

## TABLE DES MATIERES

---

### ETUDE DE NANOSTRUCTURES A BASE DE MATERIAUX MIXTES: OXYDES II-VI / NITRURES III-V ET APPLICATIONS A LA NANO- OPTOELECTRONIQUE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>CHAPITRE I: Intérêt des alliages hybrides <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}</math></b>	4
1. Introduction	5
2. Intérêt des Lasers à Multi-Puits Quantiques émettant dans la gamme Infrarouge, Visible, Ultra-violet	6
3. Propriétés des hétéro-structures $\text{InGaN}/\text{GaN}$	10
4. Intérêts des oxydes II-VI grand gap $\text{ZnO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{ZnMgO}$	17
5. Intérêts du système hybride $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$	21
6. Conclusion	25
7. Références	26
<b>CHAPITRE II: Etude ab-initio des matériaux à grand gap: les oxydes II-VI</b>	28
1. Introduction	29
2. Etude des composés binaires $\text{ZnO}$ et $\text{MgO}$	30
3. Etude des alliages ternaires $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	42
4. Conclusion	46
5. Références	49

<b>CHAPITRE III: Etude ab-initio des matériaux à grand gap: les nitrides III-V</b>	<b>49</b>
1. Introduction	50
2. Etude des composés binaires GaN, AlN et InN	51
3. Etude des alliages ternaires $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	60
4. Conclusion	70
5. Références	72
<b>CHAPITRE IV: Etude des hétéro-structures mixtes <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}</math></b>	<b>73</b>
1. Introduction	74
2. Propriétés des hétéro-structures mixtes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	75
3. Théorie <b>k.P</b> des hétéro-structures mixtes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	78
4. Etude des effets de contrainte	82
5. Etude des effets de polarisation	91
6. Conclusion	93
7. Références	94
<b>CHAPITRE V: Etude d'optimisation des Lasers à base de matériaux mixtes <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}</math></b>	<b>95</b>
1. Introduction	96
2. Structures Lasers $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	97
3. Effets de la polarisation sur les structures $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	102
4. Calcul du gain Laser $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	106
5. Calcul de la densité de courant Laser $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	110
6. Conclusion	112
7. Références	114
<b>Annexe I : Propriétés des Nitrides III-V : GaN, InN et <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math></b>	<b>115</b>
<b>Annexe II : Propriétés des Oxydes II-VI : ZnO, MgO et <math>\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}</math></b>	<b>134</b>
<b>Annexe III : Théorie ab-initio (Théorie de 1<sup>er</sup> Principe)</b>	<b>152</b>
<b>Annexe IV : Théorie <b>k.P</b></b>	<b>164</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>181</b>

## Introduction générale

La gamme optique des longueurs d'onde visible  $\lambda > 500\text{nm}$  présente un très grand intérêt dans de nombreux domaines d'applications optoélectroniques. Il s'agit des applications en affichage haute définition, tels que les écrans lasers de haute définition ou bien les téléviseurs extra-plats de haute résolution - haute définition. Il s'agit également du stockage et lecture de données en format haute densité, des dispositifs de multiplexage optique, du traitement du signal optique, de la spectroscopie Laser de haute résolution dans les études d'environnement et dans les applications médicales, ...etc

Un des meilleurs candidats des Lasers à cet effet est la combinaison entre deux composés binaires, le nitride de Gallium GaN et le nitride d'Indium InN.

Ces composés semiconducteurs III-V GaN et InN, couvrent une large gamme d'énergies qui va du proche Ultraviolet ( $E_g^{(\text{GaN})} = 3.40\text{eV}$ , correspondant à  $\lambda = 0.36\mu\text{m}$ ) au moyen infrarouge ( $E_g^{(\text{InN})} = 0.69\text{eV}$ , correspondant à  $\lambda = 1.797\mu\text{m}$ ).

Malgré cela, cette large gamme le spectre lumineux est toujours limité pour des longueurs d'ondes  $\lambda < 500\text{nm}$  en raison de la diminution de rendement quantique interne pour les grandes longueurs d'ondes [1]. Ceci est appelé «green gap» qui résulte de la dégradation de la qualité des couches épitaxie.

Cette dégradation est principalement due au fort désaccord de maille entre les couches épitaxiales et le substrat, ainsi que entre le puits  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et la couche barrière GaN, la contrainte dans les hétérostructures bi-dimensionnelles à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  est faible pour des compositions  $x(\text{In}) < 18\%$ .

Il existe une contrainte due à la différence entre le coefficient d'expansion thermique des couches déposées et le substrat qui apparaît au moment du refroidissement (de la température de croissance à l'ambiante).

En plus de ces contraintes, ces composées nitrides III-V cristallisent dans la phase Würtzite. Cette structure est caractérisée par une polarisation spontanée  $P_{\text{sp}}$  qui résulte de la nature non centro-symétrique de la structure et la polarisation piézo-électrique  $P_{\text{pz}}$  due à la structure tétraédrique non relaxée.

Cette polarisation fait apparaître un champ électrique interne **E** qui provoque toute une série d'effets néfastes pour nos structures Lasers.

Pour cela on ne peut pas fabriquer des couches III-V  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sur GaN de bonne qualité.

A cause de ces problèmes, nous avons choisi d'étudier dans cette thèse de Doctorat les semiconducteurs oxydes II-VI  $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$  [3] pour fabriquer les alliages du système hybride, c'est-à-dire les alliages  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sur  $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$  pour :

- Minimiser la contrainte due au désaccord de maille entre les couches ternaires nitride III-V  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et les couches oxyde II-VI  $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ . Ou l'on peut fabriquer des couches ternaires II-VI  $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$  avec un paramètre de maille très proches des couches III-V  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  suivant une composition déterminé.
- S'affranchir de la polarisation (Champ électrique interne **E**) : Diminuer les effets néfastes de la polarisation qui caractérisent la structure Würtzite de nos matériaux nitrides et oxydes.

Pour cela en choisissant la croissance des couches épitaxiales III-N selon l'axe non polaire c'est l'axe A [3, 4] au lieu de l'axe de croissance c [0001].

Ces matériaux mixtes à grande largeur de bande interdite sont très intéressants car ils ont des propriétés prometteuses qui allient les avantages des oxydes II-VI à base de ZnO, et ceux des nitrides III-V à base de GaN.

La thèse est articulée sous forme de 5 chapitres et 4 Annexes, comme suit :

**Dans le chapitre I**, Nous montrons les avantages et les inconvénients des hétéro-structures Lasers à puits quantiques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ . Ensuite, nous montrons l'intérêt de l'étude des alliages du système hybrides  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ , les semiconducteurs à grand gap nitrides III-V GaN, InN et AlN avec les oxydes II-VI ZnO et MgO.

**Dans le chapitre II**, nous présentons nos résultats de calculs ab-initio que nous avons réalisé au sein de notre Laboratoire (L.E.M.O.P.) avec le code WIEN2k des semiconducteur oxydes à grand gap II-VI ZnO, MgO et de leurs alliages ternaires  $\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$  pour différentes compositions x(Mg) dans les trois phases Würtzite, Zinc-Blende et Rocksalt pour les deux approximations LDA et GGA.

**Dans le chapitre III**, nous présentons nos résultats de calculs ab-initio réalisés avec le même code de calcul (DFT-GGA et DFT-LDA) des semiconducteurs nitrides à grand gap III-V GaN, AlN, InN et de leurs alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pour différentes compositions d'alliage.

**Dans le chapitre IV**, nous étudions les propriétés des hétéro-structures mixtes à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ . Ensuite nous utilisons la théorie **k.P** pour étudier ces hétéro-structures mixtes est dans la dernière partie nous étudions les effets non

négligeables dans nos hétéro-structures à puits quantiques : c'est les effets de contrainte et les effets de polarisation internes.

**Dans le chapitre V**, nous passons à une étude d'optimisation de nos hétéro-structures Lasers à base de matériaux mixtes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ , ou nous calculons les deux paramètres, le gain Laser et la densité de courant de seuil Laser.

**Dans l'annexe I**, Nous reportons les propriétés des matériaux semiconducteurs nitrures III-V, où nous commençons par les composés binaires GaN, InN et leurs alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Ensuite nous passons aux propriétés de l'hétéro-structure à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  dans la phase Würtzite. Ainsi que les effets qui caractérisent ces hétéro-structures : les effets de contrainte et les effets de polarisation.

**Dans l'annexe II**, nous montrons les propriétés des semiconducteurs oxydes II-VI, comme l'annexe I nous commençons par les binaires ZnO, MgO et leurs alliages ternaires  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ . Ensuite nous passons aux propriétés de l'hétéro-structure à puits quantique  $\text{ZnO}/\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  dans la phase Würtzite. Ainsi que les effets qui caractérisent ces hétéro-structures : les effets de contrainte et les effets de polarisation.

**Dans l'annexe III**, nous décrivons la méthode de calcul ab-initio avec le code WIEN2k, qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur la méthode de calculs des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans les deux approximations du code celle du gradient généralisé (GGA) et celle de la densité locale (LDA).

**Dans l'annexe IV**, nous présentons la méthode de calcul ***k.P***, que nous avons utilisé pour nos hétérostructures mixtes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ .

### **Références :**

- [1] J. Wu, J. Appl. Phys. **106**, 011101 (2009).
- [2] C. Bayram, F. Hosseini Teherani, D. J. Rogers, and M. Razeghi, Proc. of SPIE Vol. 7217, 72170P (2009).
- [3] A. Djellal, A. Kadri, B. Gil, T. Bretagnon, K. Zitouni, Phys. Status Solidi C 8, No 5 (2011).
- [4] J. Benz, S. Eisermann, P. J. Klar, B. K. Meyer, T. Detchprohm, C. Wetzel, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1201 (2010).

## CHAPITRE I

### Intérêt des alliages hybrides

### $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$

---

1. Introduction	5
2. Intérêt des Lasers à Multi-Puits Quantiques émettant dans la gamme Infrarouge, Visible, Ultra-violet	6
3. Propriétés des hétéro-structures InGaN/GaN	10
1. Avantages	10
2. Inconvénients	12
4. Intérêts des oxydes II-VI grand gap ZnO, MgO, ZnMgO	17
1. Avantages	17
2. Inconvénients	18
5. Intérêts du système hybride $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$	21
6. Conclusion	25
7. Références	26

## 1. Introduction :

Dans ce premier chapitre, nous montrons l'intérêt de l'étude des alliages hybrides  $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$  qui sont formés par l'association entre deux types de semi-conducteurs différents : les semi-conducteurs à grand gap III-V : les nitrides GaN, InN et AlN avec les oxydes II-VI ZnO et MgO.

Nous commençons d'abord par présenter l'intérêt des différents Lasers à Multi-Puits Quantiques émettant dans les gammes de longueurs d'ondes Infra-rouge (IR), Visible (Vis) et Ultra-violet (UV).

Nous passons ensuite en revue les propriétés des hétéro-structures à puits quantiques  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  en mettant l'accent sur leurs avantages ainsi que leurs inconvénients.

Nous présentons également les propriétés des semi-conducteurs oxydes II-VI à grand gap ZnO, MgO et  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , en mettant là aussi l'accent sur leurs caractéristiques particulières.

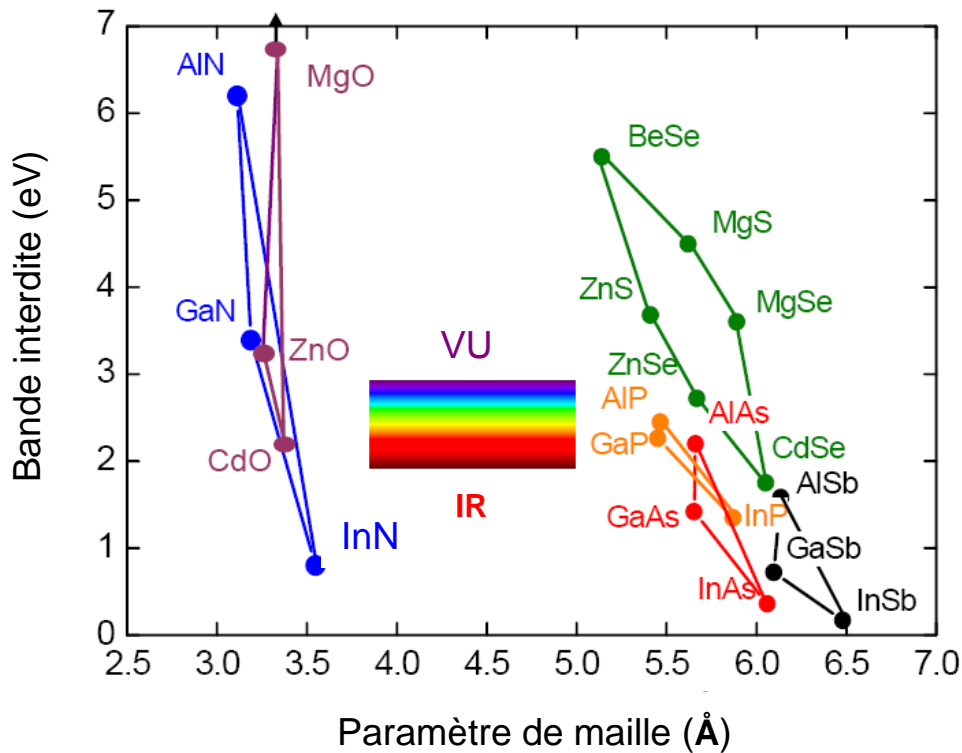
Dans la dernière partie de ce chapitre, nous montrons l'intérêt du système hybride  $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$ .

## 2. Intérêt des Lasers à Multi-Puits Quantiques émettant dans la gamme Infrarouge, Visible, Ultra-violet :

Les hétéro-structures Lasers à puits quantiques jouent un rôle potentiel dans différentes domaines d'applications selon la longueur d'onde d'émission soit dans l'infrarouge (IR), le visible (Vis) ou dans l'ultra-violet (UV).

Dans cette partie nous montrons l'intérêt des Lasers à Multi-Puits Quantiques émettant dans les différentes gammes de longueurs d'ondes l'infrarouge à l'ultra-violet en passant par le visible du spectre électromagnétique.

Sur la figure I.1 nous reportons l'énergie de la bande interdite  $E_g$  (eV) en fonction du paramètre de maille  $a$  (Å) des principaux familles des semi-conducteurs.



**Figure I.1 :** Energie de bande interdite et paramètre de maille  $a$ ,  
 (D'après référence [1]).



Nous remarquons deux grandes régions, à droite les semi-conducteurs qui ont un paramètre de maille plus grand : les Antimoniures (AlSb, GaSb, InSb), les Arséniures (GaAs, AlAs, InAs) et les phosphures (GaP, AlP, InP), ainsi les Sulfures (ZnS, MgS) et les Séléniures (ZnSe, MgSe, CdSe, BeSe).

Nous remarquons pratiquement que ces semi-conducteurs ont une énergie de bande interdite situé soit dans le visible soit dans le proche infrarouge.

Et à gauche pour les ultra-violet on trouve deux familles les oxydes II-VI ZnO, MgO, CdO, et les nitrides III-V GaN, AlN et InN.

Nous remarquons clairement que les deux composés nitrides III-V binaires InN et AlN couvrent une large gamme d'énergie.

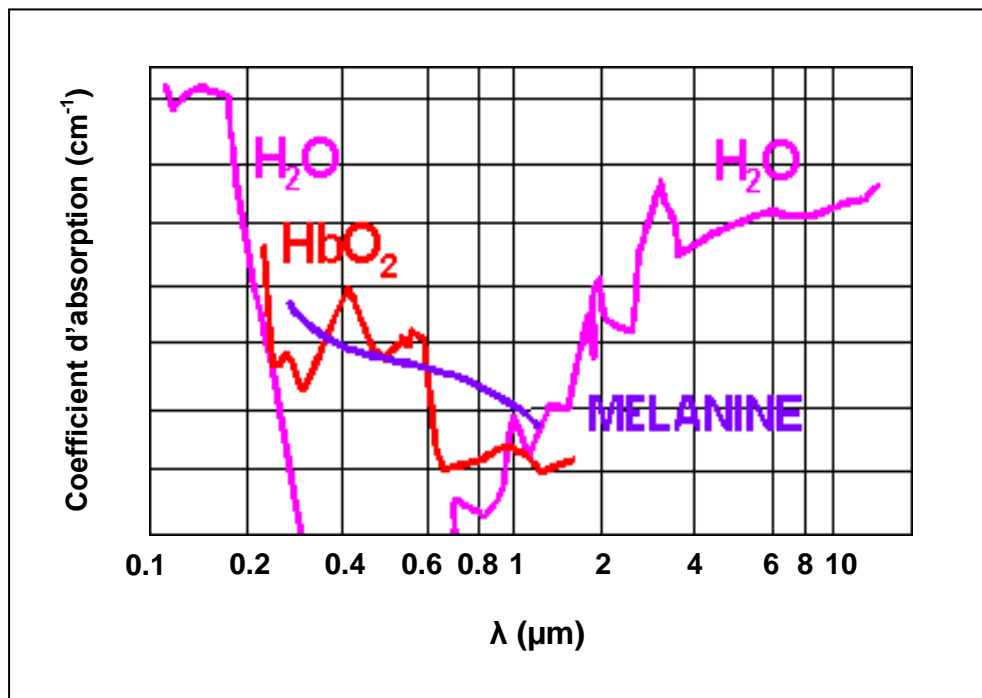
- En informatique pour la lecture ou l'écriture des données de haute densité sur les nouvelles générations des disques optiques de format BD (Blu-ray Disc) et cela on utilise un Lasers bleu-UV de longueurs d'onde  $\lambda = 405\text{nm}$ , inférieur à la longueur d'onde utilisé pour les CD (Compact Disc) de  $\lambda = 780\text{nm}$ , et les DVD (Digital Versatile Disc) de  $\lambda = 650\text{nm}$  [2].

Par l'utilisation des Lasers à puits quantique de longueur d'onde de plus en plus faible on peut augmenter la densité de stockage des données jusqu'à 25 Go par couche.

- En médecine où l'on utilise les Lasers Infrarouge et UV dans nombreuses spécialités pour la chirurgie par Laser, en dermatologie pour les épilations Lasers, traitement des cancers dans la peau et les dépigmentations, ...etc. en ophtalmologie en particulier les Lasers UV pour le traitement de la myopie par la technique kératectomie photo-réfractive ou bien par la technique LASIK, ...etc.

On peut même grâce à la spectroscopie infrarouge diagnostiquer rapidement plusieurs maladies comme les maladies cardiovasculaires, les accidents cérébraux vasculaires, ...etc.

Sur la figure 1.2 nous montrons la courbe d'absorption des principaux chromophores des tissus : eau, hémoglobine et la mélanine.



**Figure 1.2 :** Spectre d'absorption de l'hémoglobine ( $\text{HbO}_2$ ), eau et la mélanine en fonction de la longueur d'onde (D'après la référence [3]).

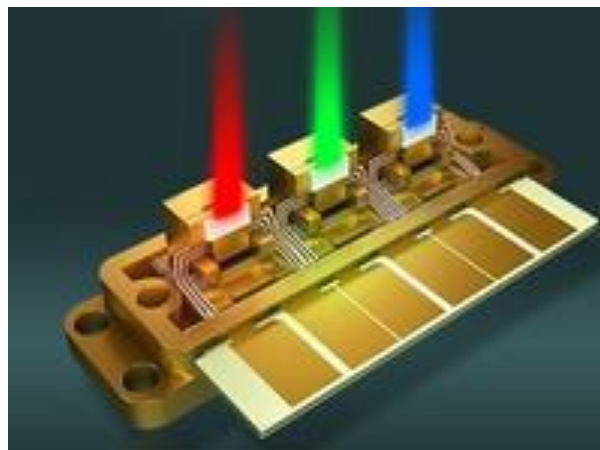
Nous remarquons que l'hémoglobine absorbe dans le visible. La mélanine a une large gamme d'absorption de l'ultra-violet lointain aux proches infrarouges et elle diminue lorsqu'on augmente la longueur d'onde. L'eau absorbe fortement dans deux régions du proche infrarouge à l'infrarouge lointain cette variation augmente proportionnellement avec l'augmentation de la longueur d'onde et dans l'ultra-violet lointain.

- En technologie des semi-conducteurs pour la fabrication des circuits intégrés ou des réseaux nanostructurés grâce à la technique de lithographie NanoImprint UV (UV-NIL) [4].

Cette technique est basée sur la reproduction des motifs d'un moule transparent sur une couche mince de résine photosensible aux rayonnements ultra-violet ou bien l'extrême ultraviolet (EUV) [5], posée sur un substrat.

- En environnement pour la détection et l'analyse par spectroscopie à distance des polluants organiques ou biologiques dans l'air, comme le système LIDAR (Light Detection And Ranging) [6].
- En télécommunications soit spatiale soit par fibre optique pour le transfert de l'information, ou encore pour des applications militaires pour la détection des missiles, des mouvements, ...etc.
- En multimédia, les Lasers à puits quantique émettant dans la gamme visible ouvrent la voie pour la réalisation des sources de lumière blanche, les dispositifs de multiplexage optique, les écrans plats du futur les écrans Laser ou bien les téléviseurs Laser.

Sur la figure I.3 suivante nous montrons un bloc de trois faisceaux Lasers le rouge, le vert et le bleu (RGB) [7].



**Figure I.3 :** Bloc téléviseurs Lasers de 03 faisceaux (RGB),  
(D'après la référence [7]).

### 3. Propriétés des hétéro-structures InGaN/GaN :

Notre but est de concevoir des hétéro-structures Lasers à puits quantique qui couvrent toutes la gamme des longueurs d'ondes du proche ultra-violet à l'infrarouge en passant par le visible.

Donc comme nous avons vu sur la figure I.1 précédente, que les composés semi-conducteurs III-V GaN, AlN et InN couvrent une large gamme de l'extrême Ultra-violet au moyen infrarouge.

Ces matériaux semi-conducteurs nitrides III-V à grand gaps présentent certains avantages et inconvénients pour la fabrication des composants.

#### 1. Avantages :

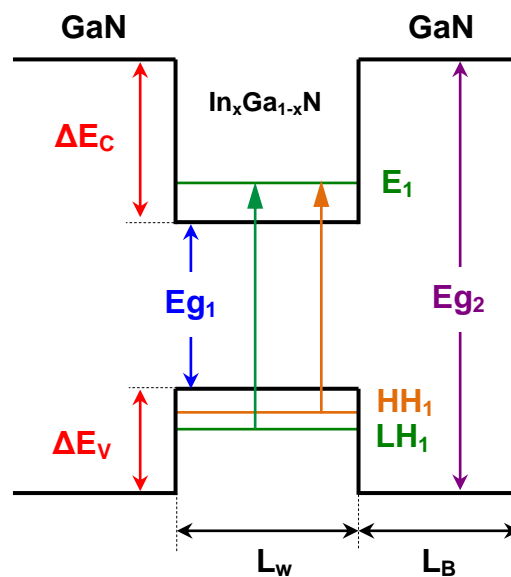
- Stables chimiquement, ces composés semi-conducteurs III-V cristallisent naturellement dans la structure hexagonale de type Würtzite [8].
- Grand gap direct au point  $\Gamma$  ( $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ ) de 6.25eV pour AlN [9], et de 3.43eV pour GaN [10].
- Large gamme des longueurs d'ondes de l'extrême Ultra-violet ( $\lambda^{(AlN)}= 0.198\mu\text{m}$ ) aux moyen Infrarouge ( $\lambda^{(InN)}= 1.797\mu\text{m}$ ).
- Grande énergie de liaison excitonique  $E_{ex} = 25\text{meV}$  pour GaN [11,12].
- Une bonne conductivité thermique de AlN de l'ordre de  $3.2 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [13], et de l'ordre de  $2.3 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour GaN [14].
- Nitrure de Gallium GaN à un champ de claquage très élevé de l'ordre de 3 à 5 MV/cm [15].

- Donc ces composés semi-conducteurs III-V sont très résistant mécaniquement, électriquement et thermiquement [16].

L'étude des propriétés de ces matériaux III-V (Annexe I) nous a aidés à comprendre les propriétés des hétéro-structures bi-dimensionnelles à base de puits quantiques  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ .

Sur la figure I.4 suivante, nous montrons l'hétéro-structure à puits quantiques  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ , cette hétéro-structure est Würtzite et de type I, ou le puits quantique est formé par la couche ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  est la barrière de potentiel par la couche GaN.

Le puits quantique  $In_xGa_{1-x}N$  est sous compression pour toutes les compositions d'alliage x(In).



**Figure I.4 :** Hétéro-structure à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  Würtzite.

## 2. Inconvénients :

Malgré que ces matériaux III-V couvrent une large gamme, le spectre lumineux est toujours limité dans la gamme visible  $\lambda < 0.500\mu\text{m}$  en raison de la diminution du rendement quantique interne pour les grandes longueurs d'ondes [17], ceci est appelé «green gap».

La diminution du rendement quantique est due à la dégradation de la qualité des couches épitaxiales lorsque la composition d'Indium augmente. En fait cette dégradation est due principalement au fort désaccord de maille entre les couches épitaxiales et le substrat.

Ce désaccord de maille dégrade la qualité des couches et qui affecte sur le rendement quantique par deux principaux types : les effets de contrainte qui créent des centres de recombinaison non radiatifs, et les effets de la polarisation qui se traduit par l'effet Starck quantique confiné.

### a. Effets de contraintes :

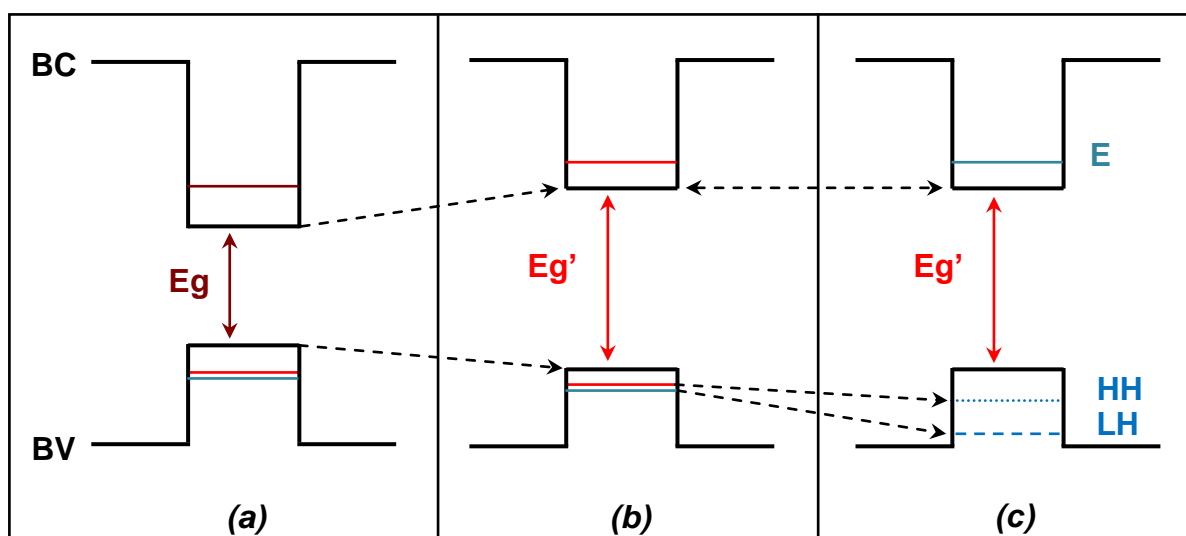
Premièrement les effets de contraintes à l'interface due aux désaccords de mailles entre le puits quantique  $In_xGa_{1-x}N$  et la barrière GaN, car les deux couches qui forment l'hétéro-structures sont différentes par leurs paramètres de mailles  $a$  et  $c$ .

Dans l'hétéro-structure à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ , la contrainte de désaccord de maille est faible inférieure à 2% pour des compositions  $x(\text{In}) < 18\%$ . Donc on sera limité aux faibles compositions d'Indium ce qui correspond à  $E_g > 2.93\text{eV}$  d'où des longueurs d'ondes inférieurs à  $0.420\mu\text{m}$ .

Le tenseur de la contrainte bi-axiale est composé de deux composantes, une composante hydrostatique est une composante de cisaillement :

- La composante hydrostatique va influencer directement sur les atomes des matériaux semi-conducteurs d'ont l'effet direct est la diminution du paramètre de maille c'est-à-dire elle réduit la distance entre les atomes; est donc elle modifie la structures de bande de manière uniforme, le gap dans ce cas va augmenter.
- La composante de cisaillement, d'ont l'effet direct est la modification des états électroniques du haut de la bande de valence, ou elle lève la dégénérescence entre les états des trous lourds HH et des trous légers LH.

Sur la figure I.5 suivante, nous montrons les effets de la contrainte bi-axiale de désaccord de maille sur une hétéro-structure à puits quantique de type I.



**Figure I.5 :** Effets de contrainte bi-axiale sur un puits quantiques :

(a) : Non contraint.

(b) : Effet de la composante hydrostatique, augmentation du gap.

(c) : Effet de la composante de cisaillement, découplage entre les états des trous.

Sur la figure I.5 (b) nous remarquons que le gap augmente à cause de la composante hydrostatique, et sur la figure I.5 (c) nous remarquons un découplage

entre les états des trous dans la bande de valence trous lourds HH et trous légers LH à cause de la composante de cisaillement.

En plus de la contrainte entre le puits quantique et la barrière, il existe une contrainte due aux forts désaccords de maille entre les couches épitaxiales et le substrat. Cette contrainte dégrade la qualité des couches et qui affecte sur le rendement quantique par la création des centres de recombinaison non radiatifs dans la bande interdite.

Les substrats qui peuvent être utilisés pour l'hétéroépitaxie des nitrides III-V à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  sont le Carbure de Silicium (6H-SiC), le Silicium (Si (111)), le Saphir ( $Al_2O_3$ ), ...etc, mais généralement les plus utilisés sont le GaN et le Saphir.

Nous reportons dans le tableau I.1, les substrats et leurs paramètres de maille, coefficients d'expansion thermique, conductivités thermiques, points de fusion et leurs désaccords de maille avec GaN.

**Tableau I.1:** différentes propriétés des substrats  
 (D'après la référence [8]).

	Paramètres de maille (Å)	Coefficients d'expansion thermique ( $10^{-6} K^{-1}$ )	Conductivité thermiques ( $W cm^{-1} K^{-1}$ )	Points de fusion ( $^{\circ}C$ )	Désaccord de maille avec GaN (%)
<b>6H-SiC</b>	a = 3.0817 <sup>a</sup> c = 15.1123 <sup>a</sup>	4.76 <sup>c</sup> 4.46 <sup>c</sup>	3.8 <sup>b</sup>	~ 2700 <sup>c</sup>	3.36 <sup>a</sup>
<b>Si (111)</b>	a = 5.43102 <sup>b</sup>	3.9 <sup>c</sup>	1.56 <sup>b</sup>	1410 <sup>b</sup>	17 <sup>c</sup>
<b><math>Al_2O_3</math></b>	a = 4.758 <sup>a</sup> c = 12.991 <sup>a</sup>	8.31 <sup>c</sup> 8.5 <sup>c</sup>	0.25 (299K) <sup>b</sup> 0.23 (296K) <sup>b</sup>	2030 <sup>b</sup>	49 (~13) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Landolt-Börnstein, vol. 17, Springer, New York, 1982.

<sup>b</sup> Liu, L. and Edgar, J. H. Substrates for gallium nitride epitaxy. Materials Science & Engineering R: Reports, 37, 61-127 (2002).

<sup>c</sup> Barghout, K. and Chaudhuri, J. Calculation of residual thermal stress in GaN epitaxial layers grown on technologically important substrates. Journal of Materials Science, 39 (18), 5817-5823 (2004).



## b. Propriétés physico-chimiques :

Il existe un autre type de contrainte qui apparaît après l'épitaxie, c'est-à-dire au moment du refroidissement. Cette contrainte est due essentiellement de la différence entre le coefficient d'expansion thermique  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  des couches déposées et le substrat.

Nous reportons dans le tableau I.2, les coefficients d'expansion thermique des composés binaires III-V GaN, AlN et InN. Nous remarquons que ces coefficients ne sont pas isotropes.

**Tableau I.2:** Coefficients d'expansion thermiques des binaires III-V GaN, AlN et InN (D'après la référence [8]).

	GaN	AlN	InN
$\alpha_a$ ( $10^{-6} / K$ )	5.59 <sup>a</sup>	4.2 <sup>b</sup>	3.8 <sup>c</sup>
$\alpha_c$ ( $10^{-6} / K$ )	3.17 <sup>a</sup>	5.3 <sup>b</sup>	2.9 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Maruska, H.P. and Tietjen, J.J., Applied Physics Letters 15, 327 (1969).

<sup>b</sup> Yim, W.M. and Paff, R.J., Journal of Applied Physics, 45, 1456 (1974).

<sup>c</sup> M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, and M.S. Shur, Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe (Wiley, New York, 2001).

Un autre problème dans ces matériaux III-V GaN et InN est la nature chimique des atomes qui forme ces binaires, un atome de la colonne III (Ga, In) et un atome de la colonne V (N).

Donc le gap de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  varie de manière non linéaire avec un très fort bowing due au désordre d'alliage dans le matériau [8].

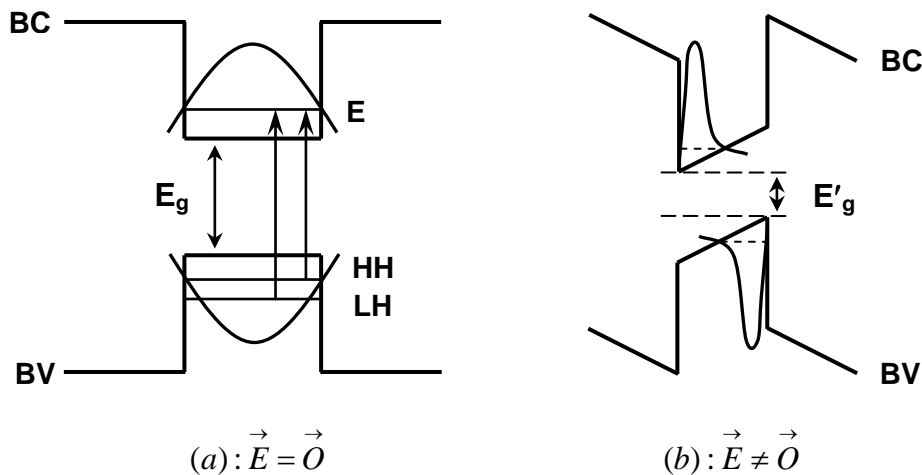
Cette fluctuation est due à la chimie difficile des deux atomes (In et N), et la taille de l'atome d'Indium car l'atome In est plus gros que l'atome de Ga.

### c. Effets de polarisations :

Les hétéro-structures à puits quantiques nitrides III-V  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  sont Würtzite, donc on ne peut pas négliger les effets de polarisation (spontanée et piézoélectriques).

Ces effets sont néfastes pour la fabrication des hétéro-structures Lasers, la polarisation spontanée  $P_{sp}$  résulte de la nature non centro-symétrique de la structure Würtzite et la polarisation piézo-électrique  $P_{pz}$  due à la structure tétraédrique non relaxée.

Cette polarisation apparaît un champ électrique interne qui induit l'apparition de l'effet Stark quantique confiné. Sur la figure I.6, nous montrons l'effet de polarisation sur un puits quantique, à gauche sans champ électrique ( $\vec{E}=\vec{0}$ ), et à droite sous champ électrique ( $\vec{E}\neq\vec{0}$ ).



**Figure I.6** : Effets de polarisations sur un puits quantique [8].  
 (a) : Sans champ électrique, (b) : Sous champ électrique,

Comme le montre cette figure, l'effet Stark quantique confiné provoque une série des effets néfastes dans les hétéro-structures Lasers :

- Inclinaison des bandes d'énergies des hétéro-structures à puits quantique bande de conduction (BC) et bande de valence (BV).
- Diminution de la bande interdite ( $E_g' < E_g$ ).
- Séparation spatiale entre les fonctions d'ondes des porteurs de charge dans le puits quantique, des électrons en bande de conduction et les trous en bande de valence [18,19].
- Changement des énergies des états quantique [20].
- Réduction de la probabilité de recombinaison des porteurs [18,19].
- Diminution de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes des porteurs [20].
- Décalage de la luminescence vers les faibles énergies : Red-shift [20].
- Réduction de la force d'oscillateur des recombinaisons radiatives [20].

Donc avec tous ces problèmes on ne peut pas fabriquer des couches III-V  $In_xGa_{1-x}N$  sur GaN de bonne qualité.

#### 4. Intérêts des oxydes II-VI grand gap ZnO, MgO, ZnMgO :

Puisque les hétéro-structures à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  présentent des inconvénients pour la fabrication des Lasers.

Nous avons choisis dans notre étude les matériaux semi-conducteurs oxydes II-VI à grand gap ZnO, MgO et  $Zn_{1-x}Mg_xO$  dans le but d'allier les avantages des semi-conducteurs nitrides III-V avec les oxydes II-VI, et donc pour fabriquer les alliages  $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$  du système hybride.

##### 1. Avantages :

Dans l'annexe II, nous avons étudiées les propriétés des oxydes II-VI binaires ZnO, MgO et de leurs alliages ternaires  $Zn_{1-x}Mg_xO$  dans la phase Würtzite.

L'oxyde de Zinc ZnO présente une série d'avantages :

- ZnO est disponible dans la nature [21],
- Stable chimiquement dans la phase Würtzite [21],
- Grand gap direct au point  $\Gamma$  ( $\mathbf{k=0}$ ) de 3.37eV pour ZnO [22],
- Paramètres de maille très proches, d'où un désaccord de maille de l'ordre de  $\sim 1.8\%$  [11],
- Grande énergie de liaison excitonique  $E_{ex} = 60\text{meV}$  pour ZnO [11,23] elle est plus grande que celle du GaN  $E_{ex} = 25\text{meV}$  [11,12],
- Grand coefficients d'expansion thermique  $\alpha_a = 4.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_c = 2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [8] qui sont proches du GaN,
- Techniques de fabrication du ZnO peuvent être non compliqué et simple comme la technique de chimie Sol-Gel, d'où la fabrication des substrats de ZnO pas chère [11],
- Ces matériaux binaires ZnO et GaN ont la même caractéristique sont très résistant mécaniquement, thermiquement, électriquement et stable chimiquement, d'où de fabrication des Lasers plus efficaces, performants, sophistiqués est surtout de fonctionné dans des conditions particulières.

## 2. Inconvénients :

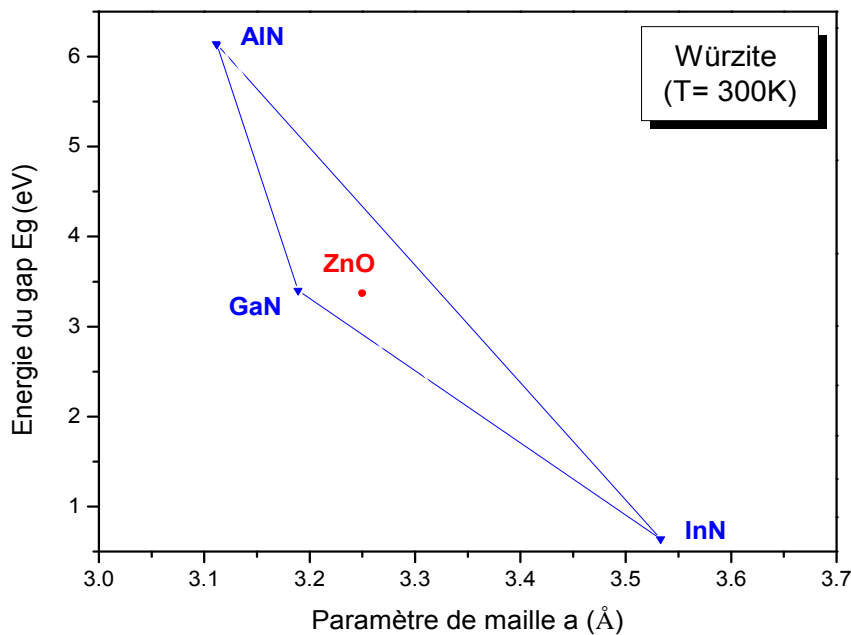
- Dopage de type p de l'oxyde de zinc ZnO [21],
- On ne peut pas fabriquer des couches ternaires II-VI  $Zn_{1-x}Mg_xO$  de bonne qualité dans toute la composition d'alliage x(Mg), à cause de l'incompatibilité structurale du ZnO (Würtzite) et MgO (Rocksalt). Ces couches oxydes ont une phase mixte fortement désordonnée entre 35% et 80% de Magnésium [24].

- Comme les nitrides à grand gap III-V la structure Würtzite de ZnO est caractérisée également par une polarisation spontanée et une polarisation piézo-électrique, qui sont des effets néfastes pour les structures Lasers.

Alors deux raisons fondamentales qu'on a choisit les semi-conducteurs oxydes à grand gap II-VI  $Zn_{1-y}Mg_yO$  [25] pour but de fabriqué les alliages du système hybride, c'est-à-dire les alliages  $In_xGa_{1-x}N$  sur  $Zn_{1-y}Mg_yO$  :

1. Minimiser la contrainte due au désaccord de maille : c'est-à-dire le désaccord de maille entre les couches ternaire III-V  $In_xGa_{1-x}N$  et les couches II-VI  $Zn_{1-y}Mg_yO$ , ou on peut fabriquer des couches ternaires II-VI  $Zn_{1-y}Mg_yO$  avec un paramètre de maille très proches des couches III-V  $In_xGa_{1-x}N$  suivant une composition déterminé.

Nous montrons sur la figure I.7 suivante, l'énergie de la bande interdite  $E_G$  en fonctions du paramètre de maille  $a$  de la structure Würtzite, des nitrides III-V binaires GaN, AlN, InN, et leurs alliages ternaires  $In_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xAl_{1-x}N$  et  $Al_xGa_{1-x}N$ . Nous montrons également le paramètre de maille  $a$  de ZnO.



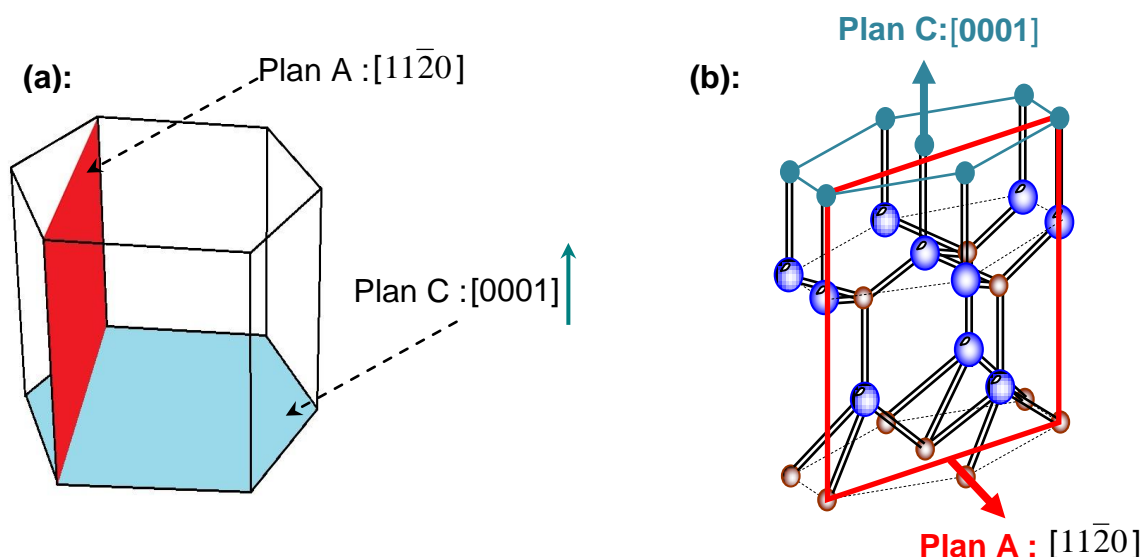
**Figure I.7 :** Variation du gap en fonction du paramètre de maille des nitrides III-V et oxyde II-VI : ZnO [25].

Comme représentés sur cette figure, nous remarquons que le paramètre de maille a de ZnO peut accorder de maille aux alliages ternaire  $In_xAl_{1-x}N$  et  $In_xGa_{1-x}N$  pour une composition  $x(In)$ .

On note que notre hétéro-structure  $In_xGa_{1-x}N/ZnO$  est bien accordé de maille le long de l'axe du plan non polaire A pour une composition d'alliage  $x(In)=17\%$  [25].

2. S'affranchir de la polarisation (Champ électrique interne  $E$ ) : Diminué les effets néfastes qui caractérise la structure Würtzite de nos matériaux nitrides III-V et oxydes II-VI c'est les effets de polarisation (spontanée et piézoélectriques) et donc le champ électrique interne entre ces couches.

Pour cela, on choisir la croissance des couches épitaxiales  $In_xGa_{1-x}N$  ou  $In_xAl_{1-x}N$  selon l'axe non polaire c'est l'axe A  $[11\bar{2}0]$  [11,25], au lieu de l'axe de croissance polaire C  $[0001]$ . Comme nous montrons sur la figure 1.8 suivante, nous remarquons que le plan non polaire A est perpendiculaire au plan polaire c.



**Figure 1.8 :** Plan polaire C et non polaire A de la structure Würtzite.

(a) : D'après la référence [26], (b) : D'après la référence [8].

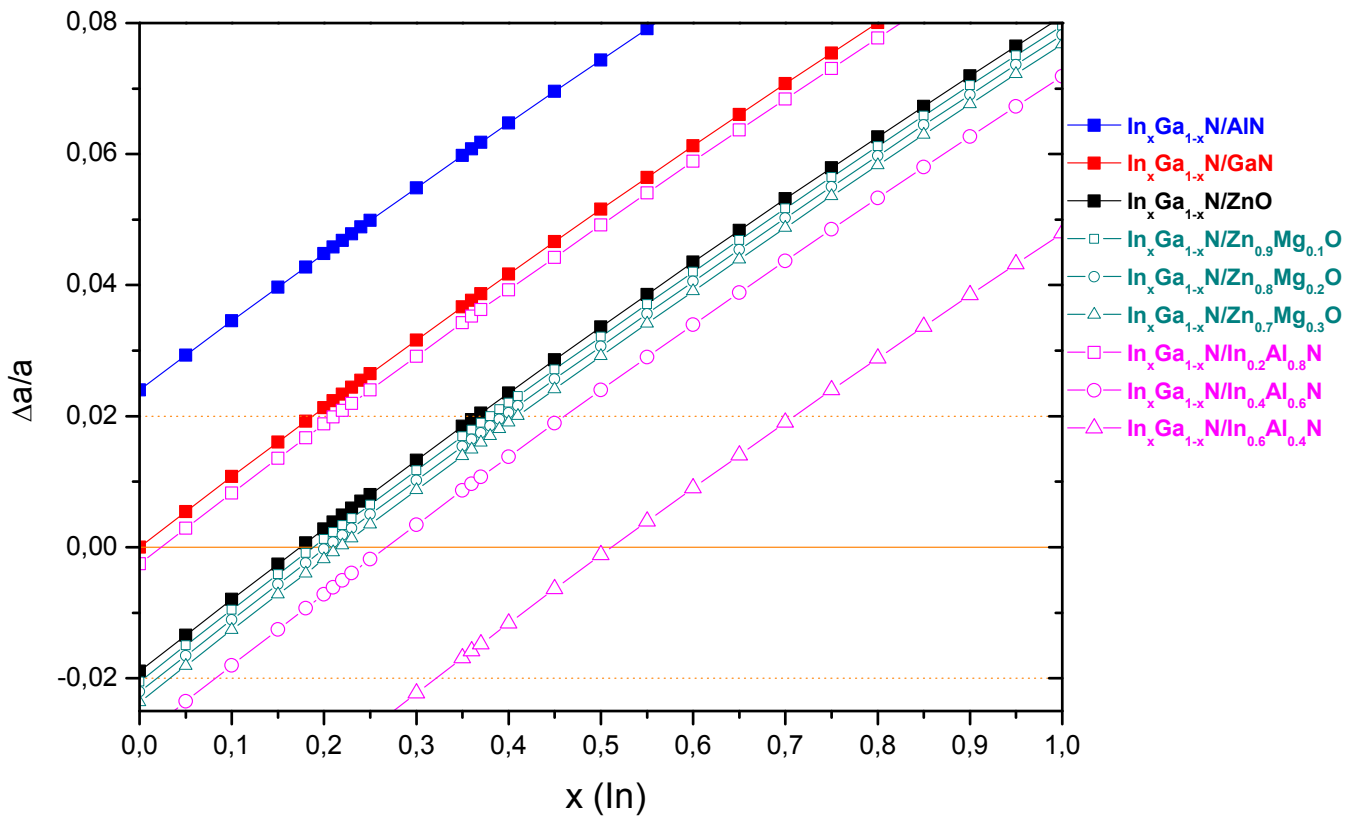
## 5. Intérêts du système hybride $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$ :

Dans le tableau I.3 nous reportons les valeurs des paramètres de mailles a et c, le gap  $E_G$  des alliages semi-conducteurs ternaires Würtzite nitrures III-V  $In_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xAl_{1-x}N$ , et oxydes II-VI  $Zn_{1-x}Mg_xO$  pour différentes compositions d'alliages en Indium et en Magnésium.

**Tableau I.3** : Différentes paramètres des alliages ternaires :  $In_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xAl_{1-x}N$  et  $Zn_{1-x}Mg_xO$ .

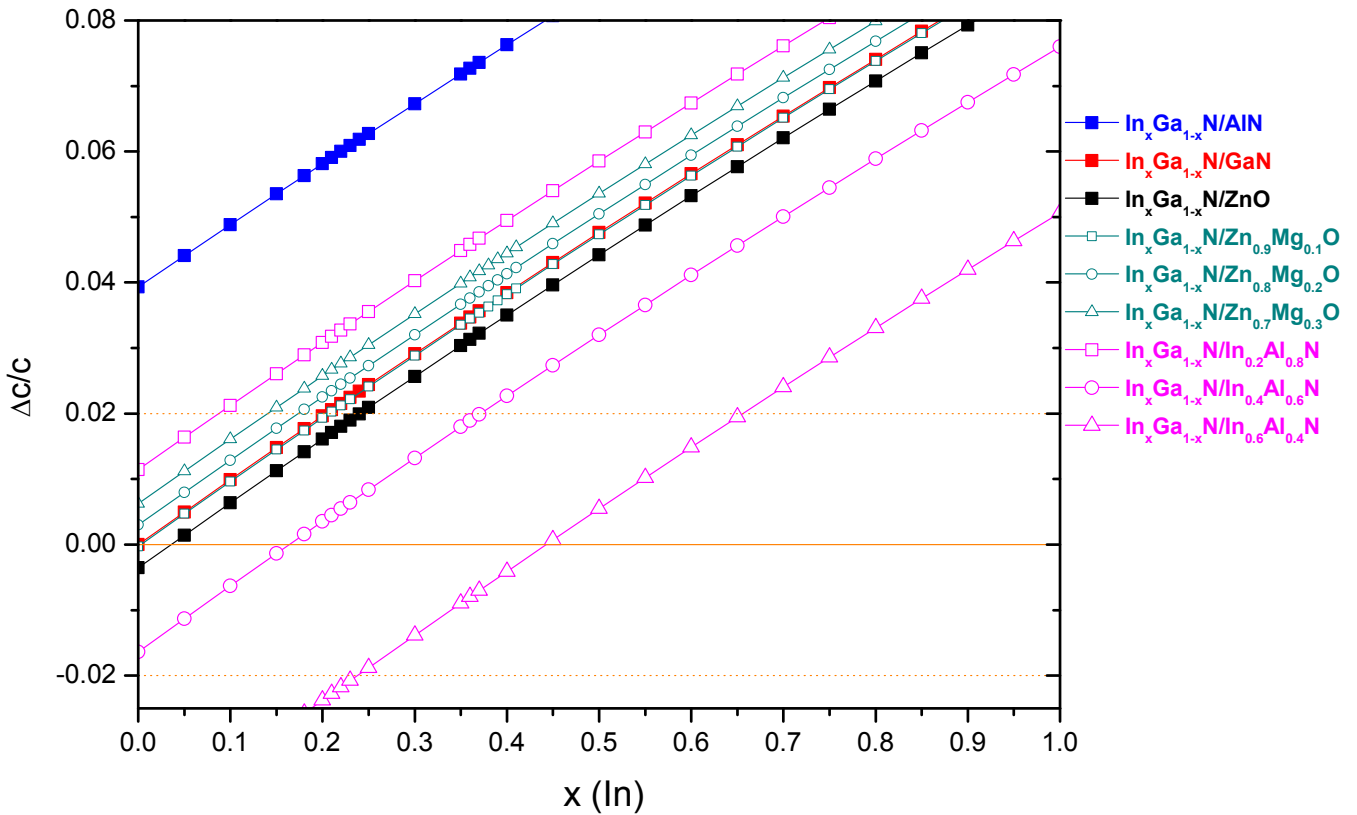
x(%)	$In_xGa_{1-x}N$				$Zn_{1-x}Mg_xO$			$In_xAl_{1-x}N$		
	a (Å)	c (Å)	$E_G$ (eV)	$\lambda$ (µm)	a (Å)	c (Å)	$E_G$ (eV)	a (Å)	c (Å)	$E_G$ (eV)
<b>0</b>	3.1896	5.1855	3.43	0.36152	3.250	5.204	3.37	3.1130	4.9816	6.14
<b>10</b>	3.22429	5.23734	3.151	0.39353	3.255	5.187	3.621	3.15535	5.05383	5.59
<b>20</b>	3.25898	5.28918	2.872	0.43175	3.260	5.170	3.872	3.1977	5.12606	5.04
<b>30</b>	3.29367	5.34102	2.593	0.47821	3.265	5.153	4.123	3.24005	5.19829	4.49
<b>35</b>	3.31102	5.36694	2.4535	0.5054	3.268	5.1445	4.249	3.26123	5.23441	4.215
<b>40</b>	3.32836	5.39286	2.314	0.53587	3.27	5.136	4.374	3.2824	5.27052	3.94
<b>50</b>	3.36305	5.4447	2.035	0.60934	3.275	5.119	4.625	3.32475	5.34275	3.39
<b>60</b>	3.39774	5.49654	1.756	0.70615	3.28	5.102	4.876	3.3671	5.41498	2.84
<b>70</b>	3.43243	5.54838	1.477	0.83954	3.285	5.085	5.127	3.40945	5.48721	2.29
<b>80</b>	3.46712	5.60022	1.198	1.03506	3.290	5.068	5.378	3.4518	5.55944	1.74
<b>90</b>	3.50181	5.65206	0.919	1.34929	3.295	5.051	5.629	3.49415	5.63167	1.19
<b>100</b>	3.5365	5.7039	0.64	1.9375	3.300	5.034	5.88	3.5365	5.7039	0.64

Sur les deux figures I.9 et I.10 nous montrons les variations de la contrainte de désaccord de maille  $\Delta a/a$  et  $\Delta c/c$  des différentes hétéro-structures à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N$  en fonction de la composition d'alliage  $x(In)$  :  $In_xGa_{1-x}N/AlN$ ,  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ ,  $In_xGa_{1-x}N/ZnO$ ,  $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$  pour  $y(Mg)=10\%$ ,  $20\%$  et  $30\%$ , et  $In_xGa_{1-x}N/In_yAl_{1-y}N$  pour  $y(In)=20\%$ ,  $40\%$  et  $60\%$ .



**Figure I.9 :** Contrainte  $\Delta a/a$  des différentes hétéro-structures en fonction de la composition d'alliage  $x(In)$ .





**Figure 1.10 :** Contrainte  $\Delta c/c$  des différentes hétéro-structures en fonction de la composition d'alliage  $x(In)$ .

Sur la figure 1.9 nous remarquons que la contrainte du désaccord de maille des l'hétéro-structures  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  est faible pour des compositions  $x(In) < 18\%$ , donc on ne peut pas augmenter la composition d'Indium plus que 18%, mais avec les hétéro-structures hybrides  $In_xGa_{1-x}N/ZnO$  la contrainte est faible pour des compositions d'Indium jusqu'à 35%.

De plus nous remarquons clairement avec les hétéro-structures hybrides à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$  on peut augmenter la composition d'Indium dans le

puits quantique jusqu'à  $x(In)=41\%$  avec la composition  $y(Mg)=30\%$  est cela en restant toujours inférieures à 2%.

Pour les hétéro-structures  $In_xGa_{1-x}N/In_yAl_{1-y}N$  on peut aller jusqu'à  $x(In)=70\%$  avec la composition  $y(In)=60\%$ , mais malheureusement on ne peut pas fabriquer ces couches III-V de bonne qualité a cause de la nature et la chimie de ces matériaux.

Ces hétéro-structures hybrides nitrures III-V sur oxydes II-VI présentent les propriétés d'être en bon accord de maille le long de la direction non polaire A  $[11\bar{2}0]$ , entre les couches ternaires III-V  $In_xGa_{1-x}N$  et les couches II-VI; surtout on peut augmenter la composition d'alliage en Indium dans le puits quantique  $In_xGa_{1-x}N$  jusqu'à 35%.

Donc d'après nos résultats on peut atteindre le vert du spectre électromagnétique  $\lambda=0.526\mu m$  avec les hétéro-structure hybride à puits quantique  $In_{0.30}Ga_{0.70}N/In_{0.17}Ga_{0.83}N/ZnO$ , qui est impossible avec les hétéro-structures Lasers à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ .

## 6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré l'intérêt des alliages du système hybride à grand gap nitrides III-V à base de nitride de Gallium GaN sur les oxydes II-VI à base de l'oxyde de Zinc ZnO :  $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$ .

Nous avons commencé par présenter l'intérêt des Lasers à MPQ émettant dans la gamme de longueurs d'ondes IR, Visible et UV. Ces Lasers jouent un rôle potentiel dans différents domaines d'applications selon la longueur d'onde de démission.

Ensuite nous avons étudié les propriétés des hétéro-structures à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  leurs avantages et leurs inconvénients pour la fabrication des Lasers.

Dans la suite nous avons montré l'intérêt et les raisons du choix des oxydes II-VI à base de ZnO :

- D'une part, pour minimiser la contrainte de désaccord de maille entre les couches nitrides III-V  $In_xGa_{1-x}N$  et les oxydes II-VI  $Zn_{1-x}Mg_xO$ ,
- Et d'autre part, pour s'affranchir de la polarisation dans nos hétéro-structures hybrides  $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$  par la croissance des couches selon selon l'axe non polaire : l'axe A.

## 7. Références :

[1] N. Grandjean. Optoélectronique dans les Nitrides d'éléments III. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Switzerland.

[2] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Disque\\_Blu-ray](https://fr.wikipedia.org/wiki/Disque_Blu-ray)

[3] J.M. Brunetaud, S. Mordon, T. Desmettre et C. Beacco, Les applications thérapeutiques des lasers, Unite INSERM 279 et Laboratoire des Lasers, Hopital C. Huriez, 59037 Lille, cedex, France.

[4] Michael D. Stewart and C. Grant Willson, MRS Bulletin, Volume 30, Décembre (2005).

[5] Burn J. Lin, Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 11(3), 033011 (Jul - Sep 2012).

[6] <http://www.picardetpicard.com/cartographie.html>

[7] <http://www.clubic.com/article-171394-4-technologie-ecran-plat-oled-fed-aser.html>

[8] Hadis Morkoc "Handbook of Nitride Semiconductors and Devices", Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth, ISBN: 978-3-527-40837-5, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).

[9] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, S. X. Li, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, J. Appl. Phys. 94, 4457 (2003).

[10] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).

[11] J. Benz, S. Eisermann, P. J. Klar, B. K. Meyer, T. Detchprohm, C. Wetzel, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1201 (2010).

[12] Anderson Janotti, Chris G Van de Walle, Rep. Prog. Phys. 72, 126501, 29 (2009).

[13] Slack, G., Schowalter, L., Rojo, J., Morelli, D. and Freitas, J. Proceedings of the International Workshop on Bulk Nitrides, May 2002, Amazonas, Brazil, Journal of Crystal Growth, 246 (3-4), 287-298 (2002); For an application of the method to synthetic diamond, see Morelli, D.T., Beetz, C.P. and Perry, T.A. Thermal conductivity of synthetic diamond films. Journal of Applied Physics, 64 (6), 3063-3066 (1988).

[14] Levinshtein, M., Rumyantsev, S. and Shur, M. Handbook Series on Semiconductor Parameters, vols 1 and 2, World Scientific, London (eds) (1996/1999).

[15] Chow, T.P. and Ghezzo, M.J. SiC power devices, in III-Nitride, SiC, and Diamond Materials for Electronic Devices, Materials Research Society Symposium

Proceedings, vol. 423 (eds D.K. Gaskill, C.D. Brandt and R.J. Nemanich), Pittsburgh, PA, pp. 69-73 (1996).

[16] P Waltereit, W Bronner, R Quay, M Dammann, M Cäsar, S Müller, R Reiner, P Brückner, R Kiefer, F van Raay, J Kühn, M Musser, C Haupt, M Mikulla and O Ambacher, *Semicond. Sci. Technol.* 28, 074010 (2013).

[17] J. Wu, *J. Appl. Phys.* **106**, 011101 (2009).

[18] You-Da Lin, Chia-Yen Huang, Matthew T. Hardy, Po Shan Hsu, Kenji Fujito, Arpan Chakraborty, Hiroaki Ohta, James S. Speck, Steven P. DenBaars, and Shuji Nakamura, *Applied Physics Letters*, 95, 081110 (2009).

[19] Mathew C. SCHMIDT, Kwang-Choong KIM, Robert M. FARRELL, Daniel F. FEEZELL, Daniel A. COHEN, Makoto SAITO, Kenji FUJITO, James S. SPECK, Steven P. DENBAARS, and Shuji NAKAMURA, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 46, No. 9 (2007).

[20] I. Gorczyca, K. Skrobas, T. Suski, N. E. Christensen, and A. Svane, *Journal of Applied Physics* 114, 223102 (2013).

[21] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. *Journal of Applied Physics* 98, 041301 (2005).

[22] Manoj K. Yadav, Manoranjan Ghosh, Ranjit Biswas, Arup K. Raychaudhuri, and Abhijit Mookerjee, Soumendu Datta. *Phys. Rev.* **B76**, 195450 (2007).

[23] W. Lim, D. P. Norton, and S. J. Pearton, X. J. Wang, W. M. Chen, and I. A. Buyanova, A. Osinsky, J. W. Dong, and B. Hertog, A. V. Thompson and W. V. Schoenfeld, Y. L. Wang and F. Ren. *Phys. Rev.* **B92**, 032103 (2008).

[24] Christian Morhain, "MBE growth and physical properties of ZnO-based heterostructures", CRHEA, Valbonne Sophia-Antipolis.

[25] A. Djellal, A. Kadri, B. Gil, T. Bretagnon, K. Zitouni, *Phys. Status Solidi C* **8**, No 5, 1589-1593 (2011).

[26] A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, J. S. Speck, and (ERATO/JST UCSB Group), *J. Appl. Phys.* 100, 023522 (2006).

Clicours.COM

## CHAPITRE II

### Etude ab-initio des matériaux à grand gap : les oxydes II-VI

---

<b>1. Introduction</b>	29
<b>2. Etude des composés binaires ZnO et MgO</b>	30
<b>1. Oxyde de Zinc ZnO</b>	30
1.1 Propriétés structurales	30
1.2 Propriétés de bandes	35
<b>2. Oxyde de Magnésium MgO</b>	37
2.1 Propriétés structurales	37
2.2 Propriétés de bandes	40
<b>3. Etude des alliages ternaires <math>Zn_{1-x}Mg_xO</math></b>	42
<b>1. Propriétés structurales</b>	42
<b>2. Propriétés de bandes</b>	45
<b>4. Conclusion</b>	46
<b>5. Références</b>	49

## 1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous montrons les résultats de nos calculs ab-initio que nous avons calculé au sein de notre Laboratoire L.E.M.O.P. pour les semi-conducteurs à grand gap II-VI binaires ZnO, MgO et de leurs alliages ternaires  $Zn_{1-x}Mg_xO$ .

Ces résultats sont calculées par le code WIEN2k (sous Linux) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) elle-même basé sur la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Nous avons utilisé pour le calcul de ces matériaux semi-conducteurs les deux approximations : l'approximation du gradient généralisée (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof 96, et l'approximation de la densité locale (LDA).

Nous avons commencé par les deux extrémités binaires oxyde de Zinc ZnO et oxyde de Magnésium MgO, ensuite nous avons passé aux alliages ternaires  $Zn_{1-x}Mg_xO$  pour différentes compositions x en Mg.

Nous avons déterminé pour chaque composé binaire et ternaire, différentes propriétés structurales et de bandes.

## 2. Etude des composés binaires ZnO et MgO :

### 1. Oxyde de Zinc ZnO :

#### 1.1 Propriétés structurales :

Le composé binaire semi-conducteur II-VI oxyde de Zinc ZnO, cristallise naturellement dans la phase hexagonale (type Würtzite).

Pour le calcul de l'oxyde de Zinc ZnO nous avons commencés par la phase Würtzite (groupe d'espace:  $P6_3mc$ ) ou la cellule comporte quatre (04) atomes : deux (02) atomes de Zinc ( $1/3 2/3 0$ ), ( $2/3 1/3 1/2$ ) et deux (02) atomes d'Oxygènes ( $1/3 2/3 u$ ) et ( $2/3 1/3 1/2+u$ ).

Ensuite nous avons étudié la phase Zinc-Blende (groupe d'espace:  $F43m$ ) ou la cellule comporte deux (02) atomes ( $0 0 0$ ), ( $1/4 1/4 1/4$ ), est finalement nous avons étudié la phase Rocksalt (groupe d'espace:  $Fm3m$ ) ou sa cellule comporte également deux (02) atomes mais à ( $0 0 0$ ), ( $1/2 1/2 1/2$ ).

Pour le calcul de ces structures nous avons prendre un paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max} = 8$ , est pour les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) et les **k** points spéciaux utilisé pour notre calcul sont reporté dans le tableau II.1 pour la (GGA) et dans le tableau II.2 pour la (LDA).

**Tableau II.1 :** Quelques paramètres utilisés du ZnO dans le code pour la GGA.

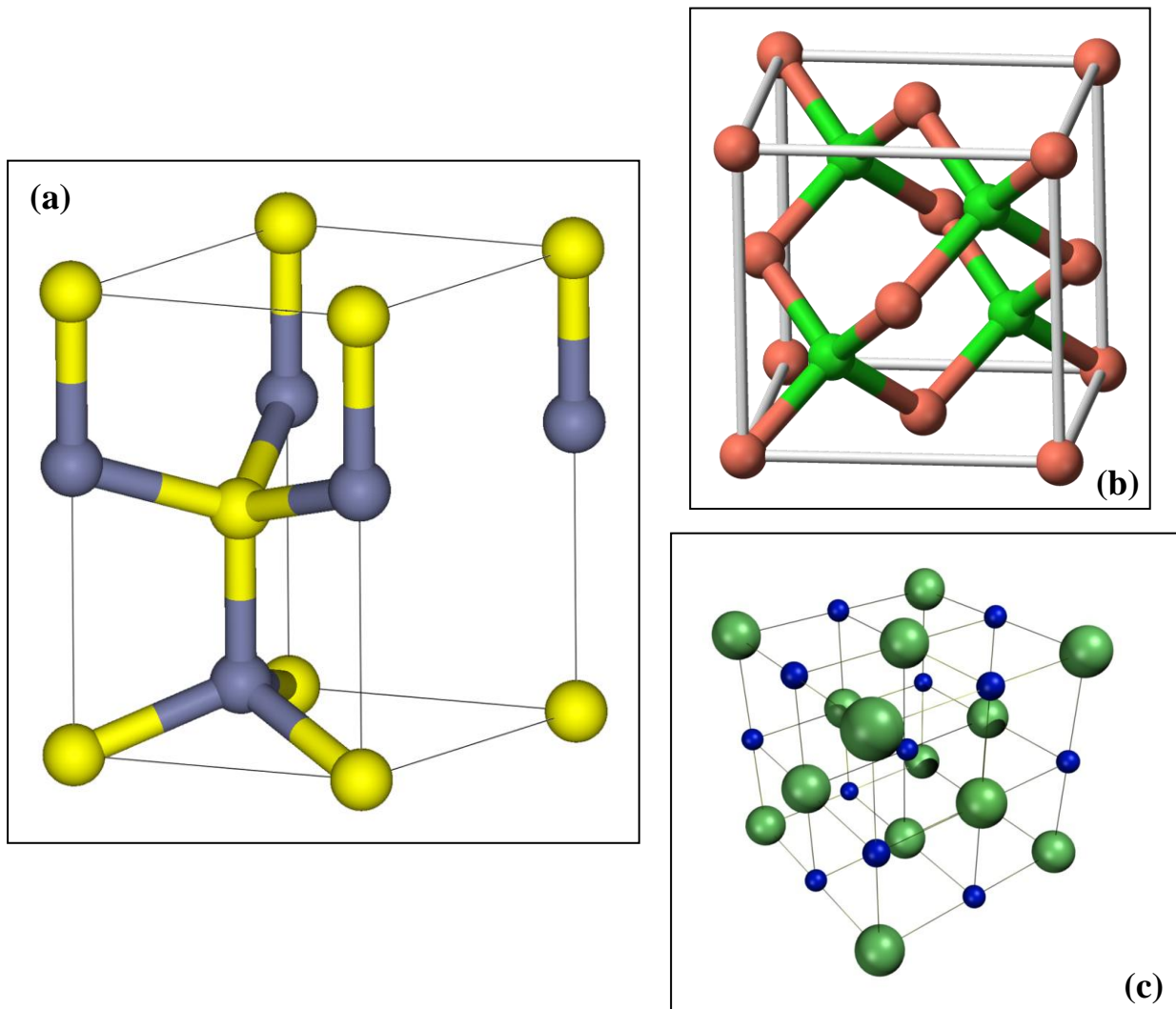
GGA	Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>
<b>Zn</b>	1.89	76	1.80	47	2.07	47
<b>O</b>	1.67	(12 12 6)	1.70	(10 10 10)	1.84	(10 10 10)

**Tableau II.2 :** Quelques paramètres utilisés du ZnO dans le code pour la LDA.

LDA	Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>
<b>Zn</b>	1.90	76	1.90	47	2.00	47
<b>O</b>	1.65	(12 12 6)	1.60	(10 10 10)	1.80	(10 10 10)



Nous montrons sur la figure II.1 suivante, les différentes structures de cristallisation de ZnO : la structure Würtzite, La structure Zinc-Blende et la structure Rocksalt.



**Figure II.1 :** Structure cristalline de ZnO:  
(a): Würtzite, (b): Zinc-Blende, (c): Rocksalt.

Alors tout d'abord, nous avons commencé par l'optimisation structurale de l'oxyde de Zinc ZnO dans les différentes phases en calculant l'énergie totale  $E_{\text{Tot}}$  en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [1].

Par cet optimisation on peut déterminer le volume du ZnO à l'équilibre  $V_0$ , les paramètres de maille, le coefficient de compressibilité  $B$ , la dérivé première du coefficient de compressibilité par rapport à la pression  $B'$ , et l'énergie totale à l'équilibre  $E_0$ .

L'équation d'état de Murnaghan [1]:

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B_0' (B_0' - 1)} \right] \times \left[ B_0' \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] \quad (II.1)$$

Avec :

$E_0$  : Energie totale,

$V_0$  : Volume à l'équilibre,

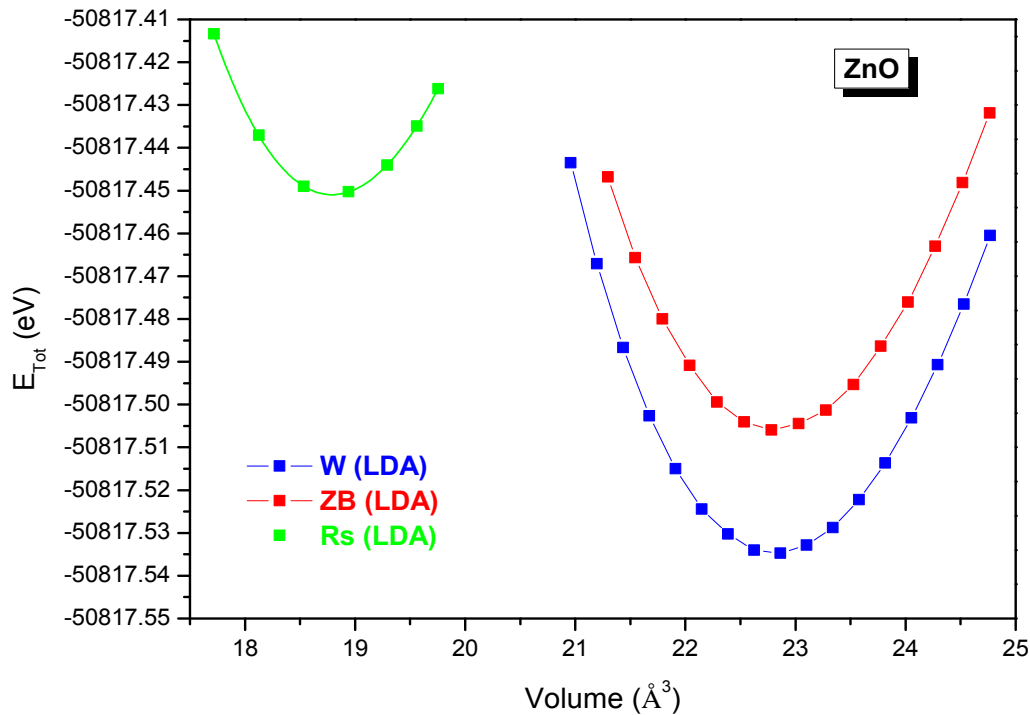
$B_0$  : Coefficient de compressibilité,

$B'$  : La dérivée première du  $B_0$  par rapport à la pression,

Ce coefficient de compressibilité  $B_0$  donnée par [1]:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (II.2)$$

Sur la figure II.2, nous montrons nos variations de l'énergie totale  $E_{Tot}$  en fonction des volumes du ZnO calculé par l'approximation de la densité locale (LDA) pour différentes phases : Würtzite, Zinc-Blende et Rocksalt.



**Figure II.2:** Variations de l'énergie totale en fonction du volume du ZnO pour différentes phases, calculé par LDA.

Nous remarquons sur figure II.2, que la phase Rocksalt en vert c'est la phase la plus haute ensuite la phase Zinc-Blende en rouge, mais la phase Würtzite en bleu est la phase la plus stable de ZnO. C'est un résultat très intéressant.

Nous montrons dans les tableaux II.3 et II.4, nos valeurs optimisées par l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) du ZnO dans la phase Würtzite, comparés avec des résultats théoriques et expérimentales.

**Tableau II.3 :** Nos paramètres optimisé par GGA du ZnO dans la Würtzite, comparés avec des résultats théoriques et expérimentales.

GGA	Nos valeurs	Autres Valeurs	Valeurs exp.	Erreurs exp (%)
<b>a (Å)</b>	3.2797	3.3273 <sup>a</sup>	3.250 <sup>b</sup>	0.91
<b>c (Å)</b>	5.2540	5.3534 <sup>a</sup>	5.204 <sup>b</sup>	0.96
<b>U</b>	0.3817	0.3800 <sup>a</sup>	0.3820 <sup>c</sup>	0.08
<b>B (GPa)</b>	142.25	131.5 <sup>e</sup>	183 <sup>b</sup>	22.27
<b>V<sub>0</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	48.92	-	-	-
<b>E<sub>Tot</sub> (eV)</b>	-101796.92	-	-	-

**Tableau II.4 :** Nos paramètres optimisé par LDA du ZnO dans la Würtzite, comparés avec des résultats théoriques et expérimentales.

LDA	Nos valeurs	Autres valeurs	Valeurs exp.	Erreurs exp (%)
<b>a (Å)</b>	3.1967	3.2187 <sup>a</sup>	3.250 <sup>b</sup>	1.64
<b>c (Å)</b>	5.1718	5.1801 <sup>a</sup>	5.204 <sup>b</sup>	0.62
<b>U</b>	0.3781	0.3797 <sup>a</sup>	0.3820 <sup>c</sup>	1.02
<b>B (GPa)</b>	164.76	162 <sup>d</sup>	183 <sup>b</sup>	9.97
<b>V<sub>0</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	45.77	-	-	-
<b>E<sub>Tot</sub> (eV)</b>	-101635,07	-	-	-

- <sup>a</sup> Markus Heinemann, Marcel Giar, Christian Heiliger, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1201 (2010).  
<sup>b</sup> H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M. P. Pasternak, Phys. Rev. B**53**, 11425 (1996).  
<sup>c</sup> Decremps, F. Datchi, A. M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A. Diccico, J. P. Itié, and F. Baudalet, Phys. Rev. B**68**, 104101 (2003).  
<sup>d</sup> S. Limpijumng and S. Jungthawan, Phys. Rev. B**70**, 054104 (2004).  
<sup>e</sup> A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B**73**, 245212 (2006).

Nous remarquons que nos valeurs de paramètres de maille calculés par la (GGA) sont surestimés de 0.91% pour a, et de 0.96% pour c mais le coefficient de compressibilité B est sous estimé de 22.27% par rapport aux valeurs expérimentales de H. Kazel et al. [2].

Contrairement à la GGA, nous remarquons que nos paramètres de maille calculés par l'approximation de la densité locale (LDA) sont sous-estimés de 1.64% pour le paramètre a, et de 0.62% pour c mais le coefficient de compressibilité B est surestimé de 9.79% par rapport aux valeurs expérimentales H. Kazel et al. [2].

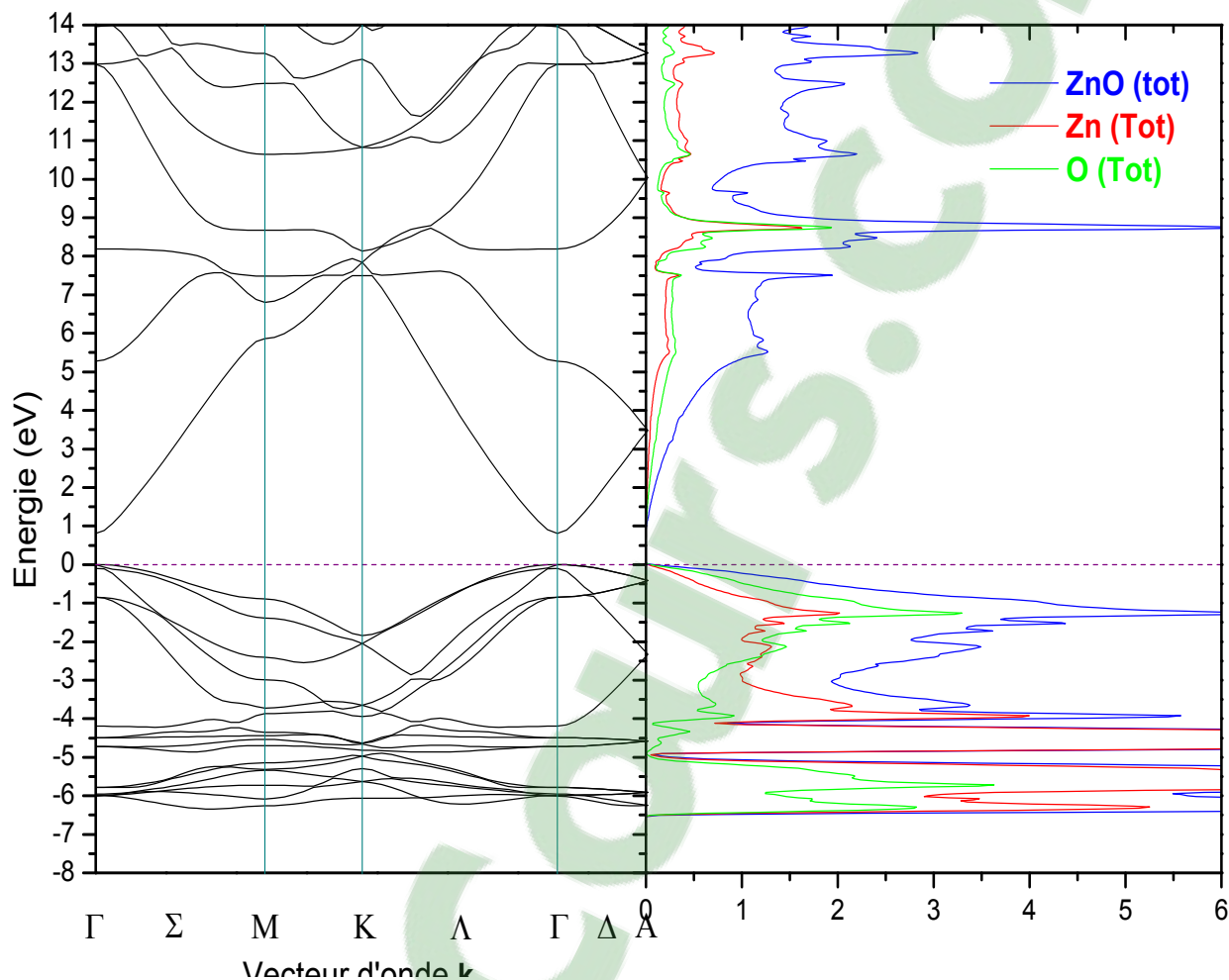
Pour comprendre cette différence, nous avons comparé nos valeurs calculées dans notre Laboratoire par les deux approximations (GGA) et (LDA) avec d'autres valeurs théoriques calculées par la même approximation.

Nous remarquons d'après le tableau II.3, que nos valeurs calculées par l'approximation (GGA) sont en bon accord avec les valeurs de Markus et al. [3] pour les paramètres a, c, u, et pour la valeur du coefficient B calculé par Schleife et al. [4].

Nous remarquons également, d'après le tableau II.4, que nos valeurs calculées par l'approximation (LDA) sont en bon accord avec les valeurs théoriques trouvées de Markus et al. [3] avec une différence de 0.68% pour a, de 0.16% pour c, 0.42% pour u et 1.7% pour B.

## 1.2 Propriétés de bandes :

Sur la figure II.3 suivante, nous montrons notre structure de bande et la densité d'état totale et partielle de ZnO dans la phase Würtzite calculées par l'approximation de la densité locale (LDA).



**Figure II.3 :** Structure de bande du ZnO Würtzite, par (DFT-LDA).

Pour cette structure de bande calculée nous remarquons que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, avec le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence situé au centre de la zone de Brillouin en point  $\Gamma$ .

Pour la densité d'état de ZnO Würtzite, nous remarquons pour la bande de conduction entre 0 et 9 eV, les bandes sont construites par les états de l'atome O<sub>2</sub>, mais entre 9 et 14 eV, les bandes sont construites par les états de l'atome de Zinc.

Et pour la bande de valence, nous remarquons que la zone entre 0 et -2 eV, les bandes sont construites par les états de l'atome O<sub>2</sub>, mais entre -2 et -6 eV, les bandes sont construites par l'atome de Zinc.

Le tableau II.5 montre nos valeurs de la bande interdite de ZnO dans la phase Würtzite calculé par les deux approximations GGA et LDA, comparés aux d'autres valeurs théorique et expérimentale.

**Tableau II.5** : Nos valeurs du gap de ZnO dans la phase Würtzite calculées par GGA et LDA comparés.

ZnO (Würtzite)		Nos valeurs	Autres valeurs	Valeur exp.
<b>Eg (eV)</b>	GGA	0.74	0.78 <sup>a</sup>	3.37 <sup>c</sup>
	LDA	0.81	0.83 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B **73**, 245212 (2006).

<sup>b</sup> Y. Z. Zhu, G. D. Chen, Honggang Ye, Aron Walsh, C. Y. Moon, Su-Huai Wei, Phys. Rev. B **77**, 245209 (2008).

<sup>c</sup> Manoj K. Yadav, Manoranjan Ghosh, Ranjit Biswas, Arup K. Raychaudhuri, Abhijit Mookerjee, Soumendu Datta. Phys. Rev. B **76**, 195450 (2007).

Pour ces valeurs de la bande interdite Eg trouvés de 0.74eV par l'approximation GGA et de 0.81eV par l'approximation LDA comparé à la valeur expérimentale de 3.37eV [5] s'explique que la théorie de la fonctionnelle de la densité ne calcul pas très bien les énergies du gap dans la zone de Brillouin.

En fait le calcul de la structure de bande nous aide à connaître qu'elle est la contribution des états électroniques et comment ces états se construite pour former les bandes, et comment ces bandes interagissent entre elles.

Nous remarquons que nos valeurs trouvées sont en bon accord avec les autres valeurs théoriques.

## 2. Oxyde de Magnésium MgO :

### 2.1 Propriétés structurales :

Dans cette partie nous avons suivi le même calcul que ZnO, en utilisant toujours l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA).

Nous avons calculé l'oxyde de Magnésium MgO dans les trois phases: la phase Würtzite, la phase Zinc-Blende et la phase Rocksalt.

Nous reportons dans le tableau II.6, les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) ainsi les  $k$  point spéciaux des différent phases du MgO utilisé dans notre code. On note que nous avons utilisé un paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max} = 8$ .

**Tableau II.6 :** Quelques paramètres utilisés du MgO dans le code pour GGA.

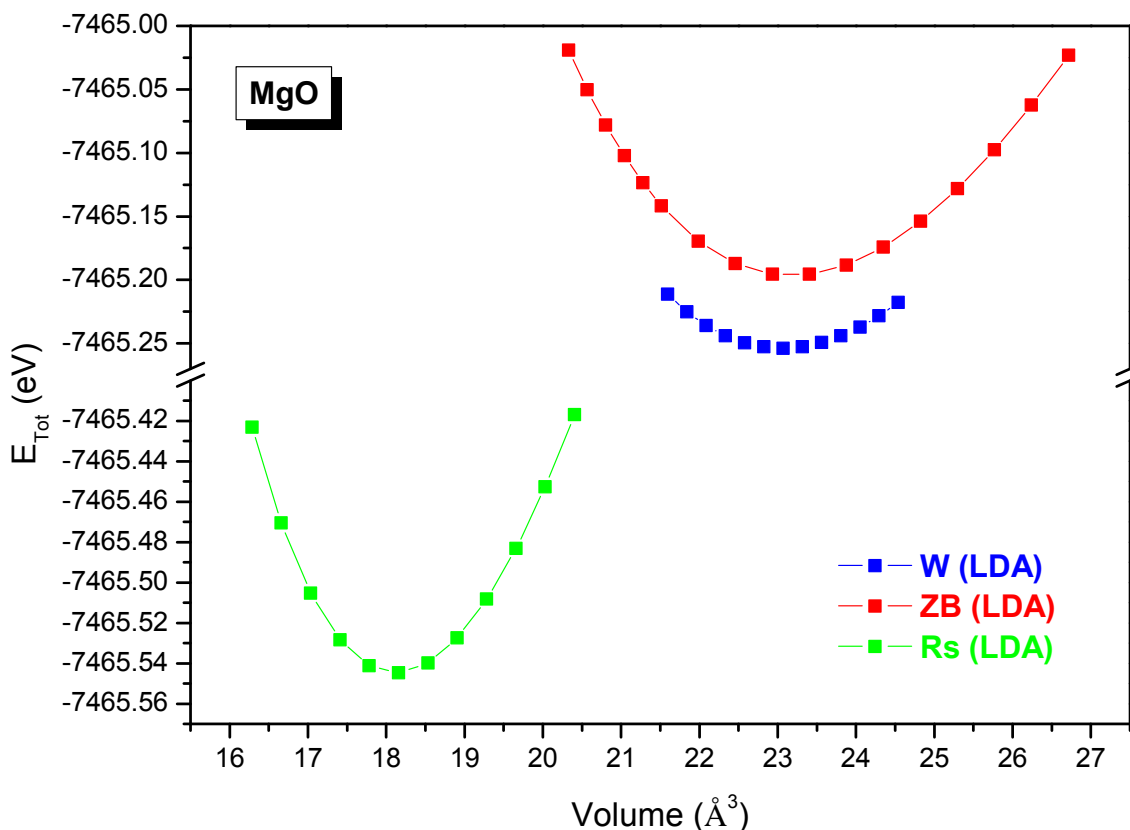
GGA	Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
	$R_{MT}$ (u.a)	Points $k$	$R_{MT}$ (u.a)	Points $k$	$R_{MT}$ (u.a)	Points $k$
<b>Mg</b>	1.70	76	1.90	47	1.90	47
<b>O</b>	1.85	(12 12 6)	1.70	(10 10 10)	1.85	(10 10 10)

**Tableau II.7 :** Quelques paramètres utilisés du MgO dans le code pour la LDA.

LDA	Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
	$R_{MT}$ (u.a)	Points $k$	$R_{MT}$ (u.a)	Points $k$	$R_{MT}$ (u.a)	Points $k$
<b>Mg</b>	1.80	76	1.80	47	2.00	47
<b>O</b>	1.68	(12 12 6)	1.70	(10 10 10)	1.70	(10 10 10)

Pour MgO nous avons également fait l'optimisation structurale en calculant l'énergie totale  $E_{Tot}$  en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan pour différentes phases.

Alors nous montrons sur la figure II.4 suivante, nos variations de l'énergie totale  $E_{Tot}$  en fonction des volumes de binaire MgO calculé par l'approximation de la densité locale (LDA) pour différentes phases : Würtzite, Zinc-Blende et Rocksalt.



**Figure II.4:** Variations de l'énergie totale en fonction du volume du MgO pour différentes phases, calculé par LDA.

Contrairement au ZnO qui cristallise dans la phase Würtzite, nous remarquons que la phase la plus stable de l'oxyde de Magnésium MgO c'est la phase cubique Rocksalt en vert.

La phase Zinc-Blende en rouge c'est la phase la plus haute, ensuite la phase Würtzite en bleu entre la phase Zinc-Blende et la phase Rocksalt.



Dans les tableaux II.8 et II.9, nous reportons nos valeurs optimisées par l'approximation du gradient généralisée (GGA), et l'approximation de la densité locale (LDA) de MgO dans la phase Rocksalt, comparés avec des résultats théoriques et expérimentales.

**Tableau II.8 :** Nos paramètres optimisé par GGA du MgO dans la phase Rocksalt, comparés avec d'autres résultats théoriques et des données expérimentales.

GGA	Nos valeurs	Autres valeurs	Valeurs exp.	Erreurs exp (%)
a (Å)	4.2384	4.3210 <sup>a</sup>	4.215 <sup>b</sup>	0.56
B (GPa)	154.23	-	153 <sup>b</sup>	0.80
V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	48.11	-	-	-
E <sub>Tot</sub> (eV)	-7499,24	-	-	-

**Tableau II.9 :** Nos paramètres optimisé par LDA du MgO dans la phase Rocksalt, comparés avec d'autres résultats théoriques et des données expérimentales.

LDA	Nos valeurs	Autres valeurs	Valeurs exp.	Erreurs exp (%)
a (Å)	4.1694	4.1787 <sup>a</sup>	4.215 <sup>b</sup>	1.08
B (GPa)	174.06	148.6 <sup>c</sup>	153 <sup>b</sup>	13.8
V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	46.10	-	-	-
E <sub>Tot</sub> (eV)	-7465,55	-	-	-

<sup>a</sup> Markus Heinemann, Marcel Giar, Christian Heiliger, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1201 (2010).

<sup>b</sup> G. Timmer and G. Borstel, Phys. Rev. B 43, 5098 (1991).

<sup>c</sup> A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B **73**, 245212 (2006).

Nous remarquons que le paramètre de maille a calculé par (GGA) est surestimé de 0.56% et le coefficient de compressibilité B est également surestimé de 0.8% par rapport aux valeurs expérimentales reporté par Walter R. L. Lambrecht et al. [6].

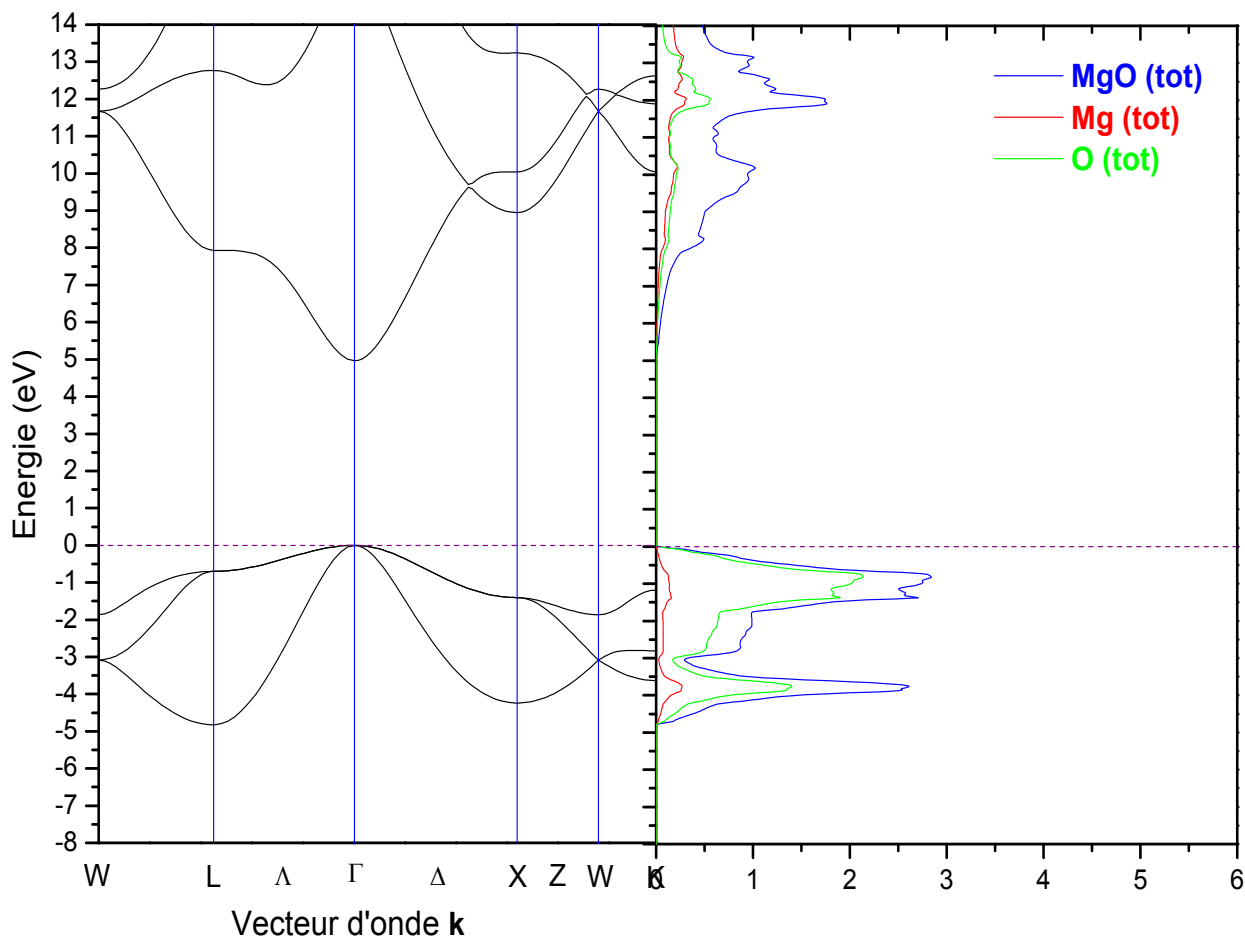
Mais dans l'approximation de la densité locale (LDA), nous remarquons que la valeur du paramètre de maille a calculé est sous estimé de 1.08%, mais le coefficient de compressibilité B est surestimé de 13.8% par rapport aux valeurs expérimentaux.

Pour comprendre cette différence nous avons comparées nos valeurs calculés avec d'autres valeurs théoriques calculées par la même approximation.

Nous remarquons que nos valeurs calculés par l'approximation (GGA) et (LDA) sont en bon accord avec ces valeurs théoriques.

## 2.2 Propriétés de bandes :

Nous avons calculé la structure de bande de MgO dans la phase Rocksalt, sur la figure II.5 nous montrons la structure de bande et la densité d'état totale et partielle calculé par l'approximation de la densité locale (LDA).



**Figure II.5 :** Structure de bande du MgO dans phase Rocksalt, par (DFT-LDA).

Nous remarquons clairement que le MgO est un semi-conducteur à grand gap direct, dans la zone de Brillouin en point  $\Gamma$ .

Pour la densité d'état de MgO dans la phase Rocksalt, la bande de conduction nous obtenons: entre 5 et 13 eV, les bandes sont construites par les états de l'atome O<sub>2</sub>, mais entre 13 et 14 eV, les bandes sont construites par les états de l'atome de Magnésium.

Et pour la bande de valence, nous remarquons que les bandes sont construites par les états de l'atome O<sub>2</sub>.

Nous reportons dans le tableau suivant II.10, nos valeurs de la bande interdite de MgO dans la phase Rocksalt calculé par les deux approximations (GGA) et (LDA), comparés aux d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

**Tableau II.10** : Nos valeurs du gap de MgO dans la phase Rocksalt calculé par GGA et LDA.

MgO (Rocksalt)		Nos valeurs	Autres valeurs	Valeur exp.
Eg (eV)	GGA	4.43	4.50 <sup>a</sup>	7.70 <sup>a,c</sup>
	LDA	4.95	4.87 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup> A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **73**, 245212 (2006).

<sup>b</sup> Y. Z. Zhu, G. D. Chen, and Honggang Ye, Aron Walsh, C. Y. Moon, and Su-Huai Wei, Phys. Rev. B **77**, 245209 (2008).

<sup>c</sup> Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. Journal of Applied Physics **98**, 041301 (2005).

Comme nous avons vu pour ZnO, la DFT ne calcul pas très bien les énergies du gap au centre de zone de Brillouin. Expérimentalement le gap du MgO dans la phase Rocksalt égale à 7.70 eV [7].

Dans le tableau II.10 nous remarquons que les valeurs du gap Eg de du MgO calculées par l'approximation (GGA) et l'approximation (LDA) sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

### 3. Etude des alliages ternaires $Zn_{1-x}Mg_xO$ :

#### 1. Propriétés structurales :

Afin d'étudier les composés binaire d'extrémité II-VI : oxyde de Zinc ZnO et oxyde de Magnésium MgO, nous passons à étudié, les alliages ternaires à base de ces composé binaires  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , pour différentes compositions d'alliages x en Magnésium entre 0 et 1.

Pour le calcul de ces alliages ternaire  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , nous avons utilisé les paramètres de maille de l'oxyde de Zinc dans la phase Würtzite ( $a=b=3.250\text{\AA}$ ,  $c=5.204\text{\AA}$ ) [2] et le paramètre interne  $u=0.3750$ , ensuite nous avons augmenté la taille de cette cellule (4 atomes) par une super cellule de « $2\times 2\times 1$ » qui contient 16 atomes: huit (08) atomes de Zinc et huit (08) atomes d'Oxygènes.

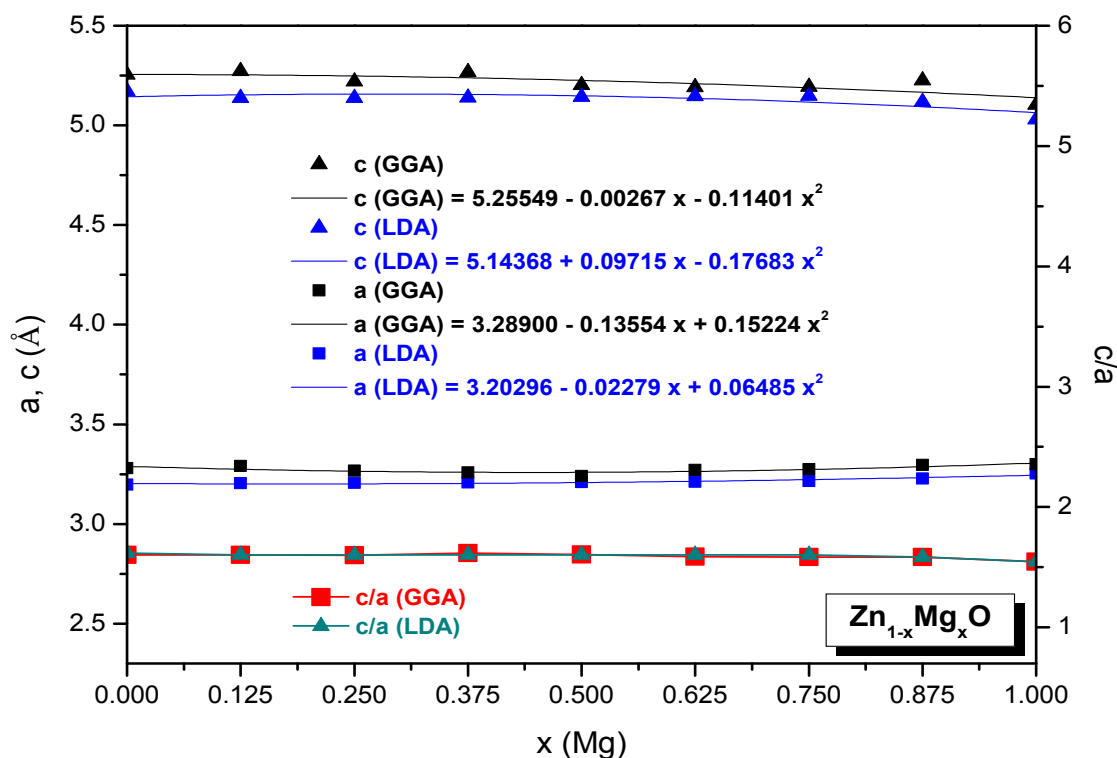
Afin d'augmenter la cellule il suffit de remplacer chaque atome de Zn qui représente 12.5% par un atome de Mg et cela selon la composition voulus (1 atome Mg) 12.5%, (2 atomes Mg) 25%, (3 atomes Mg) 37.5%, (4 atomes Mg) 50%, ... etc.

**Tableau II.11** : Quelques paramètres utilisés du  $Zn_{1-x}Mg_xO$  dans le code WIEN2k.

		Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
		$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>
<b>GGA</b>	<b>Zn</b>	1.89	36	1.90	26	2.00	27
	<b>Mg</b>	1.80		1.90		2.00	
	<b>O</b>	1.67		1.65		1.84	
<b>LDA</b>	<b>Zn</b>	1.89	(4 4 4)	2.30	(2 5 5)	2.35	(4 4 4)
	<b>Mg</b>	1.89		2.30		2.35	
	<b>O</b>	1.65		2.15		2.30	

Pour les alliages ternaires  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , nous avons tracé les différentes propriétés structurales ( $a$ ,  $c$ ,  $c/a$ ,  $u$  et Vol) en fonction de différentes concentrations x en Magnésium (Mg) pour voir comment ces paramètres varient avec la composition.

Nous montrons sur la figure II.6 suivante les variations des paramètres de maille a et c et le rapport c/a en fonction de la composition d'alliage x en Magnésium (Mg) de l'alliage ternaire  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , que nous calculons en utilisant les deux approximations (GGA) et (LDA).

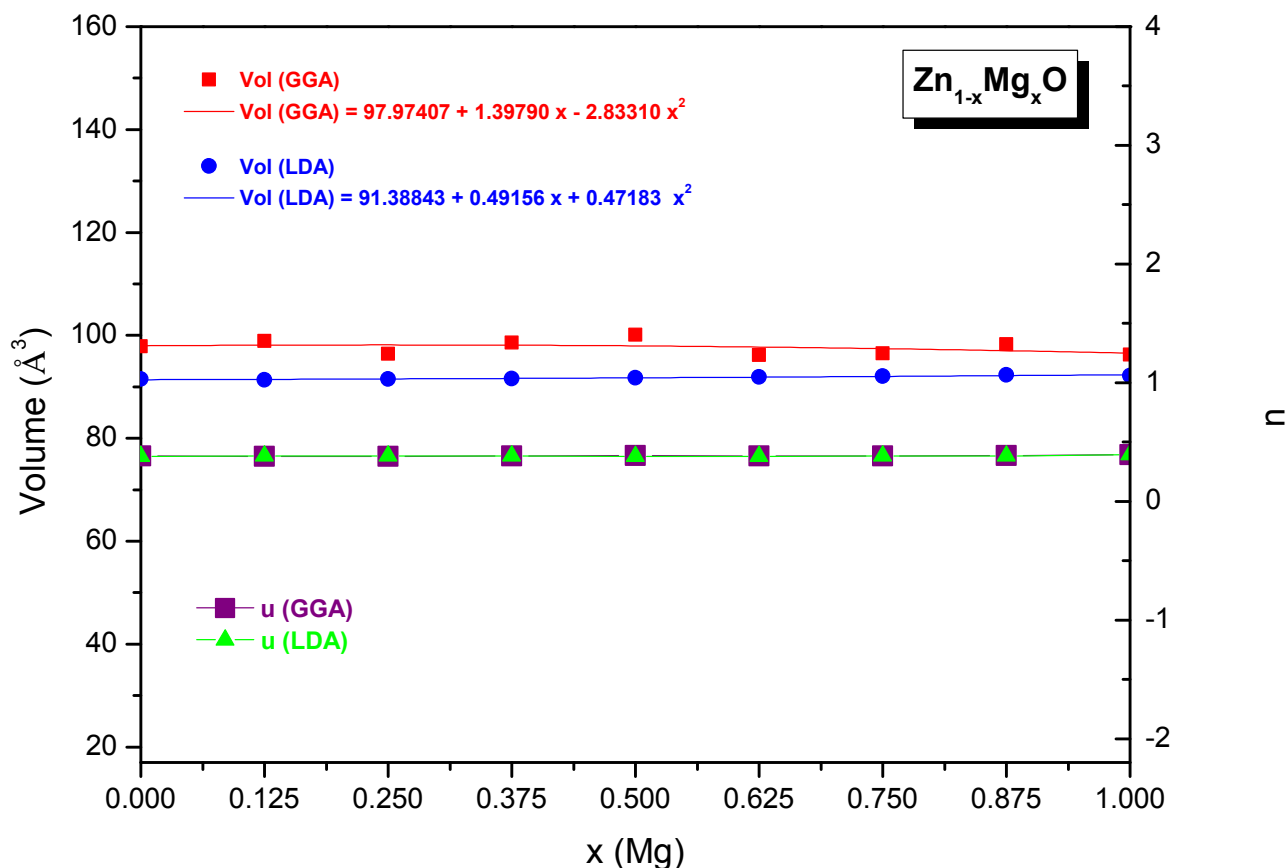


**Figure II.6:** Variations des paramètres de maille (a, c) et le rapport (c/a) en fonction de la composition x(Mg) de l'alliage ternaire  $Zn_{1-x}Mg_xO$  Würtzite, calculé par (GGA) et (LDA).

Nous remarquons que le paramètre de maille c en noir calculé par l'approximation GGA diminue avec l'augmentation de la composition x en (Mg). La même chose pour le paramètre de maille c en bleu calculé par l'approximation (LDA), où ils sont très proches.

Mais le paramètre de maille a obtenu par les deux approximations, augmente avec la composition d'alliage. Et pour le rapport c/a calculé par les deux approximations (GGA) et (LDA) reste presque linéaire.

Sur la figure II.7 nous montrons nos variations des volumes et le paramètre interne  $u$  en fonction de la composition d'alliage  $x(\text{Mg})$  de l'alliage ternaire  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  Würtzite, calculé par les deux approximations (GGA) et (LDA).



**Figure II.7:** Variations des volumes ( $V$ ) et le paramètre interne ( $u$ ) en fonction de la composition  $x(\text{Mg})$  de l'alliage ternaire  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  Würtzite, par (GGA) et (LDA).

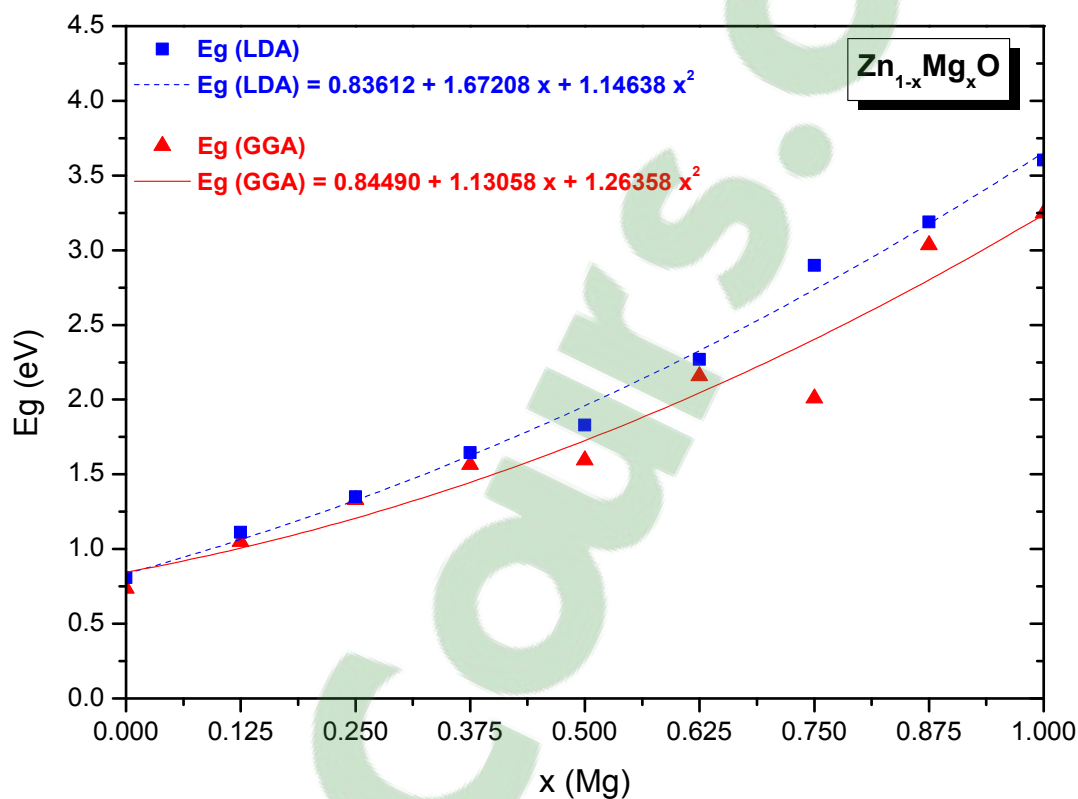
Nous remarquons que la variation du volume en rouge calculé par l'approximation (GGA) diminue avec l'augmentation de la composition  $x$ , par contre la variation calculée par l'approximation (LDA) augmente avec l'augmentation de la composition d'alliage en Magnésium.

La variation du paramètre interne  $u$  calculé par les deux approximations (GGA) et (LDA) reste linéaire.

## 2. Propriétés de bandes :

Pour les propriétés de bandes des alliages ternaires  $Zn_{1-x}Mg_xO$  Würtzite, nous avons tracé la variation de l'énergie du gap pour différentes compositions  $x$  en Magnésium pour voir comment l'énergie du gap varie avec ces compositions.

Alors nous montrons sur la figure suivante II.8, la variation de la bande interdite  $E_G$  en fonction de la composition  $x$ (Mg) de l'alliage ternaire  $Zn_{1-x}Mg_xO$  Würtzite, calculées par l'approximation (GGA) et (LDA).



**Figure II.8:** Variations du gap en fonction de la composition  $x$ (Mg) de l'alliage ternaire  $Zn_{1-x}Mg_xO$  Würtzite, par (GGA) et (LDA).

Nous remarquons que l'énergie de la bande interdite  $E_g$  calculée par l'approximation (GGA) et (LDA), varie non linéairement, rapidement et augmente avec la composition d'alliage  $x$  en Magnésium (Mg).

Nous remarquons également un très fort bowing due au désordre d'alliage structural entre ces deux binaires d'extrémités : ZnO qui cristallise dans la phase Würtzite et MgO qui cristallise dans la phase Rocksalt.

## 4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs des différentes propriétés des semi-conducteurs oxydes II-VI binaires ZnO, MgO et de leurs alliages ternaires  $Zn_{1-x}Mg_xO$ .

Ces résultats sont calculés dans notre Laboratoire L.E.M.O.P. par le code de calcul WIEN2k dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Nous avons utilisé les deux techniques basées sur deux approximations de cette méthode :

- Technique «GGA» : Generalized Gradient Approximation,
- Technique «LDA» : Local Density Approximation,

Cette méthode ab-initio, est un outil très puissant pour étudier les matériaux semi-conducteurs à grand gap qui nous intéressent et déterminer les différentes paramètres et propriétés de ces semi-conducteurs oxydes II-VI : ZnO, MgO,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ .

Nous avons étudié les propriétés de ces matériaux oxydes II-VI dans les 3 phases cristallines courantes: Würtzite, Zinc Blende et Rocksalt.

Pour chaque structure, nous avons procédé à une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume. La détermination de cette énergie totale minimum nous a permis de déterminer :

- Volume de la maille  $V_{\min}$
- Paramètres de maille : a et c pour la structure Würtzite, et a pour les structures cubiques Zinc-Blende et Rocksalt.
- Paramètre interne u



Nous avons ensuite étudié les propriétés électroniques de ces matériaux :

- Structure de bandes d'énergie : contribution des différents atomes constituants,
- Densité d'états : contribution des différents états atomiques

Nous avons ensuite étudié les variations de l'ensemble de ces propriétés en fonction de la composition d'alliage  $x(\text{Mg})$ , en particulier le gap et le ou les paramètres de maille.

Finalement, nos résultats ont été systématiquement comparés à ceux existant dans la littérature et un très bon accord est obtenu avec les résultats de calculs théoriques similaires et avec les résultats expérimentaux.

Clicours.COM

## 5. Références :

- [1] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz , “WIEN2k” An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Vienna/Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2009).
- [2] H. Kazel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, Phys. Rev. B53, 11425 (1996).
- [3] Markus Heinemann, Marcel Giar and Christian Heiliger, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1201 (2010).
- [4] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B73, 245212 (2006).
- [5] Manoj K. Yadav, Manoranjan Ghosh, Ranjit Biswas, Arup K. Raychaudhuri, Abhijit Mookerjee, Soumendu Datta. Phys. Rev. B76, 195450 (2007).
- [6] Walter R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, et B. Segall, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G6.8 (1999).
- [7] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. Journal of Applied Physics 98, 041301 (2005).

## CHAPITRE III

### Etude ab-initio des matériaux à grand gap : les nitrures III-V

---

<b>1. Introduction</b>	50
<b>2. Etudes des composés binaires GaN, AlN et InN</b>	51
<b>1. Propriétés structurales</b>	51
<b>2. Propriétés de bandes</b>	56
<b>3. Etude des alliages ternaires <math>\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math>, <math>\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}</math> et <math>\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}</math></b>	60
<b>3. Propriétés structurales</b>	60
<b>4. Propriétés de bandes</b>	68
<b>4. Conclusion</b>	70
<b>5. Références</b>	72

## 1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous montrons nos résultats de calculs des semi-conducteurs à grand gap III-V nitride de Gallium GaN, nitride d'Aluminium AlN, nitride d'Indium InN et de leurs alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pour différentes compositions  $x$  en (In et Al).

Ces résultats sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant les deux approximations : l'approximation du gradient généralisée (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof 96, et l'approximation de la densité locale (LDA).

Comme dans le chapitre II, nous avons commencé par les binaires d'extrémités: GaN, AlN et InN, ensuite nous avons passé aux alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

## 2. Etudes des composés binaires GaN, AlN et InN :

### 1. Propriétés structurales :

Comme nous avons vu dans le chapitre I, les composés binaires nitrides III-V nitride de Gallium GaN, nitride d'Aluminium AlN et nitride d'Indium InN cristallisent dans la phase Würtzite, c'est leurs phase la plus stable.

Pour le calcul de ces composés binaires III-nitrides nous avons commencés par la phase Würtzite (groupe d'espace:  $P6_3mc$ ), ou nous avons utilisés une cellule de quatre (04) atomes : deux (02) atomes de la colonne III ( $1/3 2/3 0$ ), ( $2/3 1/3 1/2$ ) et deux (02) atomes de la colonne V ( $1/3 2/3 u$ ) et ( $2/3 1/3 1/2+u$ ).

Ensuite nous avons étudié la phase Zinc-Blende (groupe d'espace:  $F43m$ ) ou la cellule comporte deux (02) atomes ( $0 0 0$ ), ( $1/4 1/4 1/4$ ), est finalement nous avons étudié la phase Rocksalt (groupe d'espace:  $Fm3m$ ) ou la cellule comporte également deux (02) atomes à ( $0 0 0$ ), ( $1/2 1/2 1/2$ ).

Nous avons utilisé dans notre code WIEN2k un paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max}=8$ , est pour les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) ainsi les  $k$  points spéciaux des différentes phases sont reportés dans le tableau III.1 pour (GGA) et dans le tableau III.2 pour la (LDA).

**Tableau III.1 :** Quelques paramètres des binaires III-N : GaN, AlN et InN utilisés dans le code WIEN2k pour la GGA.

GGA	Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
	$R_{MT}$ (u.a)	Points $k$	$R_{MT}$ (u.a)	Points $k$	$R_{MT}$ (u.a)	Points $k$
<b>Ga</b>	1.76	76 (12 12 6)	1.76	47 (10 10 10)	1.93	47 (10 10 10)
<b>N</b>	1.70		1.73		1.87	
<b>Al</b>	1.75		1.71		1.89	
<b>N</b>	1.69		1.68		1.75	
<b>In</b>	2.15		1.94		2.25	
<b>N</b>	1.70		1.94		2.20	

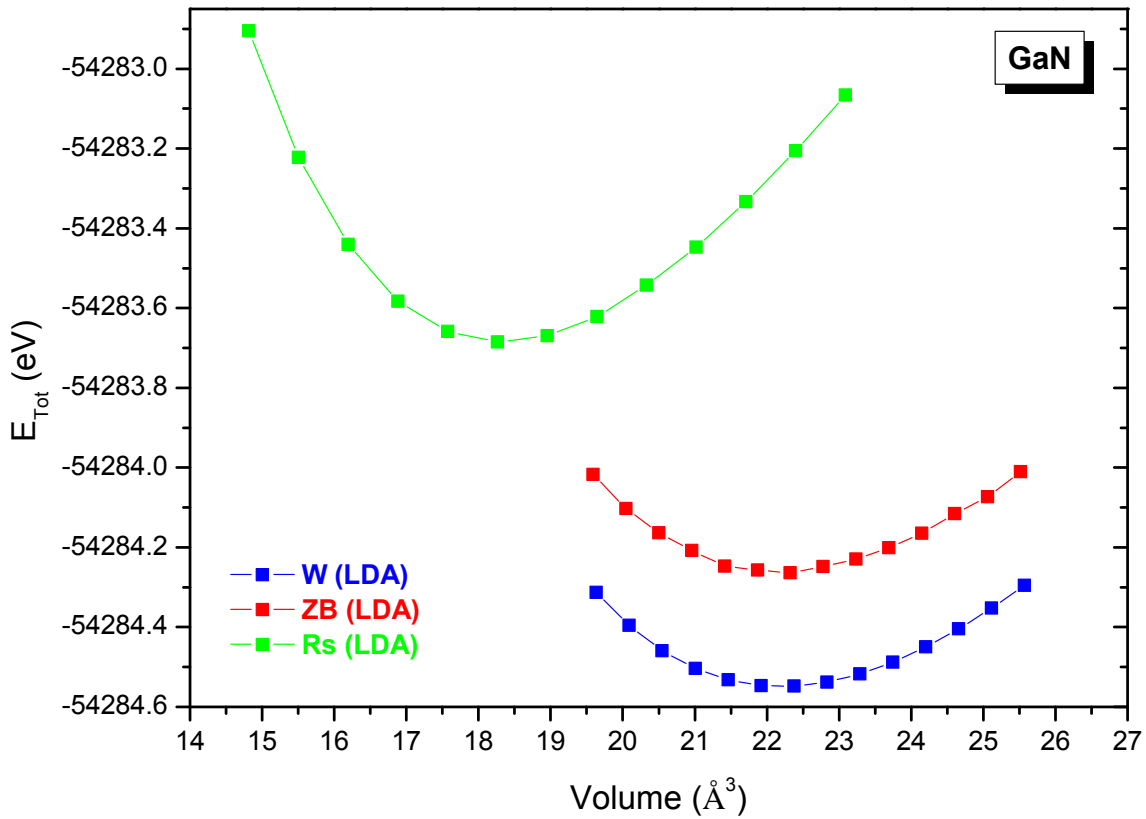
**Tableau III.2 :** Quelques paramètres des binaires III-N : GaN, AlN et InN utilisés dans le code WIEN2k pour la LDA.

LDA	Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
	R <sub>MT</sub> (u.a)	Points k	R <sub>MT</sub> (u.a)	Points k	R <sub>MT</sub> (u.a)	Points k
<b>Ga</b>	1.75	76 (12 12 6)	1.80	47 (10 10 10)	1.95	47 (10 10 10)
<b>N</b>	1.68		1.60		1.80	
<b>Al</b>	1.70		1.70		1.89	
<b>N</b>	1.65		1.65		1.70	
<b>In</b>	2.15		1.94		2.20	
<b>N</b>	1.70		1.90		1.90	

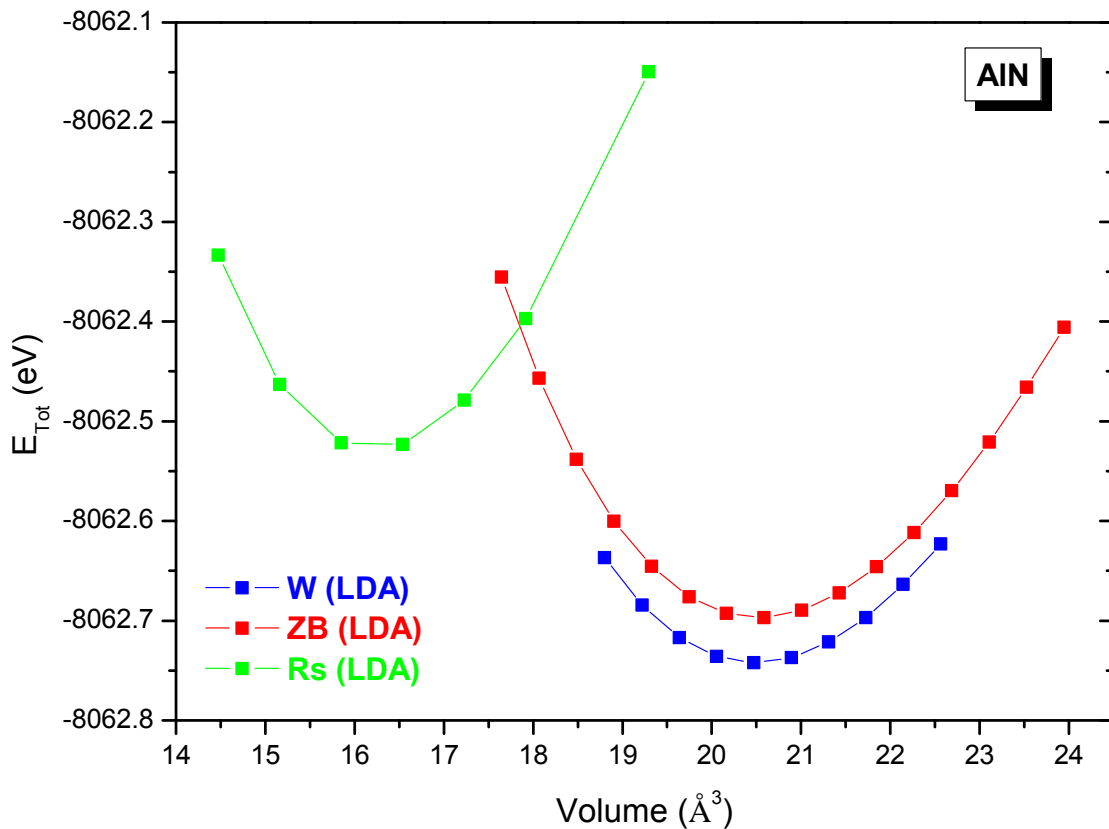
Premièrement nous avons commencé par l'optimisation structurale des binaires nitrides III-V GaN, AlN et InN dans les différentes phases en calculant l'énergie totale ( $E_{Tot}$ ) en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [1] (voir le chapitre II, équation II.1).

Nous montrons sur les figures III.1, III.2 et III.3 nos variations de l'énergie totale ( $E_{Tot}$ ) en fonction des volumes des semi-conducteurs binaires GaN, AlN et InN calculé par l'approximation de la densité locale (LDA) pour différentes phases : Würtzite, Zinc-Blende et Rocksalt.

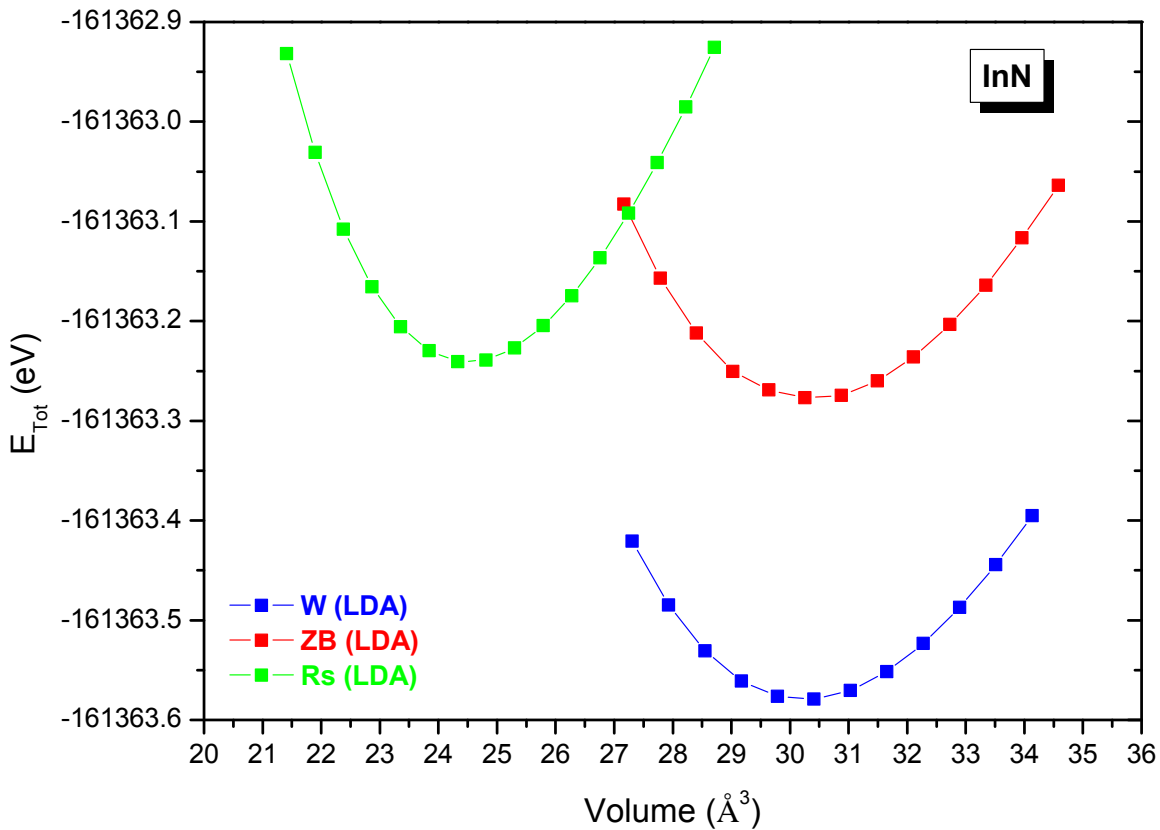
Nous remarquons d'après ces variations, que la phase Würtzite en bleu c'est la phase la plus stable de ces binaires III-V nitride de Galium, nitride d'Aluminium et nitride d'Indium.



**Figure III.1:** Variations de l'énergie totale en fonction du volume du GaN pour différentes phases, obtenus par LDA.



**Figure III.2:** Variations de l'énergie totale en fonction du volume du AlN pour différentes phases, obtenus par LDA.



**Figure III.3:** Variations de l'énergie totale en fonction du volume du InN pour différentes phases, obtenus par LDA.

Nous montrons dans les tableaux III.3 et III.4, nos valeurs optimisé par l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation de la densité locale (LDA) des binaires nitrides III-V GaN, AlN et InN dans la phase Würtzite, comparés avec des résultats théoriques et expérimentales.



**Tableau III.3 :** Nos paramètres optimisé par (GGA) dans la Würtzite, comparés avec des résultats théoriques et expérimentales.

GGA	Nos valeurs			Autres valeurs			Valeurs exp.		
	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN
<b>a (Å)</b>	3.2232	3.1246	3.5693	3.215 <sup>a</sup>	3.127 <sup>a</sup>	3.573 <sup>a</sup>	3.1896 <sup>c</sup>	3.1130 <sup>f</sup>	3.5365 <sup>h</sup>
<b>c (Å)</b>	5.2405	5.0511	5.7419	5.240 <sup>a</sup>	5.021 <sup>a</sup>	5.762 <sup>a</sup>	5.1855 <sup>c</sup>	4.9816 <sup>f</sup>	5.7039 <sup>h</sup>
<b>u</b>	0.3768	0.3828	0.3800	0.3766 <sup>a</sup>	0.3812 <sup>a</sup>	0.3792 <sup>a</sup>	0.377 <sup>d</sup>	0.382 <sup>d</sup>	0.379 <sup>d</sup>
<b>B(GPa)</b>	174.80	193.75	133.80	172 <sup>b</sup>	192 <sup>b</sup>	116.1 <sup>b</sup>	195 <sup>e</sup>	202 <sup>g</sup>	139 <sup>e</sup>
<b>V<sub>0</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	47.15	42.71	63.35	-	-	-	-	-	-
<b>E<sub>Tot</sub> (eV)</b>	- 108740.289 97	- 16194.0325 7	- 220238.842 89	-	-	-	-	-	-

**Tableau III.4 :** Nos paramètres optimisé par (LDA) dans la Würtzite, comparés avec des résultats théoriques et expérimentales.

LDA	Nos valeurs			Autres valeurs			Valeurs exp.		
	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN
<b>a (Å)</b>	3.1591	3.4573	3.5146	3.155 <sup>a</sup>	3.092 <sup>a</sup>	3.504 <sup>a</sup>	3.1896 <sup>c</sup>	3.1130 <sup>f</sup>	3.5365 <sup>h</sup>
<b>c (Å)</b>	5.1357	5.5356	5.6531	5.145 <sup>a</sup>	4.950 <sup>a</sup>	5.670 <sup>a</sup>	5.1855 <sup>c</sup>	4.9816 <sup>f</sup>	5.7039 <sup>h</sup>
<b>u</b>	0.3768	0.3775	0.3800	0.3764 <sup>a</sup>	0.3818 <sup>a</sup>	0.3784 <sup>a</sup>	0.377 <sup>d</sup>	0.382 <sup>d</sup>	0.379 <sup>d</sup>
<b>B(GPa)</b>	203.59	211.48	147.18	213 <sup>i</sup>	215 <sup>i</sup>	120 <sup>i</sup>	195 <sup>e</sup>	202 <sup>g</sup>	139 <sup>e</sup>
<b>V<sub>0</sub> (Å<sup>3</sup>)</b>	44.39	40.97	60.47	-	-	-	-	-	-
<b>E<sub>Tot</sub> (eV)</b>	-108569.12	- 16125.0829	-322727.16	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Qimin Yan, Patrick Rinke, Matthias Scheffler, and Chris G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 95, 121111 (2009).

<sup>b</sup> C. Stampert, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B59, 5521 (1999).

<sup>c</sup> Deguchi, T., Ichiryu, D., Toshikawa, K., Sekiguchi, K., Sota, T., Matsuo, R., Azuhata, T., Yamaguchi, M., Yagi, T., Chichibu, S. and Nakamura, S. Journal of Applied Physics, 86, 1860 (1999).

<sup>d</sup> Ambacher, O., Majewski, J., Miskys, C., Link, A., Hermann, M., Eickhoff, M., Stutzmann, M., Bernardini, F., Fiorentini, V., Tilak, V., Schaff, B. Eastman, L. F., Journal of Physics: Condensed Matter, 14, 3399–3434 (2002).

<sup>e</sup> Savastenko, V. A. and Sheleg, A. U, Physica Status Solidi a : Applied Research, 48, K135, (1978).

<sup>f</sup> Angerer, H., Brunner, D., Freudenberg, F., Ambacher, O., Stutzmann, M., Hopler, R., Metzger, T., Born, E., Dollinger, G., Bergmaier, A., Karsch, S. and Korner, H.-J., Applied Physics Letters, 71, 1504 (1997).

<sup>g</sup> M.E. Sherwin and T. J. Drummond, J. Appl. Phys. 69, p. 8423 (1991).

<sup>h</sup> V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E. E. Haller, Phys. stat. sol. (b)234, No. 3, 787-795 (2002).

<sup>i</sup> I. Vurgaftman, J. R. Meyer, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003).

Nous remarquons que nos valeurs de paramètres de maille  $a$  et  $c$  des binaires GaN, AlN et InN calculées par l'approximation (GGA), sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentaux de Deguchi et al. [2] pour GaN et Angerer et al. [3] pour AlN est Davydov et al. [4] pour InN.

Mais le coefficient de compressibilité est sous estimé par rapport aux valeurs expérimentaux de Savastenko et al. [5] pour GaN et InN, et de Sherwin et al. [6] pour AlN.

Nous remarquons d'après le tableau III.4, que nos valeurs de paramètres de maille  $a$  et  $c$  calculées par l'approximation (LDA) des deux binaires GaN et InN sont sous estimés par rapport aux valeurs expérimentaux de Deguchi et al. [2] et Davydov et al. [x3]. Mais ces paramètres  $a$  et  $c$  de AlN sont surestimés par rapport aux valeurs expérimentaux de Angerer et al. [3].

Le coefficient de compressibilité  $B$  est surestimé par rapport aux valeurs expérimentaux.

Nous avons également comparées nos valeurs calculés par les deux approximations (GGA) et (LDA) avec d'autres valeurs théoriques calculées par la même approximation.

Nous remarquons d'après le tableau III.3 et III.4, que nos valeurs sont en bon accord avec ces valeurs théoriques.

## 2. Propriétés de bandes :

Pour ces matériaux binaires nitrides III-V GaN, AlN et InN, nous avons calculé leurs structures de bande et la densité d'état totale et partielle, dans la phase Würtzite en utilisant l'approximation (LDA).

Nous avons utilisé l'ab-initio pour connaître qu'elle est la contribution des états électroniques et comment ces états se construite pour formé les bandes, et comment ces bandes se interagirent entre elles.

Alors sur la figure III.4 nous avons montré la structure de bande et la densité d'état totale et partielle du GaN dans la phase Würtzite, calculé par l'approximation de la densité locale (LDA).

Le nitrure de Gallium (GaN) apparaît comme un semi-conducteur à grand gap direct dans la zone de Brillouin en point  $\Gamma$ .

Pour la densité d'état du Binaire GaN dans la phase Würtzite, nous remarquons que la bande de conduction est construites généralement par les états de l'atome d'Azote. De la même la bande de valence est construites par les états de l'atome d'Azote.

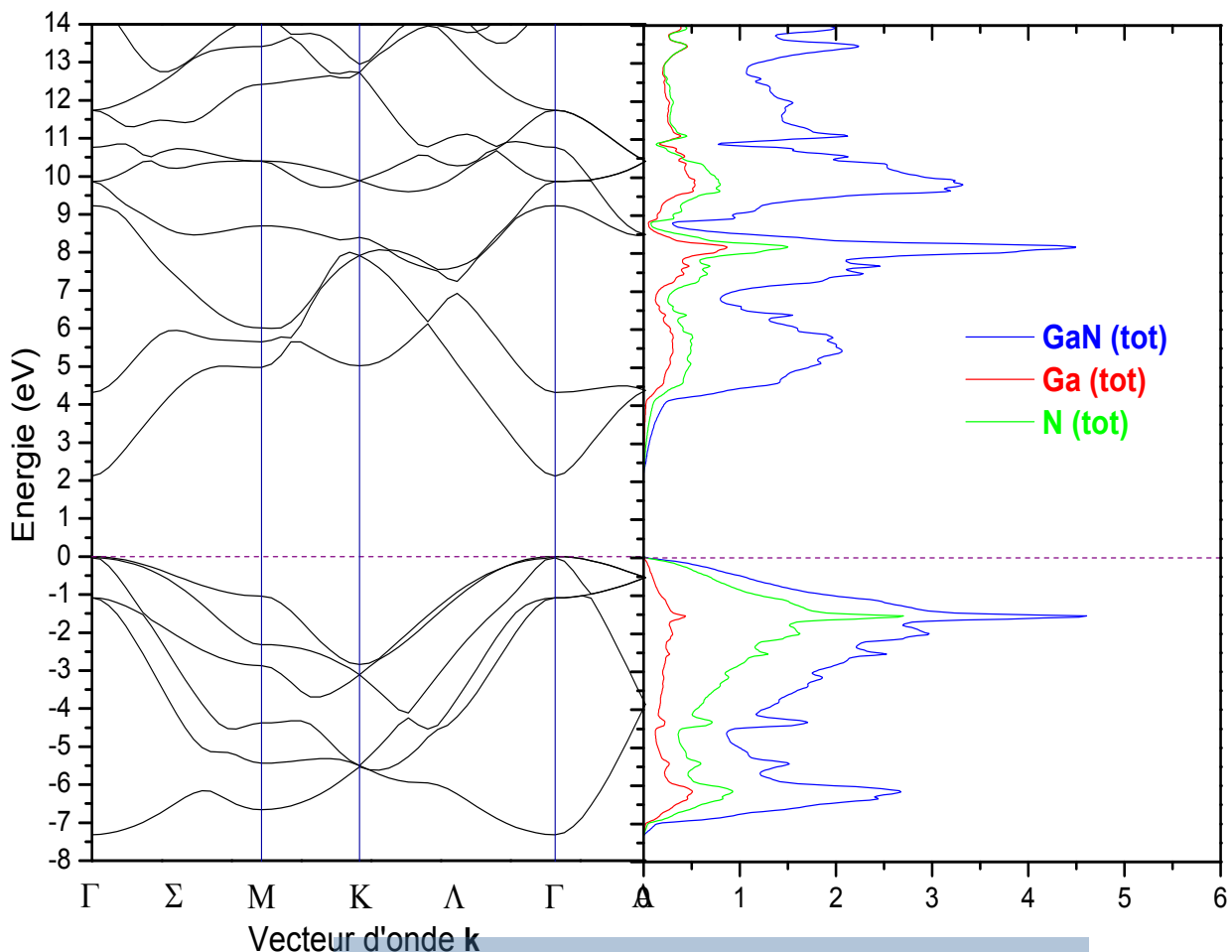


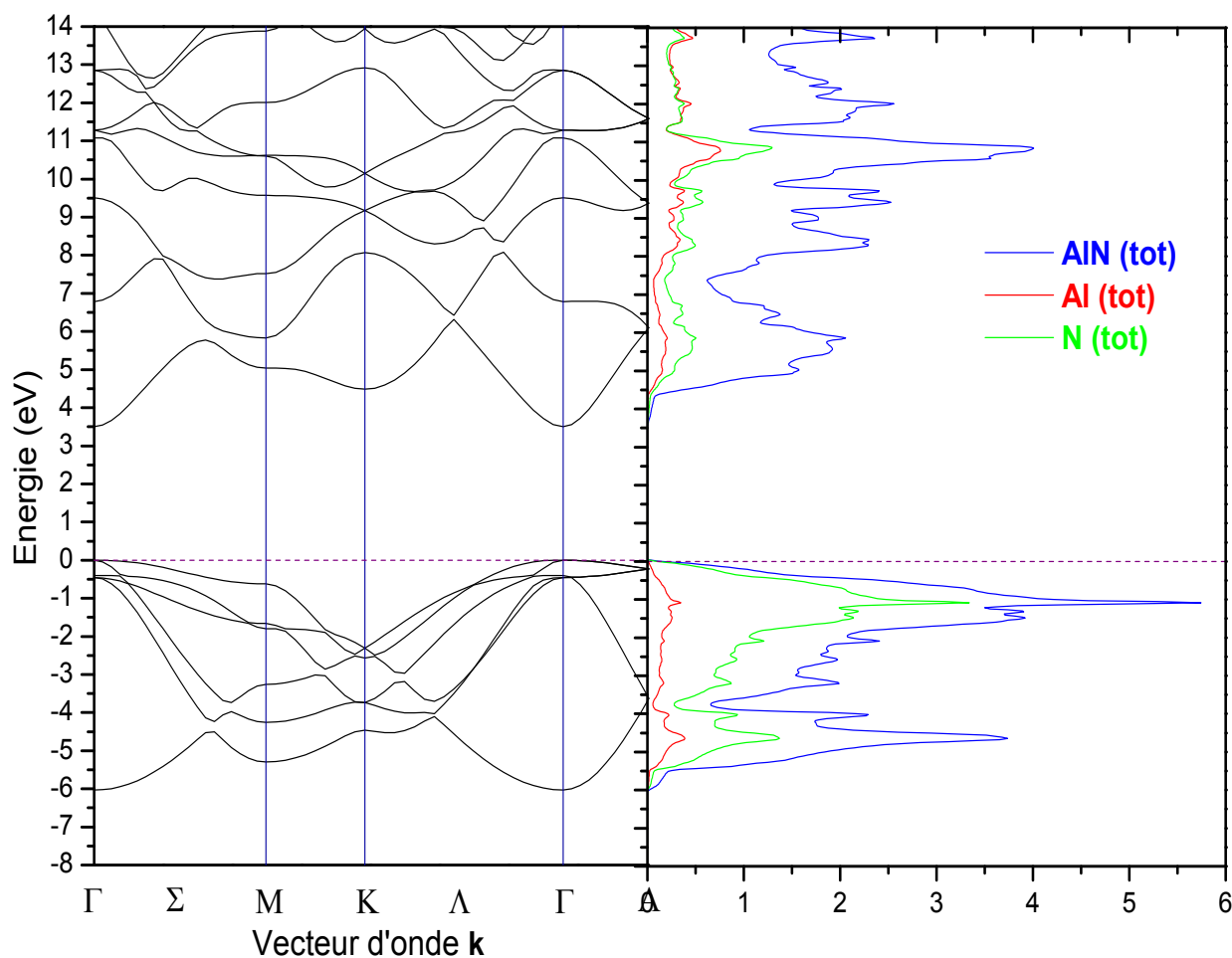
figure III.4 : Structure de bande du GaN en phase Würtzite : DFT-LDA.

Pour le nitride d'Aluminium, nous montrons sur la figure III.5 suivante la structure de bande et la densité d'état totale et partielle calculé par l'approximation de la densité locale (LDA).

Le nitride d'Aluminium apparaît clairement comme un semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$ .

Sur la figure III.5 de la densité d'état du Binaire AlN dans la phase Würtzite, nous remarquons que la bande de conduction est construite entre 3.5 eV et 14 eV par les états de l'atome d'Azote, et entre 11 eV et 14 eV pratiquement par les états de l'atome d'Aluminium.

Pour la bande de valence, les bandes d'énergie sont construites par les états de l'atome d'Azote.



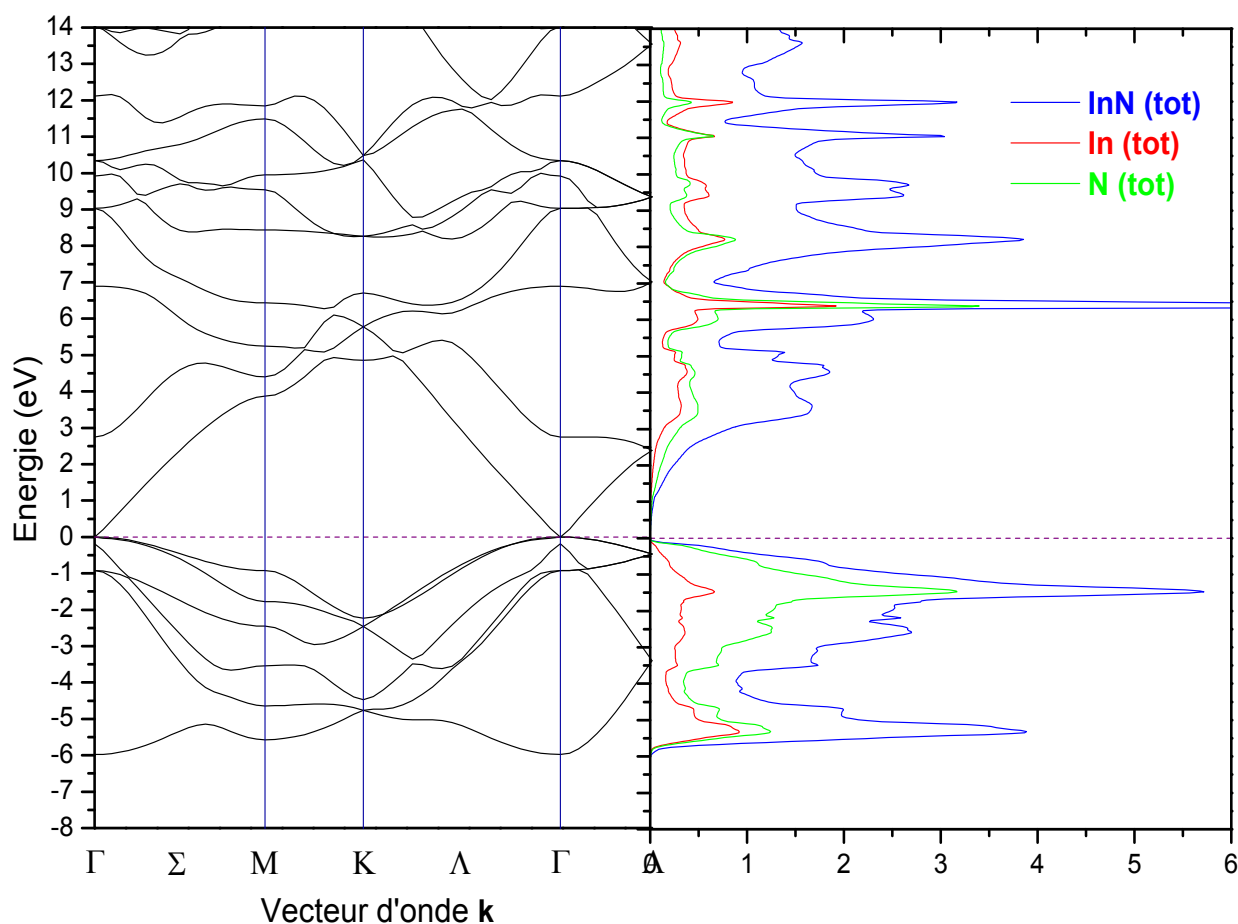
**Figure III.5 :** Structure de bande du AlN en phase Würtzite : DFT-LDA.

Nous montrons également sur la figure III.6, la structure de bande et la densité d'état totale et partielle du binaire InN calculé par l'approximation de la densité locale (LDA).

Comme pour le GaN et AlN, le composé binaire nitride d'Indium InN est un semi-conducteur à gap direct au point  $\Gamma$  ( $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ ).

Sur la figure III.6 suivante de la densité d'état du binaire InN dans la phase Würtzite, nous remarquons que la bande de conduction est construite entre 0 eV et 8 eV par les états de l'atome d'Azote, entre 8 eV et 11 eV pratiquement par les états de l'atome d'Indium.

Pour la bande de valence, nous remarquons que les bandes d'énergie sont construites par les états de l'atome d'Azote que l'atome d'Indium.



**Figure III.6 :** Structure de bande d'InN en phase Würtzite : DFT-LDA.

Dans le tableau III.5, nous montrons nos valeurs calculé du gap des nitrides III-V GaN, AlN et InN dans la phase Würtzite calculé par les deux approximations (GGA) et (LDA), comparés aux d'autres valeurs théorique et expérimentale.

**Tableau III.5** : Nos valeurs du gap GaN, AlN et InN Würtzite, calculé par (GGA) et (LDA).

	Nos valeurs			Autres valeurs			Valeurs exp.		
	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN	GaN	AlN	InN
<b>GGA</b>	1.70871	4.05533	0.00062	1.74 <sup>a</sup>	4.10 <sup>a</sup>	-	3.43 <sup>d</sup>	6.14 <sup>d</sup>	0.64 <sup>e</sup>
<b>LDA</b>	2,11700	3,50377	0.00000	1.78 <sup>b</sup>	4.29 <sup>b</sup>	0.17 <sup>c</sup>			

<sup>a</sup> Qimin Yan, Patrick Rinke, Matthias Scheffler, and Chris G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 95, 121111 (2009).

<sup>b</sup> Patrick Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, accepted at Phys. Rev. B (2008).

<sup>c</sup> Z. Dridi, B. Bouhafs. P. Ruternana, New Journal of Physics 4, 94.1-94.15 (2002).

<sup>d</sup> I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).

<sup>e</sup> J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, S. X. Li, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, J. Appl. Phys. 94, 4457 (2003).

Nous remarquons que nos valeurs des gaps Eg de ces binaires, obtenues par l'approximation (GGA) et l'approximation (LDA) sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

### 3. Alliages des alliages ternaires $In_xGa_{1-x}N$ , $In_xAl_{1-x}N$ et $Al_xGa_{1-x}N$ :

#### 1. Propriétés structurales :

Pour les alliages ternaire III-V  $In_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xAl_{1-x}N$  et  $Al_xGa_{1-x}N$ , nous avons commencés par la phase Würtzite (groupe d'espace:  $P6_3mc$ ), ensuite nous avons étudié la phase Zinc-Blende (groupe d'espace:  $F43m$ ) et finalement nous avons étudié la phase Rocksalt (groupe d'espace:  $Fm3m$ ), dans les deux approximations GGA et LDA, pour différentes compositions x entre 0 et 1.

Pour les alliages ternaires  $In_xGa_{1-x}N$  et  $Al_xGa_{1-x}N$ , nous avons utilisé les paramètres de maille du GaN Würtzite ( $a=b=3.189\text{Å}$ ,  $c=5.185\text{Å}$ ) [7], et le paramètre interne  $u=0.3768$  [8], et pour l'alliage  $In_xAl_{1-x}N$  nous avons utilisé les paramètres de maille du nitride de Aluminium AlN Würtzite ( $a=b=3.112\text{Å}$ ,  $c=4.982\text{Å}$ ) [7], le paramètre interne  $u=0.3785$  [8].

Ensuite nous avons augmenté la taille de ces deux cellule (4 atomes) à une super cellule de «2x2x1» qui contient 16 atomes: huit (08) atomes de Gallium (Ga) ou (Al) et huit (08) atomes d'Azotes.

Finalement nous remplaçons chaque atome de Gallium (Ga) qui représente 12.5% par un atome d'Indium (In) ou d'Aluminium (Al) pour obtenir les alliages ternaires  $In_xGa_{1-x}N$  ou  $Al_xGa_{1-x}N$ , et de remplacé chaque atome d'Aluminium (Al) qui représente 12.5% par un atome d'Indium (In) pour obtenir l'alliage :  $In_xAl_{1-x}N$ .

**Tableau III.6** : Quelques paramètres utilisés  $In_xGa_{1-x}N$  dans le code WIEN2k.

		Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
		$R_{MT}$ (u.a)	Points k	$R_{MT}$ (u.a)	Points k	$R_{MT}$ (u.a)	Points k
<b>GGA</b>	<b>Ga</b>	1.90	36	2.10	26	2.50	27
	<b>In</b>	1.80		1.90			
	<b>N</b>	1.73		1.75			
<b>LDA</b>	<b>Ga</b>	1.90	(4 4 4)	2.45	(2 5 5)	2.50	(4 4 4)
	<b>In</b>	2.00		2.30		2.40	
	<b>N</b>	1.70		2.15		2.38	

**Tableau III.7 :** Quelques paramètres utilisés  $In_xAl_{1-x}N$  dans le code WIEN2k.

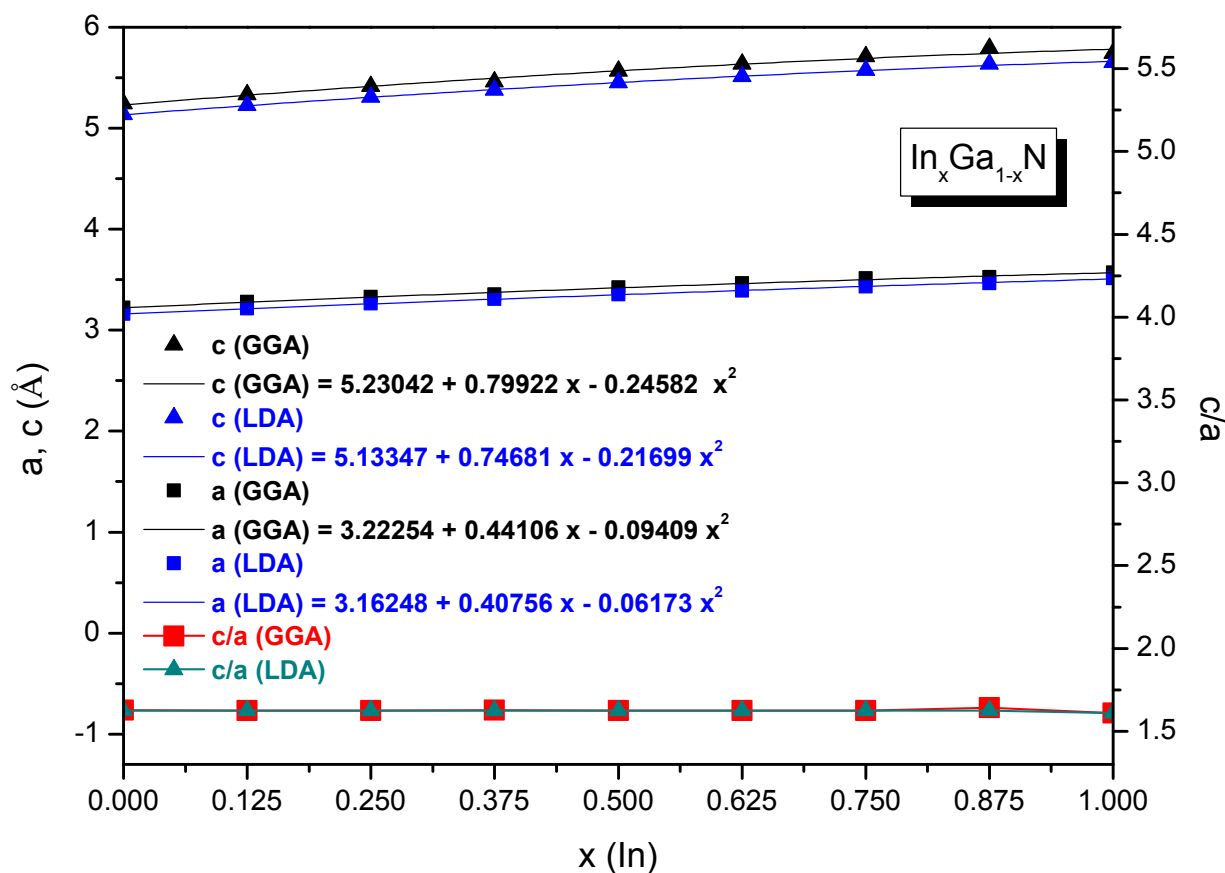
		Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
		$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>
<b>GGA</b>	<b>Al</b>	1.72	36  (4 4 4)	2.40	26  (2 5 5)	2.50	27  (4 4 4)
	<b>In</b>	1.95		2.30		2.45	
	<b>N</b>	1.65		2.10		2.30	
<b>LDA</b>	<b>Al</b>	1.90		2.40		2.50	
	<b>In</b>	1.77		2.30		2.40	
	<b>N</b>	1.65		2.07		2.30	

**Tableau III.8 :** Quelques paramètres utilisés  $Al_xGa_{1-x}N$  dans le code WIEN2k.

		Würtzite		Zinc-Blende		Rocksalt	
		$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>	$R_{MT}$ (u.a)	Points <b>k</b>
<b>GGA</b>	<b>Ga</b>	1.90	36  (4 4 4)	2.30	26  (2 5 5)	2.40	27  (4 4 4)
	<b>Al</b>	1.80		2.30		2.37	
	<b>N</b>	1.58		2.15		2.33	
<b>LDA</b>	<b>Ga</b>	1.80		2.25		2.35	
	<b>Al</b>	1.75		2.25		2.35	
	<b>N</b>	1.65		2.10		2.30	

Nous montrons sur les figures III.7, III.8 et III.9 nos variations des paramètres de maille (a) et (c) et le rapport (c/a) en fonction de la composition d'alliage x en Indium (In) de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  et  $In_xAl_{1-x}N$  Würtzite, et de la composition x en (Al) de l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$  Würtzite, obtenus par les deux approximations.

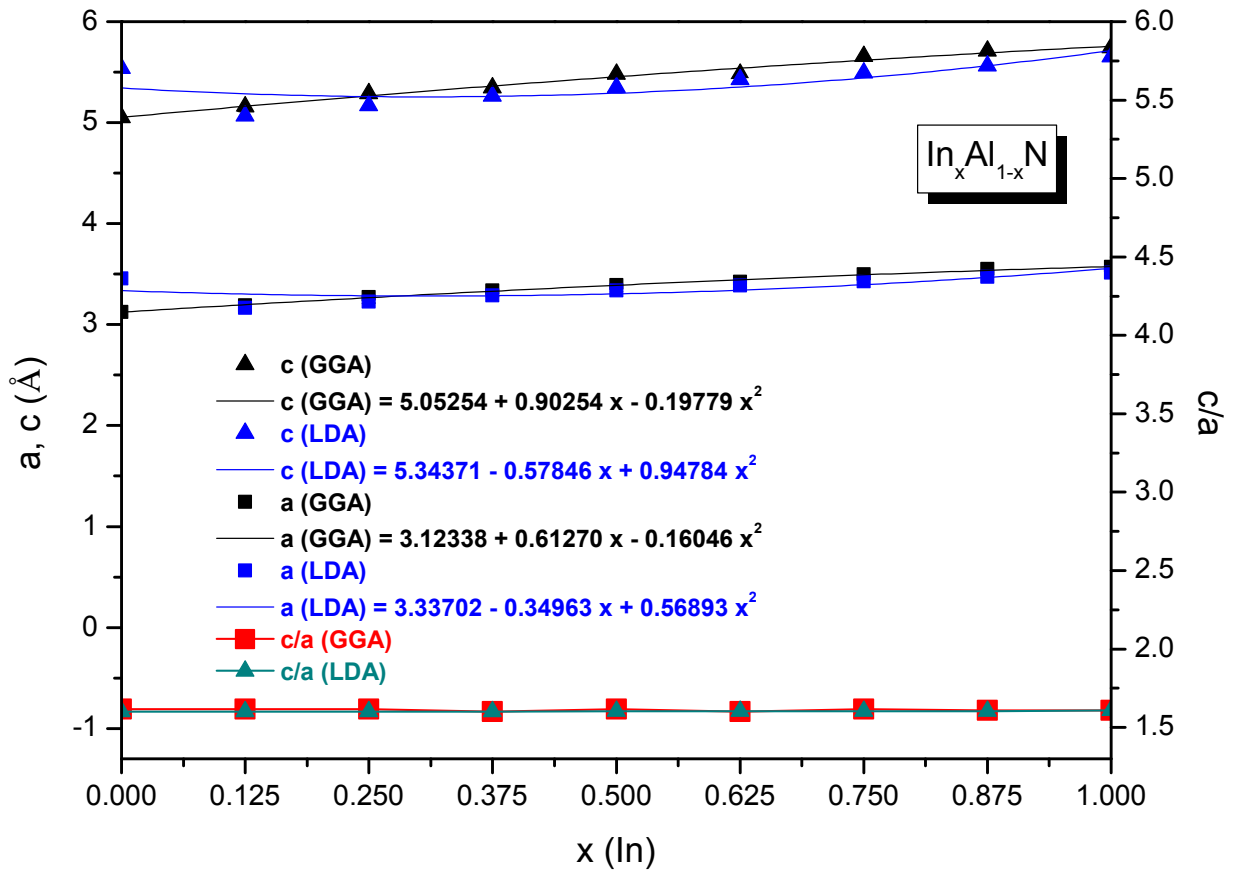




**Figure III.7:** Variations des paramètres de maille et le rapport ( $c/a$ ) en fonction de la composition  $x$ (In) de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  Würtzite (GGA) et (LDA).

Nous remarquons d'après la figure III.7, que le paramètre de maille  $c$  obtenues par l'approximation (GGA) et (LDA) augmente en augmentant la composition d'alliage  $x$  en Indium, de la même le paramètre de maille  $a$  augmente également.

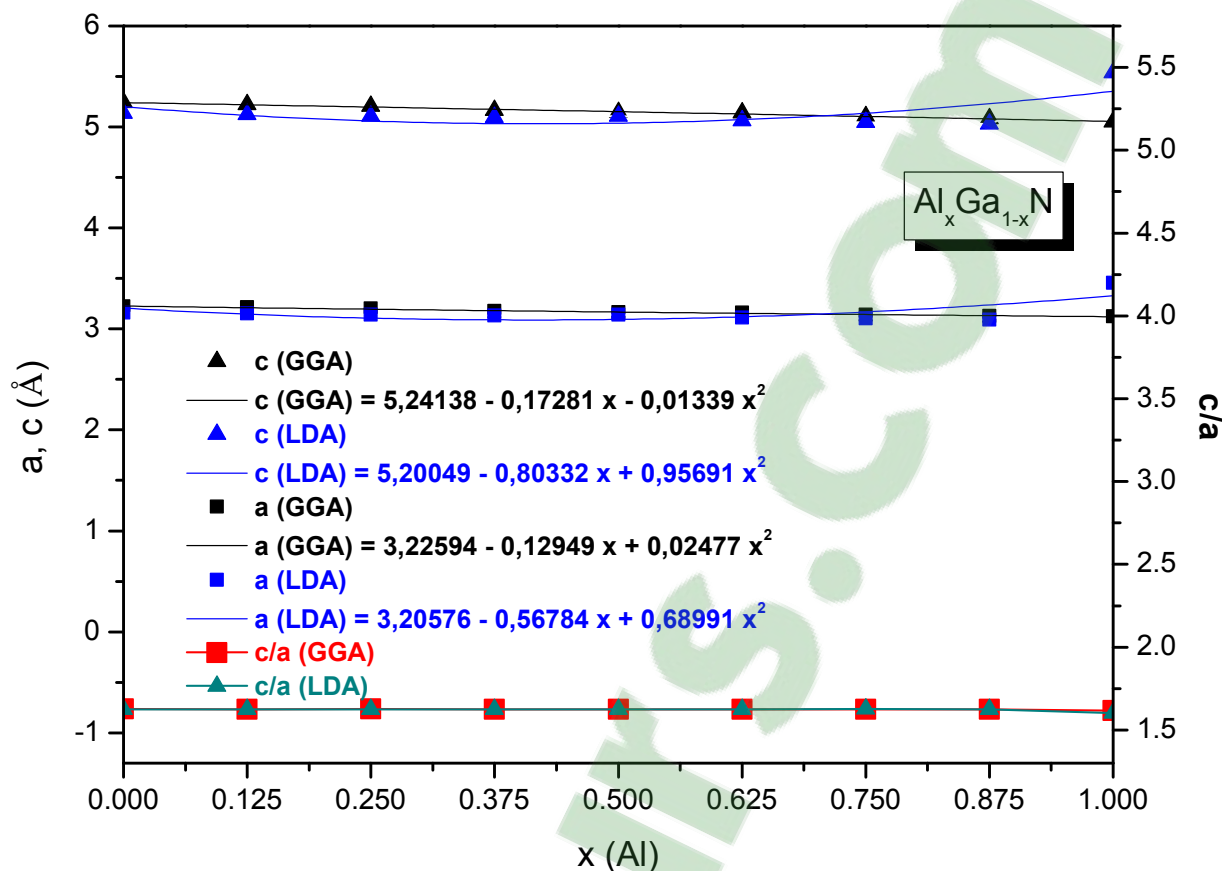
Pour le rapport  $c/a$  reste linéaire entre les deux binaires d'extrémité GaN ( $x=0$ ) et InN ( $x=1$ ).



**Figure III.8:** Variations des paramètres de maille ( $a, c$ ) et le rapport ( $c/a$ ) en fonction de la composition  $x(\text{In})$  de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  Würtzite (GGA) et (LDA).

Sur cette figure III.8, nous remarquons que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  en noir obtenus par l'approximation (GGA) augmente en augmentant la composition  $x(\text{In})$ , de la même chose les paramètres de maille  $a$  et  $c$  en bleu augmente également.

Le rapport  $c/a$  obtenus par les deux approximations reste presque linéaire avec l'augmentation de la composition  $x$ .



**Figure III.9:** Variations des paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ) et le rapport ( $c/a$ ) en fonction de la composition  $x$ (Al) de l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$  Würtzite (GGA et LDA).

Sur la figure III.9, nous remarquons que les paramètres de maille  $a$  et  $c$  obtenus par l'approximation (GGA) diminuent en augmentant la composition d'alliage  $x$ (In), par contre les paramètres de maille  $a$  et  $c$  en bleu augmentent avec la composition.

Le rapport  $c/a$  des deux approximations reste presque linéaire avec l'augmentation de la composition d'alliage.

Les figures III.10, III.11 et III.12 montrent nos variations des volumes et le paramètre interne  $u$  en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Indium (In) de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  et  $In_xAl_{1-x}N$  Würtzite, et de la composition  $x$  en (Al) de l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$  Würtzite, obtenus par les deux approximations (GGA) et (LDA).

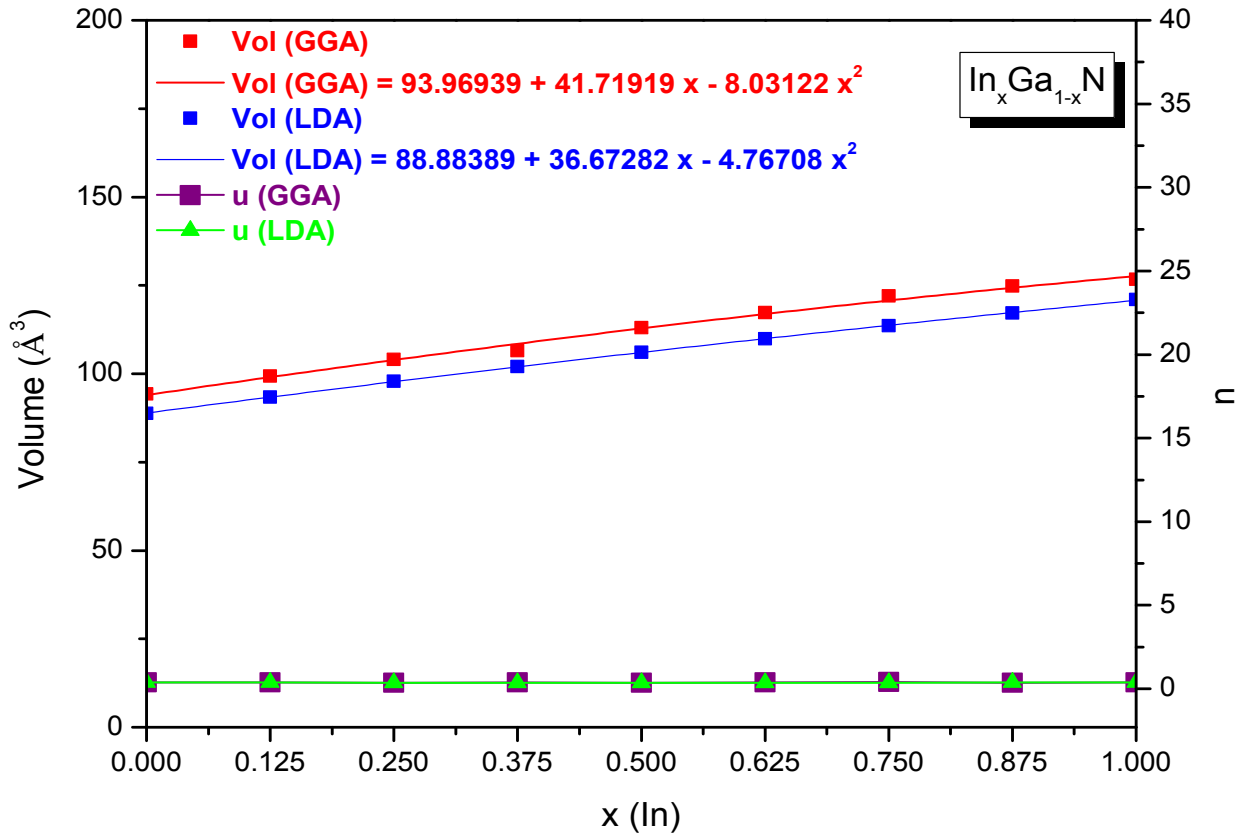


Figure III.10: Variations des volumes et le paramètre interne en fonction de la composition  $x$ (In) de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  Würtzite (GGA) et (LDA).

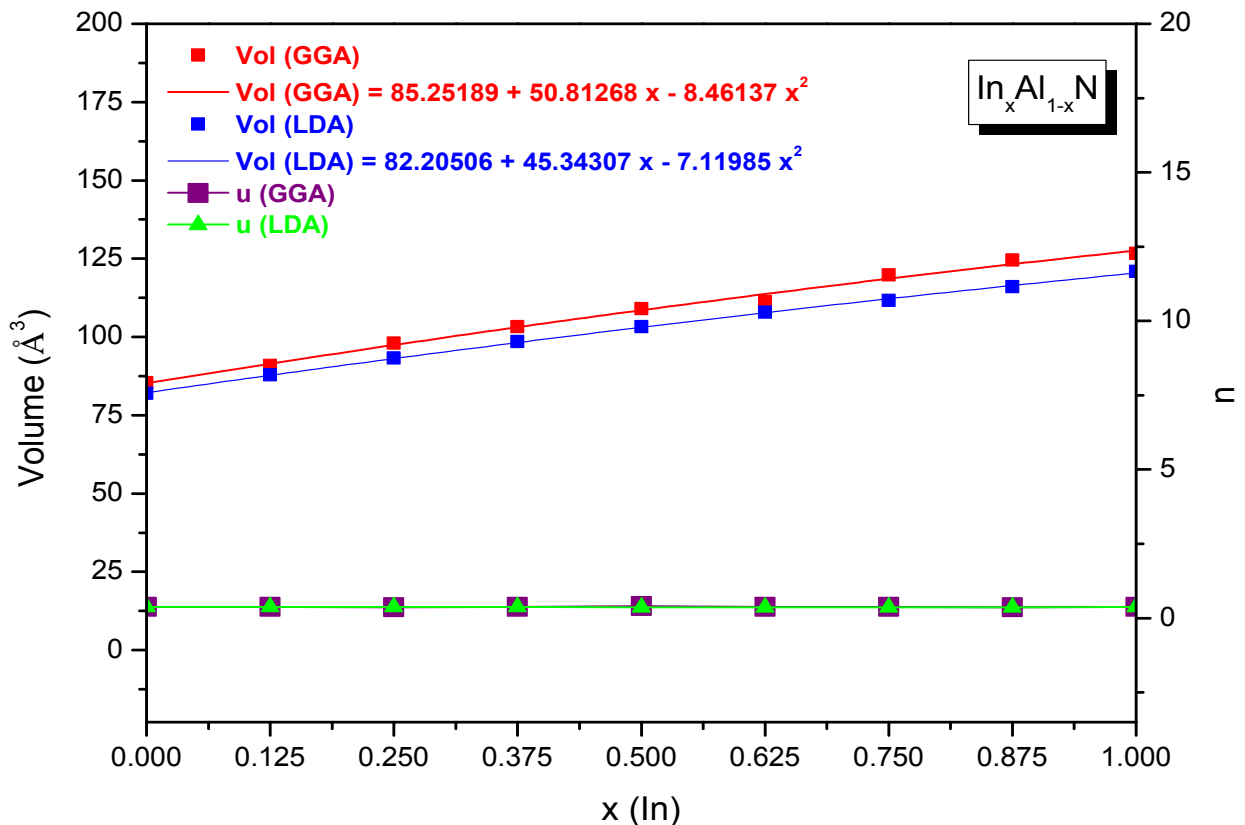
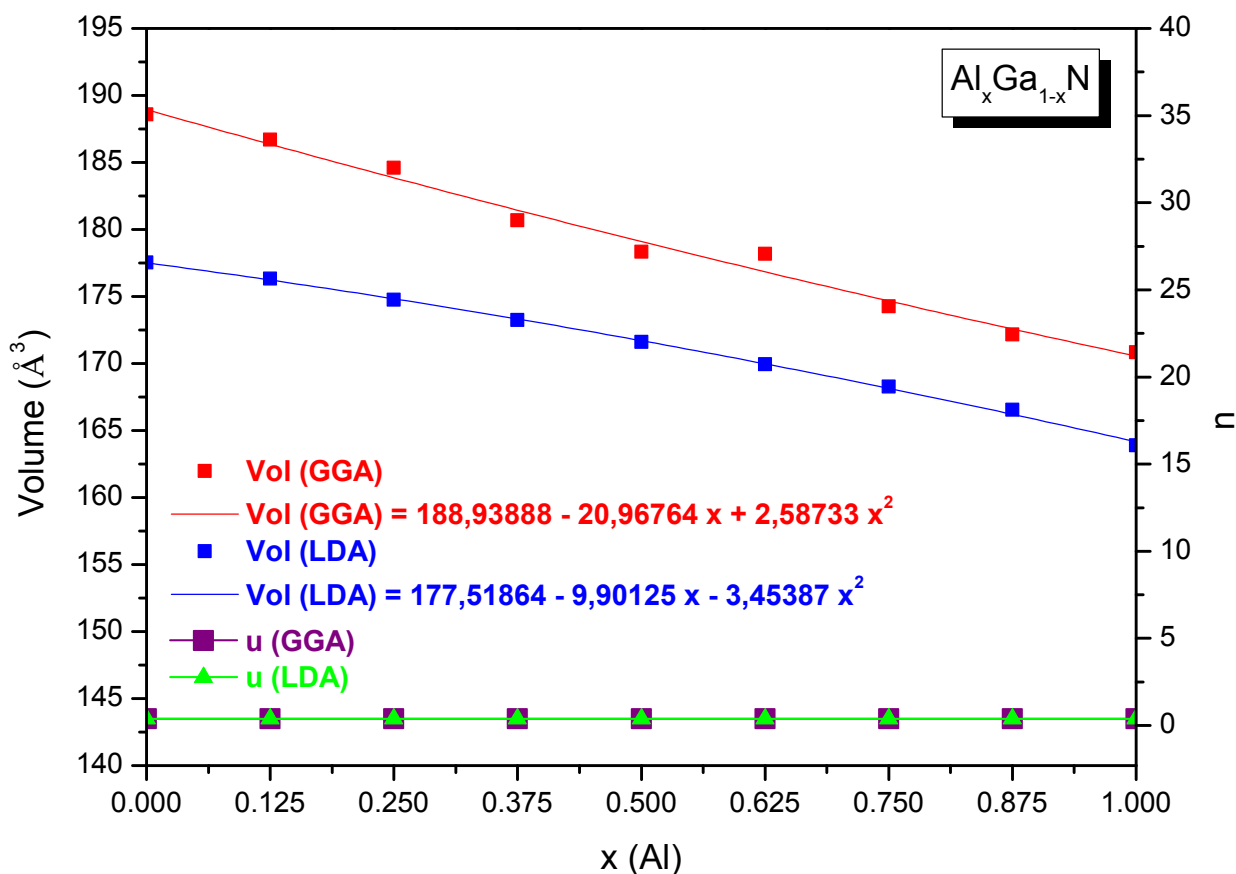


Figure III.11: Variations des volumes et le paramètre interne en fonction de la composition  $x$ (In) de l'alliage ternaire  $In_xAl_{1-x}N$  Würtzite (GGA) et (LDA).



**Figure III.12:** Variations des volumes et le paramètre interne en fonction de la composition  $x(Al)$  de l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$  Würtzite (GGA) et (LDA).

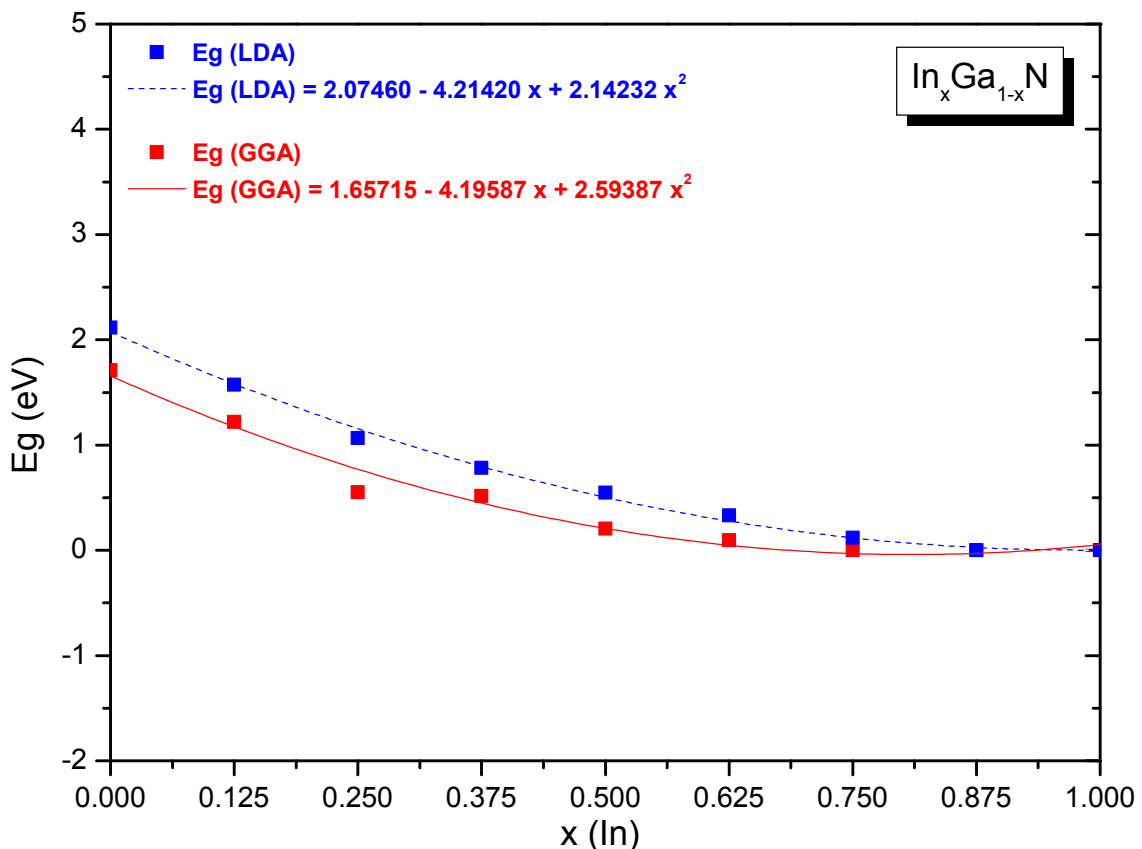
Sur les figures III.10, III.11, nous remarquons que le volume des alliages ternaires  $In_xGa_{1-x}N$  et  $In_xAl_{1-x}N$  Würtzite obtenues par les deux approximations (GGA) et (LDA) augmente avec l'augmentation de la composition d'alliage x en Indium (In), par contre le volume de l'alliage ternaire  $Al_xGa_{1-x}N$  Würtzite obtenues par les deux approximations (GGA) et (LDA) diminue avec l'augmentation de la composition x en Aluminium (Al).

La variation du paramètre interne u de ces alliages ternaire  $In_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xAl_{1-x}N$  et  $Al_xGa_{1-x}N$  Würtzite, reste presque linéaire avec l'augmentation de la composition x d'alliage entre 0 et 1.

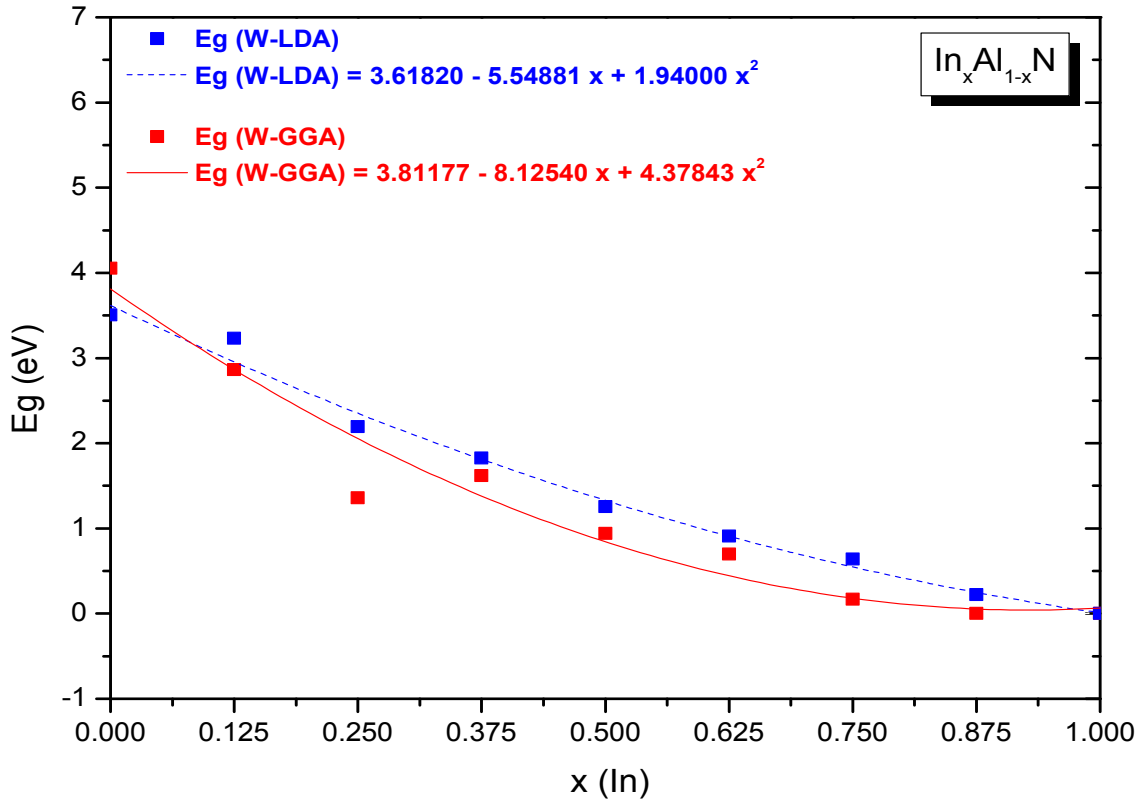
## 2. Propriétés de bandes :

Pour les structures de bandes des alliages ternaires III-N Würtzite, nous avons tracé l'énergie du gap pour différentes concentrations  $x$  (In ou Al), pour voir comment cette variation varie avec la composition d'alliage.

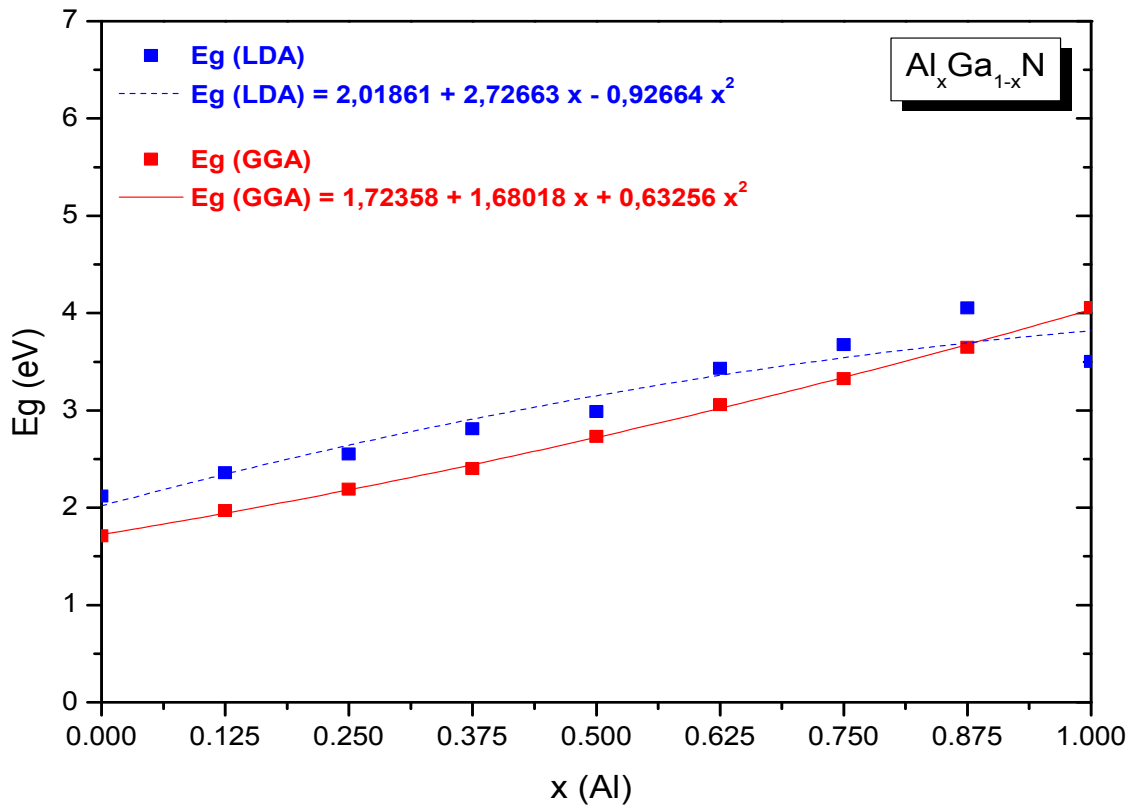
Nous montrons sur les figures III.13, III.14 et III.15 nos variations des énergies de la bande interdite  $E_g$  en fonction de la composition d'alliage  $x$  en (In) de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , est de la composition  $x$  en (Al) de l'alliage ternaire  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dans la phase Würtzite calculées par l'approximation (GGA) et l'approximation (LDA).



**Figure III.13:** Variations des énergies de gap en fonction de la composition  $x(\text{In})$  de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Würtzite, par (GGA) et (LDA).



**Figure III.14:** Variations des énergies de gap en fonction de la composition  $x(\text{In})$  de l'alliage ternaire  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  Würtzite, par (GGA) et (LDA).



**Figure III.15:** Variations des énergies de gap en fonction de la composition  $x(\text{Al})$  de l'alliage ternaire  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  Würtzite, par (GGA) et (LDA).

Sur les figures III.13 et III.14, nous remarquons que l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) des alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  calculée par les deux approximations, diminue rapidement et non linéairement avec un très fort bowing, en augmentant la composition  $x$  (In).

Par contre la variation de l'énergie du gap de l'alliage ternaire  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , varie non linéairement et augmente avec l'augmentation de la composition  $x$  en Aluminium (Al).

#### 4. Conclusion :

Comme dans le chapitre II, dans ce chapitre nous avons présenté les résultats de nos calculs des différentes propriétés des semi-conducteurs à grand gap nitrides III-V binaires GaN, AlN et InN et leurs alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  pour différentes compositions  $x$ (In) et  $x$  (Al).

Ces résultats sont calculés dans notre Laboratoire L.E.M.O.P. par le code WIEN2k dont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

Nous avons étudié les propriétés de ces matériaux nitrides III-V dans les 3 phases cristallines courantes: Würtzite, Zinc Blende et Rocksalt.

Pour chaque structure, nous avons procédé à une minimisation de l'énergie totale en fonction du volume.

Cette étude structurale comparative nous a permis de déterminer la phase cristalline thermodynamique stable pour chacun des matériaux nitrides III-V étudiés : Würtzite quel que soit le matériau binaire ou alliage.

Nous avons ensuite étudié les propriétés électroniques de ces matériaux III-V.



Nous avons ensuite étudié les variations de l'ensemble de ces propriétés en fonction de la composition d'alliage  $x(\text{In})$  pour les alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ , et  $x(\text{Al})$  pour l'alliage ternaire  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Nos résultats ont été systématiquement comparés à ceux existant dans la littérature et un très bon accord est obtenu avec les résultats de calculs théoriques similaires et avec les résultats expérimentaux.

## 5. Références :

- [1] P. Blaha, K.Schwarz, J. Luitz, Wien2k, A Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Austria, 2001
- [2] Deguchi, T., Ichiryu, D., Toshikawa, K., Sekiguchi, K., Sota, T., Matsuo, R., Azuhata, T., Yamaguchi, M., Yagi, T., Chichibu, S. and Nakamura, S. Journal of Applied Physics, 86, 1860 (1999).
- [3] Angerer, H., Brunner, D., Freudenberg, F., Ambacher, O., Stutzmann, M.,Hopler, R., Metzger, T., Born, E., Dollinger, G., Bergmaier, A., Karsch, S. and Korner, H.-J., Applied Physics Letters, 71, 1504 (1997).
- [4] V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E. E. Haller, Phys. stat. sol. (b)234, No. 3, 787-795 (2002).
- [5] Savastenko, V. A. and Sheleg, A. U, Physica Status Solidi a : Applied Research, 48, K135, (1978).
- [6] M.E. Sherwin and T. J. Drummond, J. Appl. Phys. 69, p. 8423 (1991).
- [7] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe (Wiley, New York, 2001).
- [8] A. Trampert, O. Brandt, K. H. ploog, in Crystal Structure of Group III Nitrides, edited by J. I. pankove, T. D. Moustakas, Semiconductors and Semimetals Vol 50, Academic, San Diogo (1998).

## CHAPITRE IV

### Etude des hétéro-structures mixtes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$

---

1. Introduction	74
2. Propriétés des hétéro-structures mixtes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	75
3. Théorie $k.P$ des hétéro-structures mixtes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	78
4. Etude des effets de contrainte	82
5. Etude des effets de polarisation	91
6. Conclusion	93
7. Références	94

## 1. Introduction :

Ce chapitre est divisé en fait, en trois grandes parties :

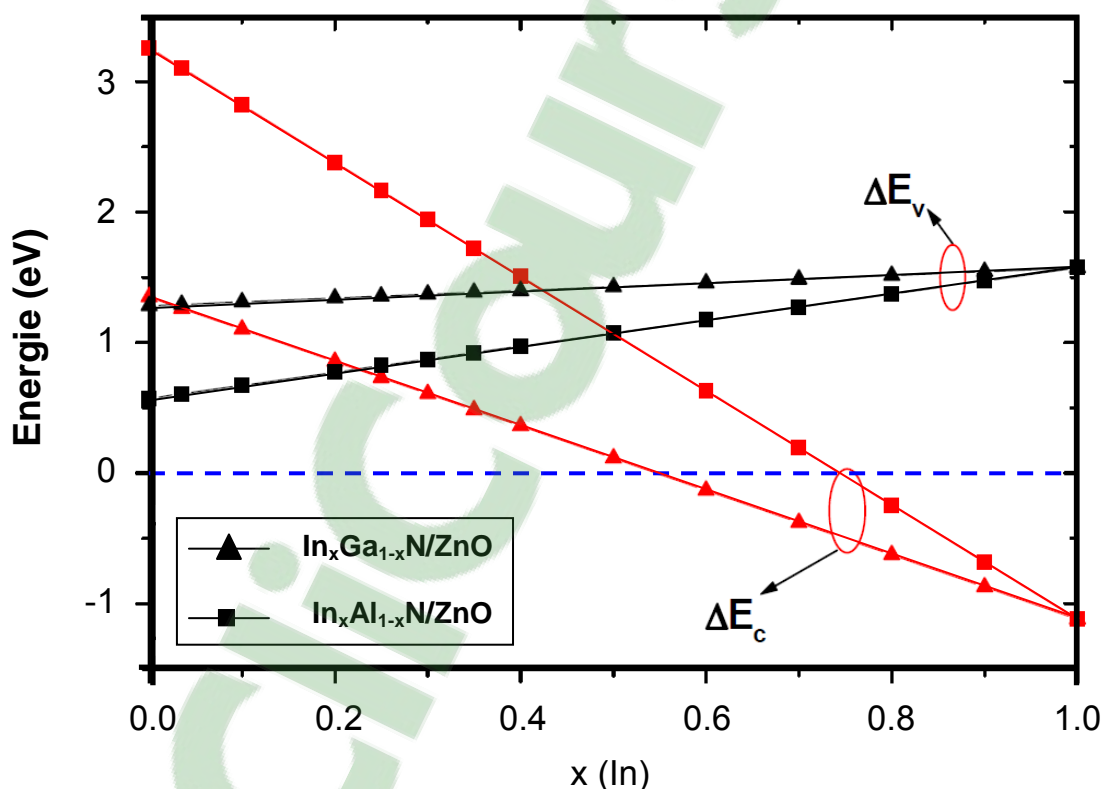
1. Dans la première partie, nous étudions les propriétés des hétéro-structures mixtes à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ . Nous calculons les énergies des band-offsets en bande de conduction ( $\Delta E_C$ ) et en bande de valence ( $\Delta E_V$ ).
2. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous étudions la théorie ***k.P*** des hétéro-structures mixtes à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ .
3. Dans la troisième partie, nous étudions les effets non négligeables dans nos hétéro-structures à puits quantiques de type I, que sont les effets de contrainte et les effets de polarisation internes.

## 2. Propriétés des hétéro-structures mixtes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ :

Le calcul des énergies des band-offsets en bande de conduction  $\Delta E_C$  et en bande de valence  $\Delta E_V$  est plus important pour nos hétéro-structures pour déterminer le type de l'hétéro-structure : type I ou type II, et donc le matériau qui forme la barrière de potentiel et le matériau qui forme le puits quantique.

Pour cela nous utilisons une méthode ab-initio [1] pour calculer les énergies totales des alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  en fonction des compositions  $x(\text{In})$ .

Les résultats de nos calculs des énergies des band-offsets des hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  et  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  sont montrés sur la figure IV.1.

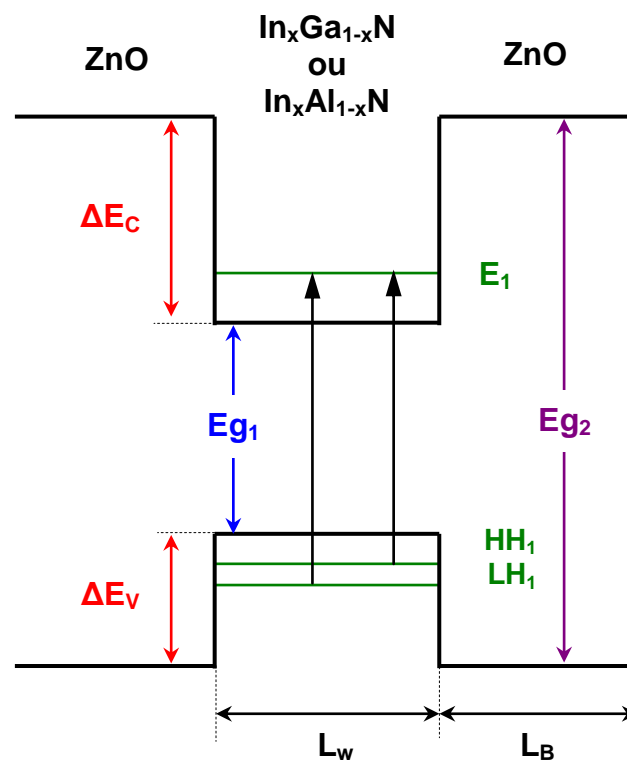


**Figure IV.1:** Variation des band-offsets  $\Delta E_C$  et  $\Delta E_V$  en fonction de  $x(\text{In})$ , des hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  et  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  [2].

Comme nous pouvons remarquer sur la figure IV.1, les énergies des band-offsets en bande de valence  $\Delta E_V$  des hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  et  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  augmentent l'égerment avec l'augmentation de la composition  $x(\text{In})$ .

Par contre les énergies des band-offsets en bande de conduction  $\Delta E_C$  diminuent rapidement avec l'augmentation de la composition d'alliage et elles changent le signe à  $x(\text{In})= 50\%$  pour l'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ , et à  $x(\text{In})= 75\%$  pour l'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ .

Ce changement de signe veut dire une transition de type II à type I (figure IV.2 suivante).



**Figure IV.2 :** Hétéro-structure à puits quantique de type I :

- $x(\text{In}) > 50\%$ , pour  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$
- $x(\text{In}) > 75\%$ , pour  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$

Dans notre étude, nous nous intéressons aux faibles compositions d'Indium  $x(\text{In}) < 35\%$ , alors nos résultats montrent que les hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  et  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  sont de type II.

Nos résultats sont en bon accord par ceux reportés par Van de Wall et al., [1] et la spectroscopie photo-émission [3,4], qui sont également en bon accord avec ceux données par Yang et al. [5].

Notre but dans cette étude est de concevoir des hétéro-structures à puits quantique de type I, pour des Lasers à transitions directes basées sur ces systèmes où la couche ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  joue le rôle d'un puits quantique.

Selon nos résultats, il existe deux types des hétéro-structures Lasers:

- 1) Hétéro-structures Lasers  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$ , avec le premier matériau  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  forme le puits quantique, et le deuxième matériau  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$  avec faible composition d'Indium forme la barrière de potentiel.

Les compositions  $x(\text{In})$  du puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  doivent être supérieures à ceux de la barrière.

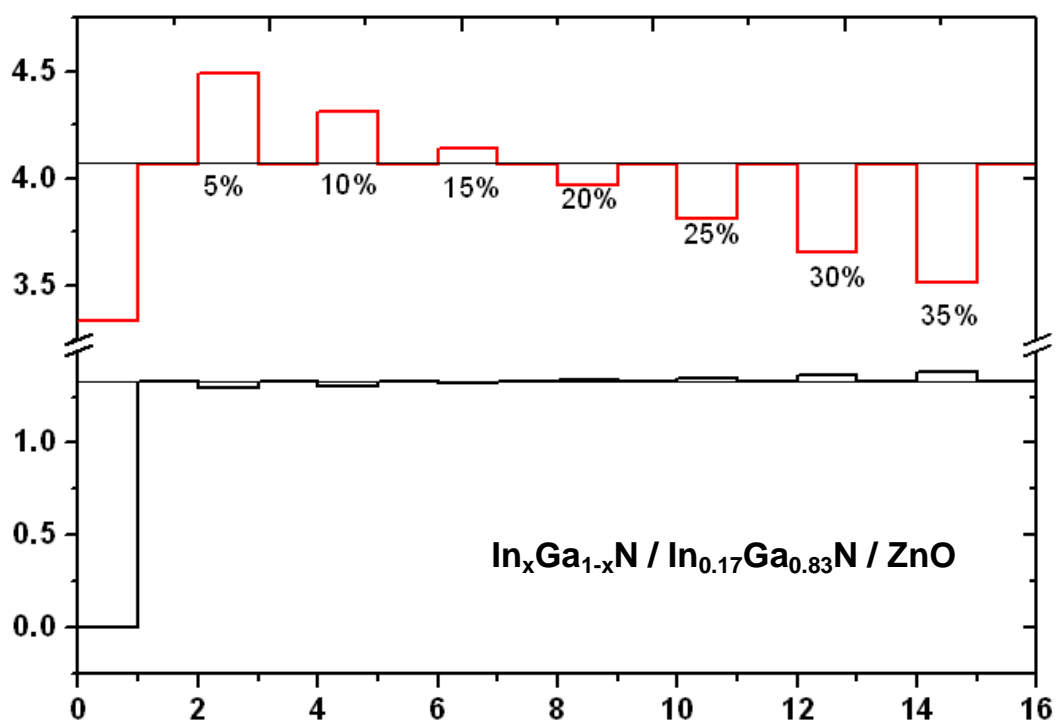
- 2) Hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$ , avec également le premier matériau  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  forme le puits quantique, mais la barrière de potentiel est construite par les couches  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ .

Dans ces hétéro-structures la composition d'alliage  $x(\text{In})$  du puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est indépendante de la composition d'alliage de la barrière  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

Clicours.COM

### 3. Théorie $k.P$ des hétéro-structures mixtes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ :

Sur la figure VI.3, nous montrons le confinement en bande de conduction et en bande de valence de l'hétéro-structure à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$ , pour différentes compositions d'Indium dans le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$   $x(\text{In})= 5\%$ , 10%, 15%, 20%, 25%, 30% et 35%.



**Figure IV.3 :** Confinement en bande de conduction et en bande de valence de l'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$ , pour différentes compositions  $x(\text{In})$ .

Dans ces hétéro-structures le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous compression, cette compression augmente avec la composition d'Indium  $x(\text{In})$ .

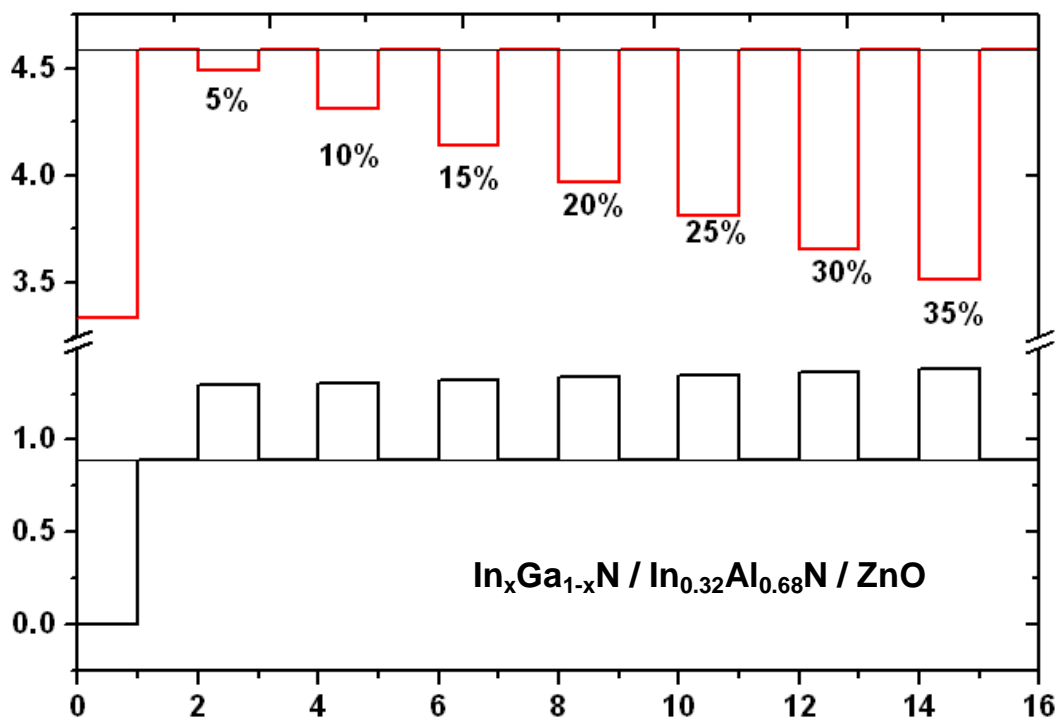
Nous constatons d'après la figure IV.3, que les hétéro-structures à puits quantique  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  sont de type II pour des compositions  $x(\text{In}) < 15\%$ , est de type I pour des compositions  $x$  en Indium entre  $20\% < x(\text{In}) < 35\%$ .



Le confinement en bande de conduction diminue avec l'augmentation de la composition  $x(\text{In})$  de 5% à 15%, en suite ce confinement commence à augmenter à partir de 20% jusqu'à 35%.

De la même manière, le confinement en bande de valence diminue lorsqu'on augmente la composition  $x(\text{In})$  jusqu'à 15%, en ensuite il commence à augmenter jusqu'à la composition  $x(\text{In})=35\%$ .

Sur la figure IV.4, nous montrons le confinement en bande de conduction et en bande de valence de l'hétéro-structure à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$ , pour différentes compositions  $x$  dans le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  entre 5% et 35%.



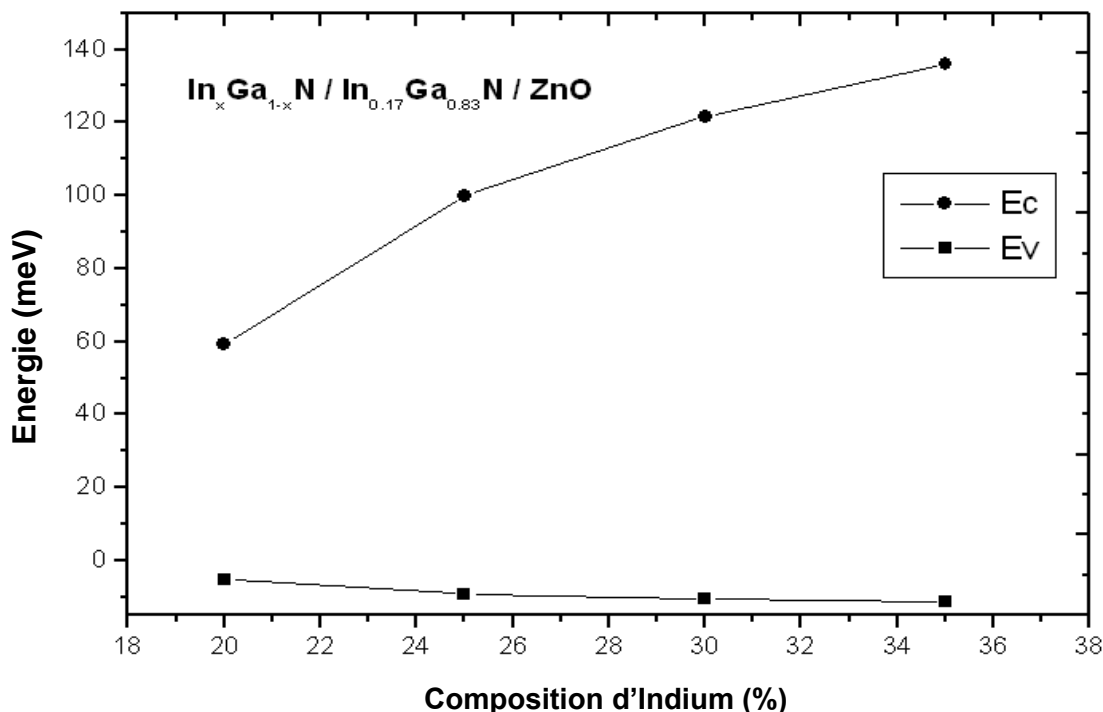
**Figure IV.4 :** Confinement en bande de conduction et en bande de valence de l'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$ , pour différentes compositions  $x(\text{In})$ .

L'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  est accordé de maille pour  $x(\text{In})=17\%$ , pour des compositions  $x(\text{In})<15\%$  le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous tension, et pour  $20\%<x(\text{In})<35\%$  le puits quantique est sous compression.

Nous remarquons que cette l'hétéro-structure est de type I pour des compositions d'alliage  $x(\text{In})$  dans puits quantique entre 5% et 35%.

Nous constatons également que plus en augmente la composition d'alliage de 5% à 35% le confinement en bande de conduction augmente rapidement, mais le confinement en bande de valence augmente très faiblement.

La figure IV.5 suivante, montre la variation des niveaux d'énergie quantiques du confinement de la bande de conduction et de valence des l'hétéro-structures hybrides à puits quantique sous compression  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  de type I, pour des compositions en Indium entre 20 et 35%.

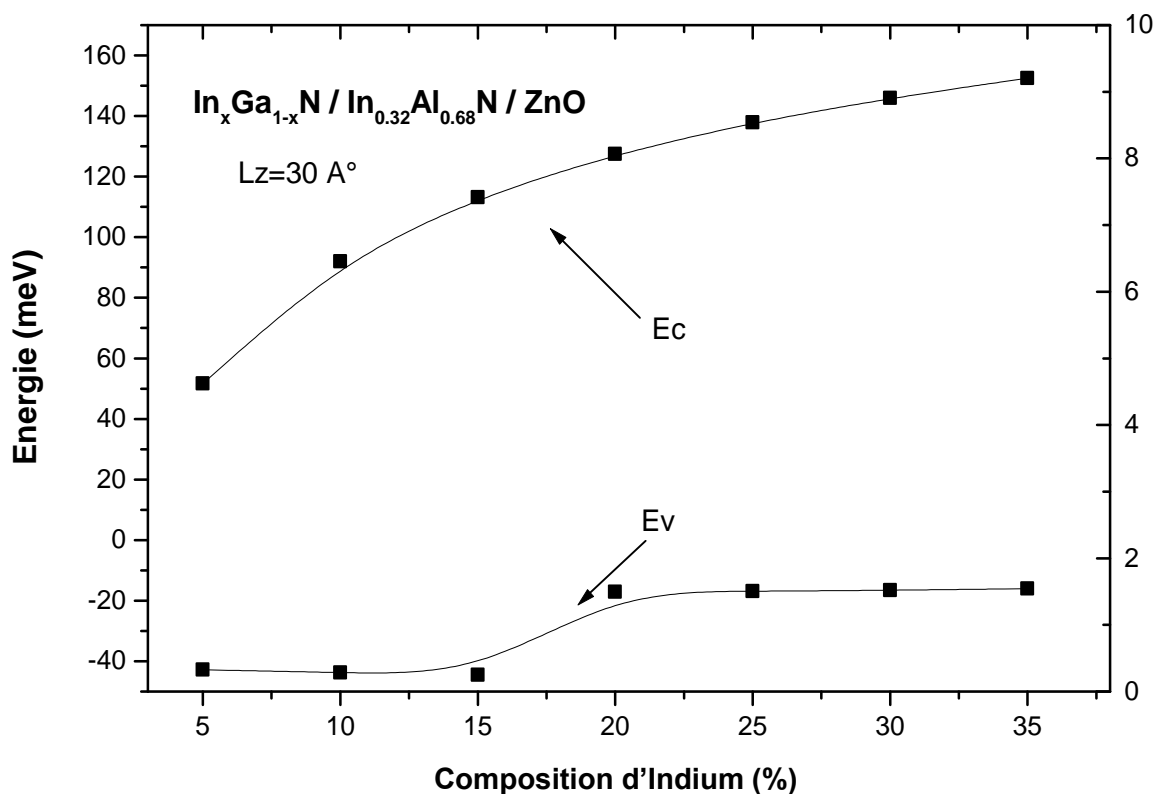


**Figure IV.5 :** Variation des niveaux d'énergie quantiques  $E_C$  et  $E_V$  des hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction de la composition  $x(\text{In})$ .

Nos résultats montrent que le niveau d'énergie quantique en bande de conduction  $E_C$  augmente rapidement avec l'augmentation de la composition  $x(\text{In})$  dans le puits.

Nous remarquons que le niveau d'énergie  $E_V$  en bande de valence varie lentement avec l'augmentation de  $x(\text{In})$  de 20 à 35%.

Sur la figure IV.6, nous montrons la variation des niveaux d'énergie quantiques du confinement de la bande de conduction et de la bande valence des l'hétéro-structures à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  de type I, pour différentes compositions d'alliages en Indium entre 5 et 35%.



**Figure IV.6 :** Variation des niveaux d'énergie quantiques  $E_C$  et  $E_V$  des hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction de la composition  $x(\text{In})$ .

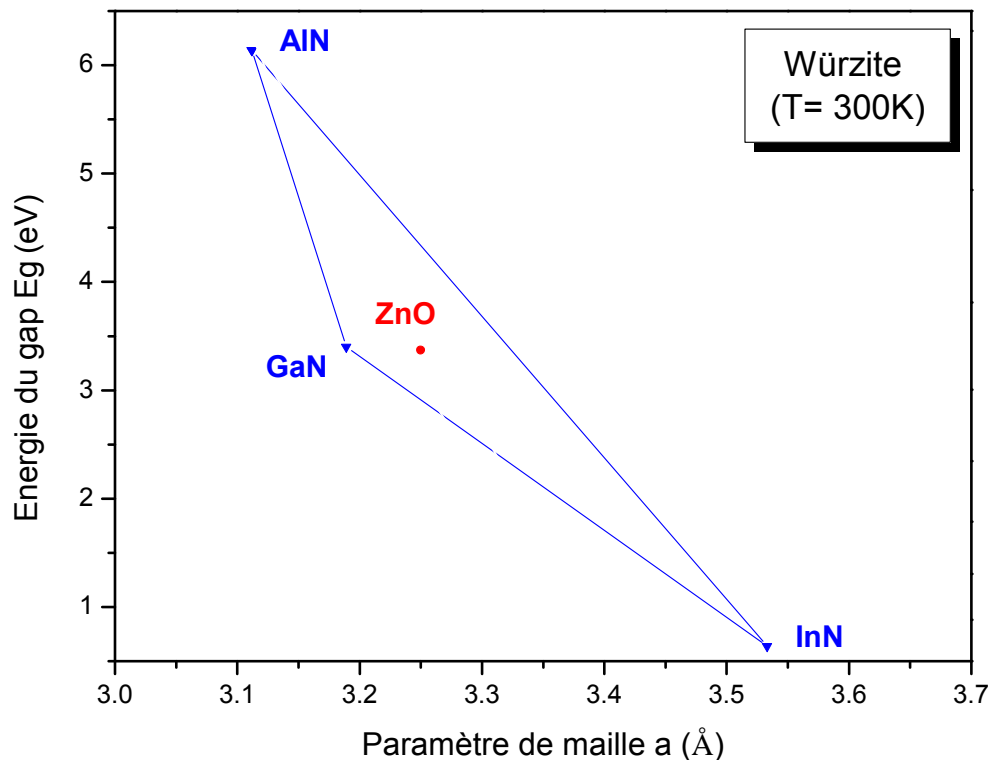
Cette hétéro-structure est accordé de maille pour  $x(\text{In})=17\%$ , et elle est sous tension pour des compositions  $x(\text{In}) < 15\%$ , et sous compression pour  $20\% < x(\text{In}) < 35\%$ .

Nos résultats de calculs des hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$ , montrent que le niveau d'énergie quantique en bande de conduction  $E_C$  augmente rapidement avec l'augmentation de la composition d'alliage dans le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

Le niveau d'énergie  $E_V$  en bande de valence de ces hétéro-structures, augmente très faiblement en valeur négative avec l'augmentation de la composition  $x(\text{In})$  de 5 à 15%, puis elle diminue très faiblement en valeur négative avec l'augmentation  $x(\text{In})$  de 20 à 35%.

#### 4. Etude des effets de contrainte :

Nous montrons sur la figure IV.7, les variations des gaps en fonctions du paramètre de maille  $a$  de la structure Würtzite des nitrides III-V binaires GaN, AlN, InN, et leurs alliages ternaires  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . Nous montrons également le paramètre de maille ( $a$ ) de ZnO.



**Figure IV.7 :** Variation du gap en fonction du paramètre de maille des nitrures III-V et oxyde II-VI : ZnO [2].

Comme représentés sur cette figure, nous remarquons que le paramètre de maille (a) de ZnO peut accorder de maille aux alliages ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  et  $In_xAl_{1-x}N$  pour une composition d'alliage x en Indium (In).

Nous avons supposé sur cette figure que le désaccord de maille est isotrope, c'est-à-dire ne change pas des propriétés le long des axes c et a de la structure Würtzite.

Mais en faite, la figure IV.7 est plus compliqué car le désaccord de maille est fortement anisotrope, qui induit une contrainte à l'interface [6].

De plus, il est nécessaire d'ajouter le champ électrique interne [7,8] qui produit par la polarisation piézoélectrique  $P_{pz}$  qu'elle-même relie à la contrainte à l'interface, c'est-à-dire la contrainte de désaccord de maille.

Alors pour levée la complexité de ce problème, on peut diminuer les effets de polarisation en choisissant l'orientation des hétéro-structures le long de la direction du plan non polaire A.

Sur la figure IV.8 nous montrons, les variations des contraintes du désaccord de maille ( $\Delta a/a$ ) et ( $\Delta c/c$ ) des hétéro-structures  $In_xGa_{1-x}N/ZnO$  et  $In_xAl_{1-x}N/ZnO$  en fonction de la composition d'alliage  $x(In)$  [2], avec les résultats expérimentaux reportés par Wu et al., pour des compositions  $x(In) = 9.3\%$ ,  $11.9\%$  et  $16.8\%$  [6].

Pour l'hétéro-structure  $In_xGa_{1-x}N/ZnO$ , nous avons utilisé les relations suivantes :

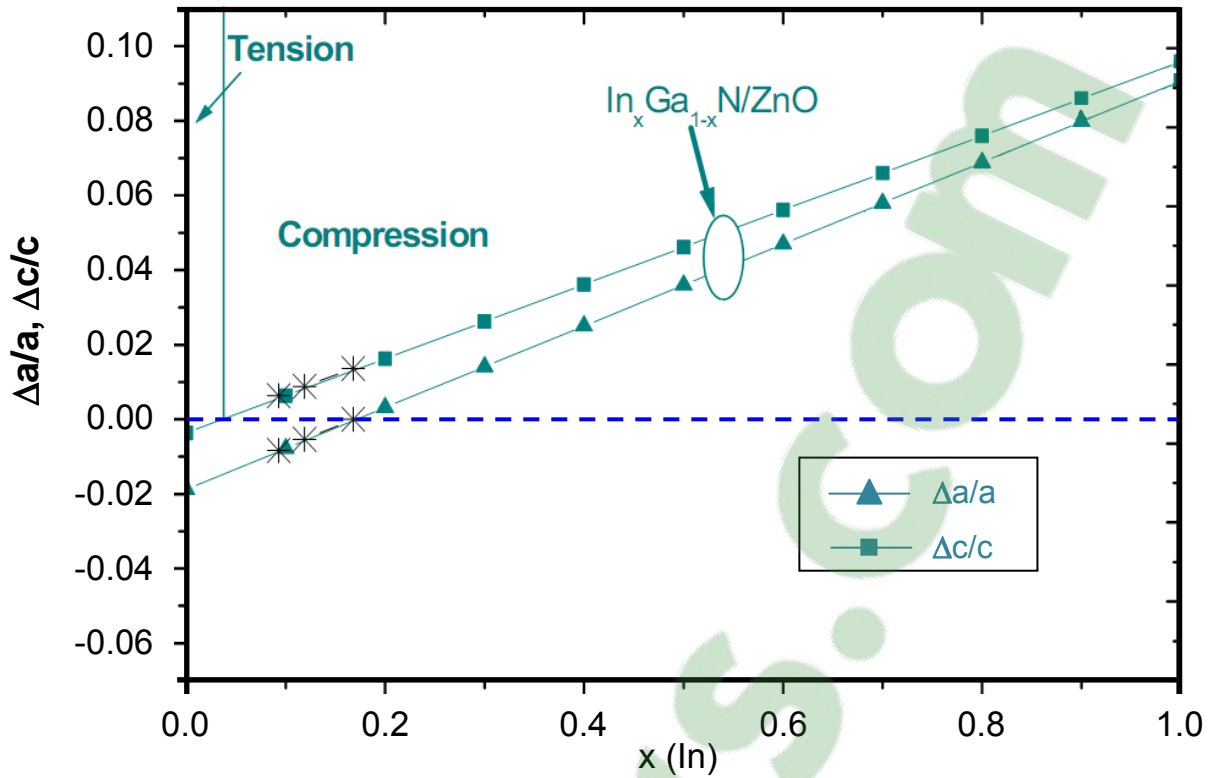
$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a^{(In_xGa_{1-x}N)} - a^{(ZnO)}}{a^{(In_xGa_{1-x}N)}} \quad (IV.1)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{c^{(In_xGa_{1-x}N)} - c^{(ZnO)}}{c^{(In_xGa_{1-x}N)}} \quad (IV.2)$$

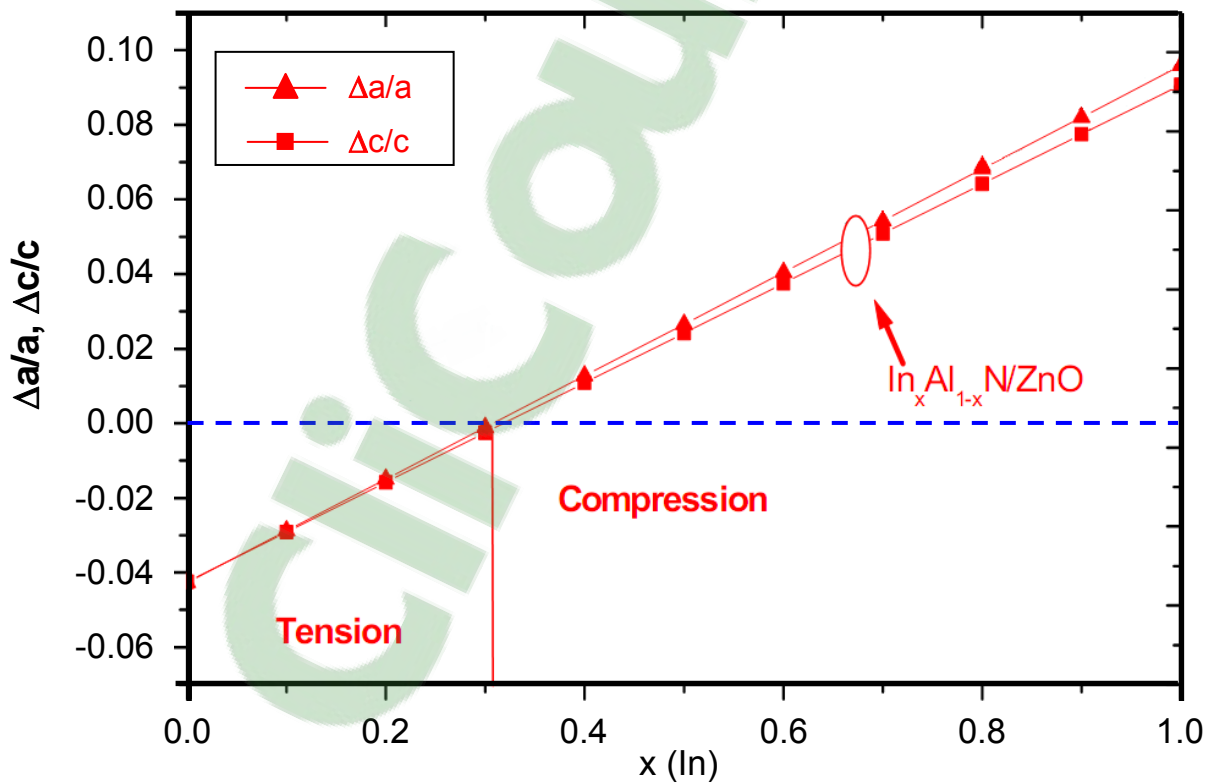
Et pour l'hétéro-structure  $In_xAl_{1-x}N/ZnO$ , nous avons utilisé les relations :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a^{(In_xAl_{1-x}N)} - a^{(ZnO)}}{a^{(In_xAl_{1-x}N)}} \quad (IV.3)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{c^{(In_xAl_{1-x}N)} - c^{(ZnO)}}{c^{(In_xAl_{1-x}N)}} \quad (IV.4)$$



**Figure IV.8 :** Variation de la contrainte ( $\Delta a/a$ ) et ( $\Delta c/c$ ) de l'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction  $x(\text{In})$  [2].



**Figure IV.9 :** Variation de la contrainte ( $\Delta a/a$ ) et ( $\Delta c/c$ ) de l'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction  $x(\text{In})$  [2].

Comme nous pouvons remarquer sur les figures IV.8 et IV.9, les variations ( $\Delta a/a$ ) sont différentes de ceux ( $\Delta c/c$ ) dans les deux hétéro-structures, en utilisant l'anisotropie du désaccord de maille est ces effets devient très fortes dans les hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  que dans les hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ .

Puisque on s'intéresse aux faibles compositions d'alliages d'Indium  $x(\text{In}) < 35\%$ , nos hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  et  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  peuvent être construites avec un bon accord de maille avec les substrats de ZnO le long de la direction A. Cependant, à cause de l'anisotropie, il existe toujours une contrainte résiduelle le long de la direction C.

- 1) L'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  est accordé de maille le long de la direction A pour  $x(\text{In}) = 17\%$  (figure IV.8), mais elle est toujours sous compression le long de l'axe C avec une contrainte résiduel  $\Delta c/c = 0.41\%$ .
- 2) L'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  est accordé de maille le long de la direction A pour  $x(\text{In}) = 32\%$  (figure IV.9), mais elle est également sous compression le long de l'axe C avec une contrainte résiduel  $\Delta c/c = 0.16\%$ .

Comme nous avons vu, notre but est de concevoir des hétéro-structures à puits quantique pour des Lasers à transition directe où  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  joue le rôle d'un puits quantique.

Donc d'après nos résultats, deux types des hétéro-structures Lasers peuvent être conçus :

1. La première c'est l'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{ZnO}$ , avec la barrière  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  est accordé de maille avec ZnO pour  $y(\text{In}) = 17\%$ , et la composition d'alliage d'Indium dans le puits  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  variée dans la région  $17\% < x(\text{In}) < 35\%$ .

Le puits quantiques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  doit être toujours sous compression car les compositions  $x(\text{In})$  dans le puits est supérieurs à ceux de la barrière  $y(\text{In})$ . Cette compression augmente avec l'augmentation de la composition  $x(\text{In})$ .



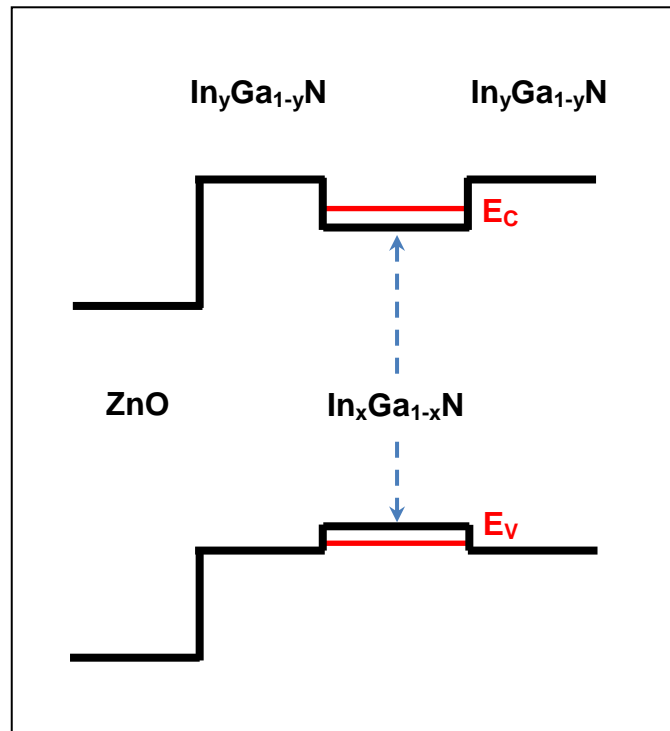
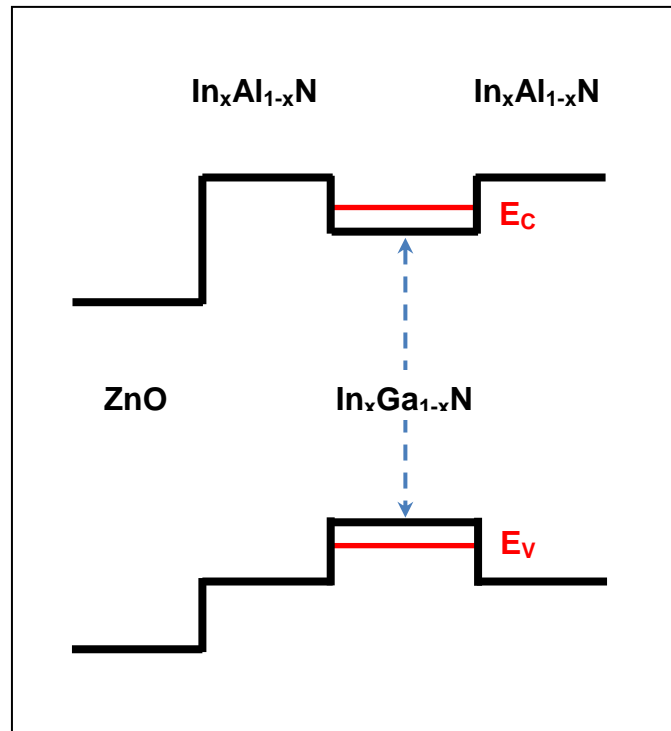


Figure IV.10: Hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N} / \text{ZnO}$  [2].

2. La deuxième c'est l'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ , avec la barrière  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est accordé de maille avec  $\text{ZnO}$  pour  $x(\text{In})= 32\%$ . Dans ce cas, la composition d'alliage  $x(\text{In})$  dans le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , peut variée dans une large région de composition entre  $0\% < x(\text{In}) < 35\%$ .

Comme conséquence ces hétéro-structures sont plus souple que la première, car on peut fixer la composition d'alliage des puits quantique  $x(\text{In}) < 35\%$  indépendamment de la composition d'alliage des barrières  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ .

Clicours.COM



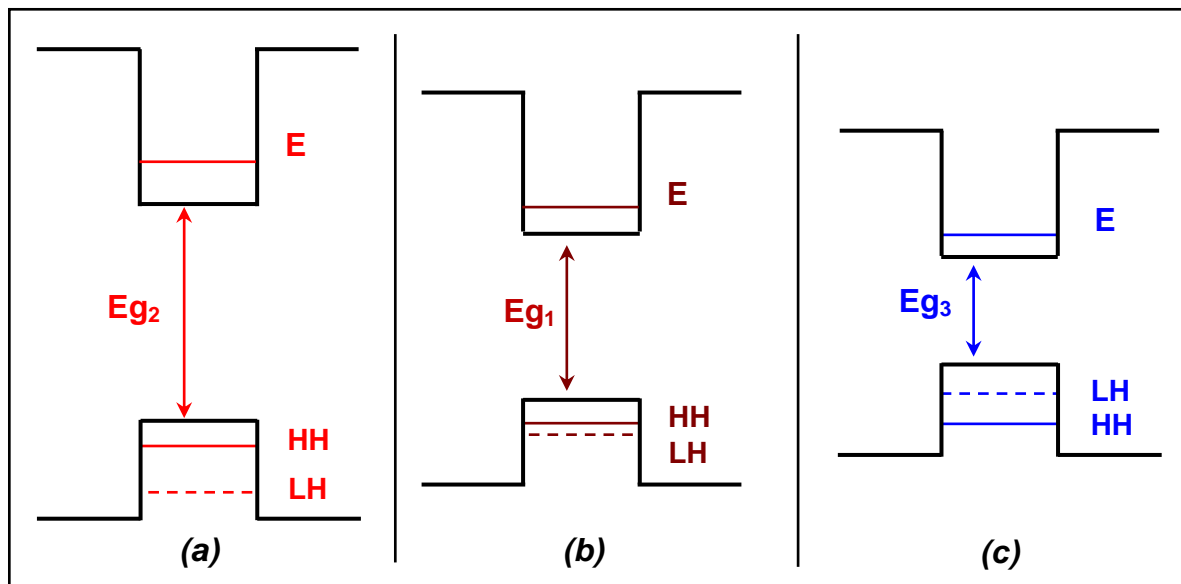
**Figure IV.11** : Hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N} / \text{ZnO}$  [2].

En particulier, l'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  donnent une possibilité intéressante de concevoir des hétéro-structures de très bon accorde de maille.

D'après cette hétéro-structure nous obtenons une situation très intéressante où le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  peut être conçu par plusieurs types de contrainte :

- 1) Pour  $x(\text{In}) = 17\%$ , le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est accordé de maille avec l'hétéro-structure  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$ .
- 2) Pour  $0\% < x(\text{In}) < 17\%$ , le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous tension avec l'hétéro-structure  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$ .
- 3) Pour  $17\% < x(\text{In}) < 35\%$ , le puits quantiques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous compression avec l'hétéro-structure  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$ .

Sur la figure IV.12 suivante, nous montrons les effets de la contrainte de désaccord de maille sur une hétéro-structure à puits quantique de type I.



**Figure IV.12** : Puits quantiques de type I,  
 (a) : Sous compression, (b) : Non contraint, (c) : Sous tension.

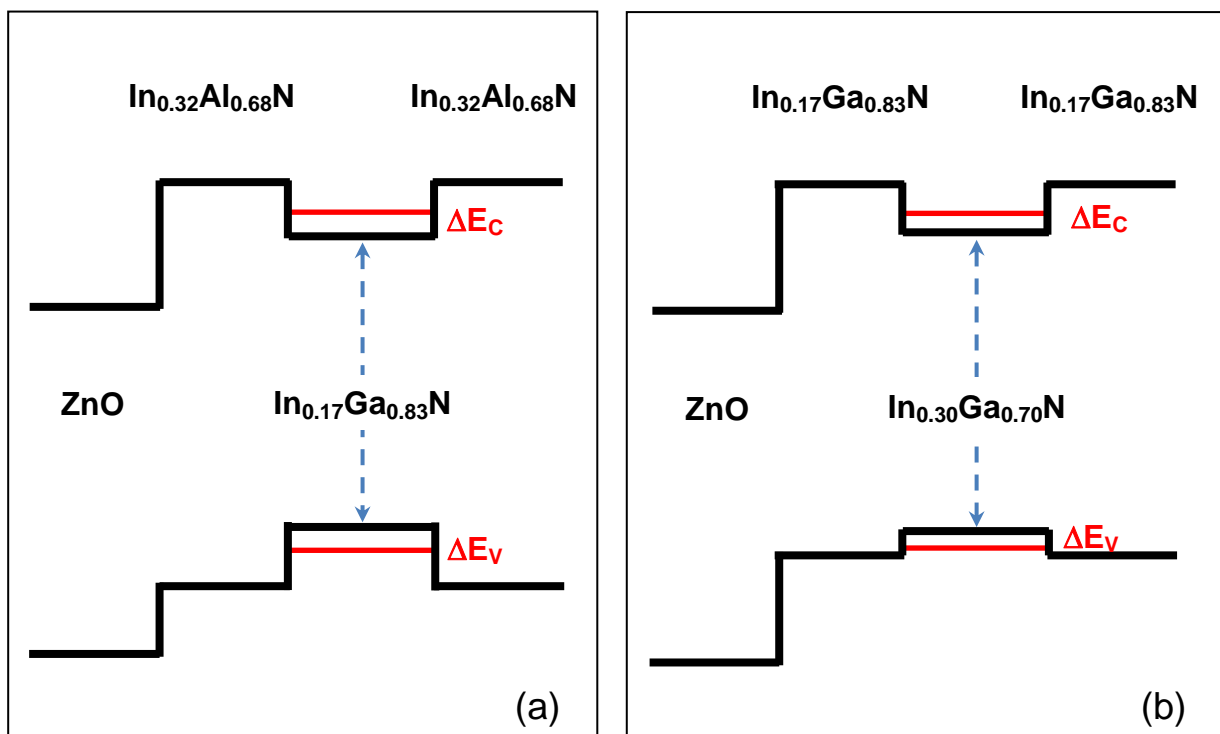
Nous avons montré sur la figure IV.9(b) un simple puits quantique de type I non contraint, et sur la figure IV.9(a) un puits quantique sous compression où nous remarquons une augmentation du gap et un éclatement entre les niveaux des sous bandes de trous (HH) et (LH).

Sur la figure IV.8(c) un puits quantique sous tension où la valeur du gap diminue ainsi nous remarquons un déplacement des sous bandes des trous léger.

Maintenant, nous concentrons sur deux cas très intéressants pour les applications optoélectroniques comme représenté sur la figure IV.13 :

1. Cas de l'accord de maille, c'est l'hétéro-structure à puits quantique de type I  $In_{0.17}Ga_{0.83}N / In_{0.32}Al_{0.68}N / ZnO$ .
2. Cas d'une contrainte sous compression, c'est l'hétéro-structure à puits quantique de type I  $In_{0.30}Ga_{0.70}N / In_{0.17}Ga_{0.83}N / ZnO$ .

La composition d'alliage du puits quantique  $In_xGa_{1-x}N$  est fixée à la plus grande valeur possible à  $x(In)=30\%$ , en raison de la dégradation de la qualité de nos Lasers.



**Figure IV.13** : Hétéro-structure Lasers à puits quantiques de type I [2]:

(a) :  $In_{0.17}Ga_{0.83}N / In_{0.32}Al_{0.68}N / ZnO$

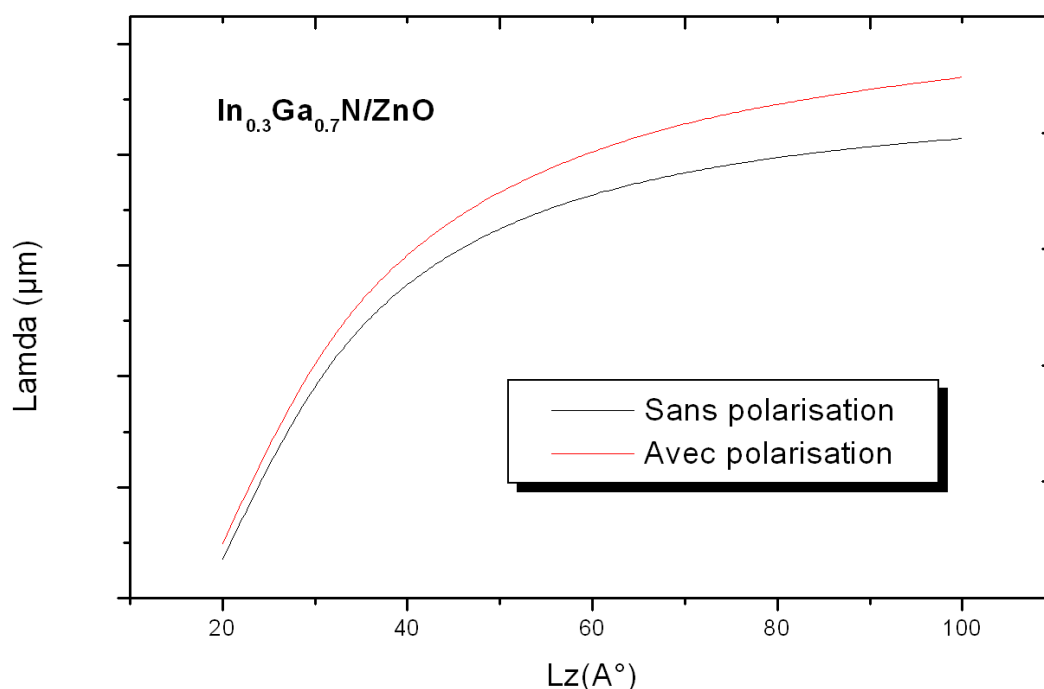
(b) :  $In_{0.30}Ga_{0.70}N / In_{0.17}Ga_{0.83}N / ZnO$

## 5. Etude des effets de polarisation :

Puisque nos deux hétéro-structures à puits quantique  $In_{0.17}Ga_{0.83}N/In_{0.32}Al_{0.68}N/ZnO$  et les hétéro-structures  $In_{0.30}Ga_{0.70}N/In_{0.17}Ga_{0.83}N/ZnO$  sont caractérisée par une structure hexagonale de type Würtzite, donc en ne peut pas négliger les effets de polarisation (spontanée et piézoélectriques) dans ces hétéro-structures.

Cette polarisation fait apparaître le champ électrique interne  $E$ , d'où l'apparition de l'effet Starck quantique confiné qui provoque toutes une série des effets néfastes dans nos structures Lasers (Chapitre I).

Sur la figure IV.14 ci-dessous, nous montrons la variation de la longueur d'onde  $\lambda(\mu m)$  de l'hétéro-structure  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  en fonction de la largeur du puits quantique  $L_z$ , avec et sans polarisation.



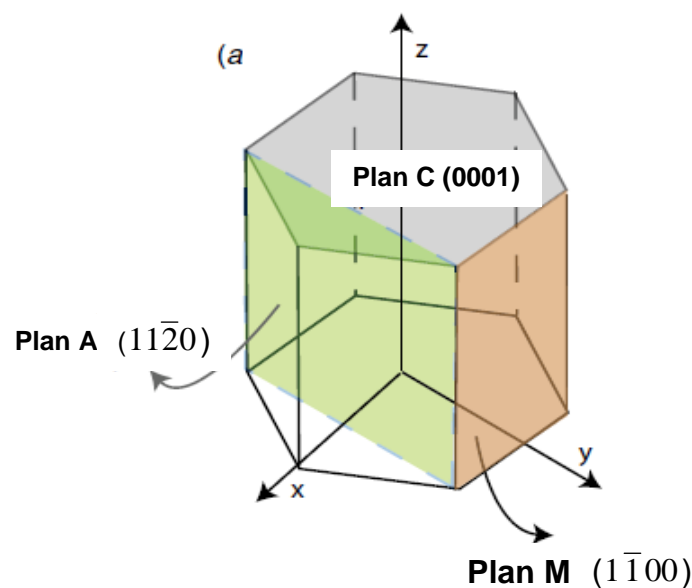
**Figure IV.14** : Longueur d'onde  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$ , en fonction de la largeur du puits  $L_z$ , avec et sans polarisation.

D'après cette figure, nous constatons que plus on augmente la largeur du puits quantique  $L_z$  est plus la longueur d'onde augmente.

Nous constatons également que la variation de la longueur d'onde  $\lambda$  augmente avec la polarisation.

Dans notre étude, une des raisons que nous avons choisit l'oxyde de Zinc ZnO est de s'affranchir la polarisation, est donc le champ électrique interne  $\mathbf{E}$  entre les couches.

Pour cela, en choisissant la croissance des couches épitaxiales nitrides III-V  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ou  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  selon l'axe non polaire c'est l'axe A au lieu de l'axe de croissance polaire C, comme le montre la figure IV.15 suivante.



**Figure IV.15** : Plans polaire et non polaire de la structure Wurtzite (D'après référence [9,10]).

Sur cette figure, nous remarquons que les deux plans non polaires A ( $11\bar{2}0$ ) et M ( $1\bar{1}00$ ) sont perpendiculaire au plan polaire C.

## 6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié les hétéro-structures à puits quantique à grands gap nitrides III-V sur oxydes II-VI orientées le long de l'axe non polaire A ( $11\bar{2}0$ ).

Nos résultats montrent que deux types des hétéro-structures Lasers à puits quantique de type I peuvent être conçus :

1. Hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{ZnO}$ , avec la barrière  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  est accordé de maille avec ZnO pour  $y(\text{In})= 17\%$ , et la composition d'alliage d'Indium dans le puits  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  variée dans la région  $17\% < x(\text{In}) < 35\%$ .

Le puits quantiques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous compression, cette compression augmente avec l'augmentation de la composition  $x(\text{In})$ .

2. Hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ , avec la barrière  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est accordé de maille avec ZnO pour  $x(\text{In})= 32\%$ . Dans ce cas, la composition  $x(\text{In})$  dans le puits  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , peut variée dans une large région de composition entre  $0\% < x(\text{In}) < 35\%$ .

Cette hétéro-structure est accordé de maille pour  $x(\text{In})=17\%$ , pour des compositions  $x(\text{In}) < 15\%$  le puits quantique est sous tension, et pour  $20\% < x(\text{In}) < 35\%$  le puits quantique est sous compression.

Finalement, nous avons concentré sur deux hétéro-structures Lasers à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  très intéressants :

1. Hétéro-structure Lasers à puits quantique sous compression  $\text{In}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$ . La composition d'alliage du puits  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est fixée à la plus grande valeur possible à  $x(\text{In})=30\%$ , en raison de la dégradation de la qualité de nos Lasers.
2. Hétéro-structure Lasers à puits quantique de bon accord de maille  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$ .

## 7. Références :

- [1] Chris G. Van de Walle and J. Neugebauer, Nature 423, 626 (2003).
- [2] A. Djellal, A. Kadri, B. Gil, T. Bretagnon, K. Zitouni, Phys. Status Solidi C 8, No 5, 1589-1593 (2011).
- [3] R. Zhang, P. Zhang, T. Kang, H. Fan, X. Liu, S. Yang, H. Wei, Q. Zhu, Q. Wang, Appl. Phys. Lett. 91, 162104 (2007).
- [4] T. D. Veal, P. C. King, S. A. Hatfield, L. R. Bailey, C. F. Mc Conville, B. Martel, J. C. Moreno, E. Frayssinet, F. Semond, J. Zuniga-Perez, Appl. Phys. Lett. 93, 202108 (2008).
- [5] A. L. Yang, H. P. Song, H. Y. Wei, X. L. Liu, J. Wang, X. Q. Lv, P. Jin, S. Y. Yang, Q. S. Zhu, Z. G. Wang, Appl. Phys. Lett. 94, 163301 (2009).
- [6] Z. H. Wu, K. W. Sun, Q. Y. Wei, A. M. Fischer, F. A. Ponce, Y. Kawai, M. Iwaya, S. Kamiyama, H. Amano, I. Akasaki, Appl. Phys. Lett. 96, 071909 (2010).
- [7] L. H. Peng, C. W. Chuang, L. H. Lou, Appl. Phys. Lett. 74 (6), 795 (1998).
- [8] B. Gil, P. Lefebvre, T. Bretagnon, T. Guillet, J. A. Sans, T. Talercio, C. Morain, Phys. Rev. B74, 153302 (2006).
- [9] Aniruddha Konar, Amit Verma, Tian Fang, Pei Zhao, Raj Jana and Debdeep Jena, Semicond. Sci. Technol. 27, 024018 (2012).
- [10] A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura, J. S. Speck, and (ERATO/JST UCSB Group), J. Appl. Phys. 100, 023522 (2006).



## CHAPITRE V

### Etude d'optimisation des Lasers à base de matériaux mixtes $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$

1. Introduction	96
2. Structures Lasers $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	97
1. Cas de l'hétéro-structure $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N} / \text{ZnO}$	98
2. Cas de l'hétéro-structure $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N} / \text{ZnO}$	100
3. Effets de la polarisation sur les structures $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	102
4. Calcul du gain Laser $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	106
5. Calcul de la densité de courant Laser $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$	110
6. Conclusion	112
7. Références	114

## 1. Introduction :

Dans ce dernier chapitre, nous procédons à une étude d'optimisation de nos hétéro-structures Lasers de type I à base des matériaux mixtes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ .

Premièrement, nous calculons la longueur d'onde de ces hétéro-structures Lasers hybrides à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  et  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$ .

Ensuite, nous calculons les deux paramètres principaux de nos hétéro-structures Lasers :

- Gain optique Lasers,
  
- Densité de courant de seuil Lasers,

## 2. Structures Lasers $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ :

Dans cette partie nous montrons nos résultats de calcul de la longueur d'onde des hétéro-structures Lasers hybrides à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N} / \text{ZnO}$ , et  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N} / \text{ZnO}$ .

La longueur d'onde d'émission d'un Laser est donnée par la relation suivante:

$$\lambda = \frac{1.24}{E_{tr}} (\mu\text{m}) \quad (\text{V.1})$$

Avec,  $E_{tr} = h\nu = E_g + E_{Cn} + E_{Vn}$  (eV)

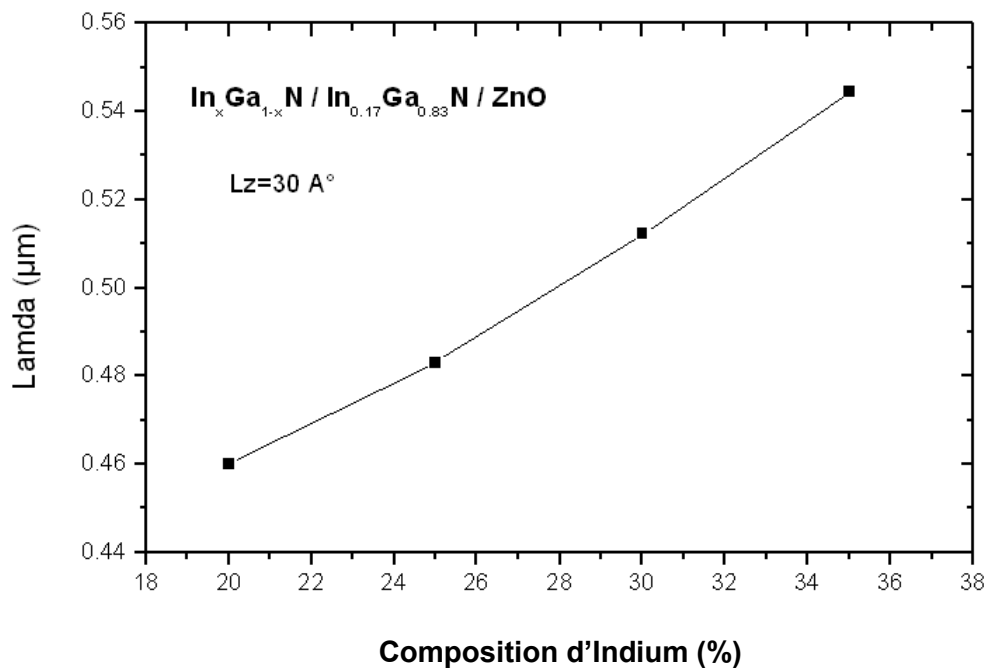
- Ou, -  $E_g$  c'est l'énergie du gap de l'alliage ternaire.
- $E_{Cn}$ , c'est le niveau d'énergie quantique du confinement en bande de conduction, calculé par la résolution d'une seule bande de l'équation de Schrödinger en utilisant les énergies des masses effective [2].
  - $E_{Vn}$ , c'est le niveau d'énergie quantique du confinement en bande de valence, calculé par le formalisme  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{P}$  pour un puits quantique contraint incluses le couplage entre les bandes de trous lourds, trous légers et spin-orbite [2].

Nos résultats sont montrées sur les figures suivantes, ou chaque des deux hétéro-structures à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ont des caractéristiques spécifiques :

Clicours.COM

### 1. Cas de l'hétéro-structure $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N} / \text{ZnO}$ :

Sur la figure V.1 suivante, nous montrons la variation de la longueur d'onde de l'hétéro-structure à puits quantique sous compression  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction de la composition  $x(\text{In})$  entre 20% et 35%, pour la largeur du puits  $L_z = 30\text{\AA}$ .



**Figure V.1** : Variation de la longueur d'onde  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction de  $x(\text{In})$ , pour  $L_z = 30\text{\AA}$ .

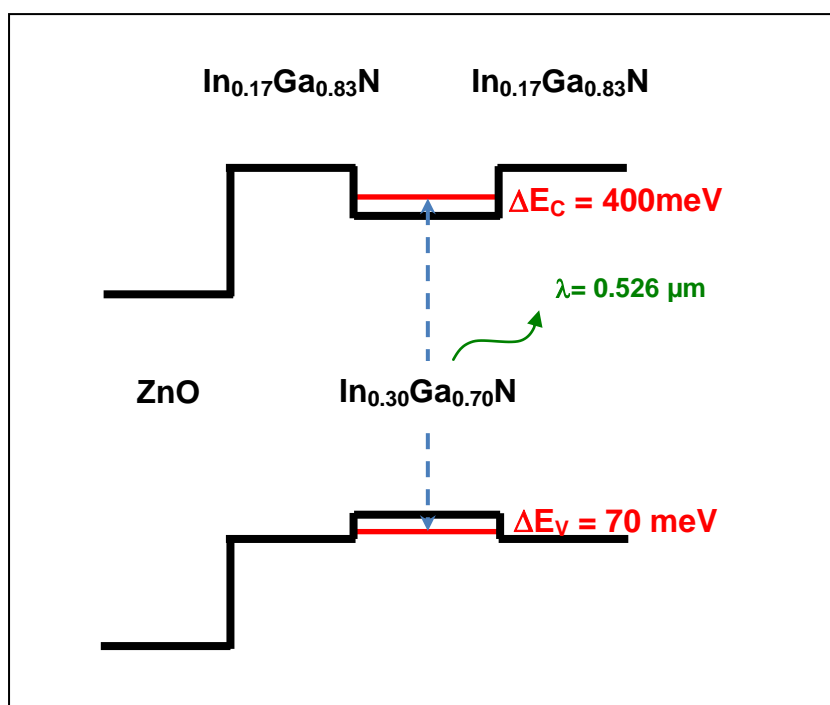
Nous remarquons d'après cette figure, que le domaine d'émission accessible de ces hétéro-structures à puits quantique sous compression  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  allant de  $\lambda=0.46\mu\text{m}$  "c'est le bleu du spectre visible" à  $\lambda=0.54\mu\text{m}$  "le vert du spectre visible", et cela en fonction de la composition d'alliage du puits  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  :  $20\% < x(\text{In}) < 35\%$ .

Nous remarquons que plus on augmente la composition d'alliage  $x(\text{In})$  plus on va vers le vert du spectre visible.

L'hétéro-structure mixte à puits quantique sous compression  $In_{0.30}Ga_{0.70}N/In_{0.17}Ga_{0.83}N/ZnO$  est caractérisé par une transition optique directe avec une longueur d'onde de  $\lambda = 0.526\mu m$  (figure V.2 suivante).

Comme nous avons dit dans le chapitre IV, la composition d'alliage du puits quantique  $In_xGa_{1-x}N$  est fixée à la plus grande valeur possible à  $x(In)=30\%$ , en raison de la dégradation de la qualité des couches Lasers.

Cette hétéro-structure est caractérisée par un forts confinement en bande de conduction égale à  $\Delta E_C = 400meV$ , par contre le confinement en bande de valence est très faibles de l'ordre de  $\Delta E_V = 70meV$ .



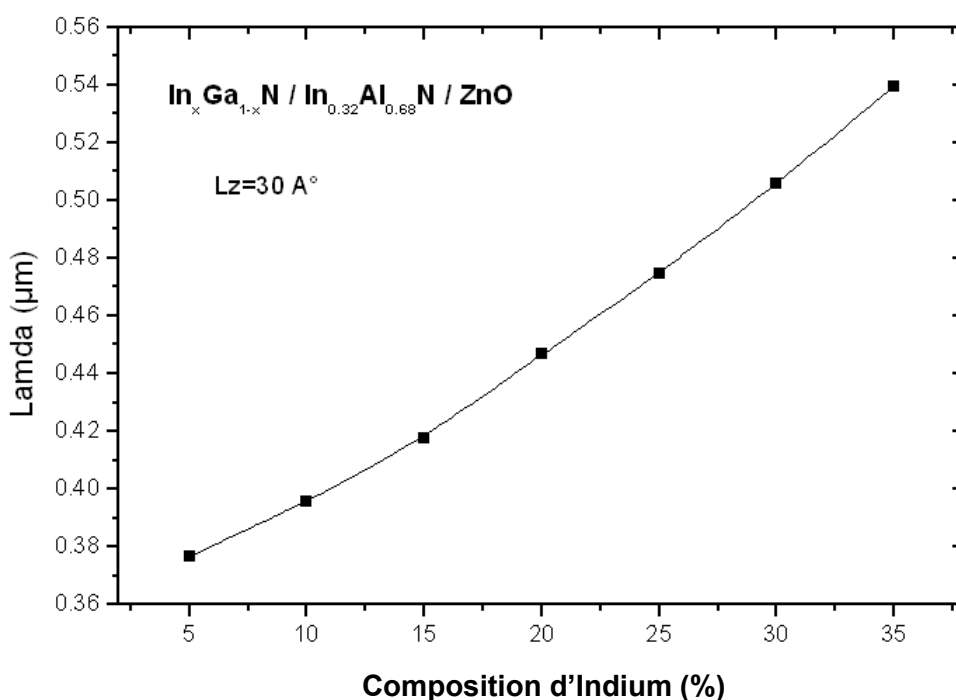
**Figure V.2:** Hétéro-structure Lasers à puits quantique sous compression  $In_{0.30}Ga_{0.70}N / In_{0.17}Ga_{0.83}N / ZnO$  [1].

Cette résultats n'est pas très bon pour un Laser qui fonction à la température ambiante à cause de la possibilité de fuite thermique des porteurs.

## 2. Cas de l'hétéro-structure $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} / \text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N} / \text{ZnO}$ :

Sur la figure V.3 suivante, nous montrons la variation de la longueur d'onde de l'hétéro-structure à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction de la composition d'alliage  $x$  en Indium, pour une largeur du puits  $L_z = 30\text{Å}$ .

Cette hétéro-structure est accordé de maille pour  $x(\text{In})=17\%$ , pour des compositions  $x(\text{In}) < 15\%$  le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous tension, et pour  $20\% < x(\text{In}) < 35\%$  le puits quantique est sous compression.



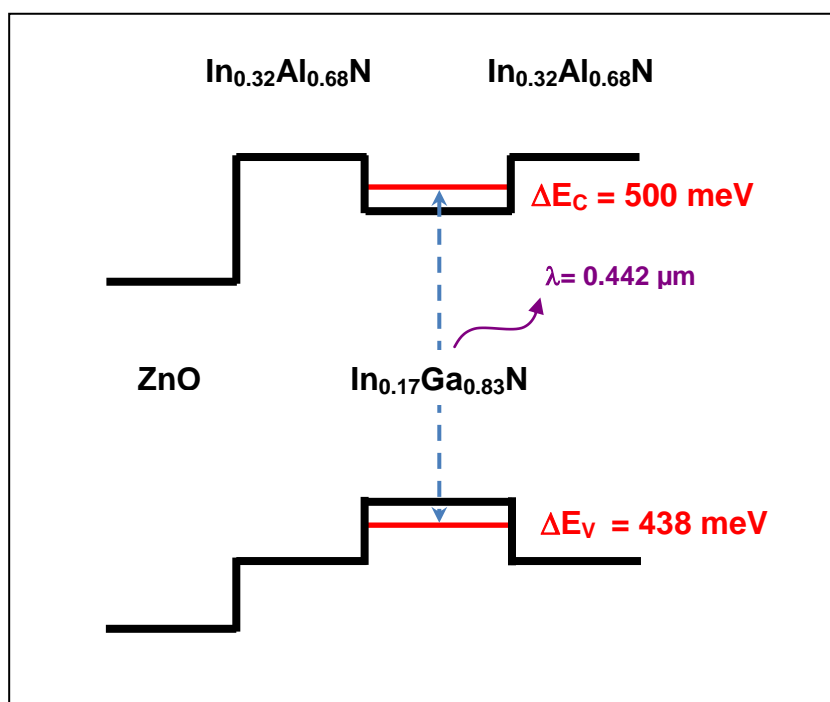
**Figure V.3 :** Variation de la longueur d'onde  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction de  $x(\text{In})$ , pour  $L_z = 30\text{Å}$ .

Nous remarquons, que le domaine d'émission accessible de ces hétéro-structures à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  allant de  $\lambda = 0,38\mu\text{m}$  correspond au proche UV à  $\lambda = 0,54\mu\text{m}$  c'est le vert du spectre visible.

Nous remarquons également que plus on augmente la composition d'alliage plus on va vers le vert du spectre visible.

L'hétéro-structure à puits quantique de bon accord de maille  $In_{0.17}Ga_{0.83}N/In_{0.32}Al_{0.68}N/ZnO$  est caractérisé par une transition optique directe avec une longueur d'onde  $\lambda = 0.442 \mu m$  (figure V.4 suivante).

Cette hétéro-structure est caractérisée également par un très forts confinement des band-offsets en bande de conduction  $\Delta E_C = 500 meV$ , et en bande de valence  $\Delta E_V = 438 meV$ .

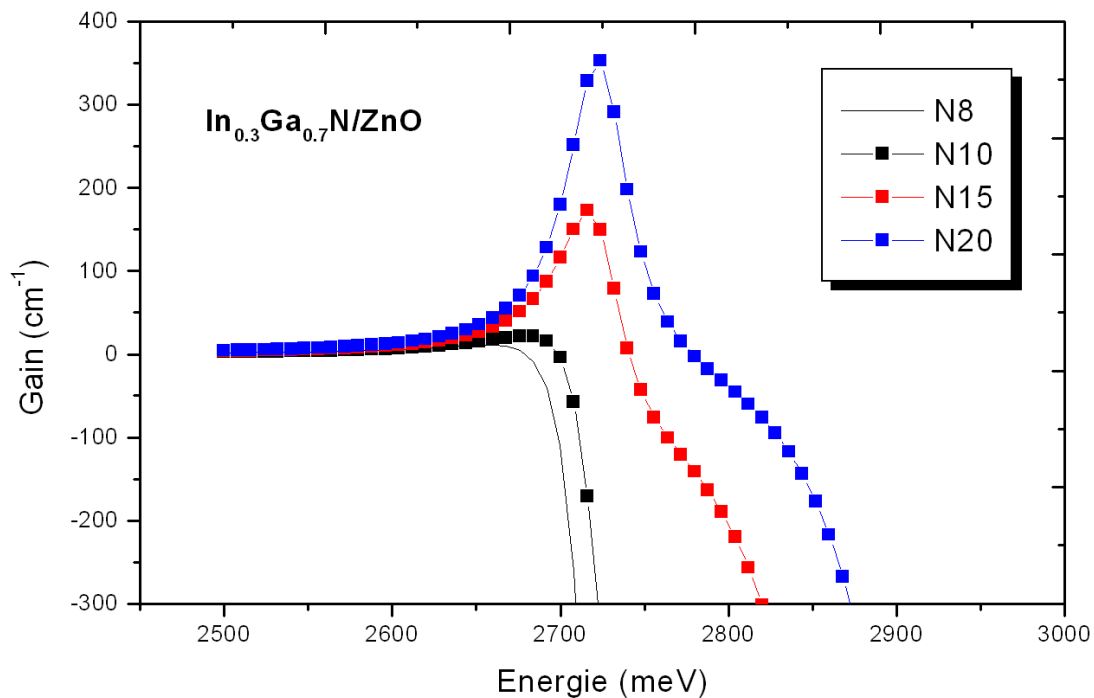


**Figure V.4:** Hétéro-structure Lasers à puits quantique de bon accord de maille  $In_{0.17}Ga_{0.83}N / In_{0.32}Al_{0.68}N / ZnO$  [1].

### 3. Effets de la polarisation sur les structures $In_xGa_{1-x}N/ZnO$ :

Dans cette partie, nous montrons nos résultats du calculs des effets de la polarisation sur les hétéro-structures mixtes  $In_xGa_{1-x}N/ZnO$ . Nous montrons l'effets du champ électrique interne sur le gain optique Laser et la densité de courant de seuil Laser de ces hétéro-structures mixtes.

La figure V.5 montre la variation du gain optique Laser de l'hétéro-structure mixtes  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  en fonction de l'énergie, pour différentes injections en porteurs N.



**Figure V.5 :** Gain optique Laser  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  en fonction de l'énergie, pour différentes injections de porteurs N.

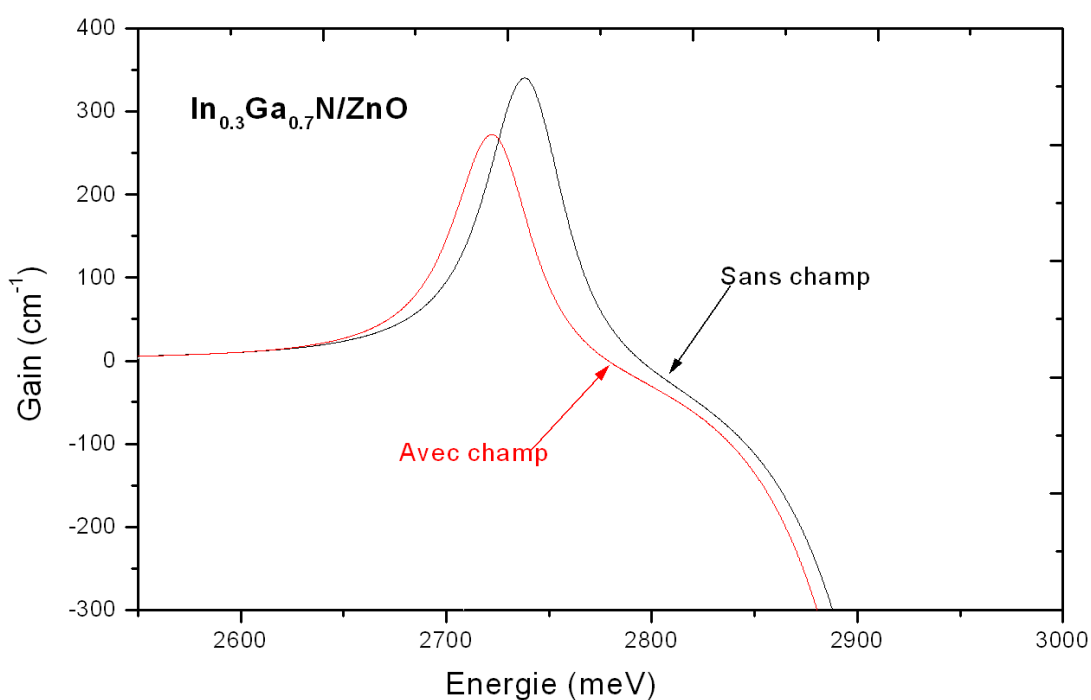
Nos résultats de calcul du gain Laser montrent, que plus on augmente l'injection de porteurs N est plus le gain Laser augmente.

La valeur maximale du gain Laser est autour de  $350 cm^{-1}$  pour  $N = 20 \times 10^{18} cm^{-3}$ .



Nous remarquons également que l'énergie du pic du gain Laser augmente avec l'augmentation de l'injections de porteurs.

Sur la figure V.6, nous montrons la variation du gain optique Laser de l'hétéro-structure mixtes  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  en fonction de l'énergie, avec et sans champ électrique interne.

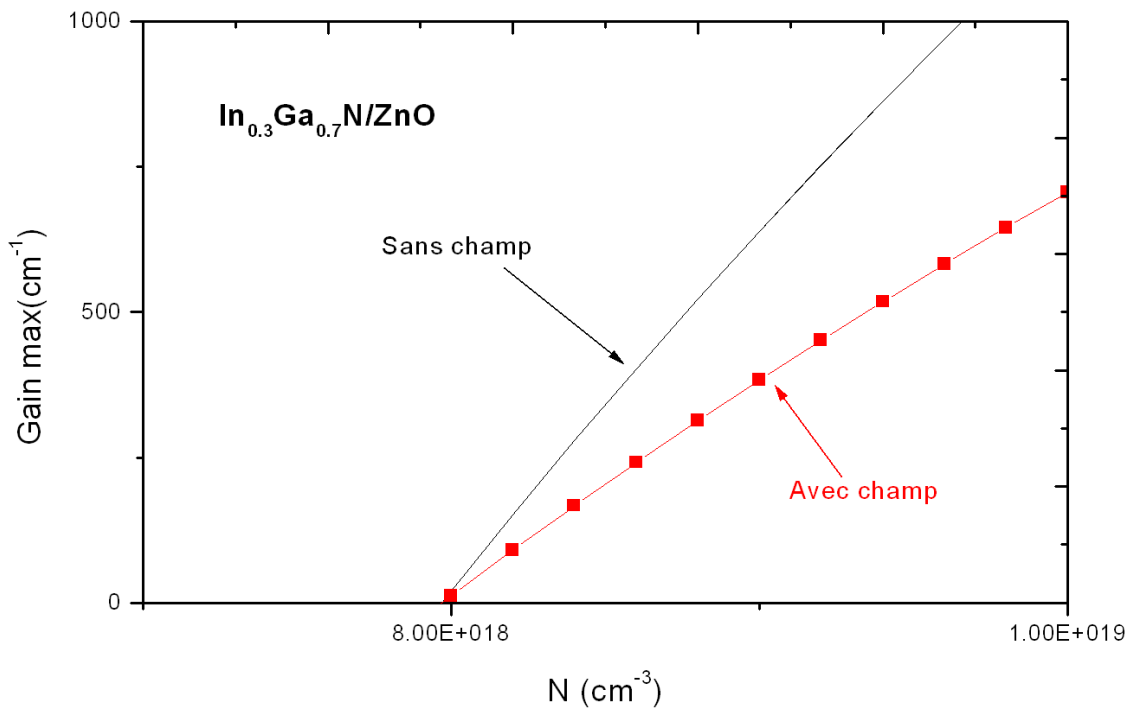


**Figure V.6 :** Gain Laser  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  en fonction de l'énergie, avec et sans champ électrique interne.

Nous remarquons que la valeur maximale du gain Laser de l'hétéro-structure sans champ électrique interne est de l'ordre de 350  $cm^{-1}$ . Cette valeur diminue à 270  $cm^{-1}$  avec le champ électrique interne.

Nous remarquons clairement que l'énergie du pic du gain Laser diminue également avec le champ électrique.

La figure V.7 ci-dessous, nous montrons la variation du gain maximal de l'hétéro-structure mixtes  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  en fonction de l'injection de porteurs N, avec et sans champ électrique interne.

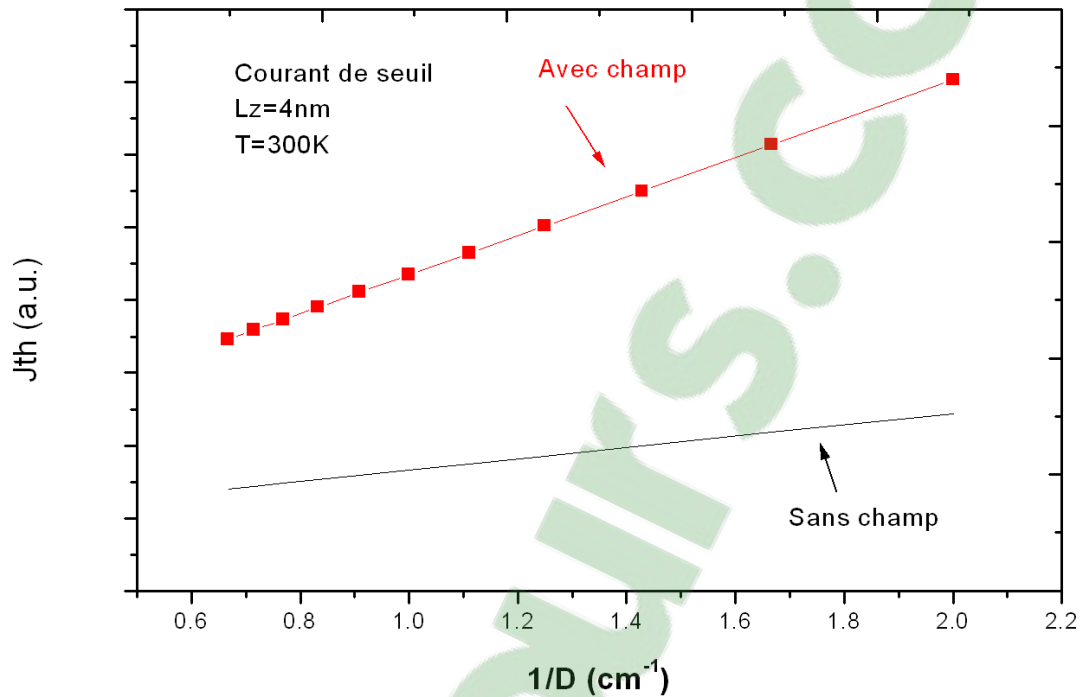


**Figure V.7 :** Gain max  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  en fonction de l'injection de porteurs, avec et sans champ électrique interne.

Sur cette figure, nous remarquons que le gain maximal de l'hétéro-structure  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  avec et sans champ électrique, augmente de manière linéaire dès que le seuil de transparence est franchi.

Nous remarquons également que ce gain max diminue avec le champ électrique interne.

Sur la figure V.8, nous reportons la variation de la densité de courant de seuil Laser de l'hétéro-structure mixtes  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  en fonction de l'inverse de la largeur de la cavité du Laser  $1/D$ , pour une largeur du puits  $L_z=4nm$  et une température  $T=300K$ .



**Figure V.8 :** Densité de courant de seuil  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  en fonction de l'inverse de la largeur de la cavité du Laser, avec et sans champ électrique interne.

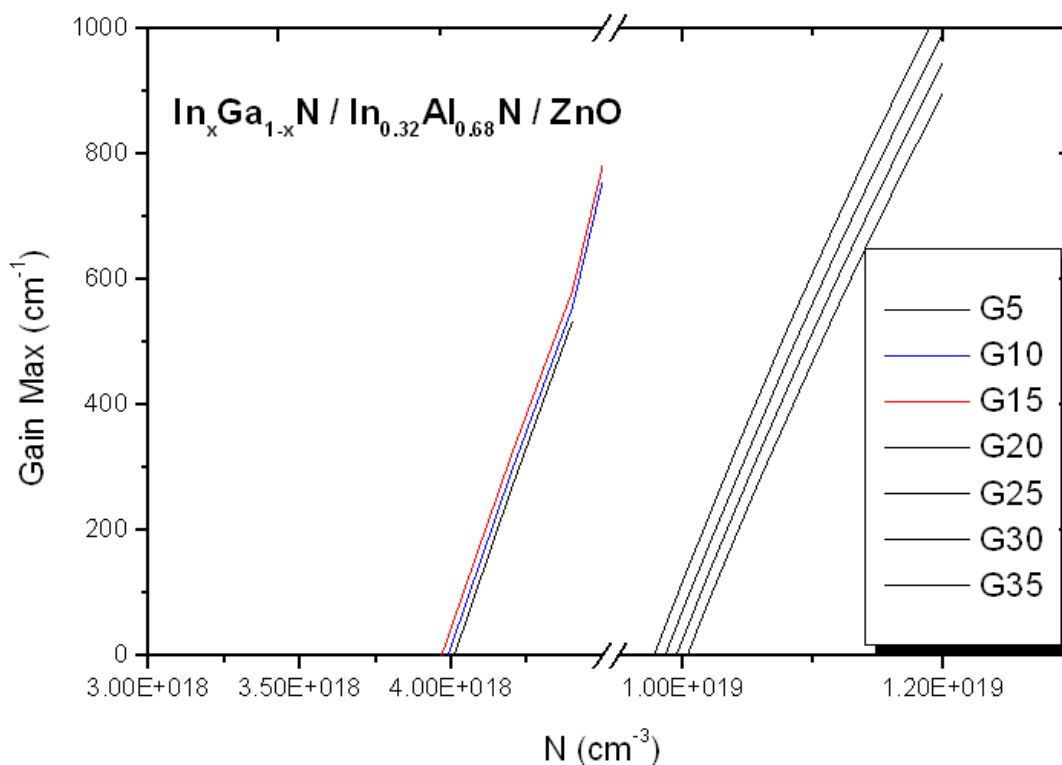
Nos résultats montrent que lorsqu'on augmente la largeur de la cavité du Laser,  $1/D$  diminue et la densité de courant de seuil Laser diminue également.

Nous remarquons clairement que cette densité de courant de seuil augmente avec le champ électrique interne.

La densité de courant de seuil de l'hétéro-structure  $In_{0.3}Ga_{0.7}N/ZnO$  sans champ électrique interne diminue légèrement, par contre cette densité diminue rapidement avec le champ.

#### 4. Calcul du gain Laser $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ :

Sur la figure V.9, nous montrons la variation du gain maximal de l'hétéro-structure hybride à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction de l'injection de porteurs pour différentes compositions dans le puits  $5\% < x(\text{In}) < 35\%$ .



**Figure V.9 :** Gain max  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction de l'injection de porteurs, pour différentes compositions d'alliage  $x(\text{In})$ .

Pour des compositions d'alliages  $x(\text{In}) < 15\%$  le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous tension, et pour entre  $20\% < x(\text{In}) < 35\%$  le puits est sous compression.

Nous remarquons que le gain maximal pour les deux types de contrainte augmente rapidement et linéairement dès que le seuil de transparence est franchi.

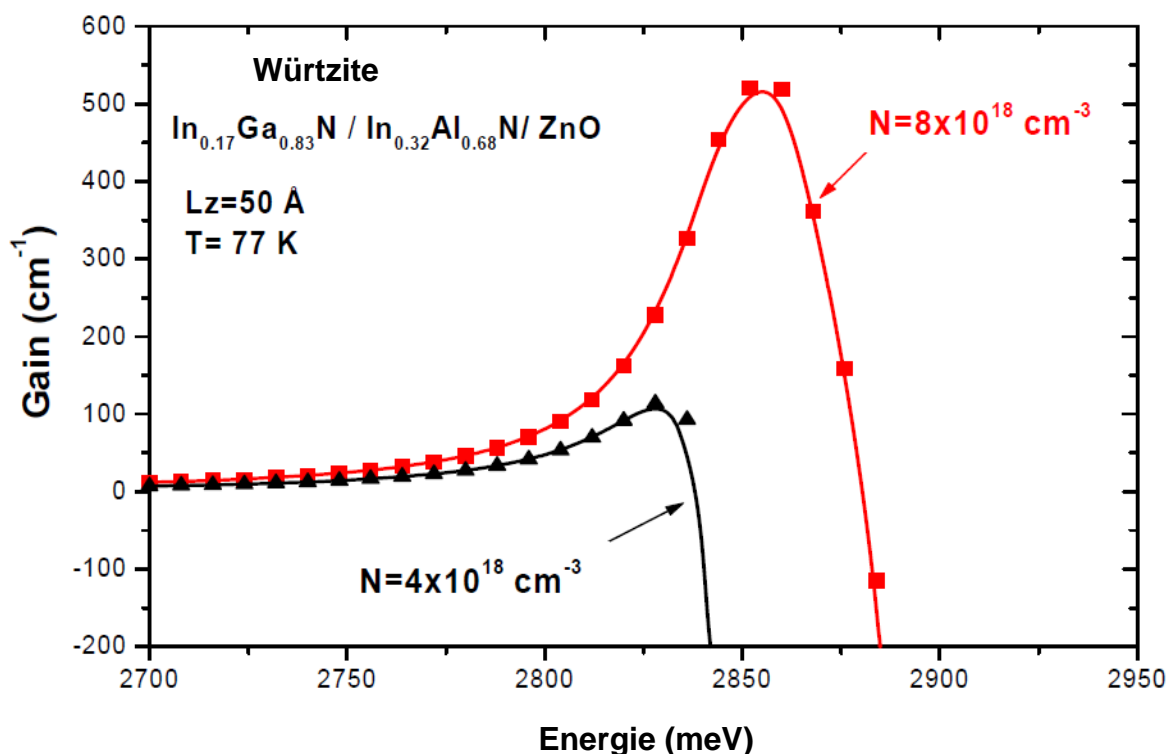
Nous remarquons également que le gain maximal de l'hétéro-structure à puits quantique sous tension augmente avec l'augmentation de la composition d'alliage en Indium de 5% à 15%.

Par contre, nous remarquons que le gain maximal de l'hétéro-structure à puits quantique sous compression augmente avec la diminution de la composition d'alliage  $x(In)$  de 35% à 20%.

Nos calculs du gain optique Lasers ont été effectués pour nos hétéro-structures hybrides pour une température de  $T=77K$ , et pour la même largeur du puits quantique  $L_z= 50\text{Å}$  [3,2], en utilisant le model non parabolique de la structure Würtzite.

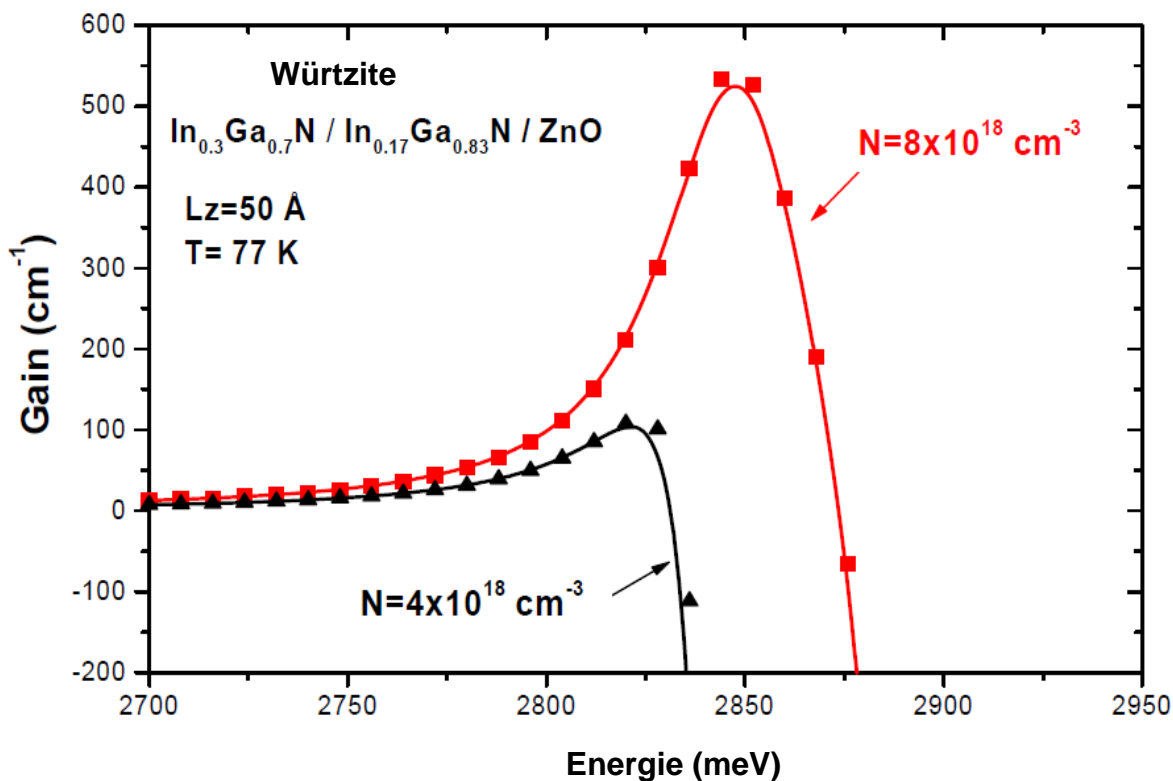
Sur la figure V.10, nous montrons le gain optique de l'hétéro-structure à puits quantique de bon accord de maille  $In_{0.17}Ga_{0.83}N/In_{0.32}Al_{0.68}N/ZnO$  en fonction de l'énergie, pour deux injections de porteurs  $N = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et  $N = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , et pour  $T=77K$  et  $L_z= 50\text{Å}$ .

Clicours.COM



**Figure V.10:** Gain Laser de l'hétéro-structure  $In_{0.17}Ga_{0.83}N/In_{0.32}Al_{0.68}N/ZnO$ , pour 2 différentes injections de porteurs [1].

Sur la figure V.11 ci-dessous, nous montrons le gain optique pour les mêmes injections de porteurs  $N = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  et pour  $N = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  de l'hétéro-structure à puits quantique sous compression  $In_{0.30}Ga_{0.70}N/In_{0.17}Ga_{0.83}N/ZnO$ .



**Figure V.11:** Gain Laser de l'hétéro-structure  $In_{0.30}Ga_{0.70}N/In_{0.17}Ga_{0.83}N/ZnO$ , pour 2 différentes injections de porteurs [1].

Pour ces deux hétéro-structures à puits quantique, le gain Laser montre un comportement similaire.

La valeur maximale du gain Laser est autour de  $530 \text{ cm}^{-1}$ , et l'effet d'injection de porteurs est presque le même.

La seule légère différence est la longueur d'onde dont le gain Laser est produit.

L'hétéro-structure à puits quantiques  $In_{0.30}Ga_{0.70}N/In_{0.17}Ga_{0.83}N/ZnO$  présente deux types de problèmes qui sont inhérents à ce type :

1. La contrainte compressive du puits quantique  $In_{0.30}Ga_{0.70}N$ ,
2. Le faible confinement de trous en bande de valence  $\Delta E_V$ .

Pour augmenter le gain optique Laser, deux méthodes peuvent être utilisées :

1. Hétéro-structures Lasers  $In_xGa_{1-x}N/In_yGa_{1-y}N/ZnO$  à puits quantique triangulaire, une étude similaire sur les diodes émettrices de la lumière ont été effectuée par S.H. Park et al. [4], avec amélioration du gain optique.
2. Ou hétéro-structure Lasers  $In_xGa_{1-x}N/In_xAl_{1-x}N/ZnO$  à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N$  sous tension.

Cette hétéro-structure donne une amélioration significative d'une part pour le gain Laser, et d'autre part pour la densité de courant de seuil Laser.

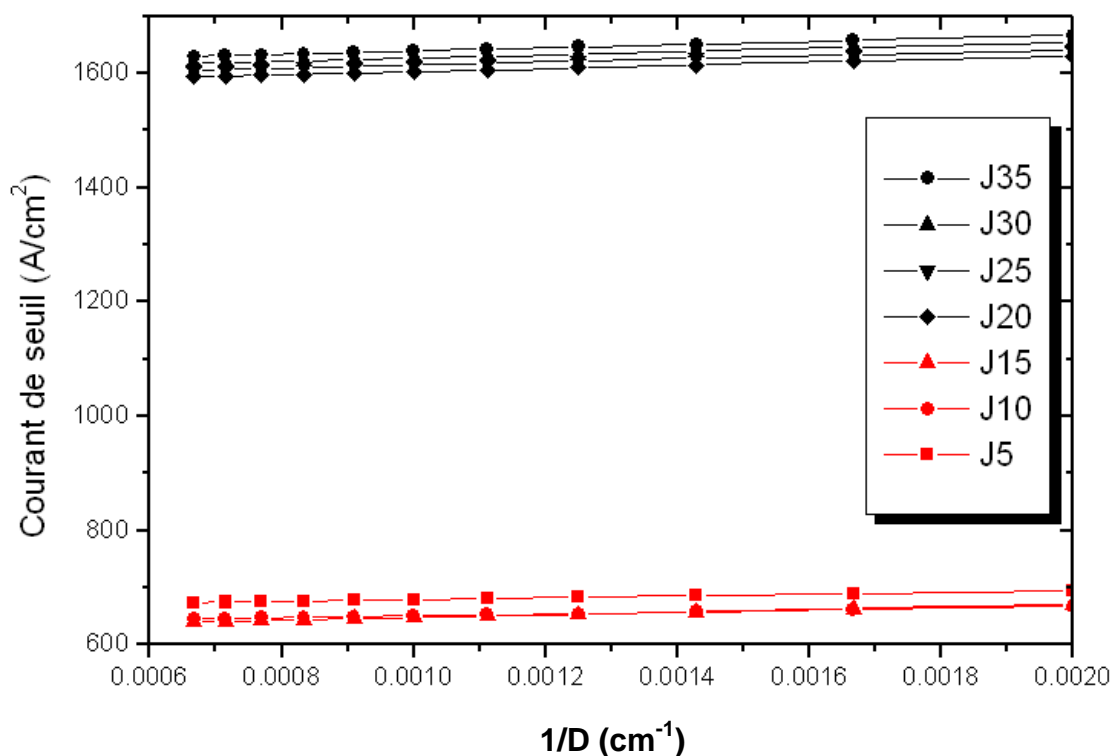
## 5. Calcul de la densité de courant Laser $In_xGa_{1-x}N/ZnO$ :

Dans cette partie nous montrons nos résultats de calculs de la densité de courant de seuil Laser.

Sur la figure V.12 suivante, nous montrons la variation de la densité de courant de seuil Laser de l'hétéro-structure à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/In_{0.32}Al_{0.68}N/ZnO$  en fonction de l'inverse de la largeur de la cavité du Laser  $1/D$ , pour différentes compositions d'alliage en Indium entre 5% et 35%.



Cette hétéro-structure est accordé de maille pour  $x(\text{In})=17\%$ , pour des compositions  $x(\text{In}) < 15\%$  le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous tension, et pour  $20\% < x(\text{In}) < 35\%$  le puits quantique est sous compression.



**Figure V.12 :** Densité de courant de seuil Laser  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  en fonction de l'inverse de la largeur de la cavité du Laser, pour différentes  $x(\text{In})$ .

D'après cette figure nous remarquons pour les deux types de contrainte de l'hétéro-structure que lorsqu'on augmente la largeur de la cavité du Laser, donc  $1/D$  diminue et la densité de courant de seuil Laser diminue légèrement.

De plus nous remarquons le courant de seuil Laser pour l'hétéro-structure à puits quantique sous compression  $x(\text{In}) > 20\%$ , est de l'ordre de  $1.6 \text{ kA/cm}^2$ .

Par contre ce courant de seuil est de l'ordre de 600 à 700A/cm<sup>2</sup> pour l'hétéro-structure à puits quantique sous tension  $x(In) < 15\%$ .

## 6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons procédé à une étude d'optimisation de nos hétéro-structures Lasers à puits quantique de type I à base de matériaux mixtes  $In_{0.17}Ga_{0.83}N/In_{0.32}Al_{0.68}N/ZnO$  et  $In_{0.30}Ga_{0.70}N/In_{0.17}Ga_{0.83}N/ZnO$ .

Nous avons calculé pour ces deux hétéro-structures deux paramètres principaux de nos Lasers, le gain optique Laser et la densité de courant de seuil Laser.

Nos résultats de calculs montrent que ces deux hétéro-structures ont des caractéristiques spécifiques :

1. L'hétéro-structure à puits quantique sous compression  $In_{0.30}Ga_{0.70}N/In_{0.17}Ga_{0.83}N/ZnO$  est caractérisé par une transition optique directe avec une longueur d'onde de  $\lambda = 0.526\mu m$ .

Cette hétéro-structure est caractérisée par un forts confinement en bande de conduction  $\Delta E_C = 400meV$ , par contre le confinement en bande de valence est très faibles de l'ordre de  $\Delta E_V = 70meV$ .

2. L'hétéro-structure à puits quantique de bon accord de maille  $In_{0.17}Ga_{0.83}N/In_{0.32}Al_{0.68}N/ZnO$  est caractérisé par une transition optique directe avec une longueur d'onde de  $\lambda = 0.442\mu m$ .

Cette hétéro-structures est caractérisée également par un très forts confinement des band-offsets en bande de conduction  $\Delta E_C = 500meV$ , et en bande de valence  $\Delta E_V = 438meV$ .

Le gain Laser pour ces deux hétéro-structures montre un comportement similaire. La valeur maximale du gain Laser est autour de  $530 \text{ cm}^{-1}$ , et l'effet d'injection de porteurs est presque le même.

La seule légère différence est la longueur d'onde dont le quelle le gain est produit.

De plus, nos résultats de courant de seuil Laser pour l'hétéro-structure à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  est de l'ordre de  $1.6 \text{ kA}/\text{cm}^2$  pour le cas d'une contrainte compressive  $x(\text{In}) > 20\%$ , et de  $600$  à  $700 \text{ A}/\text{cm}^2$  pour le cas d'une contrainte détendue  $x(\text{In}) < 15\%$ .



## 7. Références :

- [1] A. Djellal, A. Kadri, B. Gil, T. Bretagnon, K. Zitouni, Phys. Status Solidi C 8, No 5, 1589-1593 (2011).
- [2] K. Zitouni, N. Mokdad, and A. Kadri, Trans. Signals Devices **3** (4), 1 (2008).
- [3] C. H. Kim and B. H. Han, Solid State Commun. **106**, 127 (1998).
- [4] S. H. Park, D. Ahn, B. H. Koo, and J. W. Kim, Semicond, Sci. Technol. **25**, 095013 (2010).

## ANNEXE I

### Propriétés des nitrides III-V : GaN, InN et $In_xGa_{1-x}N$

1. Introduction	116
2. Propriétés du composé binaire GaN	117
3. Propriétés du composé binaire InN	121
4. Propriétés de l'alliage ternaire $In_xGa_{1-x}N$	124
5. Propriétés de l'hétéro-structure $In_xGa_{1-x}N/GaN$	127
1. Effets de contrainte	128
2. Effets de polarisation	130
6. Conclusion	132
7. Références	133

## 1. Introduction :

Dans cette partie de travail, nous nous intéressons aux matériaux alliages semi-conducteurs nitrides de Gallium et d'Indium  $In_xGa_{1-x}N$ . Cet alliage est un matériau ternaire III-V, composé des deux binaires; le nitride de Gallium GaN et le nitride d'Indium InN. Nous procédons dans ce qui suit à une étude approfondie de leurs propriétés.

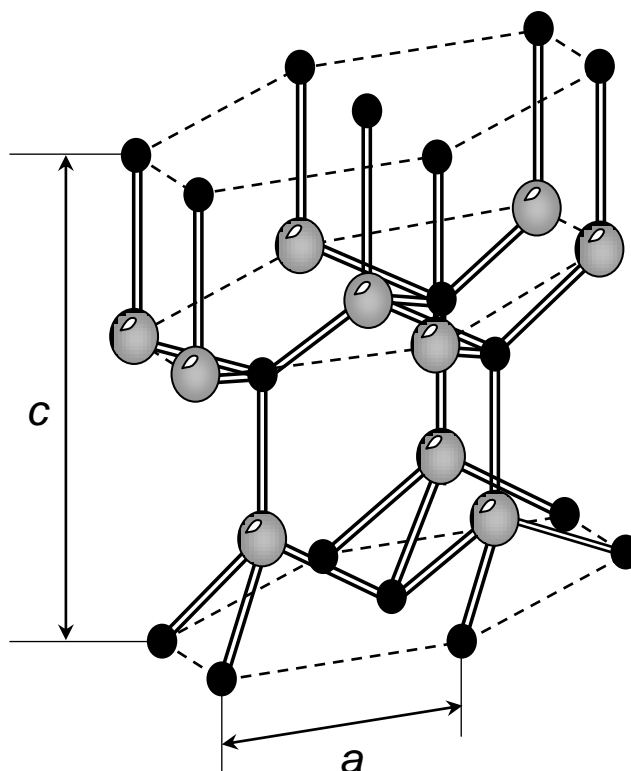
Nous commençons premièrement par les propriétés des binaires GaN, InN ensuite nous passons à leurs alliages ternaires  $In_xGa_{1-x}N$ .

Dans la dernière partie nous étudions les propriétés de l'hétéro-structure à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  dans la phase Wurtzite. Ainsi les effets de contrainte et les effets de polarisation.

## 2. Propriétés du composé binaire GaN :

Le semi-conducteur composé binaire GaN cristallise naturellement dans la structure hexagonale de type Würtzite [1]. Il peut également cristalliser dans la structure cubique de type Zinc-Blende [1].

Sur la figure 1 nous montrons la structure Würtzite du GaN avec les paramètres de maille  $a$  et  $c$  qui la caractérisent.



**Figure 1 :** Structure Würtzite du GaN (D'après référence [1]).

La structure Würtzite du nitride de Gallium (GaN) formée par deux sous-réseaux hexagonaux compacts : l'un est composé par l'Azote (N) et l'autre est composé par le Gallium (Ga) pour former GaN.

Dans le tableau 1 nous reportons, les principaux paramètres du composé binaire GaN dans la phase Würtzite.

Clicours.COM

**Tableau 1 : Principaux paramètres du composé nitrure III-V GaN Würtzite.**

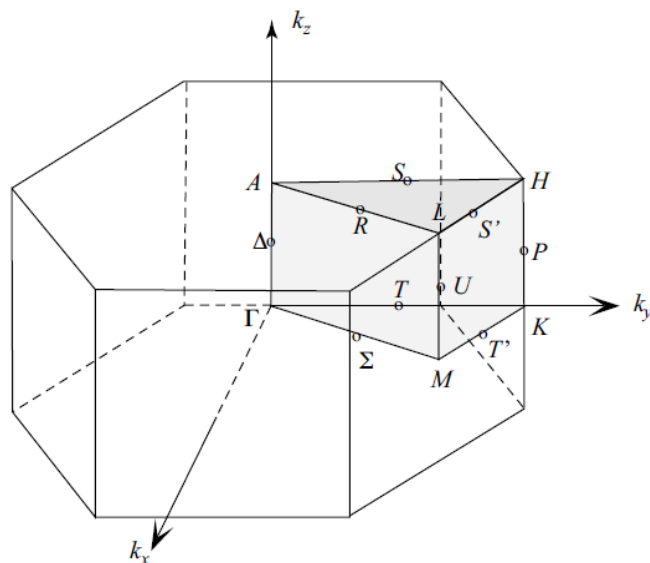
Paramètres			GaN
Paramètres de mailles à 300K	a	Å	3.1896 <sup>a</sup>
	c		5.1855 <sup>a</sup>
Rapport c/a			1.626 <sup>a</sup>
Paramètre interne	u		0.377 <sup>b</sup>
Gap à 0K Gap à 300K	E <sub>g</sub>	eV	3.51 <sup>c</sup> 3.43 <sup>c</sup>
Coefficients de Varshni	α β	meV/K K	0.909 <sup>c</sup> 830 <sup>c</sup>
Champ cristallin	Δ <sub>ch</sub>	meV	10 <sup>c</sup>
Interaction spin-orbitale	Δ <sub>so</sub>	meV	17 <sup>c</sup>
Affinité électronique	eχ	eV	4.1 <sup>d</sup>
Masses effectives	m* <sub>e</sub>	//	0.20 <sup>d</sup>
		⊥	0.20 <sup>e</sup>
	m* <sub>hh</sub>	//	1.1 <sup>f</sup>
		⊥	1.6 <sup>g</sup>
	m* <sub>lh</sub>	//	1.1 <sup>f</sup>
		⊥	0.15 <sup>g</sup>
	m* <sub>ch</sub>	//	0.15 <sup>h</sup>
		⊥	1.1 <sup>g</sup>
Constantes diélectriques : statiques et à hautes fréquences	ε <sub>0</sub>	//	8.9 <sup>d</sup>
		⊥	9.5 <sup>i</sup>
	ε <sub>∞</sub>	//	5.35 <sup>d</sup>
		⊥	5.35 <sup>i</sup>
Indice de réfraction	n		2.85 <sup>h</sup>



- <sup>a</sup> Deguchi, T., Ichiryu, D., Toshikawa, K., Sekiguchi, K., Sota, T., Matsuo, R., Azuhata, T., Yamaguchi, M., Yagi, T., Chichibu, S. and Nakamura, S. Journal of Applied Physics, **86**, 1860 (1999).  
<sup>b</sup> Ambacher O., Majewski J., Miskys C., Link A., Hermann M., Eickhoff M., Stutzmann M., Bernardini F., Fiorentini V., Tilak V., Schaff B. Eastman L.F., Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 3399–3434 (2002).  
<sup>c</sup> I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003).  
<sup>d</sup> Bougrov, V., Levinshtein, M.E., Rumyantsev, S.L. and Zubrilov, A. Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe (eds M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev and M.S. Shur), John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 1-30 (2001).  
<sup>e</sup> Bloom S., Harbeke G., Meier E. Ortenburger I.B. Physica Status Solidi b: Basic Research **66**, 161-168 (1974).  
<sup>f</sup> Leszczynski, M., Teisseyre, H., Suski, T., Grzegory, I., Bockowski, M., Jun, J., Porowski, S., Pakula, K., Baranowski, J. M., Foxon, C.T. and Cheng, T.S. Applied Physics Letters, **69**, 73 (1996).  
<sup>g</sup> Fan, J. W., Li, M. F., Chong, T. C. and Xia, J. B. Journal of Applied Physics, **79** (1), 188–194 (1996).  
<sup>h</sup> Levinshtein, M., Rumyantsev, S. and Shur, M. Handbook. Series on Semiconductor Parameters, vols 1 and 2, World Scientific, London (eds) (1996/1999).  
<sup>i</sup> Barker, A.S., Jr and Ilegems, Physical Review B: Condensed Matter, **7**, 743 (1973).

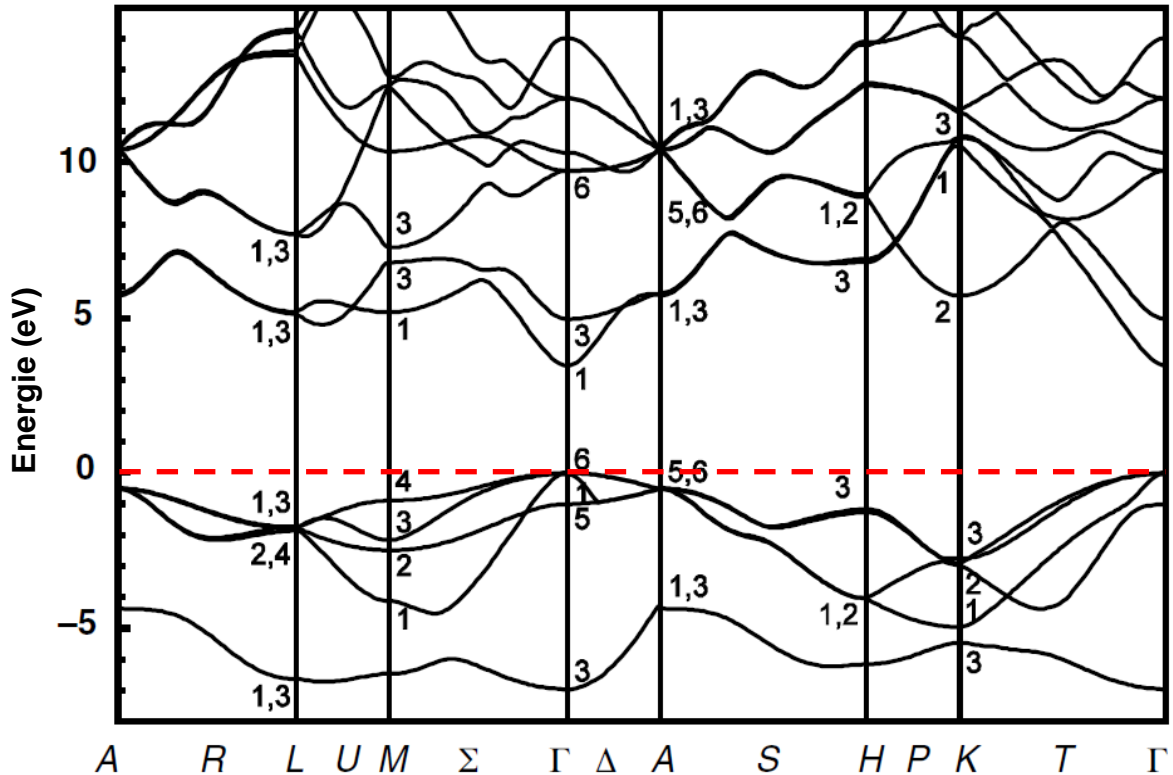
Ces deux sous-réseaux sont décalés avec une longueur dite  $u$  c'est la liaison entre les deux types atomes Ga-N. Dans la structure Würtzite idéale, la longueur de cette liaison est  $u_{\text{idéale}} = \frac{3}{8} = 0.375$  et le rapport  $(c/a)_{\text{idéal}} = (8/3)^{1/2} = 1.633$  [2].

Sur la figure 2 nous montrons la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin de la structure Würtzite.



**Figure 2** : Première zone de Brillouin de la structure Würtzite  
(D'après référence [1]).

Sur la figure 3, nous montrons la structure de bande de GaN Würtzite, calculée par la méthode semi-empirique du pseudo-potential [3].



**Figure 3 :** Structure de bande théorique du GaN Würtzite, par la méthode pseudo-potiel (D'après la référence [3]).

Ainsi, GaN est un semi-conducteur à grand gap direct au point  $\Gamma$  ( $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ ). Ce gap théorique apparait de l'ordre de  $\sim 3.4$  eV, en bon accord avec la valeur expérimentale de ce gap qui est égale 3.43eV [4].

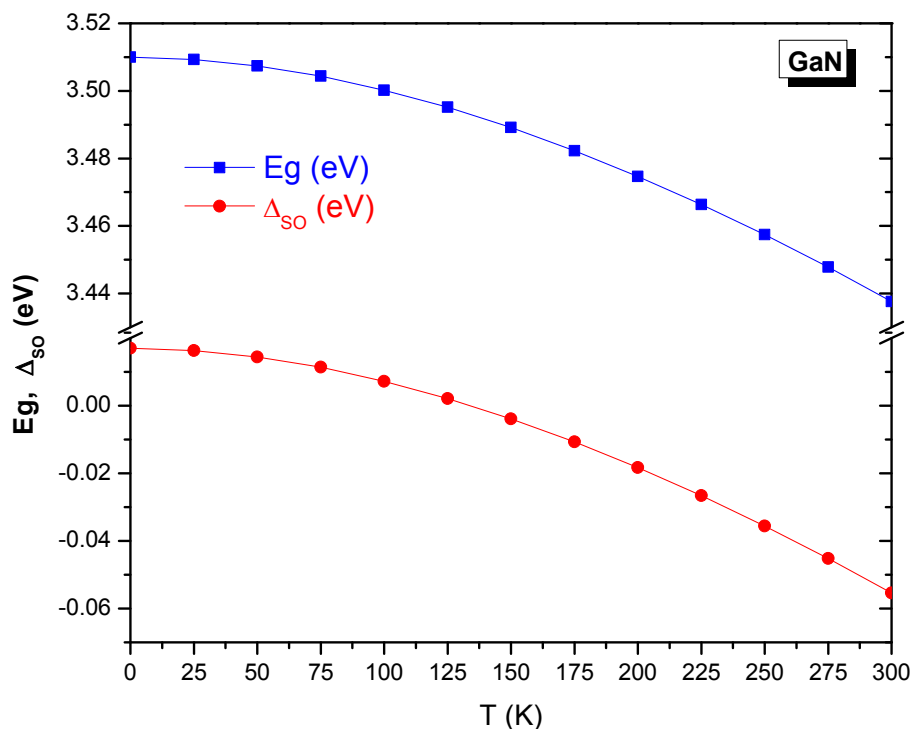
Les variations du gap de GaN ainsi que l'interaction spin-orbite  $\Delta_{SO}$  en fonction de la température (T) sont données par la relation de Varshni [5] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (1)$$

$$\Delta_{SO}(T) = \Delta_{SO}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2)$$

Où,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients de Varshni (voir tableau 1).

Ces deux variations sont représentées sur la figure 4 suivante.



**Figure 4 :** Variations de la bande interdite et l'interaction spin-orbite en fonction de température selon les équations 1.1 et 1.2 [5].

Comme nous pouvons remarquer sur cette figure le gap  $E_g$  ainsi que l'interaction spin-orbite  $\Delta_{SO}$  diminuent de manière non linéaire lorsque la température augmente.

### 3. Propriétés du composé binaire InN :

Comme pour le GaN, le semi-conducteur composé binaire nitride d'Indium InN cristallise naturellement dans la structure Würtzite [1], comme le montre la figure 1.

La structure Würtzite de l'InN formée par deux sous-réseaux hexagonaux compacts : l'un est composé par l'atome d'Azote (N) et l'autre est composé par l'atome d'Indium (In) pour former InN.

Le composé binaire InN peut également cristalliser dans la structure Zinc-Blende [1]. Nous montrons dans le tableau 2, les principaux paramètres du composé binaire InN dans la phase Würtzite.

**Tableau 2** : Principaux paramètres du composé nitride III-V InN Würtzite.

Paramètres			InN
Paramètres de mailles à 300K	a	Å	3.5365 <sup>a</sup>
	c		5.7039 <sup>a</sup>
Rapport c/a			1.613 <sup>a</sup>
Paramètre interne	u		0.379 <sup>b</sup>
Gap à 0K Gap à 300K	E <sub>g</sub>	eV	0.69 <sup>c</sup> 0.64 <sup>c</sup>
Coefficients de Varshni	α	meV/K K	0.414 <sup>c</sup>
	β		454 <sup>c</sup>
Champ cristallin	Δ <sub>ch</sub>	meV	40 <sup>d</sup>
Interaction spin-orbitale	Δ <sub>so</sub>	meV	5 <sup>d</sup>
Affinité électronique	eχ	eV	5.8 <sup>e</sup>
Masses effectives	m* <sub>e</sub>	//	0.1 <sup>f</sup>
		⊥	0.1 <sup>f</sup>
	m* <sub>hh</sub>	//	1.35 <sup>f</sup>
		⊥	1.41 <sup>f</sup>
	m* <sub>lh</sub>	//	1.35 <sup>f</sup>
		⊥	0.11 <sup>f</sup>
	m* <sub>ch</sub>	//	0.092 <sup>e</sup>
		⊥	0.202 <sup>f</sup>
Constantes diélectriques : statiques et à hautes fréquences	ε <sub>0</sub>	//	15 <sup>g</sup>
		⊥	15 <sup>g</sup>
	ε <sub>∞</sub>	//	8.4 <sup>g</sup>
		⊥	8.4 <sup>g</sup>
Indice de réfraction	n		3 <sup>h</sup>

<sup>a</sup> V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S. V. Ivanov, V. A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, J. Aderhold, J. Graul, A. V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, and E. E. Haller, Phys. stat. sol. (b) 234, N°3, 787-795 (2002).

<sup>b</sup> Ambacher O., Majewski J., Miskys C., Link A., Hermann M., Eickhoff M., Stutzmann M., Bernardini F., Fiorentini V., Tilak V., Schaff B. Eastman L.F., Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 3399-3434 (2002).

<sup>c</sup> J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, S. X. Li, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, J. Appl. Phys. **94**, 4457 (2003).

<sup>d</sup> I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. **94**, 3675 (2003).

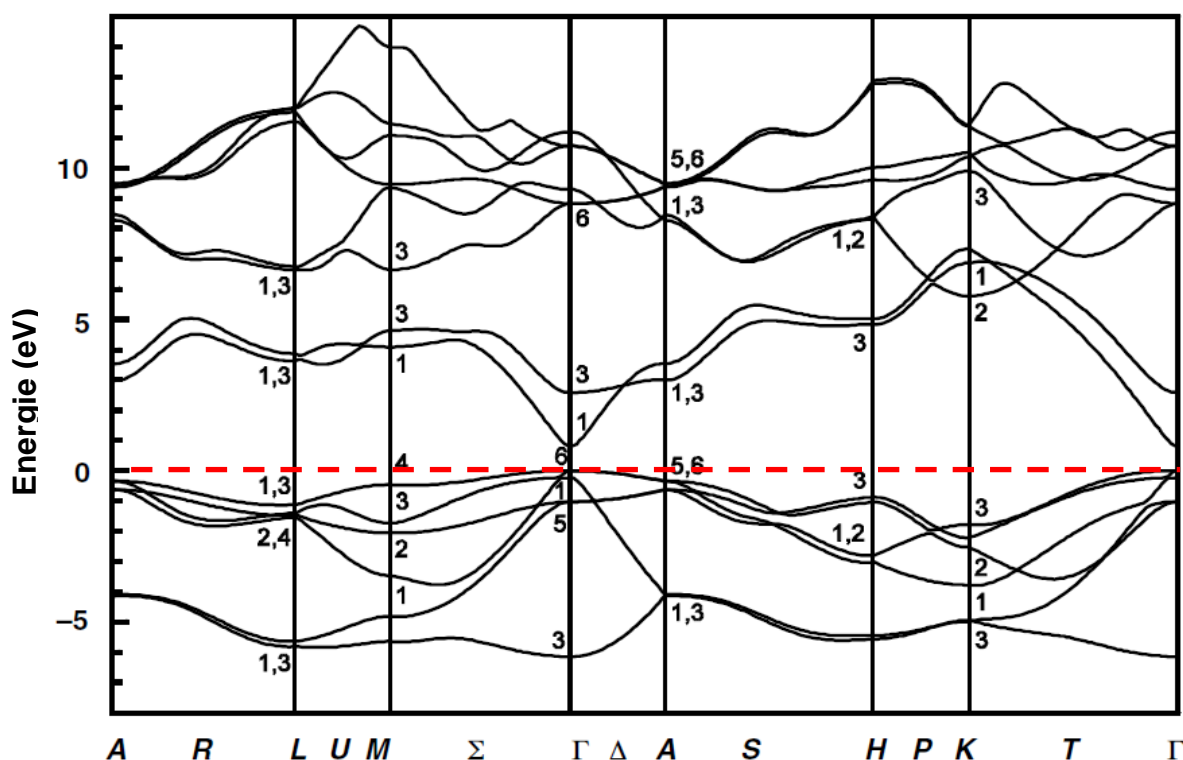
<sup>e</sup> Wladek Walukiewicz, Kin M. Yu, Sonny X. Li, Rebecca E. Jones, Joel W. Ager III, Eugene E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff. E-MRS Fall Meeting, Sysposium A (2005).

<sup>f</sup> Fritsch, D., Schmidt, H. and Grundmann, M. Physical Review B: Condensed Matter, **67**, 235205 (2003).

<sup>g</sup> H. Morkoç et al., J. Appl. Phys. **76**, 1363 (1994).

<sup>h</sup> Tsen, K.T., Liang, W., Ferry, D.K., Hai Lu, Schaff, W.J., Özgür, Ü., Fu, Y., Moon, Y.T., Yun, F., Morkoc, H. and Everitt, H.O., Superlattices and Microstructures, **38** (2), 77-114 (2005).

Sur la figure 5 nous montrons la structure de bande du composé binaire InN dans la phase Würtzite, calculée par la méthode semi-empirique du pseudo-potentiel [3].

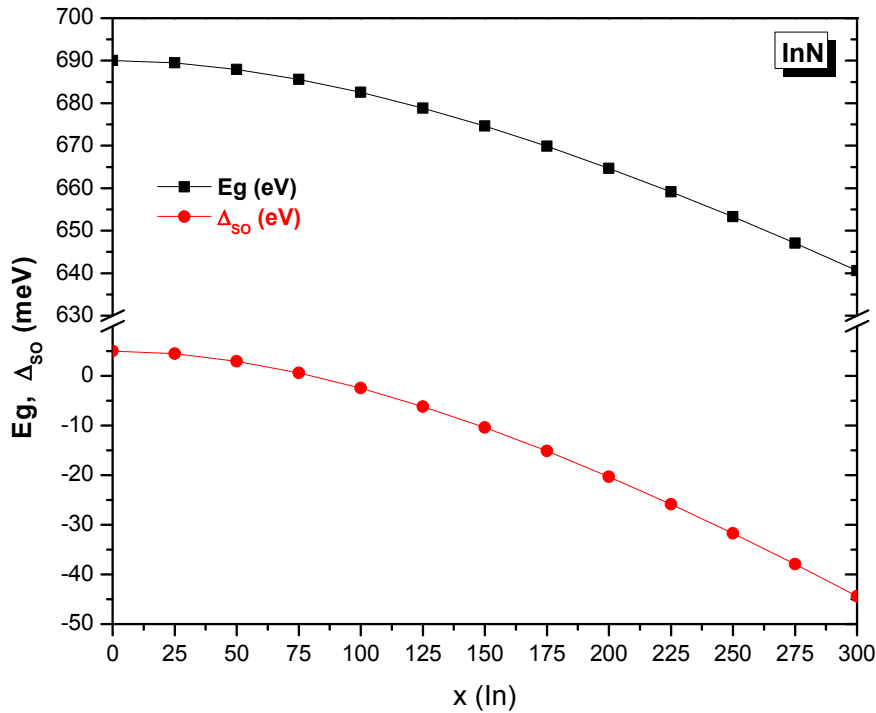


**Figure 5** : Structure de bande théorique de InN Würtzite, par la méthode pseudo-potentiel (D'après la référence [3]).

InN apparaît clairement comme un semi-conducteur à petit gap direct au point  $\Gamma$  ( $\mathbf{k}=\mathbf{0}$ ), expérimentalement ce gap est égal à 0.64eV [6].

Comme pour le composé binaire GaN, nous montrons sur la figure 6 suivante la variation de la bande interdite  $E_g$  et l'interaction spin-orbite  $\Delta_{SO}$  du InN en fonction de la température.

Ces deux variations sont données par les relations (1) et (2).



**Figure 6** : Variation de la bande interdite et l'interaction spin-orbite en fonction de température selon les équations (1.1) et (1.2) [5].

Nous remarquons sur cette figure, que les deux variations diminuent de manière non linéaire avec l'augmentation de la température.

#### 4. Propriétés de l'alliage ternaire $In_xGa_{1-x}N$ :

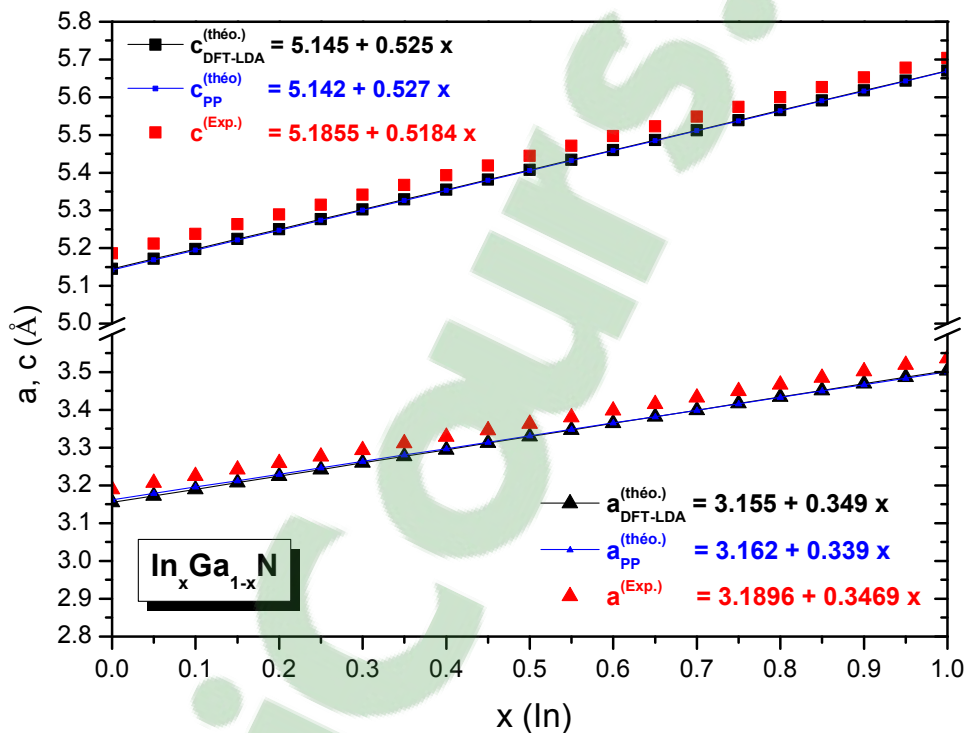
Sur la figure 7 nous montrons les variations des paramètres de maille a et c en fonction de la composition x en Indium dans l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  Würtzite à 300K. Ces variations sont obtenues par interpolation linéaire entre les paramètres de maille a et c des composés binaires GaN et InN d'extrémité, conformément à l'approximation du cristal virtuel :

$$a^{(In_xGa_{1-x}N)} = (1-x) \cdot a^{(GaN)} + x \cdot a^{(InN)} \quad (3)$$

$$c^{(In_xGa_{1-x}N)} = (1-x) \cdot c^{(GaN)} + x \cdot c^{(InN)} \quad (4)$$

Avec,

- DFT-LDA d'après référence [7]: 
$$\begin{cases} a = (1-x)3.155 + 3.504x \text{ \AA} \\ c = (1-x)5.145 + 5.670x \text{ \AA} \end{cases}$$
- Pseudopotentiel d'après référence [8]: 
$$\begin{cases} a = (1-x)3.162 + 3.501x \text{ \AA} \\ c = (1-x)5.142 + 5.669x \text{ \AA} \end{cases}$$
- Expérimentale d'après référence [9] pour GaN et [10] pour InN : 
$$\begin{cases} a = (1-x)3.1896 + 3.5365x \text{ \AA} \\ c = (1-x)5.1855 + 5.7039x \text{ \AA} \end{cases}$$



**Figure 7 :** Variations des paramètres de maille (*a* et *c*) de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  Würtzite en fonction de  $x(In)$ .

La variation de la bande interdite ( $E_g$ ) de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  varie entre 3.43eV dans GaN et 0.64eV dans InN.

Le gap expérimental de  $In_xGa_{1-x}N$  varie de manière très non linéaire tel que montré sur la figure 8.

Cette variation peut être approchée de deux manières :

- En utilisant l'approximation du cristal virtuel, ou
- En utilisant une variation semi-empirique donnée par l'équation suivante :

$$E_g^{(In_xGa_{1-x}N)} = (1-x) \cdot E_g^{(GaN)} + x \cdot E_g^{(InN)} - x \cdot (1-x) \cdot b \quad (5)$$

Avec, b est le coefficient de courbure, égale à 2.5 eV pour  $In_xGa_{1-x}N$  Würtzite [5].

- DFT-LDA d'après référence [11] pour GaN et [12] pour

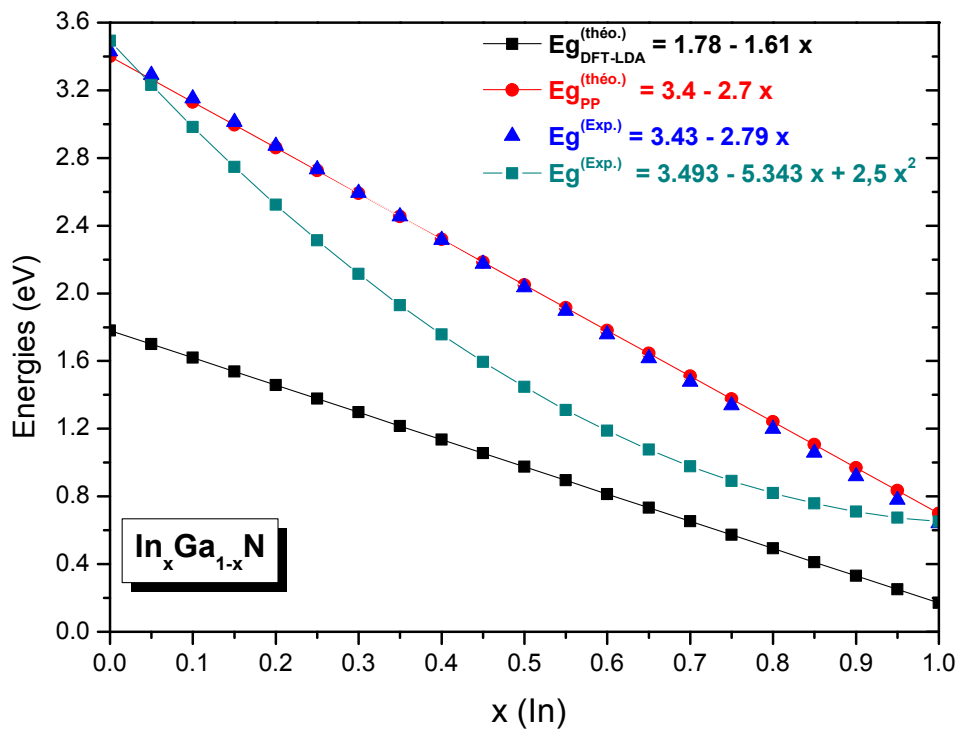
$$InN: E_g = (1-x)1.78 + 0.17x$$

- Pseudopotentiel d'après référence [3] :  $E_g = (1-x)3.4 + 0.7x$

- Expérimentale d'après référence [4] pour GaN et [6] pour InN :

$$E_g = (1-x)3.43 + 0.64x$$

Sur la figure 8 nous montrons les variations de la bande interdite de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  Würtzite en fonction de la composition x en Indium.



**Figure 8 :** Variation du gap de l'alliage  $In_xGa_{1-x}N$  Würtzite, en fonction de la composition x(In).



Nous remarquons que la variation non linéaire diminue avec un très fort bowing due au désordre d'alliage qui augmente avec la composition  $x(In)$ .

### 5. Propriétés de l'hétéro-structure $In_xGa_{1-x}N/GaN$ :

Afin de rappeler les différentes propriétés des semi-conducteurs nitrides III-V binaires GaN, InN et leurs alliages ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  dans la phase Würtzite. Nous passons maintenant aux propriétés des hétéro-structures bidimensionnelles à puits quantiques  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ .

Pour cela le calcul des énergies du gap et l'affinité électroniques est très importants pour déterminé le type de l'hétéro-structure type I ou type II, est donc le matériau qui forme le puits quantiques et le matériau qui forme la barrière de potentiel.

Les résultats de nos calculs sont montrés sur la figure 9. Nous montrons l'affinité électronique des binaires InN ( $e\chi^{InN}=5.8eV$ ) [13], GaN ( $e\chi^{GaN}=4.1eV$ ) [14] et de l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  (calculé par une interpolation linéaire entre les valeurs de ces deux binaires). Nous avons également montrées  $(Eg + e\chi)$  du GaN et  $In_xGa_{1-x}N$ .

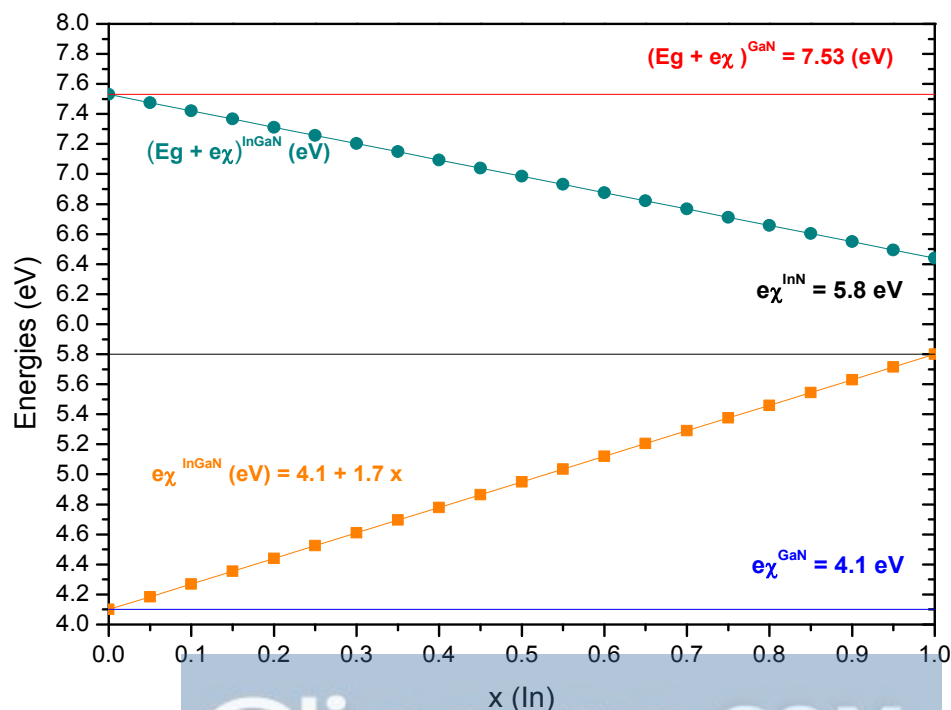


Figure 9 : Variations des énergies du gap et l'affinité électroniques dans l'hétéro-structures  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  Würtzite.

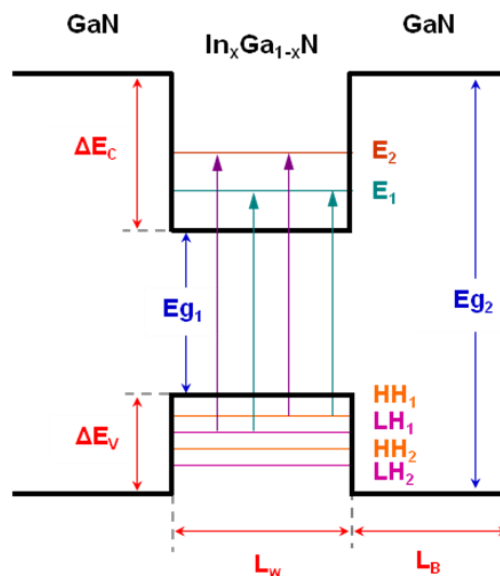
D'après nos résultats nous remarquons que :

$$e\chi^{InGaN} > e\chi^{GaN} \quad (6)$$

$$(E_g + e\chi)^{InGaN} < (E_g + e\chi)^{GaN} \quad (7)$$

Donc nous pouvons conclure que l'hétéro-structure est de type I, ou la barrière de potentiels est formée par le binaire GaN mais le puits quantique est formée par l'alliage ternaire  $In_xGa_{1-x}N$  quelque soit la composition d'alliage x en Indium.

Alors sur la figure 10 suivante nous représentons l'hétéro-structure à simple puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  Würtzite.



**Figure 10** : Hétéro-structure à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  Würtzite.

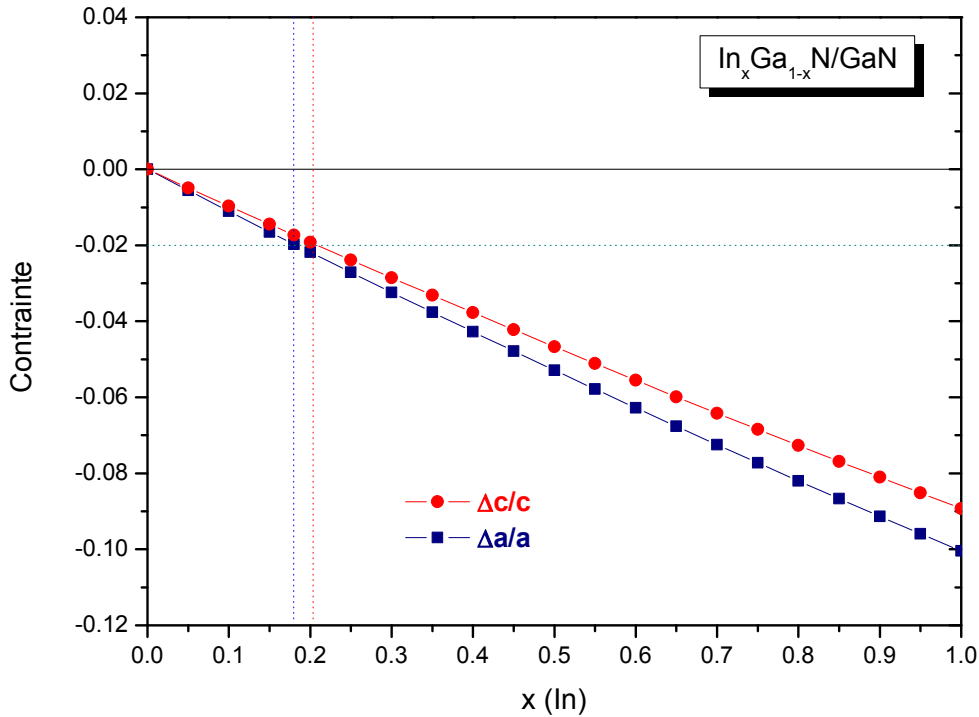
Les deux couches GaN et  $In_xGa_{1-x}N$  qui forment l'hétéro-structure à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$  sont différentes par leurs paramètres de mailles a et c, donc il existe une contrainte à l'interface due aux désaccords de mailles  $\Delta a/a$  et  $\Delta c/c$  entre le puits quantique et la barrière de potentiel.

### 1. Effets de contrainte :

Sur la figure 11, nous montrons la variation du désaccord de mailles de l'hétéro-structure à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ , en fonction de x(In).

Ces deux variations sont donnée par :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a^{(GaN)} - a^{(InGaN)}}{a^{(InGaN)}} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta c}{c} = \frac{c^{(GaN)} - c^{(InGaN)}}{c^{(InGaN)}} \quad (8)$$



**Figure 11 :** Variation de  $\Delta a/a$  et  $\Delta c/c$  de l'hétéro-structure  $In_xGa_{1-x}N/GaN$ , en fonction de  $x(In)$ .

Comme nous pouvons remarquer sur la figure que le puits quantique est sous compression, la contrainte du désaccord de maille  $\Delta a/a$  est inférieure a (-2%) pour des compositions  $x(In) < 18\%$ , avec  $\Delta c/c = -1.8\%$ .

Mais la contrainte du désaccord de maille  $\Delta c/c$  est inférieure a (-2%) pour des compositions  $x(In) < 20\%$ , avec  $\Delta a/a = -2.2\%$ .

Ces deux variations deviennent plus fortes pour des compositions  $x(In) > 20\%$ , due aux désordres d'alliage dans ce matériau.

Donc on sera limité aux faibles compositions d'Indium  $x(In) < 18\%$ , ce qui correspond à  $E_g$  supérieur à 2.93 eV d'où des longueurs d'ondes inférieurs à 420 nm.

## 2. Effets de polarisation :

Ces hétéro-structures nitrides III-V à puits quantique In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN sont Würtzite, car les composées GaN, InN et In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N cristallisent dans la phase Würtzite, donc on ne peut pas négliger les effets de polarisation (spontanée et piézoélectriques).

La polarisation spontanée  $P_{sp}$  résulte de la nature non centro-symétrique de la structure Würtzite, et la polarisation piézo-électrique  $P_{pz}$  due à la structure tétraédrique non relaxée.

Dans le tableau 3 nous reportons les valeurs théoriques utilisées pour calculer la polarisation interne dans l'hétéro-structure III-V In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN Würtzite.

**Tableau 3** : Valeurs théoriques des binaires III-V GaN et InN Würtzite.

Valeurs théoriques (Würtzite)		GaN	InN
Polarisation spontanée		-0.034 <sup>a</sup>	-0.042 <sup>a</sup>
Constantes piézoélectriques	$e_{31}$	-0.34 <sup>b,c</sup>	-0.41 <sup>d,c</sup>
	$e_{33}$	0.67 <sup>b,c</sup>	0.81 <sup>d,c</sup>
Constantes d'élasticités	$C_{13}$	103 <sup>e</sup>	92 <sup>e</sup>
	$C_{33}$	405 <sup>e</sup>	224 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Vurgaftman, I. and Meyer, J.R., Journal of Applied Physics, **94** (6), 3675-3696 (2003).

<sup>b</sup> Bernardini, F., Fiorentini, V., Vanderbilt, D., Physical Review B: Condensed Matter, **56**, R10024 (1997).

<sup>c</sup> Zoroddu, A., Bernardini, F., Ruggerone, P., Fiorentini, V., Physical Review B: Condensed Matter, **64**, 45208 (2001).

<sup>d</sup> Bykhovski, A., Gelmont, B., Shur, M., Applied Physics Letters, **63**, 2243 (1993).

<sup>e</sup> A. E. Remanov, T. J. Baker, S. Nakamura, J. S. Speck, and (ERATO/JST UCSB Group), J. Appl. Phys. **100**, 023522 (2006).

D'après ces valeurs, nous avons calculé la polarisation spontanée de l'alliage ternaire In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N suivant l'interpolation linéaire entre les valeurs du GaN et InN :

$$P_{sp}^{(In_xGa_{1-x}N)} = -0.034 - 0.008 x \text{ (Cb/m}^2\text{)} \quad (9)$$

Nous avons aussi calculé la différence des polarisations spontanées entre GaN et In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N.

$$P_{sp}^{(GaN)} - P_{sp}^{(In_xGa_{1-x}N)} = 0.008 x \text{ (Cb/m}^2\text{)} \quad (10)$$

C'est on tient compte le désaccord de maille entre le puits et la barrière, plus les constantes d'élasticités et les coefficients piézoélectriques du GaN (tableau 3), on obtient la valeur de la polarisation piézoélectrique du GaN suivant cette relation :

$$P_{pz}^{(GaN)} = 2 \left( \frac{a^{(GaN)} - a^{(InGaN)}}{a^{(InGaN)}} \right) \left( e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) \quad (11)$$

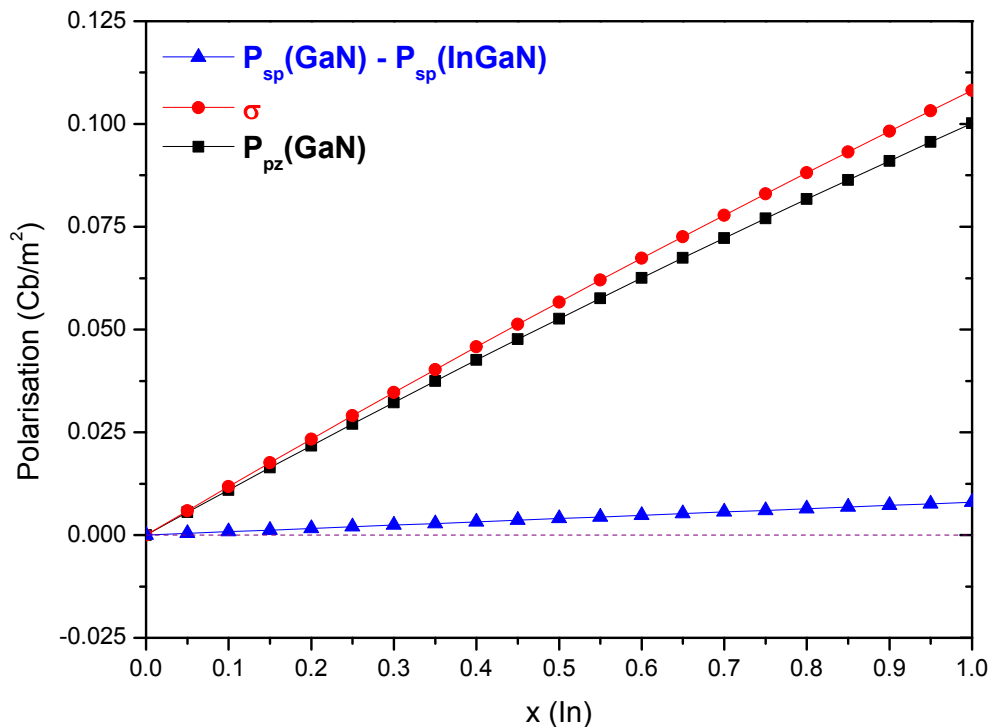
Avec :  $a^{(GaN)} = 3.1896 \text{ \AA}$

$a^{(InGaN)} = 3.1896 + 0.3469 x \text{ (\AA)}$

Nous avons également calculé le plan de charge  $\sigma$  à l'interface entre le puits et la barrière de potentiel, suivant cette relation :

$$\sigma = P_{pz}^{(GaN)} + \left( P_{sp}^{(GaN)} - P_{sp}^{(In_xGa_{1-x}N)} \right) \text{ (Cb/m}^2\text{)} \quad (12)$$

Sur la figure 12 suivante nous montrons nos résultats de calculs des effets de polarisation interne dans l'hétéro-structure à puits quantique In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN Würtzite.



**Figure 12 :** Variation de la polarisation dans l'hétéro-structure In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN, en fonction de x(In).

Nous remarquons que la polarisation piézoélectrique du GaN augmente avec l'augmentation de la composition x en Indium, de la même le plan de charge à l'interface  $\sigma$  augmente également avec l'augmentation de la composition d'alliage.

Et la différence des polarisations spontanées entre GaN et  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  augmente légèrement avec l'augmentation de la composition x(In).

## 6. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons étudié les différentes propriétés des matériaux semi-conducteurs à grand gap nitrides III-V nitride de Gallium GaN, nitride d'Indium InN et leurs alliages ternaires nitrides de Gallium et d'Indium  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  dans la phase Würtzite.

L'hétéro-structure  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  est Würtzite et de type I ou le puits quantique est formé par la couche ternaire  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est la barrière de potentiel par la couche GaN, ce puits quantique est compression pour toutes les compositions d'alliage en Indium.

Nous avons vu que la contrainte de désaccord de maille entre le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  et la barrière GaN est faible pour des compositions x(In) inférieur à 18%, ce qui correspond à des longueurs d'onde  $\lambda < 420$  nm.

De plus ces hétéro-structures Würtzite sont caractérisées par la présence du champ électrique interne qui est néfaste dans les hétéro-structures Lasers.

Donc on ne peut pas fabriquer des couches ternaires III-V  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  sur GaN facilement et de bonne qualité pour l'émission vert du spectre électromagnétique.

## 7. Références :

- [1] Hadis Morkoc "Handbook of Nitride Semiconductors and Devices", Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth, ISBN: 978-3-527-40837-5, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- [2] Munise Rakel, Christoph Cobet, Norbert Esser, Frank Fuchs, Friedhelm Bechstedt, Rüdiger Goldhahn, Wolf Gero Schmidt, William Schaff, Physical Review B **77**, 115120 (2008).
- [3] Fritsch, D., Schmidt, H. and Grundmann, M. Physical Review B: Condensed Matter, **67**, 235205 (2003).
- [4] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
- [5] Junqiao Wu, Journal of Applied Physics 106, 011101 (2009).
- [6] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager, S. X. Li, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff, J. Appl. Phys. 94, 4457 (2003).
- [7] Qimin Yan, Patrick Rinke, Matthias Scheffler, Chris G. Van de Walle, PACS numbers: 71.20.Nr, 71.70.Fk, 85.60.Bt (2009).
- [8] Wright A. F. and Nelson J. S., Phys. Rev B **51**, 7866 (1995).
- [9] Deguchi, T., Ichiryu, D., Toshikawa, K., Sekiguchi, K., Sota, T., Matsuo, R., Azuhata, T., Yamaguchi, M., Yagi, T., Chichibu, S. and Nakamura, S. Journal of Applied Physics, **86**, 1860 (1999).
- [10] V. Yu. Davydov, A.A. Klochikhin, V. V. Emtsev, D.A. Kurdyukov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmuller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E.E. Haller, Phys. stat. sol. (b) **234**, No. 3, 787-795 (2002).
- [11] Patrick Rinke, M. Winkelkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, accepted at Phys. Rev. B (2008).
- [12] Z. Dridi, B. Bouhafs. P. Ruternana, New Journal of Physics **4**, 94.1-94.15 (2002).
- [13] Wladek Walukiewicz, Kin M. Yu, Sonny X. Li, Rebecca E. Jones, Joel W. Ager III, Euhene E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff. E-MRS Fall Meeting, Symposium A (2005).
- [14] Bougrov, V., Levinshtein, M.E., Rumyantsev, S.L. Zubrilov, A. Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe (eds M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur), John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 1-30 (2001).

## ANNEXE II

### Propriétés des Oxydes II-VI : ZnO, MgO et $Zn_{1-x}Mg_xO$

---

<b>1. Introduction</b>	<b>135</b>
<b>2. Propriétés du composé binaire ZnO</b>	<b>136</b>
<b>3. Propriétés du composé binaire MgO</b>	<b>140</b>
<b>4. Propriétés de l'alliage ternaire <math>Zn_{1-x}Mg_xO</math></b>	<b>142</b>
<b>5. Propriétés de l'hétéro-structure ZnO/<math>Zn_{1-x}Mg_xO</math></b>	<b>145</b>
<b>1. Effets de contrainte</b>	<b>146</b>
<b>2. Effets de polarisation</b>	<b>147</b>
<b>6. Conclusion</b>	<b>150</b>
<b>7. Références</b>	<b>151</b>



## 1. Introduction :

Dans cette partie, nous nous intéressons aux matériaux alliages semi-conducteurs oxyde de Zinc et de Magnésium  $Zn_{1-x}Mg_xO$ . Cet alliage est un matériau ternaire II-VI, composé des deux oxydes binaires; l'oxyde de Zinc ZnO et l'oxyde de Magnésium MgO. Nous procédons dans ce qui suit à une étude approfondie de leurs propriétés.

Nous commençons premièrement par les propriétés des binaires ZnO, MgO ensuite nous passons à leurs alliages ternaires  $Zn_{1-x}Mg_xO$ .

Dans la dernière partie nous étudions les propriétés de l'hétéro-structure à puits quantique ZnO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$  dans la phase Würtzite. Ainsi les effets de contrainte et les effets de polarisation.

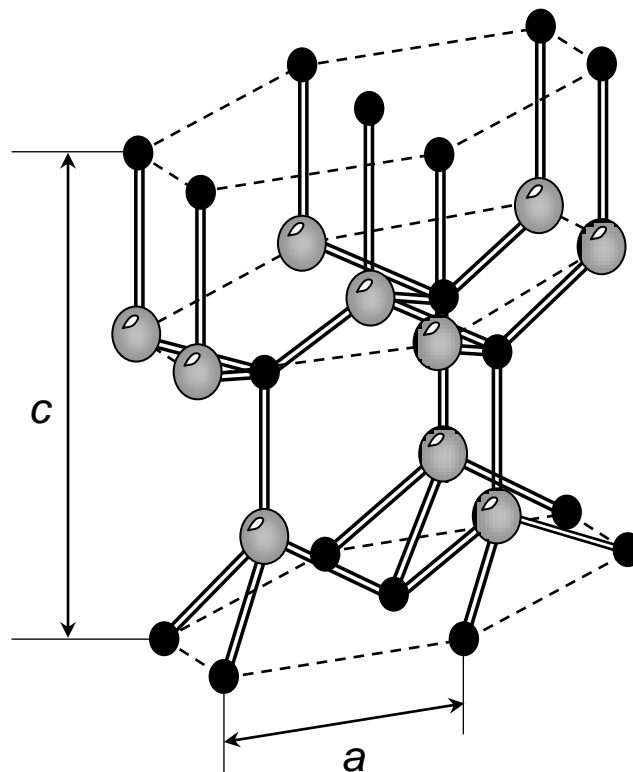
## 2. Propriétés du composé binaire ZnO :

Le composé binaire ZnO cristallise naturellement dans la structure hexagonale de type Würtzite (comme elle est montrée sur la figure 1) [1]. Dans des conditions de croissance spécifique ZnO peut cristalliser dans d'autres structures telles que la structure cubique de type Zinc-Blende ou de type Rocksalt.

La structure Würtzite du ZnO formée par deux sous-réseau hexagonaux compacts l'un est composé d'anions ( $O^{2-}$ ) et l'autre de cations ( $Zn^{2+}$ ).

Ces deux sous réseaux sont décalés avec une longueur dite  $u$  qui est la longueur de la liaison entre les deux types atomes Zn-O. Dans la structure Würtzite idéale cette longueur de liaison égale à  $u = \frac{3}{8} = 0.375$ .

La maille élémentaire de la structure Würtzite est une maille hexagonale. Elle contient quatre (04) atomes : chaque atome d'un type (Zinc : Zn) ou (Oxygène : O) est entouré par quatre (04) atomes de l'autre type qui sont placés au sommet d'un tétraèdre.



**Figure 1 :** Structure Würtzite du GaN (D'après référence [1]).

Dans le tableau 1, nous reportant les paramètres importants de ZnO dans la phase Würtzite :

**Tableau 1 : Paramètres importants du ZnO Würtzite.**

Paramètres		ZnO (Würtzite)	
Paramètres de mailles (Å)	a	3.250 <sup>a</sup>	
	c	5.204 <sup>a</sup>	
Rapport c/a		1.601 <sup>a</sup>	
Paramètre interne	u	0.3820 <sup>a</sup>	
Coefficient de compressibilité (GPa)	B	183 <sup>a</sup>	
Bande interdite (eV)	E <sub>g</sub>	3.37 <sup>b</sup>	
Affinité électronique (eV)	e <sub>χ</sub>	4.30 <sup>c</sup>	
Champ cristallin (meV)	Δ <sub>ch</sub>	43 <sup>c</sup>	
Interaction spin-orbitale (meV)	Δ <sub>so</sub>	16 <sup>c</sup>	
Masses effectives (m <sub>0</sub> )	m* <sub>e</sub>	0.24 <sup>d</sup>	
	m* <sub>h</sub>	0.78 <sup>d</sup>	
	m* <sub>hh</sub>	//	2.74 <sup>e</sup>
		⊥	0.54 <sup>e</sup>
	m* <sub>lh</sub>	//	3.03 <sup>e</sup>
		⊥	0.55 <sup>e</sup>
	m* <sub>ch</sub>	//	0.27 <sup>e</sup>
		⊥	1.12 <sup>e</sup>
Constantes diélectriques : statiques et à hautes fréquences	ε <sub>0</sub>	//	8.49 <sup>e</sup>
		⊥	7.40 <sup>e</sup>
	ε <sub>∞</sub>	//	3.72 <sup>e</sup>
		⊥	3.68 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Phys. Rev. B73, 245212 (2006).

<sup>b</sup> Manoj K. Yadav, Manoranjan Ghosh, Ranjit Biswas, Arup K. Raychaudhuri, Abhijit Mookerjee, Soumendu Datta. Phys. Rev. B76, 195450 (2007).

<sup>c</sup> A. Nakamura, T. Ohashi, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, H. Gotoh, Appl. Phys. Lett. 90, 093512 (2007).

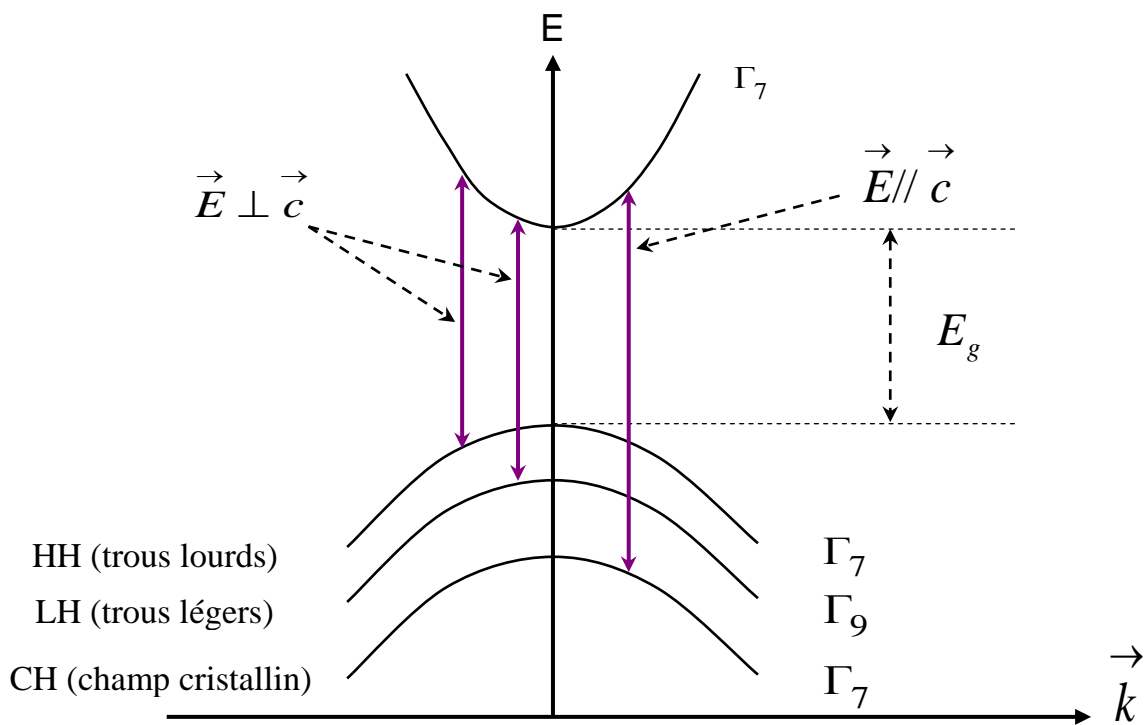
<sup>d</sup> T. Bretagnon, P. Lefebvre, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, and C. Morhain, Appl. Phys. Lett. **90**, 201912 (2007).

<sup>e</sup> Takafumi Yao, Soon-Ku Hong "Oxide and Nitride Semiconductors", Advances in Materials Research ISSN 1435-1889, ISBN 978-3-540-88846-8, e-ISBN 978-3-540-88847-5, Library of Congress Control Number: 2008938478, Springer Berlin Heidelberg (2009).

ZnO est un semi-conducteur à grand gap directe expérimentalement de  $E_g = 3.37$  eV [3] et une énergie de liaison excitonique  $E_{ext} = 60$  meV [4,5] plus grande que celle du GaN de 25 meV [6].

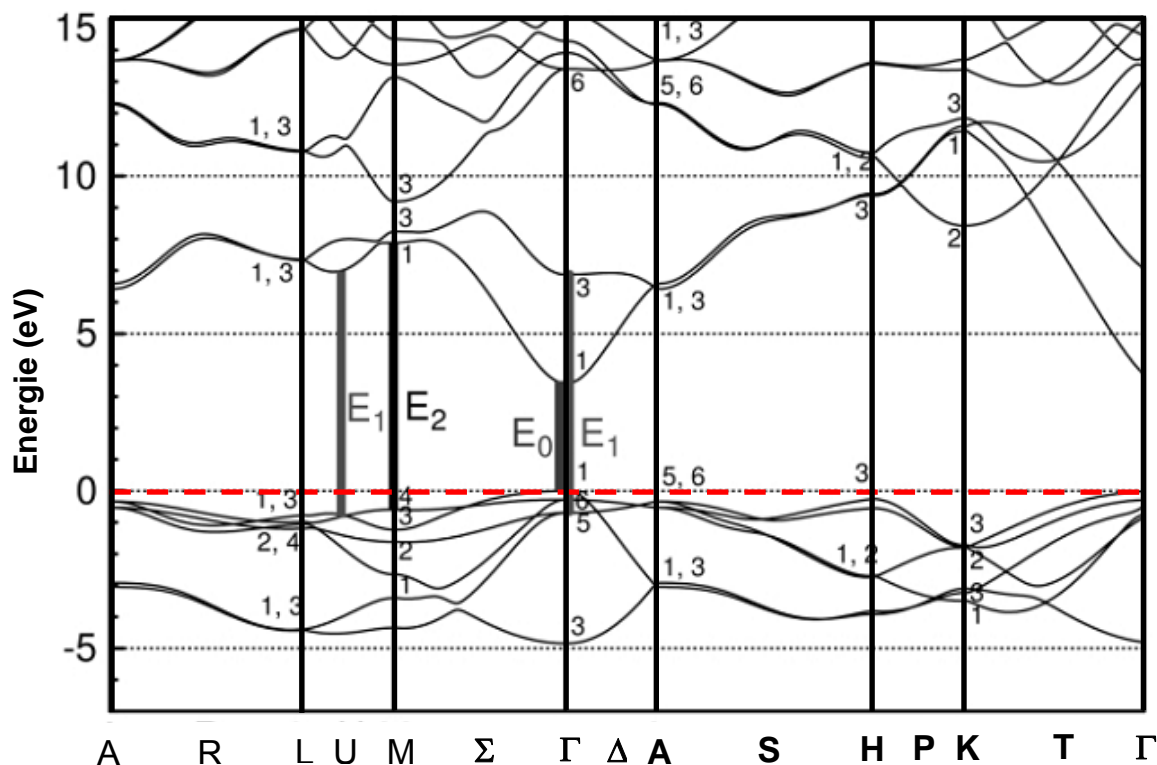
La figure 2 représente la structure de bande du ZnO dans la phase Würtzite au voisinage  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  (point  $\Gamma$ ). Comme on peut voir sur cette figure, la bande de conduction est construite par les états (s) d'une symétrie  $\Gamma_7$ .

Sous l'effet du couplage spin-orbite  $\Delta_{SO}$  et du champ cristallin  $\Delta_{CH}$  la bande de valence de ZnO est construite par trois (03) sous bandes dites : trous lourds (HH), trous légers (LH) et champ cristallin (CH).



**Figure 2** : Structure de bande au voisinage du point  $\Gamma$   
 (D'après référence [7]).

Sur la figure 3, nous montrons la structure de bande du ZnO Würtzite, tel que calculée par la méthode semi empirique du pseudo-potentiel [8].

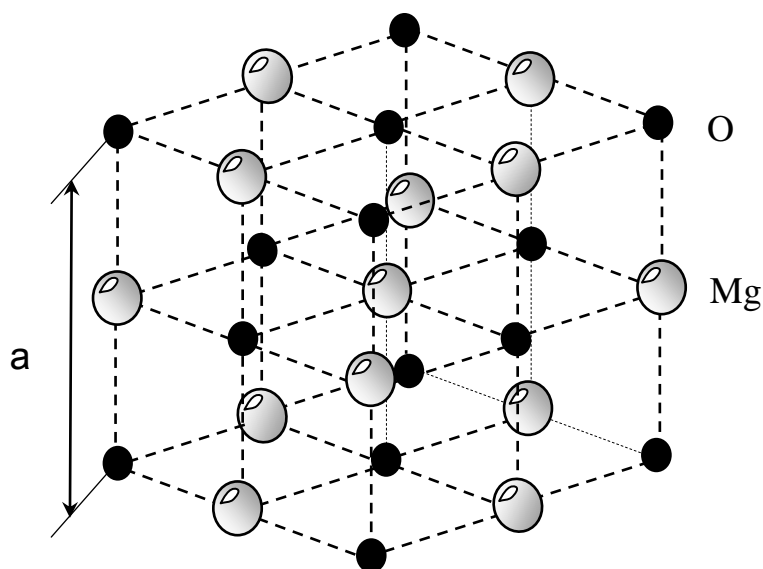


**Figure 3 :** Structure de bande théorique du ZnO Würtzite, par la méthode pseudo-potentiel (D'après référence [8]).

Nous remarquons sur cette structure de bande théorique que le binaire oxyde de Zinc ZnO dans la phase Würtzite est un semi-conducteur à grand gap directe au point  $\Gamma$ . Ce gap théorique est de l'ordre de  $\sim 3.4$ eV ce qui est en bon accord avec le gap expérimental.

### 3. Propriétés du composé binaire MgO :

Contrairement au ZnO qui cristallise naturellement dans la phase Würtzite, le composé binaire oxyde de Magnésium MgO cristallise naturellement dans la phase cubique : c'est la structure Rocksalt (NaCl) [1], comme on peut le voir sur la figure 4 suivante.



**Figure 4** : Structure Rocksalt de MgO (D'après référence [1]).

Dans cette structure Rocksalt de MgO, la base comporte les deux types d'atomes : un atome de Magnésium Mg et un atome d'Oxygène séparés par 1/2 diagonale principale du cube. Chaque atome de Magnésium ou d'Oxygène est entouré par six (06) atomes de l'autre type, qui sont liés entre eux par une liaison ionique.

Dans le tableau 2, nous reportons les principaux paramètres de l'oxyde de Magnésium MgO Rocksalt : paramètre de maille  $a$ , coefficient de compressibilité  $B$ , bande interdite  $E_g$ , affinité électronique  $e_\chi$ , masses effectives des électrons, des trous lourds, des trous légers et les constantes diélectriques statiques et haute fréquences.

**Tableau 2 : Principaux paramètres du MgO Rocksalt.**

Paramètres		MgO (Rocksalt)
Paramètre de maille (Å)	<b>a</b>	4.215 <sup>a</sup>
Coefficient de compressibilité (GPa)	<b>B</b>	153 <sup>a</sup>
Bande interdite (eV)	<b>E<sub>g</sub></b>	7.70 <sup>b,c</sup>
Affinité électronique (eV)	<b>e<sub>χ</sub></b>	1.70 <sup>d</sup>
Masses effectives (m <sub>o</sub> )	<b>m*<sub>e</sub></b>	0.35 <sup>e</sup>
	<b>m*<sub>hh</sub></b>	1.60 [001] <sup>e</sup> 2.77 [111] <sup>e</sup>
	<b>m*<sub>lh</sub></b>	0.35 [001] <sup>e</sup> 0.31 [111] <sup>e</sup>
Constantes diélectriques : statiques et à hautes fréquences	<b>ε<sub>0</sub></b>	9.8 <sup>c</sup>
	<b>ε<sub>∞</sub></b>	2.95 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Walter R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, et B. Segall, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 4S1, G6.8 (1999).

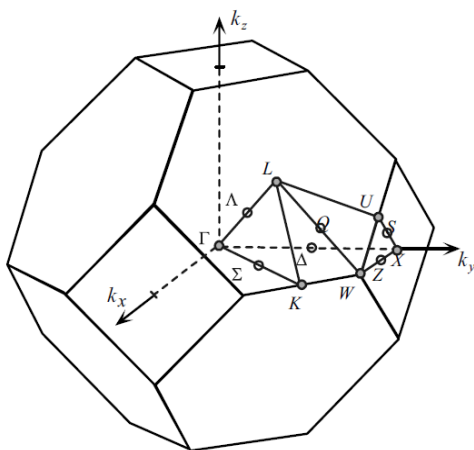
<sup>b</sup> Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. Journal of Applied Physics **98**, 041301 (2005).

<sup>c</sup> Takafumi Yao, Soon-Ku Hong "Oxide and Nitride Semiconductors", Advances in Materials Research ISSN 1435-1889, ISBN 978-3-540-88846-8, e-ISBN 978-3-540-88847-5, Library of Congress Control Number: 2008938478, Springer Berlin Heidelberg (2009).

<sup>d</sup> A. Nakamura, T. Ohashi, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, and H. Gotoh, Appl. Phys. Lett. **90**, 093512 (2007).

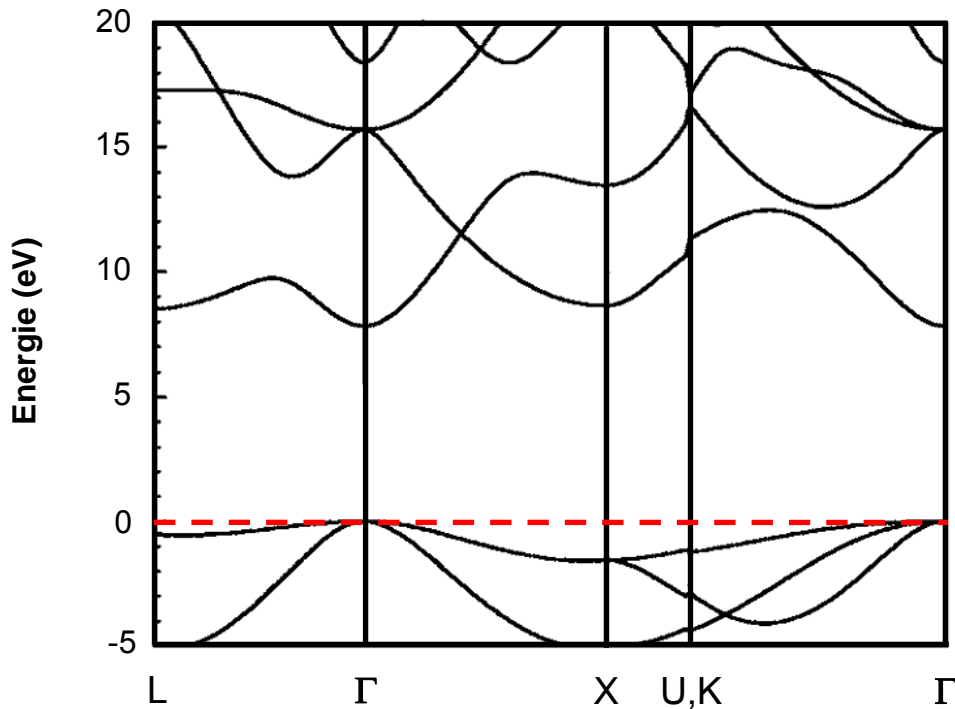
<sup>e</sup> Victoria Anne Coleman, thesis submitted for the Degree of Doctor of Philosophy of the Australian National University, April (2006).

Sur la figure 5, nous montrons la première zone de Brillouin du MgO dans la phase Rocksalt [2].



**Figure 5 : Première zone de Brillouin du MgO Rocksalt (D'après référence [2]).**

Sur la figure 6, nous montrons la structure de bande du MgO dans la phase Rocksalt tel que calculée par la méthode semi empirique du pseudo-potentiel [9].



**Figure 6** : Structure de bande théorique du MgO Rocksalt, par la méthode pseudo-potentiel (D'après référence [9]).

#### 4. Propriétés de l'alliage ternaire Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O :

Pour l'alliage ternaire II-VI oxyde de Zinc et de Magnésium Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, nous montrons sur la figure 7 suivante la variation des paramètres de maille  $a$  et  $c$  à 300K de l'alliage ternaire Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O pour des compositions  $x(\text{Mg}) < 35\%$ , suivant ces deux variations de Yano et al., [10] :

$$a^{(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})} = 0.3250 + 0.005 x \text{ (nm)} \quad (1)$$

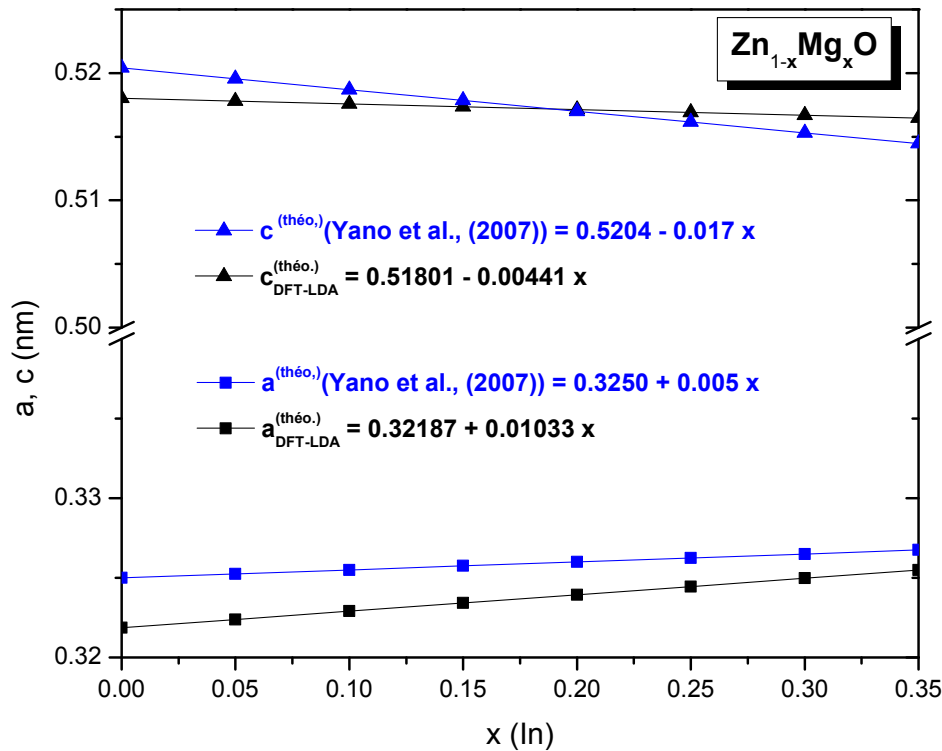
$$c^{(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O})} = 0.5204 - 0.017 x \text{ (nm)} \quad (2)$$

Les valeurs théoriques (DFT-LDA) d'après références [11] :

$$a_{\text{DFT-LDA}}^{(\text{théo.})} = (1 - x)0.32187 + 0.3322 x \text{ (nm)} \quad (3)$$

$$c_{\text{DFT-LDA}}^{(\text{théo.})} = (1 - x)0.51801 + 0.5136 x \text{ (nm)} \quad (4)$$





**Figure 7 :** Variations des paramètres de maille (a et c) de l'alliage Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O pour x(Mg)<35%.

Nous remarquons d'après cette figure, que le paramètre de maille a de l'alliage ternaire Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O augmente avec la composition d'alliage x(Mg), Mais le paramètre de maille c diminue avec les compositions x(Mg).

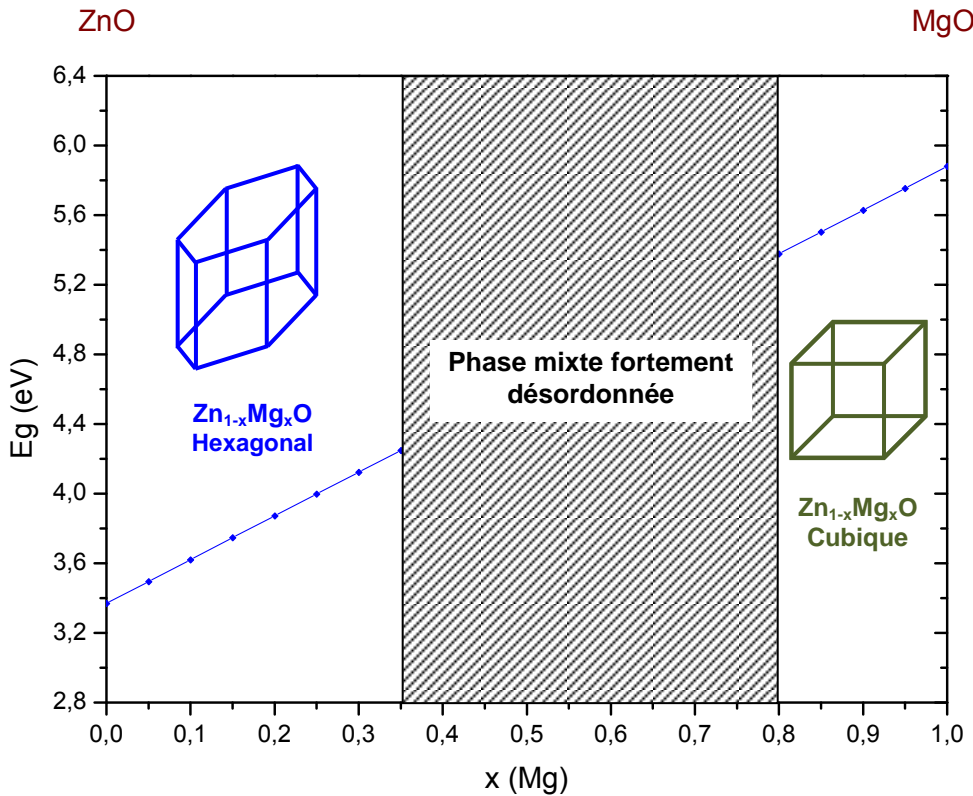
La variation de l'énergie de la bande interdite d'alliage ternaire Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, est donnée en fonction de la composition x en Magnésium comme suite [12] :

$$E_g^{(Zn_{1-x}Mg_xO)}(x) = (1-x)E_g^{(ZnO)} + xE_g^{(MgO)} - bx(1-x) \quad (5)$$

Avec b : c'est le coefficient de courbure (Bowling).

Alors si en négligeant ce coefficient de courbure (b), nous obtenons l'équation suivante [13] :

$$E_g^{(Zn_{1-x}Mg_xO)}(x) = 3.37 + 2.51x \quad (6)$$



**Figure 8** : Différents changements de phase et la variation du gap de Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, en fonction de la composition d'alliage x(Mg) [14].

Nous remarquons d'après cette variation linéaire que le gap  $E_g$  de l'alliage ternaire Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O augmente rapidement en augmentant la composition d'alliage  $x$  en Magnésium (Mg), de  $x=0$  (ZnO) à  $x=1$  (MgO).

On note également une structure hexagonale jusqu'à une composition d'alliage  $x(\text{Mg})= 35\%$ , et une structure cubique entre  $80\%-100\%$ . Entre ces deux limites ( $35\%$  jusqu'à  $80\%$ ) une phase mixte fortement désordonnée due au désaccord d'alliage entre des deux oxydes binaires II-VI : ZnO cristallise naturellement dans la phase Würtzite et MgO cristallise naturellement dans la phase Rocksalt.

Alors sur la figure 9 suivante nous montrons les variations de l'énergie du gap de l'alliage ternaire Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O pour des compositions  $x(\text{Mg}) < 35\%$ .

Les valeurs théoriques (DFT-LDA) d'après références [15] pour ZnO et [12] pour MgO:

$$E_{DFT-LDA}^{(théo.)}(x) = (1 - x)0.83 + 3.69 \quad x \quad (7)$$

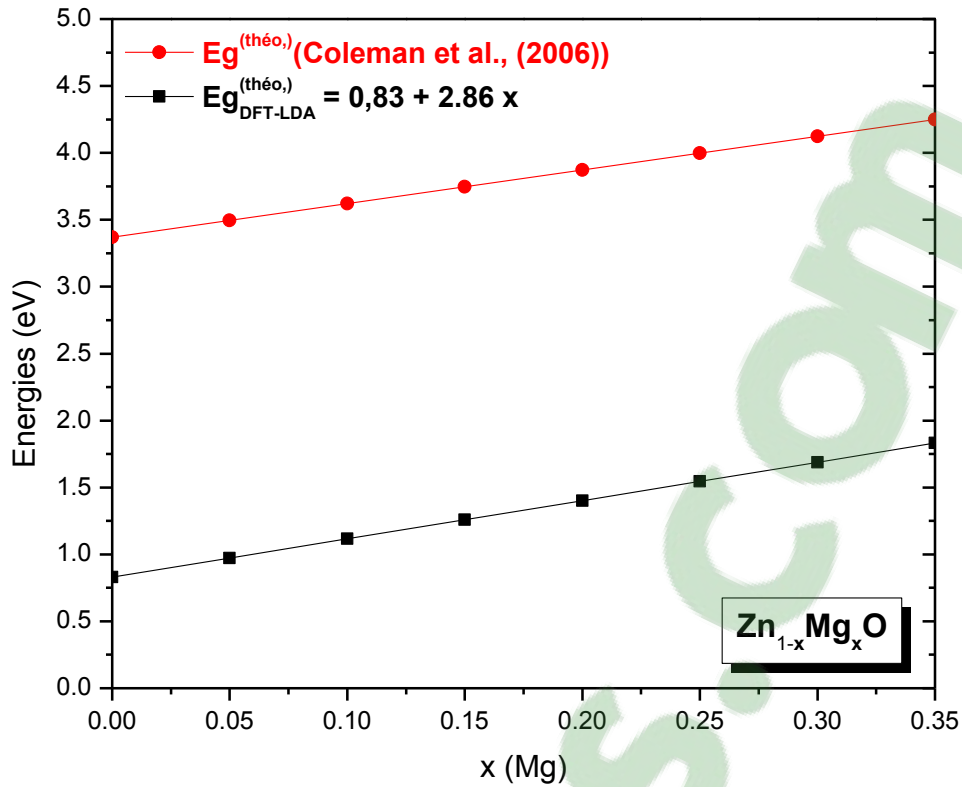


Figure 9 : Variations du gap de l'alliage ternaire Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, pour x(Mg) < 35%.

### 5. Propriétés de l'hétéro-structure ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O :

Passons maintenant aux propriétés des hétéro-structures à base de ces matériaux oxydes II.VI. Sur la figure 10 nous représentons l'hétéro-structure à simple puits quantique ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O Würtzite.

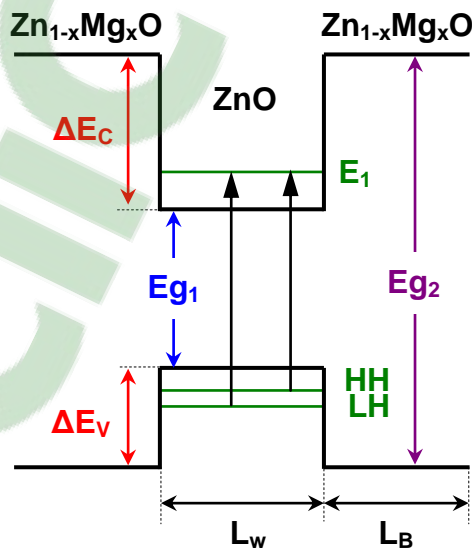


Figure 10 : Hétéro-structure à puits quantique ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O Würtzite.

Cette hétéro-structure à puits quantique est sous tension [16] est de type I, avec le binaire ZnO forme le puits quantique et la l'alliage ternaire Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O forme la barrière de potentiel. Ce puits quantique est caractérisé par un déplacement de la sous bande des trous légers au-dessous de la sous des trous lourds [16].

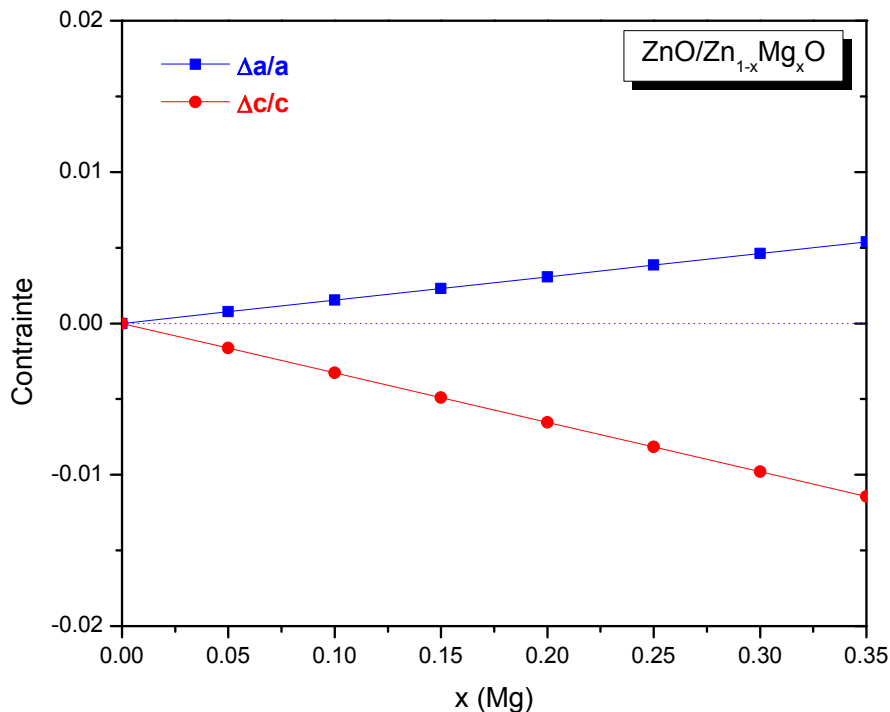
### 1. Effets de contrainte :

Les deux couches oxydes II-VI ZnO et Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O ont des paramètres de mailles (a et c) différents, donc il existe dans l'hétéro-structure ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O une contrainte à l'interface due aux désaccords de mailles  $\Delta a/a$  et  $\Delta c/c$ .

Sur la figure 11, nous montrons la variation du désaccord de mailles de l'hétéro-structure ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, pour des compositions d'alliage x (Mg) < 35%.

Les deux variations  $\Delta a/a$  et  $\Delta c/c$  sont calculées par :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a^{(ZnMgO)} - a^{(ZnO)}}{a^{(ZnO)}} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta c}{c} = \frac{c^{(ZnMgO)} - c^{(ZnO)}}{c^{(ZnO)}} \quad (8)$$



**Figure 11 :** Variation de  $\Delta a/a$  et  $\Delta c/c$  de l'hétéro-structure ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O pour x(Mg) < 35%.

L'hétéro-structure ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O est sous tension. Nous remarquons d'après ces deux variations, pour une composition x(Mg) = 35% la contrainte du désaccord de maille  $\Delta a/a = 0.54 \%$  et la contrainte du désaccord de maille  $\Delta c/c = -1.1 \%$ .

## 2. Effets de polarisation :

Afin d'étudier les effets de contrainte dans les hétéro-structures à puits quantiques ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O nous étudions maintenant la polarisation interne dans ces hétéro-structures Würtzite pour des compositions d'alliage x en Magnésium x(Mg) < 35%, car ces deux couches ZnO et Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O sont Würtzite.

Donc on ne peut pas négliger les effets de polarisation (spontanée et piézoélectriques) dans ces hétéro-structures.

Dans le tableau 3 nous reportons les valeurs utilisées pour calculer la polarisation interne dans les hétéro-structures ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O Würtzite.

**Tableau 3 : Valeurs théoriques du ZnO et MgO Würtzite.**

Valeurs théoriques (Würtzite)		ZnO	MgO
Polarisation spontanée		-0.057 <sup>a,b</sup>	-0.060 <sup>c</sup>
Constantes piézoélectriques	$e_{31}$	-0.62 <sup>d</sup>	-0.58 <sup>c</sup>
	$e_{33}$	0.96 <sup>d</sup>	1.64 <sup>c</sup>
Constantes d'élasticités	$C_{13}$	106.1 <sup>d</sup>	58 <sup>c</sup>
	$C_{33}$	209.5 <sup>d</sup>	109 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, R10024 (1997).

<sup>b</sup> Y. Noel, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, Ph. D'Arco, and R. Dovesi, Phys. Rev. B **65**, 014111 (2001).

<sup>c</sup> P. Gopal and N. A. Spaldin, Journal of Electronic Materials **35**, 538 (2006).

<sup>d</sup> Mitsuaki Yano, Kazuyuki Hashimoto, Kazuya Fujimoto, Kazuto Koike, Shigehiko Sasa, Masataka Inoue, Yasutomo Uetsuji, Tomoyuki Ohnishi, Katsuhiko Inaba. Journal of Crystal Growth 301–302, 353-357 (2007).

La polarisation spontanée de l'alliage ternaire Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O donnée comme suit [17]:

$$P_{sp}^{(Zn_{1-x}Mg_xO)} = -0.057 - 0.066 x \text{ (Cb/m}^2\text{)} \quad (9)$$

Nous avons aussi calculé la différence des polarisations spontanées entre ZnO et Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O [10]:

$$P_{sp}^{(ZnO)} - P_{sp}^{(Zn_{1-x}Mg_xO)} = 0.066 \ x \ (Cb/m^2) \quad (10)$$

C'est on tient compte du désaccord de maille entre ZnO et Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, et les constantes d'élasticités et les coefficients piézoélectriques du ZnO (voir le tableau 3) on obtient la valeur de la polarisation piézoélectrique du ZnO [10].

$$P_{pz}^{(ZnO)} = 2 \left( \frac{a^{(ZnMgO)} - a^{(ZnO)}}{a^{(ZnO)}} \right) \left( e_{31} - e_{33} \frac{C_{13}}{C_{33}} \right) (Cb/m^2) \quad (11)$$

Avec :  $a^{(ZnO)} = 3.250 \text{ \AA}$ ,  
 $a^{(Zn_{1-x}Mg_xO)} = 0.3250 + 0.005 \ x \ (\text{\AA})$ ,

$$P_{pz}^{(ZnO)} = -0.034 \ x \ (Cb/m^2) \quad (12)$$

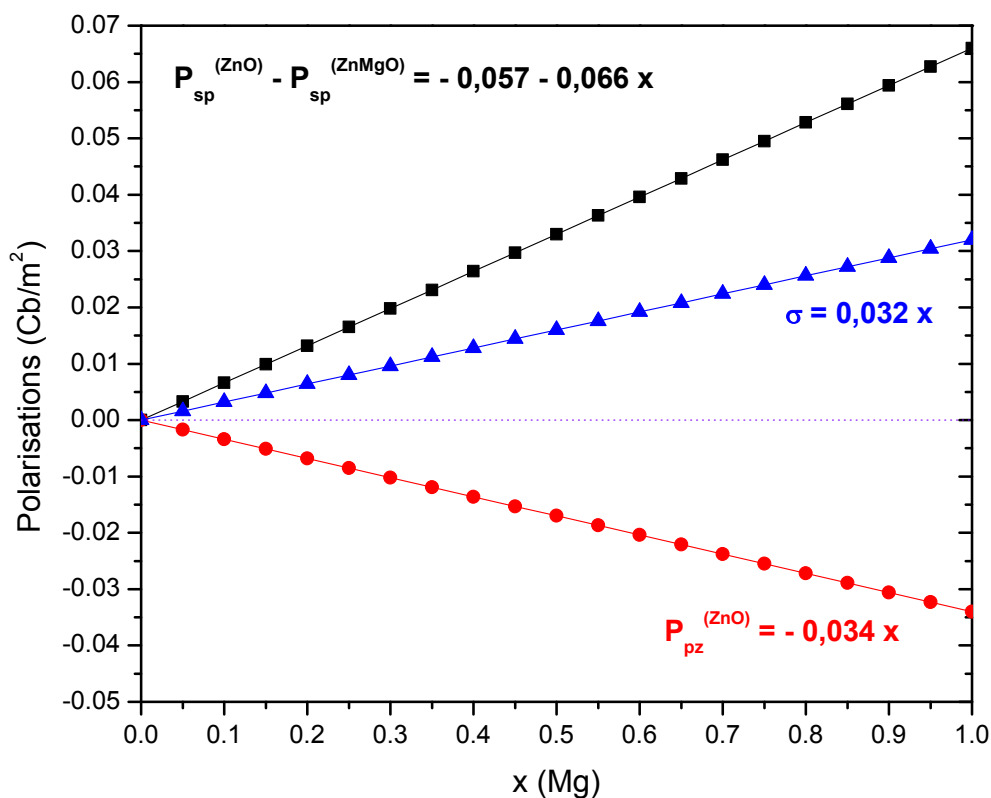
Nous avons également calculé le plan de charge  $\sigma$  à l'interface entre le puits ZnO et Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O suivant la relation suivante :

$$\sigma = P_{pz}^{(ZnO)} + \left( P_{sp}^{(ZnO)} - P_{sp}^{(Zn_{1-x}Mg_xO)} \right) (Cb/m^2) \quad (13)$$

Donc, nous obtenons [10]:

$$\sigma = 0.032 \ x \ (Cb/m^2) \quad (14)$$

Sur la figure 12 suivante nous montrons nos résultats de calculs des effets de polarisation interne dans l'hétéro-structure à puits quantique ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O Würtzite.



**Figure 12 :** Variations de la polarisation dans l'hétéro-structure ZnO/Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, en fonction de x(Mg).

Nous remarquons d'après nos résultats que la différence des polarisations spontanées entre ZnO et Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O augmente avec l'augmentation de la composition d'alliage en Magnésium, de la même le plan de charge à l'interface  $\sigma$  est positive qui augmente également avec la composition x.

Mais la polarisation piézoélectrique du ZnO est négative, ou elle augmente en valeur négative en augmentant la composition x en Magnésium.

## 6. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons étudié les différentes propriétés des matériaux semi-conducteurs à grand gap oxydes II-VI : oxyde de Zinc ZnO, oxyde de Magnésium MgO et leurs alliages ternaires oxyde de Zinc et de Magnésium  $Zn_{1-x}Mg_xO$  dans la phase Würtzite.

L'hétéro-structure à puits quantique II-VI  $Zn_{1-x}Mg_xO/ZnO$  est de type I ou le puits quantique est formé par la couche ZnO est la barrière de potentiel par la couche ternaire, ce puits quantique est tension.



## 7. Références :

- [1] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoçd. *Journal of Applied Physics* 98, 041301 (2005).
- [2] Hadis Morkoc “Handbook of Nitride Semiconductors and Devices”, Vol. 1: Materials Properties, Physics and Growth, ISBN: 978-3-527-40837-5, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- [3] Manoj K. Yadav, Manoranjan Ghosh, Ranjit Biswas, Arup K. Raychaudhuri, and Abhijit Mookerjee, Soumendu Datta. *Phys. Rev.* B76, 195450 (2007).
- [4] W. Lim, D. P. Norton, and S. J. Pearton, X. J. Wang, W. M. Chen, and I. A. Buyanova, A. Osinsky, J. W. Dong, and B. Hertog, A. V. Thompson and W. V. Schoenfeld, Y. L. Wang and F. Ren. *Phys. Rev.* B92, 032103 (2008).
- [5] A. Nakamura, T. Ohashi, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, H. Gotoh, *Appl. Phys. Lett.* 90, 093512 (2007).
- [6] Anderson Janotti, Chris G Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* 72, 126501, 29 (2009).
- [7] C. Klingshirn, *phys. stat. sol. (b)* 244, No. 9, 3027-3073 (2007).
- [8] R. Schmidt-Grund, M. Schubert, B. Rheinlander, D. Fritsch, H. Schmidt, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, C. M. Herzinger, M. Grundmann, *Thin Solid Films* 455-456, 500-504 (2004).
- [9] Daniel Fritsch, Heidemarie Schmidt, and Marius Grundmann. *Applied Physics Letters* 88, 134104 (2006).
- [10] Mitsuaki Yano, Kazuyuki Hashimoto, Kazuya Fujimoto, Kazuto Koike, Shigehiko Sasa, Masataka Inoue, Yasutomo Uetsuji, Tomoyuki Ohnishi, Katsuhiko Inaba. *Journal of Crystal Growth* 301-302, 353-357 (2007).
- [11] Markus H., Marcel G., Christian H., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 1201 (2010).
- [12] Walter R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, et B. Segall, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G6.8 (1999).
- [13] V. A. Coleman, M. Buda, H. H. Tan, C. Jagadish, M. R. Phillips, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue and M. Yano, *Semicond. Sci. Technol.* 21, L25-L28 (2006).
- [14] Christian Morhain, “MBE growth and physical properties of ZnO-based heterostructures”, CRHEA, Valbonne Sophia-Antipolis.
- [15] Y. Z. Zhu, G. D. Chen, Honggang Ye, Aron Walsh, C. Y. Moon, Su-Huai Wei, *Phys. Rev.* B77, 245209 (2008).
- [16] K. Zitouni and A. Kadri, *phys. Stat. sol. (c)* 4, No. 1, 208-211 (2007).
- [17] Bougrov, V., Levinshtein, M.E., Rumyantsev, S.L. Zubrilov, A. *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (eds M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur), John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 1-30 (2001).

## ANNEXE III

### Théorie ab-initio (Théorie de 1<sup>er</sup> Principe)

---

1. Introduction	153
2. Théorie de la fonctionnelle de la densité	154
3. Equations de Kohn-Sham	154
4. Résolution des équations de Kohn-Sham	155
1. Approximation de la densité locale (LDA)	156
2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	156
5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	158
6. Code de calculs Wien2k	160
7. Conclusion	162
8. Références	163

## 1. Introduction :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**Density Functional Theory, DFT**) est l'une des méthodes ab-initio qui sert à déterminer différentes propriétés des matériaux tels que :

- Propriétés structurales : les paramètres de maille (a, c) et le paramètre interne (u).
- Propriétés mécaniques : les constantes d'élasticité ( $C_{ij}$ ), le coefficient de compressibilité (B).
- Propriétés des bandes : l'énergie totale ( $E_{Tot}$ ), l'énergie de Fermi ( $E_F$ ), l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ).
- Propriétés électroniques : les densités d'états (DOS), les densités de charge.
- Propriétés optiques : les coefficients de réfraction, absorption, ...etc.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qu'on utilise dans notre Laboratoire est basée sur la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**Full Potential Linearized Augmented Plane Wave : FP-LAPW**).

## 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La première approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger c'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation réécrit l'équation de Schrödinger comme suit [1]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1)$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (2)$$

Avec, **T** : l'énergie cinétique des électrons,

**V** : l'énergie de répulsion électrons-électrons,

**V<sub>ext</sub>** : l'énergie d'attraction noyaux-électrons,

Mais la théorie de la fonctionnelle de la densité a été expliquée par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [2], où une seule densité d'état  $\rho(\mathbf{r})$  du système à l'équilibre écrit les grandeurs physiques au lieu de la fonction d'onde.

L'énergie totale du système à l'état fondamental s'écrit [3]:

$$E_V[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3)$$

Où,  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonction universelle.

## 3. Equations de Kohn-Sham :

Les équations de Kohn-Sham rendent la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) comme un code de calcul scientifique pour calculer la densité d'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$  [4].

L'Hamiltonien de Kohn-Sham s'écrit sous la forme [1] :

$$\hat{H}_{KS} = \hat{H}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad (4)$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext} \quad (5)$$

Où,  $T_0$  : La fonctionnelle d'énergie cinétiques des électrons non interagissant.

$V_H$  : Opérateur de Hartree.

$V_{ext}$  : Autres interactions Coulombienne.

$V_{xc}$  : Le potentiel d'échange-corrélation donnée par [5] :  $\hat{V}_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$  (6)

La densité d'état fondamentale exacte  $\rho(\mathbf{r})$  d'un système à N électron est [5]:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (7)$$

#### 4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La plupart des méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham on un but de déterminées les coefficients ( $C_p^m$ ) essentiels pour trouver les fonctions d'ondes ( $\phi_m$ ) dans les bases ( $\phi_p^b$ ) [1]:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P C_p^m \phi_p^b \quad (8)$$

Les coefficients  $C_p^m$  sont déterminés par le principe variationnel de Rayleigh-Ritz.

Cette résolution nécessite une base pour les fonctions d'onde ( $\phi_m$ ). On note que dans le code (Wien2k) on doit choisie un paramètres de coupure (cut-off)  $R_{MT} * K_{MAX}$  entre 6 et 9 pour la convergence de ces bases ( $\phi_m$ ).

En réalité pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation nécessite des approximations sur la densité :

### 1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approche le plus utilisé pour déterminé l'énergie d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA) ou elle est décrite comme [3] :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (9)$$

La fonctionnelle  $\varepsilon_{XC}$  est une sommation des deux grandeurs l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (10)$$

On peut réécrire cette approximation de manière plus générale si on prenant en considération le spin de l'électron on parle alors de l'approximation de la densité locale de spin (**Local Spin Density Approximation, LSDA**) [6] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d\vec{r} \quad (11)$$

### 2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une étape introduite pour améliorer l'approximation de la densité locale (LDA) est donc l'énergie d'échange-corrélation.

Ces étapes sont basées sur la densité locale et sa variation c'est-à-dire le gradient de la densité. Donc on obtient l'approximation du gradient généralisé (**Generalized Gradient Approximation, GGA**), ou  $E_{XC}$  définie comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (12)$$

Les deux opérateurs de Hartree  $V_H$  et d'échange-corrélation  $V_{xc}$  de l'équation (5) dépend de la densité d'état ou elle même dépend de la fonction d'onde  $\phi_i$  à déterminé. Pour cela on a besoin d'un cycle d'itération (auto-cohérent) pour déterminé la densité d'état  $\rho(r)$  du système.

Ce cycle d'itération (figure 1) ce fait en injectant en premier temps une densité  $\rho_{in}(\mathbf{r})$  pour calculé le potentiel effectif ensuite on résoudre les équations de Kohn-Sham pour calculé la nouvelle densité  $\rho_{out}(\mathbf{r})$ .

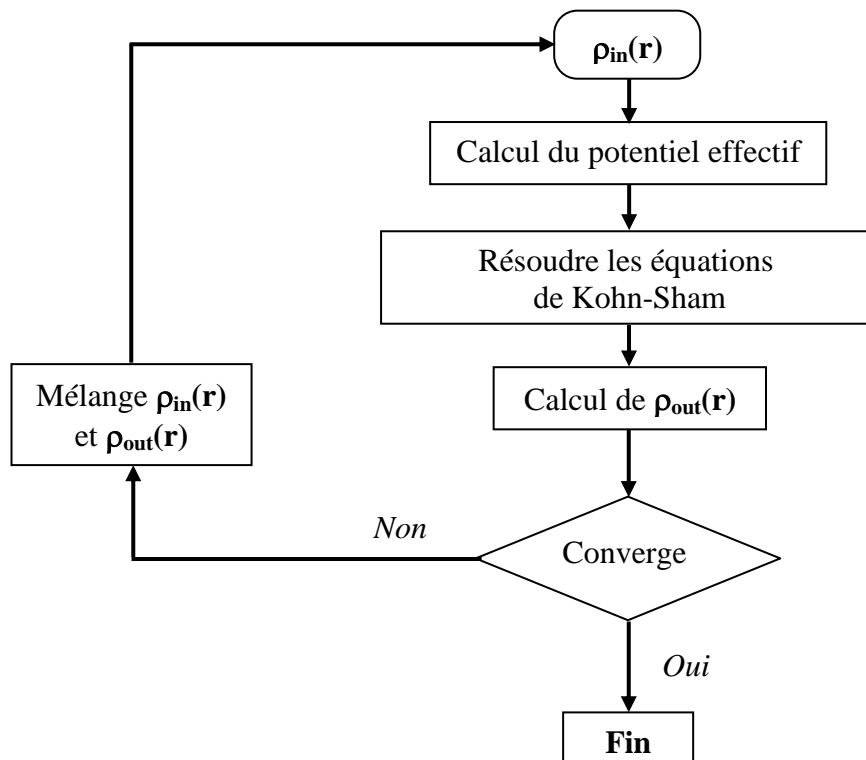
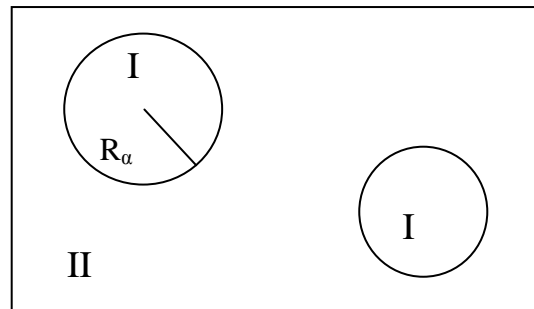


Figure 1 : Cycle d'itération [5].

Comme on peut voir sur cette figure, si le calcul converge on obtient la densité, sinon on mélange les deux densités ( $\rho_{out} + \rho_{in}$ )( $\mathbf{r}$ ) est on refait le calcul.

## 5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

Dans cette méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [7] le système c'est-à-dire la maille est divisé en deux grandes régions comme on peut le voir sur la figure 2 suivante [5,8] :



**Figure 2** : Régions de la cellule élémentaire :  
(I): Sphère atomique, (II): Régions interstitielle [5,8].

1. Une région est dite sphères atomiques sont caractérisées par des rayons Muffin-Tin ( $R_{MT}$ ). En utilisant une combinaison linéaire des fonctions radiales harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\mathbf{r})$  [8] sous cette forme :

$$\phi_{kn} = \sum_{lm} \left[ A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(\vec{r}) \quad (13)$$

Où,

- $u_l(r, E_l)$  : est une solution régulière pour la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour l'énergie  $E_l$  et sphérique pour le potentiel à l'intérieur des ces sphères atomiques (c'est les sphères Muffin-Tin).
- $\dot{u}_l(r, E_l)$  : est la dérivé de l'énergie  $u_l$  pour même énergie  $E_l$ .



La combinaison linéaire de  $u_l(r, E_l)$  et  $\dot{u}_l(r, E_l)$  constitue une fonction radiale linéarisée, ces deux fonction obtenues par intégration numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger.

2. Une région interstitielle, où des ondes planes sont utilisés [8] :

$$\phi_{kn} = \frac{1}{\sqrt{w}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \quad (14)$$

Où,  $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n$

Avec,  $\vec{K}_n$  sont les vecteurs réciproques.

$\vec{k}$  c'est le vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin.

Dans La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale, la fonction d'onde s'écrit sous la forme [8] :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & r \langle R_\alpha \\ \sum_{lm} \left( A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) & r \rangle R_\alpha \end{cases} \quad (15)$$

Le potentiel comme suit [8] :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r \langle R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} & r \rangle R_\alpha \end{cases} \quad (16)$$

Et la densité de charge :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (17)$$

## 6. Code de calculs Wien2k :

Le code que nous avons utilisé dans notre Laboratoire (L.E.M.O.P.) pour ce travail c'est le code Wien2k [5]. C'est un ensemble des plusieurs sous programmes qui sont écrit en langage Fortran.

Ce code Wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ou elle-même basé sur la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total. Nous avons utilisées l'approximation du gradient généralisée et l'approximation de la densité locale.

Par ce code de calcul, nous avons déterminé différentes propriétés de nos matériaux tels que :

- Propriétés structurales : a, c, c/a et u.
- Propriétés mécaniques : B et B'.
- Propriétés des bandes : E<sub>Tot</sub>, E<sub>F</sub>, et E<sub>g</sub>.
- Propriétés électroniques : DOS totale et partielle.

Dans le chapitres II, nous avons montrées les différents paramètres inputs que nous avons utilisées dans le code Wien2k pour le calcul des semiconducteurs oxydes à grand gap II-VI binaires ZnO, MgO et de leurs alliages ternaires Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O.

Pour le calcul de ces matériaux nous avons prendre un paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max} = 8$ . Pour ZnO les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) et les  $k$  points spéciaux sont reportés dans les tableaux II.1 et II.2 pour l'approximation (GGA) et (LDA) respectivement.

Pour MgO les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) et les  $k$  points spéciaux sont reportés dans les tableaux II.6 et II.7 pour l'approximation (GGA) et (LDA) respectivement.

Nous avons également reportés dans le tableau II.11 les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) et les  $k$  points spéciaux de l'alliage ternaire  $Zn_{1-x}Mg_xO$  dans les deux approximations (GGA) et (LDA).

Dans le chapitres III nous avons suivie le même calcul que le chapitre II, mais pour le calcul des semiconducteurs nitrides à grand gap III-V binaires GaN, AlN, InN et de leurs alliages ternaires  $In_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xAl_{1-x}N$  et  $Al_xGa_{1-x}N$ .

Pour ces matériaux III-V nous avons prendre un paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max} = 8$ .

Pour les binaires III-V les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) et les  $k$  points spéciaux sont reportés dans les tableaux III.1 et III.2 pour l'approximation (GGA) et (LDA) respectivement.

Dans les tableaux III.6, III.7 et III.8, nous avons reportés les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) et les  $k$  points spéciaux des alliages ternaires  $In_xGa_{1-x}N$ ,  $In_xAl_{1-x}N$  et  $Al_xGa_{1-x}N$  dans les deux approximations (GGA) et (LDA) respectivement.

## 7. Conclusion :

Nous avons décrit la méthode de calcul ab-initio que nous avons utilisé dans notre Laboratoire avec le code WIEN2k, qui est basé sur théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur la méthode de calculs des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans les deux approximations du code celle du gradient généralisé (GGA) et celle de la densité locale (LDA).

Cette méthode ab-initio s'avère être un outil très puissant pour étudier les matériaux semi-conducteurs à grand gap qui nous intéressent nitrures III-V et oxydes II-VI, et déterminer les différents paramètres et propriétés de ces semi-conducteurs.

- Propriétés structurales : soit pour les structures cubiques ou hexagonales les paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ) et le paramètre interne ( $u$ ).
- Propriétés mécaniques : le coefficient de compressibilité ( $B$ ) et ( $B'$ )
- Propriétés des bandes : l'énergie totale ( $E_{\text{Tot}}$ ), l'énergie de Fermi ( $E_F$ ), l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ).
- Propriétés électroniques : les densités d'états totale et partielle (DOS), les densités de charge.

## 8. Références :

- [1] S. Cottenier, "Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction", ISBN 90-807215-1-4 (2004).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. Volume 136, Number 3B, B864 (1964).
- [3] Kieron Burke and friends "The ABC of DFT", Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697, April 10 (2007).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. Volume 140, Number 4A, A1133 (1965).
- [5] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz , "WIEN2k" An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Vienna/Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2009).
- [6] [http://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_functional\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory)
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B, Volume 12, Number 8, 3060 (1975).
- [8] Peter Blaha, "The FP-LAPW and APW+lo methods", Institute of Materials Chemistry, TU Wien.

## ANNEXE IV

### Théorie $k.P$

---

<b>1. Introduction</b>	165
<b>2. Théorie <math>k.P</math></b>	166
<b>3. Applications aux semi-conducteurs cubiques</b>	169
<b>4. Applications aux semi-conducteurs würtzite</b>	173
<b>1. Plan polaire C (0001)</b>	173
<b>2. Plan non polaire A (<math>11\bar{2}0</math>)</b>	175
<b>5. Conclusion</b>	179
<b>6. Références</b>	180

## 1. Introduction :

Dans cette partie nous présentons la théorie  $k.P$  que nous avons utilisée dans notre Laboratoire L.E.M.O.P. pour étudier les propriétés des hétéro-structures Lasers mixtes à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$ .

Cette théorie est un modèle théorique basé sur la méthode de calcul  $k.P$  pour décrire les principales bandes au point  $\Gamma$ , la non-parabolicité des bandes et l'éclatement de spin.

Cette méthode de calcul  $k.P$  elle-même est basée sur le concept de la fonction enveloppe en théorie de la masse effective.

Ensuite nous passons à décrire le model  $k.P$  appliqué aux semi-conducteurs qui cristallisent dans la phase cubique, et dans la phase Würtzite suivant les deux plans polaire C (0001) et non polaire A ( $11\bar{2}0$ ).

## 2. Théorie $k.P$ :

L'équation de Schrödinger s'écrit comme suit :

$$\left[ H + U_c(\vec{r}) \right] \Psi_{n,k}(\vec{r}) = E \Psi_{n,k}(\vec{r}) \quad (1)$$

Avec,  $H = \frac{P^2}{2m_0} + V_c(\vec{r})$  : C'est l'Hamiltonien du cristal et  $m_0$  c'est la masse de l'électron libre,

$V_c(\vec{r})$  : C'est le potentiel périodique cristallin,

$U_c(\vec{r})$  : C'est un potentiel perturbatif,

Sachant que les solutions de l'équation de Schrödinger (1) pour un potentiel perturbatif nul sont des fonctions de Bloch qui s'écrivent comme suit :

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}) \quad (2)$$

Ou,  $u_{n,k}(\vec{r})$  et  $V_c(\vec{r})$  on la même périodicité.

Donc l'équation de Schrödinger :

$$\left[ \frac{P^2}{2m_0} + V_c(\vec{r}) \right] \Psi_{n,k}(\vec{r}) = E \Psi_{n,k}(\vec{r}) \quad (3)$$



Maintenant si en injectant le terme  $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$  et l'équation (2) dans l'équation de Schrödinger (1), alors nous obtenons par la simplification à la partie onde plane  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ , l'équation simplifiée suivante :

$$\left[ \frac{P^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + V_c(\vec{r}) \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{r}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4)$$

On note que [1]: 
$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n'} C_{n'n}(\vec{k} - \vec{k}_0) u_{n',\vec{k}_0}(\vec{r}) \quad (5)$$

Donc l'Hamiltonien devient  $H_{\vec{k}_0}$  [1]:

$$H_{\vec{k}_0} = \frac{P^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \vec{k}_0 \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_0} + V_c(\vec{r}) \quad (6)$$

Est donc à partir de cette équation le potentiel périodique cristallin s'écrit comme :

$$V_c(\vec{r}) = H_{\vec{k}_0} - \frac{P^2}{2m_0} - \frac{\hbar}{m_0} \vec{k}_0 \cdot \vec{p} - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_0} \quad (7)$$

Ensuite remplaçant l'équation du potentiel périodique cristallin obtenue (7) dans l'équation (4) ensuite multipliant que le terme à gauche de l'équation par ce terme  $u_{n,\vec{k}}^*(\vec{r})$ , nous obtenons donc [1]:

$$\sum_{n'} \left[ \left( E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (k^2 - k_0^2) \right) \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{nn'} \right] C_{n'n} = E_n(\vec{k}) C_{n'n} \quad (8)$$

Avec le terme d'impulsion s'écrit comme suit: 
$$\vec{p}_{n'n} = \int \mu_{n',k_0}^* \left( \vec{r} \right) \vec{p} \mu_{n,k_0} \left( \vec{r} \right) d\tau \quad (9)$$

Considérant maintenant ce dernier comme un terme de perturbation, alors l'approximation secondaire nous permet de réécrire l'équation précédente (8) sous cette forme [1]:

$$E_n \left( \vec{k} \right) = E_n \left( \vec{k}_0 \right) + \frac{\hbar}{m_0} \left( \vec{k} - \vec{k}_0 \right) \cdot \vec{p}_{nn'} + \frac{\hbar^2}{2m_0} \left( k^2 - k_0^2 \right) + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum \frac{\left| \left( \vec{k} - \vec{k}_0 \right) \cdot \vec{p}_{nn'} \right|^2}{E_n \left( \vec{k}_0 \right) - E_{n'} \left( \vec{k}_0 \right)} \quad (10)$$

Le développement en série de Taylor de l'équation (10) autour de  $k_0$ , conduisons à l'équation suivante [1]:

$$E_n \left( \vec{k} \right) = E_n \left( \vec{k}_0 \right) + \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_0^2} \sum_{n'} \frac{\left( \vec{i} \cdot \vec{p}_{nn'} \right)^2}{E_n \left( \vec{k}_0 \right) - E_{n'} \left( \vec{k}_0 \right)} \right] \left( k - k_0 \right)^2 \quad (11)$$

Avec, 
$$\frac{1}{m_i} = \frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_0^2} \sum_{n'} \frac{\left( \vec{i} \cdot \vec{p}_{nn'} \right)^2}{E_n \left( \vec{k}_0 \right) - E_{n'} \left( \vec{k}_0 \right)} \quad (12)$$

$m_i$  c'est la masse effective.

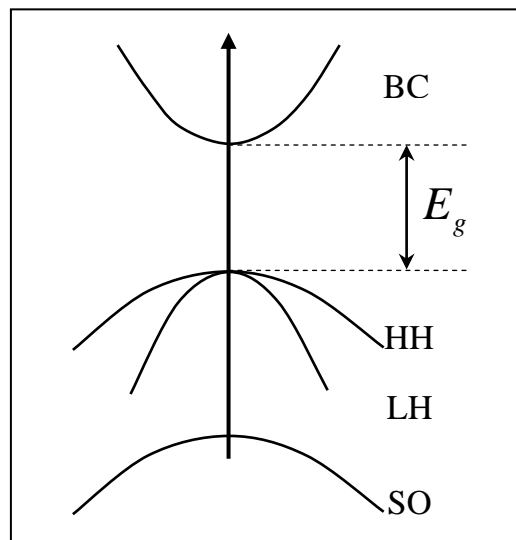
Si on remplace l'équation (12) dans l'équation (11), on obtient l'équation de dispersion suivante [1]:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\left( \vec{k}_i - \vec{k}_{i0} \right)^2}{m_i} \quad (13)$$

### 3. Applications aux semi-conducteurs cubiques :

Dans cette partie nous décrivons le model non parabolique de la structure cubique, basé sur le formalisme  $k.P$  multi bande de l'Hamiltonien de Luttinger-Kohn  $H[N \times N]$  avec  $N=4, 6$  où  $8$ , si on prend en considération le spin up et spin down [2].

Ce model traits les interactions entre la plus base état de la bande de conduction et les trois états de la bande de valence, comme représenté sur la figure 1 :



**Figure 1 :** Modèle de 4 bandes sans spin (8 bandes avec spin).

Le minimum de la bande de conduction est formé par les états  $|1/2, \pm 1/2\rangle$ , et le haut de la bande de valence est formé par [2]:

1. Les états des trous lourds HH  $|3/2, \pm 3/2\rangle$ ,
2. Les états des trous légers LH  $|3/2, \pm 1/2\rangle$ ,
3. Les états de la bande spin-orbite SO  $|1/2, \pm 1/2\rangle$ .

Hamiltonien de Luttinger-Kohn H[8x8] dans les bases  $|1/2, \pm 1/2\rangle$ ,  $|3/2, \pm 3/2\rangle$ ,  $|3/2, \pm 1/2\rangle$  et  $|1/2, \pm 1/2\rangle$ , s'écrit comme suit [2]:

$$H_{8 \times 8} = \begin{bmatrix} E_{el} & -\sqrt{3}A_+ & \sqrt{2}B & -B & 0 & 0 & -A_- & -\sqrt{2}A_- \\ -\sqrt{3}A_+^* & E_{hh} & \sqrt{2}L & -L & 0 & 0 & -S & -\sqrt{2}S \\ \sqrt{2}B^* & \sqrt{2}L^* & E_{lh} & Q & A_+^* & S & 0 & \sqrt{3}L \\ -B^* & -L^* & Q & E_{SO} & \sqrt{2}A_+^* & \sqrt{2}S & -\sqrt{3}L & 0 \\ 0 & 0 & A_+ & \sqrt{2}A_+ & E_{el} & -\sqrt{3}A_- & \sqrt{2}B & -B \\ 0 & 0 & S^* & \sqrt{2}S^* & -\sqrt{3}A_-^* & E_{hh} & \sqrt{2}L^* & -L^* \\ -A_-^* & -S^* & 0 & -\sqrt{3}L^* & \sqrt{2}B^* & \sqrt{2}L & E_{lh} & Q \\ -\sqrt{2}A_-^* & -\sqrt{2}S^* & \sqrt{3}L^* & 0 & -B^* & -L & Q & E_{SO} \end{bmatrix} \begin{matrix} |1/2, 1/2\rangle \\ |3/2, 3/2\rangle \\ |3/2, 1/2\rangle \\ |1/2, 1/2\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle \\ |3/2, -3/2\rangle \\ |3/2, -1/2\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle \end{matrix} \quad (14)$$

Avec,

$$E_{el} = E_g + (F + 1/2) (k^2 + k_z^2),$$

$$E_{hh} = -1/2 (\gamma_1 \pm \gamma_2) k_t^2 - 1/2 (\gamma_1 - \gamma_2) k_z^2,$$

$$E_{lh} = -1/2 (\gamma_1 \pm \gamma_2) k_t^2 + 1/2 (\gamma_1 - \gamma_2) k_z^2,$$

$$E_{SO} = -\Delta - \gamma_1 k_t^2 - 1/2 \gamma_1 k_z^2,$$

$$A_{\pm} = \sqrt{1/6} P k_z \pm \sqrt{2/3} G k_z^2 k_t \mp,$$

$$B = \sqrt{1/3} P k_z - 2 i \sqrt{1/3} G k_x k_y,$$

$$L = \sqrt{3/2} \gamma_3 k_z k_-,$$

$$S = \sqrt{3/2} (\bar{\gamma} k_-^2 - \mu k_+^2), \quad \bar{\gamma} = (\gamma_2 + \gamma_3)/2; \quad \mu = 1/2 (\gamma_3 - \gamma_2),$$

$$k_{\pm} = (k_x \pm i k_y),$$

$$k_t^2 = k_x^2 + k_y^2,$$

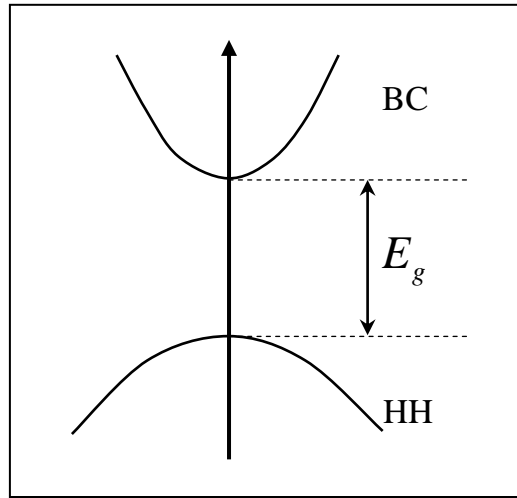
- $k_z$  c'est l'opérateur différentiel du vecteur d'onde :  $-\hbar\partial/\partial z$ .
- $\mu$  dans l'expression du  $S$ , c'est le paramètre de la sous bande de valence.
- $\gamma_i$  sont les paramètres de Luttinger.
- $G$  c'est le paramètre qui décrit l'inversion asymétrique de la bande  $\Gamma_6$ .
- $P$  c'est le paramètre de Kane du premier ordre de la bande  $\Gamma_6$ , qui décrit le couplage entre la bande de valence  $\Gamma$  et l'état  $z$ .
- $F$  c'est le paramètre de Kane du second ordre de la bande  $\Gamma_6$ .

A partir de ce Hamiltonien  $H[8 \times 8]$ , on peut déterminé plusieurs Hamiltonien :

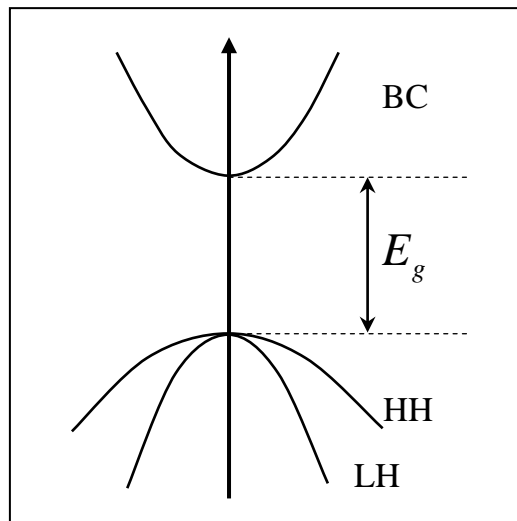
1.  $H[4 \times 4]$  pour décrire les interactions entre les deux bandes de valence trous lourds HH et trous légers LH.
2.  $H[6 \times 6]_{BC}$  pour décrire les interactions entre la plus basse états de la bande de conduction BC et les deux bandes de valence trous lourds HH et trous légers LH.
3.  $H[6 \times 6]_{SO}$  pour décrire les interactions entre les bandes de valence trous lourds HH, trous légers LH et spin-orbite SO.

Sur les figures 2 et 3, nous montrons les deux modèles  $H[4 \times 4]$  et  $H[6 \times 6]$ . Le premier model trait l'état la plus basse de la bande de conduction et l'état la plus haut de la bande de valence (HH) (figure 2).

Le deuxième model trait le minimum de la bande de conduction et les deux états du haut de la bande de valence, trous lourds et trous légers (figure 3).



**Figure 2 :** Modèle de 2 bandes sans spins (4 bandes avec spin).



**Figure 3 :** Modèle de 3 bandes sans spins (6 bandes avec spin).

## 4. Applications aux semi-conducteurs Würtzite :

### 1. Plan polaire C (0001) :

L'Hamiltonien de la bande de valence des semi-conducteurs qui cristallisent dans la phase Würtzite suivant l'axe polaire c (0001), est donné par l'Hamiltonien de Rashba-Sheka-Pikus (RSP), comme suit [3,4] :

$$H(\vec{k}, \varepsilon) = \begin{bmatrix} F & -K^* & -H^* & 0 & 0 & 0 \\ -K & G & H & 0 & 0 & \Delta \\ -H & H^* & \lambda & 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F & -K & H \\ 0 & 0 & \Delta & -K^* & G & -H^* \\ 0 & \Delta & 0 & H^* & -H & \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |U_1\rangle \\ |U_2\rangle \\ |U_3\rangle \\ |U_4\rangle \\ |U_5\rangle \\ |U_6\rangle \end{bmatrix} \quad (15)$$

Avec,

$$|U_1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \uparrow\rangle$$

$$|U_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X - iY) \uparrow\rangle$$

$$|U_3\rangle = |Z \uparrow\rangle$$

$$|U_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X - iY) \downarrow\rangle$$

$$|U_5\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \downarrow\rangle$$

$$|U_6\rangle = |Z \downarrow\rangle$$

$$F = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta ,$$

$$G = \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta ,$$

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ A_1 k_z^2 + A_2 (k_x^2 + k_y^2) \right] + D_1 \varepsilon_{zz} + D_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) ,$$

$$\theta = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ A_3 k_z^2 + A_4 (k_x^2 + k_y^2) \right] + D_3 \varepsilon_{zz} + D_4 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) ,$$

$$K = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_5 (k_x + ik_y)^2 + D_5 (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) ,$$

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_6 (k_x + ik_y)(k_z) + D_6 (\varepsilon_{xz} + i\varepsilon_{yz}) ,$$

$$\lambda_\varepsilon = D_1 (\varepsilon_{zz}) + D_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) ,$$

$$\Delta = \sqrt{2} \Delta_3 ,$$

- $m_0$  c'est la masse d'électron libre,
- $k_i$  c'est le vecteur d'onde,
- $A_i$  sont les masses effectives de la bande de valence BV, qui sont similaire aux paramètres de Luttinger pour les semi-conducteurs Zinc-Blende,
- $\Delta_1$  c'est l'énergie du champ cristallin,  $\Delta_2$  et  $\Delta_3$  sont les énergies de l'interactions spin-orbite,
- $D_i$  sont les potentiels de déformation des semi-conducteurs Würtzite,
- $\varepsilon_{ij}$  c'est le tenseur de contrainte :  $\varepsilon_{xx} = (a_s - a_p)/a_p$  et  $\varepsilon_{zz} = (c_s - c_p)/c_p$  , avec  $a_p$  et  $c_p$  sont les paramètres de maille du puits quantique,  $a_s$  et  $c_s$  sont les paramètres de maille du substrat,



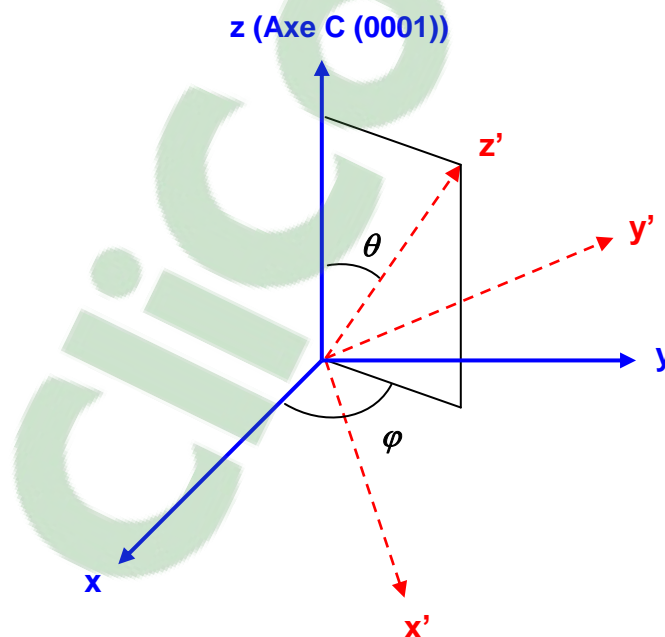
## 2. Plan non polaire A ( $11\bar{2}0$ ) :

L'Hamiltonien de la bande de valence des semi-conducteurs Würtzite pour une orientation arbitraire est obtenue par la matrice de rotation d'Euler suivante [5] :

$$U = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi & \cos \theta \sin \phi & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (16)$$

Avec  $\theta$  et  $\phi$  sont les angles de rotations d'Euler transformant les grandeurs physiques d'un système des axes cristallographiques de base des coordonnées  $(x, y, z)$  aux coordonnées  $(x', y', z')$  [5].

Sur la figure 4 suivante, nous montrons les axes de base des coordonnées  $(x, y, z)$  et les axes des coordonnées  $(x', y', z')$ . L'angle  $\theta$  dite l'angle polaire est définie comme l'angle entre l'axe  $z$  (Axe C (0001)) et l'axe  $z'$ , et l'angle  $\phi$  c'est l'angle azimutal de l'axe  $z'$  par rapport aux coordonnées  $(x, y, z)$  [4].



**Figure 4** : Les axes des coordonnées  $(x, y, z)$  et  $(x', y', z')$  [4].

Dans les coordonnées  $(x', y', z')$  l'axe de croissance c'est l'axe  $z'$  qui est perpendiculaire au plan du puits quantique.

Donc l'Hamiltonien (15) dans les coordonnées  $(x', y', z')$  s'écrit comme suit [4]:

$$H'(\vec{k}', \varepsilon') = \begin{bmatrix} F' & -K'^* & -H'^* & 0 & 0 & 0 \\ -K' & G' & H' & 0 & 0 & \Delta \\ -H' & H'^* & \lambda' & 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F' & -K' & H' \\ 0 & 0 & \Delta & -K'^* & G' & -H'^* \\ 0 & \Delta & 0 & H'^* & -H' & \lambda' \end{bmatrix} \quad (17)$$

Avec,

$$F' = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda' + \theta', \quad G' = \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda' + \theta',$$

$$\begin{aligned} \lambda' &= \frac{\hbar^2}{2m_0} A_1 (\sin^2 \theta k_x'^2 - 2 \sin \theta \cos \theta k_x' k_z' + \cos^2 \theta k_z'^2) \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m_0} A_2 (\cos^2 \theta k_x'^2 + s \cos \theta \sin \theta k_x' k_z' + \sin^2 \theta k_z'^2 + k_y'^2) , \\ &+ D_1 \left( \varepsilon_{zz}^{(0)} - \frac{N(\theta, \varphi) \cos^2 \theta}{D(\theta, \varphi) \cos^2 \varphi} \varepsilon_{xx}^{(0)} \right) + D_2 \left( 2 - \frac{N(\theta, \varphi) \sin^2 \theta}{D(\theta, \varphi) \cos^2 \varphi} \right) \varepsilon_{xx}^{(0)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta' &= \frac{\hbar^2}{2m_0} A_3 (\sin^2 \theta k_x'^2 - 2 \sin \theta \cos \theta k_x' k_z' + \cos^2 \theta k_z'^2) \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m_0} A_4 (\cos^2 \theta k_x'^2 + s \cos \theta \sin \theta k_x' k_z' + \sin^2 \theta k_z'^2 + k_y'^2) , \\ &+ D_3 \left( \varepsilon_{zz}^{(0)} - \frac{N(\theta, \varphi) \cos^2 \theta}{D(\theta, \varphi) \cos^2 \varphi} \varepsilon_{xx}^{(0)} \right) + D_4 \left( 2 - \frac{N(\theta, \varphi) \sin^2 \theta}{D(\theta, \varphi) \cos^2 \varphi} \right) \varepsilon_{xx}^{(0)} \end{aligned}$$

$$K' = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_5 e^{2i\varphi} (\cos^2 \theta k_x'^2 - k_y'^2 + \sin^2 \theta k_z'^2 + 2 \sin \theta \cos \theta k_x' k_y' + 2i \cos \theta k_x' k_y' + 2i \sin \theta k_y' k_z') - D_5 \frac{N(\theta, \varphi) (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi - 2i \sin \varphi \cos \varphi) \sin^2 \theta}{D(\theta, \varphi) \cos^2 \varphi} \varepsilon_{xx}^{(0)}$$

$$H' = \frac{\hbar^2}{2m_0} A_6 e^{i\varphi} \left\{ \sin \theta \cos \theta (k_z'^2 - k_x'^2) + \cos^2 \theta k_x' k_z' - \sin^2 \theta k_x' k_z' + i (\cos \theta k_y' k_z' - \sin \theta k_x' k_y') \right\} - D_6 e^{i\varphi} \frac{N(\theta, \varphi) \sin \theta \cos \theta}{D(\theta, \varphi) \cos^2 \varphi} \varepsilon_{xx}^{(0)}$$

$$\Delta = \sqrt{2} \Delta_3,$$

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xx}^{(0)} + \frac{\sin \theta \cos \varphi}{\cos \theta} \varepsilon_{xz}, \quad \varepsilon_{xx}^{(0)} = (a_s - a_e) / a_e,$$

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{zz}^{(0)} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta \cos \varphi} \varepsilon_{xz}, \quad \varepsilon_{zz}^{(0)} = (c_s - c_e) / c_e,$$

$$\varepsilon_{xz} = - \frac{N(\theta, \varphi) \sin \theta \cos \varphi}{D(\theta, \varphi) \cos \theta} \varepsilon_{xx}^{(0)},$$

$$N(\theta, \varphi) = \sin^2 \theta \left( C_{11} + C_{12} + C_{13} \frac{\varepsilon_{zz}^{(0)}}{\varepsilon_{xx}^{(0)}} \right) + \cos^2 \theta \left( 2C_{13} + C_{33} \frac{\varepsilon_{zz}^{(0)}}{\varepsilon_{xx}^{(0)}} \right),$$

$$D(\theta, \varphi) = \sin^4 \theta \left( C_{11} \frac{\sin^4 \varphi + \cos^4 \varphi}{\cos^2 \varphi} + 2C_{12} \sin^2 \varphi \right) + C_{33} \frac{\cos^4 \theta}{\cos^2 \varphi} + 2 \left( \frac{C_{13}}{\cos^2 \varphi} + 2C_{44} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta$$

Pour le plan non polaire A ( $11\bar{2}0$ ), les éléments de l'Hamiltonien (17) dans les coordonnées ( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ), sont obtenues par  $\phi = 0$  et  $\theta = \pi/2$ , comme suit [4] :

$$F' = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda' + \theta',$$

$$G' = \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda' + \theta',$$

$$\lambda' = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ A_1 k_x'^2 + A_2 (k_y'^2 + k_z'^2) \right] + D_1 \varepsilon_{zz}^{(0)} + D_2 \left( \varepsilon_{xx}^{(0)} - \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{xx}^{(0)} - \frac{C_{13}}{C_{11}} \varepsilon_{zz}^{(0)} \right),$$

$$\theta' = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ A_3 k_x'^2 + A_4 (k_y'^2 + k_z'^2) \right] + D_3 \varepsilon_{zz}^{(0)} + D_4 \left( \varepsilon_{xx}^{(0)} - \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{xx}^{(0)} - \frac{C_{13}}{C_{11}} \varepsilon_{zz}^{(0)} \right),$$

$$\Delta = \sqrt{2} \Delta_3,$$

$$K' = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ -A_5 k_y'^2 + 2iA_5 k_y' k_z' + A_5 k_z'^2 + D_5 \left( -\varepsilon_{xx}^{(0)} - \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{xx}^{(0)} - \frac{C_{13}}{C_{11}} \varepsilon_{zz}^{(0)} \right) \right],$$

$$H = K = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ -iA_6 k_x' k_y' - A_6 k_x' k_z' \right].$$

Les éléments de l'Hamiltonien (17) pour le plan non polaire m ( $1\bar{1}00$ ) dans les coordonnées ( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ ), sont obtenues par  $\phi = \pi/6$  et  $\theta = \pi/2$  [4].

## 5. Conclusion :

Dans la première partie de ce travail, nous avons présenté la théorie  $k.P$  que nous avons utilisée dans l'étude des hétéro-structures mixtes à puits quantique  $In_xGa_{1-x}N/Zn_{1-y}Mg_yO$ .

Ensuite dans la deuxième partie, nous avons décrit le model appliqué aux semi-conducteurs cubiques basé sur le formalisme  $k.P$  multi bande de l'Hamiltonien de Luttinger-Kohn  $H[N \times N]$  avec  $N=4, 6$  ou  $8$ .

Nous avons également décrit l'Hamiltonien de Rashba-Sheka-Pikus (RSP) appliqué à la bande de valence aux semi-conducteurs Würtzite suivant deux plans :

1. Le plan polaire C (0001),
2. Le plan non polaire A ( $11\bar{2}0$ ),

## 6. Références :

- [1] P. Kiréev. Traduction française : Physique des semiconducteurs. Traduit du Russe par S. Medvédev, Page167-170. Editions Mir, Moscou (1975).
- [2] F.Z. Mami, N. Mokdad, K. Zitouni, A. Kadri, International Review of PHYSICS, Vol. 6, n. 6 (2012).
- [3] Doyeol Ahn and Seoung-Hwan Park, Semicond. Sci. Technol. 27, 024011 (2012).
- [4] K. Zitouni and A. Kadri, phys. stat. sol. (c) 4, No. 1,208-211 (2007).
- [5] Seoung-Hwan Park, Dhaneshwar Mishra, Y. Eugene Pak, Chang Young Park, Seung-Hyun Yoo, Yong-Hee Cho, Mun-Bo Shim, Sangheum Hwang, and Sungjin Kim, Appl. Phys. Lett. 103, 221108 (2013).

## **Conclusion générale**

Dans ce travail, nous avons procédé à une étude théorique d'optimisation et de faisabilité de Nano-composants Lasers à puits quantiques basés sur une nouvelle classe de matériaux, les matériaux associant des semi-conducteurs à grande largeur de bande interdite II-VI les oxydes ZnO et MgO, avec ceux de la famille des nitrides III-V GaN, InN et AlN pour former les alliages du système hybrides.

Ces matériaux mixtes sont très intéressants car ils ont des propriétés prometteuses qui allient les avantages des oxydes II-VI à base de ZnO, et ces des nitrides III-V à base de GaN.

En fait, nous avons montré que deux différentes hétéro-structures à puits quantique de bon accord de maille peuvent être construites le long de l'axe non polaire A  $[11\bar{2}0]$  :  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  et  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ .

Comme nous avons intéressé aux faibles compositions d'alliage  $x(\text{In}) < 35\%$ , ces deux hétéro-structures sont de type II.

Pour cela nous avons passé aux hétéro-structures Lasers de type I, où la couche  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  joue le rôle d'un puits quantique,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  et  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  :

1. Hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}/\text{ZnO}$ , avec la barrière  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  est accordé de maille avec ZnO pour  $y(\text{In})=17\%$ , et la composition d'Indium dans le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  variée dans la région  $17\% < x(\text{In}) < 35\%$ .

Le puits quantiques  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous compression, cette compression augmente avec l'augmentation de la composition  $x(\text{In})$ .

2. Hétéro-structures  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ , avec la barrière  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  est accordé de maille avec ZnO pour  $x(\text{In})= 32\%$ . Dans ce cas, la composition d'alliage  $x(\text{In})$  dans le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  variée dans une large région de compositions entre  $0\% < x(\text{In}) < 35\%$ .

Cette hétéro-structure est accordé de maille pour  $x(\text{In})=17\%$ , pour des compositions  $x(\text{In})<15\%$  le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous tension, et pour  $20\%<x(\text{In})<35\%$  le puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  est sous compression.

Par l'utilisation de la méthode ab-initio combiné avec la méthode de calcul **k.P**, nos résultats nous a permis de déterminer les énergies des band-offsets et le gain Laser en fonction de la composition d'alliage  $x(\text{In})$ .

Finalement, nous avons concentré sur deux hétéro-structures très intéressantes, hétéro-structure à puits quantique de bon accord de maille  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  et l'hétéro-structure à puits quantique sous compression  $\text{In}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$ .

1. Hétéro-structure à puits quantique de bon accord de maille  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  : caractérisé par une transition optique directe avec une longueur d'onde de  $\lambda = 0.442\mu\text{m}$ .



Cette hétéro-structure est caractérisée également par un très forts confinement des band-offsets en bande de conduction  $\Delta E_C = 500\text{meV}$ , et en bande de valence  $\Delta E_V = 438\text{meV}$ .

2. Hétéro-structure à puits quantique sous compression  $\text{In}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  : caractérisé par une transition optique directe avec une longueur d'onde de  $\lambda = 0.526\mu\text{m}$ .

Cette hétéro-structure est caractérisée par un forts confinement en bande de conduction égale à  $\Delta E_C = 400\text{meV}$ , par contre le confinement en bande de valence est très faibles de l'ordre de  $\Delta E_V = 70\text{meV}$ .

Une étude comparative du gain Laser de ces deux hétéro-structures est effectuée. Le gain Laser pour ces deux hétéro-structures est le même. La valeur maximale du gain Laser est autour de  $530\text{ cm}^{-1}$ , et l'effet d'injection de porteurs est presque le même.

La seule légère différence est la longueur d'onde dont le quelle le gain est produit.

De plus, nos résultats de courant de seuil Laser pour l'hétéro-structure à puits quantique  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  est de l'ordre de  $1.6\text{ kA}/\text{cm}^2$  pour le cas d'une contrainte compressive  $x(\text{In}) > 20\%$ , et de  $600\text{ à }700\text{A}/\text{cm}^2$  pour le cas d'une contrainte détendue  $x(\text{In}) < 15\%$ .

Avec les hétéro-structures Lasers  $\text{In}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{ZnO}$  à puits quantiques sous compression, nous avons atteindre le vert du spectre électromagnétique.

Mais les hétéro-structures  $\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}/\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}/\text{ZnO}$  de bon accord de maille donnent une possibilité de construire des hétéro-structures Lasers avec un bon gain optique et une densité de courants de seuil à cause de ces énergies de confinement très élevées.

**DJELAL Abdallah**

**Doctorat de Physique,**

**Option: Ecole Doctorale Nanosciences des Matériaux,  
Nanotechnologie, Nano-métrie**

*Intitulé:*

**Etude de Nanostructures à base de Matériaux Mixtes: Oxydes II-VI / Nitrures III-V et Applications à la Nano-optoélectronique**

**Résumé :**

Dans ce travail, nous procédons à une étude théorique d'optimisation et de faisabilité de Nano-composants Lasers à puits quantiques basés sur une nouvelle classe de matériaux, les matériaux associant des semiconducteurs à grande largeur de bande interdite II-VI les oxydes (ZnO et MgO), avec ceux de la famille des nitrures III-V (GaN, AlN et InN). Ces matériaux mixtes sont très intéressants car ils ont des propriétés prometteuses qui allient les avantages des oxydes II-VI à base de ZnO, et ceux des nitrures III-V à base de GaN.

**Au chapitre I,** nous montrons l'intérêt et les enjeux de telles études des alliages hybrides, c'est-à-dire les semiconducteurs à grand gap nitrures III-V à base de nitrure de Gallium GaN sur les oxydes II-VI à base de l'oxyde de Zinc ZnO :  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Zn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}$ .

**Au chapitre II,** nous présentons nos résultats de calculs ab-initio que nous avons réalisé au sein de notre Laboratoire L.E.M.O.P. sur les oxydes II-VI : ZnO, MgO et  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  avec le code WIEN2k basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et sur la méthode de calculs des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans les deux approximations du code celle du gradient généralisé GGA et celle de la densité locale LDA.

**Au chapitre III,** nous présentons nos résultats de calculs ab-initio réalisés avec le même code (DFT-GGA et DFT-LDA) sur les semiconducteurs nitrures à grand gap III-V GaN, AlN, InN et de leurs alliages ternaires  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ,  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  et  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

**Au chapitre IV,** nous présentons les propriétés des hétéro-structures mixtes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$  ainsi que la description par la théorie  $k.P$  de ces hétéro-structures mixtes. Ensuite, nous étudions les effets non négligeables dans nos hétéro-structures à puits quantiques que sont les effets de contrainte et les effets de polarisation internes.

**Au chapitre V,** nous passons ensuite à notre étude d'optimisation des hétéro-structures Lasers à base de ces matériaux mixtes  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnO}$ . Nous procédons aux calculs de gain Laser et de densité de courant de seuil Lasers dans ces composants optoélectroniques.

**Mots clés:** Semiconducteurs à grands gaps, Oxydes II-VI, Nitrures III-V, Puits Quantiques, Nanostructures, Nanooptoélectronique, Lasers, Simulations ab-initio, Théorie  $k.P$ , Gain Laser, Courant de seuil Laser.

**Ecole Doctorale Nanosciences des Matériaux, Nanotechnologie, Nano-métrie**

**Directeurs de Thèse :**

- **Docteur Bernard GIL, Directeur de recherche CNRS,  
Laboratoire Charles Coulomb, L2C, UMR CNRS N°5221  
Université de Montpellier II, Sciences et Techniques, Montpellier, France**
- **Professeur Abderrahmane KADRI,  
Laboratoire d'Etude des Matériaux, Optoélectronique et Polymères, LEMOP,  
Faculté de Sciences Exactes et Appliquée Département de Physique Université d'Oran**