490, 1998.

- [18] S. Kurtz, R. Reedy, G. D. Barder, J. F. Geisz, D. J. Friedman, W. E McMahon, and J. M. Olson. *J. Cryst. Growth* 234, page 323, 2002.
- [19] U. W. Pohl, C. Moller, K. Knorr and W. Richter, J. Gottfriedsen, H. Schumann, and K. Rademann and A. Fielicke. *Mat. Sci. Eng. B* 59, page 20, 2002.
- [20] K. Uesugi and I. Suemune. *Jpn. J. Appl. Phys* 36, pages L1572–L1575, 1997.
- [21] W. G. Bi and C. W. Tu. *J. Appl. Phys Lett* 70, (12) :1608–1610, 1997.
- [22] L. Bellaiche, S. H. Wei, and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 54, page 17568, 1996.
- [23] L. Bellaiche, S. H. Wei, and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 56, page 10233, 1997.
- [24] T. Mattila, Su-Huai, and A. Zunger. *Phys. Rev. B* 60, page 11245, 1999.
- [25] S. B. Goreczyca, C. Skierbiszewski, and T. Suski. *Phys. Rev. B* 66, page 81106, 2002.
- [26] A. Mascarenhas and Y. Zhang. *Solid State and Materials Science* 5, (4) :253, 2001.
- [27] Y. Zhang and A. Mascarenhas. *Phys. Rev. B* 61, pages 7479–7482, 2000.
- [28] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett* 82, (616-619), 1999.
- [29] Y. Zhang and A. Shanascarenhas. *Phys. Rev. B* 61, page 7479, 2001.
- [30] P. N. Hai, W. M. Chen, and al. *Appl. Phys. Lett* 77, page 1843, 2000.
- [31] C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, T. Suski W. Knap, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller and J. F. Geisz, and J. M. Olson. *Appl. Phys. Lett* 76, (16) :2409–2411, 2000.
- [32] N. Shtinkov, P. Desjardins, and R. A. Masut. *Phys. Rev. B* 67, page 81202, 2003.
- [33] W. Kohn and L. J Sham. *Phys. Rev* 140, page A1133, 1964.
- [34] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B* 45, page 13244, 1992.
- [35] H. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B* 13, page 5188, 1976.
- [36] M. Fuchs and M. Scheffler. *Comput. Phys. Commun* 119, (67), 1976.
- [37] N. Touiller and J. Martins. *Solid State Commun* 74, page 612, 1990.
- [38] N. Touiller and J. L. Martins. *Phys. Rev. B* 43, pages 1993–2006, 1991.

- [39] D. R. Hammann. *Phys. Rev. B* 40, pages 2980–2987, 1989.
- [40] C. G. Broyden. *J. Inst. Math. Appl* 6, (222), 1970.
- [41] R. Fletcher. *Comput. J* 13, (317), 1970.
- [42] D. Goldfarb. *J Inst Math Comput* 24, (23), 1970.
- [43] D. F. Shanno. *Math. Comput* 24, (647), 1970.
- [44] F. D. Murnaghan. *Pro. Natl. Acad. Sci. USA* 30, page 5390, 1944.
- [45] C. Stampfl and C. G. Van de Walle. *Phys. Rev. B* 59, page 5521, 1999.
- [46] M. Ueno, M. Yoshida, and A. Onodera. *Phys. Rev. B* 49, pages 14–21, 1994.
- [47] N. E. Christensen and I. Gorczyca. *Phys. Rev. B* 50, page 4397, 1994.
- [48] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. B* 46, pages 9829–9832, 1992.
- [49] D. J. Singh, C. Filippi, and C. J. Umrigar. *Phys. Rev. B* 50, page 14947, 1994.
- [50] S. Krishnamurthy, M. V. Schilfgaarde, A. B. Chen, and A. Sher. *Appl. Phys. Lett* 71, (14) :1999–2001, 1997.
- [51] Y. Juan and E. Kaxiras. *Phys. Rev. B* 48, page 14 944, 1993.
- [52] M. Ueno, K. Hasegawa, R. Oshima, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, H. Nakae, T. Matsuda, and T. Hirai. *Phys. Rev. B* 45, pages 10226–10230, 1992.
- [53] G. Ortiz. *Phys. Rev. B* 45, page 11328, 1992.
- [54] L. E. Ramos, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. L. P. Castineira, A. L. Rosa1, and J. R. Leite. *Phys. Rev. B* 63, page 165210, 2001.
- [55] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, and S. J. Berkowitz. *J. Appl. Phys* 71, pages 4908–4915, 1992.
- [56] S. Strite, D. Chandrasekhar, D. J. Smith, J. Sariel, H. Chen, N. Teraguchi, and H. Morko. *J. Cryst. Growth* 204, (1-4) :204–208, 1993.
- [57] O. Madelung. *Semiconductors : Data Handbook*. Springer, Germany, 2003.
- [58] A. Mahmood and L. Enrique Sansores ans A. S. Muhl. *Superficies Y Vacio* 9, page 259, 1999.
- [59] S. J. Jenkins, G. P Srivastava, and J. C. Inkson. *J. Phys. Condens. Matter* 6, page 8781, 1994.

- [60] C. Persson, R. Ahuja, and B. Johansson. *Phys. Rev. B* 64, page 33201, 2001.
- [61] Kittel. *Physique de L'État Solide*. Dunod, Paris, 1998.
- [62] E. Engel and S. H. Vosko. *Phys. Rev. B* 47, page 13 164, 1993.
- [63] N. E. Christensen. *Phys. Rev. B* 30, pages 5753–5765, 1984.
- [64] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B* 46, page 6671, 1992.
- [65] S. Bloom. *J. Phys. Chem. Solids* 32, page 2027, 1971.
- [66] A. G. Goni, K. Syassen, K. Strossner, and M. Cardona. *Semicond. Sci. Technol* 4, (246), 1989.
- [67] K. Reinmann, M. Holtz, K. Syassen, Y. C. Lu, and E. Bauser. *Phys. Rev. B* 44, page 2985, 1991.
- [68] D. Olego, M. Cardona, and H. Müller. *Phys. Rev. B* 22, page 894, 1980.
- [69] A. Azema, J. Botineau, F. Gires, and A. Saissy. *J. Appl. Phys* 49, (24), 1987.
- [70] Xavier and al. User group bibliography archive, 2004.
- [71] J.-N. Beaudry, R. A. Masut, P. Desjardins, M. Chicoine P. Wei, G. Bentoumi, R. Leonelli, F. Schiettekatte, and S. Guillon. *J. Vac. Sci. Techno A* 22, page 771, 2004.
- [72] A. Al-Yacoub and L. Bellaiche. *Phys. Rev. B* 62, page 10847, 2000.
- [73] J. D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, Geisz, J. F., D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz. *Phys. Rev. Lett* 82, page 3312, 1999.
- [74] J. D. Perkins and A. Mascarenhas. *Phys. Rev. Lett* 64, page 121301, 2001.
- [75] S. Francoeur, G. Sivaraman, Y. Qiu, S. Nikishin, and H. Temkin. *Appl. Phys. Lett* 72, (15) :1857, 1998.
- [76] X. Liu, M. E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick, and W. Seifert. *Appl. Phys. Lett* 56, (15) :1451–1453, 1990.
- [77] X. Liu, M. E. Pistol, and L. Samuelson. *Phys. Rev. B* 42, pages 7504–7512, 1990.
- [78] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Rham-Mohan. *J. Appl. Phys* 89, (11) :5815–5875, 2001.