

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة سعد دحلب بليدة
Université SAAD DAHLAB de BLIDA

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie

قسم الإلكترونيك
Département d'Électronique



Mémoire de Projet de Fin d'Études

présenté par

Kerkar Mohamed Amine

&

Reggaz Hamza

pour l'obtention du diplôme de Master en Électronique option

Micro-optoélectronique

Thème

Etude et simulation d'une structure à puits quantique à base de GaAsNP

Proposé par : Mr. **Aissat Abdelkader**

Année Universitaire 2014-2015

Nous Remercions, En Premier Lieu, ALLAH Qui A Fait Que Nous Soyons Des Musulmans Et Qui A Illuminé Notre Chemin De La Lueur Du Savoir Et De La Science et qui nous a donné la force et la patience pour terminer ce travail.

Je remercie infiniment mes très chères parents que dieu les protège, ainsi môns frères et mon fiancer pour leurs sacrifices, leurs tendresses et leurs amours.

Nous tenons à remercier notre promoteur Monsieur le professeur Aissat Abdelkader, pour ses précieux conseils et son aide durant toute la période du travail.

Un grand merci à notre monsieur le docteur lichouri mohamed pour son encouragement et leurs conseils des simulations.

Nous tiens à remercier Monsieur professeur NACER SAID, pour son aide et sa gentillesse. Nous tiens à remercier Monsieur el djoundi, pour son aide durant toute la période du travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Reggaz hamza.

Dédicace

À mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi,

À môtis frères

À ma sœur

À tout ma famille

À mon binôme reggaz hamza

À tous mes camarades de l'option MOP 2014 et MOP2015

Kerkar mohamed amine

Dédicace

À mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi,

A môns frères

A ma sœur

A mon fiancer M.loubna

A tout ma famille

A mon binôme karkar mohamed amine

*A tous mes camarades de l'option MOP et surtout Abdou,
Mohamed, Mahio, Samir, Ahmed; et A Mustafa, zmit,
sofian, Bilal de promo M1 MOP 2014 et ridha de promo M2
MOP2015*

Reggaz Hamza

Remerciements

On remercie ALLAH le Tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur A. Aissat Professeur à l'université de Blida, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Je remercie infiniment mes très chères parents que dieu les protège, ainsi que mon frère et ma sœur pour leurs sacrifices, leurs tendresses et leurs amours.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Mohamed Amine

Remerciements

On remercie ALLAH le Tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur A. Aissat Professeur à l'université de Blida, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Je remercie infiniment mes très chères parents que dieu les protège, ainsi que mon frère et ma sœur pour leurs sacrifices, leurs tendresses et leurs amours.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Mohamed Amine

Table des matières

Chapitre I généralité sur les semi-conducteurs

I.1 Introduction	1
I.1.2 Systèmes cristallins	2
I.1.2 Plans réticulaires - Indices de Miller	2
I.1.3 Le système cubique	3
I.2 Définition des semi-conducteurs III-V	4
I.2.1 Les matériau binaire	4
I.2.2 Les structure cristallin	5
I.2.3 les Alliage	6
I.2.4 Les hétéros structures.....	6
a Hétérostructures de type I	7
b Hétérostructure de type II	7
I.3 Structure de bande d'énergie d'un semi-conducteur	8
I.3.1 Notion de la théorie de bande d'énergie	8
I.3.2 Gap	9
a semi conducteur a gap direct	9
b semi conducteur a gap indirect	9
I.3.3 Bandes interdites des principaux composés semi-conducteurs	10
I.4 La masse effective	12
I.4.1 Masse effective des électrons	12
a semi conducteur a gap direct	12
b semi conducteur a gap indirect	12
I.4.2 Masse effective des trous	13
I.5 Notion sur les puits quantiques	14

I.5.1 Les puits quantiques	14
I.5.2 Spectre d'énergie	15
a puits a profondeur finie	17
b puits a profondeur infinie	21
I.6 CONCLUSION	23

Chapitre II Etude de la structure GaAsNP

II.1.Introduction	24
II.2 Choix du quaternaire $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y$	25
II.3 Etude des paramètres électroniques	25
II.3.1. Le paramètre de maille.....	26
II.3.2. La contrainte.....	28
II.3.3.Epaisseur critique	31
II.4.Structure de bandes	34
II.4.1.Effet de la contrainte sur le gap	35
II.4.2. Effet de l'azote sur la bande de conduction	39
II.4.3.Effet de phosphore sur la bande de valence	42
II.4.4.détermination de l'énergie de la bande interdite.....	44
II.4.4.1.détermination du gap non contraint avec éclatement.....	44
II.4.4.2.détermination du gap non contraint sans éclatement	45
II.4.4.3.détermination du gap contraint avec éclatement	46
Effet de la contrainte sur le gap	46
II.5. Les propriétés optique	50

II.5.1.Absorption.....	51
II.5.2.Indice de réfraction	52
II.5.3. Coefficient de réflexion.....	52
II.6. CONCLUSION.....	54

Chapitre III Résultat et simulation.....55

III.1. Introduction.....	56
III.2. Les masses effectives.....	56
III.3. Calcul de l'énergie de quantification.....	58
III.4. Evolution de l'énergie de transition en fonction de la largeur du puits.....	67
III.5. Calcul de la longueur d'onde.....	72
III.6. Conclusion	77

Tableau I.1 paramètres des principaux composés binaires III-V à 300K.....07

Tableau I.2 les valeur des masse effectives pour GaN GaAs GaP.....16

CHAPITRE I : GENERALITER DE SEMI- CONDUCTEUR

Figure1. Les réseaux (les six réseaux primitifs).....	04
Figure 1.2 La maille élémentaire.....	04
Figure 1.3 Les indices de Miller.....	05
Figure 1.4 Systèmes cubique.....	06
Figure1.6 maille conventionnelle de la structure zinc blende de GaAsN [56].....	08
Figure I.5 Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc blende [8].....	07
Figure 1.6.a Hétéro structure de type I.....	09
Figure 1.6.b Hétéro structuré de type II.....	10
Figure 1.7 Un schéma simplifié de la structure de band d'énergie.....	10
Figure 1. 8 Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect(b).....	11
Figure 1.9 Evolution du paramètre de maille cristalline et d'énergie de bande des alliages composés III-V et II-VI [10].....	12
Figure 1.10 Structure schématique d'un puits quantique [12].....	15
Figure 1.11 Puits quantique.....	17
Figure 1. 12 Niveau d'énergie et fonction d'ondes dans le puits quantique de profondeur finie.....	22
Figure 1. 13 Structure de sous-bandes d'énergie niveaux discrets du puits suivant une dimension..... (Direction de croissance) et courbes de dispersion dans le plan de la structure.....	24
ChapitreII : ETUDE ET DE SIMULATION GaAsNP/GaP	
Figure II.1 Variation du paramètre de maille du $GaAs_{1-x-y}N_xP_y$ en fonction de la concentration d'azote et de phosphore.....	28
Figure II-2 : illustration des deux types de déformation a) Couche en tension b) couche en compression.....	31
Figure II-3: variation du désaccord paramétrique en fonction de la concentration d'azote et de phosphore de la structure $GaAs_{1-x-y}N_xP_y/GaP$	32
Figure II-4 : illustration d'une couche contrainte a) en compression b) relaxée.....	33
Figure II-5 : variation de l'épaisseur critique en fonction des fractions d'Azote et de phosphore.....	34
Figure II-6: la structure de bande des matériaux a) GaAs b) GaN c) GaP [21].....	36

Figure II-7 : structure de bande d'un semi-conducteur à gap directe a) non contraint b) en compression c) en tension.....	38
Figure II-8 : la bande de conduction de GaAsN après l'éclatement en X=0.005 [27].....	42
Figure II-9 : Eclatement de la bande de conduction (E_{c+} , E_{c-}) de GaAsN en fonction du pourcentage d'azote.....	43
Figure II-10 : variation de l'énergie de la bande interdite pour GaAsN en fonction du pourcentage d'azote.....	43
Figure II.11 Eclatement de la bande de valence en deux sous bandes et en fonction du pourcentage de Phosphore selon le modèle VBAC.....	45
Figure II.12 Evolution de l'énergie de la bande interdite pour le GaAsP.....	45
Figure II.13 Evolution de l'énergie du gap non contraint avec éclatement pour le GaAsNP en fonction des concentrations d'azote et phosphore.....	47
Figure II.14 : Variation de l'énergie du gap non contraint sans éclatement de la structure GaAsNP en fonction des fractions d'azote et de phosphore	48
Figure II.15.a) Décalage de la bande de conduction (ΔE_c^{hyd})	49
Figure II.15 .b) Décalage de la bande de valence(ΔE_v^{hyd}).....	49
Figure II.15 Décalages énergétiques induits par la contrainte hydrostatique en fonction des concentrations d'azote et phosphore.....	49
Figure II.16 décalages énergétiques induits par la contrainte de cisaillement pour chacune des bandes constituant la bande de valence en fonction des concentrations d'azote et phosphore.....	50
Figure II.17 Evolution de l'énergie du gap contraint après éclatement pour leGaAsNP en fonction des fractions d'azote et de phosphore.....	52
Figure II.18 : Les trois évènements optiques d'un rayon lumineux.....	53
Figure II.19: taux de réflexion [33].....	56
Figure II.19: Exemple d'un empilement optique d'une cellule cristalline [33].....	58

CHAPITRE III : ETUDE ET SILULATION.

Figure III.2 .a. Variation de La masse effective des électrons en fonction de la concentration d'azote et de phosphore.....	59
Figure III.2 .b. Variation de La masse effective des tous léger en fonction la concentration d'azote et de phosphore	60

Figure III.2 .c. Variation de La masse effective des trous lourds en fonction la concentration d'azote et de phosphore.....	60
Figure III.2 Variation de La masse effective en fonction de la concentration de x et y.....	60
Figure III.3 Organigramme de calcul l'énergie de quantification et de recombinaison en fonction de la largeur du puits.....	62
Figure III.3 Energie de quantification des deux premiers niveaux des électrons en fonction de la largeur de puits avec la concentration de x et y.....	63
Figure III.4 Energie de quantification des deux premiers niveaux des trous lourds en fonction de la largeur de puits avec la concentration de x et y.....	65
Figure III.5 Energie de quantification des deux premiers niveaux des trous légers en fonction de la largeur de puits avec la concentration de x et y.....	67
Figure III.6 Variations d'énergie de transition « électrons - trous lourds » des deux premiers niveaux des deux premiers niveaux en fonction de la largeur de puits pour x=1%, x=2% , x=3% et y=0.02.....	70
Figure III.7 Energie de transition « électrons - trous léger » des deux premiers niveaux des deux premiers niveaux en fonction de la largeur de puits et pour x=1%, x=2% , x=3% et y=0.02.....	72
Figure III.8 Variation de la longueur d'onde « électrons - trous lourds » des deux premiers niveaux en fonction de la largeur de puits pour x=1% , x=2% , x=3% et y=0.02.....	73
Figure III.9 Variation de la longueur d'onde « électrons - trous léger » des deux premiers niveaux en fonction de la largeur de puits pour x=1% , x=2% , x=3% et y=0.02.....	75

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة و محاكاة بنية متكونة من بئر كموني أساسها GaAsNP/GaP . هذا الخليط الرباعي الذي هو من أشباه النواقل III-V يمثل خصائص جد مهمة و خاصة طاقة فجوته التي تتناقص بطريقة حادة وهذا بفعل إدخال النتروجين و الفسفور و بذلك يتم تحسين في امتصاص الاطيايف التي تملك طول موجات القريبة من الحمراء . كما أننا قمنا بمحاكاة تغيير مستويات تكميم الطاقة لهذه البنية وطول الموجة وذلك بزيادة تركيز الفسفور و النتروجين لها .
كلمات مفتاحية: بئر كموني ، اشباه النواقل ، الطاقة المكممة، طول الموجة .

Résumé :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude et la simulation d'une structure à base de GaAsNP/GaP pour le puits quantique. Cet alliage quaternaire qui est un semiconducteur III-V présente des caractéristiques importantes notamment son énergie de gap qui diminue d'une manière drastique du à l'incorporation d'azote et du phosphore dans le GaAs, d'où l'amélioration de l'absorption des photons ayant des longueurs d'ondes proche du rouge. Nous avons également étudié les différents paramètres caractérisant le puits quantique qui nous a servi à simuler les niveaux d'énergie de quantification et la longueur d'onde.

Mots clés : puits quantique; Semiconducteur; energie de quantification; longueur d'onde.

Abstract:

In this work, we were interested about the study and the simulation of a structure based on GaAsNP/GaP for quantum well. This quaternary alloy who is an III-V semiconductor present an important characteristics especially its band-gap energy who decreases with a drastic manner due to the incorporation of nitrogen and phosphor on GaAs, thus the enhancement of the absorption of photons with wavelengths near to red. We had also studied a different parameters characterized the quantum well Such as energy quantization and wave length.

Keywords: quantum well; Semiconductor; Energy quantization; wave length.

I.1 Introduction

Le développement de la technologie des semi-conducteurs au cours de ces dernières années révolutionné l'électronique et l'optoélectronique. Ce qui a abouti à l'apparition des structures à couches semi-conductrices très fines et de très bonne qualité (pureté) comme Si, Ge et à l'avènement de nouveaux produits (diode, transistor, circuit intégrés diode laser à semi-conducteurs) ainsi que les nanostructures (puits, et boites quantiques).

L'étude de matériaux en couches minces possédant des propriétés d'émission dans le domaine visible ou proche infrarouge est un sujet en fort développement en raison des nombreuses applications dans les domaines par exemple des lasers, de l'affichage, des télécommunications optiques ou encore du solaire photovoltaïque.

L'objectif des travaux de recherche est alors d'élaborer de nouveaux matériaux basé sur la composition de semi-conducteurs ayant des propriétés que n'ont pas les semi-conducteurs purs (Si,Ge). [4].

I.1.1 Systèmes cristallins

Tous les cristaux qui ont une maille primitive de même symétrie appartiennent au même système cristallin. La maille élémentaire est définie par les trois vecteurs primitifs a , b , c , c'est-à-dire par les longueurs a, b, c de ces vecteurs et les angles α , β , γ , qu'ils font entre eux (**Fig. I-1**). Suivant les valeurs relatives de ces six grandeurs, on définit sept systèmes cristallins [5].

Système :

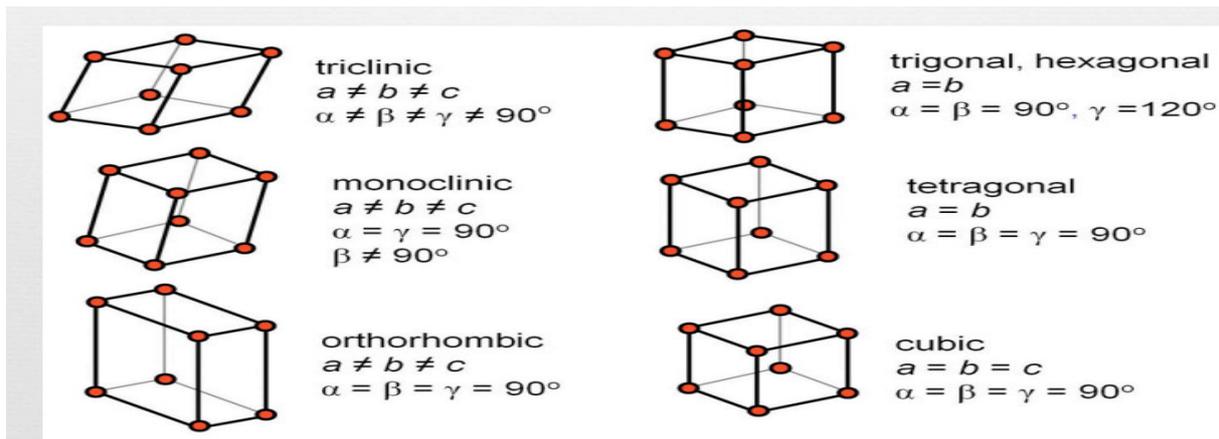


Figure 1.1 : Les réseaux (les six réseaux primitifs)

Toutes les propriétés physiques d'un cristal ont la symétrie du système cristallin au quel il appartient. Ainsi, par exemple, un cristal cubique est isotrope électriquement et optiquement.

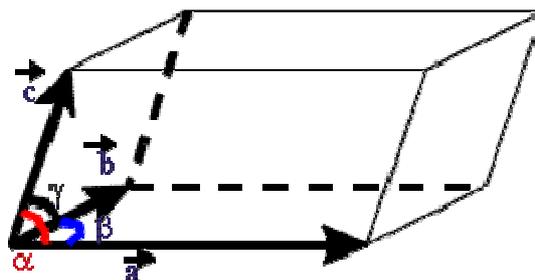


Figure 1.2 : La maille élémentaire

I.1.2 Plans réticulaires - Indices de Miller

Pour définir un plan réticulaire du cristal, on utilise 3 indices déterminés de la manière suivante : soient x, y, z les coordonnées des intersections du plan à définir avec les axes soutendus par les vecteurs primitifs a, b, c (Fig. 1-3), soient $1/x, 1/y$ et $1/z$ leurs inverses, soient enfin h, k, l les trois entiers les plus petits possibles proportionnels à $1/x, 1/y$ et $1/z$ [5].

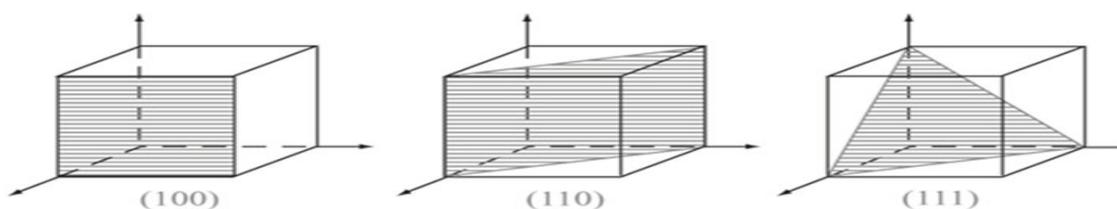


Figure 1.3 : Les indices de Miller

La figure (I-3) représente les plans (100), (110), et (111). L'ensemble des plans (100), (010), (001), c'est-à-dire l'ensemble des faces du parallélépipède, s'écrit {100}. La direction perpendiculaire à un plan (h k l) s'écrit [h k l].

On définit le plan réticulaire par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller. Sur la figure (I-2) par exemple, les valeurs de x, y, z sont respectivement 4, 1, 2, donc celles de $1/x$, $1/y$, $1/z$ sont $1/4$, 1 , $1/2$ et par suite celles de h, k, l sont 1, 4, 2.

I.1.3 Le système cubique

Le système cubique est le système dans lequel cristallisent la grande majorité des semi conducteurs et en particulier le silicium, le germanium, la plupart des composés III-V et certains composés II-VI. Il comprend trois réseaux différents représentés sur la figure (1-3). Le réseau cubique simple (cs) est constitué par un nœud à chaque sommet du cube, ce réseau n'existe pas dans la nature. Le réseau cubique centré (cc) est constitué par un nœud à chaque sommet du cube et un nœud au centre du cube, c'est le réseau des métaux alcalins, avec un seul atome par cellule élémentaire. Le réseau cubique faces centrées (cfc) est constitué par un nœud à chaque sommet du cube et un nœud au centre de chaque face,

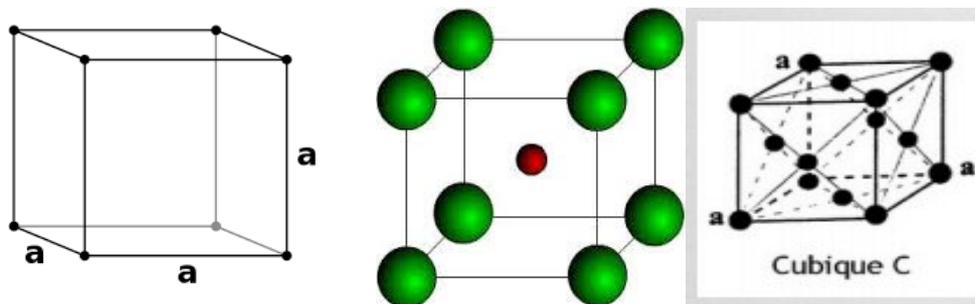


Figure I.4 : systèmes cubique

I.2 Définition des Semi- conducteurs III -V

On différencie trois types de matériaux : les isolants, les conducteurs et les semi conducteurs. Ceux-ci sont intermédiaires entre les métaux et les isolants : à $T=0K$ un semi conducteur se comporte comme un isolant. Néanmoins, il conduit l'électricité dès que la température augmente. La résistivité des semi conducteurs varie entre $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, alors que celle des métaux est de l'ordre de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ et celle des isolants peut atteindre $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$. Dans un semi [6]. Ces matériaux sont des corps composés formés à partir d'un élément de la 3^{ème} colonne et d'un élément de la 5^{ème} colonne de la classification périodique [7].

I.2.2 Les matériaux binaires

Parmi tous les composés binaires possibles, tous n'ont pas le même intérêt potentiel, l'étude de leurs propriétés, et en particulier de la structure de bandes, montre que les éléments les plus légers donnent des composés à large bande interdite dont les propriétés se rapprochent de celles des isolants. Les composés incluant du bore, de l'aluminium, ou de l'Azote, et le phosphore de gallium entrent dans cette catégorie; ils ont en général peu d'intérêt pour l'électronique rapide, qui demande des semi conducteurs à forte mobilité de porteurs, ou pour l'optoélectronique où une structure de bande directe est nécessaire pour que les transitions optiques soit efficaces. A l'autre extrémité, les éléments lourds comme le thallium ou le bismuth donnent des composés à caractère métallique, on considérera donc essentiellement les composés à base de gallium (GaAs, GaSb), au d'indium (InP, InAs, InSb), dont les propriétés sont les plus intéressantes [7].

Le tableau suivant montre quelque propriété sur les matériaux III-V:

Composé III-V	E_g (ev)	m^*/m_0	μ (cm ² /VS)	a (Å)
GaP	2.26	0.82	1105	5.4512
GaAs	1.42	0.067	8500	5.6533
InP	1.35	0.077	4600	5.8686

Tableau I.1 : paramètres des principaux composés binaires III-V à 300K.

I.2.3 Les structures cristallines

La plupart des matériaux III-V se cristallisent dans la structure sphalérite dite "Zinc Blende". Cette structure, qui s'apparente à celle du diamant, est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un étant constitué des atomes de l'élément III, l'autre des atomes de l'élément V [2,4,5,6,7].

Ces deux sous-réseaux sont décalés l'un par rapport à l'autre le long de la diagonale du cube, d'une quantité $(a/4, a/4, a/4)$, a étant le paramètre cristallin, c'est-à-dire la longueur de l'arête du cube élémentaire. [8].

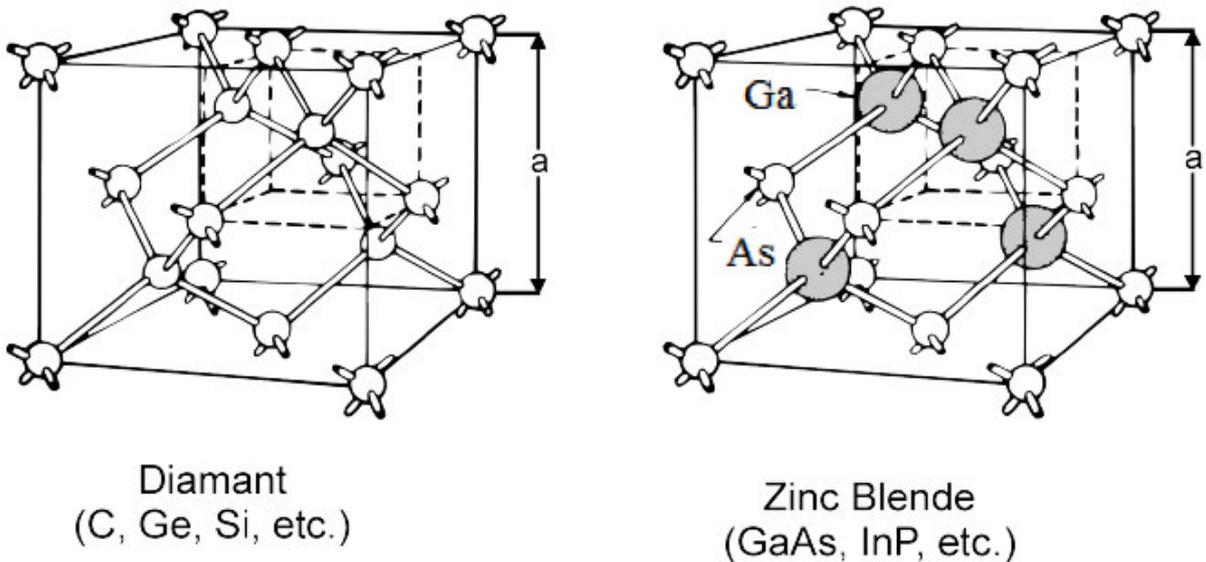


Figure I.5 : Mailles cristallographiques des structures Diamant et Zinc blende [8].

Dans les matériaux III-V, les liaisons ne sont pas simplement covalentes comme dans le Silicium. Elles reposent sur le transfert d'électrons des atomes du groupe V sur ceux du groupe III. Cette répartition est à l'origine du caractère partiellement covalent des liaisons (semi-conducteur polaires). Cette composante ionique de la liaison est importante, elle se manifeste par la présence de moments dipolaires électriques qui interagissent avec le rayonnement électromagnétique de grande longueur d'onde, au même titre qu'il y a interaction entre les cristaux ioniques et la lumière infrarouge [9].

I.2.4 Les alliages

Il est donc possible de former un solide semi-conducteur dit ternaire ou quaternaire en mélangeant plusieurs éléments des colonnes III et V.

Cependant, la structure de cet alliage n'est pas celle d'un cristal parfait, en raison de la distribution aléatoire des atomes sur chaque site de la structure zinc-blende qui interdit en particulier la propriété d'invariance par translation.

Afin de décrire les états électroniques de l'alliage, l'approximation du cristal virtuel est souvent utilisée; dans un tel modèle, le potentiel périodique est remplacé par une moyenne. Si on considère par exemple un solide $AB_xC_{1-x-y}D_y$; l'atome A prend place dans les sites du premier sous réseau cubique faces centrées (CFC) de la structure zinc-blende, et les atomes B et C, D occupent aléatoirement, les sites du deuxième sous réseau CFC [10].

I.2.5 Les hétéros structures

L'idée des hétéro structure a été proposée dans le but d'observer les oscillations de bloche des électrons, et par la suite d'obtenir des générateurs et amplificateurs de micro-ondes. Il a donc été suggéré d'avoir recours à des modulations de la composition d'alliage ou dopage. Grâce au développement de la croissance, il est devenu possible d'élaborer des hétéros structures très divers (transistor, HBT, HEMT, photodiode,.....).

Une hétéro structure est constituée d'un matériau semi-conducteur A pris en « sandwich » entre deux barrières d'un matériau semi-conducteur B [9].

a Hétéro structure de type I:

$$\Delta E_g = E_{g2} - E_{g1} = \Delta E_c + \Delta E_v$$

$$\Delta E_c > 0 \text{ et } \Delta E_v < 0$$

Les électrons et les trous seront confinés dans le même matériau B. La probabilité de recombinaison sera donc élevée.

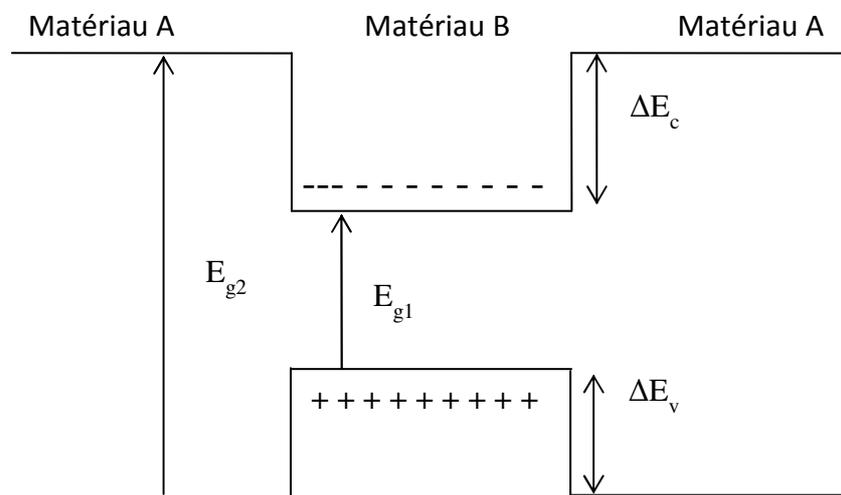


Figure 1.6.a : Hétérostructure de type I

b Hétérostructure type II :

les extrema des bandes de conduction et de valence sont spatialement séparés, les électrons et les trous seront donc confinés séparément et leurs recombinaisons seront moins probables.

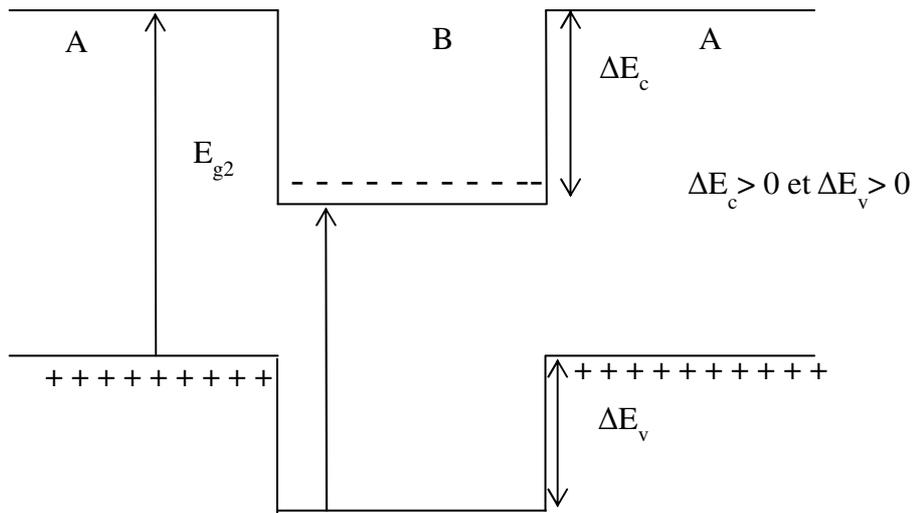


Figure I.6.b : Hétéro structuré de type II

I.3 Structure de bande d'énergie d'un semi-conducteur

I.3.1 Notion de la théorie de bande d'énergie

Quand on rapproche les atomes pour former un solide, les niveaux atomiques discrets des atomes se rapprochent pour former des bandes pseudo-continues définissant ainsi de nouveaux états d'énergie pour les électrons. Mais le nombre d'état dans une bande n'est pas infini, s'il y a N atomes formant le solide, il y aura au maximum $2N$ électrons dans chaque bande d'énergie permise.

À zéro absolu, un cristal de n'importe quel semi-conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont habituellement dues à l'agitation thermique, aux impuretés, aux défauts du réseau, et aux défauts stœchiométrie (écart par rapport à la composition chimique nominale) [11].

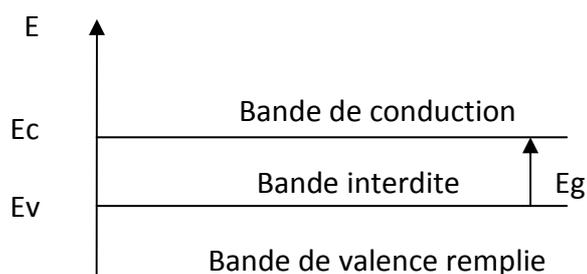


Figure I.7 : Un schéma simplifié de la structure de bande d'énergie.

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier. La dernière bande complètement remplie est appelée « bande de valence ». La bande d'énergie permise qui la suit est appelée « bande de conduction ». Elle peut être vide ou partiellement remplie. L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le « gap ».

Les bandes de valence et de conduction jouent des rôles identiques à celui des orbitales moléculaires HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) dans la théorie des orbitales frontières.

I.3.2 Gap

a semi conducteur a gap direct

Le gap direct, c'est lorsqu'au maximum de la bande de valence et au minimum de la bande de conduction il correspond le même vecteur d'onde k. L'intérêt d'un gap direct est que les matériaux qui ont cette caractéristique sont plus utilisés dans des dispositifs optiques, les transitions sont directes.

b semi conducteur a gap indirect

Les bandes de conduction et de valence sont décalées l'une par rapport à l'autre, donc différents alors on parle de gap indirect. Du coup les matériaux ayant un gap indirect ne sont pas bien adaptés pour les dispositifs optiques (exemple silicium).

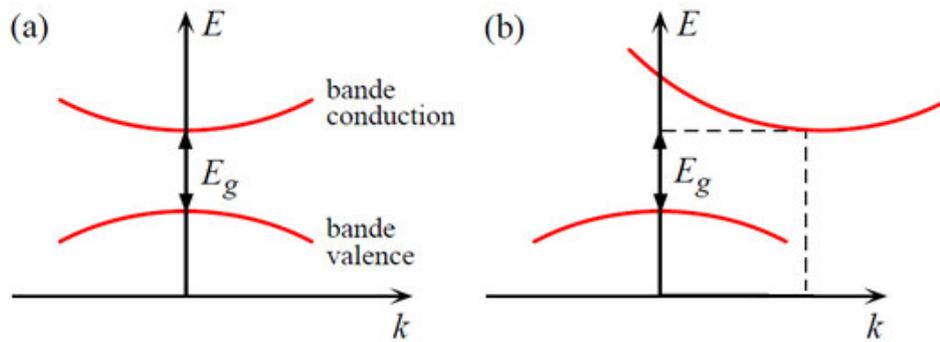


Figure 1. 8 : Structure de bande schématique d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b).

1.3.3 Bandes interdites des principaux composés semi-conducteurs

La figure (1.7) représente le diagramme des variations de l'énergie de bande interdite en fonction du paramètre cristallin [11].

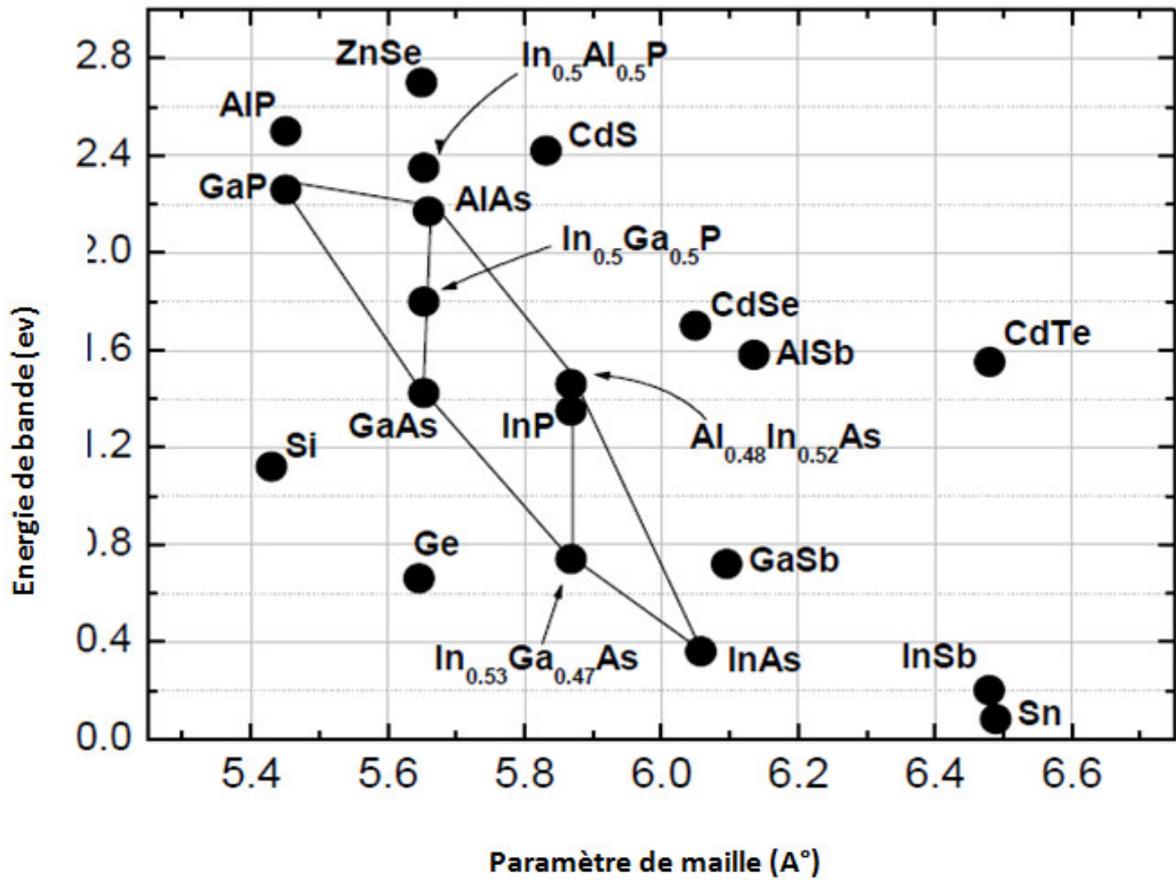


Figure 1.9 : Evolution du paramètre de maille cristalline et d'énergie de bande des alliages composés III-V et II-VI [11].

Les points du graphe de la figure (1.7) montrent la position des composés binaires stœchiométriques, et les lignes représentent l'évolution du gap E_g et du paramètre cristallin a , en fonction de la composition des alliages ternaires.

Ce diagramme est donc très important par ce qu'il permet de connaître la composition de tout alliage ternaire susceptible d'être déposée en couche mince par épitaxie sur un substrat binaire comme GaAs ou GaP et GaN.

Les matériaux III-V offrent donc une grande variété de compositions permettant de modifier leurs propriétés électroniques [11].

I.4 La masse effective

I.4.1 Masse effective des électrons

La masse effective des électrons est inversement proportionnelle à la dérivée seconde de la courbe de dispersion de l'énergie dans l'espace k →

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \quad \text{I.1}$$

a semi conducteur a gap direct

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, la bande de conduction est univallée, centrée en $k_0=0$ et isotrope au voisinage de k_0 . Si on appelle E_c l'énergie minimum, l'expression $E(k)$ s'écrit :

$$E(k) = E_c + \frac{1}{2} \frac{d^2E(k)}{dk^2} k^2 \quad \text{I.2}$$

Ou, compte tenu de la définition de la masse effective (équation (I.1))

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad \text{I.3}$$

Ainsi l'électron au voisinage du minimum de la bande de conduction se comporte comme un électron libre de masse m_e^* . Dans la mesure où la courbure de la bande de conduction varie peu au voisinage du minimum, la masse effective est constante et par suite l'énergie $E(K)$ varie quadratiquement en fonction du vecteur d'onde K .

Cette loi de variation constitue ce que l'on appelle l'approximation des bandes paraboliques. Lorsque l'énergie cinétique des électrons devient très importante, l'électron s'éloigne de E_c dans l'espace des énergies, sa masse varie et l'approximation parabolique n'est plus justifiée.

b semi conducteur a gap indirect

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, la bande de conduction est multivallée et anisotrope avec plusieurs minima équivalents situés en différents points de la zone de

Brillouin. Les surfaces d'énergies constantes au voisinage des minima K_0 sont des ellipsoïdes. Les expressions des masses effectives sont données par :

$$m_l^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \qquad m_t^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \qquad \text{I.4}$$

Avec m_l^* : masse effective de l'électron de la vallée considérée, dans son mouvement suivant l'axe de révolution de l'ellipsoïde, appelée aussi masse effective longitudinale.

m_t^* : masse effective de l'électron dans son mouvement dans le plan perpendiculaire à l'axe de révolution, appelée aussi masse effective transversal [12].

I.4.2 Masse effective des trous

La masse effective des trous est définie comme celle des électrons, mais la bande de valence des semi-conducteurs cubique est composée de deux branches dégénérées en $K=0$.

Les énergies des trous sont comptées positivement vers le bas. La bande de plus grande courbure, bande inférieure, correspond à des trous de masse effective inférieure (bande des trous légers) et la bande de plus faible courbure, bande supérieure, correspond à celle des trous lourds.

$$m_{hh} = \frac{m_{hh}^*}{\gamma_1 + 2\gamma_2} \qquad m_{lh} = \frac{m_{lh}^*}{\gamma_1 - 2\gamma_2} \qquad \text{I.5}$$

γ_1 et γ_2 paramètre de Luttinger.

Les expressions (I.5) permettent de définir des masses effectives isotropes. Ils ont été calculés pour la plupart des semi-conducteurs.

	m_e^*	m_{hh}^*	m_{lh}^*	γ_1	γ_2
GaN	$0.13m_0$	$1.3m_0$	$0.19m_0$	13.4	4.7
GaAs	$0.067m_0$	$0.45m_0$	$0.082m_0$	6.98	2.06
GaP	$0.82m_0$	$0.79m_0$	$0.14m_0$	4.05	0.49

Tableau I.2 : les valeurs de la masse effective pour GaN GaAs GaP.

I.5 Notion sur les puits quantiques

I.5.1 Les puits quantiques

Un puits quantique est obtenu en faisant croître une couche d'un matériau semi-conducteur A entre deux couches d'un autre matériau B. ce dernier a un gap d'énergie supérieur à celui du matériau A. La discontinuité entre les bandes d'énergie dans les deux matériaux crée une barrière de potentiel qui confine les porteurs (électrons, trous) dans le puits quantique [13].

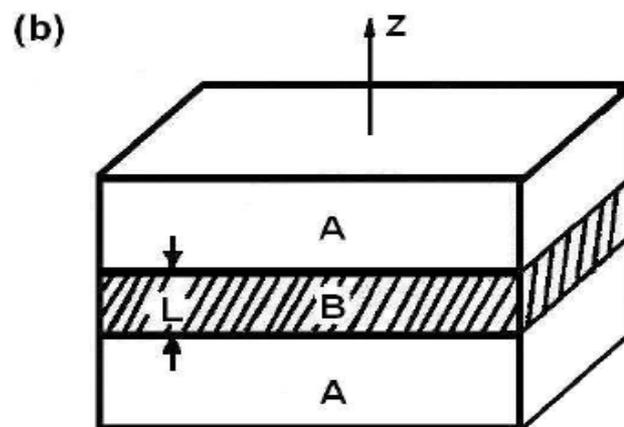


Figure I.10 : Structure schématique d'un puits quantique [13].

Condition d'obtention de l'effet quantique

Pour obtenir l'effet quantique il faut aboutir à plusieurs conditions telles que [13] :

- L'épaisseur de la couche active dans laquelle apparaît le phénomène doit être comparable à la longueur d'onde de De Broglie qui s'écrit :

$$\lambda_F = \frac{2 \cdot \pi \cdot \hbar}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_F}}$$

Où : E_F : est le niveau de fermi.

m : masse effective de l'électron

- Si E_n et E_{n+1} sont les états d'énergie du spectre discret nés de la quantification, il faut que :

$$E_{n+1} - E_n > \frac{\hbar}{\tau} \quad \text{I.6}$$

Où τ est la constante de temps prenant en compte toutes les diffusions.

- Par ailleurs il faut que l'écart soit plus grand que la distribution de fermi due à la température, d'où la condition :

$$E_{n+1} - E_n > KT \quad \text{I.7}$$

Avec : K : la constante de Boltzmann, T : la température absolue.

I.5.2 Spectre d'énergie

Si l'épaisseur L_1 du semi- conducteur SC1 est faible, typiquement $L_1 < 200 \text{ \AA}$, les états électroniques ne correspondent plus au bas de la bande de conduction, mais sont quantifiés en structure de sous-bandes d'énergie analogue à celle que nous avons étudiée dans le cas de la couche d'inversion d'une structure MOS. Le mouvement des électrons est quasi-libre dans le plan de la structure et quantifié dans la direction perpendiculaire. on peut séparer le mouvement dans le plan de la structure du mouvement dans la direction perpendiculaire et écrire la fonction d'onde des électrons sous la forme suivante :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \xi(z) e^{i(K_x x + K_y y)} \phi(\mathbf{r}) \quad \text{I.8}$$

Où $\phi(\mathbf{r})$ est la fonction de Bloch et $\xi(z)$ une fonction enveloppe qui décrit la quantification du mouvement suivant z . Dans l'approximation de la masse effective le mouvement suivant z est régi par l'équation de Schrödinger suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 \xi}{dz^2} + (E - V(z)) \xi(z) = 0 \quad \text{I.9}$$

L'énergie potentielle $V(z)$ est celle du puits carré à une dimension, défini, en prenant l'origine des énergies au bas de la bande de conduction du semi-conducteur SC1.

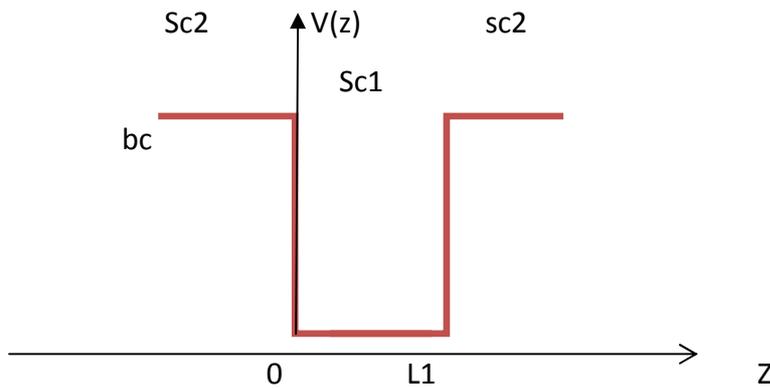


Figure I.11: Puits quantique

$$V(z) = \Delta E \quad \text{pour } z < 0 \text{ et } z > L1$$

$$V(z) = 0 \quad \text{pour } 0 < z < L$$

Les valeurs de l'énergie E décrivent la quantification des états électroniques dans la direction perpendiculaire à la structure.

Dans le plan de structure le mouvement des électrons n'est pas affecté. Il en résulte une structure de sous-bandes avec une quantification discrète suivant K_z et une variation pseudo-

continue suivant, $K_{//} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ l'énergie totale d'un électron s'écrit :

$$E(\mathbf{k}) = E_c + E_n + \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m_e} \quad \text{I.10}$$

Les énergies E_n des minima des différentes sous-bandes sont évidemment fonction de la profondeur V_0 et de la largeur du puits de potentiel [5].

a puits à profondeur infinie

Si ΔE_c est très important on peut supposer en première approximation que les électrons sont confinés dans l'espace $0 < z < L_1$ par des murs de potentiel de hauteur infinie. Le potentiel s'écrit alors :

$$V(z) = \infty \text{ pour } z < 0 \text{ et } z > L_1$$

$$V(z) = 0 \text{ pour } 0 < z < L_1$$

Les conditions aux limites, définissant les constantes d'intégration de l'équation (I-9)

S'écrivent :

$$\xi(z=0) = 0 \quad \xi(z=L) = 0$$

Dans le puits de potentiel $V(z)=0$ donc, l'équation (I-9) s'écrit :

$$\frac{d^2(\xi)}{dz^2} + k^2 \xi(z) = 0 \quad \text{1.11}$$

Avec ; $k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}$ ou m_e représente la masse effective des électrons dans le semi-conducteur SC_1 .

Les solutions de cette équation sont des sinusoides de la forme :

$$\xi(z) = A \sin(kz + \phi) \quad \text{I-12}$$

Les conditions aux limites permettent d'écrire :

$$\xi(z=0) = \phi = 0 \quad \text{Donc}$$

$$\xi(z=L_1) = k = \frac{n\pi}{L_1} \quad \text{Donc}$$

Compte tenu de la définition de k , l'énergie est donné par $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ soit

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L_1^2} \quad \text{I.13}$$

L'énergie totale des électrons dans le puits de potentiel s'écrit donc, compte tenu de

(I-10) et (I-13) :

$$E(K) = E_c + n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L_1^2} + \frac{\hbar^2 K_{//}^2}{2m_e} \quad \text{I-14}$$

Avec : $K_{//}$: Les énergies des minima des différentes sous-bandes de conduction varient comme n^2 , avec n entier.

Les courbes de dispersion sont représentées sur la figure (I-12) :

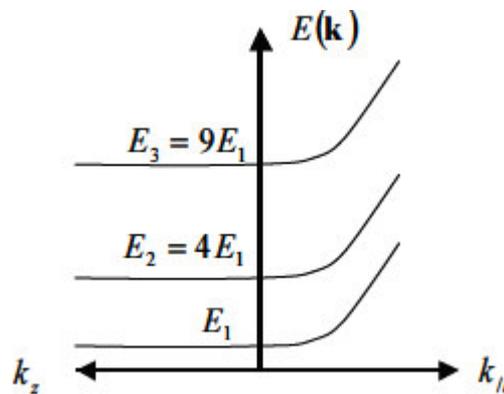


Figure I. 12: Structure de sous-bandes d'énergie niveaux discrets du puits suivant une dimension (direction de croissance) et courbes de dispersion dans le plan de la structure.

b puits à profondeur finie

Lorsque l'énergie de confinement des électrons n'est plus négligeable devant la hauteur de la barrière de potentiel, soit par ce que ΔE_c n'est pas très important, soit par ce que L_1 est très petit, les résultats précédents sont modifiés par la prise en considération de la profondeur finie du puits de potentiel.

En posant $\Delta E_c = V_0$ pour les électrons, le potentiel s'écrit :

$$\begin{aligned} V(z) = V & \quad \text{pour} \quad z < 0 \text{ et } z > L_1 \\ V(z) = 0 & \quad \text{pour} \quad 0 < z < L_1 \end{aligned}$$

Le mouvement des électrons d'énergie $E < V_0$ n'est plus borné en $Z = 0$ et en $z = L_1$, c'est-à-dire que l'électron a une probabilité non nulle de se trouver à l'extérieur du puits.

Le potentiel carré délimite trois régions :

Région I₁ $z < 0$

Le potentiel est égal à V_0 , l'équation de Schrödinger **(I.9)** s'écrit :

$$\frac{d^2\xi(z)}{dz^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2}(E - V_0)\xi(z) = 0 \quad \text{I.15}$$

Où m_2 représente la masse effective des électrons dans le semi-conducteur SC_2 (barrière). Dans la mesure où on étudie les états liés du puits de potentiel, l'énergie des électrons est inférieure à V_0 , de sorte que $(V_0 - E)$ est positif et l'équation s'écrit :

$$\frac{d^2\xi(z)}{dz^2} - k_2^2\xi(z) = 0 \quad \text{I.16}$$

Avec :
$$K_2 = \frac{\sqrt{2m_2(V_0 - E)}}{\hbar}$$

Compte tenu de la condition $\xi_{I1}(z \rightarrow -\infty) = 0$, correspondant à l'annulation de la fonction d'onde à l'infini, la solution de l'équation **(I-16)** s'écrit sous la forme :

$$\xi_{I1} = A e^{k_2 z} \quad \text{I.17}$$

Région I $0 < z < L_1$:

Le potentiel est nul, l'équation **(I.9)** s'écrit :

$$\frac{d^2\xi(z)}{dz^2} + \frac{2m_1}{\hbar^2}E\xi(z) = 0 \quad \text{I.18}$$

Où m_1 représente la masse effective des électrons dans la SC_1 . En posant :

$$k_1 = \frac{\sqrt{2m_1 E}}{\hbar}$$

L'équation (I.18) s'écrit :

$$\frac{d^2 \xi(z)}{dz^2} + K_1^2 \xi(z) = 0 \quad \text{I.19}$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$\xi_1(z) = B \sin(k_1 z + \phi) \quad \text{I.20}$$

Région $I_2 Z > L_1$:

Le potentiel est à nouveau V_0 , compte tenu de la condition $\xi_{I_2}(z \rightarrow \infty) = 0$, la fonction d'onde s'écrit :

$$\xi_{I_2} = C e^{-k_2 z} \quad \text{I.21}$$

Les constantes d'intégration A, B, C et ϕ sont déterminées par les conditions aux limites. Ces conditions sont les continuités de la fonction d'onde ξ et du courant de probabilité $(1/m)(d\xi/dz)$ aux interfaces. A partir des expressions (I- 16 et I-17) on obtient les relations :

En $z=0$, les conditions $\xi_{I_1}(0) = \xi_1(0)$ et $\frac{1}{m_2} \xi'_{I_1}(0) = \frac{1}{m_1} \xi'_1(0)$ entraînent

$$A = B \sin \phi \quad \text{I.22.a}$$

$$A \frac{k_2}{m_2} = B \frac{k_1}{m_1} \cos \phi \quad \text{I.22.b}$$

En $z=L_1$, les conditions $\xi_{I_1}(L_1) = \xi_{I_2}(L_1)$ et $\frac{1}{m_1} \xi'_{I_1}(L_1) = \frac{1}{m_2} \xi'_{I_2}(L_1)$ entraînent

$$B \sin(k_1 L_1 + \phi) = C e^{-k_2 L_1} \quad \text{I.22.c}$$

$$B \frac{k_1}{m_1} \cos(k_1 L_1 + \phi) = -C \frac{k_2}{m_2} e^{-k_2 L_1} \quad \text{I.22.d}$$

En divisant membre à membre, d'une part les équations (I-22 a et b) et d'autre part les équations (I-22 c et d), on obtient respectivement

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{k_1 m_2}{k_2 m_1} \quad \text{I.23.a}$$

$$\operatorname{tg}(k_1 L_1 + \phi) = -\frac{k_1 m_2}{k_2 m_1} \quad \text{I.23.b}$$

Compte tenu de la relation $\sin^2 \alpha = 1/(1 + 1/\operatorname{tg}^2 \alpha)$ l'expression (I-23-a) donne :

$$\sin \phi = \frac{k_1/m_1}{\sqrt{k_1^2/m_1^2 + k_2^2/m_2^2}} \quad \text{I.24}$$

D'autre part la relation $\phi = -\operatorname{tg}(k_1 L_1 + \phi)$ entraîne $\phi = -(k_1 L_1 + \phi) + n\pi$.

Avec n : un nombre entier.

Et cette relation s'écrit sous la forme :

$$k_1 L_1 = n\pi - 2\phi \quad \text{I.25}$$

Soit, en explicitant ϕ (équation I-24)

$$k_1 L_1 = 2n\pi - 2 \operatorname{Arcsin} \frac{k_1/m_1}{\sqrt{k_1^2/m_1^2 + k_2^2/m_2^2}} \quad \text{I.26}$$

En explicitant k_1 et k_2 à partir de leurs définitions, on obtient la relation de valeur propre qu'on va utiliser dans notre simulation :

$$\frac{\sqrt{2m_1 E_n}}{\hbar} L_1 = 2n\pi - 2\text{Arcsin} \sqrt{\frac{E_n}{V_0 \left(\frac{m_1}{m_2}\right) + E_n \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right)}} \quad \text{I.27}$$

Avec : m_1 et m_2 : masses effectives dans le matériau du puits et de la barrière respectivement.

n : le niveau de quantification (entier)

V_0 : Décalage de bandes

E_n : Valeurs propres de l'énergie (quantification)

I.6 CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les principales notions relatives aux matériaux semi-conducteur et en particulier les SC III-V. Nous avons d'abord présenté quelques notions de leur cristallographie et ensuite des notions sur leurs structures de bande d'énergie. Nous avons également présenté les propriétés des hétéro structures. Ensuite nous avons abordé les principales notions théoriques fondamentales nécessaires à la compréhension des structures à puits quantiques.

Conclusion generale

Le travail effectué dans le cadre de ce projet de fin d'études porte sur l'étude et la simulation d'une structure à base de GaAsNP/GaP pour le photovoltaïque, à partir des différentes relations théoriques et des simulations faites sous logiciel MATLAB.

Pour cela nous avons commencé par présenter dans le premier chapitre quelques généralités sur les semi-conducteurs III-V, ainsi que les principales notions théoriques fondamentales nécessaires à la compréhension des structures à puits quantiques.

Dans le deuxième chapitre nous avons abordé l'étude du matériau quaternaire GaAsNP et l'influence des concentrations d'azote et du phosphore sur les différents paramètres physiques, électronique de ce dernier. Le calcul de la bande interdite était effectué en utilisant le modèle d'anticroisement de bandes BAC, et nous avons vu l'influence de l'incorporation de l'azote et le phosphore qui ont pour effet de diminuer le gap.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous avons effectué la simulation des différents paramètres qui concernent le puits quantique à base de GaP/ GaAsNP/GaP, tels que les masses effectives et l'énergie de quantification et de transition et longueur d'onde d'émission, suivant la largeur de la couche active, avec l'influence de la concentration d'azote du phosphore par l'utilisation de l'équation de Schrödinger.

III.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre est donc basé sur la simulation et les résultats obtenus pour les différents paramètres de la puits quantique à base de $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y/\text{GaP}$: Les niveaux d'énergie de quantification, on va voir évolution de l'énergie de transition en fonction de la largeur du puits et calcul de la longueur d'onde

III.2. Les masses effectives

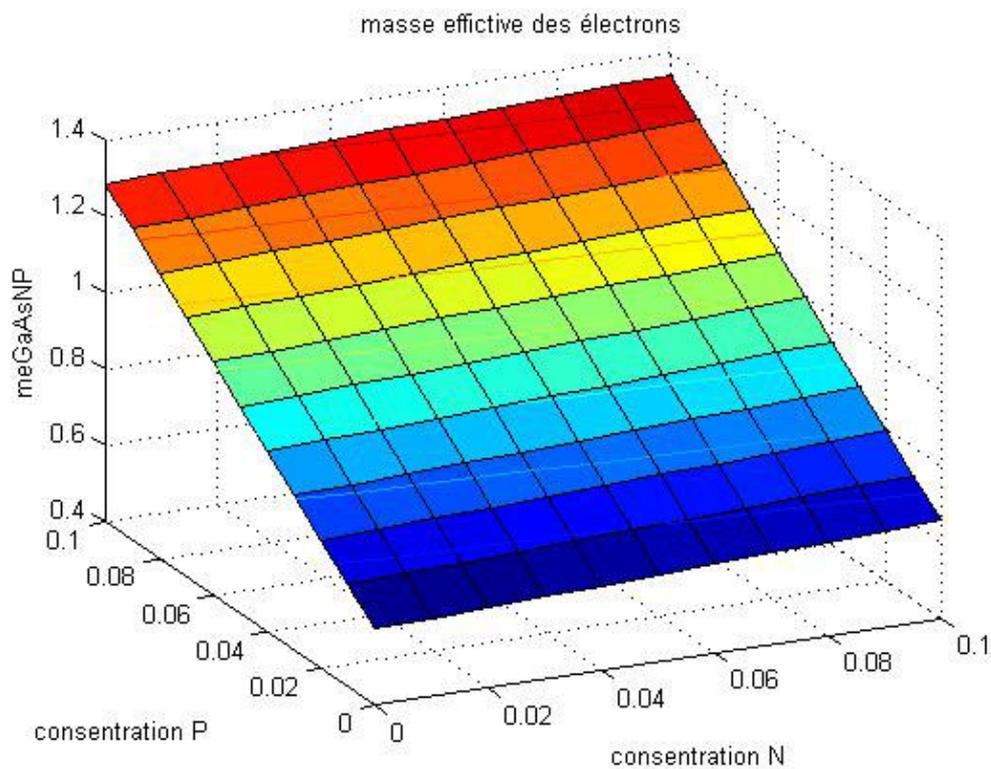


Figure III.1 .a : Variation de La masse effective des électrons en fonction de la concentration d'azote et du phosphore.

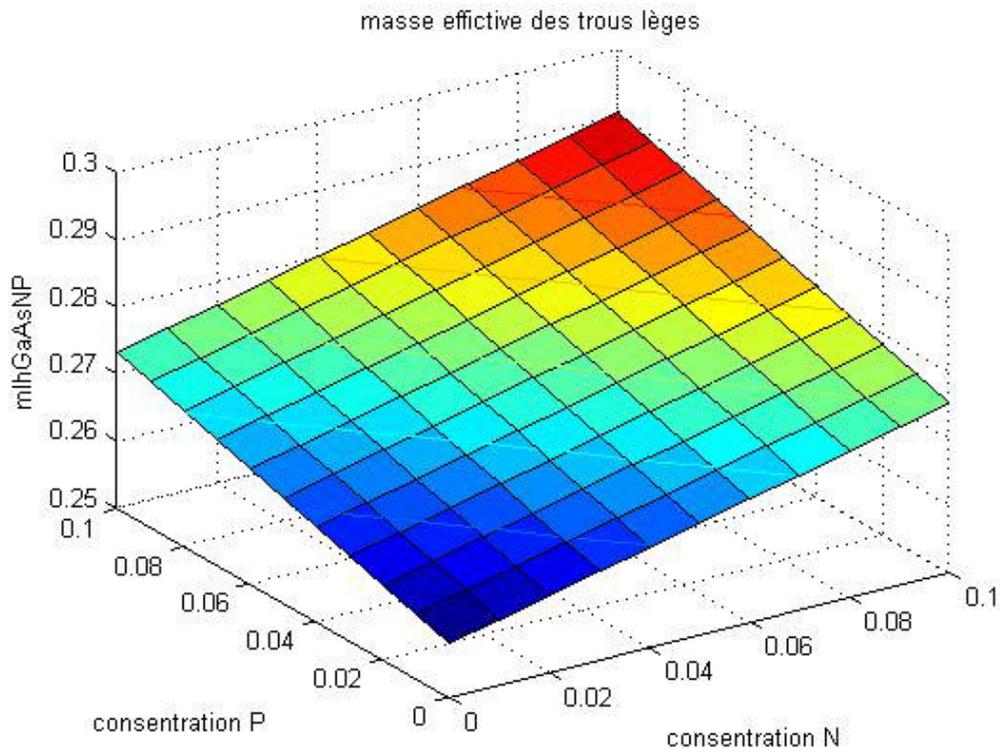


Figure III.1 .b: Variation de La masse effective des tous léger en fonction la concentration d'azote et du phosphore.

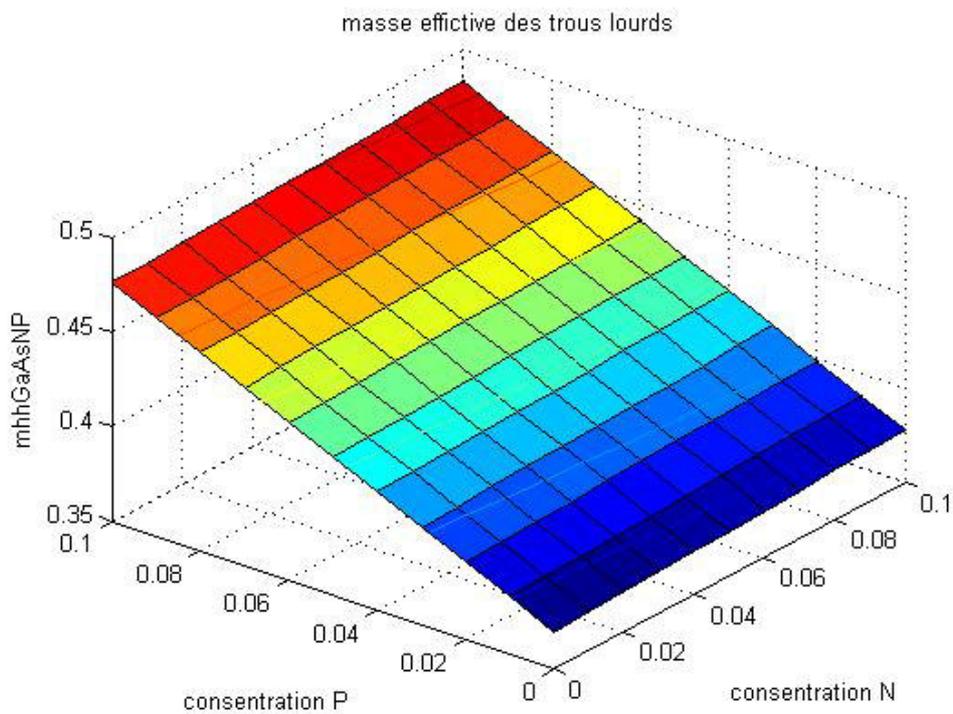


Figure III.1.c :Variation de La masse effective des trous lourds en fonction de la concentration d'azote et du phosphore.

.Figure III.1: Variation de La masse effective en fonction de la concentration de x et y.

La **Figure III.1** représente la variation des masses effectives des porteurs, c'est-à-dire les électrons (m_e^*), les trous lourds (m_{hh}^*) et les trous légers (m_{lh}^*), en fonction de la concentration en x et y. On constate que les masses effectives augmentent lorsque la concentration de l'azote et de phosphore augmente.

III.3. Calcul de l'énergie de quantification

Pour calculé l'énergie de quantification en utilisé l'expression **(I.23)**. Pour les besoins de la programmation, on pose:

$$A = \frac{\sqrt{2m_1 E_n}}{\hbar} L_1, \quad B = 2 \text{Arc sin} \sqrt{\frac{E_n}{V_0 \left(\frac{m_1}{m_2}\right) + E_n \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right)}} \quad \text{et} \quad C = n\pi$$

Avec : m_1 et m_2 masses effectives dans le matériau du puits et de la barrière Respectivement.

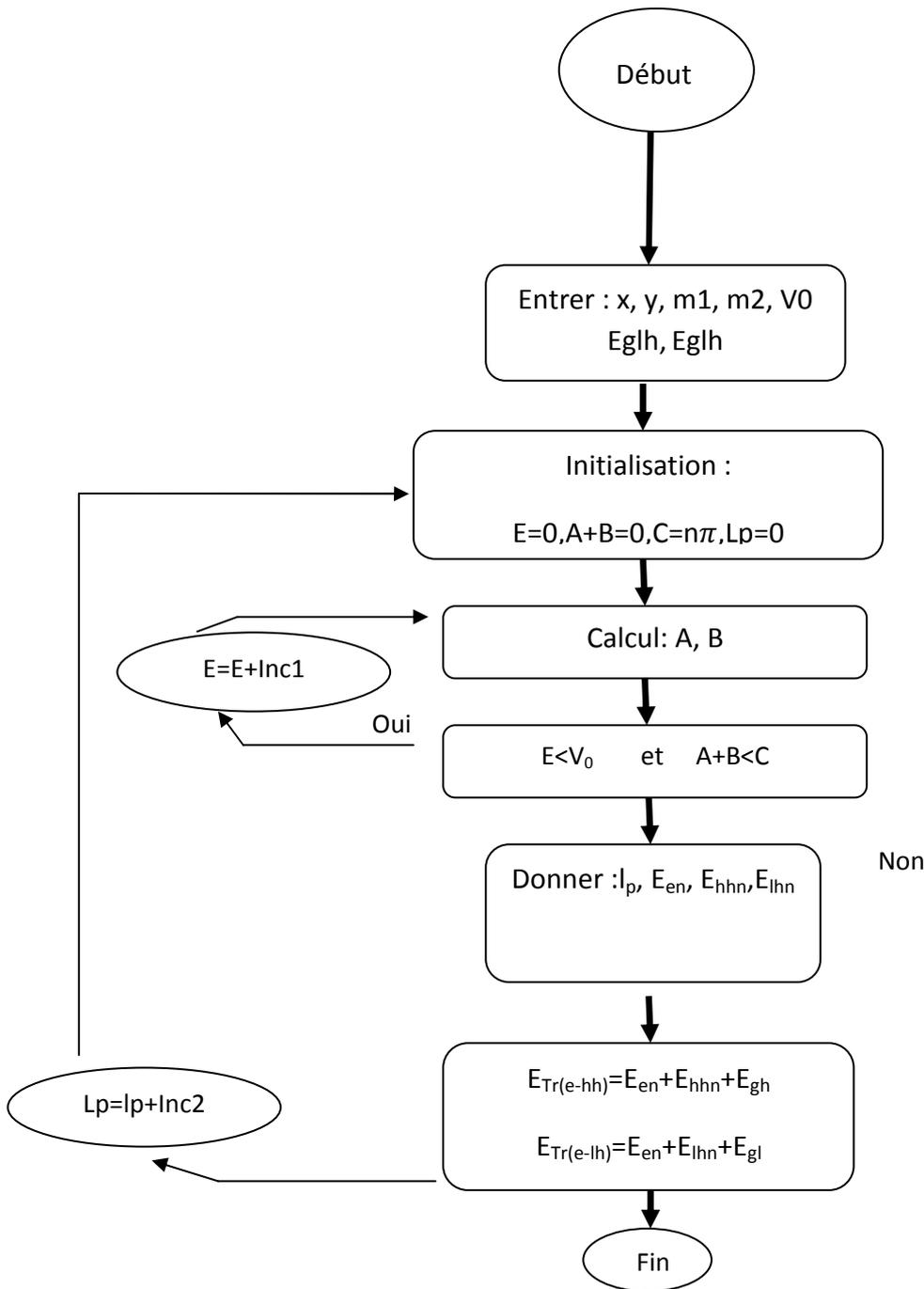
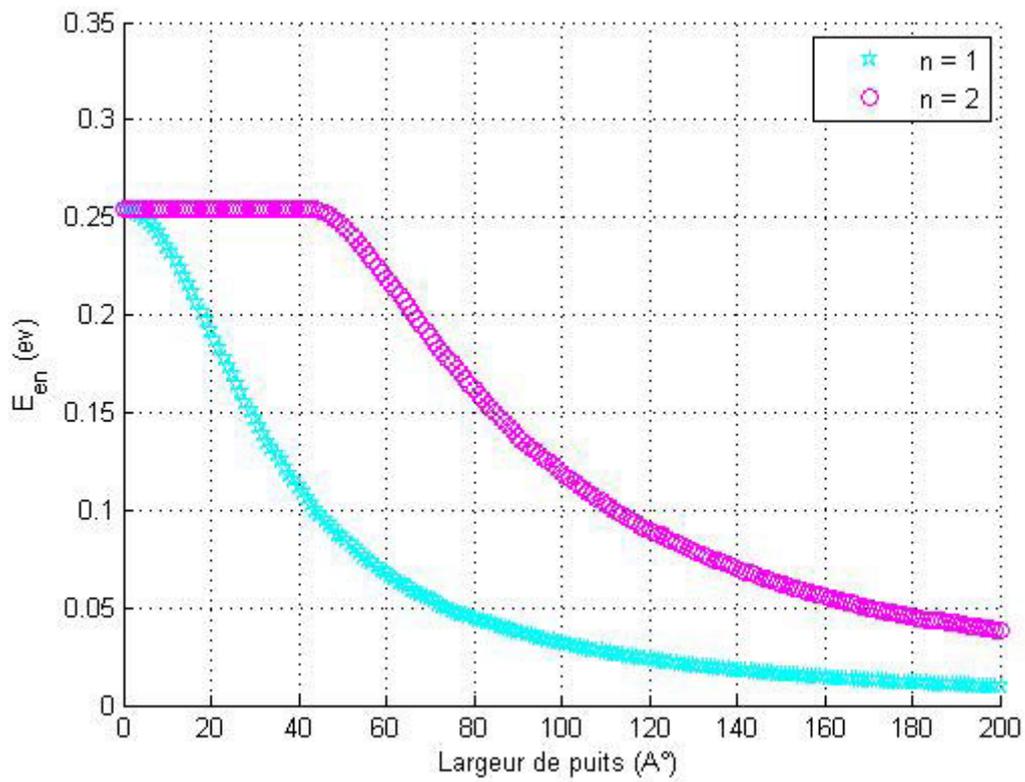
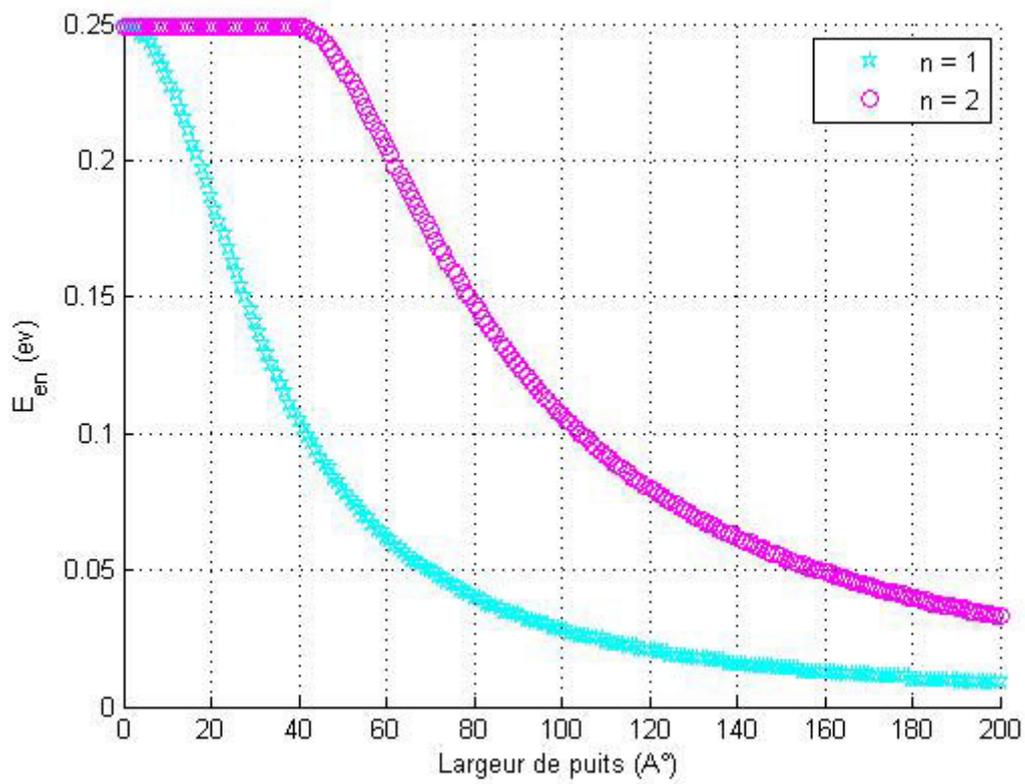


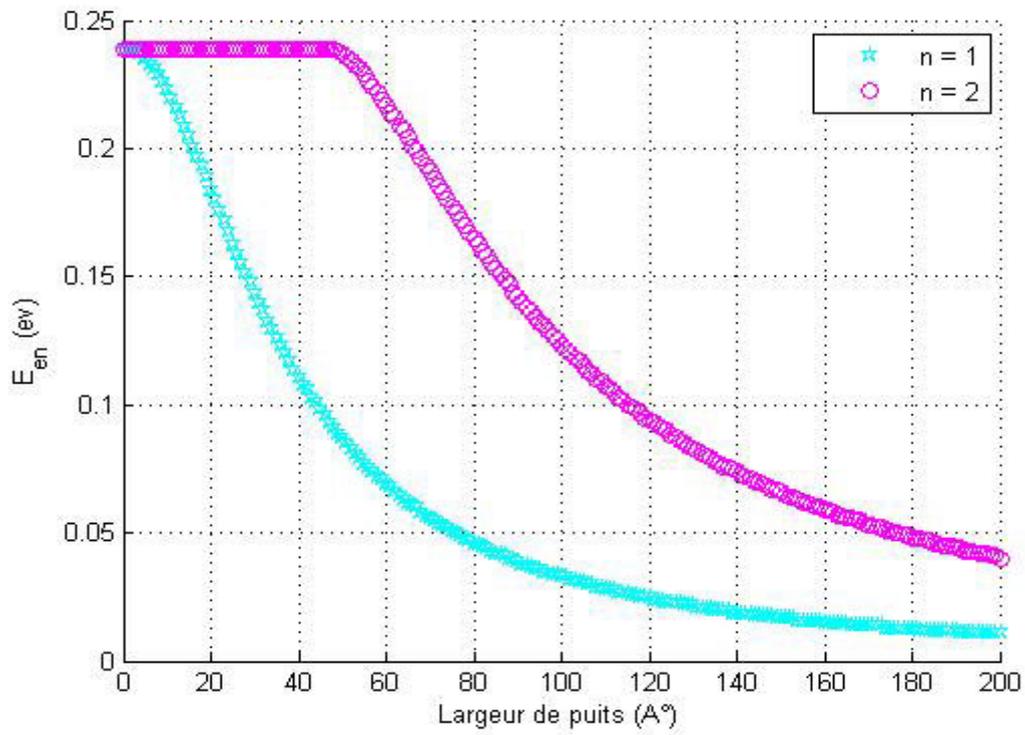
Figure III.2: Organigramme de calcul l'énergie de quantification et de recombinaison en fonction de la largeur du puits.



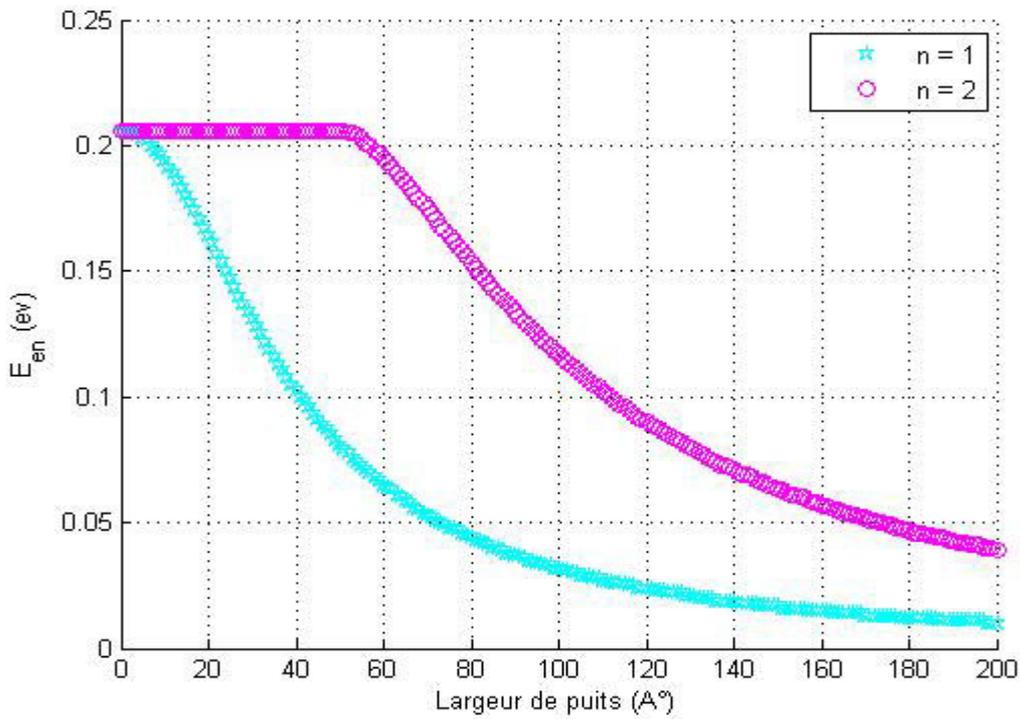
a) $x=1\%$ et $y=2\%$.



b) $x=1\%$ et $y=4\%$.



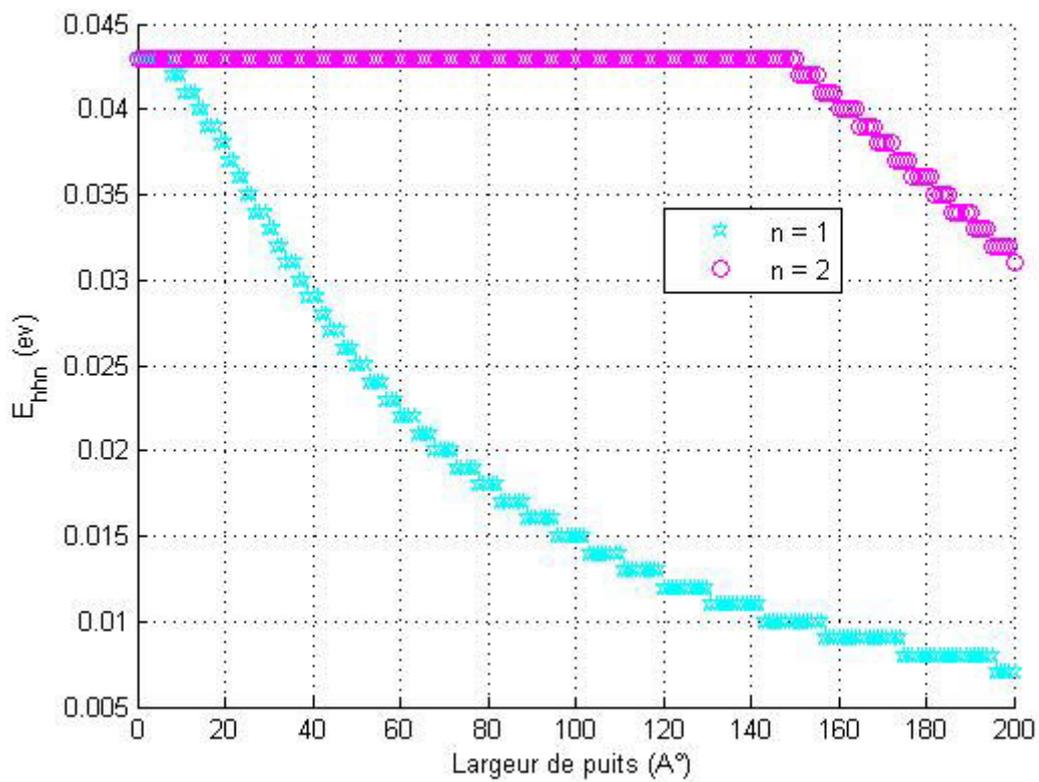
c) $\gamma=1\%$ et $x=2\%$.



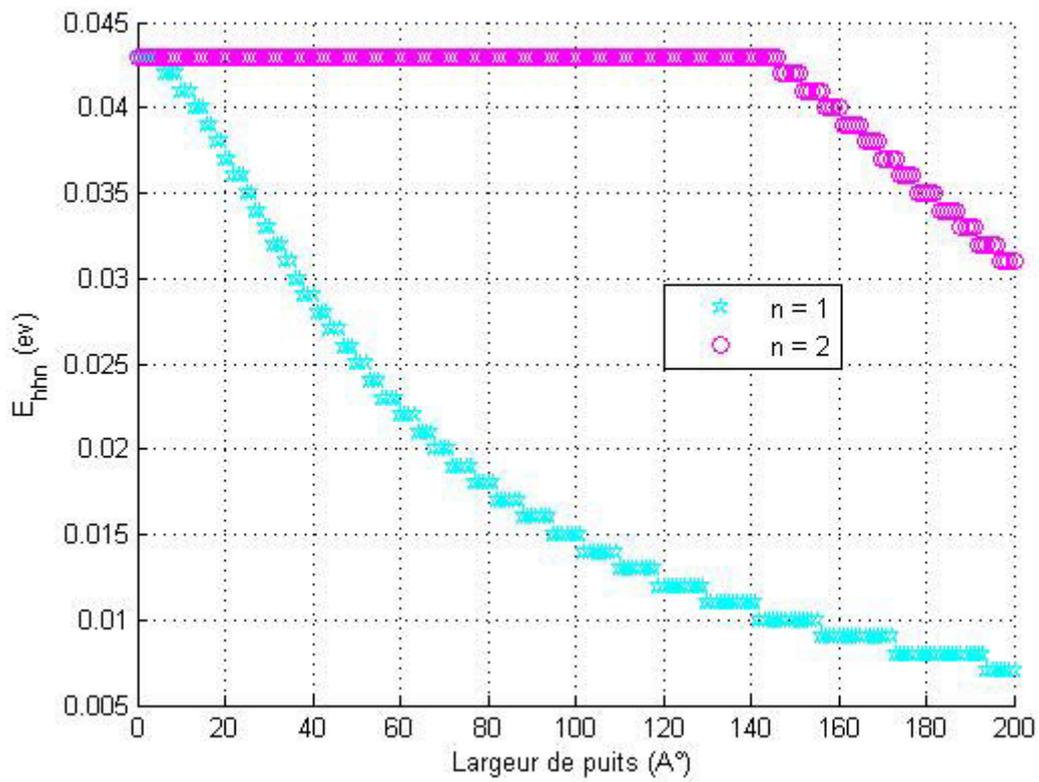
d) $\gamma=1\%$ et $x=4\%$.

Figure III.3: Energie de quantification des deux premiers niveaux des électrons en fonction de la largeur de puits.

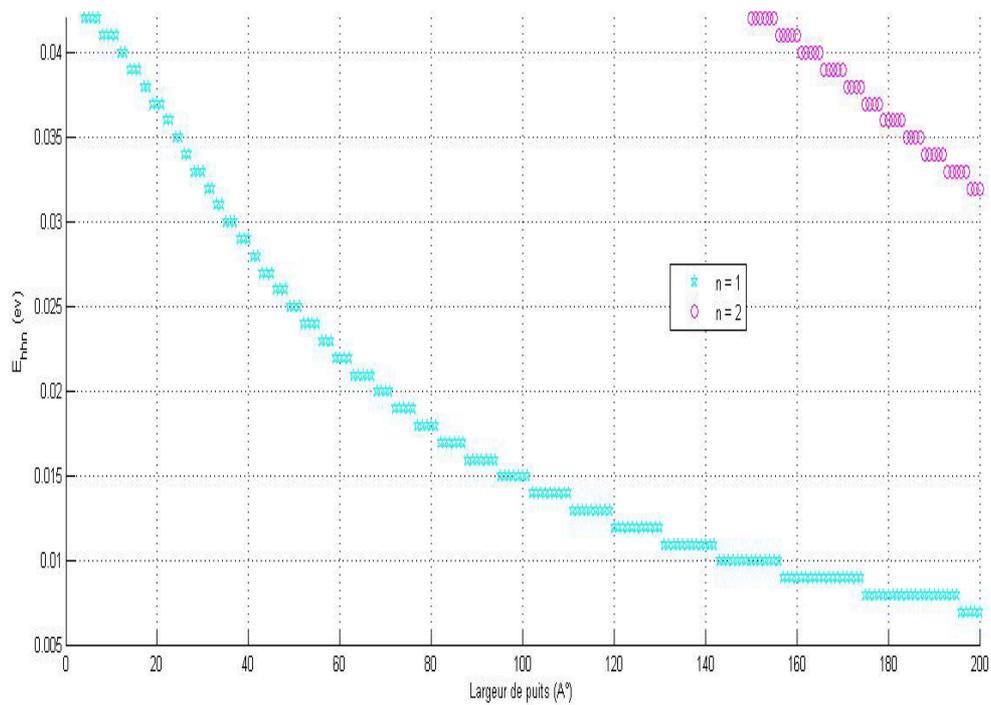
La figure III.3 représente la variation des énergies de quantification des électrons pour les deux premiers niveaux, en fonction de la largeur de puits, $x=1\%$ $y=(2\%$ et 4%), ensuite pour $y=1\%$ et $x=(2\%$ et 4%) respectivement. On constate que les énergies de quantifications d'électrons suivent une évolution décroissante en fonction de la largeur de puits .et se rapprochent vers zéro autour de 200\AA .



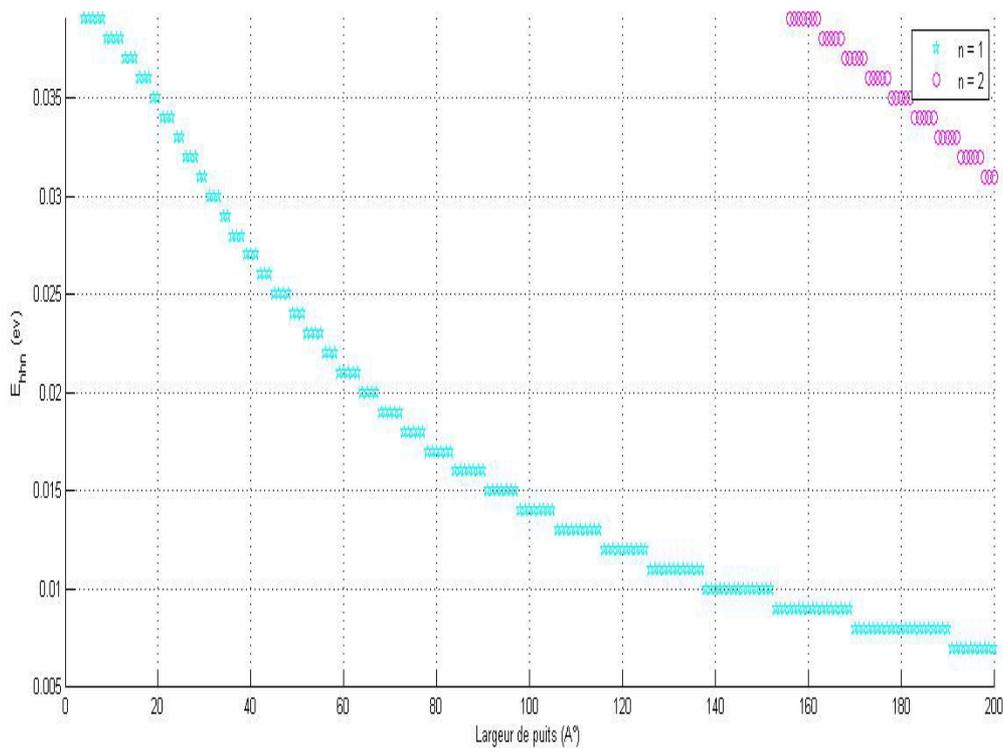
a) $x=1\%$ et $y=2\%$.



b) $x=1\%$ et $y=4\%$.



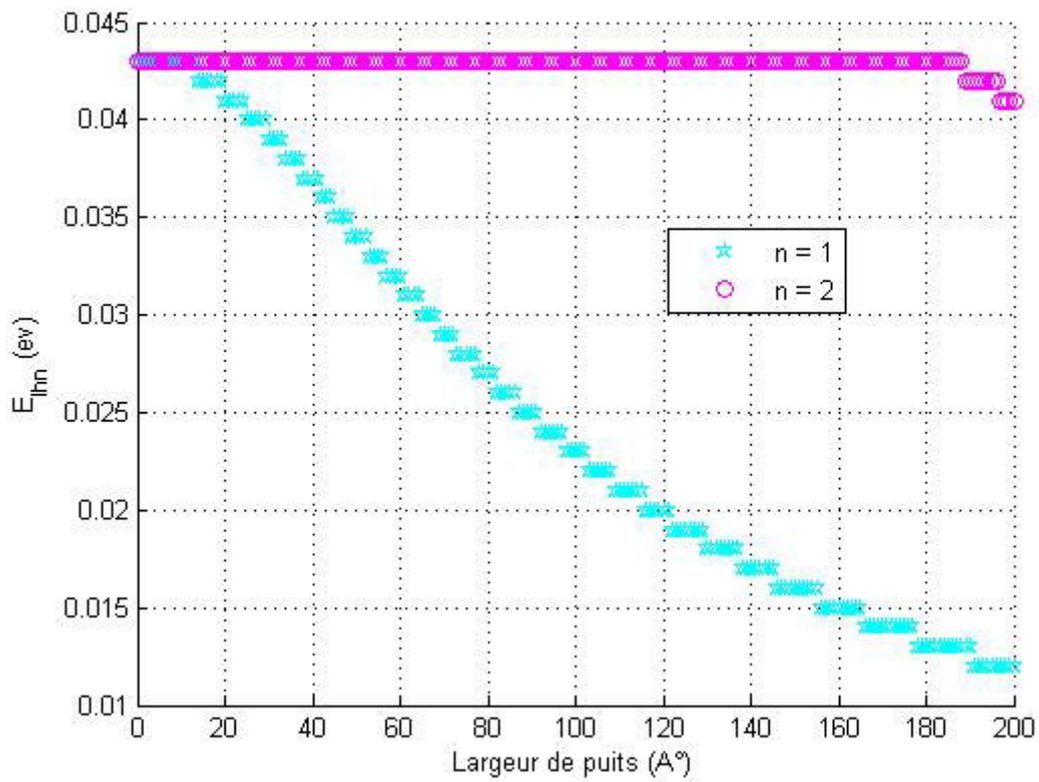
c) $y=1\%$ et $x=2\%$.



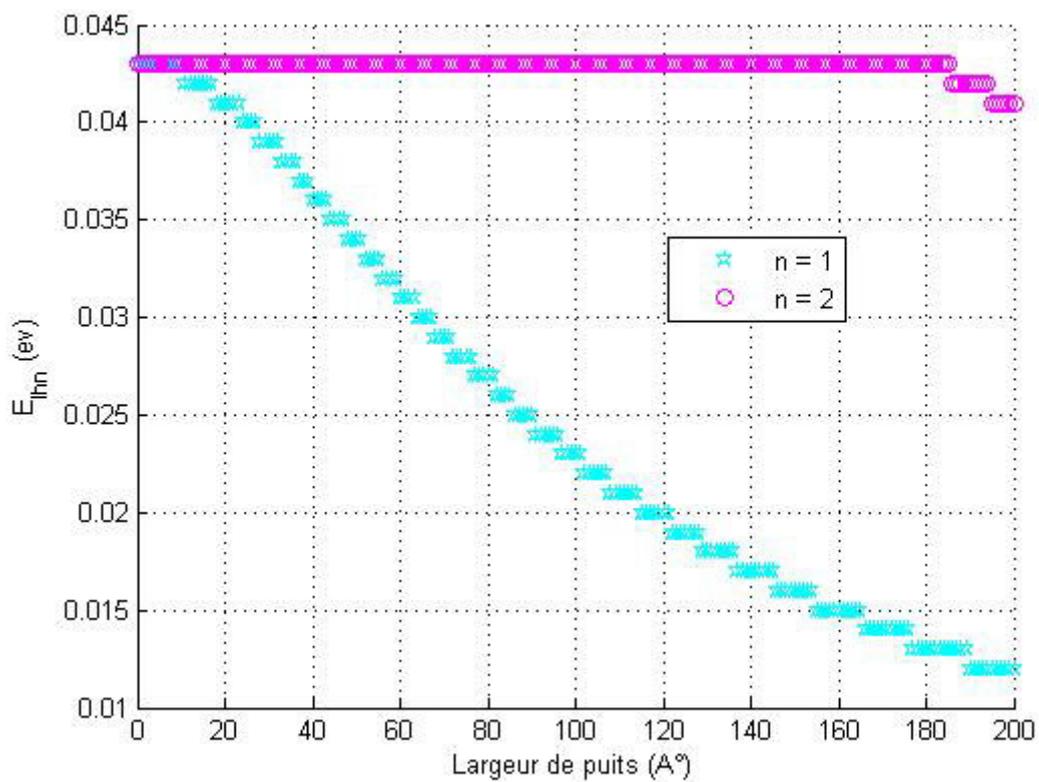
d) $y=1\%$ et $x=4\%$.

Figure III.4: Energie de quantification des deux premiers niveaux des trous lourds en fonction de la largeur de puits.

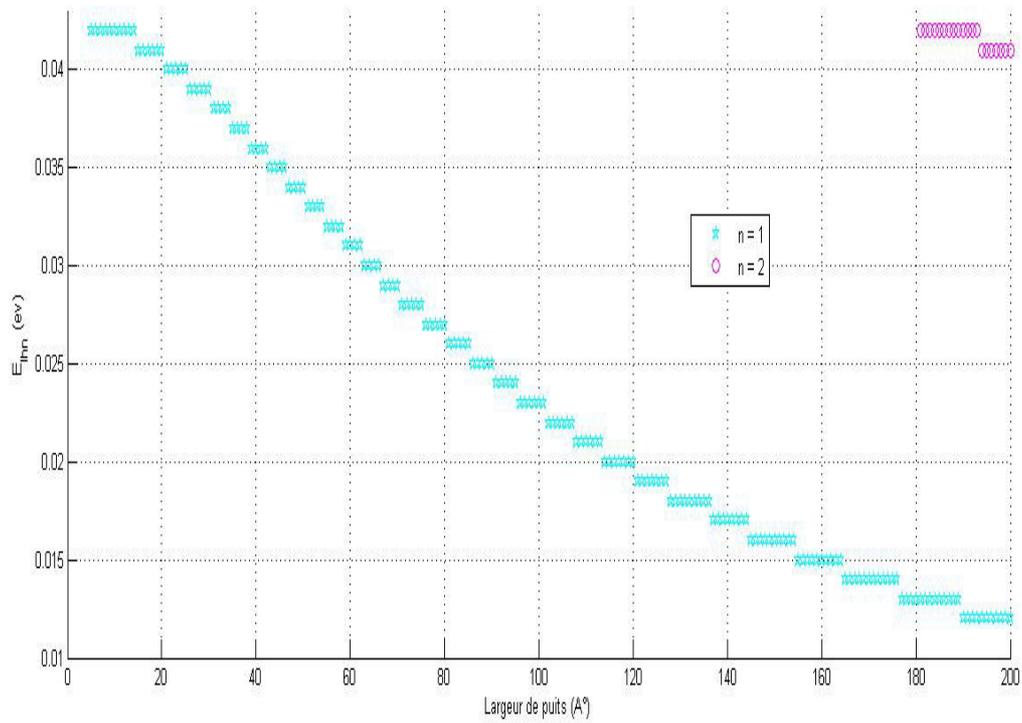
La figure III.4 présente la variation des énergies de quantification des trous lourds pour les deux premiers niveaux, en fonction de la largeur de puits, pour une concentration $x=1\%$ $y=(2\%$ et $4\%,)$, ensuit pour $y=1\%$ et $x=(2\%$ et $4\%)$ respectivement. On constate que l'énergie de quantifications des trous lourds est diminuée lorsque la largeur de puits augmente.



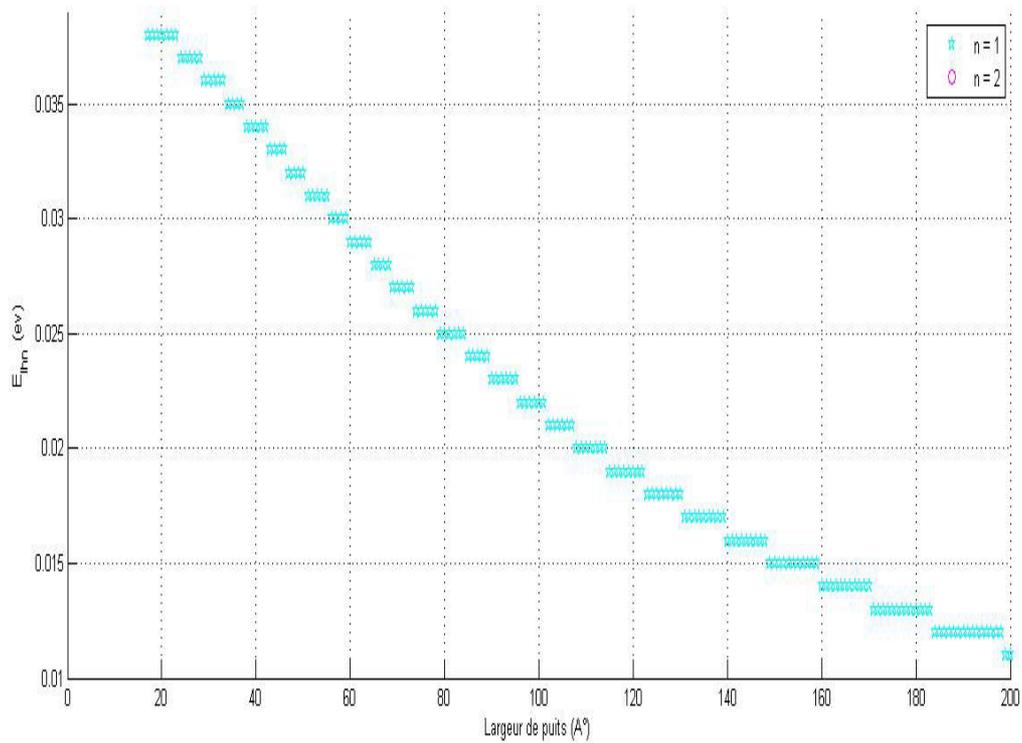
a) $x=1\%$ et $y=2\%$.



b) $x=1\%$ et $y=4\%$.



c) $\gamma=1\%$ et $x=2\%$.



d) $\gamma=1\%$ et $x=4\%$.

Figure III.5: Energie de quantification des deux premiers niveaux des trous légers en fonction de la largeur de puits.

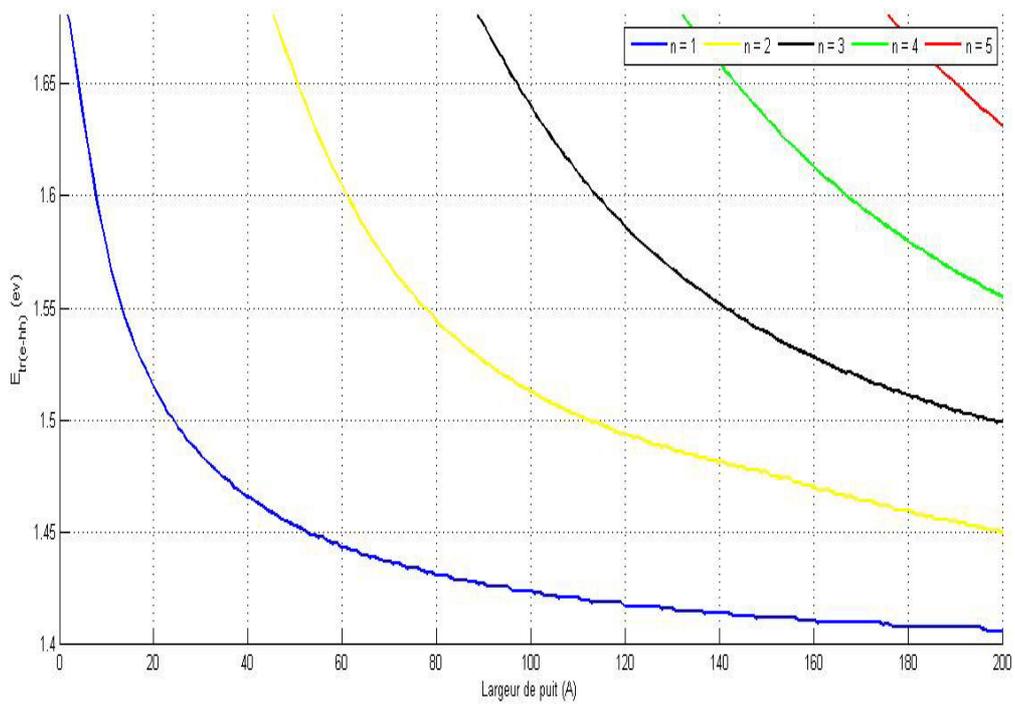
La figure III.5 présente la variation des énergies de quantification des trous légers pour les deux premiers niveaux, en fonction de la largeur de puits, pour une concentration $x=1\%$ ($y=2\%$ et 4%), ensuite pour $y=1\%$ et $x=(2\%$ et 4%). On remarque que les énergies de quantification des trous légers diminuent avec l'augmentation de la largeur de puits. Et notez aussi que l'augmentation de la concentration x et y implique une diminution de l'énergie de quantification.

III.4. Evolution de l'énergie de transition en fonction de la largeur du puits

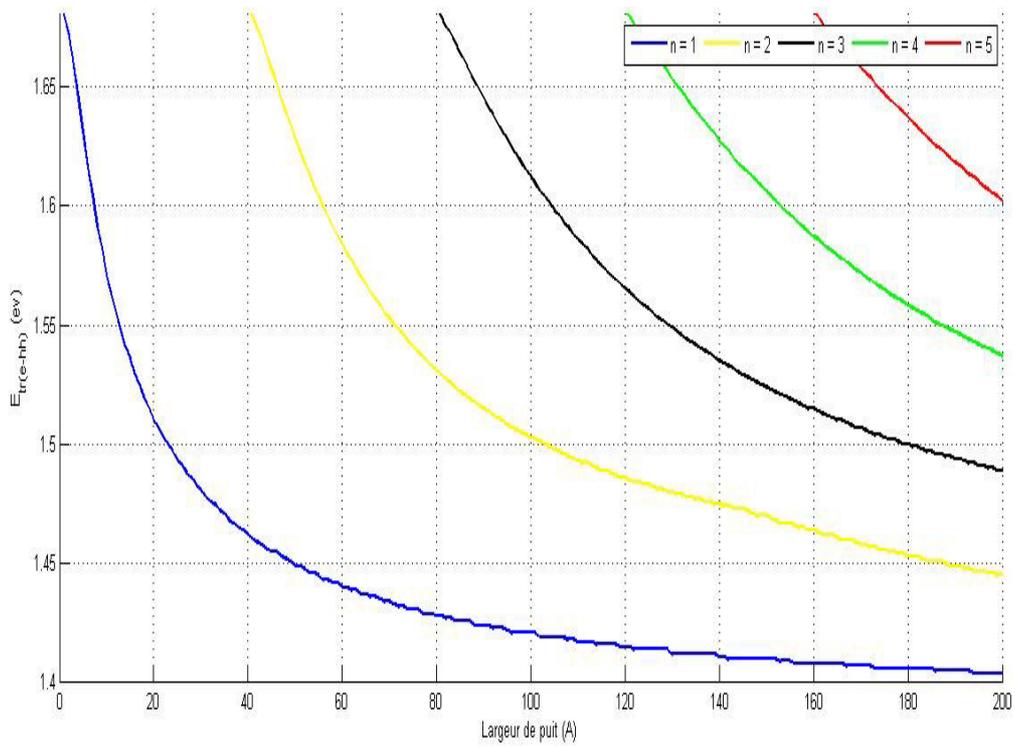
Les énergies de transition $E_{tr}(e-hh)$ « électrons-trous lourds » et $E_{tr}(e-lh)$ « électrons-trous légers » sont données par :

$$E_{tr}(e-hh) = E_{en} + E_{hnh} + E_{ghh} \quad \text{III.1}$$

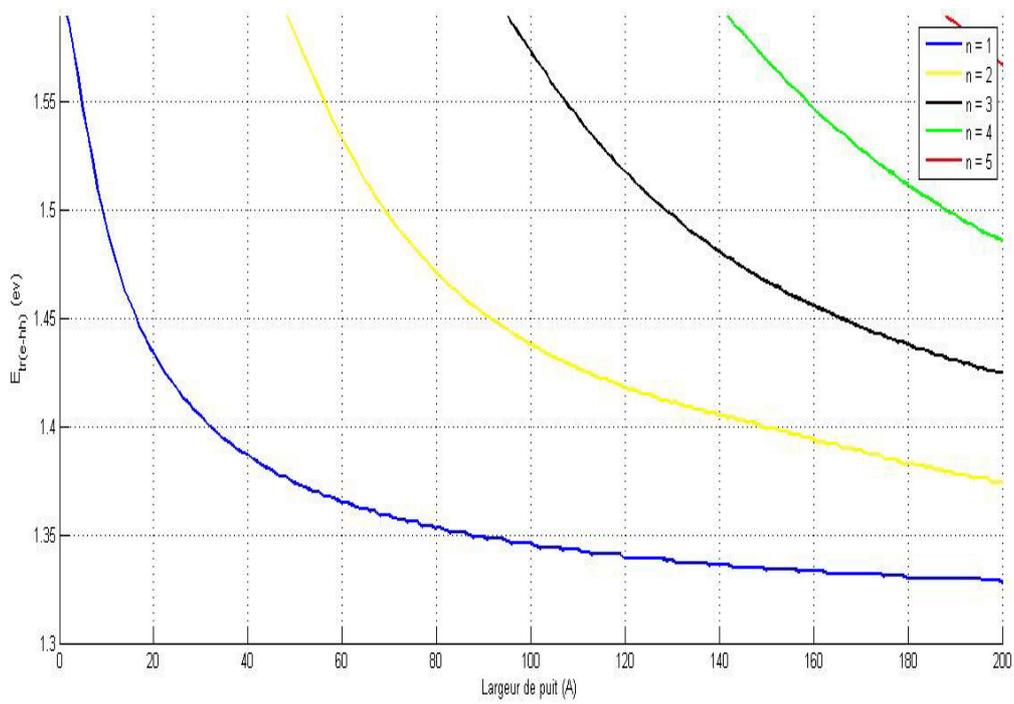
$$E_{tr}(e-lh) = E_{en} + E_{lhn} + E_{glh} \quad \text{III.2}$$



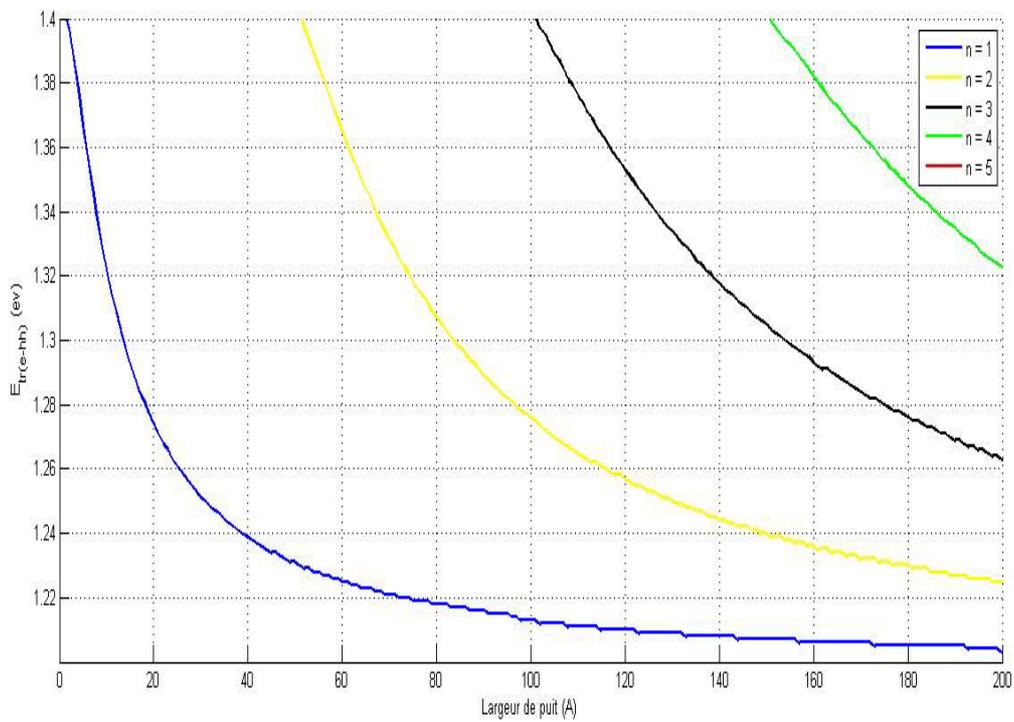
a) $x=1\%$ et $y=2\%$.



b) $x=1\%$ et $y=4\%$.

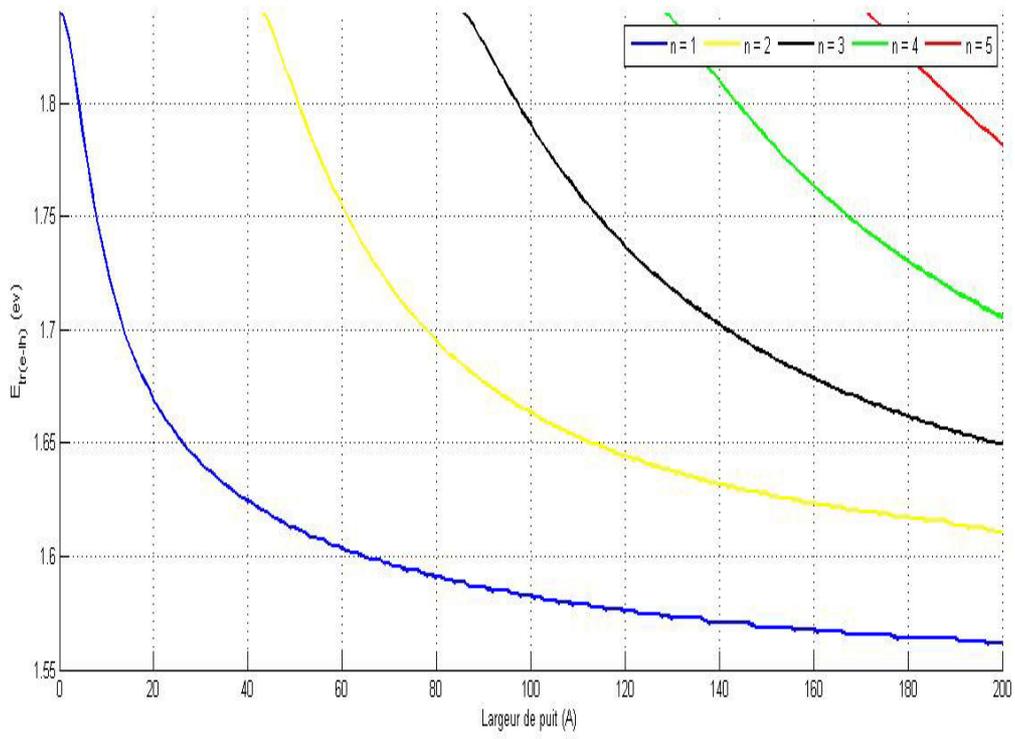


c) $y=1\%$ et $x= 2\%$.

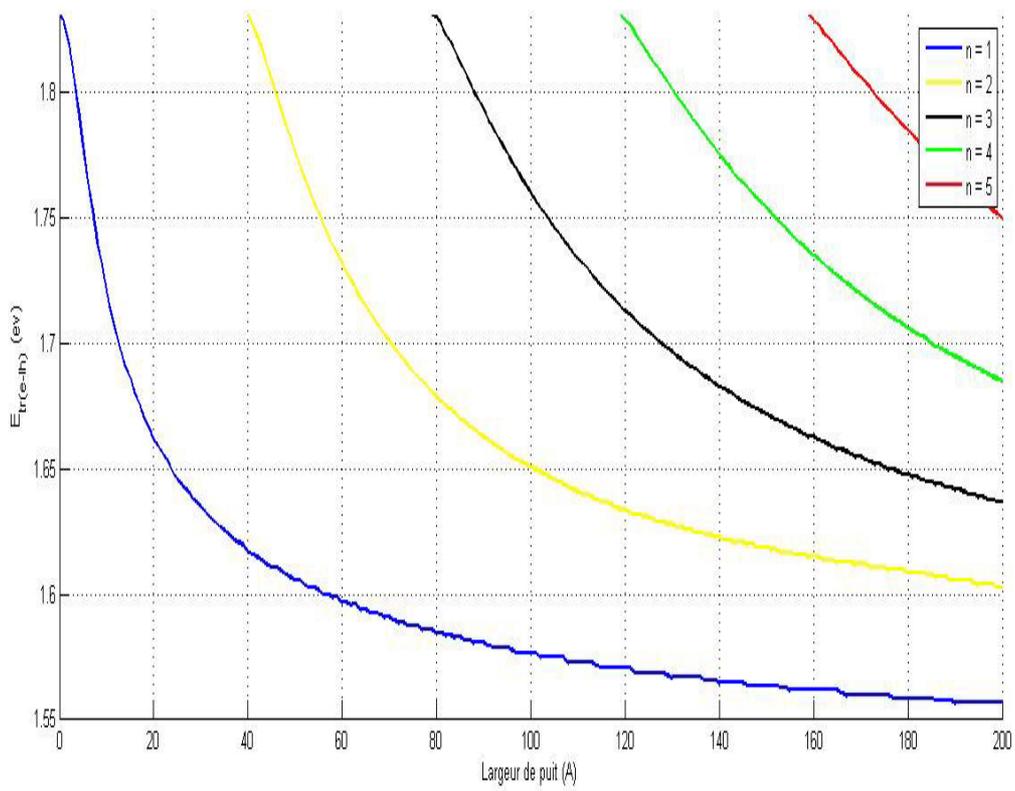


d) $y=1\%$ et $x= 4\%$.

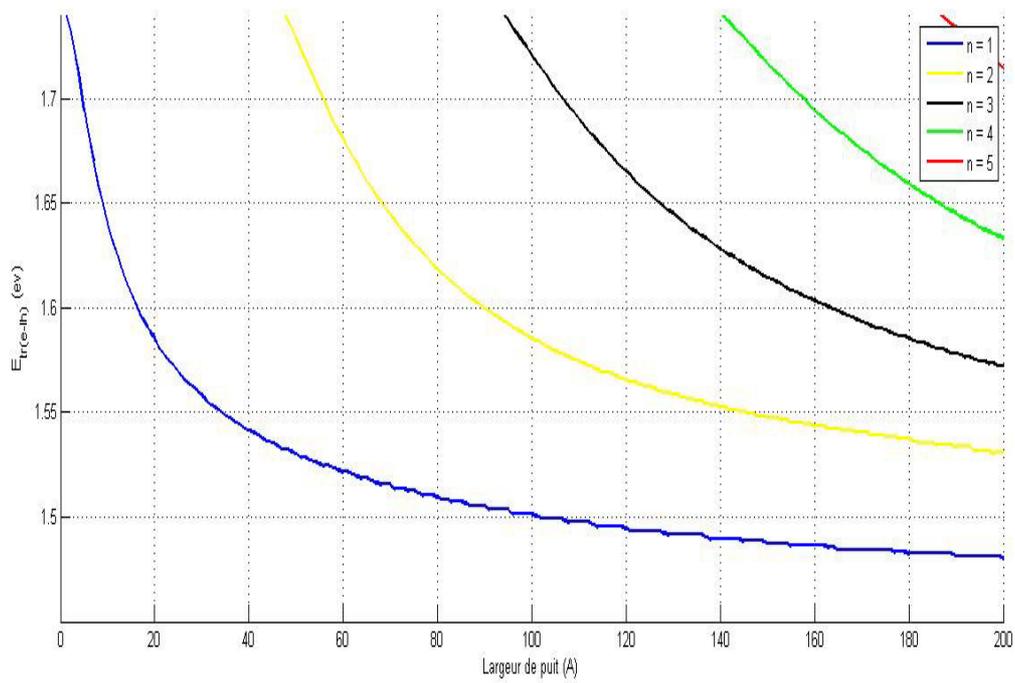
Figure III.6: Variations d'énergie de transition « électrons - trous lourds » des cinq premiers niveaux en fonction de la largeur de puits.



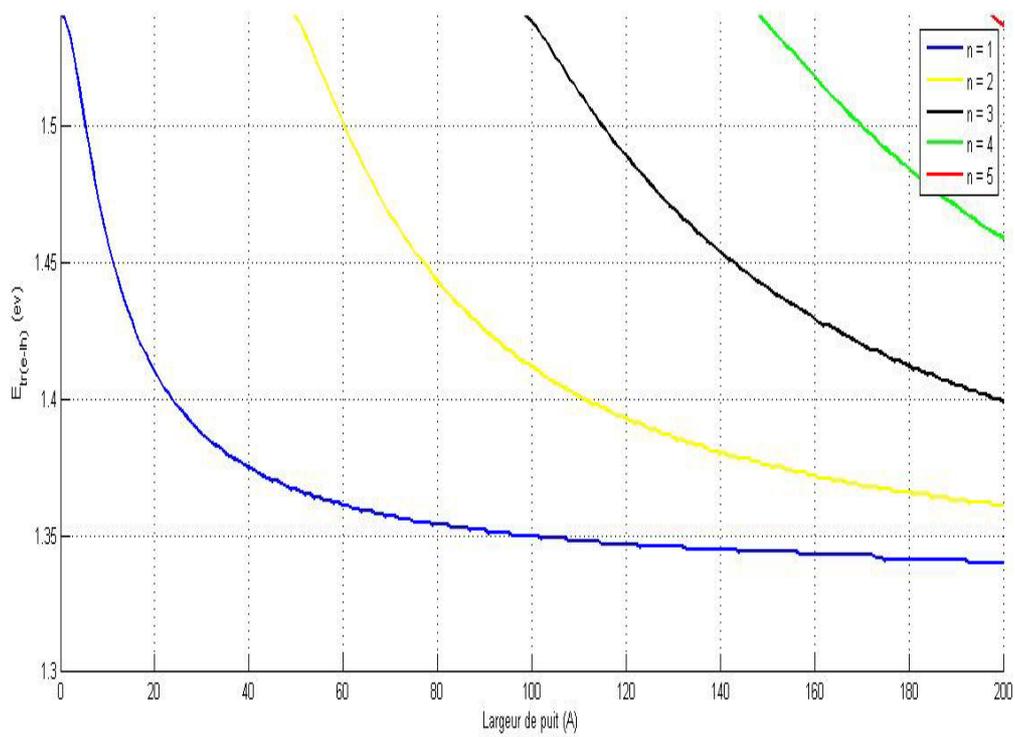
a) $x=1\%$ et $y=2\%$.



b) $x=1\%$ et $y=4\%$.



c) $y=1\%$ et $x=2\%$.



d) $y=1\%$ et $x=4\%$.

Figure III.7: Energie de transition « électrons - trous léger » des cinq premiers niveaux en fonction de la largeur de puits.

Les **Figures III.6 et III.7** représentent la variation des énergies de transition « électrons - trous lourds » et « électrons - trous léger » pour les cinq premiers niveaux, en fonction de la largeur de puits, et pour une concentration de $x=1\%$ $y=(2\%$ et $4\%,)$, ensuite pour $y=1\%$ et $x=(2\%$ et $4\%)$ respectivement. On remarque que l'énergie de transition est diminuée avec l'augmentation de la largeur de puits. Et on remarque que l'énergie de transition $E_{tr(e-lh)}$ est supérieure de celle $E_{tr(e-hh)}$.

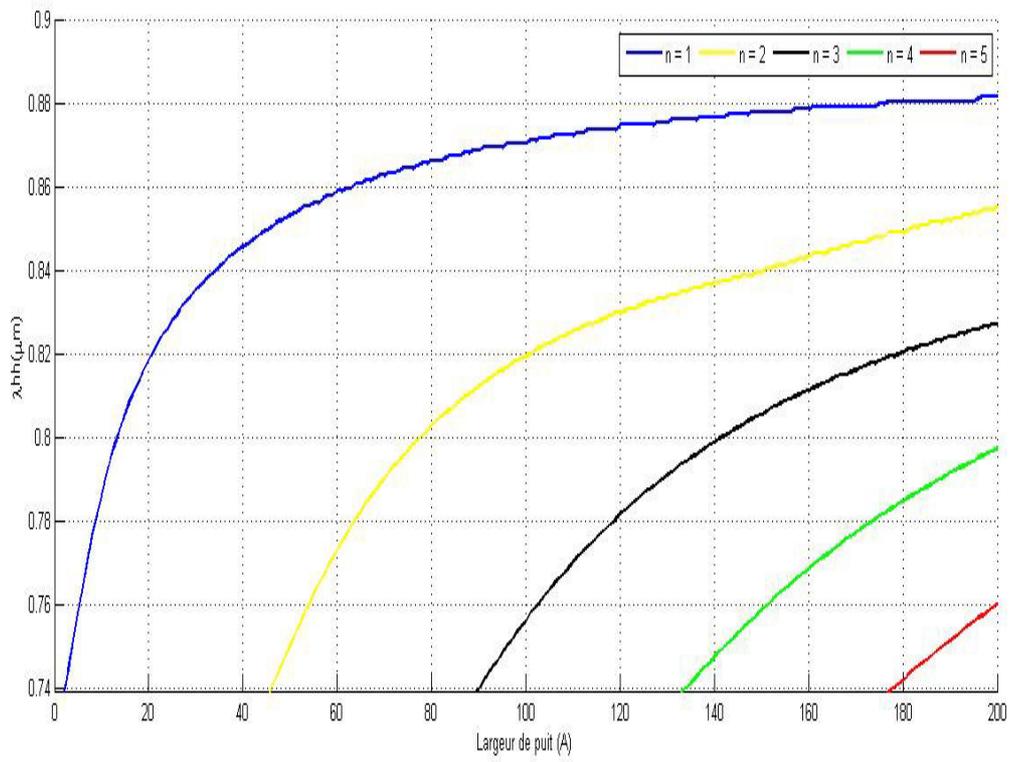
Et notez aussi que l'augmentation de la concentration x et y implique une diminution de l'énergie de transition.

III.5. Calcul de la longueur d'onde

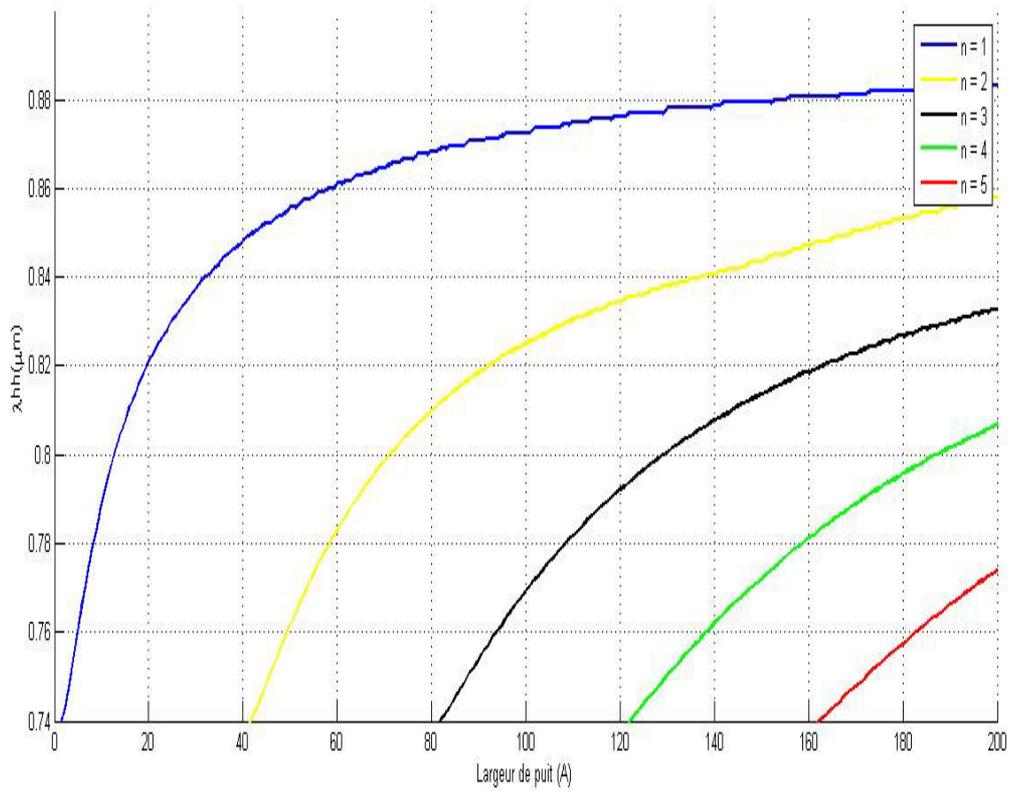
Le calcul de la longueur d'onde est donné par les expressions suivantes :

$$\lambda_{ehh}(\mu\text{m}) = 1.24/E_{tr(e-hh)}(\text{ev}) \quad \text{III.3}$$

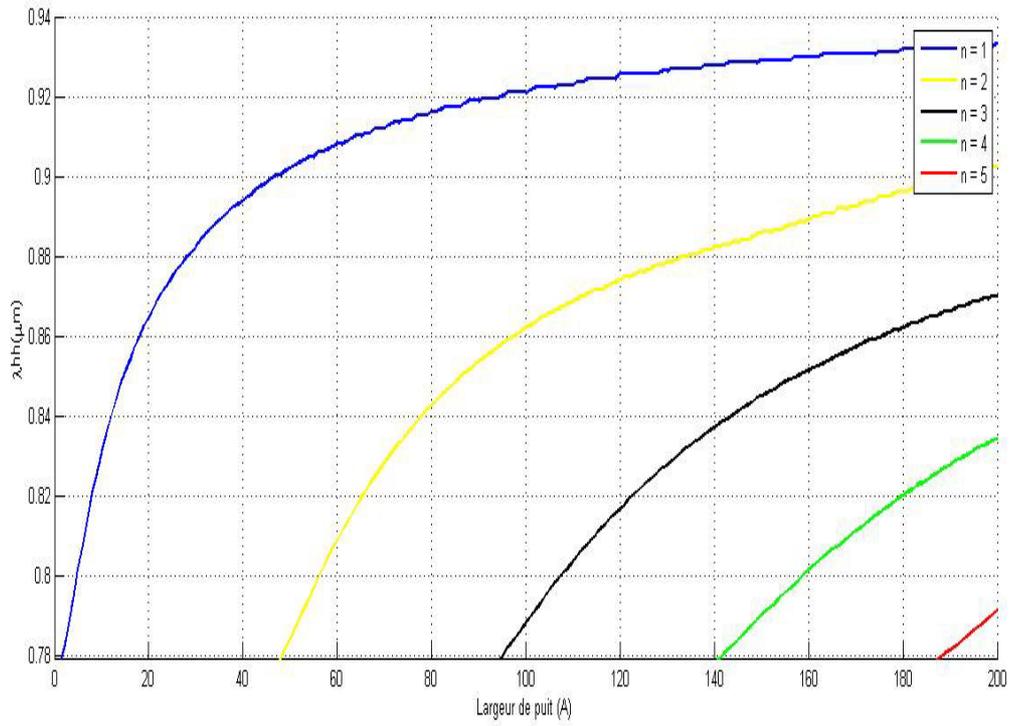
$$\lambda_{elh}(\mu\text{m}) = 1.24/E_{tr(e-lh)}(\text{ev}) \quad \text{III.4}$$



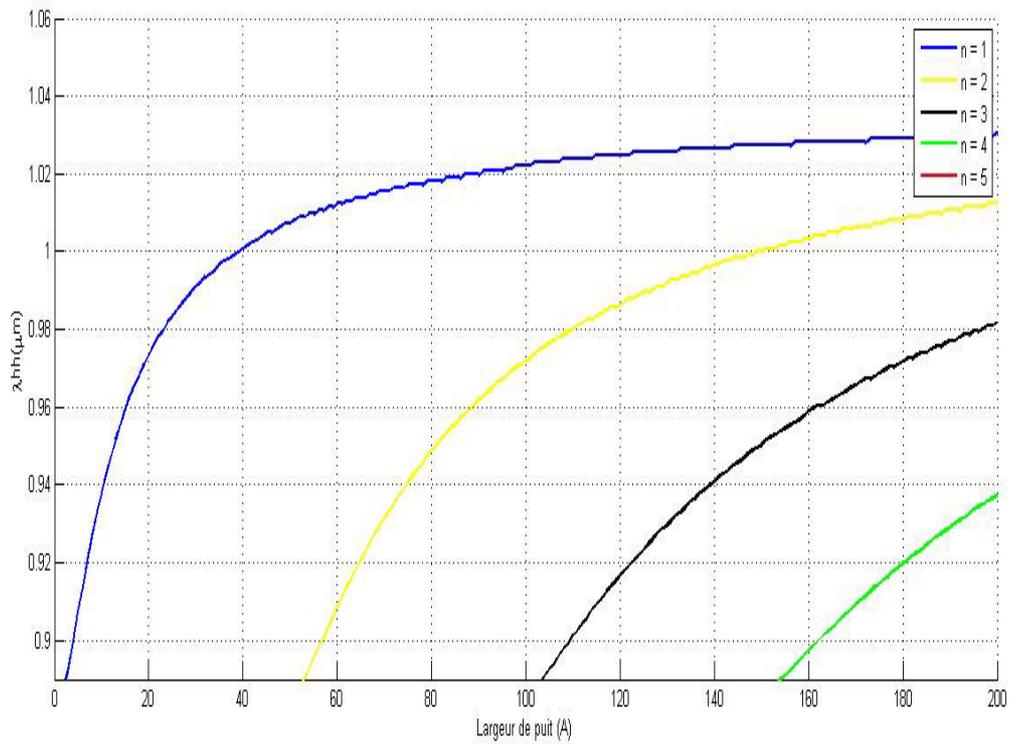
a) $x=1\%$ et $y=2\%$.



b) $x=1\%$ et $y=4\%$.

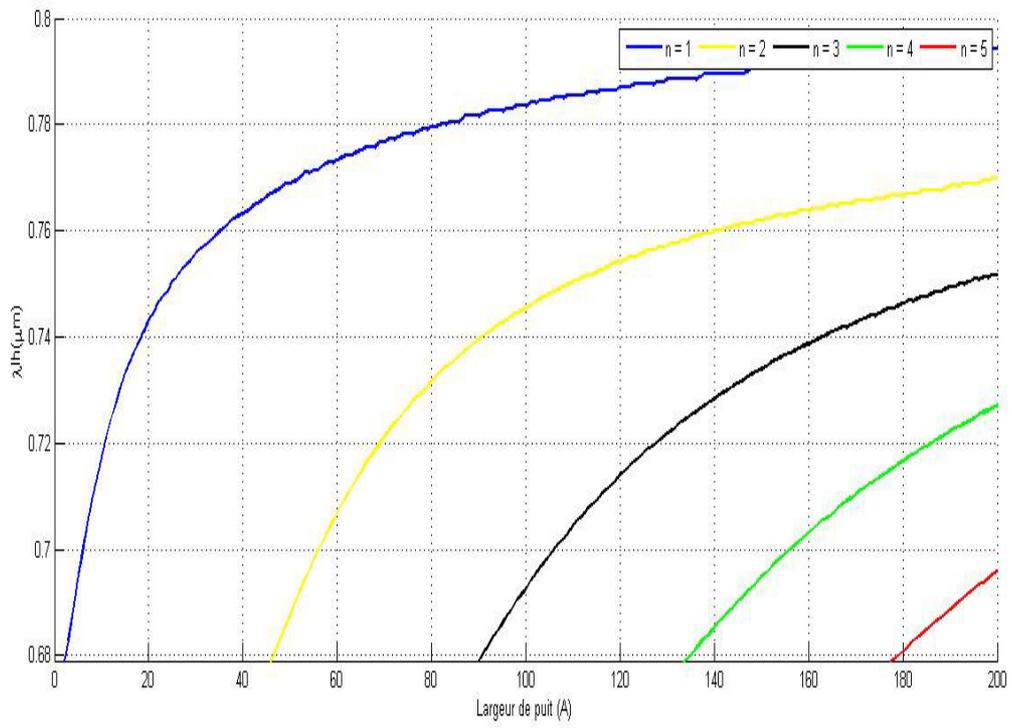


c) $\gamma=1\%$ et $x=2\%$.

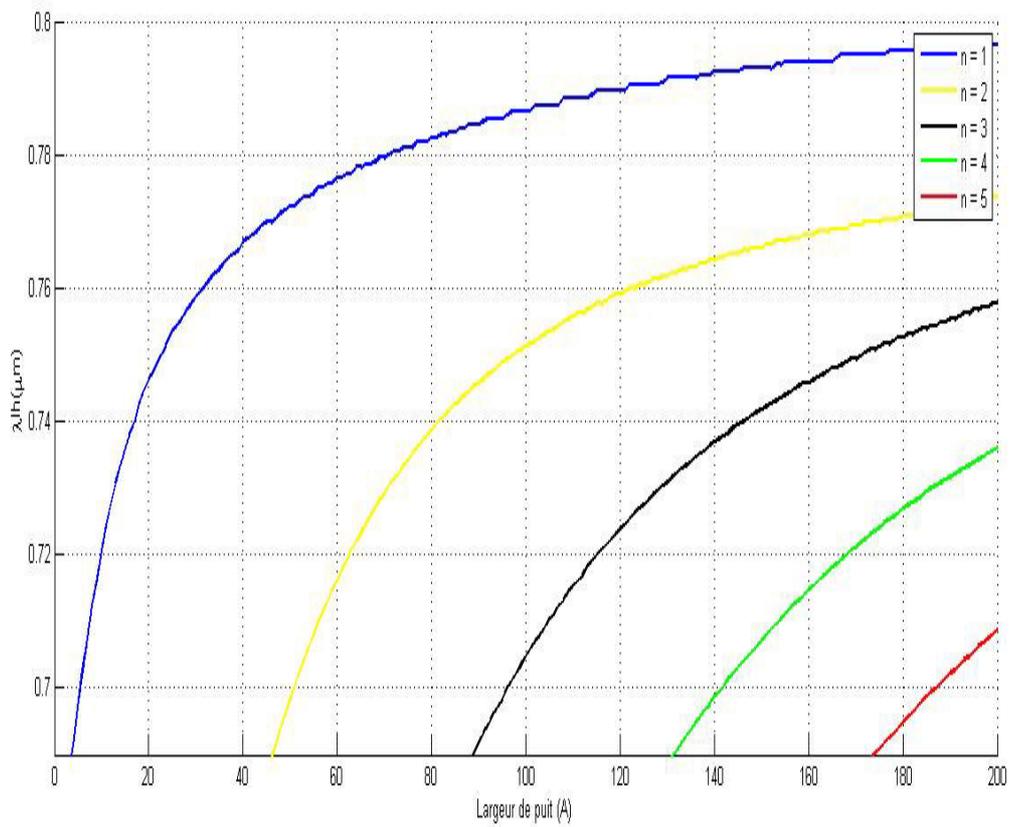


d) $\gamma=1\%$ et $x=4\%$.

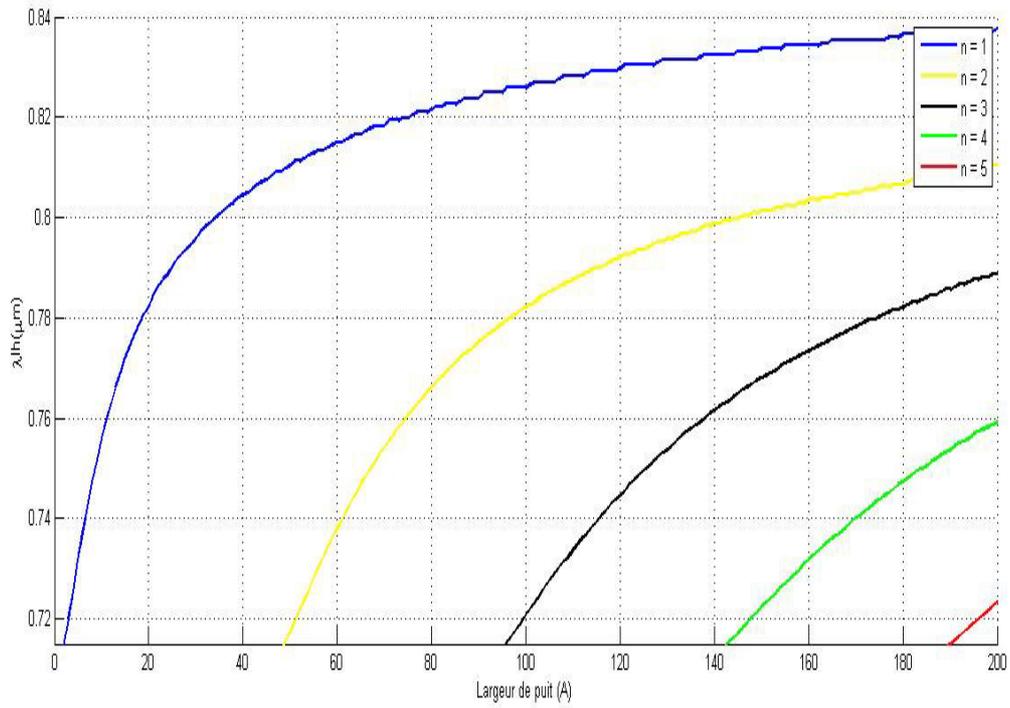
Figure III.8: Variation de la longueur d'onde « électrons - trous lourds » des cinq premiers niveaux en fonction de la largeur de puits.



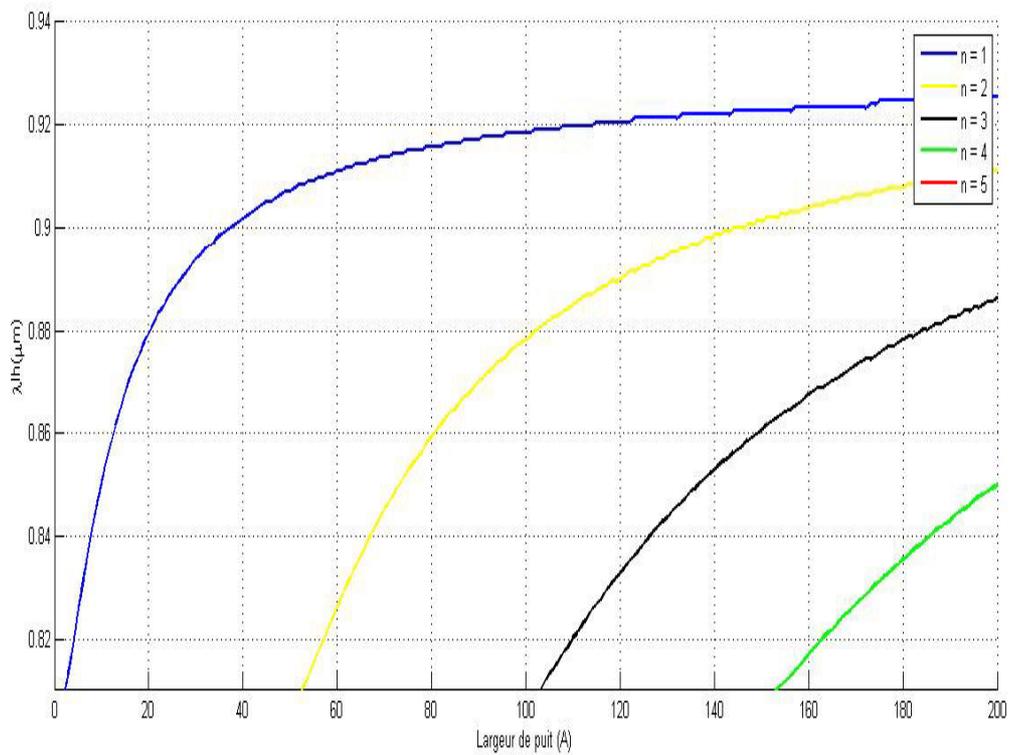
a) $x=1\%$ et $y=2\%$.



b) $x=1\%$ et $y=4\%$.



c) $\gamma=1\%$ et $x=2\%$.



d) $\gamma=1\%$ et $x=4\%$.

Figure III.9: Variation de la longueur d'onde « électrons - trous léger » des deux premiers niveaux en fonction de la largeur de puits.

Les **Figures III.8 III.9** représentent la variation de la longueur d'onde pour les cinq premiers niveaux en fonction de la largeur de puits. λ_{ehh} représente la longueur d'onde « électrons – trous lourds » et λ_{elh} représente la longueur d'onde « électrons – trous légers », et pour une concentration $x=1\%$ $y=(2\% \text{ et } 4\%)$, ensuit pour $y=1\%$ et $x=(2\% \text{ et } 4\%)$. On voit que les longueurs d'onde augmentent lorsque la largeur de puits augmente, même avec la concentration de x et y augmente, donc la diminution de l'énergie de quantification implique automatiquement l'augmentation de la longueur d'onde.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé la partie simulation, nous avons présenté les résultats obtenus, on a commencé par simuler la masse effective des électrons et des trous lourds et trous légers. En suite, on a utilisé l'équation de Schrödinger, pour calculer les énergies de quantifications et de transitions et variation de la longueur d'onde de notre structure à base de $GaP/GaAs_{1-x-y}N_xP_y/GaP$ en fonction de l'azote et de phosphore.

II.1.Introduction :

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

C'est alors qu'une nouvelle classe de matériaux fait son apparition, basée sur la création d'un potentiel dans un cristal par:

- La modulation de dopage.
- La variation de composition d'un alliage.
- La combinaison des deux méthodes précédentes.

La découverte d'hétérostructures à base de semi-conducteurs III-V a permis le développement de l'optoélectronique. Les nitrures d'éléments III-V (GaN, AlN, InN et leurs alliages) sont des semi-conducteurs aux propriétés remarquables. La plus importante est leur bande interdite directe qui varie de 1,9 eV pour InN à 3,4 eV pour GaN (de $0.365\mu\text{m}$ à $0.653\mu\text{m}$). Ils ont une large bande interdite, ce qui est particulièrement attrayant pour la physique et les applications optoélectroniques[14].

Ce chapitre porte sur la diminution de l'énergie de la bande interdite de l'alliage GaAsNP avec l'incorporation d'azote et de phosphore . Nous allons étudier l'influence de l'incorporation de l'azote et du bismuth sur les caractéristiques de la structure GaAsNP/GaP: le gap, la contrainte, les déformations uniaxiale et biaxial , épaisseur critique . le modèle d'anticroisement de bande est utilisé pour décrire la diminution de l'énergie de la bande interdite avec l'incorporation d'azote et de phosphore dans le quaternaire GaAsNP.

II.2 Choix du quaternaire $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y$

Comme nous venons de le voir, les composés III-V permettent de balayer une large plage de valeurs du gap, ce qui offre la possibilité de couvrir un large spectre de longueurs d'ondes, constituant ainsi, une propriété très importante du point de vue de l'optique [15].

L'intérêt pratique des matériaux III-V est renforcé par la possibilité de fabriquer des alliages ternaires et quaternaires par substitution partielle de l'un des éléments par un élément de la même colonne [4].

Le ternaire $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ a été étudié pendant plus d'une décennie en raison de ses applications potentielles pour l'optoélectronique dans les domaines spectrales bleu et ultraviolet. Pour son grand coefficient de Boeing, l'alliage $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ baisse simultanément à la fois le paramètre de maille et la largeur de la bande interdite.

Cependant, en raison de la grande différence de taille entre l'azote et l'arsenic, la croissance de haute qualité $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ sur substrat GaAs est difficile. Afin de surmonter ce problème, une approche alliage a été proposée. En introduisant un grand type d'atome comme le phosphore, le nouvel alliage $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y$ peut faire une maille adaptée à GaAs tout en atténuant les effets indésirables produits par l'azote [16].

L'incorporation du phosphore et d'azote dans GaAs peut réduire considérablement la concentration d'azote nécessaire pour diminuer la largeur de bande interdite. La compensation de la contrainte entre l'azote de petite taille et le phosphore de grande taille réduit également les énergies de formation de l'alliage.

II.3 Etude des paramètres électroniques

La loi de Vegard est une loi empirique indiquant que les valeurs des propriétés d'un alliage (gap d'énergie, paramètre de maille, constantes élastiques, etc.) peuvent être déterminées par une interpolation linéaire des valeurs des propriétés de ses composants [17].

Pour le matériau $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y$ qui est un quaternaire de type 1+3. e calcul des différents paramètres par cette loi est comme suit :

$$p(x,y) = (1-x-y) * p(\text{GaAs}) + x * p(\text{GaN}) + y * p(\text{GaP}) \quad \text{II.1}$$

Ou :

$p(x, y)$ est le paramètre à déterminer.

II.3.1. Le paramètre de maille

Le paramètre de maille se définit comme étant la distance séparant deux maille consécutives. Lors de la réalisation d'alliages avec des semi-conducteurs différents, le paramètre de maille de l'alliage peut-être considéré comme évoluant linéairement en fonction de la composition des différents binaire suivant la loi de Vegard qui est donnée par la relation suivante [15]:

$$a(x,y) = (1-x-y) * a(\text{GaAs}) + x * a(\text{GaN}) + y * a(\text{GaP}) \quad \text{II.2}$$

Les paramètres de maille des principaux semi-conducteurs sont donnés dans l'annexe B. Nous avons tracé le paramètre de maille de GaAsNP en fonction des concentrations de Phosphore (P) et l'azote (N) sur **la figure II.1**, nous pouvons voir que le phosphore a pour effet d'augmenter le paramètre de maille, et l'Azote de le diminuer.

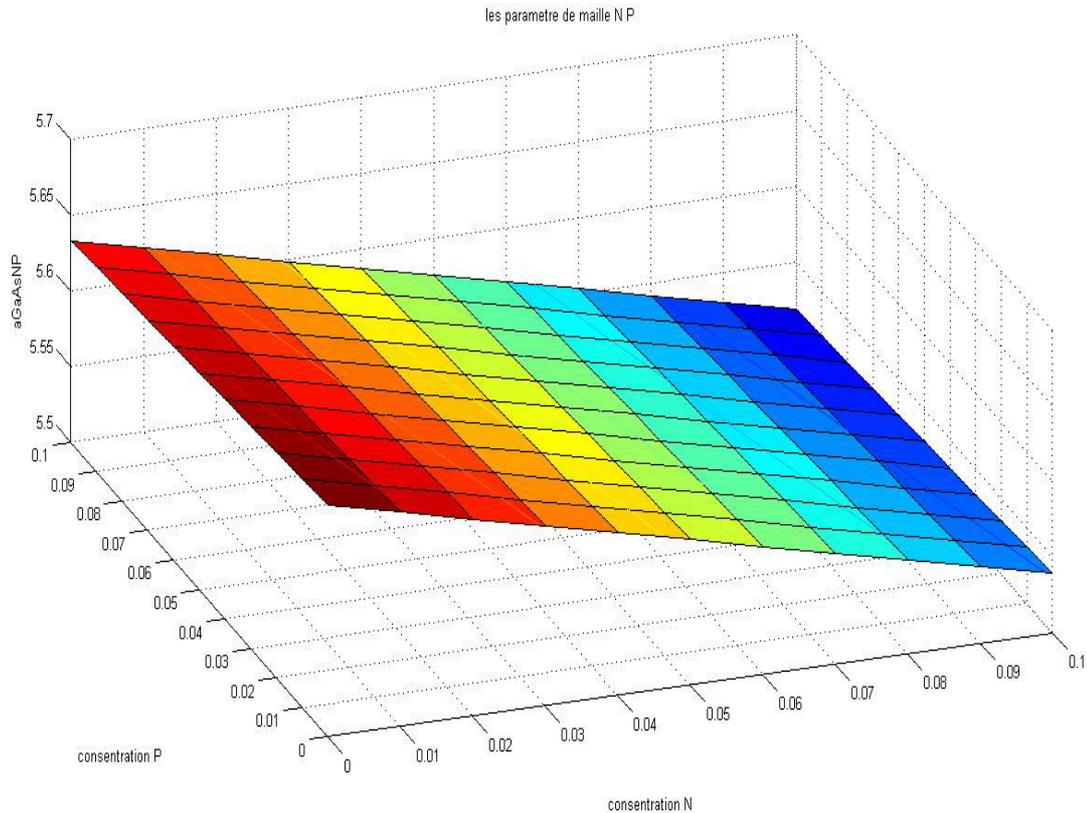


Figure II.1 Variation du paramètre de maille du $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y$ en fonction de la concentration d'azote et du phosphore.

II.3.2. La contrainte

L'épitaxie de matériaux désaccordés est devenue bien maîtrisée, grâce notamment aux progrès accomplis au niveau des techniques de croissance. Ainsi, l'accord de maille n'est plus un impératif, mieux encore les effets des contraintes sont exploités dans plusieurs composants électroniques et optoélectroniques performants. En effet, l'utilisation d'hétérostructures à contrainte permet d'ajuster la longueur d'onde d'émission, en modifiant les positions en énergie des bandes de valence et de conduction.

Deux cas distincts doivent être envisagés lorsque l'on considère une hétérostructure :

- La filière adaptée en maille : c'est le cas le plus favorable où tous les matériaux épitaxiés sont en accord de maille avec le substrat et par conséquent aucune dislocation ne pourra exister.
- La filière pseudomorphique : les matériaux épitaxiés ont des paramètres différents, mais pas trop éloignés. Lors de la croissance d'une couche semi-conductrices de paramètre de maille a_c différent de celui du substrat (plus épais) a_s , c'est le matériau support qui impose son paramètre de maille dans le plan de la couche. Par conséquent, la couche épitaxiée devient le siège de contraintes en compression si ($a_c > a_s$) ou en tension si ($a_c < a_s$), entraînant ainsi une déformation tétragonale de sa maille. En considérant le dépôt d'une couche pseudomorphique dans la direction de croissance (001), l'adaptation du paramètre de maille de la couche épitaxiale avec le substrat dans le plan de la couche donne lieu aux déformations suivantes [15]:

- Biaxiale dans le plan de croissance :

$$\varepsilon_{//} = \varepsilon_{xx}(x, y) = \varepsilon_{yy}(x, y) = \frac{a_s - a(x, y)}{a(x, y)} \quad \text{II.3}$$

- Uniaxiale dans la direction de croissance :

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{zz}(x, y) = -2 \frac{c_{12}(x, y)}{c_{11}(x, y)} \varepsilon_{//} \quad \text{II.4}$$

Où :

ε : La déformation ou le désaccord de maille.

a_s : Le paramètre de maille du substrat (GaP).

a_c : Le paramètre de maille de la couche épitaxiée ($\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y$).

C_{ij} : Les coefficients d'élasticité.

La condition nécessaire à une bonne hétéro-épitaxie est évidemment que les deux matériaux aient la même structure cristalline. Lorsque les paramètres de mailles sont différents, le matériau constituant la couche de plus grande épaisseur impose sa maille à l'autre, au moins au voisinage de l'interface. Ceci entraîne l'existence, dans le matériau de faible épaisseur, d'une contrainte biaxiale dans le plan des couches [18].

Prenons le cas des deux cristaux comme le montre la figure II-2.

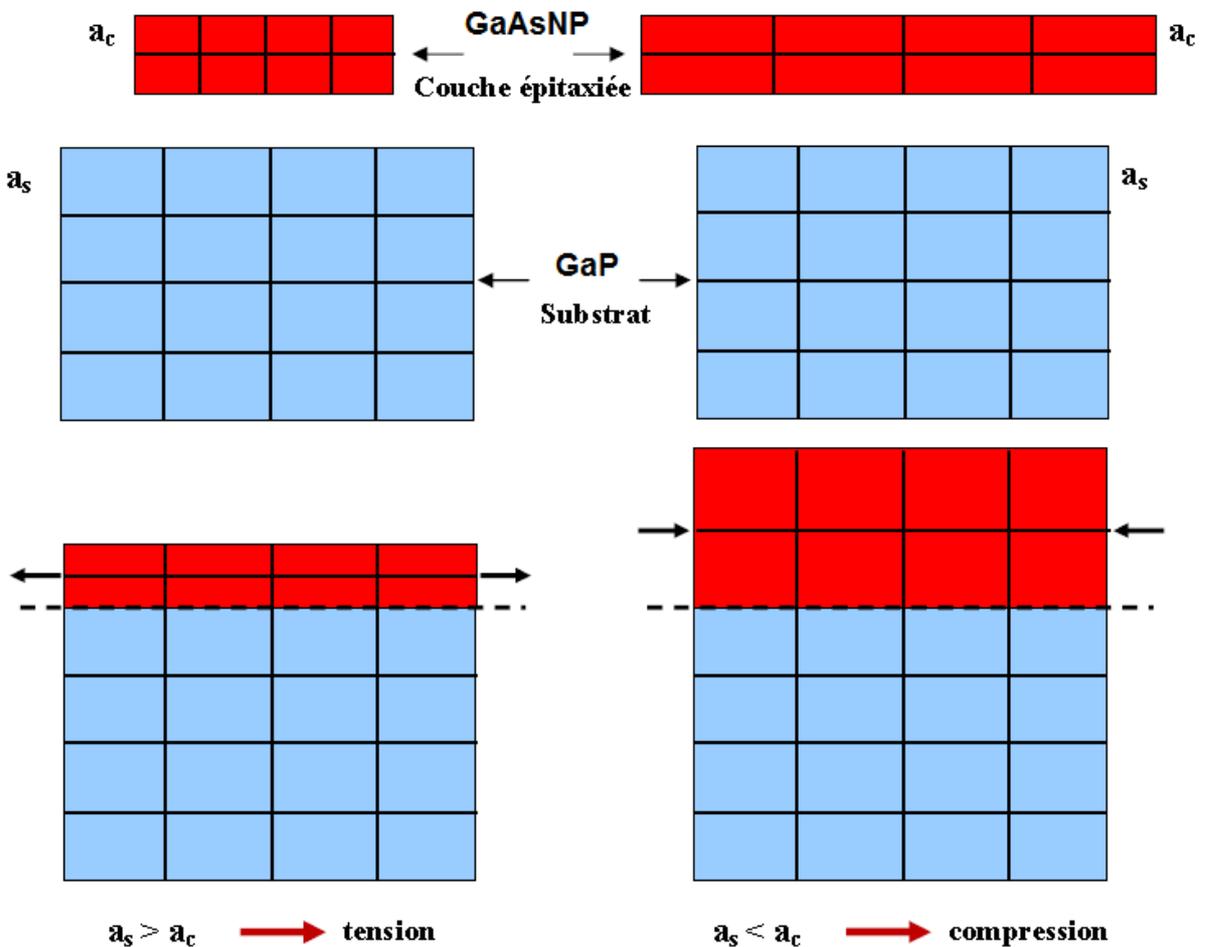


Figure II-2 : illustration des deux types de déformation

a) Couche en tension b) couche en compression.

A partir de l'équation de la loi de Vegard (II-2) et les équations (II-3) (II-4) on a calculé le désaccord de maille de notre structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y/\text{GaP}$ par rapport à la variation de la densité d'azote et phosphore dans l'alliage $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y$ (figure II-3). On remarque que la déformation biaxiale ϵ_{xx} augmente avec l'augmentation d'azote et diminue avec l'augmentation du phosphore et pour la déformation uniaxiale ϵ_{zz} augmente avec l'augmentation du phosphore et l'azote.

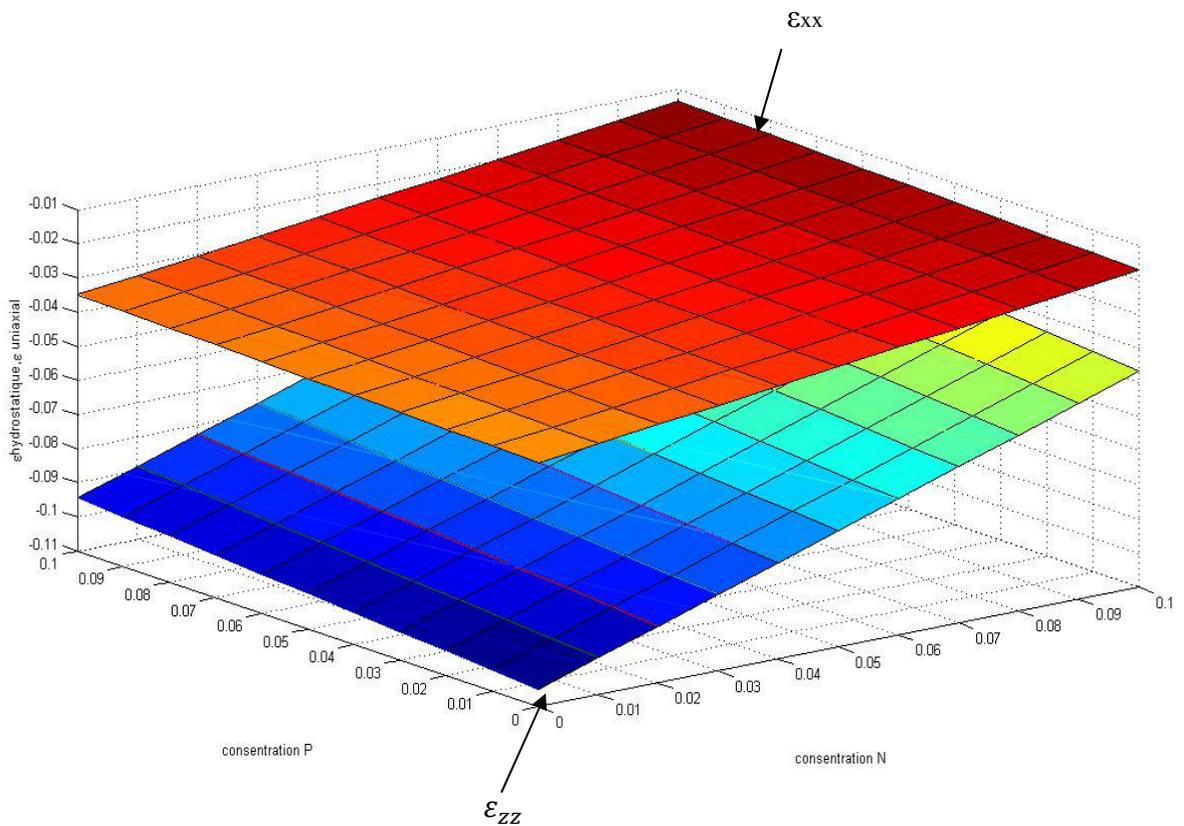


Figure II-3: variation du désaccord paramétrique en fonction de la concentration d'azote et du phosphore de la structure $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y/\text{GaP}$.

II.3.3.Épaisseur critique

Lors de l'épitaxie d'un matériau sur un substrat de paramètre de maille différent, les couches contraintes commencent à relaxer, et génèrent des dislocations qui se propagent de l'interface de contact vers le quaternaire, qui s'accompagne d'une accumulation d'énergie élastique. Cette épaisseur limite est appelée épaisseur critique. Au-delà de cette épaisseur critique, l'énergie élastique emmagasinée devient suffisante pour générer des défauts structuraux qui relaxent partiellement les contraintes dans le cristal. Le matériau tend alors à reprendre son paramètre de maille, et des dislocations apparaissent à l'interface (relaxation plastique) [19].

L'épaisseur critique dépend directement de la différence du paramètre de maille entre le substrat et la couche (**figure II-4**).

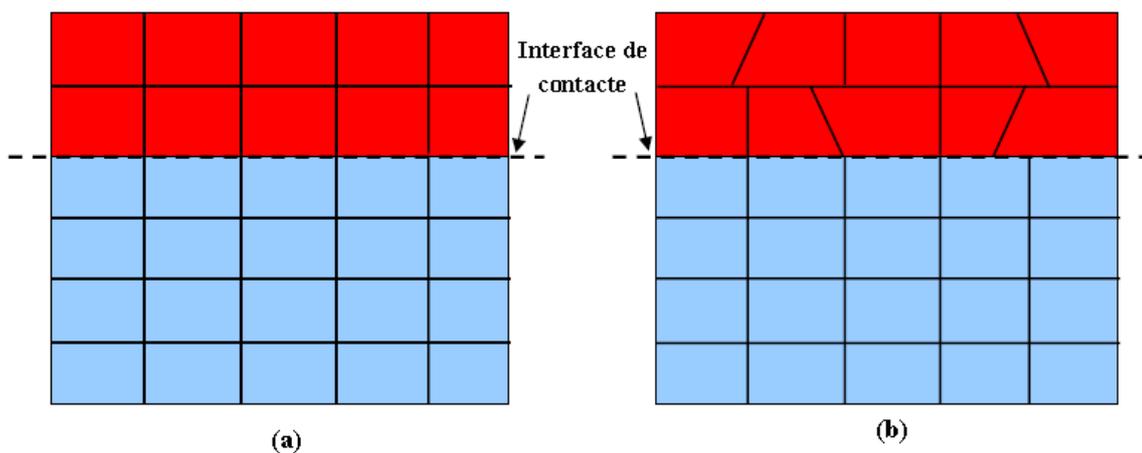


Figure II-4 : illustration d'une couche contrainte

a) en compression

b) relaxée

Pour calculer l'épaisseur critique de notre système GaAs_{1-x-y}N_xP_y/GaP . On a utilisé le modèle le plus classique, celui de K. Koksai et B. Gonul [61], qui traite le cas d'un matériau faiblement désaccordé par rapport au substrat (désaccord de maille <2%). Il définit l'épaisseur critique comme l'épaisseur à partir de laquelle une dislocation initialement présente à l'interface de contact se propage latéralement sous l'effet du champ de contrainte. La valeur de l'épaisseur critique h_c qui en résulte dans le cas d'un matériau de structure sphalérite (blende de zinc) épitaxié sur la surface (001) est donnée par l'équation suivante [20] :

$$h_c = \frac{a_e}{k \cdot \sqrt{2} \cdot \pi \cdot \Delta_a} \times \frac{1 - (0.25 \cdot \gamma)}{(1 + \gamma)} \times \ln \left(\frac{h_c \cdot \sqrt{2}}{a_e} + 1 \right) \quad \text{II. 5}$$

Où :

- a_e : Paramètre de maille de la couche épitaxiée.
- Δ_a : Désaccord paramétrique.
- γ : Coefficient de Poisson donné par :

$$\gamma = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad \text{II. 6}$$

- C_{ij} : Les coefficients élastiques (cm^{-2}).
- k : est un coefficient qui prend les valeurs suivantes selon le type de la structure.

Structure	Couche unique	Puits quantique	Super réseau
k	4	2	1

La simulation de l'épaisseur critique est représentée dans la figure II-5

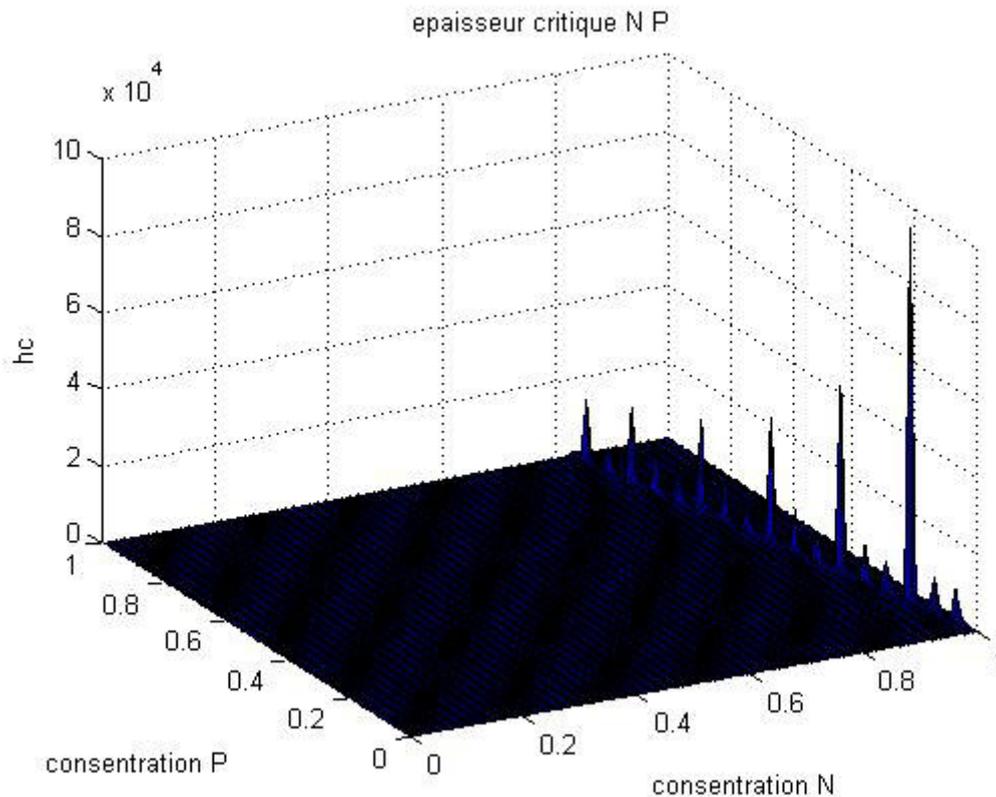


Figure II-5 : variation de l'épaisseur critique en fonction des fractions d'Azote et du phosphore.

II.4. Structure de bandes :

Les semi-conducteurs ont des liaisons en partie covalentes avec la mise en commun d'électrons entre l'atome « élément III » et l'atome « élément V ». Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde k .

L'allure des bandes est généralement la même pour tous les composés III-V considérés. Leur structure de bandes est directe. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bande de valence la plus haute, bande de conduction la plus basse, et la bande interdite qui les séparent qui détermine principalement les propriétés de transport du semi-conducteur (**figure II-6**).

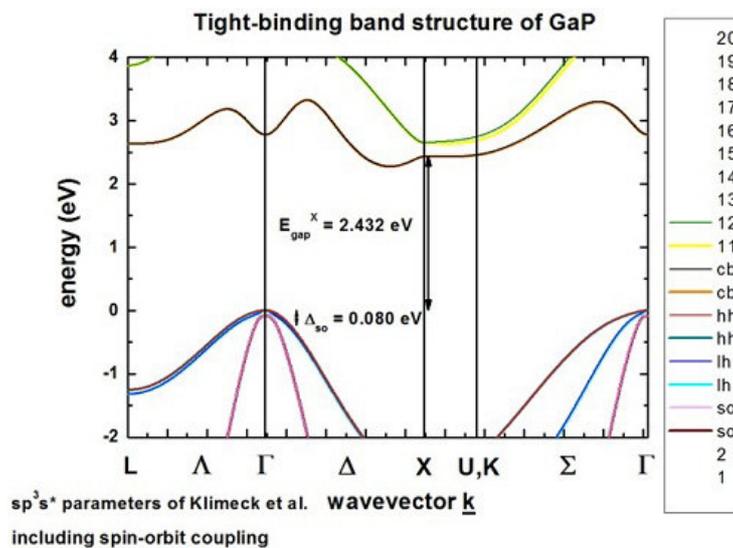
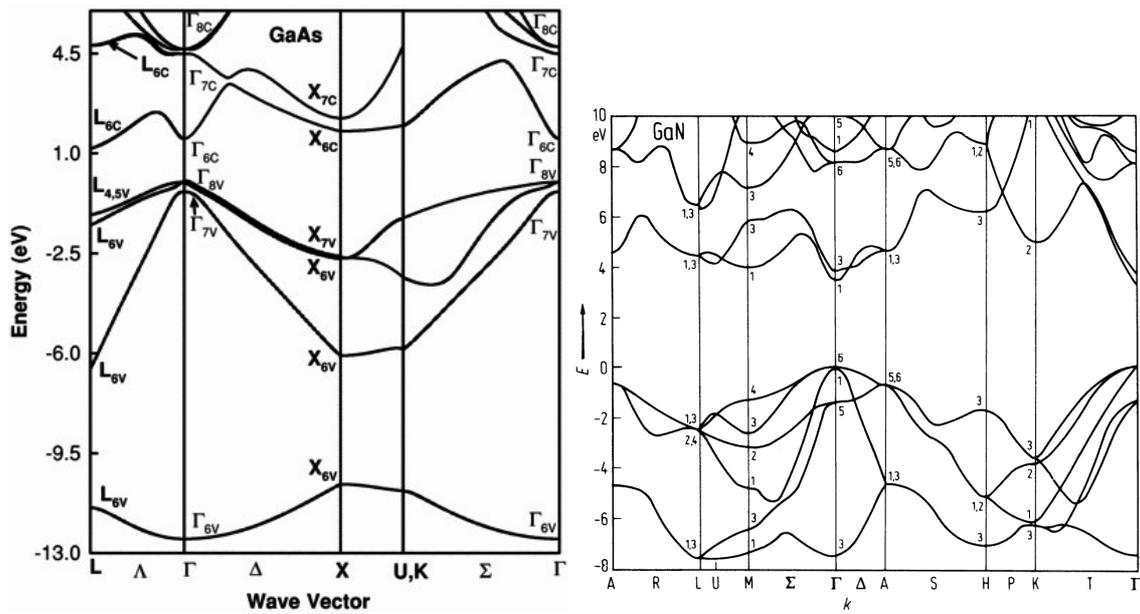


Figure II-6: la structure de bande des matériaux a) GaAs b) GaN c) GaP [21].

II.4.1. Effet de la contrainte sur le gap

Pour la description du rôle de la contrainte sur la structure de bandes nous avons suivi le modèle de van walle et utilisé le formalisme de Krijn [22].

Les deux composantes parallèle et perpendiculaire du tenseur de déformation peuvent être définies de la manière suivante [22]:

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_{\parallel} - a}{a} \quad \text{II.7}$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{a_{\perp} - a}{a} \quad \text{II.8}$$

Pour une structure totalement contrainte :

$$a_{\parallel} = a_s \quad \text{II.9}$$

$$\varepsilon_{\perp} = -2 \times \frac{C_{12}}{C_{11}} \times \varepsilon_{\parallel} \quad \text{II.10}$$

Le rôle de la contrainte biaxiale sur la structure de bandes de la couche épitaxiée est schématisé sur la **(figure II-7)**. Celle-ci présente la structure de bande d'un semiconducteur à gap direct en l'absence de contrainte **(figure II-7-a)**, soumis à une compression biaxiale **(figure II-7-b)** et soumis à une contrainte biaxiale de tension **(figure II-7-c)** [22].

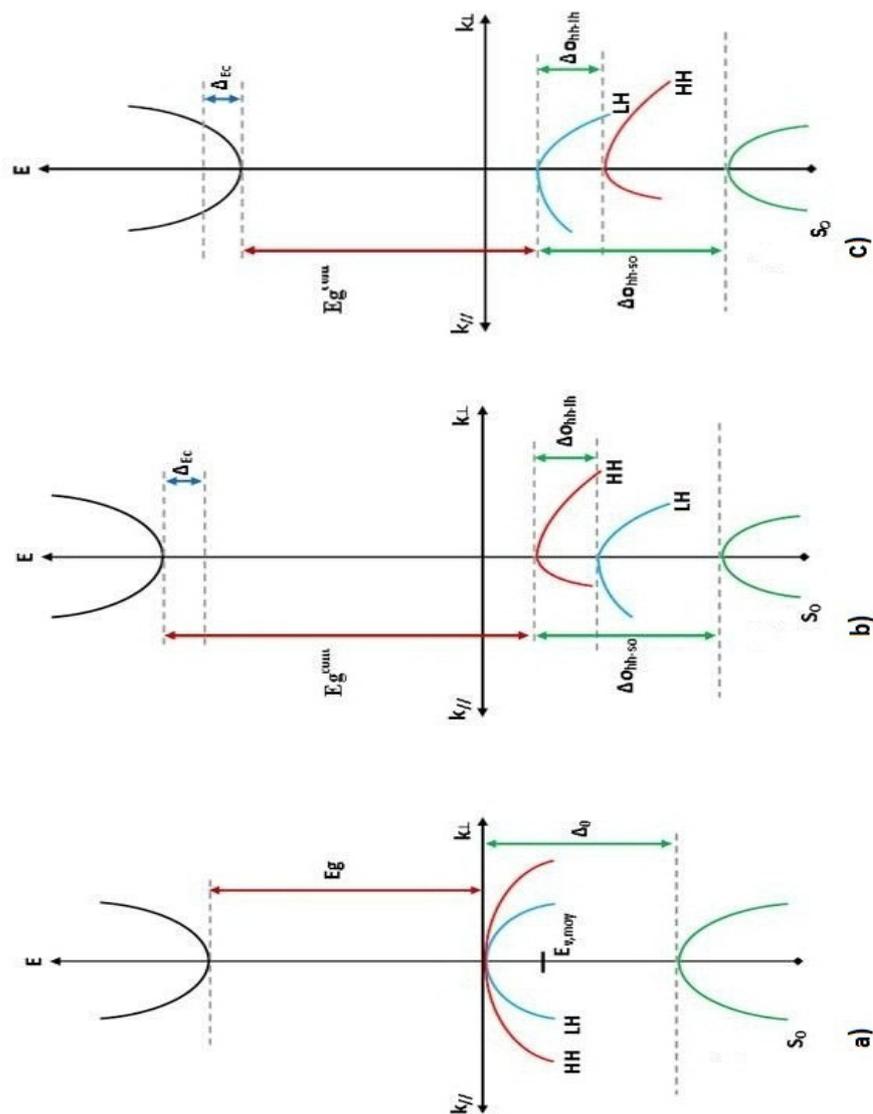


Figure II-7 : structure de bande d'un semi-conducteur à gap directe.
 a) non contraint b) en compression c) en tension

En absence de contrainte, les bandes de trous lourds et de trous légers sont isotropes et dégénérées au centre de la zone de Brillouin, et la bande de trous spin-splittée est située à une énergie Δ_0 en dessous de ces deux bandes. Le centre de gravité de la bande de valence d'énergie moyenne $E_{V,moy}$ se trouve par conséquent à $\frac{\Delta_0}{3}$ au dessous du haut de la bande de valence en $k=0$ **figure (II-7-a)** [22].

$$E_{V,moy} = \frac{E_{HH} + E_{LH} + \Delta_0}{3}$$

II. 11

Avec

E_{HH} : Energie de la bande de trous lourds.

E_{LH} : Energie de la bande de trous légers.

Δ_0 : Energie de décalage des bandes des trous spin-splittée.

L' effet de la contrainte sur les bandes de valence et de conduction peut être décomposé en deux parties :

1) la composante hydrostatique, liée à la déformation selon l'axe de croissance (Oz), provoque un décalage du centre de gravité de la bande de valence ainsi que du centre de gravité de la bande de conduction .

2) la contrainte de cisaillement, qui lève la dégénérescence des états énergétique des trous lourds et des trous légers en $k=0$ (typiquement d'une valeur $\Delta_{0_{hh-lh}}$ de 60-80 meV pour un désaccord paramétrique de 1%).

Pour une couche soumise à une contrainte biaxiale de compression **figure (II-7-b)**, la composante hydrostatique augmente le gap moyen entre les bandes de conduction et de valence, alors que la composante de cisaillement rend les bandes de valence fortement anisotropes : la bande de plus haute énergie (improprement appelée bande HH) devient "lourdes" selon k_{\perp} et " légère " selon k_{\parallel} la bande d'énergie inférieure (improprement appelée bande LH) devient elle " légère " selon k_{\perp} et "lourde" selon k_{\parallel} [22].

Si la couche est soumise à une contrainte biaxiale de tension **figure (II-7-c)**, le gap moyen diminue et les bandes de valences sont inversées par rapport à celle d'une couche en compression, la bande de plus haute énergie (bande LH) restant " légère " selon k_{\perp} , et "lourde" selon k_{\parallel} [22].

Les décalages en énergie des centres de gravité de la bande de valence et de la bande de

conduction en $k=0$ varient proportionnellement à la contrainte [22]:

$$\Delta E_{V,moy}^{hyd} = a_v(2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) \quad \text{II. 12}$$

$$\Delta E_c^{hyd} = a_c(2\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) \quad \text{II. 13}$$

Avec a_c et a_v les potentiels hydrostatiques de déformation pour la bande de conduction et la bande de valence respectivement.

Les décalages énergétiques induits par la contrainte de cisaillement pour chacune des bandes constituant la bande de valence sont les suivants [22]:

$$\Delta E_{hh}^{cisa} = -\frac{1}{2} \times \delta E^{cisa} \quad \text{II. 14}$$

$$\Delta E_{lh}^{cisa} = -\frac{1}{2} \Delta_0 + \frac{1}{4} \delta E^{cisa} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E^{cisa} + \frac{9}{4} (\delta E^{cisa})^2} \quad \text{II. 15}$$

$$\Delta E_{so}^{cisa} = -\frac{1}{2} \Delta_0 + \frac{1}{4} \delta E^{cisa} - \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E^{cisa} + \frac{9}{4} (\delta E^{cisa})^2} \quad \text{II. 16}$$

Avec

$$\delta E^{cisa} = 2 \cdot b \cdot (\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}) \quad \text{II. 17}$$

Où b est le potentiel de déformation tétragone.

II.4.2. Effet de l'azote sur la bande de conduction

L'atome d'azote est beaucoup plus petit et plus électronégatif que As; lorsque l'on

substituée de l'azote en faible quantité à l'arsenic dans GaAs il provoque l'effet d'une bande anticroisement conduisant à la génération des sous-bandes E_c^- et E_c^+ dans la bande de conduction (**figure II-11**). Par conséquent, la largeur de bande diminue. Ceci introduit un niveau d'impureté résonnant avec la bande de conduction : il se situe au-dessus du bas de la bande de conduction du GaAs, comme l'ont mis en évidence des études en pression. [23,24].

Selon le modèle d'anticroisement de bandes appelé modèle de BAC (bande anticrossing) proposé par Shan [25,26] les états localisés dus aux atomes d'Azote isolés dans la matrice de GaAsN sont couplés avec les états délocalisés du minimum Γ de la bande de conduction de cette même matrice.

Pour décrire mathématiquement cette interaction, il faut résoudre l'équation aux valeurs propres obtenues par la diagonalisation du déterminant :

$$\begin{vmatrix} E_M - E & V_{MN} \\ V_{MN} & E_N - E \end{vmatrix} = 0$$

Les solutions sont données par [27]:

$$E_{C\pm} = \frac{1}{2} [E_N + E_C(\text{GaAs}) \pm \sqrt{(E_N - E_C(\text{GaAs}))^2 + 4V_{MN}^2}] \quad \text{II. 18}$$

Avec E_N ($E_N=1,65\text{eV}$) l'énergie du niveau de l'atome d'Azote isolé (**figure II-8**), E_C (GaAs) est l'énergie de la bande de conduction du GaAs [annexe B] et V_{MN} décrit l'interaction entre ces deux types d'états. Cette interaction est d'autant plus forte que le nombre d'atomes d'Azote dans la matrice GaAsN est élevé, comme le montre l'équation suivante:

$$V_{MN}(y) = A_{MN}\sqrt{x} \quad \text{II. 19}$$

Ou

$$A_{MN} = 2.7$$

x est fraction d'azote et A_{MN} est une constante.

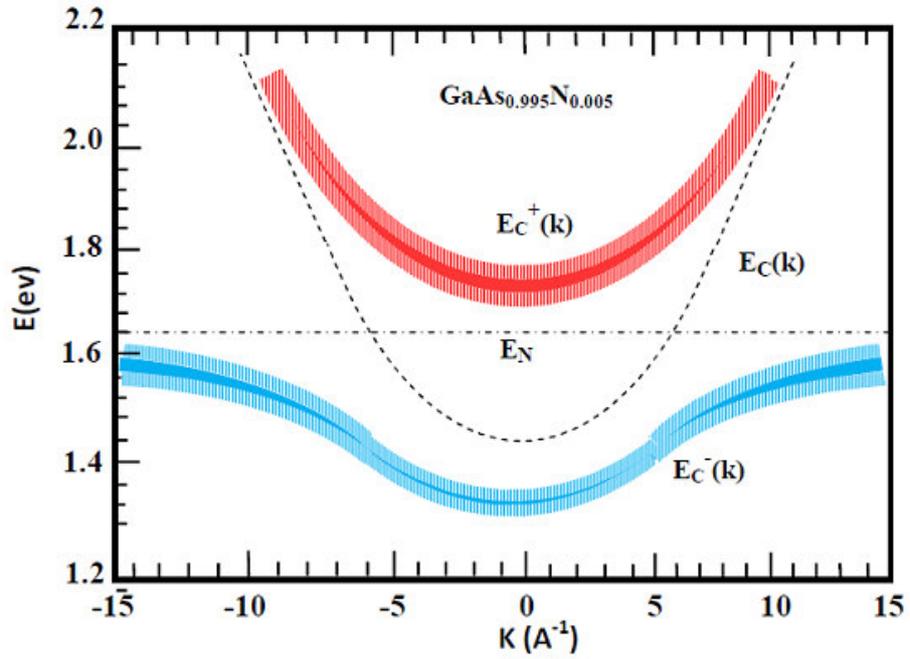


Figure II-8 : la bande de conduction de GaAsN après l'éclatement en $x=0.005$ [28].

Dans la figure II-9 nous simulé l'éclatement de la bande de conduction de la structure GaAsN a l'issue de l'éclatement (E_{C+} , E_{C-}) en fonction des fractions d'azote.

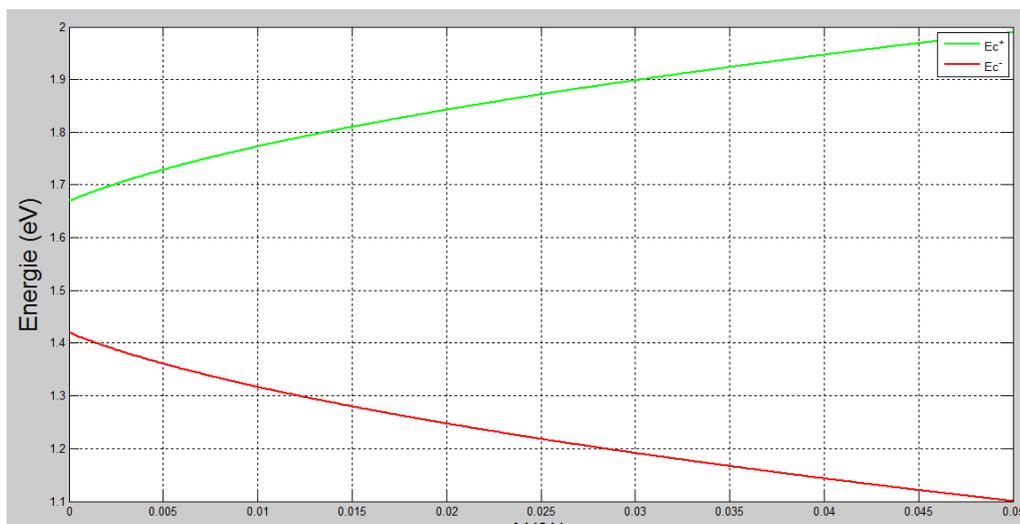


Figure II-9 : Eclatement de la bande de conduction (E_{c+} , E_{c-}) de GaAsN en fonction du pourcentage d'azote.

On peut voir sur la **figure II.10** que lors de l'introduction de l'azote dans le GaAs, l'énergie de gap (E_{gGaAsN}) diminue d'une manière rigoureuse, ce qui permet d'avoir une bande interdite plus petite pour une petite quantité de N.

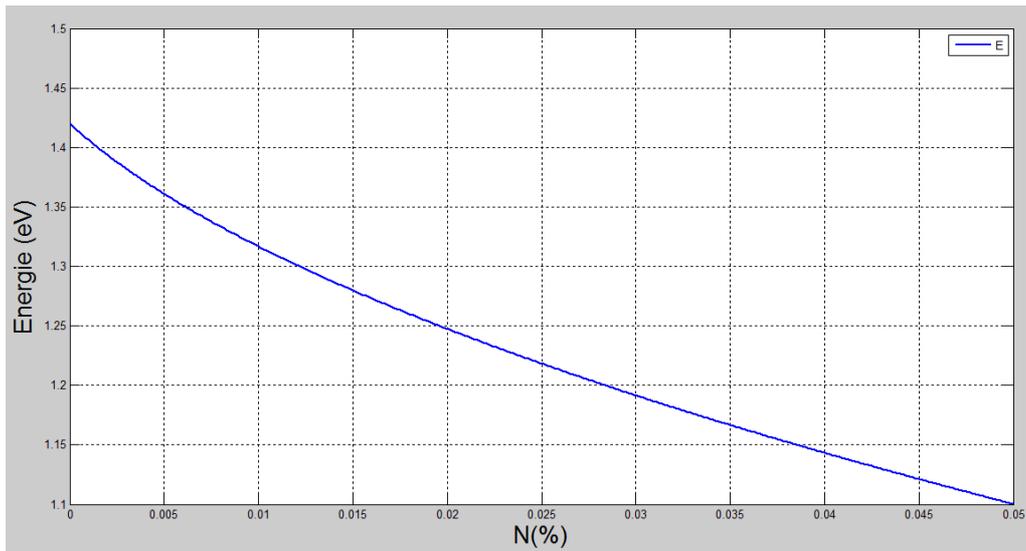


Figure II-10 : variation de l'énergie de la bande interdite pour GaAsN en fonction du pourcentage d'azote.

$E_g(GaAsN)$ est l'énergie de la bande interdite non contrainte

Ou

$$E_g(GaAsN) = E_C^- - E_V(GaAsN) \quad \text{II. 20}$$

II.4.3.Effet de phosphore sur la bande de valence

Pour déterminer la configuration de la bande de valence après l'incorporation de phosphore nous utilisons le modèle d'anticroisement de bandes de valence « VBAC ». Ce modèle est basé sur la fameuse méthode kp en considérant six états de valence du semiconducteur couplés avec six états de valence des atomes introduits « impuretés », la

diagonalisation du hamiltonien mène vers six valeurs propres doubles et dégénérées correspondant à deux bandes une bande supérieure et une bande inférieure [29].

Nous avons utilisé ce modèle pour déterminer l'influence de phosphore sur la bande de valence. Pour cela nous l'avons appliqué avec l'énergie de localisation du P « E_p » et le paramètre de couplage « C_p » [29].

La résolution de l'équation aux valeurs propres en remplaçant le V_{MN} par V_{PQ} et E_N par E_P permet de déterminer les états propres des trous lourds et des trous légers [29] :

$$E_{v\pm} = \frac{1}{2} \left| E_P + E_V \pm \sqrt{(E_P - E_V)^2 + 4C_{PQ}^2 * y} \right| \quad \text{II. 21}$$

$$V_{PQ} = C_p \sqrt{y}$$

Ou

$$E_P = -0.4 \text{ eV.}$$

$$C_p = 1.65.$$

y : Fraction de phosphore .

Dans la **figure II.11** nous avons présenté la simulation de l'éclatement de la bande de valence pour le GaAsP en $K=0$ en fonction de la concentration de phosphore.

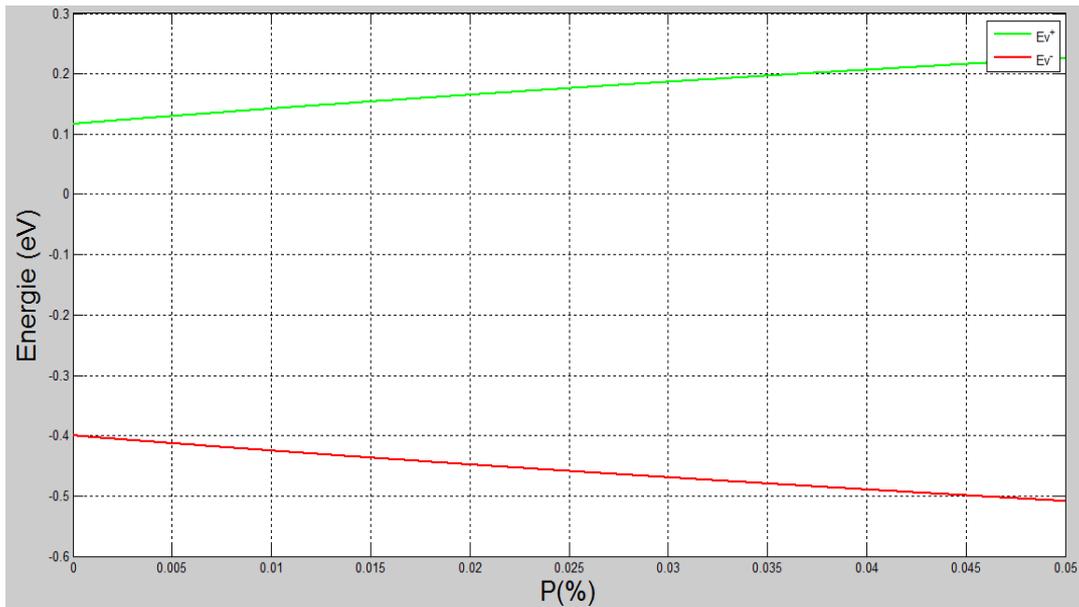


Figure II.11: Eclatement de la bande de valence en deux sous bandes et en fonction du pourcentage de l'antimoine selon le modèle VBAC.

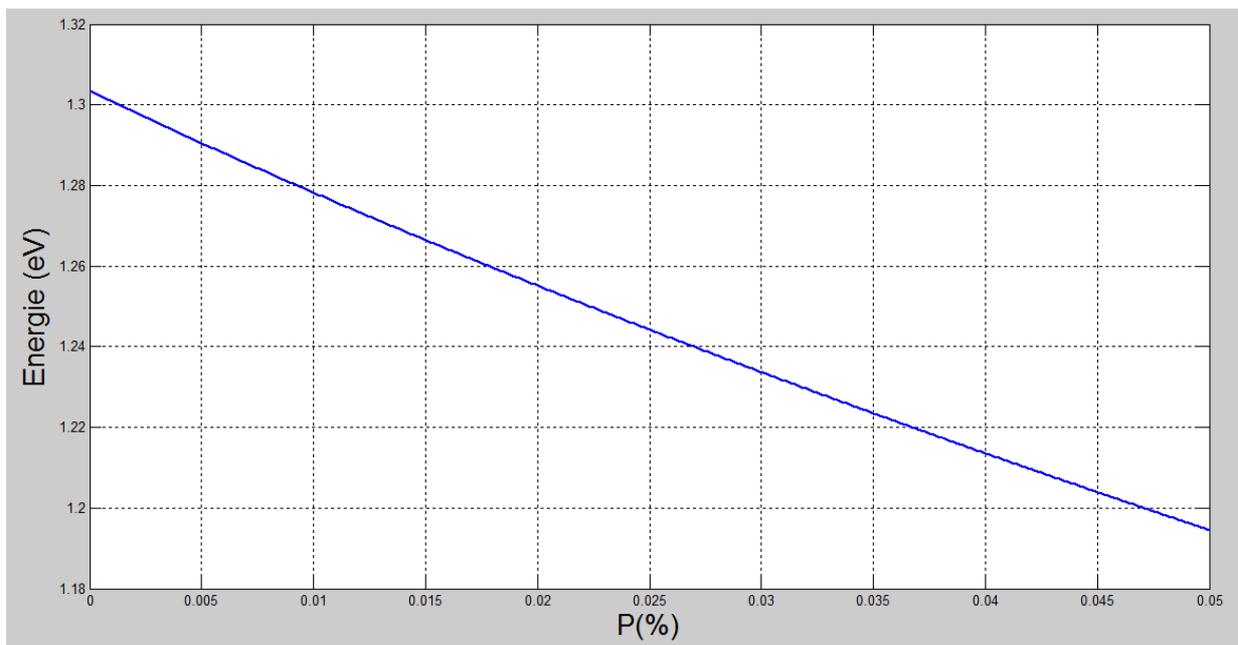


Figure II.12: Evolution de l'énergie de la bande interdite pour le GaAsP.

Sur la **figure II.12**, on peut voir que lors de l'incorporation de phosphore dans GaAs, l'énergie de gap (E_{gGaAsP}) diminue lentement, donc le phosphore joue un rôle au rétrécissement de la bande interdite.

Avec

$$E_g(GaAsP) = E_c(GaAs) - E_v^+ \quad \text{II. 22}$$

II.4.4.détermination de l'énergie de la bande interdite

II.4.4.1.détermination du gap non contraint avec éclatement

Pour le calcul de l'énergie de gap de l'alliage $GaAs_{1-x-y}N_xP_y$, on a utilisé le model d'anticroisement de bandes BAC suivant le procédé du GaInAsN [30] :

$$E_{G(GaAs_{1-x-y}N_xP_y)} = \frac{1}{2} \left| E_{g(GaAsP)} + E^N - \sqrt{(E_{g(GaAsP)} - E^N)^2 + 4V^2 * x} \right| \quad \text{II. 23}$$

Avec

$$E_{g(GaAs_{1-y}P_y)} = (1 - y) * E_{g(GaAs)} + y * E_{g(GaAs)} - 1.43 * y * (1 - y) \quad \text{II. 24}$$

$$E^N(GaAs_{1-y}P_y) = 1.65 * (1 - y) + 1.44 * y - 0.38 * y * (1 - y) \quad \text{II. 25}$$

Ou

$$V= 2.7 \text{ eV}$$

La figure II.13 représente le résultat de simulation que nous avons obtenus sur l'évolution de l'énergie de gap de l'alliage GaAsNP non contraint avec éclatement en fonction des fractions d'azote et de phosphore.

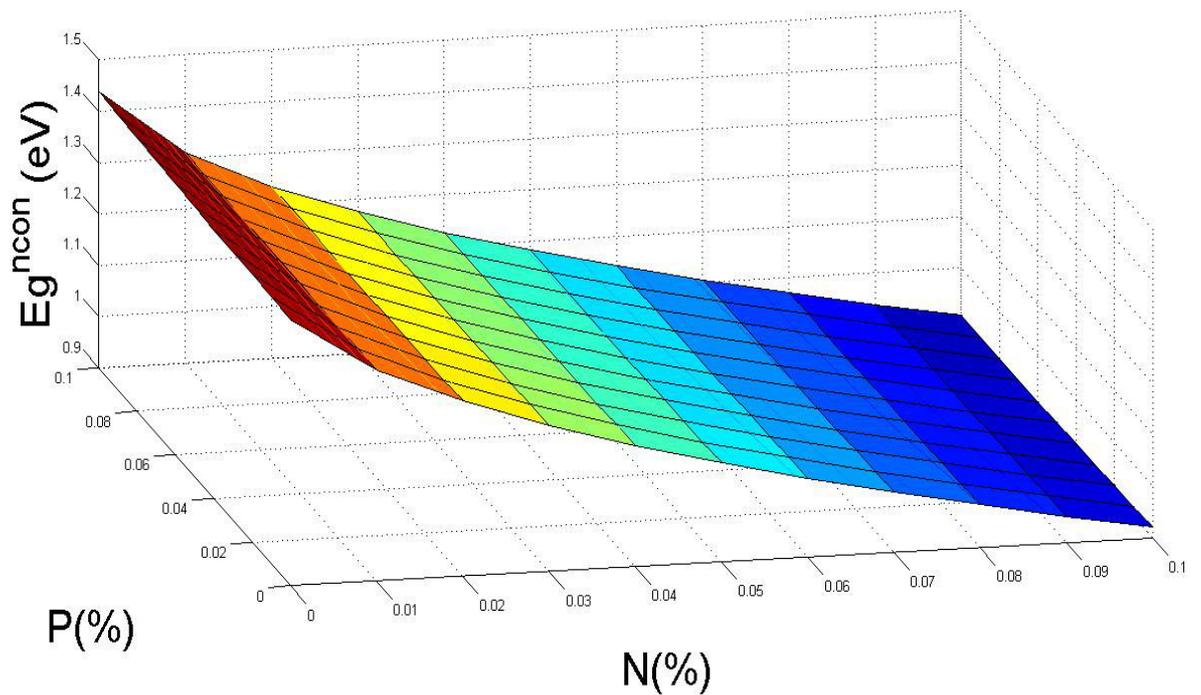


Figure II.13: Evolution de l'énergie du gap non contraint avec éclatement pour le GaAsNP en fonction des concentrations d'azote et du phosphore.

II.4.4.2.détermination du gap non contraint sans éclatement

Pour décrire l'évolution de l'énergie de la bande interdite du matériau massif non contraint sans éclatement $\text{GaAs}_{1-x-y}\text{N}_x\text{P}_y$ en fonction de la composition de l'azote et du phosphore nous avons utilisé la loi d'interpolation linéaire qui est décrite par [31]:

$$E_g(x, y) = (1 - x - y) * E_g(\text{GaAs}) + xE_g(\text{GaN}) + yE_g(\text{GaP}) - x(1 - x)C_{\text{GaAsN}} - y(1 - x)C_{\text{GaAsP}} - xyC_{\text{GaAsNP}} \quad \text{II. 23}$$

Avec C : paramètre de Boeing

Les paramètres E_g des binaires (GaAs, GaN, GaP) et le paramètre de Boeing C de (GaAsN, GaAsP, GaAsNP) sont répertoriés en annexe B.

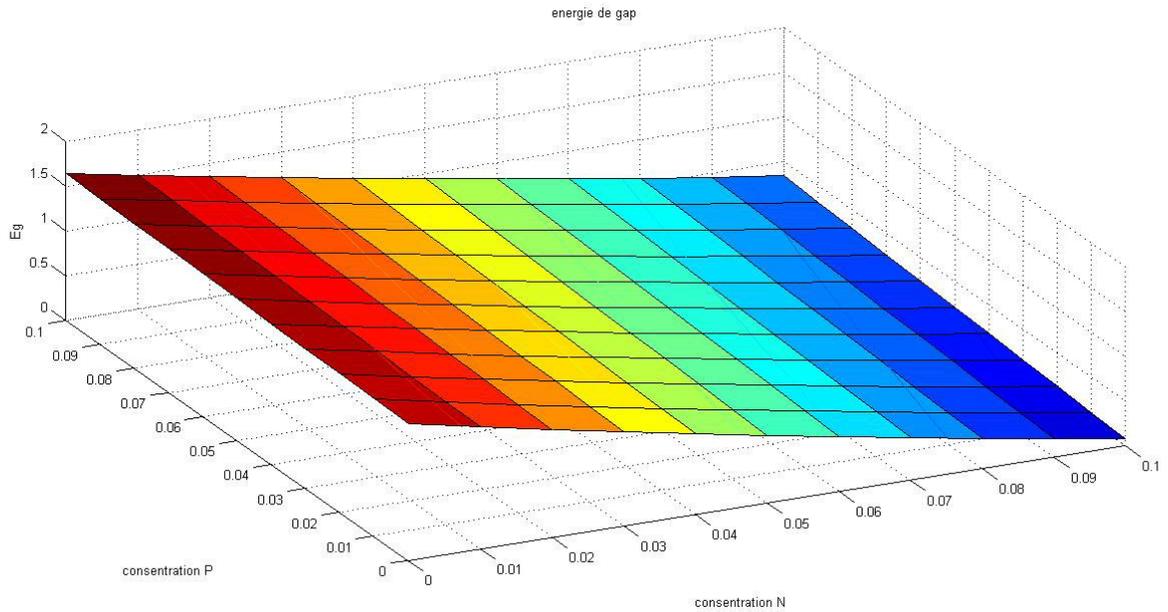


Figure II.14 : Variation de l'énergie du gap non contraint sans éclatement de la structure GaAsNP en fonction des fractions d'azote et du phosphore.

II.4.4.3.détermination du gap contraint avec éclatement

➤ Effet de la contrainte sur le gap

Les résultats de simulation que nous avons obtenus sont représentés dans la **figure II.15** et la **figure II.16** qui décrivent l'évolution des décalages énergétiques induits par la contrainte hydrostatique, et par la contrainte de cisaillement respectivement en fonction des fractions d'azote et phosphore (pour les équations **II.12 ;13** et **II.14;15;16** respectivement).

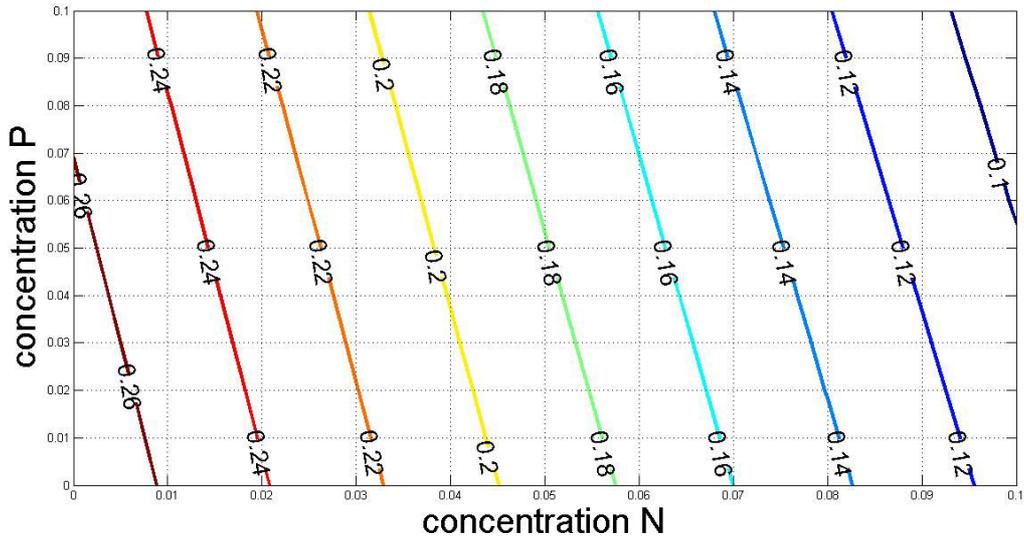


Figure II.15.a) : Décalage de la bande de conduction (ΔE_c^{hyd}).

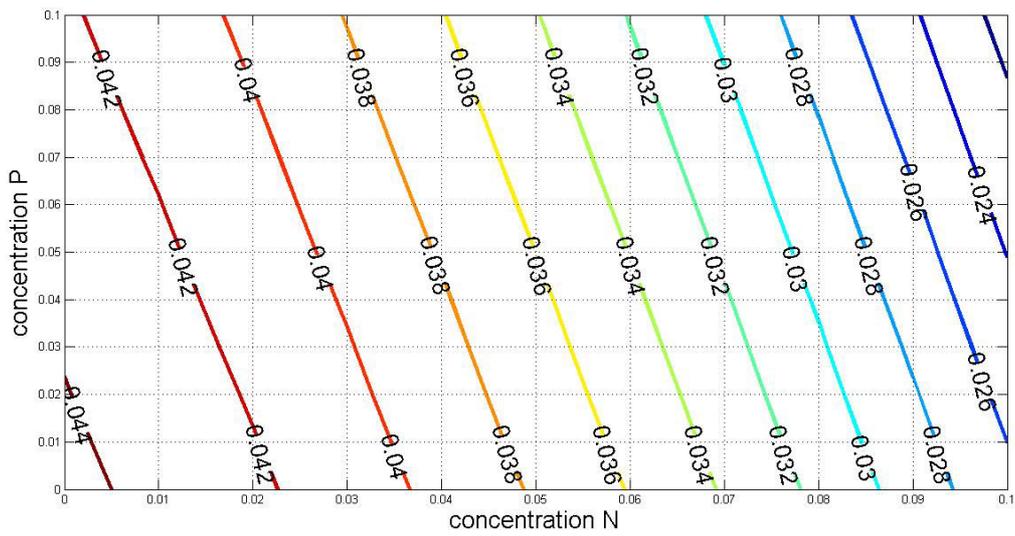


Figure II.15 .b) : Décalage de la bande de valence (ΔE_v^{hyd}).

Figure II.15: Décalages énergétiques induits par la contrainte hydrostatique en fonction des concentrations d'azote et phosphore.

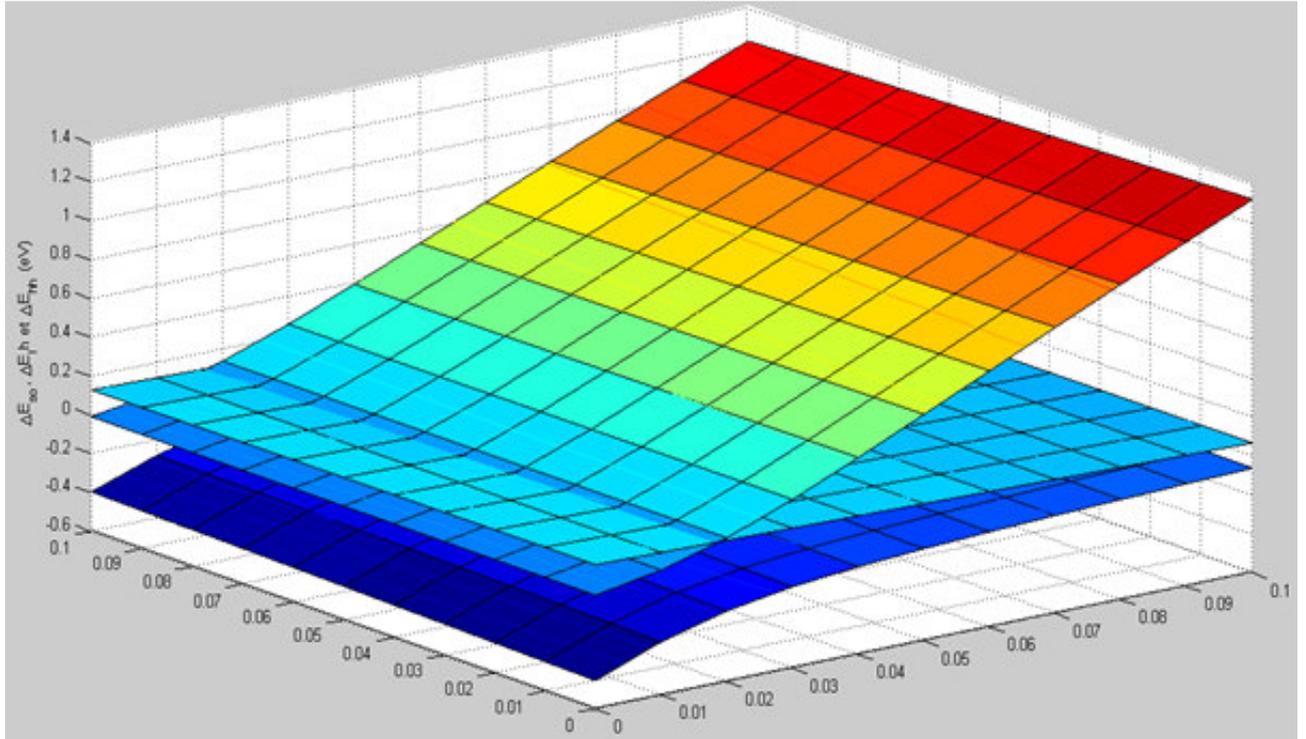


Figure II.16: décalages énergétiques induits par la contrainte de cisaillement pour chacune des bandes constituant la bande de valence en fonction des concentrations d'azote et phosphore.

En prenant comme référence énergétique $E_{v,moy}$ et compte tenu des équations **II.12**, **II.14** et **II.15**, **II.16**, on peut définir [22]:

- L'énergie E_v du haut de la bande de valence :

$$E_v = E_{v,moy} + \frac{\Delta_0}{3} + \Delta E_{v,moy}^{hyd} + \max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa}) \quad \text{II. 26}$$

- L'énergie E_c du bas de la bande de conduction :

$$E_c = E_{v,moy} + \frac{\Delta_0}{3} + E_g + \Delta E_c^{hyd} \quad \text{II. 27}$$

Dans ces expressions l'énergie de gap, l'éclatement de spin-orbite Δ_0 et $E_{v,moy}$ sont relatifs au matériau non contraint. Les expressions **II.26** et **II.27** conduisent naturellement à l'expression du gap contraint [22]:

$$E_g^{cont} = E_c - E_v = E_g^{ncont} + \Delta E_c^{hyd} - \Delta E_{v,moy}^{hyd} - \max(\Delta E_{hh}^{cisa}, \Delta E_{lh}^{cisa}) \quad \text{II.28}$$

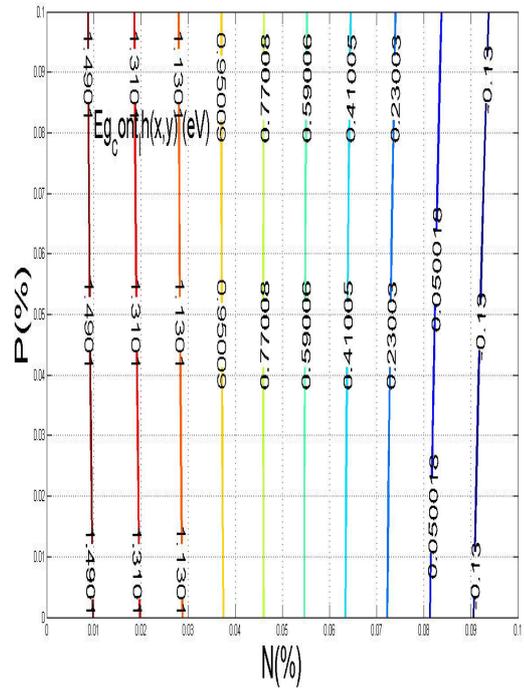
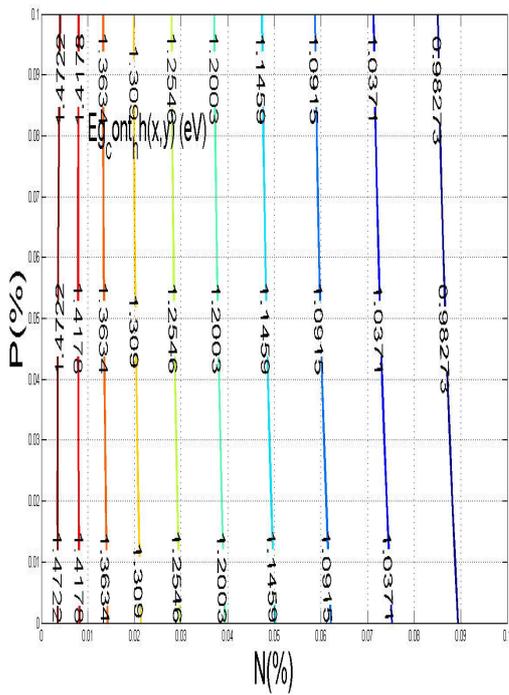
Soit pour une couche en compression :

$$E_g^{cont} = E_{g_{hh}} = E_g^{ncont} + \Delta E_c^{hyd} - \Delta E_{v,moy}^{hyd} - \Delta E_{hh}^{cisa} \quad \text{II.29}$$

Et pour une couche en tension :

$$E_g^{cont} = E_{g_{lh}} = E_g^{ncont} + \Delta E_c^{hyd} - \Delta E_{v,moy}^{hyd} - \Delta E_{lh}^{cisa} \quad \text{II.30}$$

Dans les **figures II.17.a** et **II.17.b** nous avons simulé la variation du gap contraint avec éclatement pour le cas d'une couche en compression calculé par l'équation II.29 et celle d'une couche en tension calculé par l'équation II.30 respectivement.



a) $E_{g_cont_hh}(x,y)$ (eV)

b) $E_{g_cont_lh}(x,y)$ (eV)

Figure II.17: Evolution de l'énergie du gap contraint après éclatement pour le GaAsNP en fonction des fractions d'azote et du phosphore.

II.5. Les propriétés optique

Un rayon lumineux forme de photons entrant en contact sur un matériau solide subit trois manifestations optiques simultanées :

- l'absorption
- la réflexion
- la réfraction

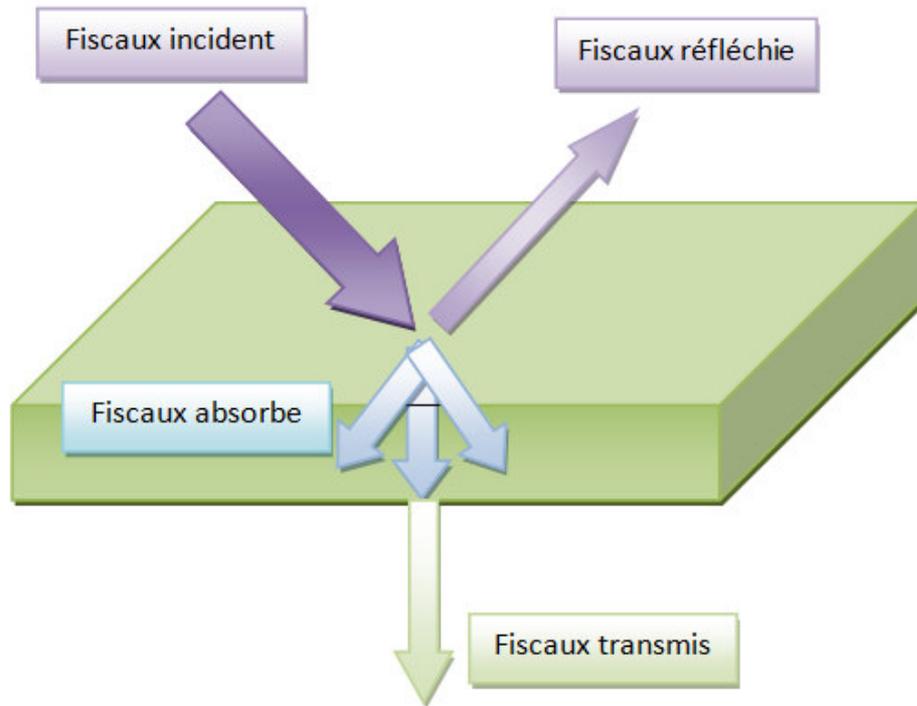


Figure II.18 : Les trois évènements optiques d'un rayon lumineux.

II.5.1.Absorption

Lors du passage de la lumière dans la couche active de la cellule photovoltaïque, un photon peut être absorbé par cette couche pour produire une paire électron-trou nommée exciton [32]. Le coefficient d'absorption α , pour une énergie du photon E supérieure à l'énergie de gap est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \alpha_0 \frac{\sqrt{E - E_g}}{E} \quad \text{II. 24}$$

II.5.2. Indice de réfraction :

L'indice de réfraction provient du phénomène de réfraction qui désigne le changement de direction de la lumière au passage d'un milieu à un autre. La notion d'indice de réfraction a d'abord été introduite empiriquement comme coefficient dans les lois de Snell Descartes.

L'une des raisons pour laquelle nous étudions l'indice de réfraction est de réduire la réflectivité des matériaux et par conséquent, augmenter l'intensité de faisceaux incidents.

Pour les couches minces doivent avoir une épaisseur bien spécifique et un indice de réfraction approprié pour pouvoir jouer le rôle de couches antireflet.

Nous avons utilisé le modèle de TAGAKI pour l'indice de réfraction de l'alliage [33]

$$n = \left[1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2}\right]^{1/2} \quad \text{II. 25}$$

Où :

$$E_0 = 1.8 \times E_{gc}(x, y) + 0.9$$

$$E_d = E_0 \times (9.89 \times \alpha_{III} \times \beta_V)$$

Avec :

$$\alpha_{III} = 0.76^x \times 1.08^y$$

$$\beta^V = 0.82^z \times 1.26$$

II.5.3. Coefficient de réflexion

La réduction de la réflexion de la lumière se fait en jouant sur les indices de réfraction des matériaux traversés, indices directement dépendants du taux de réflexion des matériaux (figure II.19)

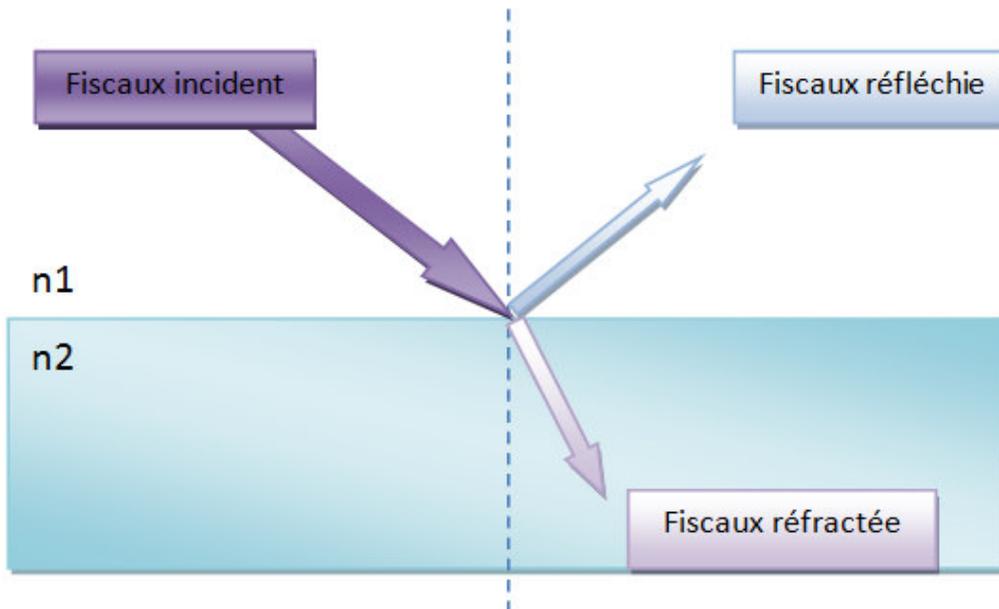


Figure II.19: taux de réflexion[33].

Le coefficient de réflexion est donnée par l'équation (II. 26) :

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad \text{II. 26}$$

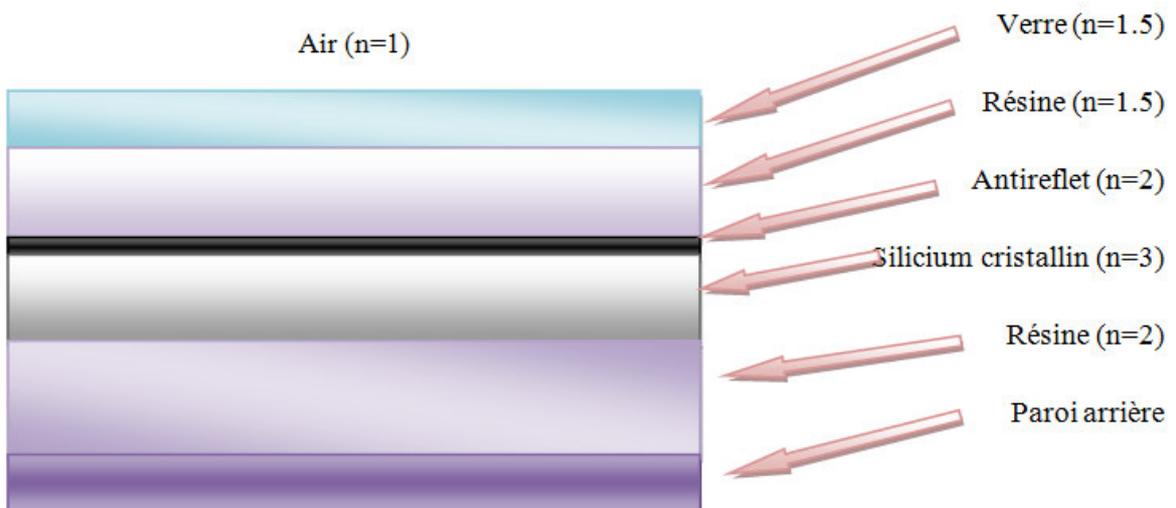


Figure II.20: Exemple d'un empilement optique d'une cellule cristalline[34].

Le moyen de réduire ce taux de réflexion est d'intercaler entre la couche mince et l'air, un empilement optique constituée de matériaux à indice de réfraction différente afin de diminuer le différentiel de réfraction entre l'air et la couche mince. **Figure (II.20)**

Une autre moyen et le plus utilisé pour réduire le taux de réflexion est d'ajouter en surface un film antireflet qui diminue le renvoi de rayons lumineux vers l'atmosphère, et donc d'absorbée une plus grande partie de flux lumineux.

Selon ce principe, un laboratoire d'Osaka traite la surface des cellules pour obtenir des microcavités, un fabricant de revêtement spéciaux(STI) a développé une cellule photovoltaïque .elle réduit la réflexion du substrat et génère de nouveaux petits faisceaux à l'intérieur du revêtement augmentent ainsi le taux de conversion solaire de 3% à 5% [35].

II.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés très particulières du matériau quaternaire GaAsNP. Nous avons aussi étudié l'effet de l'incorporation de l'azote et de phosphore sur les différents paramètres électroniques. Puis nous avons parlé théoriquement sur les principes et propriétés optiques d'un matériau (absorption, réfraction , réflexion).

Liste des acronymes et abréviations

E_c	:	Bande de conduction.
E_v	:	Bande de valence.
m_e^*	:	Masse effective des electrons.
K	:	Vecteur d'onde.
h	:	Constante de planck.
m_l^*	:	Masse effective longitudinale.
m_t^*	:	Masse effective transversal.
m_{lh}	:	Masse effective inferieure bande des trous légers.
m_{hh}	:	Masse effective supérieure bande des trous lourds.
γ_1 et γ_2	:	Paramètre de Luttinger.
λ_F	:	La longueur d'onde de De Broglie.
E_F	:	Est le niveau de fermi.
m	:	Masse effective de l'électron.
E_n	:	Energie de quantification.
τ	:	La constante de temps prenant en compte toutes les diffusions.
K	:	La constante de Boltzmann.
T	:	La température absolue.
$\varphi(r)$:	La fonction de Bloch.
$\xi(z)$:	Fonction enveloppe.
$\Psi(r)$:	L'équation de Schrödinger.
$V(z)$:	L'énergie potentielle.
m_1	:	Représente la masse effective dans le matériau.
m_2	:	masses effectives de la barrière.
n	:	Le niveau de quantification (entier).
L_1	:	Largeur de puits.
V_0	:	Décalage de bandes.
E_n	:	Valeurs propres de l'énergie (quantification).

Liste des acronymes et abréviations

$p(x, y)$:	est le paramètre à déterminer.
a_e :	Le paramètre de maille de la couche epitaxiée.
a_s :	Paramètre de maille du substrat.
ϵ_{xx} :	La déformation bi-axiale.
ϵ_{yy} :	La déformation bi-axiale.
ϵ_{yy} :	La déformation uni-axiale.
ϵ :	La déformation hydrostatique ou le désaccord de maille.
C_{ij} :	Les coefficients d'élasticité.
Δ_a :	Désaccord paramétrique.
γ :	Coefficient de Poisson.
k :	Est un coefficient qui prend les valeurs suivantes selon le type de la structure.
h_c :	épaisseur critique.
E_{HH} :	Energie de la bande de trous lourds.
E_{LH} :	Energie de la bande de trous légers.
Δ_0 :	Energie de décalage des bandes des trous spin-splittée.
a_v :	Potentiel de déformation dans la bande de valence.
a_c :	Potentiel de déformation dans la bande de conduction.
$E_{v,moy}$:	Centre de gravité de la bande valence.
ΔE^{sh} :	Décalage énergétique induit par la contrainte de cisaillement.
b :	Potentiel de déformation tétragonale.
BAC :	Le modèle d'anti- croisement de bandes.
VBAC:	Le modèle d'anti- croisement de bandes valence.
A_{MN} :	Paramètre de couplage de l'azote.
x :	Fraction d'azote.
$E_g(GaAsN)$:	L'énergie de la bande interdite non contrainte.
VPQ :	Paramètre de couplage de Phosphore.
y :	Fraction de phosphore.
E_g :	Energie de gap.

Liste des acronymes et abréviations

C	:	paramètre de Boeing.
E_g^{cont}	:	Energie de gap contraint.
E_g^{ncont}	:	Energie de gap non contraint.
E_c	:	Energie de bande conduction.
E_v	:	Energie de bande valence.
E	:	Energie de photon.
n	:	L'indice de réfraction.
R	:	Le coefficient de réflexion.

ANNEXE A

A.1 Le phosphore

est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole P et de numéro atomique 15. Le phosphore se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes : blanc-jaune, rouge et violet-noir. Très pur, le phosphore « blanc » est transparent ; plus généralement il est blanc ambré, légèrement malléable avec une faible odeur d'ail. Les formes rouge et noire peuvent se présenter en poudre ou cristallisées.

A.1.1 Propriétés chimiques

Numéro atomique	15
Masse atomique	30,97376 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	2,1
Température de Fusion	44 °C (blanc)
Température d'ébullition	280 °C (blanc)
Rayon atomique (Van der Waals)	0,128 nm
Rayon ionique	0,044 (+3) nm 0,038 (+5)
Isotopes	1
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ³
Energie de première ionisation	1012 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1903 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	2910 kJ.mol ⁻¹
Découverte :	En 1669 par Hennig Brandt

A.1.2 Effets de phosphore sur la santé

On peut trouver le phosphore dans l'environnement en général sous forme de phosphate. Les phosphates

sont des substances importantes pour le corps humain car ils sont un composant de l'ADN et ils participent à la distribution de l'énergie. On trouve aussi fréquemment des phosphates dans les plantes.

L'homme a modifié radicalement les réserves naturelles de phosphate par l'addition d'engrais riche en phosphate dans le sol et en utilisant des détergents contenant des phosphates. On ajoute aussi des phosphates à certains aliments tels que le fromage, les saucisses et le jambon. Trop de phosphates peut provoquer des problèmes de santé, tels que de l'ostéoporose ou des problèmes aux reins. On peut aussi avoir des carences en phosphates qui sont dues à une utilisation intensive de médicaments, provoquant des problèmes de santé.

Le phosphore solide à l'état pure peut se présenter sous trois formes allotropiques: phosphore blanc, phosphore rouge et phosphore noir. Le phosphore blanc est la forme la plus dangereuse du phosphore que l'on connaît. Il est extrêmement toxique et, dans beaucoup de cas, l'exposition est fatale.

Dans la plupart des cas les personnes qui meurent d'une exposition au phosphore blanc ont accidentellement avalé de la mort-aux-rats. Avant de mourir, on souffre généralement de nausées, de crampes d'estomac, et de somnolence.

Le phosphore blanc peut provoquer des brûlure de la peau. En brûlant, le phosphore blanc peut endommager le foie, le cœur ou les reins.

A.1.3 Effets de phosphore sur l'environnement

Phosphore blanc

Le phosphore blanc s'introduit dans l'environnement lorsque les industries l'utilisent pour fabriquer d'autres produits chimiques et lorsque l'armée l'utilise comme munitions. Lors des déversement d'eaux usées le phosphore blanc finit dans les eaux de surface près des usines les utilisant.

Le phosphore blanc n'a pas tendance à se répandre car il réagit assez vite avec l'oxygène de l'air. Quand du phosphore se retrouve dans l'air par l'intermédiaire de tuyau d'échappement, il réagit en général tout de suite avec l'oxygène pour être transformé en produit moins nocifs.

Cependant quand les particules de phosphore sont dans l'air, elles peuvent avoir une couche protectrice qui empêche les réactions chimiques.

Dans l'eau, le phosphore blanc ne réagit pas avec d'autres particules aussi vite et, par conséquent, il s'accumule dans le corps des organismes aquatiques. Dans le sol, le phosphore reste pendant plusieurs années avant d'être transformé en substance moins dangereuse. Et dans les sols profonds et au fond des rivières et des lacs, le phosphore peut rester pendant mille ans ou plus.

Phosphates

Les phosphates ont beaucoup d'effets sur les organismes. Ces effets sont principalement les conséquences des émissions de grandes quantités de phosphates dans l'environnement par l'exploitation minière et la culture des champs. Lors du traitement de l'eau, les phosphates ne sont en général pas éliminés convenablement, il peuvent donc se répandre sur de longue distance lorsqu'ils se trouvent dans les eaux de surface.

Du fait du rejet constant de phosphates dans l'environnement par l'homme et donc des concentrations excessives de phosphore dans la nature le cycle du phosphore est fortement perturbé.

L'augmentation des concentrations de phosphore dans les eaux de surface augmente la croissance des organismes dépendant du phosphate, comme par exemple les algues et les lentilles d'eau. Ces organismes utilisent de grandes quantités d'oxygène et empêchent la

lumière de pénétrer dans l'eau. L'eau devient donc plutôt invivable pour les autres organismes. Ce phénomène est appelé eutrophication.

A.2 L'azote

L'**azote** est un élément chimique, de symbole N (du latin *nitrogenium*) et de numéro atomique 7. Dans le langage courant, l'azote désigne le gaz diatomique diazote N₂, constituant majoritaire de l'atmosphère terrestre, représentant presque les 4/5^e de l'air (78,06 %, en volume). L'azote est le 34^e élément constituant la croûte terrestre par ordre d'importance.

A.2.1 Propriétés chimiques

Numéro atomique	
Masse atomique	14,0067 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	3.0
Température de Fusion	-210 °C
Température d'ébullition	-195.8 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,092 nm
Rayon ionique	0,171 nm (-3) ; 0,011 nm (+5) ; 0,016 nm (+3)
Isotopes	2
Configuration électronique	[He] 2d ² 2p ³
Energie de première ionisation	1402 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	2856 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	4577 kJ.mol ⁻¹
Découverte :	En 1772 par Rutherford

A.2.2 Effets d'azote sur la santé

La molécule d'azote (N₂) est essentiellement présente dans l'air. Dans l'eau et le sol, on peut trouver des nitrates et des nitrites. Toutes ces substances appartiennent au cycle de l'azote. Les hommes ont radicalement modifié les proportions de nitrate et de nitrite, du fait essentiellement de l'application d'engrais contenant du nitrate. L'azote est abondamment émis par les industries, augmentant l'apport de nitrate et de nitrite dans le sol et dans l'eau (suite à certaine réaction du cycle de l'azote). De ce fait, la concentration en nitrate de l'eau potable est augmentée de façon importante. On sait que les nitrates et les nitrites ont plusieurs effets sur la santé. Les plus communs sont:

- Réactions avec l'hémoglobine du sang, provoquant une diminution des capacités de transport de l'oxygène (nitrite).
- Diminution du fonctionnement de la glande thyroïde (nitrate).
- Manque de vitamine A (nitrate).

- Production de nitrosamines, qui sont connues comme l'une des causes les plus communes de cancer (nitrates and nitrites).

A.2.3 Effets d'azote sur l'environnement

Les hommes ont radicalement modifié les concentrations en nitrates et nitrites dans la nature. La cause principale est l'utilisation intensive de fertilisant. Les processus de combustion peuvent aussi augmenter les concentrations en nitrates et nitrites, en émettant des oxydes d'azote qui peuvent être transformés en nitrites ou en nitrates dans l'environnement.

On trouve aussi des nitrates et des nitrites dans la production chimique et ils sont aussi utilisés comme agents de conservation alimentaire. Ce qui entraîne une augmentation de la concentration en azote dans les eaux souterraines et les eaux de surface ainsi que dans la nourriture. Cet apport d'azote dans l'environnement a plusieurs effets. Tout d'abord cela peut changer la composition de certaines espèces sensibles aux composés azotés. D'autre part, la plupart des nitrites peuvent avoir des effets sur la santé des hommes et des animaux. La nourriture riche en composés azotés peut provoquer une diminution du transport de l'oxygène dans le sang, ce qui peut avoir de sérieuses conséquences pour le bétail.

Chez les animaux, la consommation de concentrations importantes d'azote peut poser des problèmes au niveau de la glande thyroïde, entraîner des carences en vitamine A. De plus dans l'estomac et dans les intestins, les nitrates peuvent être transformés en nitrosamines, une substance gravement cancérigène.

Tableau B.2 Paramètres physiques fondamentaux des principaux binaires III-V.