

50376
1992
210

63 818

50376
1992
210

N° d'ordre 980

THESE

présentée à

l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois

pour obtenir le grade de

Docteur en électronique

par



Yannick FOULON
ingénieur I.S.E.N.



PROPRIETES ELECTRONIQUES AUX HETEROJONCTIONS DE SEMICONDUCTEURS : ASPECTS THEORIQUES

Soutenue le 18 Septembre 1992, devant la commission d'examen

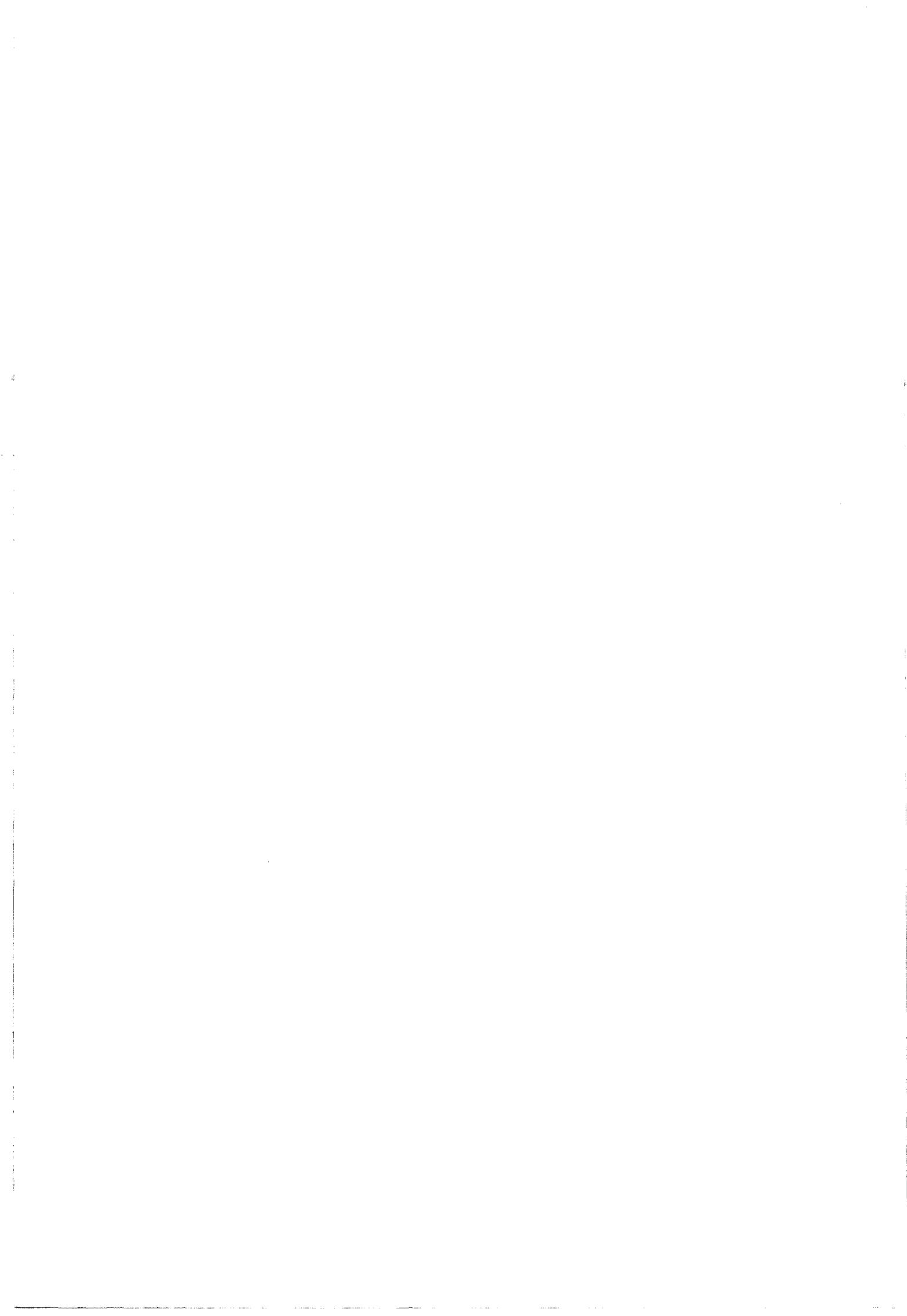
Président : Mr Constant
Rapporteurs : Mme Houzay
Mr Hollinger
Examineurs : Mme Priester
Mr Mollot



**A tous ceux, parents, amis ou membres de l'ISEN
auprès de qui j'ai passé ces trois années**



*Cette thèse a été préparée
à l'Institut d'Electronique et de Microélectronique du Nord (UMR CNRS 9929),
au sein de l'équipe de Physique du département ISEN*



Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur E. CONSTANT qui a accepté la présidence de ce Jury.

Je remercie Madame F. HOUZAY et Monsieur G. HOLLINGER pour leur participation au Jury ainsi que pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Monsieur F. MOLLOT, qui a accepté de participer à ce Jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame C. PRIESTER, qui a dirigé mes recherches. Je la remercie tout particulièrement de l'aide qu'elle m'a apportée pour la rédaction de ce manuscrit, en plus de ses nombreuses obligations familiales.

Je tiens à remercier Monsieur M. LANNOO, pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour les réponses toujours critiques qu'il a apportées aux questions que je me posais dans mon travail de recherche.

Je remercie le CNRS et la fondation N. SEGARD, pour leur contribution financière à ce travail. Je remercie l'ISEN pour m'avoir accueilli dans ses locaux.

Enfin, que soient remerciés les membres du département Physique de l'ISEN, pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

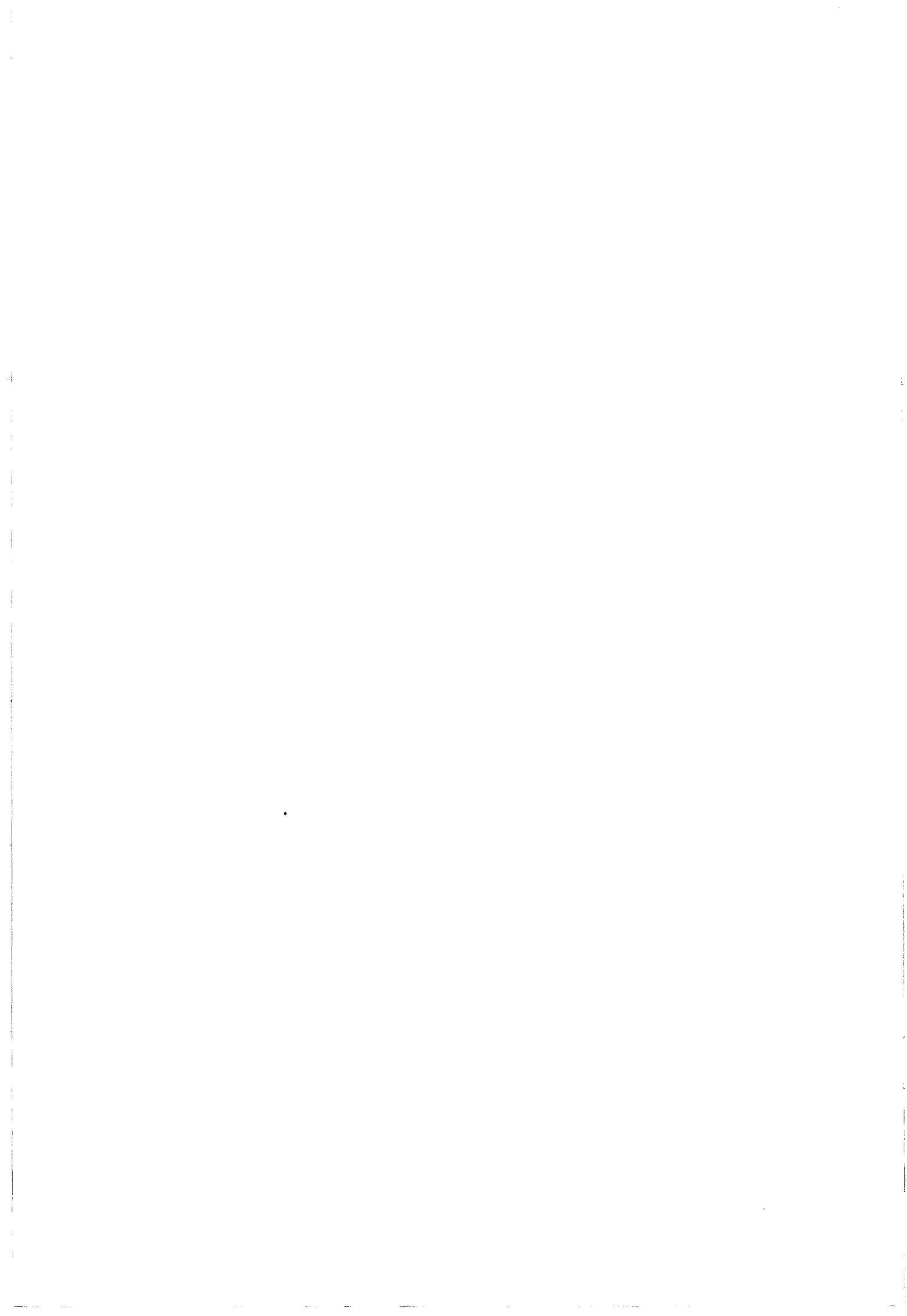


TABLE DES MATIERES

Introduction	5
Chapitre 1 : Structure de bandes d'un semiconducteur en volume	7
1.1 Généralités sur le calcul d'une structure de bandes.....	8
1.1.1 Conditions aux limites de Born von Karman et théorème de Bloch.....	8
1.1.2 Différentes méthodes de calcul de structures de bandes.....	9
1.1.3 L'approximation des liaisons fortes.....	12
1.2 Description en liaisons fortes des semiconducteurs en volume	13
1.2.1 Descriptions sans couplage spin-orbite.....	13
1.2.1.a Description sp^3s^* de Vogl	14
1.2.1.b Description sp^3d^5	16
1.2.1.c Description sp^3d^2	18
1.2.2 Prise en compte du couplage spin-orbite	19
1.2.2.a Couplage spin-orbite.....	19
1.2.2.b Modélisation en Liaisons Fortes.....	21
1.2.3 Description sp^3s^* avec couplage spin-orbite et m^* ajustée.....	22
1.2.4 Conclusion	24
1.3 Calcul en liaisons fortes par analogie avec la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$	25
1.4 Calcul des relations entre masses	27
1.4.1 Calcul des relations entre masses sans couplage spin-orbite	27
1.4.2 Calcul des relations entre masses avec couplage spin-orbite.....	30
1.4.2.a Comparaison de l'hamiltonien de Kane et de notre calcul en liaisons fortes	30
1.4.2.b Relations avec couplage spin-orbite entre masses de trous lourds et légers.....	33
1.5 Conclusion.....	35
Chapitre 2 : Structure de bandes d'un semiconducteur contraint.....	37
2.1 Semiconducteur soumis à une force.....	38

2.1.1 Déformations provoquées par une force	38
2.1.2 Potentiels de déformation et contraintes	39
2.1.3 Contrainte biaxiale d'un semiconducteur	41
2.2 Description des potentiels de déformation en liaisons fortes	43
2.2.1 Description du potentiel de déformation hydrostatique	44
2.2.2 Description du potentiel de déformation uniaxiale	45
2.3 Evolution des bandes au voisinage de Γ avec la contrainte biaxiale.....	46
2.3.1 Evolution observée dans le cadre du calcul $\vec{k} \cdot \vec{p}$	46
2.3.1.a Levées de dégénérescence dues à la contrainte	47
2.3.1.b Croisement des bandes de trous "lourds" et "légers"	48
2.3.2 Masses effectives de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint à InP	50
2.3.2.a Description de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en V.C.A.....	50
2.3.2.b Résultats	51
2.4 Conclusion.....	54

Chapitre 3 : Calcul de discontinuités de bande aux hétérojonctions..... 57

3.1 Approches volumiques des discontinuités de bande	59
3.2 Calculs complets des discontinuités de bandes	61
3.2.1 Méthodes de calcul	61
3.2.2 Calcul en liaisons fortes	66
3.2.2.a Calcul des charges dans le formalisme des fonctions de Green.....	66
3.2.2.b Niveau de référence et ajustement de ϵ	68
3.3 Discontinuités de bandes de systèmes zincblende à atome commun.....	70
3.3.1 Discontinuités de bandes de systèmes non contraints.....	70
3.3.2 Discontinuité de bandes de systèmes contraints	72
3.3.3 Influence des phénomènes de diffusion à l'interface	76
3.4 Conclusion.....	78

Chapitre 4 : Discontinuités de bandes aux hétérojonctions de semiconducteurs sans atome commun 79

4.1 Systèmes zincblende sans atome commun.....	81
4.1.1 Relaxation à l'interface entre deux semiconducteurs zincblende.....	81
4.1.2 Calcul des discontinuités.....	84
4.1.3 Influence de la composition de l'interface	85

4.1.4	Transitivité de systèmes sans atome commun	86
4.1.5	Conclusion	89
4.2	Discontinuités de bande de systèmes covalent-zincblende	90
4.2.1	Description des interactions entre covalent et zincblende	90
4.2.2	Influence d'atomes covalents dans un semiconducteur zincblende	91
4.2.3	Discontinuités de bandes de systèmes covalent/zincblende	96
4.3	Conclusion	98
Chapitre 5 : Evolution des niveaux localisés dans un puits.....		99
5.1	Variation de la masse effective avec l'énergie.....	100
5.2	Méthodes de calcul des niveaux dans le puits	104
5.2.1	Calcul en liaisons fortes	104
5.2.2	Calcul dans l'approximation de la masse effective.....	105
5.3	Comparaison des niveaux d'énergie obtenus pour InAs/InP	106
5.4	Masses effectives parallèles des électrons dans le puits d'InAs.....	109
5.5	Conclusion et extensions	111
Conclusion.....		113
Bibliographie.....		115
Annexe 1	121
Annexe 2	125

Introduction

Une hétérojonction est formée par la juxtaposition de deux couches de semiconducteurs différents. Les systèmes à hétérojonction ont connu d'importants développements depuis quelques années : du transistor bipolaire à hétérojonction au laser ou au détecteur à puits quantique, les applications sont aujourd'hui nombreuses. Les techniques de croissance se sont en effet améliorées et permettent la réalisation d'échantillons fiables. Les études expérimentales se multiplient et les propriétés fondamentales de telles structures sont maintenant mieux évaluées. Les premiers systèmes étudiés, par exemple ceux de la filière AlGaAs/GaAs, étaient accordés en maille et comportaient un atome commun. Le choix des semiconducteurs juxtaposables était alors limité et les investigations actuelles visent à élargir le champ des systèmes réalisables. Ce travail, en grande partie réalisé dans le cadre d'un contrat européen "Esprit Basic Research", a un double but : d'une part calculer les discontinuités de bandes et les masses de nouvelles hétérojonctions en lien avec les équipes qui font croître ces systèmes, d'autre part apporter une contribution théorique à la compréhension des propriétés des hétérojonctions. Les idées généralement développées à partir des systèmes non contraints à atome commun ne sont en effet pas nécessairement généralisables à d'autres cas. Nous avons réalisé la majeure partie de ce travail dans le formalisme des liaisons fortes. Cette méthode empirique présente l'avantage d'être relativement simple à mettre en oeuvre. Elle permet de bien décrire les propriétés que l'on veut étudier et aide à une compréhension physique plus simple des comportements électroniques de systèmes à hétérojonctions.

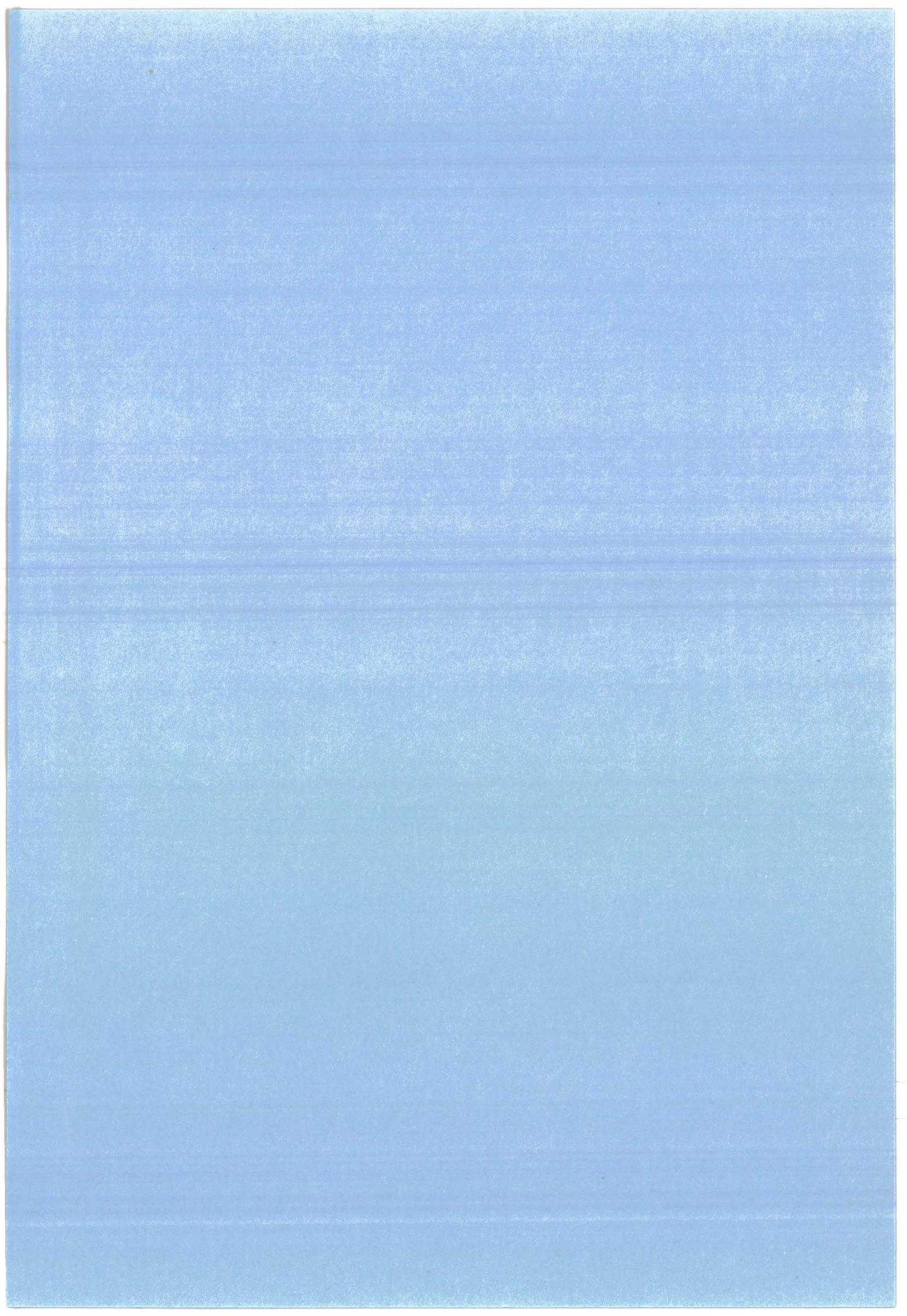
La connaissance des masses des porteurs dans un système est très importante. D'une part, ces masses conditionnent la vitesse des porteurs et il est donc intéressant de choisir un semiconducteur de masse faible pour réaliser un composant à haute vitesse. D'autre part, l'interprétation des mesures se fait souvent à partir d'un calcul dans l'approximation de la masse effective qui prend en compte la valeur des masses des porteurs. Nous allons tout d'abord, dans le chapitre 1, établir les relations entre masses dans un semi-

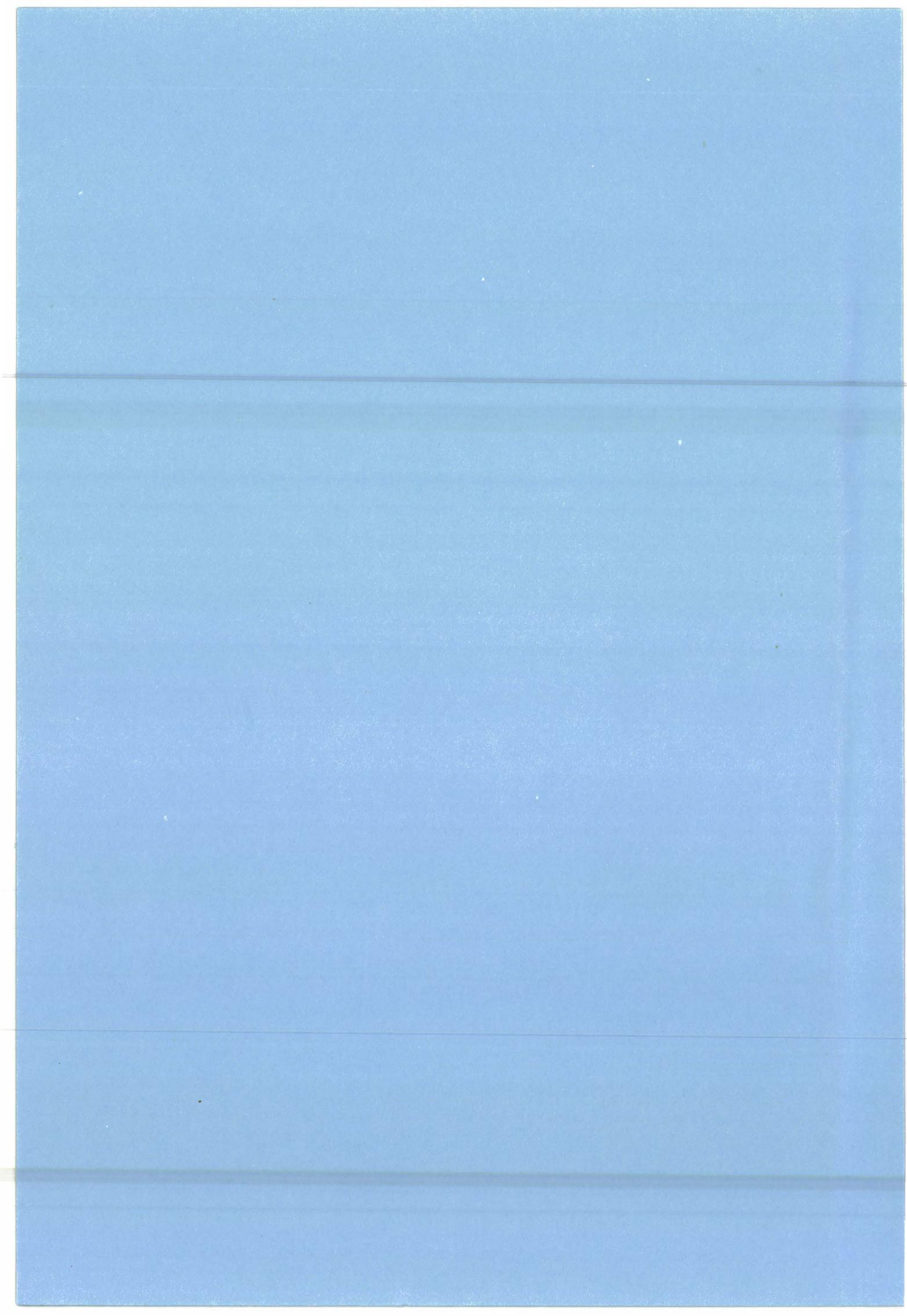
conducteur en volume. Nous montrerons, pour la première fois, l'importance de certains termes liés au couplage spin-orbite, jusqu'ici négligés. Dans le chapitre 2, nous décrirons la modification de ces masses quand le semiconducteur est soumis à une contrainte biaxiale. Le dépouillement de mesures se fait souvent à partir des masses, moyennées suivant toutes les directions, des semiconducteurs en volume non contraint. Le travail reporté ici permettra, entre autres au chapitre 5, de valider ou d'invalider de tels dépouillements.

Nous étudierons ensuite dans les chapitres 3 et 4, les discontinuités de bandes aux hétérojonctions. Nous introduirons tout d'abord, dans le chapitre 3, différentes méthodes de calcul des discontinuités et les appliquerons à des systèmes à atome commun, contraints ou pas. Nous étudierons ensuite, dans le chapitre 4, les hétérojonctions de semiconducteurs sans atome commun.

Nous mettrons ainsi en évidence l'influence des phénomènes de diffusion et l'importance de la composition de l'interface pour la discontinuité de bandes de ces différents systèmes. Nous en déduirons les limitations de la loi de transitivité établie à partir des premiers modèles théoriques, où l'on considérait la discontinuité de bandes comme seulement reliée aux propriétés de volume des deux semiconducteurs en présence. Nous décrirons l'introduction d'atomes covalents à l'interface entre deux semiconducteurs zincblende. Nous en déduirons quelques idées concernant la modification de la discontinuité de bandes que l'on peut en attendre. Les discontinuités de bandes de systèmes covalent-zincblende seront alors calculées.

Dans le chapitre 5, nous mettrons enfin en évidence les limitations de l'approximation de la masse effective pour des structures à puits quantique quand le puits est étroit. Pour cela, nous comparerons les niveaux d'énergie permise dans un puits quantique étroit calculés dans cette approximation à ceux obtenus par un calcul en liaisons fortes. Nous montrerons ainsi que la masse effective parallèle équivalente, qui intervient pour la conduction dans le puits est différente de la masse dans le semiconducteur en volume.





Chapitre 1

Structure de bandes d'un semiconducteur en volume

La structure de bandes d'un semiconducteur permet de déterminer ses propriétés électroniques. Les transitions optiques sont liées aux bandes d'énergies interdites. Les courbes de bandes définissent les valeurs des masses effectives, qui interviennent dans les propriétés de mobilité des porteurs dans le semiconducteur. De même, la discontinuité de bandes à l'hétérojonction entre deux semiconducteurs dépend des propriétés des bandes de valence. Pour étudier l'une ou l'autre de ces propriétés, il faut donc décrire correctement la structure de bandes des semiconducteurs.

Nous présentons tout d'abord, dans ce chapitre, plusieurs descriptions des semiconducteurs, en particulier par la méthode L.C.A.O. (Linear Combination of Atomic Orbitals). Ce formalisme est à la base des calculs en liaisons fortes. Nous introduisons ensuite le couplage spin-orbite qui est important pour une bonne description des bandes de valence. Nous en déduisons alors les relations entre masses effectives d'un semiconducteur en volume à l'équilibre. Nous confirmons ces relations par un calcul analytique du type $\vec{k} \cdot \vec{p}$, ce qui permet de comparer plus facilement nos résultats aux autres calculs analytiques existants.

1.1 Généralités sur le calcul d'une structure de bandes

1.1.1 Conditions aux limites de Born von Karman et théorème de Bloch

Ces notions sont à la base du calcul d'une structure de bandes. Les principaux résultats qui en découlent sont ici présentés rapidement ; pour plus de détails, on se reportera à des ouvrages de Physique Quantique^{[1], [2]}.

Un cristal est formé par la répétition dans l'espace d'une cellule élémentaire. Les phénomènes de surface perturbent seulement les propriétés des premières couches atomiques autour de la surface. Si le cristal est suffisamment grand, l'influence de ces effets de surface sur les propriétés de volume devient négligeable. Nous pouvons donc, pour étudier les propriétés de volume, définir les conditions aux limites comme nous le voulons. Il est intéressant cependant de prendre les conditions de Born Von Karman (B.V.K.), c'est à dire de répéter le cristal dans toutes les directions. Nous obtenons alors un système périodique présentant une symétrie de translation. Soit l'équation de Schrödinger à un électron que nous écrivons sous la forme

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (1)$$

où $\Psi(\vec{r})$ est une fonction d'onde du système d'énergie E et \vec{r} le vecteur position de l'électron. La symétrie de translation permet d'écrire

$$|\Psi(\vec{r} + \vec{R})|^2 = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

\vec{R} est un vecteur de translation du réseau, qui s'exprime en fonction des vecteurs de base \vec{a}_j de la maille élémentaire dans les directions j :

$$\vec{R} = \sum_j m_j \vec{a}_j \quad (3)$$

où les m_j sont entiers. L'équation (2) implique pour la fonction d'onde une relation de la forme

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi(\vec{r}) \cdot \exp(i \sum_j m_j \varphi_j) \quad (4)$$

Le facteur de phase dans l'équation (4) est fonction des composantes m_j de \vec{R} . Le théorème de Bloch permet d'exprimer les déphasages φ_j sous la forme

$$\varphi_j = \vec{k} \cdot \vec{a}_j \quad (5)$$

Nous pouvons alors classer les fonctions d'onde du système en fonction de \vec{k} . Le théorème de Bloch permet donc l'expression de la fonction de Bloch $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ comme le produit d'une partie périodique $u_{\vec{k}}$ ayant la périodicité du cristal et d'une onde plane

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6)$$

Soit N_j le nombre de cellules élémentaires dans la direction \hat{a}_j , les conditions aux limites de B.V.K. $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_j \hat{a}_j) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ imposent $\vec{k} \cdot \hat{a}_j = \frac{2\pi}{N_j} \cdot n_j$ avec n_j entier. Les vecteurs \vec{k} s'expriment alors en fonction des vecteurs du réseau réciproque \hat{a}_j^* comme

$$\vec{k} = \sum_j \frac{n_j}{N_j} \cdot \hat{a}_j^* \quad \text{avec} \quad \hat{a}_j^* \cdot \hat{a}_i = 2\pi \delta_{i,j} \quad (7)$$

Puisque N_j est très grand, les différentes valeurs de \vec{k} permises dans le semiconducteur en volume créent un pseudocontinuum d'états d'énergie $E_{\vec{k}}$. Le théorème de Bloch permet donc de définir $E_{\vec{k}}$ comme une fonction continue des vecteurs d'onde \vec{k} . La périodicité et la parité par rapport à \vec{k} de $E_{\vec{k}}$ et $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ permettent de se limiter à l'étude des \vec{k} appartenant à la moitié de la première période centrée sur 0, c'est à dire la première zone de Brillouin.

L'équation de Schrödinger monoélectronique s'écrit alors comme une équation dépendant de k :

$$H\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (8)$$

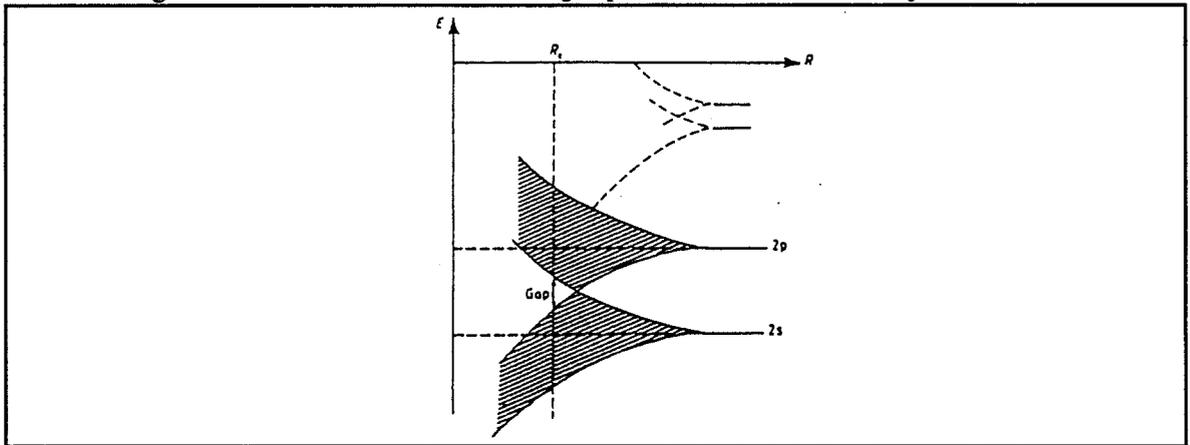
La résolution de cette équation conduit à la formation de bandes d'énergies permises $E_{\vec{k}}$ dans le cristal.

1.1.2 Différentes méthodes de calcul de structures de bandes

On peut généraliser le théorème de Bloch au cas de systèmes à plusieurs électrons : nous prenons alors en compte les interactions entre électrons et il n'y a plus de méthode simple de résolution exacte. La prise en compte de plusieurs fonctions d'onde par atome et de plusieurs atomes par maille conduit alors à la création de plusieurs bandes d'énergie $E_{n,\vec{k}}$, où n est l'indice de la bande. Prenons le cas d'un cristal de type diamant, avec quatre électrons périphériques par atome et deux atomes par maille ; nous représentons ce système avec quatre fonctions d'onde de symétrie s , p_x , p_y et p_z sur chaque atome. Nous décrirons en détails cette représentation dans le paragraphe 1.2. Les différentes fonctions p ont la même énergie dans le cas d'un atome isolé. Quand la distance atomique R dans le cristal

est très grande, on retrouve la limite atomique car les atomes n'interagissent pas, c'est à dire que les niveaux s et p sont dégénérés respectivement $2N$ et $6N$ fois (N étant le nombre de mailles dans le cristal à raison de deux atomes par maille). Quand R diminue, les interactions lèvent la dégénérescence. Pour $R=R_e$ la distance d'équilibre, les bandes de valence et de conduction apparaissent séparées par une bande interdite. Dans notre cas, les huit électrons par maille se répartissent sur les quatre bandes de valence et la bande de conduction est vide. La présence de dopants permet l'introduction d'électrons dans la bande de conduction et de transformer l'isolant en conducteur. Cette formation des bandes quand la distance interatomique R diminue est mise en évidence dans la figure 1.

Figure 1 : Formation des bandes d'énergie quand la distance interatomique R diminue



Différentes méthodes de calcul des structures de bande ont été développées. Toutes consistent, par différentes approximations, à se ramener à la résolution d'équations monoélectroniques. Ces méthodes sont de deux types : les méthodes "a priori" et les méthodes empiriques. Dans les méthodes "a priori", le potentiel cristallin est calculé à partir des propriétés des atomes libres, les calculs nécessaires sont longs mais réalisables dans le cas de structures simples, comme les zincblende. Dans les méthodes empiriques, l'hamiltonien du système est exprimé en fonction d'un petit nombre de termes indépendants que l'on ajuste pour bien représenter les propriétés à étudier.

Parmi les méthodes "ab initio", on peut citer les deux plus complètes pour la description des structures de bandes : la L.D.A. (Local Density Approximation) et les pseudo-potentiels.

Dans la L.D.A., les propriétés fondamentales d'un semiconducteur sont déterminées à partir des densités d'électrons $\rho(\vec{r})$.

L'énergie du système peut s'écrire comme :

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{\text{xc}}(\rho) \quad (9)$$

où apparaissent l'opérateur d'énergie cinétique T , le terme de répulsion électronique, le potentiel dû aux noyaux V_{ext} et l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} . Par méthode variationnelle, on peut en tirer le système d'équations de Schrödinger monoélectroniques^[3]:

$$\left[t + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (10)$$

où t est l'opérateur cinétique monoélectronique, $\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k} \text{ occupés}} |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2$ et

$$V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \frac{dE_{\text{xc}}(\rho(\vec{r}))}{d\rho(\vec{r})}.$$

L'approximation consiste alors à déduire la forme de l'énergie d'échange et de corrélation en fonction des densités d'électrons en considérant le cas d'un gaz d'électrons libres. Cette méthode a l'inconvénient de sous estimer la bande interdite des semiconducteurs^[4], ce qui rend impossible l'extraction des énergies d'excitations correctes. Le terme d'échange et de corrélation ne peut en fait pas se réduire à un potentiel local. Des corrections ont cependant permis de mieux représenter cette énergie d'échange et de corrélation^[5].

La méthode des pseudopotentiels consiste à remplacer le potentiel cristallin par un potentiel qui permette un calcul plus rapide des énergies. Les potentiels atomiques complets divergent au voisinage des atomes à cause des niveaux de coeur et le calcul numérique est donc long à converger. Or ces niveaux de coeur sont localisés sur les atomes et sont donc peu modifiés dans le semiconducteur par rapport à l'atome libre. Il est alors intéressant d'éliminer ces états de coeur du calcul et de ne se préoccuper que des états de bandes du semiconducteur. Soit $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ l'équation de Schrödinger des états de bande, en appelant c les états de coeur du cristal et E_c leur énergie, on peut écrire les fonctions d'onde des états de bande comme^[6]

$$|\Psi\rangle = \left\{ 1 - \sum_c |c\rangle\langle c| \right\} |\varphi\rangle \quad (11)$$

Les $|\varphi\rangle$ sont alors solutions de

$$\left[T + V + \sum_c (E - E_c) |c\rangle\langle c| \right] |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle \quad (12)$$

Le potentiel total V est remplacé par un pseudopotentiel $V_{\text{ps}} = V + \sum_c (E - E_c) |c\rangle\langle c|$ qui varie beaucoup plus lentement. On peut alors développer les fonctions de Bloch en série de Fourier que l'on tronque en ne gardant que les premiers termes, ce qui simplifie grandement les calculs des énergies propres du système. Cette

méthode reste cependant lourde à mettre en oeuvre et ne permet pas toujours une interprétation physique simple des résultats.

Les deux méthodes empiriques les plus connues sont les pseudopotentiels empiriques et les liaisons fortes. Dans la méthode des pseudopotentiels empiriques, on exprime le pseudopotentiel comme une somme de contributions atomiques, elles mêmes lentement variables et l'on peut développer ces contributions en série de Fourier. Les premiers termes du développement sont alors ajustés. La méthode des liaisons fortes va être explicitée dans les paragraphes suivants. Nous l'avons utilisée pour l'étude des masses effectives et le calcul des discontinuités de bande aux hétérojonctions.

1.1.3 L'approximation des liaisons fortes

Les calculs en liaisons fortes s'inspirent de la L.C.A.O. (Linear Combination of Atomic Orbitals). L'ensemble des orbitales atomiques sur chaque atome du cristal forme en effet une base des fonctions d'onde du système. On peut donc exprimer l'hamiltonien dans la base des fonctions de Bloch

$$\phi_{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_{im}) \varphi_{i\alpha,m} \quad (13)$$

où N est le nombre de mailles du cristal, i distingue les atomes de la maille, m est l'indice de maille, $\vec{R}_{im} = \vec{R}_m + \vec{r}_i$ avec \vec{r}_i la position de l'atome i dans la maille m de position \vec{R}_m et $\varphi_{i\alpha,m}$ l'orbitale atomique de symétrie α centrée sur l'atome i de la maille m .

La méthode des liaisons fortes consiste à développer les fonctions propres comme une combinaison d'orbitales atomiques mais à ne prendre en compte qu'une partie de ces orbitales. Les modifications apportées par la prise en compte des orbitales d'énergie très différente est faible^[7] et nous nous limitons aux orbitales d'énergie proche de la bande interdite principale du système. Nous nous limitons aux orbitales des électrons de la couche périphérique des atomes du semiconducteur (soit une orbitale de type "s" et trois de type "p", p_x , p_y et p_z , dans le cas des covalents ou des III-V). Les orbitales d'énergie immédiatement supérieure, de type "d" peuvent aussi être prises en compte, de façon à améliorer la description de la bande de conduction.

Différentes approximations permettent alors de simplifier l'expression de l'hamiltonien, suivant le formalisme développé par Slater et Koster^[8]. L'hamiltonien peut s'écrire sous la forme $H = T + \sum_i V_i$ où les V_i sont les potentiels sphériques centrés sur chaque atome.

L'approximation des interactions à deux centres simplifie les interactions entre orbitales atomiques. Nous négligeons les termes de la forme $\langle \phi_i | V_k | \phi_j \rangle$ quand i , j et k sont différents.

|| Les interactions dans le cristal sont donc considérées comme étant de type strictement diatomique : l'environnement de deux atomes en interaction n'intervient plus. Nous retrouvons

alors les symétries des orbitales atomiques dans les termes de l'hamiltonien et certains termes d'interactions s'annulent.

Plus les atomes sont éloignés, plus les interactions entre eux sont faibles. Nous simplifions la description du semiconducteur en ne prenant en compte que les interactions entre atomes proches. Suivant les cas, on se limite aux interactions aux premiers, seconds voire troisièmes voisins. La dernière approximation concerne les recouvrements $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. La résolution du système revient à trouver les solutions de l'équation séculaire

$$\det|H - ES| = 0 \quad (14)$$

Les orbitales atomiques sur le même atome sont, par définition, orthogonales. Les termes S_{ij} sont donc nuls quand i et j indiquent des orbitales sur le même atome. Nous considérons de plus que les orbitales sont suffisamment localisées pour que le recouvrement de deux orbitales sur des atomes différents soit nul. La matrice de recouvrement S est alors la matrice Identité.

L'hamiltonien s'exprime ainsi en fonction d'un petit nombre de termes indépendants. Nous considérons ces termes comme des paramètres dont nous allons déterminer la valeur pour ajuster la structure de bandes aux points de haute symétrie sur les valeurs expérimentales ou sur la structure de bande obtenue par des calculs "ab initio". Nous allons aussi ajuster ces paramètres pour représenter correctement des propriétés spécifiques que nous voulons étudier.

1.2 Description en liaisons fortes des semiconducteurs en volume

Nous cherchons à représenter correctement la structure des bandes de valence et de la première bande de conduction de semiconducteurs zincblende. Une bonne description des bandes de valence est impérative pour déterminer la discontinuité de bande aux hétérojonctions entre deux semiconducteurs. La courbure de la bande de conduction au voisinage du point Γ , le centre de la première zone de Brillouin, est notamment importante pour les semiconducteurs à bande interdite directe car elle détermine la masse effective électronique. Cette masse est essentielle pour les propriétés électriques de conduction comme pour les phénomènes de diffusion ou d'excitation d'électrons. Nous allons décrire différentes représentations des semiconducteurs en volume et leur validité, d'abord sans puis avec couplage spin-orbite. Nous présenterons enfin une représentation ajustée pour une description correcte de la masse électronique dans le volume à l'équilibre. Nous pourrons, à partir de cette représentation, évaluer, dans le chapitre 2, les variations des masses effectives lorsque le matériau considéré est soumis à une contrainte ou une excitation extérieure.

1.2.1 Descriptions sans couplage spin-orbite

Une description sp^3 aux premiers voisins permet de décrire correctement la bande de valence. Talwar et Ting^[9] ont pris aussi en compte les interactions aux seconds voisins, ce qui améliore la représentation de la première bande de conduction. Cependant, les valeurs des paramètres aux seconds voisins obtenues ne sont pas toujours représentatives des inte-

ractions physiques dans le semiconducteur. Certains termes, nuls dans l'approximation à deux centres, deviennent ainsi importants. D'autres interactions aux seconds voisins sont de l'ordre de grandeur des interactions aux premiers voisins. D'autres descriptions prennent en compte les troisièmes voisins. Cependant une augmentation trop importante du nombre de paramètres n'est pas souhaitable. Une autre possibilité qui limite cette augmentation consiste à se limiter aux premiers voisins et à élargir la base d'orbitales dans laquelle on décrit le semiconducteur. Nous avons choisi cette optique qui présente en outre l'avantage d'être plus facilement applicable aux hétérojonctions : la détermination des interactions aux seconds voisins à travers l'interface poserait en effet problème. L'introduction d'une orbitale s^* va tout d'abord être abordée ; les descriptions obtenues en introduisant les orbitales d vont ensuite être présentées.

1.2.1.a Description sp^3s^* de Vogl

Vogl^[10] ajoute à la base sp^3 une orbitale supplémentaire artificielle s^* de symétrie s qui est sensée représenter les orbitales d, de façon à améliorer la description du bas de bande de conduction. On connaît les énergies des orbitales s, p et d des atomes isolés ; ces énergies ne se conservent pas quand on crée le cristal. Vogl a supposé que les différences d'énergie d'une orbitale de même type sur les différents atomes constituant le zincblende AC sont modifiées de la même façon :

$$\begin{cases} (E_{s_C} - E_{s_A})_{\text{zincblende}} = \beta_s (E_{s_C} - E_{s_A})_{\text{atomique}} \\ (E_{p_C} - E_{p_A})_{\text{zincblende}} = \beta_p (E_{p_C} - E_{p_A})_{\text{atomique}} \end{cases} \quad (15)$$

Il a déterminé $\beta_s \sim 0.8$ et $\beta_p \sim 0.6$ pour tous les semiconducteurs III-V. L'énergie de l'orbitale s^* est déterminée à partir des énergies des orbitales d.

Les interactions aux premiers voisins dans le cristal s'écrivent en fonction de 7 paramètres indépendants pour les III-V : V_{xx} , V_{xy} , V_{ss} , $V_{s_{apc}}$, $V_{s_{cpa}}$ auxquels il faut ajouter les interactions avec l'orbitale s^* , $V_{s^*_{apc}}$ et $V_{s^*_{cpa}}$. L'interaction entre une orbitale s et une orbitale p dépend de la nature de l'atome sur lesquels sont centrées les orbitales ; nous définissons donc deux paramètres indépendants $V_{s_{apc}}$ et $V_{s_{cpa}}$. De même les interactions entre une orbitale s^* et une orbitale p sont caractérisées par les deux termes indépendants $V_{s^*_{apc}}$ et $V_{s^*_{cpa}}$. Les interactions entre deux orbitales p s'expriment en fonction de deux termes V_{xx} et V_{xy} suivant que les deux orbitales p ont leur axe de symétrie parallèle ou perpendiculaire. Le terme V_{ss} est caractéristique des interactions entre deux orbitales s. Les interactions entre orbitales s et s^* ne sont pas prises en compte pour simplifier la description du système ; ces interactions ne pourraient améliorer la description du système. Dans le cas des covalents, comme les deux atomes a et c de la maille sont identiques, il n'y a que 5 paramètres interatomiques indépendants.

La valeur de ces paramètres est ajustée pour une bonne représentation de la structure de bandes aux points de haute symétrie

$$\Gamma (\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (0, 0, 0)) \quad \text{et} \quad X (\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (1, 0, 0)) \quad (16)$$

En ces points de haute symétrie, la simplification des termes de l'hamiltonien permet le découplage de certaines bandes. L'hamiltonien se sépare alors en blocs de petite taille, facilement diagonalisables, ce qui permet d'exprimer analytiquement les paramètres de liaisons fortes en fonction des niveaux d'énergie en Γ et X. V_{xx} et V_{ss} ainsi que les énergies s et p s'expriment en fonction des valeurs des énergies en Γ . L'énergie des orbitales s^* est très supérieure aux énergies de bas de bande de valence et l'influence de ces orbitales sur la bande de valence est négligée ; V_{xy} , V_{sapc} et V_{scpa} sont alors calculés en fonction des énergies des bandes de valence en X et V_{s^*apc} , V_{s^*cpa} en fonction des énergies des deux bande de conduction les plus basses en X. Les figures 2 et 3 représentent les structures de bandes obtenues pour GaAs à partir respectivement d'une description dans une base sp^3 et dans une base sp^3s^* [10].

Figure 2 : Structure de bandes de GaAs dans une base sp^3

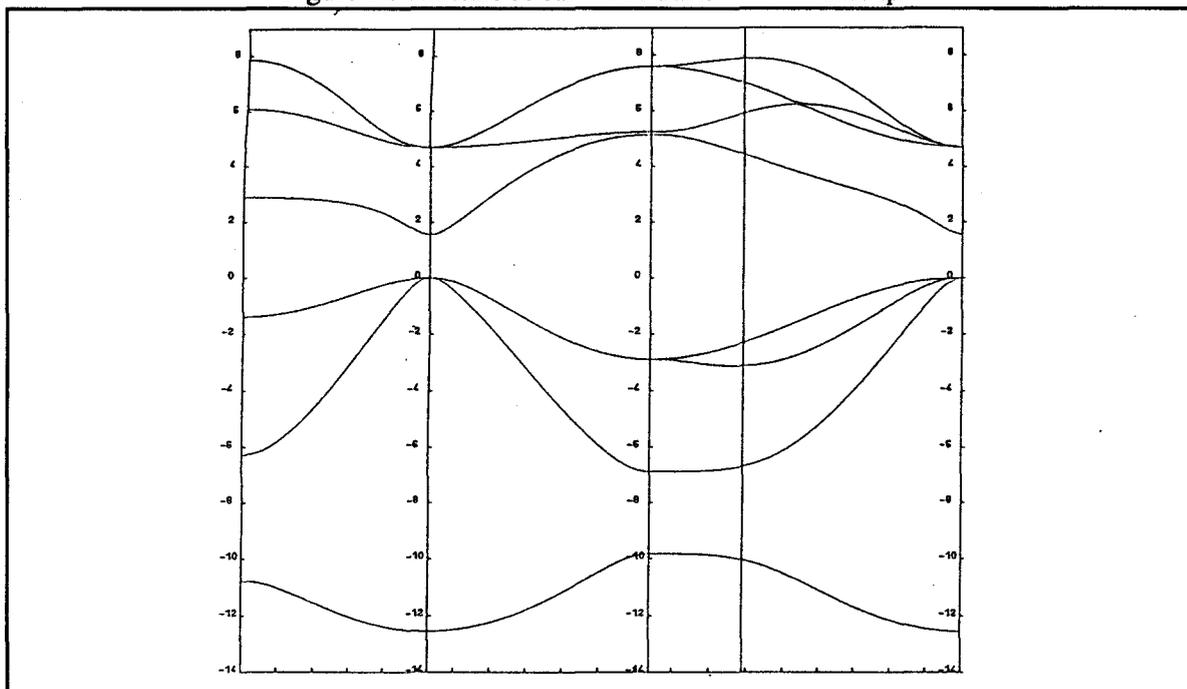
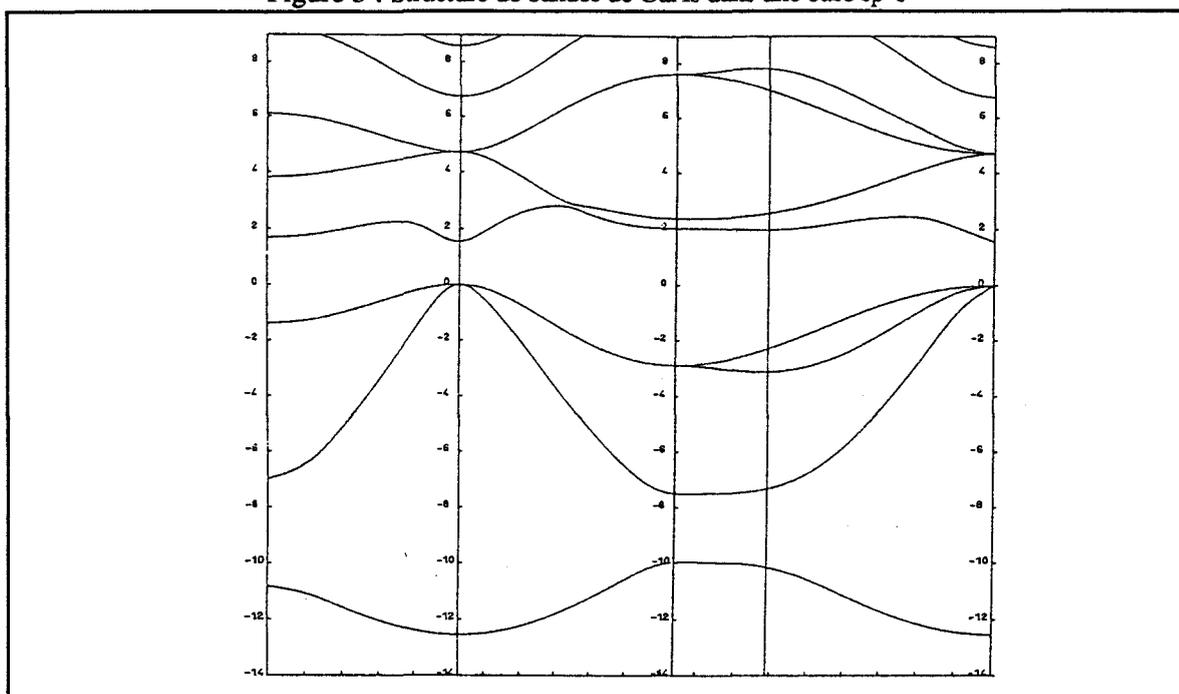


Figure 3 : Structure de bandes de GaAs dans une base sp^3s^*



Le haut de bande de valence est dégénéré trois fois. Une bande interdite secondaire apparaît dans la bande de valence pour les III-V ; cette bande interdite est due à la présence d'atomes différents dans la maille et n'existe pas pour les covalents. L'amélioration du bas de bande de conduction en X est sensible dans la description sp^3s^* par rapport à la base sp^3 . La courbure en Γ de la bande de conduction la plus basse est cependant beaucoup trop forte et, donc, la masse effective électronique m_e^* beaucoup trop faible. Pour essayer de remédier à cet inconvénient, nous avons développé une description du semiconducteur dans une base sp^3d^5 . La prise en compte des orbitales d est en effet plus réaliste que l'introduction d'une orbitale artificielle s^* .

1.2.1.b Description sp^3d^5 .

Les orbitales d'énergie juste supérieure aux orbitales s et p des électrons périphériques sont de type d ; ces orbitales ont la symétrie xy, yz, zx, x^2-y^2 et $3z^2-r^2$. L'hamiltonien s'exprime alors en fonction des paramètres de la base sp^3 auxquels nous ajoutons les termes d'interaction liés aux orbitales d. Nous introduisons, outre le paramètre d'énergie intraatomique des orbitales d sur l'anion et le cation, les paramètres interatomiques $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$, $V_{dd\delta}$ et $V_{pd\sigma}$, $V_{pd\pi}$, $V_{sd\sigma}$, $V_{sd\pi}$. Ces derniers sont en fait à dédoubler dans le cas des III-V, suivant que la première orbitale citée est localisée sur l'anion ou le cation. Les notations employées sont celles de Slater et Koster^[8]. L'hamiltonien exprimé dans cette base figure en annexe 1.

A cause du grand nombre de paramètres d'interactions, et de la symétrie complexe des orbitales d, nous ne pouvons découpler les bandes d'énergie aux points de haute symétrie comme pour la description dans une base sp^3s^* , même dans le cas d'un covalent. Les paramètres d'interaction ne s'obtiennent plus analytiquement en fonction des énergies aux points de haute symétrie. Nous devons donc ajuster ces paramètres numériquement. Un ajustement par la méthode des moindres carrés sur l'ensemble des paramètres ne converge pas.

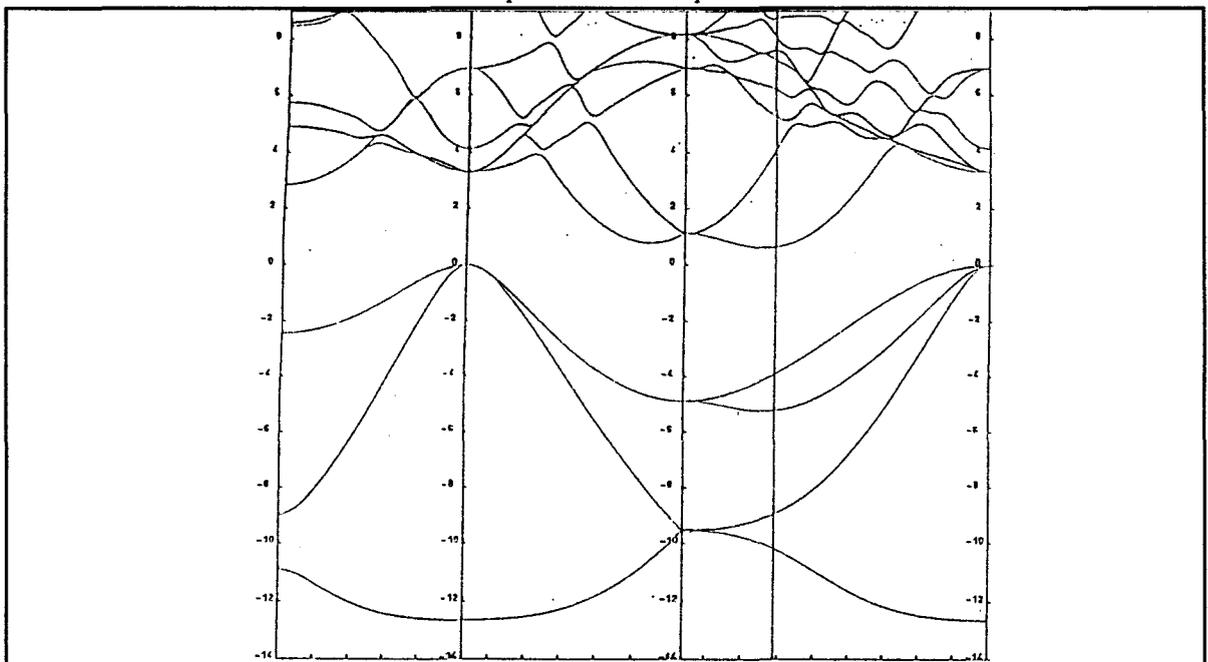
Nous avons cherché à simplifier la forme de l'hamiltonien en découplant certaines bandes. Pour cela nous imposons des relations entre paramètres. Nous déterminons alors analytiquement une partie des paramètres en fonction des énergies aux points de haute symétrie. Les autres paramètres sont ensuite ajustés par la méthode des moindres carrés. En considérant que les énergies des bandes de valence et de la première bande de conduction sont correctement décrites au point Γ dans une base sp^3 , nous découplons les bandes d des bandes sp^3 en Γ en imposant la relation

$$V_{pd\pi} = \frac{2}{\sqrt{3}} V_{pd\sigma} \quad (17)$$

Les valeurs de E_s , E_p , V_{xx} et V_{ss} s'obtiennent ensuite de la même façon que dans la description sp^3 . Les points X et certains points L sont alors ajustés numériquement. La figure 4 montre la structure de bandes obtenue pour le Silicium. Apparemment correcte, cette structure présente cependant une inversion de bandes au point X : le bas de la bande de conduction est de type d au lieu d'être de type s et p.

Figure 4 : Structure de bandes du Si obtenue avec une description en liaisons fortes dans une base sp^3d^5 avec

$$V_{pd\pi} = 2/\sqrt{3} V_{pd\sigma}$$



Pour éviter ces inversions, nous diminuons les interactions entre bandes d en imposant

$$V_{dd\sigma} = (V_{dd\delta} + V_{dd\pi})/3 \quad (18)$$

Cette hypothèse s'est révélée absurde car la meilleure structure est alors obtenue en annulant les interactions des orbitales d avec les orbitales s et p ; nous retrouvons alors la structure obtenue dans une description sp^3 .

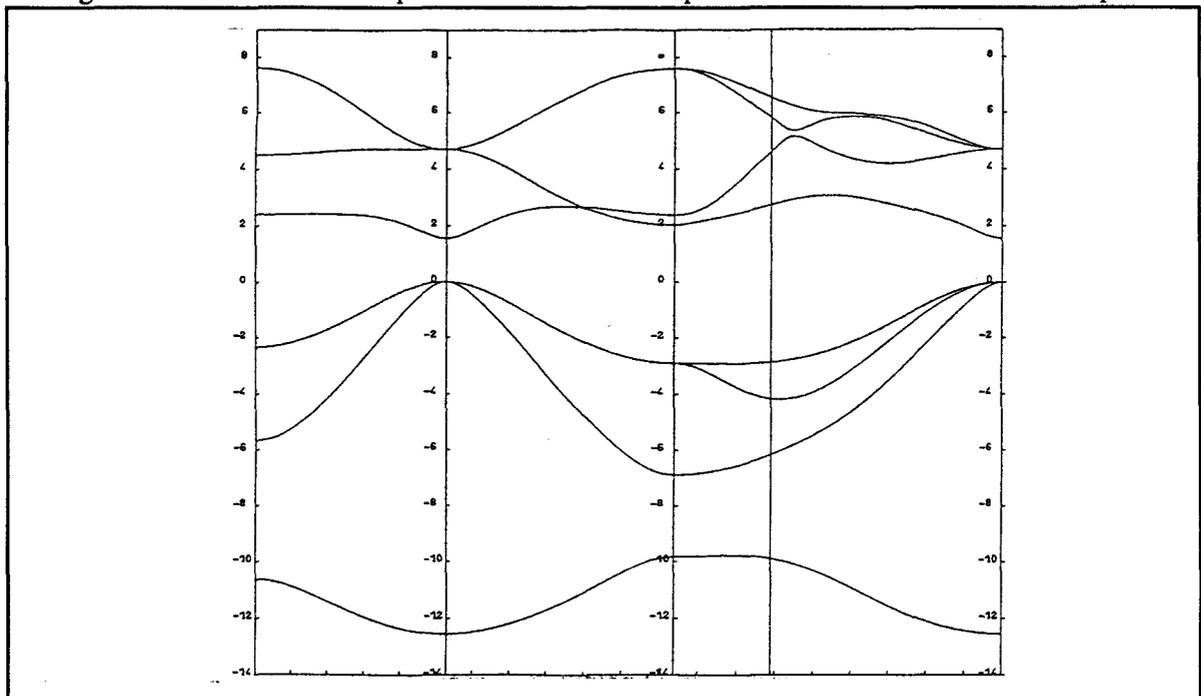
Plutôt que d'ajuster numériquement certains paramètres, nous avons donc cherché à exprimer analytiquement les paramètres d'interaction en fonction des énergies aux points spéciaux. Nous considérons les interactions avec les orbitales d comme une perturbation de l'hamiltonien sp^3 . Le système d'équations alors obtenu peut être résolu mais les valeurs de paramètres d'interactions d-... calculées sont trop importantes pour être considérées comme une perturbation. La structure de bandes que nous calculons exactement avec ces paramètres ne correspond pas à celle attendue.

La description des semiconducteurs dans une base sp^3d^5 ne permet pas d'améliorer la représentation des structures de bandes ; les nombreuses approches essayées ont échoué à cause du trop grand nombre de paramètres à déterminer et de la symétrie complexe des orbitales d. Nous présentons maintenant une description simplifiée qui ne tient compte que d'une partie de ces orbitales.

1.2.1.c Description sp^3d^2 .

Plutôt que de prendre en compte toutes les orbitales d, nous nous limitons^[11] à une base sp^3d^2 . Nous ne tenons pas compte des orbitales de symétrie complexe et ne considérons que l'influence des deux orbitales d de symétrie x^2-y^2 et $3z^2-r^2$. Ces orbitales (xy, yz et zx) ne sont pas couplées avec les orbitales s et p au point Γ , et, par symétrie des fonctions d'onde, seules les interactions du type $V_{pd\sigma}$ ne sont pas nulles. On peut ainsi améliorer la structure de bande obtenue en sp^3 même pour les III-V en ajustant les points X avec $V_{s_{apc}}$, $V_{s_{cpa}}$, V_{xy} et $V_{pd\sigma}$. La structure obtenue pour GaAs est représentée en figure 5.

Figure 5 : Structure de bandes pour GaAs dans une description en liaisons fortes avec une base sp^3d^2



La bande d'énergie dans la direction Σ (110) est notablement améliorée ; les énergies aux points de haute symétrie de la première bande de conduction sont plus correctes mais la masse effective électronique en Γ est encore plus grande que dans la description sp^3 . Nous ne pouvons ajuster cette courbure à partir des interactions avec les orbitales d car, très près du minimum Γ , le bas de la première bande de conduction a un caractère purement s et ces orbitales d ne se couplent qu'avec les orbitales p. La prise en compte des orbitales d n'est pas adaptée à notre travail. Nous décrirons donc, par la suite, les semiconducteurs dans une base sp^3s^* , mieux adaptée même si l'introduction d'orbitales s^* est artificielle.

1.2.2 Prise en compte du couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence du haut des bandes de valence et modifie leurs masses effectives. Nous allons tout d'abord définir ce couplage, puis nous allons montrer comment il est possible de décrire son effet dans un modèle en liaisons fortes.

1.2.2.a Couplage spin-orbite

L'existence du spin a été prouvée par une expérience simple : un flux d'atomes d'argent de même énergie est projeté dans un tube sous vide, soumis à un champ magnétique non uniforme ; la force qui s'exerce alors sur le dipôle magnétique total de l'atome dévie le faisceau. Stern et Gerlach ont observé non pas un mais deux faisceaux en sortie, déviés de façon symétrique par rapport au faisceau incident.

L'idée alors émise est que les électrons d'un atome n'ont pas tous le même dipôle magnétique. Dans le cas d'un atome de numéro atomique Z pair, le dipôle magnétique total

est nul ; dans le cas d'un atome de Z impair, comme l'argent, le dipôle magnétique total de l'atome est soit positif, soit négatif. Pour interpréter cette expérience, on suppose qu'au moment cinétique orbital L s'ajoute un moment de spin S . Il peut être considéré comme le résultat d'un mouvement de rotation de l'électron sur lui-même, positif si l'électron tourne sur lui-même dans le sens où il tourne autour du noyau, négatif dans le cas contraire. On exprime alors le moment magnétique de l'électron comme

$$\vec{\mu} = 2 \cdot \mu_b \cdot \vec{S} \quad (19)$$

où $\mu_b = \frac{\hbar}{2m}$ est le magnéton de Bohr.

L'hamiltonien d'interaction spin-orbite s'exprime sous la forme

$$H_{SO} = -2\mu_b \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (20)$$

\vec{B} est créé par le mouvement de l'électron dans le champ du noyau. Nous pouvons trouver la forme de cet hamiltonien, à une constante multiplicative près, à partir d'arguments classiques. Dans le cas d'un atome libre, l'électron est animé d'une vitesse \vec{v} dans le champ \vec{E} créé par le noyau, soit

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V_0(r) = -\frac{dV_0(\hat{r})}{dr} \cdot \frac{\hat{r}}{r} \quad (21)$$

car V_0 créé par l'atome libre est à symétrie sphérique. Dans le référentiel de l'électron apparaît alors un champ magnétique que l'on exprime dans la théorie de la relativité restreinte comme

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \wedge \vec{E} \quad (22)$$

Nous remplaçons B par sa valeur, et introduisons le moment cinétique orbital

$$\vec{L} = \hat{r} \wedge \vec{p} \quad (23)$$

où $\vec{p} = m_0 \vec{v}$ et m_0 est la masse de l'électron. En considérant que $\vec{S} = \frac{1}{2} \vec{\sigma}$ avec $\vec{\sigma}$ formé des matrices de Pauli ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$), nous trouvons finalement, à un facteur 2 près, l'expression de l'hamiltonien dans la théorie relativiste

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla}V_0 \wedge \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \quad (24)$$

Cette forme de l'hamiltonien de couplage spin-orbite est générale et peut s'appliquer au cas d'un cristal en remplaçant V_0 par le potentiel cristallin V créé par l'ensemble des noyaux.

1.2.2.b Modélisation en Liaisons Fortes

Nous pouvons exprimer les termes de couplage spin-orbite sur un atome i en fonction de

$$\lambda_i = \langle \varphi_{p_x i}^\uparrow | H_{s.o} | \varphi_{p_z i}^\downarrow \rangle \quad (25)$$

Pour des raisons de symétrie, les seuls termes d'interaction spin-orbite non nuls dans une base sp^3s^* sont, sur la partie triangulaire supérieure de l'hamiltonien

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{p_x i}^\uparrow | H_{s.o} | \varphi_{p_y i}^\uparrow \rangle &= i\lambda = -\langle \varphi_{p_x i}^\downarrow | H_{s.o} | \varphi_{p_y i}^\downarrow \rangle \\ \langle \varphi_{p_x i}^\uparrow | H_{s.o} | \varphi_{p_z i}^\downarrow \rangle &= \lambda = -\langle \varphi_{p_z i}^\uparrow | H_{s.o} | \varphi_{p_x i}^\downarrow \rangle \\ \langle \varphi_{p_y i}^\uparrow | H_{s.o} | \varphi_{p_z i}^\downarrow \rangle &= i\lambda = -\langle \varphi_{p_z i}^\uparrow | H_{s.o} | \varphi_{p_y i}^\downarrow \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

Les autres termes s'obtiennent en considérant que l'hamiltonien est hermitique ($H^* = H$). Dans le cas de l'atome libre, λ_i est égal à

$$\lambda_i = \iiint_{\Omega} \varphi_{p_x i}^* \cdot \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dV_0}{dr} \cdot \varphi_{p_z i} \cdot d\Omega \quad (27)$$

L'expression du couplage spin-orbite dans un semiconducteur garde la même forme que dans le cas de l'atome isolé. Toutefois, les valeurs de λ_i sont modifiées^[12]. Nous pouvons cependant faire trois remarques à partir de l'équation (26) :

i : les orbitales étant localisées sur un atome, λ_i dépend principalement du potentiel au voisinage de cet atome ; dans le cas d'un semiconducteur CA du type III-V, on aura donc deux valeurs différentes λ_A et λ_C respectivement sur l'anion A et le cation C.

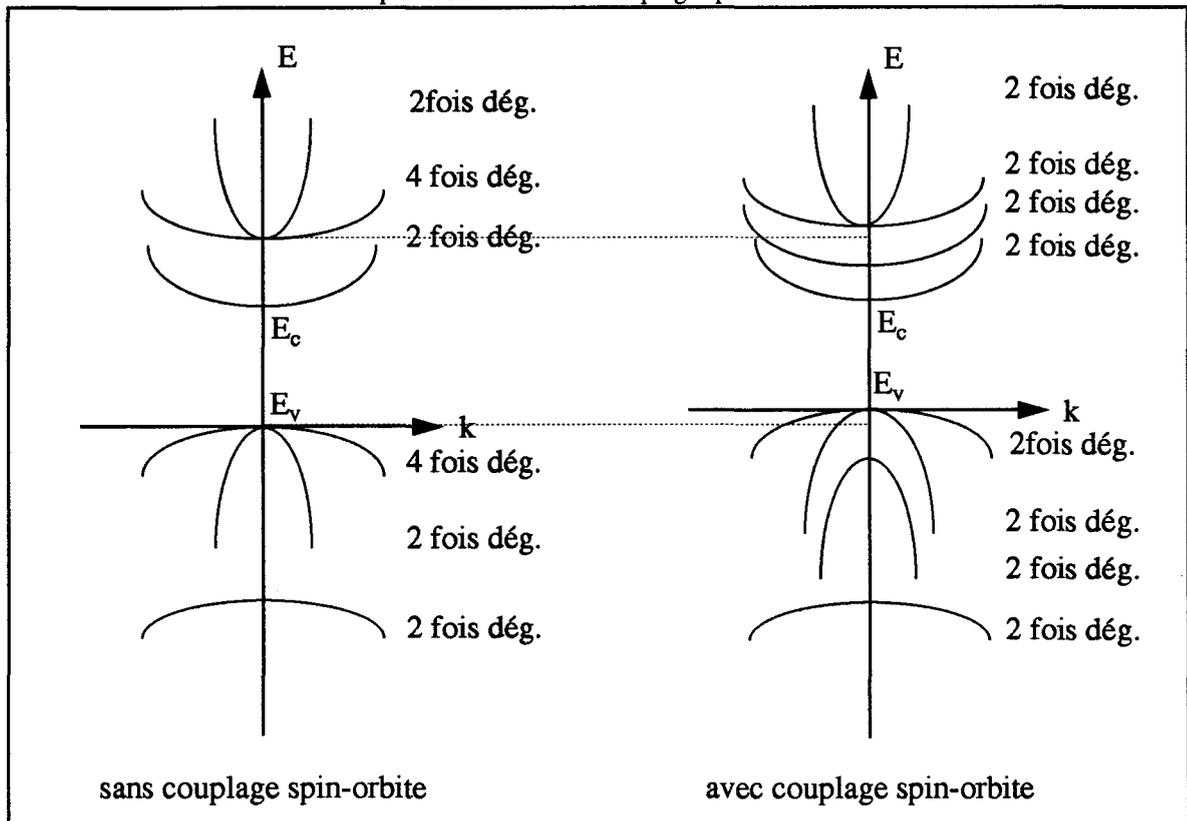
ii : à cause de la présence des autres atomes, V est différent de V_0 sur l'atome libre ; λ est donc différent du terme de couplage spin-orbite sur l'atome libre.

iii : Le haut des bandes de valence en Γ n'est en fait pas purement à caractère p mais aussi à caractère d. Nous ne tenons pas compte ici des orbitales d et devons ajuster la valeur de λ_i pour mieux représenter l'effet du couplage spin-orbite sur les bandes de valence^[12].

L'introduction de ces interactions de couplage spin-orbite dans le formalisme des fonctions de Bloch ne pose pas de problème puisque ce sont des interactions intraatomiques. L'hamiltonien s'exprime alors dans une base double (spin up et down) de celle qui ne tient pas compte du spin ; le nombre de bandes est alors doublé. La levée de dégénérescence des bandes d'un semiconducteur III-V à bande interdite directe quand nous introduisons le couplage spin-orbite est schématisée dans la figure 6. Les sommets de bandes de valence sont

décalés, les bandes de trous lourds (hh) et de trous légers (lh) d'une quantité notée $\Delta_0/3$ et les bandes "split-off" (so) de $-2\Delta_0/3$. De même les bandes de conduction à caractère p en Γ sont décalées de $\Delta_{15}/3$ et $-2\Delta_{15}/3$. Les écarts Δ_0 et Δ_{15} sont fonction des λ sur l'anion et le cation. Dans le cas de covalents ($\lambda_A = \lambda_C$), notre modélisation impose $\Delta_0 = \Delta_{15} = 3\lambda$. Expérimentalement, on observe une légère différence entre les deux décalages ($\Delta_0 > \Delta_{15}$) à cause de l'influence plus grande des orbitales d sur les bandes de conduction mais ces bandes sont à des énergies supérieures et ne perturbent pas nos calculs.

Figure 6 : Levée de dégénérescence des bandes en Γ d'un semiconducteur III-V à bande interdite directe quand on introduit le couplage spin-orbite



Le couplage spin-orbite sera pris en compte pour le calcul des masses à la fin de ce chapitre. Nous allons tout d'abord aborder l'ajustement des paramètres sp^3s^* pour décrire correctement la masse effective de bas de bande de conduction des semiconducteurs à bandes interdites directes.

1.2.3 Description sp^3s^* avec couplage spin-orbite et m_e^* ajustée

Les énergies intraatomiques de la description sans couplage spin-orbite sont décalées pour que le zéro d'énergie avec couplage spin-orbite corresponde au sommet de la bande de valence en Γ . Les paramètres interatomiques sont alors déterminés pour représenter

correctement la structure de bandes en Γ d'une manière analogue au cas de la description sp^3s^* sans couplage spin-orbite.

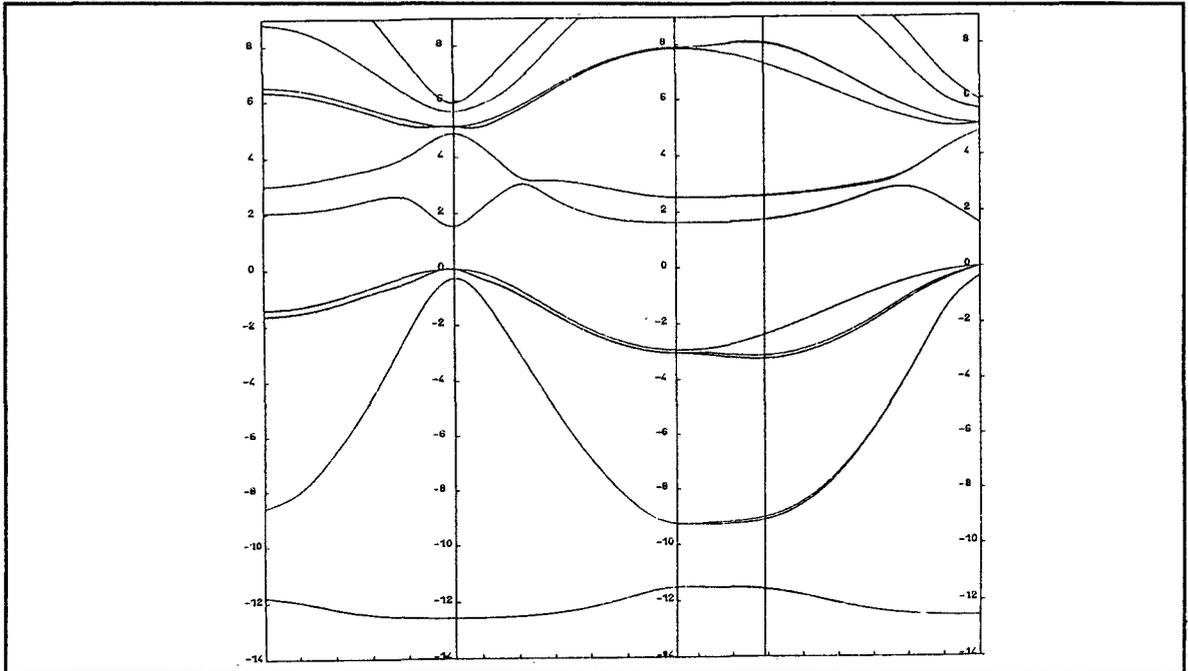
Si l'on prend les jeux de paramètres donnés par Vogl, la courbure de la bande de conduction la plus basse en Γ est beaucoup plus faible que mesurée expérimentalement. Si nous voulons représenter correctement cette masse effective, il nous faut donc spécifiquement ajuster la masse des électrons à la valeur expérimentale à partir des paramètres liaisons fortes.

L'énergie du bas de la bande de conduction ne dépend pas du couplage spin-orbite ; nous négligeons donc ce couplage spin-orbite qui modifie très peu la masse effective de cette bande au voisinage de Γ . Nous pouvons alors développer l'hamiltonien au voisinage de Γ en fonction de k et obtenir l'expression approchée de la masse électronique en Γ qui est de la forme :

$$\frac{1}{m_e^*} \sim \frac{1}{m_0} + a \cdot V_{SaPc}^2 + b \cdot V_{ScPa}^2 + c \cdot V_{SaPc} \cdot V_{ScPa} \quad (28)$$

où m_0 est la masse effective de l'électron libre et a, b, c sont fonctions des autres paramètres de liaisons fortes. On peut ainsi conserver une description exacte des énergies au point Γ et déterminer les valeurs des interactions entre orbitales s et p pour ajuster la masse effective des électrons. Les énergies au point X , qui sont aussi fonction de V_{SaPc} et V_{ScPa} , sont alors modifiées. Nous choisissons les valeurs de ces interactions qui ajustent m_e^* et qui sont les plus proches de la description sp^3s^* sans ajustement de la masse. Les paramètres V_{xy} , V_{S^*aPc} et V_{S^*cPa} sont alors calculés pour ajuster du mieux possible les énergies au point X . L'introduction d'une équation supplémentaire par rapport au nombre de paramètres à déterminer empêche en effet une description exacte des points d'énergie et de la masse effective. La figure 7 montre la structure de bandes obtenue pour GaAs. La masse au bas de la bande de conduction en Γ est ajustée sur la valeur expérimentale, c'est à dire $m_e^* = 0.067$.

Figure 7 : Structure de bandes de GaAs dans une description sp^3s^* avec couplage spin-orbite et m_e^* ajustée



1.2.4 Conclusion

Pour le calcul de discontinuités de bandes, nous nous restreignons à une description en liaisons fortes aux premiers voisins. Les représentations sp^3d^5 ou sp^3d^2 ne permettent pas d'améliorer notablement la bande de conduction des semiconducteurs. C'est donc dans une base sp^3s^* que nous décrivons les semiconducteurs étudiés. L'introduction d'une orbitale artificielle qui perturberait par exemple l'étude des transitions optiques ne sera pas gênante pour le calcul des discontinuités de bandes. Suivant les propriétés à étudier, les paramètres de liaisons fortes en sp^3s^* seront ajustés pour décrire correctement les bandes de valence ou la masse m_e^* en Γ . L'ajustement en liaisons fortes des masses effectives des bandes de trous au voisinage de Γ est, pour l'instant, irréalisable. En effet, la méthode d'interprétation des mesures par résonance cyclotron ne permet pas de déduire les masses de trous dans les différentes directions. Seule la masse moyennée suivant différentes directions en est déduisible simplement. L'ordre de grandeur des masses moyennées que nous obtenons dans notre description sp^3s^* avec couplage spin-orbite et m_e^* ajustée en Γ est cohérent pour les différentes bandes de trous avec les valeurs expérimentales. Nous allons dans la suite de ce chapitre nous intéresser aux relations entre masses effectives, et notamment à l'influence du couplage spin-orbite. L'évolution des masses sous contrainte fera l'objet du chapitre 2.

Nous allons expliciter ces relations à partir d'un calcul analytique en liaisons fortes. Si les masses dépendent des paramètres de liaisons fortes, les relations entre masses sont elles seulement liées aux symétries dans le cristal. Nous allons réaliser ce calcul par analogie

avec la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de façon à comparer formellement les relations entre masses que nous obtenons à celles déduites des calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de référence.

1.3 Calcul en liaisons fortes par analogie avec la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$

La méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$ est basée sur l'expression des fonctions propres de l'hamiltonien en fonctions de Bloch. L'équation de Schrödinger

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V \right) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (29)$$

s'écrit alors

$$\left(\frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V \right) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (30)$$

Nous pouvons exprimer la partie périodique inconnue $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ dans la base des solutions en un \vec{k} particulier noté \vec{k}_0 par

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n C_n(\vec{k}) u_{n, \vec{k}_0}(\vec{r}) \quad (31)$$

où n est l'indice de bande. Les solutions au point \vec{k} sont alors les vecteurs et valeurs propres de la matrice dont les éléments sont

$$H_{nn'}(\vec{k}) = \langle u_{n, \vec{k}_0} | \frac{(\vec{P} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + V | u_{n', \vec{k}_0}(\vec{r}) \rangle \quad (32)$$

$u_{n, \vec{k}_0}(\vec{r})$ étant solution de (30) pour $\vec{k} = \vec{k}_0$, on peut développer les termes de l'hamiltonien par rapport aux fonctions propres $u_{n, \vec{k}_0}(\vec{r})$ et écrire

$$H_{nn'}(\vec{k}) = \left[E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 \right] \delta_{n, n'} + \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \vec{P}_{n, n'}(\vec{k}_0) \quad (33)$$

où $\vec{P}_{n, n'}(\vec{k}_0) = \langle u_{n, \vec{k}_0} | \vec{P} | u_{n', \vec{k}_0} \rangle$

On retrouve les termes de l'électron libre plus le dernier terme caractéristique des interactions avec les autres bandes. Le calcul exact de la structure de bandes nécessite alors la diagonalisation d'une matrice de taille infinie^[14]. En fait, nous ne nous intéressons qu'à une partie des bandes, celles qui sont proches de la bande interdite, et qui interviennent dans les phénomènes d'excitation lumineuses ou électriques. En notant d les bandes que nous voulons décrire et r le reste des bandes, l'hamiltonien s'écrit sous la forme

$$\begin{bmatrix} H_{dd} & H_{dr} \\ H_{rd} & H_{rr} \end{bmatrix} \quad (34)$$

Comme les bandes r interagissent avec les bandes que l'on veut étudier, nous ne pouvons restreindre l'étude à la diagonalisation de l'hamiltonien H_{dd} : il faut tenir compte des interactions H_{dr} . L'équation de Schrödinger dans chacun de ces deux sous espaces d et r s'écrit :

$$\begin{aligned} (E \cdot I_{dd} - H_{dd}) \Psi_d &= H_{dr} \Psi_r \\ (E \cdot I_{rr} - H_{rr}) \Psi_r &= H_{rd} \Psi_d \end{aligned} \quad (35)$$

Les Ψ_d sont solutions de

$$(E \cdot I_{dd} - H_{dd} - H_{dr} (E \cdot I_{rr} - H_{rr})^{-1} H_{rd}) \Psi_d = 0 \quad (36)$$

Nous pouvons alors calculer les solutions Ψ_d et E_d en résolvant l'hamiltonien H_{dd} seul, de dimension finie, corrigé du dernier terme de (36). Nous obtenons un hamiltonien effectif à diagonaliser qui est de dimension réduite et fonction de \vec{k}

$$H_{n,n'}^{\text{eff}} = H_{n,n'} + \sum_{\Gamma} \frac{H_{n,l} H_{l,n'}}{E - H_{ll}(\vec{k})} \quad (37)$$

où n et n' sont des bandes de H_{dd} que l'on veut décrire et l dénote les états propres de toutes les bandes restantes.

La méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$ peut alors être considérée comme le début d'une méthode de perturbation au voisinage de l'extremum \vec{k}_0 . Nous exprimons l'hamiltonien dans la base des fonctions propres en Γ et calculons alors les termes d'interaction au voisinage de cet extremum. Pour écrire l'expression des valeurs propres E au voisinage de \vec{k}_0 à l'ordre 2 en $\vec{k} - \vec{k}_0$, diverses approximations^{[15],[16]} permettent de s'affranchir de la dépendance en énergie du dernier terme de (37). Pour calculer les énergies à l'ordre 2, nous n'avons pas à déterminer tous les éléments H_{ij} à l'ordre 2. Les interactions $H_{n,l}$ entre une bande "d" et une bande "r" et les interactions $H_{n,n'}$, quand n ou n' est une bande non dégénérée, peuvent être calculées à l'ordre 1 seulement. Le dernier terme de (37) peut alors se développer en puissances de $\vec{k} - \vec{k}_0$ à l'ordre 2 et nous obtenons alors l'expression de l'hamiltonien effectif en fonction de $\vec{k} - \vec{k}_0$ et des paramètres d'interactions en liaisons fortes au voisinage de \vec{k}_0 .

Par analogie avec cette méthode, nous avons calculé analytiquement les termes de l'hamiltonien en liaisons fortes au voisinage du point Γ . Ce travail a été réalisé grâce à l'utilisation d'un code symbolique (Reduce)^[16]. Cependant, les expressions des éléments de ma-

trice en fonction des paramètres de liaisons fortes sont de taille importante. Nous avons préféré introduire des paramètres intermédiaires, à rapprocher de ceux introduits dans d'autres calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Nous allons ainsi pouvoir, au paragraphe (1.4), évaluer les valeurs de ces paramètres à partir des paramètres de liaisons fortes et surtout comparer la forme de l'hamiltonien obtenu par rapport à ces calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Nous en déduirons les relations entre les masses de trous lourds, légers et de split-off.

1.4 Calcul des relations entre masses

Les relations entre les masses effectives vont ici être tout d'abord explicitées sans couplage spin-orbite ; l'influence de ce couplage sera ensuite mise en évidence. Le calcul numérique en liaisons fortes sera confronté aux calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$ existants ; les incohérences de ces modèles seront expliquées à partir du calcul $\vec{k} \cdot \vec{p}$ réalisé par analogie avec le calcul en liaisons fortes.

1.4.1 Calcul des relations entre masses sans couplage spin-orbite

Les bandes que nous décrivons ici sont les trois bandes de haut de valence et la bande de bas de conduction en Γ . L'hamiltonien effectif est donc de dimension 4.

Nous introduisons les paramètres A' , L' , M , N' et P_0 , fonctions des paramètres de liaisons fortes, pour nous rapprocher de la forme des hamiltoniens obtenus par d'autres calculs^[16]. Nous retrouvons exactement la forme de l'hamiltonien de Kane^[17] en fonction de ces paramètres, le terme en B manquant modifie les énergies à un ordre supérieur à 2 et a été négligé pour ce calcul. L'expression de cet hamiltonien dans la base des fonctions propres de la bande de bas de conduction et des sommets de bandes de valence en Γ est de la forme :

$$\begin{bmatrix} E_c + A'k^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & iP_0k_x & iP_0k_y & iP_0k_z \\ -iP_0k_x & E_v + M(k_y^2 + k_z^2) + L'k_x^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & N'k_x k_y & N'k_x k_z \\ -iP_0k_y & N'k_x k_y & E_v + M(k_x^2 + k_z^2) + L'k_y^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & N'k_y k_z \\ -iP_0k_z & N'k_x k_z & N'k_y k_z & E_v + M(k_x^2 + k_y^2) + L'k_z^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{bmatrix} \quad (38)$$

Nous en déduisons l'expression de la masse effective électronique au bas de la bande de conduction en Γ en considérant les termes en \vec{k} comme une perturbation du niveau E_c non dégénéré :

$$E_c(\vec{k}) = E_c(0) + A'k^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{P_0^2 \cdot k^2}{E_c - E_v} \quad (39)$$

où A' caractérise les interactions avec les bandes de conduction d'énergie supérieure et avec la bande de valence la plus basse, P_0 avec les bandes de valence les plus hautes. Comme cette bande est à symétrie sphérique en Γ , la courbure de bande, donc la masse effective est isotrope.

Nous calculons les masses effectives de trous en Γ . Ce calcul ne tient pas compte du couplage spin-orbite et les relations entre masses que nous obtenons ne sont pas réalistes. Cependant, elles nous permettront de mettre en évidence les effets du couplage spin-orbite au paragraphe suivant. Les niveaux d'énergie des trois bandes sont dégénérés en Γ . Il est alors préférable de se ramener à l'étude de ces trois bandes seules. L'hamiltonien effectif, de dimension 3, est alors, en introduisant $L = L' + \frac{P_0^2}{E_v - E_c}$ et $N = N' + \frac{P_0^2}{E_v - E_c}$ qui traduisent le couplage de ces bandes avec la bande de conduction, de la forme

$$\begin{bmatrix} E_v + M(k_y^2 + k_z^2) + Lk_x^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & Nk_x k_y & Nk_x k_z \\ Nk_x k_y & E_v + M(k_x^2 + k_z^2) + Lk_y^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & Nk_y k_z \\ Nk_x k_z & Nk_y k_z & E_v + M(k_x^2 + k_y^2) + Lk_z^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{bmatrix} \quad (40)$$

Les énergies au voisinage de Γ s'expriment alors dans les directions principales en fonction de L , M et N (par définition, $L < M < -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$):

$$(100) \quad \begin{cases} E(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + M \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 & 2 \times \text{deg.} \\ E(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + L \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \end{cases}$$

$$(110) \quad \begin{cases} E(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{L+M-N}{2} \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \\ E(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + M \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \\ E(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{L+M+N}{2} \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \end{cases} \quad (41)$$

$$(111) \quad \begin{cases} E(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{L+2M-N}{3} \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 & 2 \times \text{deg.} \\ E(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{L+2M+2N}{3} \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \end{cases}$$

La bande de trous lourds, d'énergie la plus élevée au voisinage de Γ , est deux fois dégénérée dans les directions (100) ou (111) ; cette dégénérescence est levée dans la direction (110). Les bandes de trous lourds et légers sont anisotropes à cause de leur caractère p^[18].

Les tableaux 1 et 2 donnent les valeurs numériques des masses effectives obtenues par le calcul liaisons fortes en sp^3s^* , respectivement pour GaAs et InAs. Nous en déduisons les valeurs de L, M et N qui permettent de retrouver ces masses pour les trois bandes dans les trois directions. La résolution de ces neuf équations à seulement trois équations prouve la cohérence de notre calcul en liaisons fortes avec l'expression analytique des masses effectives obtenues par Kane^[17].

GaAs	m_{hh1}^*/m_0	m_{hh2}^*/m_0	m_{lh}^*/m_0
(100)	-0.425		-0.054
(110)	-1.375	-0.425	-0.049
(111)	-0.788		-0.048
L=-19.52, M=-3.35 et N=-19.41 en unité de $\hbar^2/2m_0$			

tableau 1 : valeurs des masses effectives au sommet des bandes de valence pour GaAs.

L'introduction de bandes s^* de symétrie s, dont Kane ne tenait pas compte ne change en effet pas la symétrie de l'hamiltonien mais l'expression de L, M et N en fonction des

InAs	m_{hh1}^*/m_0	m_{hh2}^*/m_0	m_{lh}^*/m_0
(100)	-0.476		-0.0217
(110)	-1.516	-0.476	-0.0210
(111)	-0.877		-0.0209
L=-47.08, M=-3.10 et N=-46.86 en unité de $\hbar^2/2m_0$			

tableau 2 : valeurs des masses effectives au sommet des bandes de valence pour InAs.

paramètres d'interactions liaisons fortes. Après avoir montré la cohérence entre notre calcul liaisons fortes et le modèle $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane dans une description sans couplage spin-orbite, nous allons maintenant montrer les modifications de ces relations entre masses effectives quand on tient compte de ce couplage.

1.4.2 Calcul des relations entre masses avec couplage spin-orbite

1.4.2.a Comparaison de l'hamiltonien de Kane et de notre calcul en liaisons fortes

L'hamiltonien de spin-orbite s'écrit dans la base des fonctions de Bloch comme

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} (\vec{\nabla}V \wedge \vec{P}) \cdot \vec{\sigma} + \frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2} (\vec{\nabla}V \wedge \vec{k}) \cdot \vec{\sigma} \quad (42)$$

où le second terme provient de l'action de \vec{P} sur la partie en $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$. Kane a décrit l'hamiltonien total sous la forme

$$\begin{bmatrix} H_{int} & H'_{so} \\ H'_{so} & H_{int} \end{bmatrix} \quad (43)$$

où H_{int} est l'hamiltonien 3×3 sans couplage spin-orbite décrit précédemment et H'_{so} l'hamiltonien obtenu en négligeant le deuxième terme de H_{so} . On se reportera à la référence^[17] pour l'expression de l'hamiltonien dans la base $|J_{m,i}\rangle$ des fonctions propres des bandes de trous en Γ . L'expression analytique des masses effectives de trous n'est pas simple dans la direction (110) ; on obtient pour les deux autres directions

$$(100) \quad \begin{cases} E_{hh}(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + M \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \\ E_{lh}(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{2L+M}{3} \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \\ E_{so}(\vec{k}) = -\Delta_0 + E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{L+2M}{3} \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \end{cases} \quad (44)$$

$$(111) \quad \begin{cases} E_{hh}(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{L+2M-N}{3} \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \\ E_{lh}(\vec{k}) = E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{L+2M+N}{3} \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \\ E_{so}(\vec{k}) = -\Delta_0 + E_v + \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} + \frac{L+2M}{3} \right) \cdot \|\vec{k}\|^2 \end{cases}$$

où L, M et N sont les mêmes paramètres que pour le calcul sans couplage spin-orbite et E_v est l'énergie du haut de bande de valence. E_{hh} , E_{lh} et E_{so} sont respectivement les bandes de trous lourds, légers et de split-off.

Les relations entre masses effectives dans ce modèle $\vec{k} \cdot \vec{p}$ ne sont pas cohérentes avec les courbures de bandes calculées numériquement à partir de la structure de bandes en liaisons fortes. La masse de la bande de trous lourds dans les directions (100) et (111) est notamment modifiée par le couplage spin-orbite dans notre calcul en liaisons fortes.

Nous avons cherché les valeurs des paramètres L, M et N de l'hamiltonien de Kane qui décrivent correctement les masses de trous lourds et légers dans les directions (100) et (111). Les tableaux 3 et 4 regroupent, respectivement pour GaAs et InAs, les valeurs des masses effectives calculées en liaisons fortes. Les valeurs de L, M et N obtenues et les masses effectives de la bande de split-off que nous en avons déduites sont aussi indiquées.

	m_{hh}^*/m_0	m_{lh}^*/m_0	m_{so}^*/m_0	
	l.f.	l.f.	l.f.	anal.
(100)	-0.408	-0.072	-0.144	-0.122
(111)	-0.784	-0.066	-0.144	-0.122
L=-20.65, M=-3.45 et N=-20.72 en unité de $\hbar^2/2m_0$				

tableau 3 : valeurs des masses effectives calculées en liaisons fortes (l.f.) et à partir de L, M et N (anal.) pour GaAs.

	m_{hh}^*/m_0	m_{lh}^*/m_0	m_{so}^*/m_0	
	l.f.	l.f.	l.f.	anal.
(100)	-0.434	-0.0243	-0.086	-0.046
(111)	-0.877	-0.0236	-0.086	-0.046
L=-61.58 M=-3.30 et N=-61.85 en unité de $\hbar^2/2m_0$				

tableau 4 : valeurs des masses effectives calculées en liaisons fortes (l.f.) et à partir de L,M et N (anal.) pour InAs.

Pour décrire correctement les masses effectives des bandes de trous lourds et légers, nous devons modifier les valeurs de L, M et N calculées sans couplage spin-orbite. De plus, même à partir de ces valeurs modifiées, les masses effectives de split-off que nous déduisons de l'hamiltonien de Kane sont différentes de celles que nous calculons en liaisons fortes, jusqu'à un facteur deux pour InAs.

Le calcul en liaisons fortes par analogie avec la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$ va permettre d'expliquer ces différences.

L'expression de l'hamiltonien effectif de la bande de conduction la plus basse et des bandes de haut de valence (trois bandes dégénérées chacune deux fois en Γ) figure dans la référence^[16]. Pour plus de lisibilité, cet hamiltonien est présenté comme la somme de deux matrices exprimées en fonction de paramètres d'interactions à rapprocher du formalisme de Luttinger^[19] : les paramètres γ_1 , γ_2 et γ_3 s'expriment comme des fonctions linéaires de L,M et N (annexe 2).

La première matrice comprend tous les termes ne dépendant pas du couplage spin-orbite ; elle est identique à celle obtenue dans les calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$ classiques. Dans la seconde matrice, où figurent les termes dépendant du couplage spin-orbite, on observe deux types de termes ne figurant pas dans les précédents calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$ ^{[15],[17]}.

Le premier type de termes est dû à la partie linéaire en k de l'hamiltonien H_{so} qui n'a pas été négligée ici ; ces termes ne modifient pas la forme de l'hamiltonien mais affectent les valeurs de γ_i , donc les valeurs des paramètres de Kane L,M et N.

Le second type de termes supplémentaires linéaires en k modifie le couplage des trous lourds et légers avec les trous de split-off dans le seul cas des semiconducteurs III-V. Les fonctions à partir desquelles Kane développe l'hamiltonien au voisinage du point Γ ne sont en fait pas des fonctions propres de l'hamiltonien quand on tient compte du couplage spin-orbite.

En effet, les composantes des fonctions propres suivant chaque orbitale sont, dans ce calcul, implicitement construites comme égales en spin \downarrow et \uparrow aux composantes obtenues sans couplage spin-orbite. Les fonctions propres en Γ sont un mélange de fonctions s, p et s^* d'une part, de fonctions de l'anion et du cation d'autre part. Comme λ_A et λ_C sur l'anion et le cation sont différents, l'introduction du couplage spin-orbite modifie la répartition anion cation

des fonctions propres et un changement de base supplémentaire par rapport au cas des covalents est nécessaire pour diagonaliser l'hamiltonien avec couplage spin-orbite en Γ .

Ces interactions supplémentaires modifient les relations entre masses effectives. La masse des trous de split-off ne satisfait notamment pas la relation donnée par le modèle de Kane :

$$\frac{2}{m_{so}^*} = \frac{1}{m_{lh}^*} + \frac{1}{m_{hh}^*} \quad (45)$$

Les relations entre masses de trous lourds et légers vont maintenant être déterminées dans les directions (100), (110) et (111).

1.4.2.b Relations avec couplage spin-orbite entre masses de trous lourds et légers

La bande de split-off d'énergie inférieure de plusieurs kT au haut de bande de valence n'intervient généralement pas dans les propriétés électriques des semiconducteurs. L'expression de la masse de split-off est donc d'un intérêt moindre et il est intéressant de simplifier la forme de l'hamiltonien en ne décrivant que les bandes de trous lourds et légers. Dans l'hypothèse d'une bande interdite grande et d'un couplage spin-orbite fort, Luttinger^[19] a négligé les interactions des bandes de trous lourds et légers avec les autres bandes. Il a alors calculé, pour les covalents, la forme de l'hamiltonien des bandes de trous lourds et légers .

Ces hypothèses ne sont cependant pas réalistes et l'influence des interactions avec le bas de la bande de conduction et la bande de split-off n'est pas négligeable. Nous avons préféré tenir compte de ces interactions en les considérant comme des perturbations. Nous avons calculé la forme de l'hamiltonien effectif décrivant les bandes de trous lourds et légers. Nous obtenons un hamiltonien qui a encore la forme de l'hamiltonien de Luttinger, même pour un zincblende. Cependant, les paramètres γ_i sont alors modifiés car ils comprennent en plus des termes dépendant des interactions avec les autres bandes. Nous en déduisons l'expression des masses effectives de trous légers et lourds avec couplage spin-orbite dans les différentes directions :

$$\left\{ \begin{array}{l} (100) \quad E_{hh}(\vec{k})_{lh} = E_v - \frac{\hbar^2}{2m_0} [\gamma_1 \mp 2\gamma_2] \cdot \|\vec{k}\|^2 \\ (110) \quad E_{hh}(\vec{k})_{lh} = E_v - \frac{\hbar^2}{2m_0} [\gamma_1 \mp \sqrt{\gamma_2^2 + 3\gamma_3^2}] \cdot \|\vec{k}\|^2 \\ (111) \quad E_{hh}(\vec{k})_{lh} = E_v - \frac{\hbar^2}{2m_0} [\gamma_1 \mp 2\gamma_3] \cdot \|\vec{k}\|^2 \end{array} \right. \quad (46)$$

Nous indiquons, dans les tableaux 5 et 6, respectivement pour GaAs et InAs, les valeurs des masses effectives de trous lourds et légers calculées en liaisons fortes et les valeurs

de γ_i que l'on peut en déduire. Nous rappelons également les valeurs des masses de split-off calculées en liaisons fortes.

	m_{hh}^*/m_0	m_{lh}^*/m_0	m_{so}^*/m_0
(100)	-0.408	-0.072	-0.144
(110)	-0.646	-0.068	-0.144
(111)	-0.784	-0.066	-0.144
$\gamma_1=8.19, \gamma_2=2.87$ et $\gamma_3=3.45$ en unité de $\hbar^2/2m_0$			

tableau 5 : masses effectives de trous en liaisons fortes pour GaAs.

	m_{hh}^*/m_0	m_{lh}^*/m_0	m_{so}^*/m_0
(100)	-0.434	-0.0243	-0.086
(110)	-0.702	-0.0239	-0.086
(111)	-0.877	-0.0237	-0.086
$\gamma_1=21.66, \gamma_2=9.68$ et $\gamma_3=10.26$ en unité de $\hbar^2/2m_0$			

tableau 6 : masses effectives de trous en liaisons fortes pour InAs.

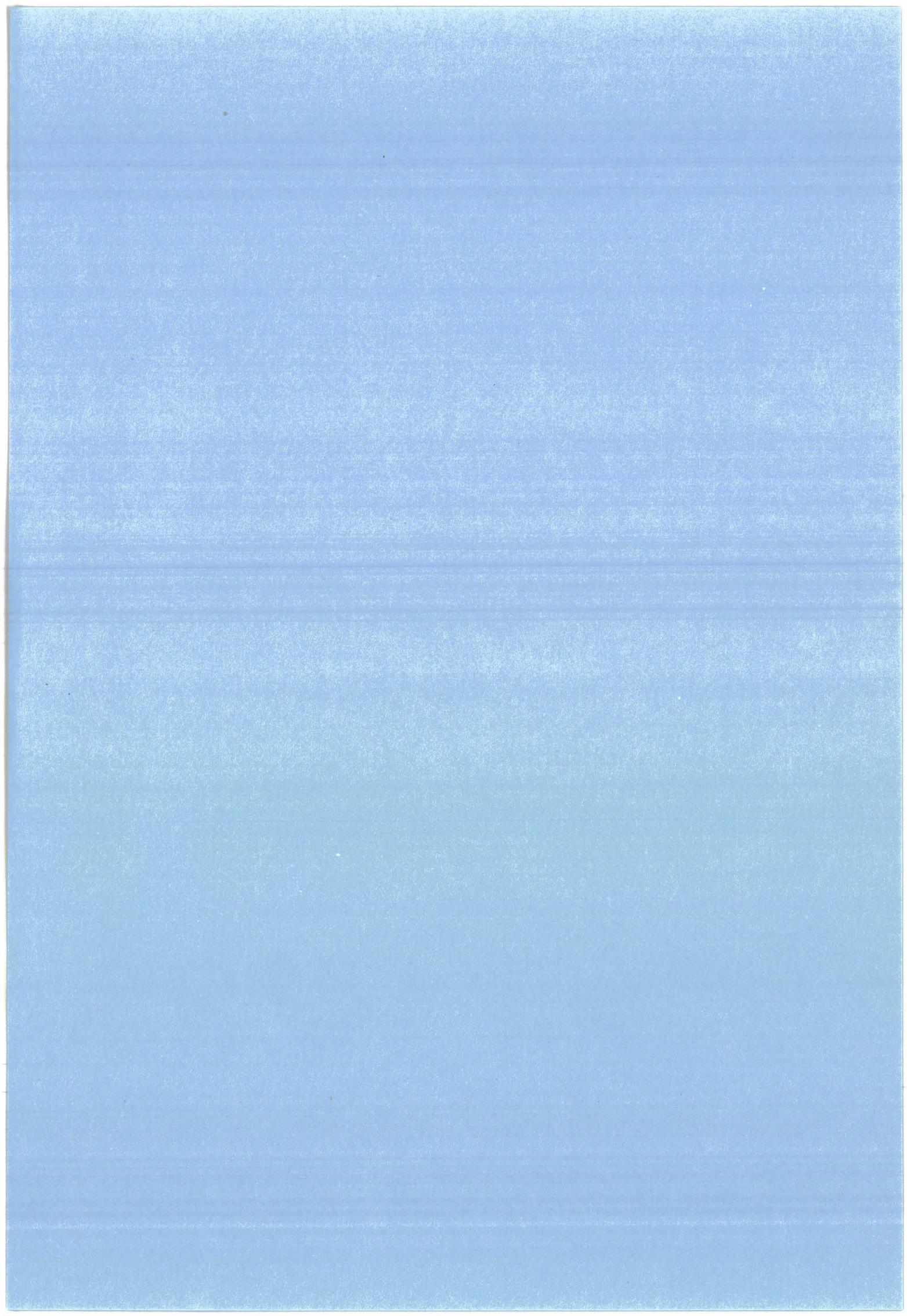
Nous décrivons les six masses à partir des trois γ_i . L'accord entre les masses calculées numériquement en liaisons fortes et les expressions analytiques données par l'équation (46) est donc parfait et nos résultats sont cohérents avec l'hamiltonien de Luttinger au voisinage de Γ . Comme la bande de conduction la plus basse, la bande de split-off est isotrope à cause de son caractère "s" en Γ . L'anisotropie de la bande de trous légers est très faible. L'anisotropie des bandes de trous lourds et légers est liée à la différence entre les valeurs de γ_2 et γ_3 . On introduit parfois le facteur d'anisotropie sous la forme

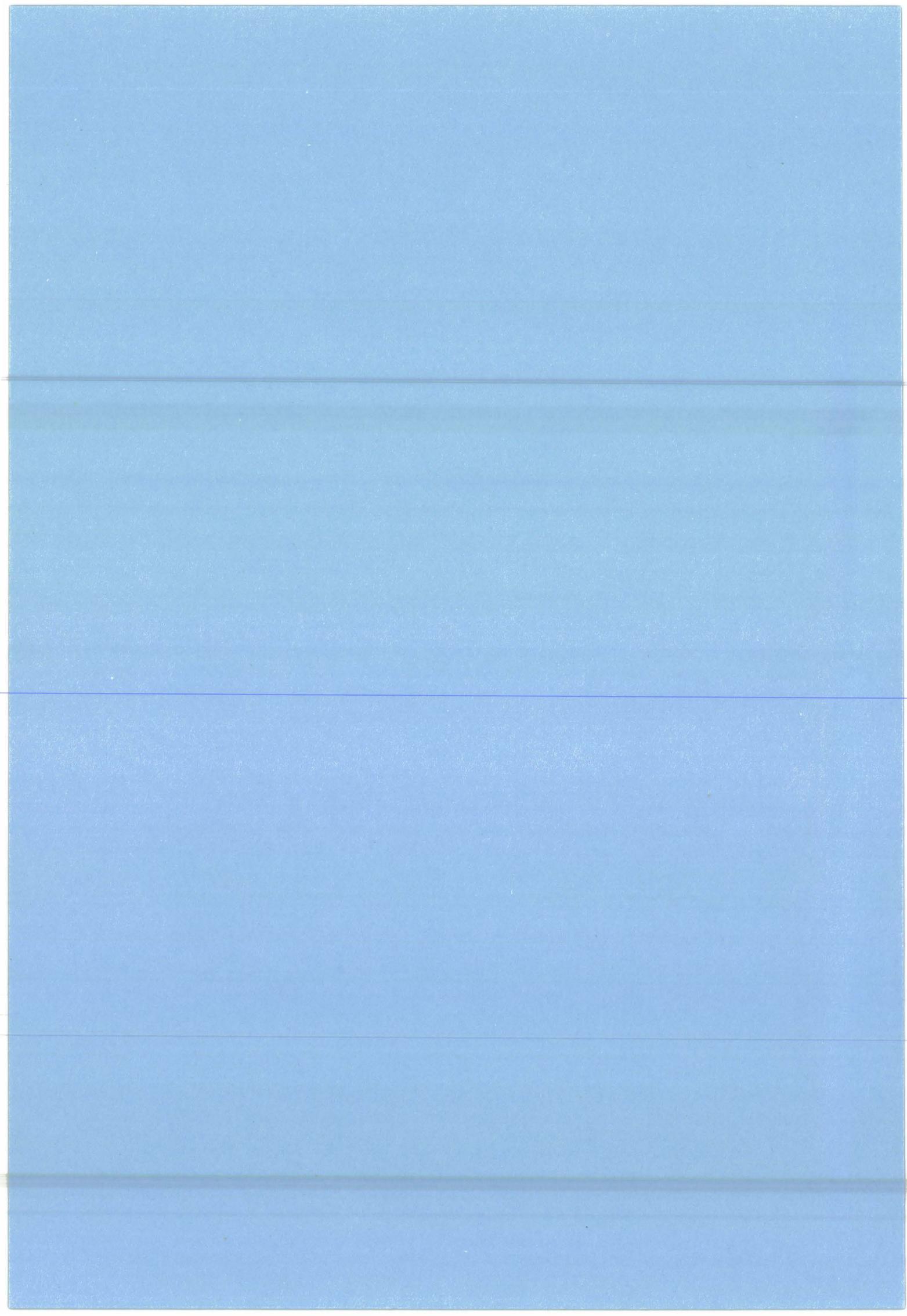
$$(\gamma_3 - \gamma_2) / \gamma_3 \quad (47)$$

Ce facteur d'anisotropie est en général faible pour les semiconducteurs non contraints, bien que pouvant atteindre 25% pour GaAs. Il ne faut cependant pas en déduire que les masses effectives sont isotropes, comme certains calculs le supposent^[20]. En effet, le facteur d'anisotropie ainsi défini ne tient pas compte de la valeur de γ_1 qui intervient pour le calcul des masses effectives : pour GaAs, la masse effective des trous lourds dans la direction (111) est par exemple double de celle dans la direction (100). Décrire la bande de trous lourds dans l'hypothèse d'une bande isotrope, en considérant la masse effective moyenne dans toutes les directions apparaît ainsi clairement être une source d'erreurs. Nous préférons donc parler de bandes anisotropes quand la masse effective de la bande varie fortement suivant les directions et dire que l'anisotropie de la bande de trous lourds est importante.

1.5 Conclusion

Nous avons tout d'abord abordé différentes descriptions en liaisons fortes aux premiers voisins des semiconducteurs en volume à l'équilibre. A cause du grand nombre de paramètres à ajuster, la représentation de la structure de bandes obtenue en décrivant le semiconducteur dans une base sp^3 n'a pu être améliorée en tenant compte des interactions avec les orbitales d. L'introduction d'une orbitale artificielle s^* permet par contre de mieux décrire les bandes de valence et la première bande de conduction. L'introduction des termes de couplage spin-orbite dans le formalisme des liaisons fortes décrit bien le décalage des bandes de valence. Cette bonne description des bandes de valence nous permettra, dans le chapitre 3, de calculer les discontinuités de bandes aux hétérojonctions entre deux semiconducteurs. A partir d'une description du semiconducteur dans une base sp^3s^* , nous avons aussi ajusté la masse effective de la première bande de conduction en Γ en conservant une représentation correcte des bandes de valence. Les masses de trous sont aussi relativement bien décrites avec ce jeu de paramètres. Les relations entre masses effectives ont ainsi pu être explicitées. Les masses effectives calculées dans les différentes directions pour les différentes bandes dans notre calcul liaisons fortes montrent le défaut des modèles analytiques existants. Au voisinage de Γ , en considérant les termes en \vec{k} comme des perturbations de l'hamiltonien diagonalisé en Γ , nous avons développé un calcul analytique des expressions des énergies au voisinage de Γ par analogie avec la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'oubli de certains termes dans les calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$ classiques tenant compte du couplage spin-orbite. Les relations entre masses que ces calculs prédisent en sont modifiées. Nous avons calculé l'expression analytique des masses effectives des bandes de trous lourds et légers au voisinage de Γ dans les directions principales. La masse de la bande de trous lourds varie fortement suivant les directions, ce qui caractérise une bande fortement anisotrope. Nous allons maintenant calculer, en liaisons fortes, l'évolution des bandes quand le semiconducteur est soumis à des forces extérieures. Il sera également fait appel à la modélisation analytique pour confirmer et expliquer nos résultats numériques.





Chapitre 2

Structure de bandes d'un semiconducteur contraint

Les systèmes à hétérojonction connaissent actuellement d'importants développements. Ils consistent en la superposition de couches de semiconducteurs différents. On a tout d'abord choisi des semiconducteurs accordés en maille mais les choix de semiconducteurs sont alors limités. La croissance de couches 2D de semiconducteurs fait maintenant l'objet de nombreuses études expérimentales. La maîtrise de la croissance 2D de couches régulières de semiconducteurs contraints en faible désaccord de maille (quelques pour cent) avec le substrat, permet maintenant un choix plus vaste des semiconducteurs que l'on peut juxtaposer. Cependant, il est essentiel de connaître les modifications des propriétés du semiconducteur quand il est contraint. La contrainte décale par exemple les bandes d'énergie et modifie donc les énergies d'excitation ; les phénomènes d'anisotropie qu'elle provoque sont aussi importants.

Dans ce chapitre, nous allons décrire la contrainte d'un semiconducteur, dans l'hypothèse d'élasticité, en fonction des coefficients de rigidité du semiconducteur formant la couche contrainte et des paramètres de maille de ce semiconducteur et du substrat. Nous décrirons alors les modifications de la structure de bande en Γ provoquées par la contrainte en ajustant la façon dont les bandes varient avec la contrainte. A l'aide du calcul analytique réalisé par analogie avec la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$, nous établirons alors la modification par la contrainte des courbures des bandes au voisinage de Γ . Nous calculerons alors en liaisons fortes les masses effectives des semiconducteurs $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraints au paramètre de maille d'InP.

2.1 Semiconducteur soumis à une force

Nous allons tout d'abord situer macroscopiquement les déformations que provoque l'application d'une force sur un matériau. Nous décrirons ensuite les contraintes hydrostatiques et uniaxiales et expliciterons les modifications de l'hamiltonien en Γ en fonction des potentiels de déformation. Nous aborderons enfin le cas de la contrainte provoquée par la croissance d'un semiconducteur non accordé en maille au substrat et exprimerons les variations d'énergie en Γ qui lui correspondent en fonction des potentiels de déformation, des paramètres de maille et des coefficients de rigidité.

2.1.1 Déformations provoquées par une force

Une force appliquée à un cristal peut être décrite au moyen de six composantes indépendantes X_x, Y_y, Z_z et X_y, Y_z, Z_x où la lettre majuscule indique la direction de la force et la lettre en indice indique la normale au plan sur lequel cette force s'applique.

Cette force provoque des déplacements atomiques dans le cristal. Nous supposons que ces déformations sont uniformes, donc que toutes les mailles sont déformées de la même manière. Soient \hat{x}, \hat{y} et \hat{z} les vecteurs unitaires orthogonaux de la maille cubique, nous pouvons exprimer les vecteurs de base de la maille déformée comme

$$\begin{cases} \hat{x}' = (1 + \varepsilon_{xx}) \cdot \hat{x} + \varepsilon_{xy} \cdot \hat{y} + \varepsilon_{xz} \cdot \hat{z} \\ \hat{y}' = \varepsilon_{yx} \cdot \hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy}) \cdot \hat{y} + \varepsilon_{yz} \cdot \hat{z} \\ \hat{z}' = \varepsilon_{zx} \cdot \hat{x} + \varepsilon_{zy} \cdot \hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz}) \cdot \hat{z} \end{cases} \quad (48)$$

En ne tenant compte que des termes du premier ordre en ε , nous en déduisons les six composantes de la déformation

$$\begin{cases} e_{xx} = \varepsilon_{xx} \\ e_{yy} = \varepsilon_{yy} \\ e_{zz} = \varepsilon_{zz} \\ e_{xy} = \hat{x}' \cdot \hat{y}' \approx \varepsilon_{xy} + \varepsilon_{yx} \\ e_{yz} = \hat{y}' \cdot \hat{z}' \approx \varepsilon_{yz} + \varepsilon_{zy} \\ e_{zx} = \hat{z}' \cdot \hat{x}' \approx \varepsilon_{zx} + \varepsilon_{xz} \end{cases} \quad (49)$$

Les trois premières correspondent à un allongement de la maille tandis que les trois autres correspondent à un déplacement angulaire. Dans les limites d'une force faible on peut alors faire l'hypothèse d'élasticité et définir les six composantes de la déformation comme des fonctions linéaires de la force (loi de Hooke). Les 36 coefficients ainsi introduits sont caractéristiques du matériau et sont appelées constantes de compliance élastique (S_{ij}). Inversement, on peut exprimer la force en fonction des déformations en introduisant les constantes de rigidité élastique C_{ij} . Dans le cas de semiconducteurs cristallisant dans une structure cubique, ces coefficients ne s'expriment qu'en fonction de trois constantes indépendantes caractéristi-

ques du semiconducteur C_{11} , C_{12} et C_{44} , à cause des symétries dans le cristal. La matrice de rigidité du cristal est alors de la forme :

$$\begin{array}{c}
 X_x \\
 Y_y \\
 Z_z \\
 X_y \\
 Y_z \\
 Z_x
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 e_{xx} \quad e_{yy} \quad e_{zz} \quad e_{xy} \quad e_{yz} \quad e_{zx} \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}
 \end{array} \right]
 \end{array}
 \quad (50)$$

De même la matrice de compliance élastique est de la forme

$$\begin{array}{c}
 e_{xx} \\
 e_{yy} \\
 e_{zz} \\
 e_{xy} \\
 e_{yz} \\
 e_{zx}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 X_x \quad Y_y \quad Z_z \quad X_y \quad Y_z \quad Z_x \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44}
 \end{array} \right]
 \end{array}
 \quad (51)$$

avec les relations

$$S_{11} + 2S_{12} = \frac{1}{C_{11} + 2C_{12}} \quad S_{11} - S_{12} = \frac{1}{C_{11} - C_{12}} \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (52)$$

Ces déformations du cristal modifient les positions des atomes ; les interactions qui dépendent de la distance entre les atomes en interaction vont donc varier. De plus, l'apparition possible de ruptures de symétrie crée de nouvelles interactions dans le cristal. Pour décrire les modifications de la structure de bandes que ces déformations provoquent, Schockley et Bardeen^[21] ont introduit la notion de potentiel de déformation, liée aux interactions électron-phonon dans le cristal, à partir de laquelle nous allons maintenant décrire les modifications d'énergie en Γ provoquées par différents types de contrainte.

2.1.2 Potentiels de déformation et contraintes

Il est expérimentalement très difficile de mesurer les potentiels de déformation absolus des bandes. Nous introduisons donc les potentiels de déformation "a", "b" et "c" qui correspondent à la différences entre les potentiels de déformation en Γ de la première bande de conduction et ceux des bandes de valence les plus hautes. La mesure de la variation des différences d'énergie en Γ entre deux bandes quand le semiconducteur est contraint permet de déduire les valeurs de ces potentiels. En négligeant les modifications du couplage spin-or-

bite dues à la contrainte, la modification de l'hamiltonien dû à la contrainte en Γ peut s'écrire comme^[22]

$$H_e = -a \cdot (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})I - 3b \cdot \left[(L_x^2 - \frac{1}{3}L^2) e_{xx} + c.p \right] - \frac{6d}{\sqrt{3}} \cdot [\{L_x L_y\} e_{xy} + c.p] \quad (53)$$

où I est l'opérateur Identité, L est le moment cinétique orbital, $\{L_x L_y\} = 0.5 \cdot (L_x L_y + L_y L_x)$ et où c.p désigne les permutations circulaires des indices x, y et z. La première bande de conduction est prise comme référence. Le premier terme de H_e peut aussi s'écrire en fonction du volume V de la maille comme

$$-a \cdot (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) = -a \cdot \frac{dV}{V} \quad (54)$$

Nous allons expliciter cet opérateur de contrainte en fonction des différents potentiels de déformation pour des types de contrainte particuliers.

On contraint hydrostatiquement un semiconducteur en imposant une force dont les seules composantes non nulles X_x , Y_y et Z_z sont égales. Ceci s'obtient en introduisant le semiconducteur dans une enceinte sous pression. Les composantes e_{xx} , e_{yy} et e_{zz} de la contrainte sont alors égales, les autres nulles. Une telle contrainte provoque une variation uniforme de toutes les distances interatomiques sans qu'il y ait de modification des orientations des vecteurs position, donc de rupture de symétrie. Cette variation des distances dans le cristal provoque une variation du volume $\frac{dV}{V} = 3e_{xx}$ et l'opérateur de contrainte en Γ se réduit à :

$$H_e = -3a \cdot e_{xx}I \quad \text{d'où} \quad dE = -a \cdot \frac{dV}{V} \quad (55)$$

Une contrainte hydrostatique provoque ainsi un simple décalage des énergies des bandes de valence par rapport à la première bande de conduction en Γ . **"a" caractérise ainsi la relation entre la variation de volume et la modification du gap.**

Une contrainte uniaxiale, que nous prenons ici dans la direction (001), est provoquée par une force dont la seule composante non nulle est Z_z . La déformation a pour seules composantes non nulles $e_{zz} = S_{11} \cdot Z_z$ et $e_{yy} = e_{xx} = S_{12} \cdot Z_z$. L'hamiltonien de contrainte s'écrit alors comme^[23]

$$H_e = -a \cdot (S_{11} + 2S_{12}) Z_z I - 3b \cdot (S_{11} - S_{12}) \cdot Z_z \cdot (L_z^2 - \frac{1}{3}L^2) \quad (56)$$

Le potentiel de déformation "b" caractérise ainsi le décalage du haut des bandes de valence quand on soumet le semiconducteur à une contrainte uniaxiale suivant (001).

Pour contraindre uniaxialement le semiconducteur dans la direction (111), on applique une force dont les six composantes non nulles sont égales et notées $Z/3$. Une telle contrainte crée

des déformations complexes du cristal car e_{xy} , e_{yz} et e_{zx} ne sont alors plus nulles. L'hamiltonien de contrainte s'écrit alors en fonction de "d" :

$$H_e = -a \cdot (S_{11} + 2S_{12}) Z \cdot I - \frac{6d}{\sqrt{3}} \cdot [\{L_x L_y\} + c.p] \cdot \frac{S_{44}}{2} \cdot \frac{Z}{3} \quad (57)$$

Le potentiel de déformation d caractérise ainsi les modifications d'énergie par les cisaillements provoqués par une contrainte uniaxiale suivant (111).

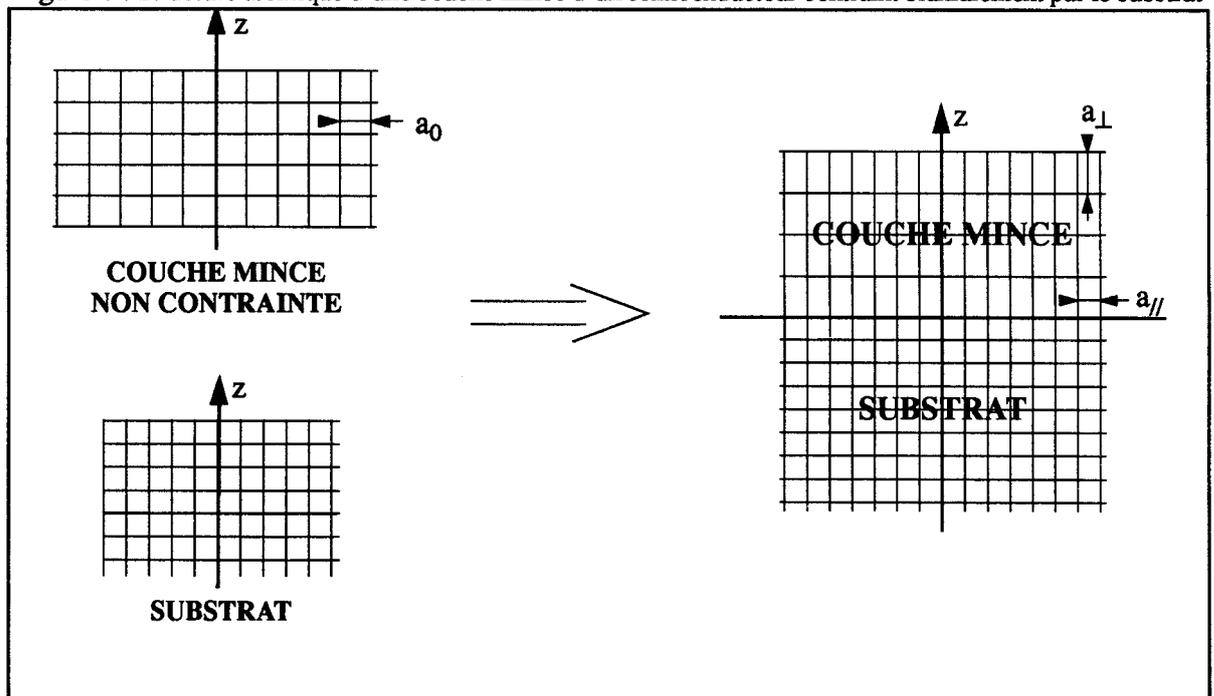
Le cristal, pour augmenter sa stabilité, provoque alors le décalage d'un réseau cubique faces centrées par rapport à l'autre dans le cas des matériaux zincblende, ce qui conduit à des effets de piézoélectricité.

Une contrainte uniaxiale suivant (110) se décompose en une contrainte uniaxiale suivant (111) et une contrainte uniaxiale suivant (001). "b" et "d" interviennent alors dans la description des modifications de bandes en Γ . La suite de ce travail ne concerne que des semiconducteurs que l'on fait croître dans la direction (001). Nous allons expliciter la contrainte biaxiale à laquelle le semiconducteur est alors soumis et en déduire les décalages des bandes en Γ .

2.1.3 Contrainte biaxiale d'un semiconducteur

Lorsque l'on dépose, par une croissance 2D dans la direction (001), une couche mince d'un semiconducteur non accordé en maille au substrat, le substrat, qui est épais, impose son paramètre de maille dans les plans parallèles à l'interface. Le semiconducteur est alors soumis à une contrainte biaxiale.

Figure 8 : Structure atomique d'une couche mince d'un semiconducteur contraint biaxialement par le substrat



Au delà d'une épaisseur appelée épaisseur critique, d'autant plus grande que la contrainte est faible, le cristal parvient à une meilleure stabilité par dislocations ou création d'îlots^{[24],[25]}. Cependant, pour des couches d'épaisseur inférieure à l'épaisseur critique, on peut faire l'hypothèse d'une croissance régulière et donc d'une contrainte uniforme et la structure atomique est celle représentée dans la figure 8.

Le semiconducteur formant la couche mince est soumis, de la part du substrat, à une force dont les seules composantes non nulles sont X_x et Y_y . Cette force s'applique donc sur les plans perpendiculaires à la direction (001). Soit a_0 le paramètre de maille du semiconducteur non contraint, $a_{//}$ la distance entre atomes imposée par le substrat dans les plans parallèles à l'interface et a_{\perp} la distance entre atomes du semiconducteur contraint dans la direction de croissance (001), nous pouvons exprimer la relation entre ces trois paramètres en écrivant que la composante Z_z de la force est nulle :

$$2C_{12}e_{xx} + C_{11}e_{zz} = 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{a_{\perp}}{a_{//}} = \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right) \frac{a_0}{a_{//}} - 2\frac{C_{12}}{C_{11}} \quad (58)$$

Nous pouvons décomposer la contrainte biaxiale suivant les plans parallèles au plan de croissance en une partie purement hydrostatique et une partie uniaxiale suivant (001). Les composantes de la partie uniaxiale de la déformation s'expriment comme

$$e_u^{xx} = \frac{1 - a_{\perp}/a_{//}}{1 + a_{\perp}/a_{//} + C_{11}/C_{12}} = e_u^{yy} \quad (59)$$

$$e_u^{zz} = -\frac{C_{11} + C_{12}}{C_{12}} \cdot e_u^{xx}$$

alors que la partie hydrostatique de la déformation s'exprime comme

$$e_H = \frac{a_{//}}{a_0} \cdot \frac{1}{1 + e_u^{xx}} - 1 \quad (60)$$

En exprimant l'hamiltonien de contrainte dans la base $|J_{m,i}\rangle$ des fonctions propres des bandes en Γ , nous obtenons l'expression du décalage des énergies de bas de bande de conduction et des sommets de bandes de valence en Γ ^[23]. En tenant compte du couplage spin-orbite, nous exprimons ce décalage par rapport à $E_{V_{av}}$, l'énergie moyenne des sommets de bandes de valence comme :

$$\left\{ \begin{array}{l}
\Delta(E_C - E_{V_{av}}) = 3ae_H + a(e_u^{zz} + 2e_u^{xx}) \\
\Delta(E_{V_2} - E_{V_{av}}) = \frac{1}{3}\Delta_0 - b(e_u^{zz} - e_u^{xx}) \\
\Delta(E_{V_1} - E_{V_{av}}) = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{2}b(e_u^{zz} - e_u^{xx}) \\
\quad + \frac{1}{2}[\Delta_0^2 + 2\Delta_0 b(e_u^{zz} - e_u^{xx}) + 9b^2(e_u^{zz} - e_u^{xx})^2]^{0.5} \\
\Delta(E_{V_3} - E_{V_{av}}) = -\frac{1}{6}\Delta_0 + \frac{1}{2}b(e_u^{zz} - e_u^{xx}) \\
\quad - \frac{1}{2}[\Delta_0^2 + 2\Delta_0 b(e_u^{zz} - e_u^{xx}) + 9b^2(e_u^{zz} - e_u^{xx})^2]^{0.5}
\end{array} \right. \quad (61)$$

où Δ_0 est le décalage des bandes de valence dû au couplage spin-orbite, E_{V_1} , E_{V_2} et E_{V_3} sont respectivement les énergies des bandes de trous légers, lourds et de split-off. $E_{V_{av}}$ est modifiée par la contrainte. Pour le calcul des discontinuités de bandes, nous tiendrons compte de cette modification en considérant qu'une contrainte hydrostatique décale en réalité aussi l'énergie moyenne des sommets de bandes de valence par rapport à leur position quand le semi-conducteur n'est pas contraint. Nous introduirons alors les potentiels " a_c " et " a_v " pour la première bande de conduction et les hauts de bandes de valence. Leur différence est égale au potentiel de déformation " a " que nous avons introduit ci-dessus.

Dans le formalisme des liaisons fortes, nous allons maintenant décrire les semiconducteurs contraints biaxialement au paramètre de maille du substrat à partir de ces potentiels de déformation. Nous étudierons ensuite les modifications des courbures de bande dues à ce type de contrainte.

2.2 Description des potentiels de déformation en liaisons fortes

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les modifications de la structure de bandes d'un semiconducteur sous contrainte sont directement liées aux potentiels de déformation. Pour bien représenter les effets de la contrainte du semiconducteur sur la structure de bandes au voisinage du point Γ , il faut que les potentiels de déformation de notre modèle soient réalistes. Dans notre cas d'une croissance 2D où la contrainte est biaxiale, le potentiel de déformation " d " n'intervient pas et nous ne nous intéressons qu'aux valeurs des potentiels de déformation " a " et " b ".

Le déplacement des atomes provoqué par la contrainte modifie les distances, donc les interactions interatomiques. Pour les orbitales de symétrie s ou p, Harrison^{[26], [27]} a déterminé une loi universelle telle que, pour tous les semiconducteurs, l'interaction interatomique entre deux orbitales soit proportionnelle à l'inverse du carré de la distance d entre atomes premiers voisins. Il a donc défini ces interactions entre deux orbitales de symétrie α et β (s ou p) comme

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\eta_{\alpha\beta}}{d^2} \cdot \frac{\hbar^2}{m_0} \quad (62)$$

Les paramètres $\eta_{\alpha\beta}$ sont ajustés pour décrire correctement la structure de bande de tous les semiconducteurs. Dans le cas d'une description dans une base sp^3s^* , on considère que les interactions avec les bandes s^* , qui n'ont pas de réalité physique, sont indépendantes de la distance entre atomes. La prise en compte de ces interactions pour la description de la structure de bandes du semiconducteur modifie cependant les valeurs ajustées des paramètres $\eta_{\alpha\beta}$. A partir de ces lois, Blacha et al. ont calculé l'expression analytique des potentiels de déformation "b" en fonction des énergies atomiques et des coefficients $\eta_{\alpha\beta}$ ^[28].

Cependant, la loi de Harrison n'est pas tout à fait compatible avec nos jeux de paramètres sp^3s^* aux premiers voisins : l'équation (62) n'est pas vérifiée quand on passe d'un semiconducteur à l'autre. D'autres calculs ont montré^[29] que les interactions entre orbitales s varient beaucoup plus vite que d^{-2} . Les orbitales s sont en effet beaucoup plus localisées sur l'atome que les orbitales p . La variation, en fonction de la distance, de la probabilité de présence d'un électron sur cette orbitale est donc beaucoup plus forte.

La méthode que nous avons choisie est donc quelque peu différente. Nous conservons les paramètres de Vogl pour décrire les semiconducteurs non contraints. Puis nous calculons la loi de variation en fonction de la distance interatomique à donner aux différents types d'interactions pour obtenir des potentiels de déformation "a" proches des valeurs expérimentales pour toute la gamme des semiconducteurs III-V. Nous obtenons ainsi une loi de variation "universelle" des paramètres d'interaction en fonction de la distance. Nous allons tout d'abord décrire cet ajustement du potentiel de déformation "a" dans le cadre d'un jeu de paramètres sp^3s^* . Nous décrirons ensuite l'ajustement de "b".

2.2.1 Description du potentiel de déformation hydrostatique

Nous cherchons à décrire la dépendance des interactions interatomiques $H_{\alpha\beta}$ dans le semiconducteur sous contrainte sous la forme

$$H_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta}^0 \cdot \left(\frac{d_0}{d}\right)^{n_{\alpha\beta}} \quad (63)$$

où d_0 est la distance interatomique sans contrainte, $H_{\alpha\beta}^0$ est le paramètre d'interaction dans le semiconducteur non contraint et α, β indiquent le type des deux orbitales en interaction.

Nous avons vu que la variation des interactions en fonction de la distance est différente selon les types d'orbitales en interaction. Les $n_{\alpha\beta}$ sont donc différents. En suivant la notation de Slater et Koster [8], seules les valeurs de n_{ss} , $n_{pp\sigma}$ et $n_{pp\pi}$ influent sur le potentiel de déformation hydrostatique "a". $n_{pp\sigma}$ et $n_{pp\pi}$ modifient le potentiel "a_v" et n_{ss} le potentiel "a_c". Ces valeurs de $n_{\alpha\beta}$ sont ajustées pour décrire l'ensemble des potentiels de déformation "a" des semiconducteurs du mieux possible. Nous obtenons

$$n_{ss} = 3.7 \quad n_{pp\sigma} = 1.96 \quad n_{pp\pi} = 2.16 \quad (64)$$

Les autres $n_{\alpha\beta}$ sont fixées à 2 suivant la loi en d^{-2} de Harrison.

	GaAs	InAs	GaSb	AlSb	InSb	InP	GaP
<i>a exp.</i>	-9.2	-6.0	-8.3	-5.9	-7.7	-6.4,-6.6	-9.3,-9.9
<i>a calc.</i>	-8.3	-6.9	-8.2	-7.5	-7.0	-6.5	-9.7
<i>b exp.</i>	-2.0	-1.8	-2.0	-1.4	-2.0	-2.0,-1.6	-1.8,-1.5
<i>b calc.</i>	-2.8	-2.3	-2.3	-2.1	-2.0	-2.1	-2.8

tableau 7 : Valeurs calculées de a et b comparées aux valeurs expérimentales

Les valeurs de "a" et de "b" alors obtenues sont comparées dans le tableau 7 aux valeurs expérimentales^[31] pour les semiconducteurs III-V étudiés. L'accord est globalement bon : la différence entre les valeurs calculées et expérimentales du potentiel de déformation "a" ne dépasse pas 10 %. Le couplage spin-orbite ne modifie pas les valeurs obtenues^[32]. Le potentiel de déformation "b" est, dans notre modèle, indépendant de la loi de variation des interactions interatomiques en fonction de la distance. Les valeurs de "b" indiquées dans le tableau 7 dépendent seulement des valeurs des paramètres liaisons fortes sans contrainte. Nous allons maintenant décrire leur ajustement en introduisant des termes de dérive sous contrainte.

2.2.2 Description du potentiel de déformation uniaxiale

Le potentiel de déformation b est lié aux déformations angulaires qui apparaissent quand le semiconducteur est soumis à une contrainte uniaxiale. Dans notre cas d'une contrainte suivant (001), si les orbitales p_x , p_y ou p_z sont toujours orthogonales, les probabilités de présence d'un électron sur une orbitale se modifient. Les déplacements dissymétriques des atomes voisins de l'atome considéré modifient le potentiel qu'ils créent sur le site de cet atome. En s'inspirant du travail de Slater et Koster^[8], nous pouvons remarquer que seules les composantes des orbitales suivant le vecteur directeur entre les deux atomes en interaction interviennent. Nous pouvons alors introduire les paramètres de dérive V_{sp} entre une orbitale s et une orbitale p et V_σ et V_π entre deux orbitales p. Nous en déduisons l'expression sous contrainte des interaction intraatomiques sur un atome i de la maille élémentaire :

$$\begin{aligned} \langle s | H | p_\alpha \rangle &= V_{sp} \cdot \sum_j \tilde{\alpha} \cdot \hat{r}_{ij} \\ \langle p_\alpha | H | p_\beta \rangle &= (V_\sigma - V_\pi) \cdot \sum_j (\tilde{\alpha} \cdot \hat{r}_{ij}) \cdot (\tilde{\beta} \cdot \hat{r}_{ij}) \quad \alpha \neq \beta \\ \langle p_\alpha | H | p_\alpha \rangle &= V_\sigma \cdot \sum_j (\tilde{\alpha} \cdot \hat{r}_{ij})^2 + V_\pi \cdot \sum_j [1 - (\tilde{\alpha} \cdot \hat{r}_{ij})^2] - 4(V_\sigma + 2V_\pi)/3 \end{aligned} \quad (65)$$

où j est l'indice des quatre premiers voisins de l'atome i, \hat{r}_{ij} est le vecteur position de l'atome j par rapport à l'atome i et α et β indiquent l'axe de symétrie des orbitales p. Le terme V_{sp} n'intervient pas pour la détermination du potentiel de déformation b, aussi l'avons nous supposé nul. Le potentiel de déformation "b" est seulement fonction de la différence $V_\sigma - V_\pi$.

Nous avons choisi d'imposer $V_{\sigma} = -V_{\pi}$ pour diminuer les degrés de liberté de ces paramètres. Pour simplifier l'ajustement de "b", nous avons aussi considéré que les paramètres de dérive sur le cation sont égaux à ceux sur l'anion. L'influence de la variation de ces termes de dérive en fonction de la distance interatomique est très faible et nous la négligeons.

Cette méthode nous permet d'obtenir exactement les potentiels de déformation expérimentaux donnés dans le tableau 7 pour les semiconducteurs III-V étudiés. Les valeurs des termes de dérive qui permettent de bien décrire le potentiel de déformation "b" sont indiquées, pour InAs et GaAs, dans le tableau 8.

	V_{σ}	V_{π}
InAs	0.3	-0.3
GaAs	0.6	-0.6

tableau 8 : valeurs des paramètres V_{σ} et V_{π}

Ces termes diffèrent cependant sensiblement d'un semiconducteur à l'autre et cette méthode n'a pas le caractère "universel" de l'ajustement du potentiel "a". Nous ne pourrions pas décrire de cette façon les semiconducteurs quand nous calculerons les discontinuités de bande aux hétérojonctions entre deux semiconducteurs au chapitre 3. En effet les valeurs ajustées des potentiels d'interaction intraatomiques sont très différentes d'un semiconducteur à l'autre et nous ne savons donc pas comment décrire les déformations angulaires à l'interface par cette méthode. La description de cette interface à l'aide des paramètres de l'un ou de l'autre des semiconducteurs en présence engendre une incertitude importante sur la discontinuité obtenue. Cependant, pour l'étude d'un semiconducteur sous contrainte, cette description nous permet de prendre en compte correctement les effets de la contrainte biaxiale sur les bandes au voisinage du point Γ . Nous allons maintenant étudier les modifications des masses effectives en Γ d'un semiconducteur contraint biaxialement au substrat.

2.3 Evolution des bandes au voisinage de Γ avec la contrainte biaxiale

Le cas abordé ici est la croissance dans la direction z d'une couche de semiconducteur non accordé en maille au substrat. Les modifications des bandes d'énergie au voisinage du point Γ sont ici tout d'abord abordées à partir du calcul analytique. Nous calculons ensuite numériquement en liaisons fortes l'évolution des masses effectives du système $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint biaxialement au paramètre de maille d'InP pour confirmer les résultats du calcul analytique et donner un ordre de grandeur de ces modifications.

2.3.1 Evolution observée dans le cadre du calcul $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Le calcul analytique de l'hamiltonien par analogie avec la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$ sous contrainte ainsi que les notations employées pourront être trouvées dans la référence^[33]. La méthode est identique à celle employée pour décrire un semiconducteur non contraint. On ne prend en compte que les termes de contrainte d'ordre 1. Nous pouvons néanmoins tirer des

informations importantes de la forme analytique de cet hamiltonien. Nous allons ainsi mettre en évidence le fait que la contrainte provoque des levées de dégénérescence et des croisements de bandes.

2.3.1.a Levées de dégénérescence dues à la contrainte

A cause du spin, toutes les bandes sont dégénérées deux fois en l'absence de contrainte. Nous calculons la forme de l'hamiltonien réduit de ces bandes au voisinage de Γ , comme indiqué au paragraphe 1.3, pour déceler si la contrainte crée des interactions entre elles et lève donc leur dégénérescence.

Les bandes d'énergie de split-off et de bas de bande de conduction sont de symétrie "s" en Γ et leur comportement sous contrainte est plus simple que celui des sommets de bandes de valence. Nous pouvons, pour chaque type de bandes, exprimer l'hamiltonien sous contrainte. Ces bandes sont deux fois dégénérées et l'hamiltonien réduit est de dimension deux. Dans le cas d'une contrainte faible, nous pouvons donc exprimer l'hamiltonien de la première bande de conduction dans la base de ses fonctions propres en Γ sans contrainte sous la forme

$$\begin{bmatrix} H_e & V_e \\ V_e^* & H_e \end{bmatrix} \quad (66)$$

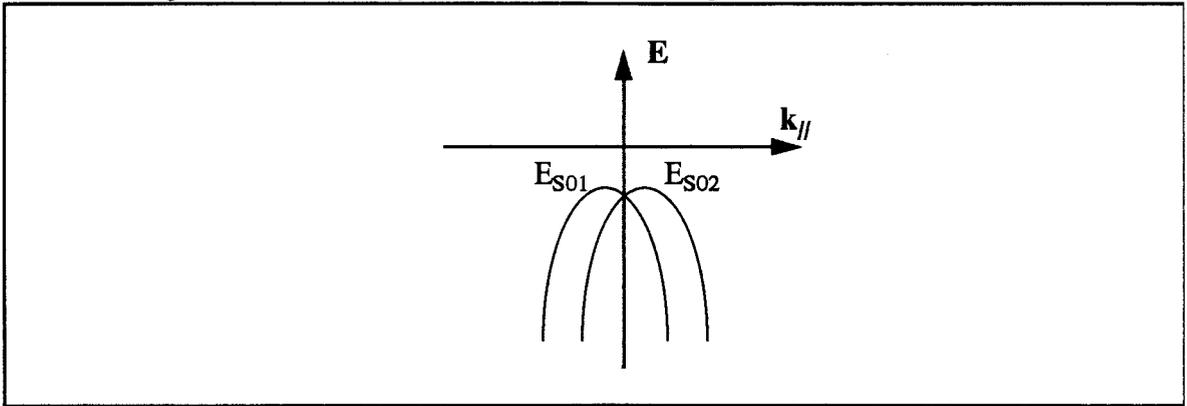
où H_e est fonction de \vec{k} , des paramètres liaisons fortes et de termes de contrainte. Quand le semiconducteur est covalent, V_e est nul quel que soit le type de la contrainte. Dans le cas d'un III-V, V_e est nul si e_{xy} , e_{yz} et e_{zx} sont nuls. Pour une contrainte biaxiale, la dégénérescence des bandes d'électrons est donc conservée.

L'hamiltonien des bandes de split-off s'exprime de même sous la forme

$$\begin{bmatrix} H_{so} & V_{so} \\ V_{so}^* & H_{so} \end{bmatrix} \quad (67)$$

V_{so} est proportionnel à la quantité $k_x + ik_y$. Pour une contrainte biaxiale, les bandes de split-off voient alors leur dégénérescence levée dans les directions parallèles.

Figure 9 : Levée de dégénérescence des bandes de split-off sous contrainte biaxiale



La figure 9 représente le schéma des bandes de split-off au voisinage de Γ sous contrainte biaxiale. Cette levée de dégénérescence n'est pas incompatible avec l'invariance par renversement du temps qui impose $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$.

Nous considérons l'hamiltonien non contraint dans la base qui le diagonalise en Γ et qui découple les bandes de trous lourds et légers. La dégénérescence des bandes de trous E_{V1} et E_{V2} est levée par la contrainte. Notre hamiltonien effectif est donc de dimension quatre. Nous remarquons que la contrainte engendre des termes hors diagonale pour les zincblende, du même type que pour les bandes de split-off. Ces termes lèvent, dans les directions parallèles, la dégénérescence due au spin. Par contre, la dégénérescence n'est pas levée dans la direction de croissance.

Ces levées de la dégénérescence de spin dans la direction parallèle pour les III-V contraints sont liées aux termes de l'hamiltonien non contraint 1.4.2.a qui sont oubliés dans les calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de référence. Elle sont en fait faibles : pour une contrainte de 7%, le décalage du maximum d'énergie des bandes de trous E_{V1} est de l'ordre du $1/1000^e$ de la demi zone de Brillouin. De plus, les deux bandes dégénérées à cause du spin quand le semiconducteur n'est pas contraint sont seulement décalées : leur masse effective est notamment identique et nous ne les séparerons plus par la suite. Cependant, quand on cherche les valeurs propres de l'hamiltonien d'un semiconducteur contraint, il ne faut pas postuler que les bandes sont dégénérées à cause du spin mais bien diagonaliser l'hamiltonien complet, de taille double^[34].

2.3.1.b Croisement des bandes de trous "lourds" et "légers"

Nous appelons ici bande de trous "lourds" ("légers") la bande dont la masse effective était lourde (légère) dans le semiconducteur non contraint. Le seul cas des covalents est ici présenté pour simplifier l'expression analytique des énergies au voisinage de Γ . Pour les zincblende, des termes proportionnels à \vec{k} apparaissent dans l'expression de l'énergie, qui traduisent les levées de dégénérescence. Ce cas des zincblende sera étudié par le calcul numérique en liaisons fortes dans le paragraphe suivant.

La contrainte décale les bandes en Γ . D'après l'équation (61), c'est la bande de trous "lourds" (E_{V2}) qui a une énergie supérieure en Γ sous contrainte compressive, c'est à dire quand le paramètre de maille du substrat est inférieur à celui de la couche déposée (les potentiels de déformation et e_{zz} sont négatifs dans l'équation (61)). Inversement, sous contrainte extensive, c'est la bande de trous "légers" (E_{V1}) qui a une énergie supérieure en Γ .

Nous pouvons ainsi identifier les bandes de trous par leur comportement au point Γ sous contrainte. En développant l'hamiltonien $\vec{k} \cdot \vec{p}$ d'un covalent réduit aux bandes E_{V1} et E_{V2} au voisinage de Γ , nous obtenons l'expression des énergies des bandes E_{V1} et E_{V2} au voisinage de Γ dans la direction k_z parallèle à l'axe de croissance :

$$E_{V1}(0, 0, k_z) \approx E_V - a_1 e_{zz} \pm a_2 e_{zz} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_0} (\gamma_{1\perp} \pm 2\gamma_{2\perp}^Q) \quad (68)$$

A partir de l'expression analytique de a_1 et a_2 , nous avons calculé leurs valeurs pour différents semiconducteurs ; a_1 et a_2 sont tels que $a_2 < a_1 < 0$. Le terme de signe $-a_2 e_{zz}$ correspond donc à une bande qui monte quand e_{zz} est positif et que nous identifions à E_{V2} . De même nous obtenons dans la direction (100), qui est une direction parallèle au plan de croissance,

$$E_{V1}(k_x, 0, 0) \approx E_V - a_1 e_{zz} \pm a_2 e_{zz} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_0} (\gamma_{1\parallel} \mp 2\gamma_{2\parallel}^Q) \quad (69)$$

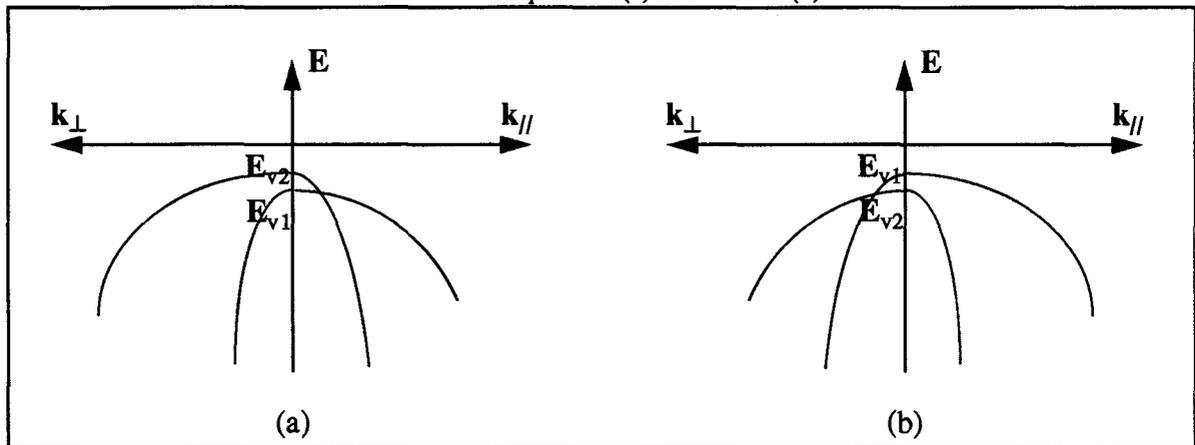
Cette dernière expression a été obtenue en considérant les termes en k^2 petits devant les termes de contrainte et n'est donc pas valide quand le semiconducteur n'est pas contraint.

Dans le cas d'une contrainte très faible, les termes $\gamma_{1\parallel}$ et $\gamma_{1\perp}$ s'expriment comme des fonctions linéaires de la contrainte et sont égaux, quand la contrainte devient nulle, au terme γ_1 introduit dans l'hamiltonien non contraint. Le terme $\gamma_{2\perp}^Q$ tend de même vers γ_2 quand la contrainte tend à s'annuler mais ce n'est pas le cas de $\gamma_{2\parallel}^Q$. Nous avons calculé les valeurs de ces termes pour les différents semiconducteurs et ils vérifient

$$\gamma_{1\perp} > 2\gamma_{2\perp}^Q > 0 \quad \text{et} \quad \gamma_{1\parallel} > 2\gamma_{2\parallel}^Q > 0 \quad (70)$$

Les équations 68 et 69 nous montrent alors une inversion des masses effectives des bandes E_{V1} et E_{V2} dans la direction parallèle. La masse de la bande E_{V2} reste lourde dans la direction de croissance (001) mais devient légère dans les directions parallèles. De même, la masse de la bande E_{V1} reste légère dans la direction de croissance mais devient lourde dans les directions parallèles. Cette inversion se produit en compression comme en extension. La figure 10 schématise la structure des bandes E_{V1} et E_{V2} au voisinage de Γ pour une contrainte faiblement compressive et faiblement extensive.

Figure 10 : Représentation schématique des bandes E_{v1} et E_{v2} d'un semiconducteur soumis à une contrainte biaxiale compressive (a) et extensive (b)



Dans le cas d'une contrainte faiblement compressive, la bande de valence E_{v2} d'énergie supérieure en Γ a une masse effective lourde dans la direction de croissance mais plus légère que celle de la bande E_{v1} dans la direction parallèle et il y a donc croisement des bandes dans la direction parallèle. Quand la contrainte est faiblement extensive, la bande E_{v1} , d'énergie supérieure en Γ , a une masse lourde dans la direction parallèle mais légère dans la direction de croissance et il y a croisement des bandes dans la direction de croissance. Le croisement des bandes de trous E_{v1} et E_{v2} et les inversions de masses observés sont en accord avec un calcul $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [36]. Ces inversions de bandes sont à prendre en compte quand on cherche à alléger la masse effective parallèle de la bande de valence la plus haute, qui détermine la conduction par trous. Il est alors préférable de contraindre compressivement le semiconducteur, même si c'est la bande de "trous lourds" qui a l'énergie la plus grande au point Γ .

Il faut garder en mémoire que l'hamiltonien $\vec{k} \cdot \vec{p}$ que nous avons calculé n'est valide qu'à l'ordre 2 en k et à l'ordre 1 en terme de contrainte. On ne peut donc pas estimer, à partir de cet hamiltonien, l'évolution des masses loin du point Γ en en déduisant les termes d'ordre supérieur à 2 en k (par exemple les non-parabolicités) dans l'expression des énergies [36]. De même, ce calcul n'est valide que pour des contraintes faibles. Cependant, l'hamiltonien $\vec{k} \cdot \vec{p}$, parce qu'analytique, nous a permis de comprendre le croisement des bandes et l'inversion des masses. Nous allons maintenant étendre ces résultats par le calcul numérique des masses effectives en liaisons fortes en étudiant, pour différentes concentrations x , les semiconducteurs $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint biaxialement à InP.

2.3.2 Masses effectives de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint à InP

2.3.2.a Description de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ en V.C.A.

InAs et GaAs sont décrits dans une base sp^3s^* ; la masse des électrons est ajustée pour chacun des deux semiconducteurs ainsi que les potentiels de déformation. Le semicon-

ducteur $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ est décrit par la méthode du cristal virtuel (V.C.A.) : on considère le cristal comme constitué d'atomes d'Arsenic et d'atomes fictifs $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}$. Les fluctuations des potentiels créés par des phénomènes d'ordre local sont négligées et l'on ne considère que les potentiels moyens créés dans le cristal. Cette hypothèse conduit naturellement à des paramètres d'interactions égaux à la moyenne des paramètres d'interactions en liaisons fortes de InAs et GaAs pondérée par x .

Pour $x = 0.53$, on obtient l'accord de maille avec InP. Pour $x > 0.53$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ est soumis à une contrainte biaxiale compressive qui atteint +3.2 % pour le cas limite $x = 1$ (InAs contraint à InP). Pour $x < 0.53$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ est soumis à une contrainte extensive, qui atteint -3.8 % pour $x = 0$ (GaAs contraint à InP).

2.3.2.b Résultats

Sur les figures 11, 12, 13 et 14 sont représentées, pour x variant de 0 à 1, les masses effectives au voisinage de la bande interdite pour $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint à InP. Ces semiconducteurs sont à gap direct et les masses indiquées sont calculées en Γ . Sur une même figure sont représentées en traits pleins les masses du semiconducteur non contraint, en traits pointillés longs les masses contraintes dans la direction parallèle et en traits pointillés courts les masses contraintes dans la direction perpendiculaire.

Dans les directions parallèles comme dans la direction perpendiculaire, la masse effective électronique s'allège quand le semiconducteur est soumis à une contrainte extensive et s'alourdit quand il est soumis à une contrainte compressive. Pour une contrainte de 3.2 % (InAs contraint à InP), la masse dans la direction perpendiculaire est double de la masse dans le semiconducteur non contraint. L'anisotropie provoquée par la contrainte est relativement faible : le rapport des masses effectives dans la direction perpendiculaire et dans la direction parallèle reste inférieur à 1.5 dans la gamme de contrainte usuelle.

Figure 11 : Masses effectives, au voisinage de Γ , de la première bande de conduction d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint à InP. La masse dans les directions parallèles (pointillés longs) et dans la direction perpendiculaire (pointillés courts) peut être comparée à la masse non contrainte (traits pleins)

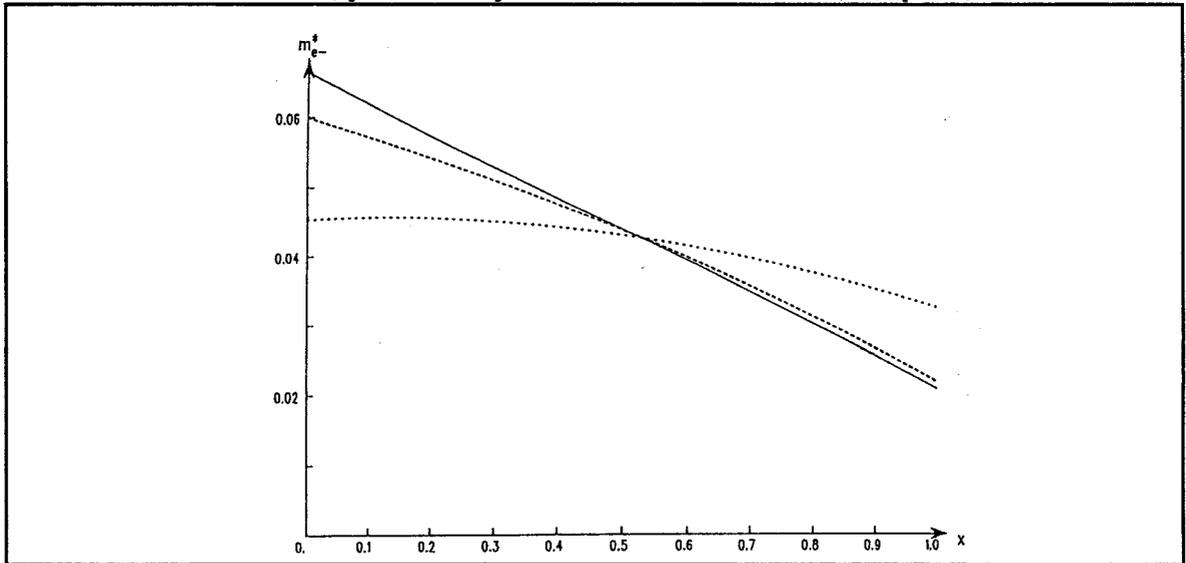


Figure 12 : Masses effectives, au voisinage de Γ , de la bande de split-off d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint à InP. La masse dans les directions parallèles (pointillés longs) et dans la direction perpendiculaire (pointillés courts) peut être comparée à la masse non contrainte (traits pleins)

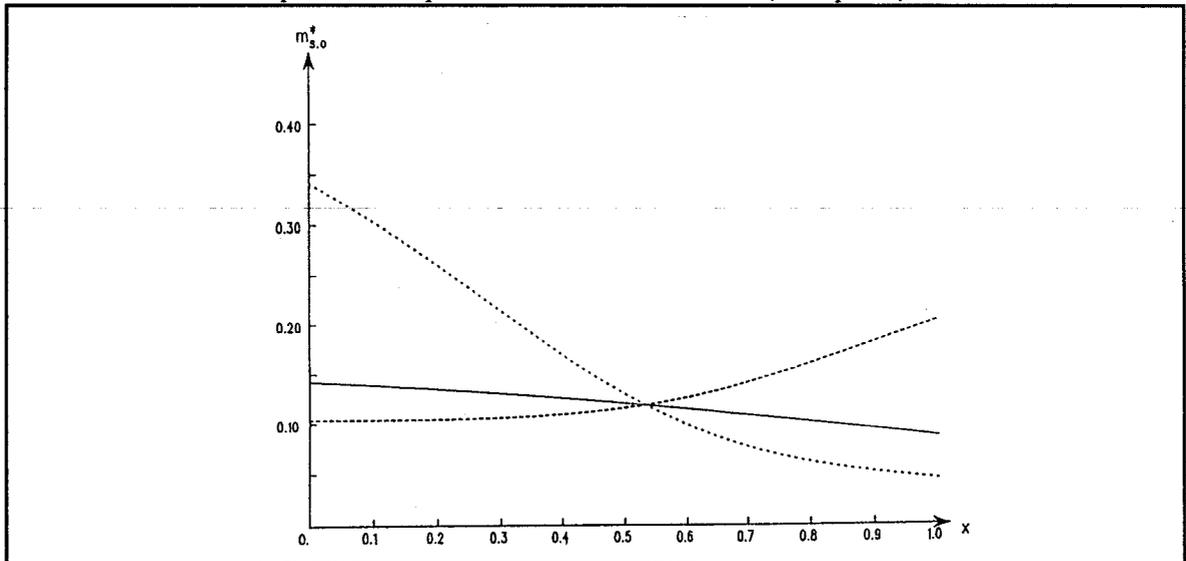


Figure 13 : Masses effectives, au voisinage de Γ , de la bande E_{v1} d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint à InP. La masse dans les directions parallèles (pointillés longs) et dans la direction perpendiculaire (pointillés courts) peut être comparée à la masse non contrainte (traits pleins)

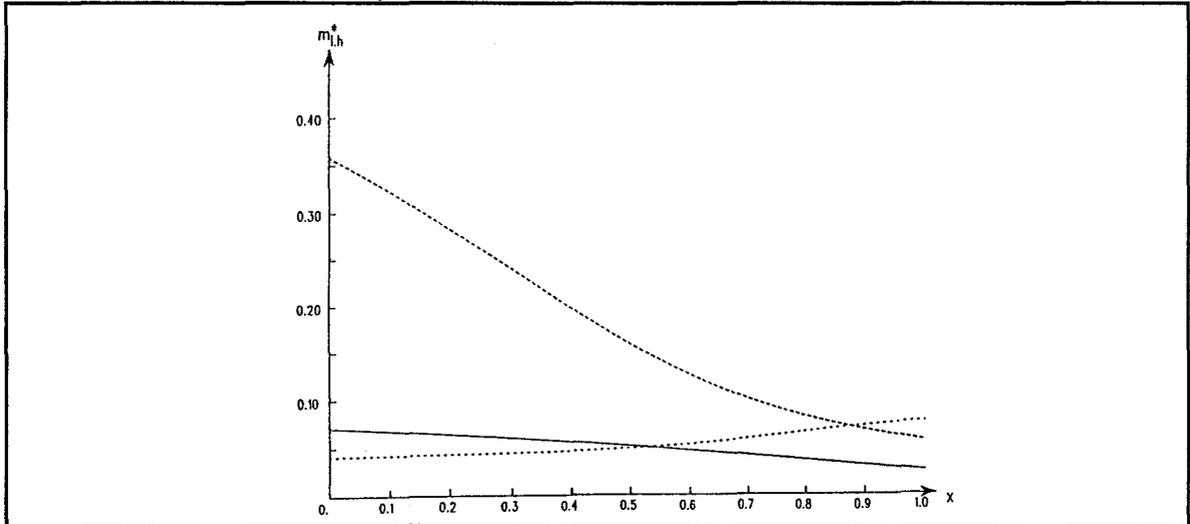
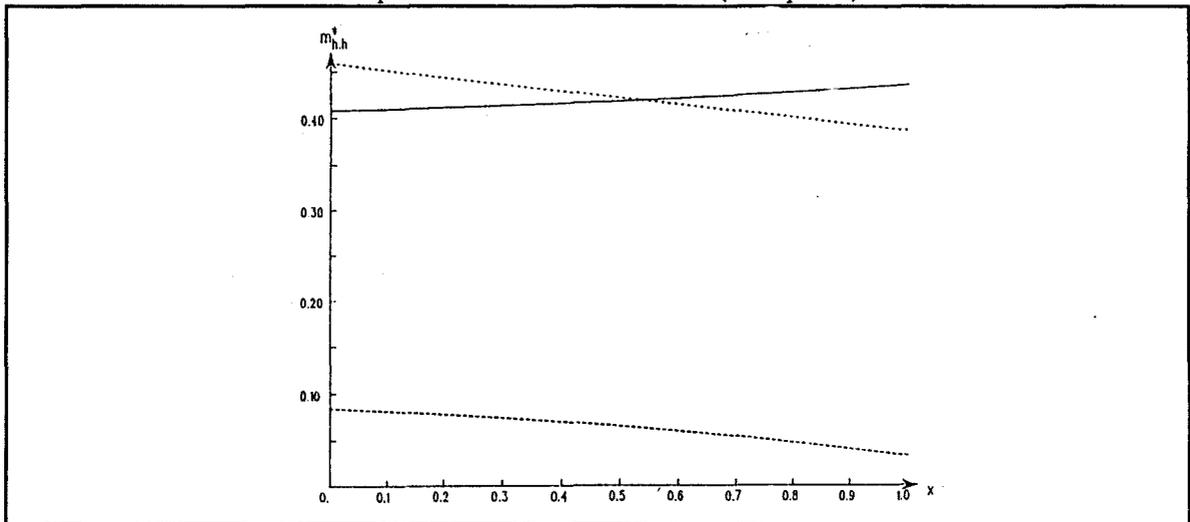


Figure 14 : Masses effectives, au voisinage de Γ , de la bande E_{v2} d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint à InP. La masse dans les directions parallèles (pointillés longs) et dans la direction perpendiculaire (pointillés courts) peut être comparée à la masse non contrainte (traits pleins)



Dans la direction parallèle, la masse effective des trous de split-off s'allège quand le semiconducteur est soumis à une contrainte extensive tandis qu'elle s'alourdit dans la direction perpendiculaire. L'effet d'une contrainte compressive est inverse. L'anisotropie provoquée par la contrainte est forte : le rapport entre les masses perpendiculaire et parallèles atteint un facteur 3 dans les cas limites de contrainte.

La bande E_{v2} a une masse lourde quand le semiconducteur n'est pas contraint. Dans la direction perpendiculaire, la masse de la bande E_{v2} est alourdie par une contrainte extensive et allégée par une contrainte compressive. Ces variations sont faibles, de l'ordre de 10 % pour une contrainte de 3.8 % mais ne sont pas nulles comme de nombreux modèles l'ont prédit^{[22],[35]}. La masse de la bande E_{v1} dans la direction perpendiculaire suit une évo-

lution inverse. Dans les directions parallèles, nous observons l'inversion de masse comme nous l'avons remarqué dans le calcul par analogie avec la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Que la contrainte soit extensive ou compressive, la masse de la bande E_{v_2} y est toujours inférieure à la masse de la bande E_{v_1} . La masse de la bande E_{v_2} dans les directions parallèles varie peu en fonction de x et reste très faible. Ces bandes E_{v_1} et E_{v_2} sont fortement anisotropes quand le semiconducteur n'est pas contraint. Cependant les directions (001), (010) et (100) y sont alors équivalentes. Ce n'est plus le cas quand le semiconducteur est soumis à une contrainte uniaxiale dans la direction (001) car cette direction est alors privilégiée par rapport aux autres. Le rapport entre les masses d'une même bande dans les directions parallèle et perpendiculaire atteint un facteur 5.

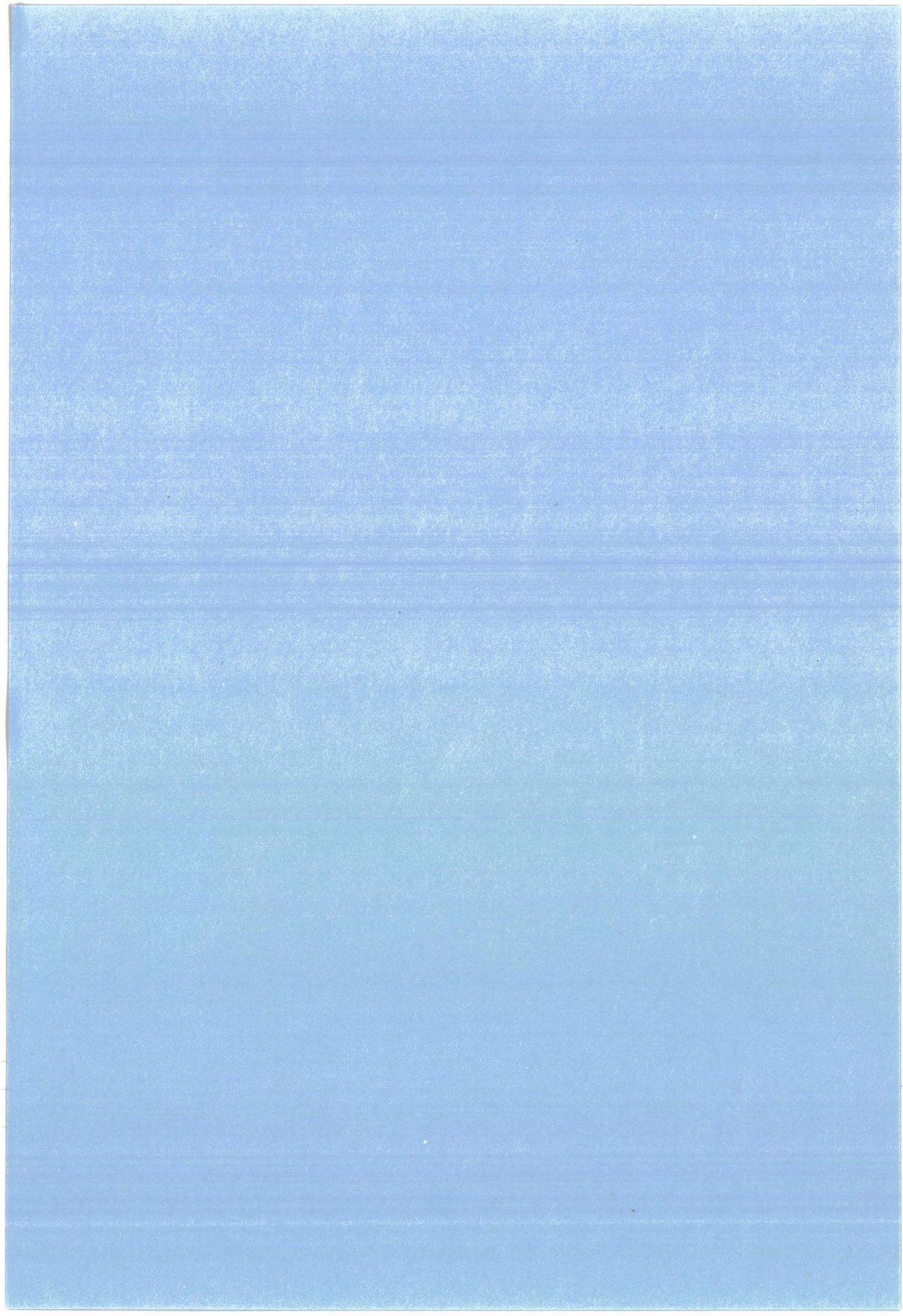
Quand la contrainte devient infinitésimale, au voisinage de $x = 0.53$, nous retrouvons des masses dans la direction perpendiculaire qui tendent vers les valeurs non contraintes. Par contre dans les directions parallèles, il n'y a pas continuité de la masse effective des bandes E_{v_1} et E_{v_2} au voisinage du point non contraint. Dès qu'on impose une contrainte biaxiale, on observe un saut de masse, dû aux ruptures de symétrie. Cette discontinuité ne se traduit cependant pas expérimentalement par une discontinuité de la vitesse des porteurs. En effet, les porteurs qui peuvent être excités et participer ainsi à la conduction ont une énergie voisine de quelques kT de l'énergie du haut des bandes de valence. Or, pour une contrainte faible, il y a croisement des bandes E_{v_1} et E_{v_2} au voisinage du point Γ , dans les directions parallèles. Après ce point de croisement, nous retrouvons dans les directions parallèles des masses très proches de celles dans la direction perpendiculaire. Ce point de croisement dépend du décalage entre les bandes E_{v_1} et E_{v_2} en Γ , qui est proportionnel à la contrainte. Plus la contrainte est faible, plus il se produit près du point Γ . Quand on impose une contrainte infinitésimale, c'est la masse après le point de croisement qui définit la vitesse moyenne des porteurs et il n'y a donc pas de discontinuité brutale.

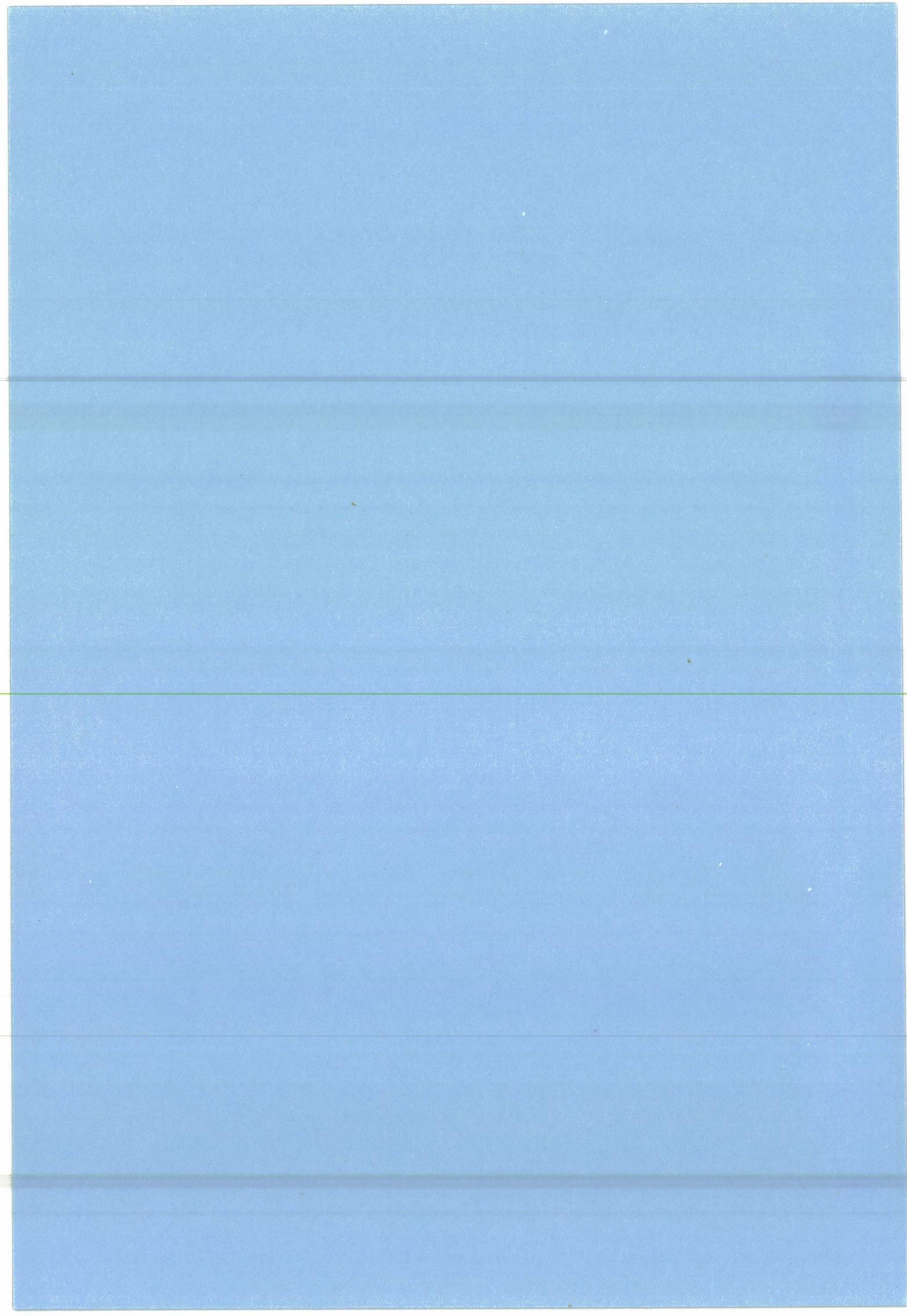
Pour des contraintes suffisamment importantes, par exemple InAs/InP, le point de croisement n'existe plus à cause du décalage trop important des bandes en Γ et de la non parabolicité des bandes quand on s'éloigne du point Γ .

2.4 Conclusion

Nous avons introduit la description en liaisons fortes d'un semiconducteur contraint dans l'hypothèse d'élasticité. Les effets de la contrainte sur les bandes d'énergie au point Γ sont importantes ; nous décrivons cet effet de la contrainte en ajustant les potentiels de déformation. A partir de cette description, nous avons étudié les modifications des masses effectives d'un semiconducteur que l'on fait croître dans la direction (001) quand il n'est pas accordé en maille au substrat. Nous avons confirmé nos résultats numériques à partir d'un calcul analytique par analogie avec la méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Les phénomènes de levées de dégénérescence, d'anisotropie et d'inversion de masse ont été mis en évidence. Pour pouvoir exploiter la diminution de la masse parallèle de la bande E_{v_2} , c'est à dire l'augmentation de la vitesse des trous dans la direction parallèle quand le semiconducteur est soumis à une contrainte biaxiale, il faut que la contrainte soit compressive et telle que le décalage des bandes

en Γ soit suffisamment fort. L'anisotropie forte des bandes de valence doit aussi être prise en compte pour des calculs de densités d'états à deux dimensions ; la masse effective des porteurs est alors très différente de la masse moyenne dans toutes les directions du semiconducteur non contraint. Nous montrerons dans le chapitre 5 que la prise en compte adéquate des masses effectives est aussi importante pour la détermination de la position des niveaux d'énergie permis dans un puits, donc les énergies d'excitation dans le puits. Auparavant, à partir de cette description en liaisons fortes des semiconducteurs contraints ou non, nous allons, dans le chapitre 3, nous intéresser à une autre propriété fondamentale des systèmes à puits quantiques, les discontinuités de bandes aux hétérojonctions entre deux semiconducteurs.





Chapitre 3

Calcul de discontinuités de bande aux hétérojonctions

Une hétérojonction est formée par la juxtaposition d'un semiconducteur SC1 et d'un semiconducteur SC2 différents. Les bandes de valence et de conduction ne sont pas alignées de part et d'autre de l'interface. D'un point de vue électrique, ces marches se traduisent par des barrières de potentiel. Dans les hétérojonctions de type I, les électrons comme les trous du SC1 voient une barrière pour passer dans le SC2 et sont donc principalement localisés dans le SC1. Dans les hétérojonctions de type II, les électrons voient une barrière pour passer du SC1 au SC2 tandis que les trous voient une barrière pour passer du SC2 au SC1; les porteurs négatifs sont donc confinés dans un semiconducteur et les porteurs positifs dans l'autre.

Ces barrières permettent ainsi de gérer les distributions et les flux de porteurs. Différentes applications en ont été tirées jusqu'à présent. Par une séquence de croissance SC1-SC2-SC1, on crée un puits quantique dans lequel on observe des niveaux d'énergie quantifiés (voir chapitre 5). La position de ces niveaux est déterminée à partir des discontinuités de bandes. En répétant cette structure on obtient un superréseau.

Ces structures à puits quantiques sont utilisées, par exemple, pour la détection ou pour l'émission de rayonnements (diodes lasers) dont la longueur d'onde est fonction de la position des niveaux d'énergie dans les puits. Des transistors bipolaires à hétérojonctions sont aussi développés : le gain en courant dépend alors cruciallement des valeurs de ΔE_c et ΔE_v aux hétérojonctions.

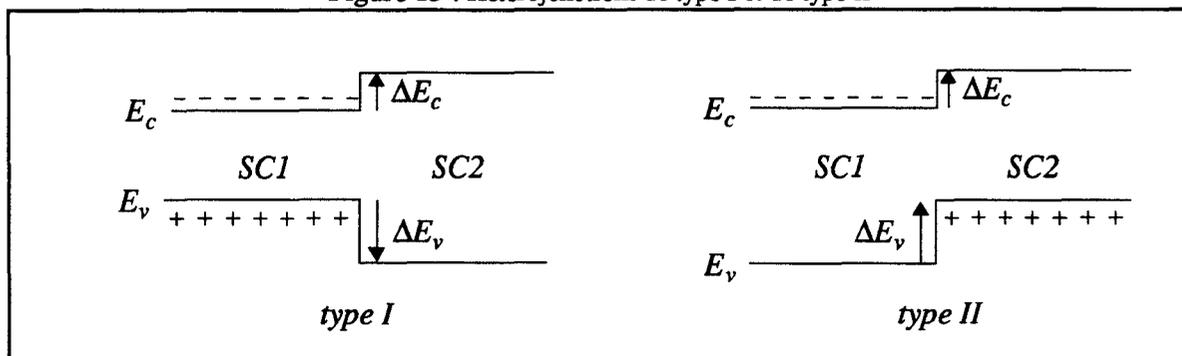
Diverses voies sont actuellement testées pour fixer précisément et de façon reproductible ces discontinuités de bandes à la convenance de l'application désirée : l'emploi d'alliages ternaires, par exemple $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{As}$, l'utilisation de systèmes contraints ou encore l'introduction d'atomes étrangers à l'interface sont envisagées.

Nous allons tout d'abord, dans ce chapitre, mettre en évidence les phénomènes physiques conduisant à la création d'une discontinuité de bandes. Différents raisonnements permettant leur calcul vont en être déduits. Nous montrerons comment calculer ces discontinuités dans l'approximation des liaisons fortes, en utilisant le formalisme des fonctions de Green. Nous déterminerons alors les discontinuités de bandes de systèmes à atome commun. Nous préciserons l'influence de la contrainte et de l'interdiffusion. La loi de transitivité sera enfin justifiée pour ces systèmes. L'étude des systèmes sans atome commun fera l'objet du chapitre 4.

3.1 Approches volumiques des discontinuités de bande

Les modèles volumiques estiment les discontinuités de bandes à partir de l'équation de Schrödinger appliquée à chacun des deux semiconducteurs séparément. La figure 15 représente la structure d'une hétérojonction : les discontinuités de bandes ΔE_c et ΔE_v sont alors supposées ne dépendre que des propriétés de volume des semiconducteurs en présence.

Figure 15 : Hétérojonctions de type I et de type II



Connaître les discontinuités de bande à l'hétérojonction entre deux semiconducteurs, par exemple AlAs/GaAs, revient à déterminer la position du haut de bande de valence dans un des semiconducteurs par rapport à la position du haut de bande de valence dans l'autre. Pour cela, il faut trouver une référence par rapport à laquelle ces deux énergies pourront être positionnées.

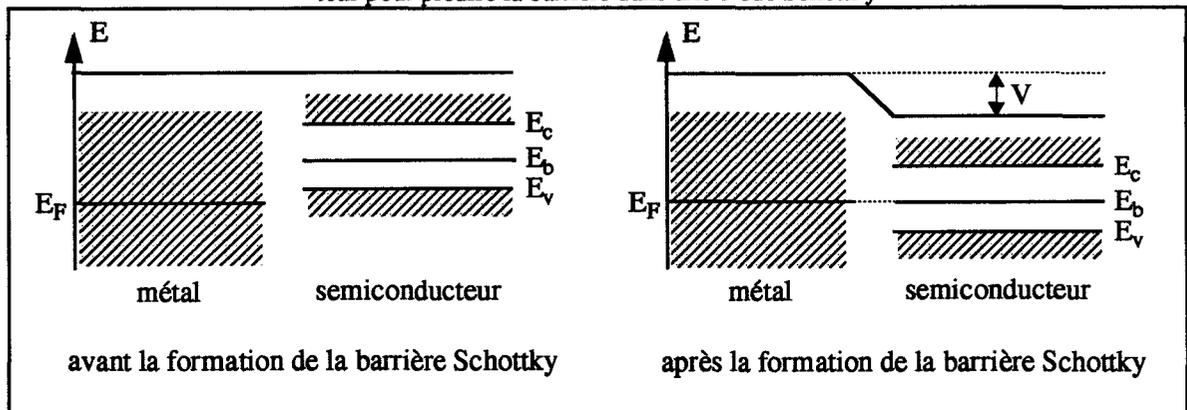
Les premières études ont tout d'abord considéré l'anion comme référence et ont donc conclu que les systèmes ayant un anion commun ne pouvaient comporter que des discontinuités de bande de valence très faibles à l'interface^[37]. Cette idée s'est trouvée infirmée par l'expérience : la mesure devenant plus précise, on a trouvé que la majorité des systèmes à anion commun présentent une discontinuité de bande non négligeable : de l'ordre de 0.5 eV pour GaAs/AlAs. Le potentiel centré sur ces atomes d'arsenic est en fait modifié par rapport au potentiel de l'atome libre, et ce différemment suivant qu'ils sont entourés par des atomes de gallium ou d'aluminium ; leur charge est notamment différente dans GaAs et AlAs.

Anderson a considéré comme référence le niveau de surface dans le vide^[38] ; en alignant ces niveaux dans les deux semiconducteurs, on obtient une discontinuité de bande. Toutefois, ce niveau n'est pas seulement caractéristique du semiconducteur en volume ; il dépend des diverses recombinaisons et reconstructions qui interviennent en surface. Or ces phénomènes sont différents à la surface avec le vide et à l'interface entre les deux semiconducteurs. Les discontinuités prédites par cette méthode sont assez peu réalistes.

Harrison^[39] a aussi considéré un niveau de référence lié à la surface mais sa description en liaisons fortes, basée sur les niveaux d'énergie atomiques plus les termes d'interactions interatomiques à l'interface, prend mieux en compte l'interface entre les deux semiconducteurs. Les discontinuités de bandes sont ainsi prédites avec une précision de 0.2 à 0.4 eV.

Les meilleures prédictions des discontinuités de bande par des méthodes volumiques se basent sur le concept de niveau de charge neutre E_b ^{[40],[41]}. E_b est le niveau d'énergie auquel les états de surface sont neutres, c'est à dire l'énergie à laquelle les fonctions propres de ces états de surface sont un mélange égal des fonctions propres de la bande de conduction et de la bande de valence. E_b joue pour un semiconducteur le même rôle que le niveau de Fermi E_F pour les métaux. Dans le cas des diodes Schottky (une couche de métal déposée sur un semiconducteur), on obtient une estimation de la barrière de potentiel V créée, en alignant le niveau E_b du semiconducteur avec le niveau de Fermi E_F du métal (figure 16).

Figure 16 : Alignement du niveau de Fermi dans le métal et du niveau de charge neutre dans le semiconducteur pour prédire la barrière dans une diode Schottky



Plusieurs méthodes de détermination de ce niveau de charge neutre E_b ont été proposées. Harrison et Tersoff^[42] l'ont relié à l'énergie moyenne sp^3 de l'anion et du cation ; d'autres l'ont relié au niveau de la lacune de cation. Notre groupe^[43] a proposé de le relier à l'énergie moyenne des orbitales pendantes à la surface du semiconducteur.

Quand on forme l'hétérojonction, si les deux niveaux de charge neutre des deux semiconducteurs n'étaient pas alignés, il y aurait transfert de charge à l'interface et création d'une zone dipolaire sur quelques distances interatomiques. L'écrantage dans les semiconducteurs étant fort, ceux-ci réagiraient pour faire en sorte de tendre vers la neutralité, c'est à dire vers l'alignement des niveaux E_b .

Quand la croissance se fait suivant la direction (110), l'hétérojonction est non polaire : la charge totale par plan parallèle à l'interface est nulle car ces plans sont composés d'anions et de cations en nombre égal. On obtient alors une bonne estimation de la discontinuité de bande de valence en alignant les niveaux de charge neutre des deux semiconducteurs.

Quand la croissance se fait suivant la direction (001), l'hétérojonction est polaire : les plans parallèles à l'interface sont alternativement composés de cations et d'anions et la charge totale moyenne par plan parallèle à l'interface n'est plus nulle à cause des transferts de charge anion-cation. Les phénomènes de transferts de charge à l'interface deviennent alors importants et on ne peut plus identifier l'alignement des niveaux de charge neutre calculés dans chaque semiconducteur avec les discontinuités de bande.

Toutes ces méthodes basées sur des propriétés de volume ne prennent, en fait, en considération ni les transferts réels de charges à l'interface, ni les phénomènes d'écrantage par les semiconducteurs des dipôles ainsi constitués : les constantes diélectriques des semiconducteurs sont en effet grandes (typiquement de l'ordre de 10) mais pas infinies. Pour tenir compte de ces phénomènes, des calculs complets ont été entrepris. Ces calculs permettent d'estimer les discontinuités de bandes à partir de la description de l'hétérojonction, pour tenir compte des deux semiconducteurs en présence mais aussi de l'interface. Nous allons expliciter l'importance de l'interface dans la détermination des discontinuités de bandes et développer les méthodes de calcul qui nous permettent d'en tenir compte. Nous aborderons ensuite le calcul des discontinuités de bandes dans le formalisme des liaisons fortes. L'influence de la contrainte ou de la composition de l'interface sur les discontinuités de bande pourra ainsi être étudiée.

3.2 Calculs complets des discontinuités de bandes

Nous avons développé cette méthode pour l'étude de systèmes contraints et sans atome commun. Pour simplifier la compréhension du formalisme que nous appliquons, le seul cas des systèmes à atome commun va ici être développé ; l'application à des systèmes sans atome commun se fera dans le chapitre 4.

Il faut distinguer les calculs a priori des calculs empiriques. Les calculs a priori sont basés sur les premiers principes : les pseudopotentiels^[44] et la technique de L.M.T.O. (Linear Muffin Tin Orbitals)^{[45],[46]} ont été appliqués au calcul de discontinuités. Ces calculs sont lourds et coûteux en temps de calcul. A cause des approximations que l'on doit faire pour le calcul des structures en volume, les bandes de valence et la bande interdite sont relativement mal décrits et l'erreur sur les prédictions des discontinuités de bandes est de l'ordre de 0.1 eV.

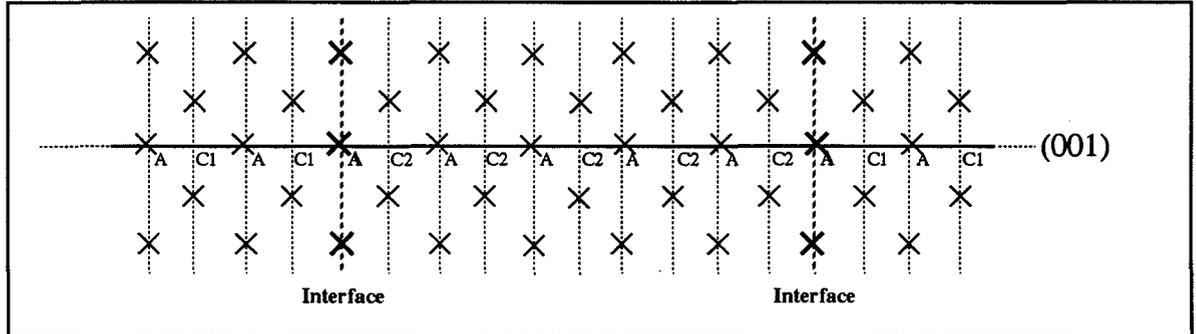
Les calculs empiriques ont été jusqu'ici réalisés dans une modélisation en pseudopotentiels et en liaisons fortes. La méthode des pseudopotentiels n'a pas permis jusqu'à présent de prédire précisément les discontinuités expérimentales. Le calcul des discontinuités de bandes en liaisons fortes a été abordé conjointement par le groupe de Flores (Madrid) et le nôtre. Avant d'aborder la description du système dans le formalisme des liaisons fortes, nous allons décrire les méthodes de calcul des discontinuités de bandes.

3.2.1 Méthodes de calcul

Un puits quantique dans la direction (001) correspond à la croissance de couches successives : celle du semiconducteur 2 étant intercalée entre deux couches d'un semiconducteur 1. Nous simplifions le calcul de la discontinuité de bandes en considérant le cas d'un puits quantique plutôt qu'une simple hétérojonction. La discontinuité de bandes à l'hétérojonction entre deux demi volumes est en effet identique à celle aux interfaces d'un puits quantique si celui-ci est suffisamment large. Nous vérifierons donc que le potentiel sur les atomes au centre du puits a convergé lors des calculs qui suivent.

Dans le cas de semiconducteurs III-V formés des atomes A, C1 et A, C2, la structure atomique d'un puits quantique a la forme indiquée dans la figure 17 avec les plans d'interface qui sont constitués d'atomes communs A.

Figure 17 : Structure atomique d'un puits quantique pour un système à anion commun dans la direction (001)



Dans un semiconducteur en volume, les transferts de charge entre anion et cation créent des charges totales (c'est à dire la charge du noyau plus la charge électronique) non nulles sur les atomes et donc un potentiel électrostatique V dans le semiconducteur

$$V = C^{-1} \cdot Q \quad (71)$$

V et Q sont les matrices des potentiels V_i et des charges q_i sur les plans i perpendiculaires à l'axe de croissance tandis que C est la matrice des capacités C_{ij} entre les plans i et j . Tous les atomes d'un même plan parallèle aux plans d'interface sont en effet identiques (même nature, même environnement atomique et même charge) ; le potentiel est le même sur tous les atomes d'un plan perpendiculaire à la direction (001) ; on écrit donc

$$V_i = \sum_j C_{ij}^{-1} q_j \quad (72)$$

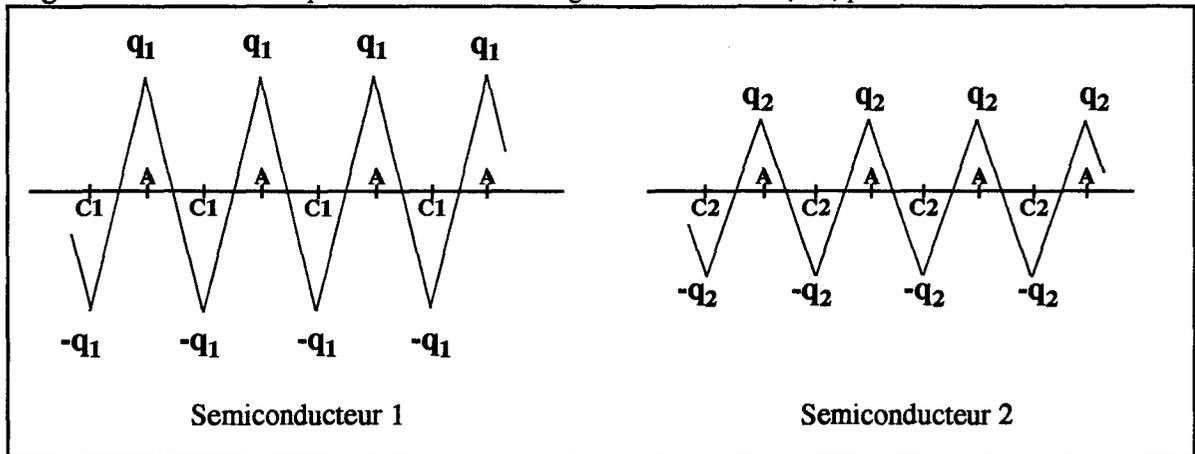
Le calcul en liaisons fortes se fait en considérant des charges ponctuelles positionnées sur les atomes. Les éléments de C^{-1} sont alors de la forme

$$\left(\begin{array}{l} C_{ii}^{-1} = U_{ii} \\ C_{ij}^{-1} = \frac{1}{R_{ij}} \quad i \neq j \end{array} \right. \quad (73)$$

où U_{ii} est le terme de Coulomb intraatomique et R_{ij} la distance entre les atomes i et j .

Les transferts de charge ne sont pas identiques dans les deux semiconducteurs. Nous notons q_1 (q_2) les charges totales par atome, transférées du cation vers l'anion dans le semiconducteur 1 (2). Le potentiel dans la direction (001) créé par ces transferts est représenté dans la figure 18 pour chacun de ces deux semiconducteurs.

Figure 18 : Potentiel créé par les transferts de charge dans la direction (001) pour les semiconducteurs 1 et 2



Quand on forme l'hétérojonction entre ces deux semiconducteurs, le plan d'interface est composé d'anions A ; cependant ces anions ont deux premiers voisins C1 et deux premiers voisins C2 et les transferts de charge à l'interface ne sont pas ceux de volume. Ces transferts à l'interface vont créer un dipôle autour de l'interface. Ce dipôle va être écranté par le système. Les alignements des bandes vont être modifiés. La charge totale par atome du plan i s'exprime comme une fonction des potentiels sur tous les plans

$$q_i = f_i(v_1, v_2, v_3, \dots) \quad (74)$$

Nous allons tout d'abord calculer de manière autocohérente les discontinuités de bande entre les deux semiconducteurs, en tenant compte des modifications apportées par les transferts à l'interface. Nous présenterons ensuite des calculs approchés qui permettent d'estimer simplement ces discontinuités de bandes.

On peut résoudre ce système par itérations successives, à partir d'un jeu de potentiels V^0 et de charges Q^0 telles que $q_i^0 = f_i(v_1^0, v_2^0, v_3^0, \dots)$. En linéarisant (74), nous obtenons

$$Q = Q^0 + \chi \cdot (V - V^0) \quad (75)$$

où χ est la matrice de susceptibilité du système

$$\chi_{ij} = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial v_j} \right)_{v_1^0, v_2^0, \dots} \quad (76)$$

On obtient alors une nouvelle évaluation V^1 des potentiels dans le système à partir des équations (71) et (75)

$$V^1 = V^0 + (I - C^{-1} \cdot \chi)^{-1} \cdot C^{-1} Q^0 - (I - C^{-1} \cdot \chi)^{-1} V^0 \quad (77)$$

En général, le potentiel autocohérent est faible et en prenant un potentiel de départ nul, V^1 est satisfaisant dès la première itération. La différence entre les potentiels sur les atomes du semiconducteur 2 et du semiconducteur 1 loin de l'interface est identifiable à la discontinuité de bandes à l'hétérojonction.

On peut décomposer une discontinuité de bande en une discontinuité naturelle plus un potentiel lié aux transferts de charge à l'interface et à leur écrantage :

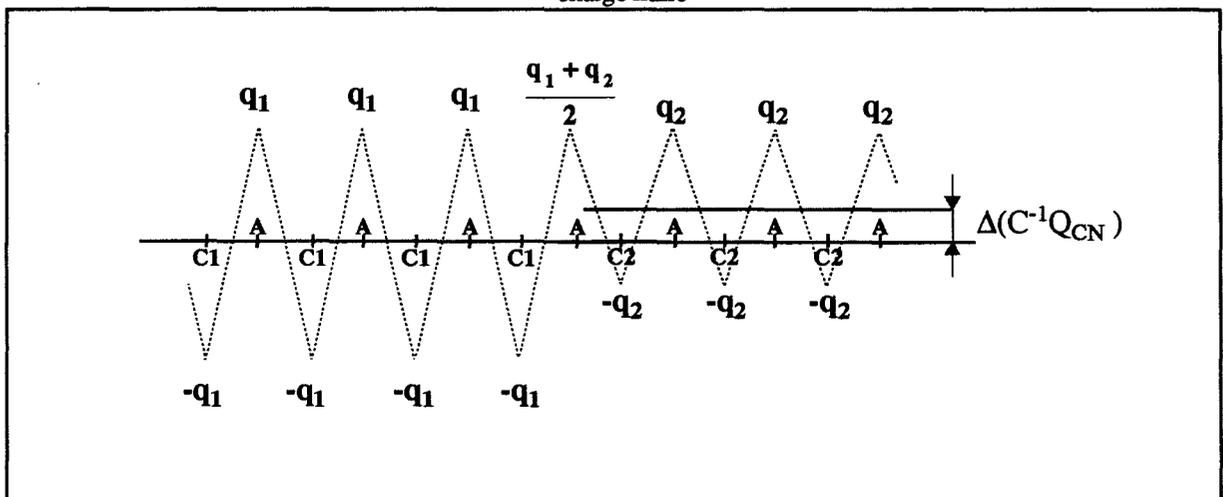
$$\Delta E_V = \Delta E_V^0 + \Delta V_{\text{transferts}} \quad (78)$$

Le premier terme de l'équation (78) correspond à la discontinuité de haut de bandes de valence entre le semiconducteur 2 et le semiconducteur 1 obtenue par une approche volumique, c'est à dire en alignant les niveaux de référence des deux semiconducteurs en volume. Nous verrons dans le paragraphe 3.2.2.b comment nous définissons le niveau de référence dans notre calcul en liaisons fortes. Le second terme caractérise la modification de la discontinuité de bandes par les transferts de charge à l'interface. La forme de l'équation (77) nous indique les limites de la séparation de l'équation (78). Prenons comme potentiel de départ le potentiel V^0 qui permet d'aligner les hauts de bandes de valence dans les deux semiconducteurs séparés, $\Delta V^0 = -\Delta E_V^0$. Le troisième terme de l'équation (77) traduit alors la modification des transferts de charge à l'interface et leur écrantage quand on impose ce potentiel.

Nous négligeons cette influence dans les deux approximations qui suivent. Pour obtenir directement une valeur approchée de la modification de la discontinuité de bande due aux transferts de charge, il faut définir une répartition de charge vraisemblable Q ; on déduit le potentiel à imposer par l'équation (75) à partir de Q^0 , V^0 et χ .

La première condition que l'on doit respecter pour fixer la répartition de charge Q est la neutralité de charge du système qui est conservée quand on forme l'hétérojonction. La répartition de charge Q_{CN} correspondante la plus simple est représentée figure 19 avec le potentiel électrostatique qu'elle crée : tous les plans portent la charge de volume sauf le plan d'interface.

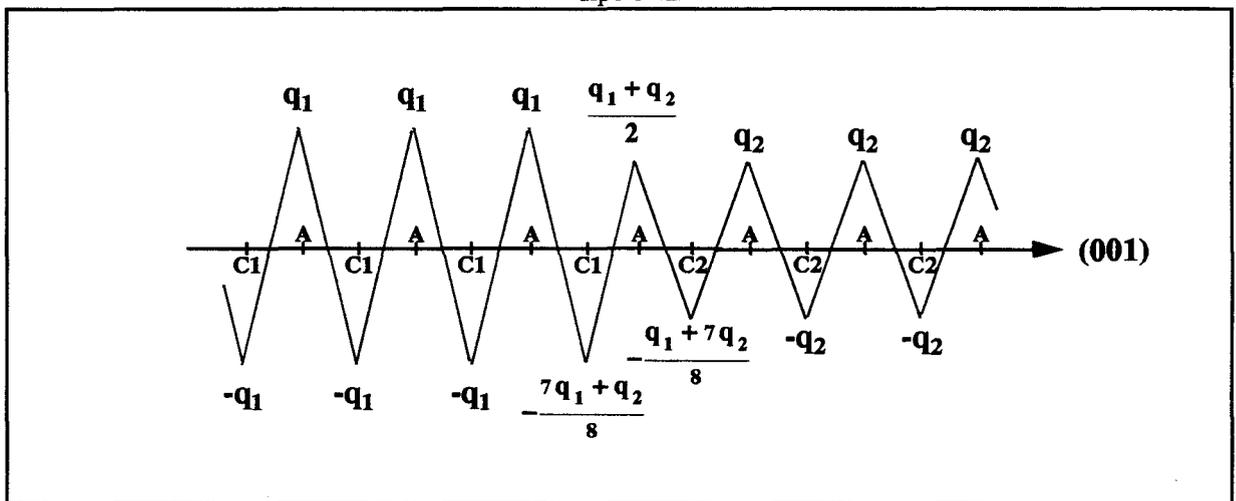
Figure 19 : Charges totales par atome et potentiel électrostatique dans la direction (001) pour la "condition de charge nulle"



Cette "condition de charge nulle" crée cependant un dipôle macroscopique $\Delta(C^{-1}Q_{CN})$ dans le cristal, ce qui n'est pas réaliste : un tel dipôle est écranté comme le montre le calcul autocohérent.

On peut trouver une infinité de répartitions de charges qui annulent ce dipôle. Nous avons cependant choisi la condition de dipôle nul où les modifications de charge par rapport à la situation de volume sont localisées autour de l'interface : cette répartition Q_{DN} , que l'on obtient avec le potentiel V_{DN} , est indiquée figure 19. Ce choix se justifie si l'on observe que les longueurs d'écrantage sont faibles dans les semiconducteurs. L'écrantage est donc fort et les modifications de charges dues aux transferts à l'interface ne peuvent intervenir que sur quelques distances interatomiques autour de l'interface.

Figure 20 : Charges totales par atome et potentiel électrostatique dans la direction (001) pour "la condition de dipôle nul"



On peut corriger cette approximation en calculant les composantes $V^1(q)$ de la transformée de Fourier de V^1 à partir de l'équation d'autocohérence (77). On obtient alors une expression approchée de la solution autocohérente, en supposant les constantes diélectriques des deux semiconducteurs égales^[47] :

$$\Delta V^1 = \Delta V_{DN} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon(0)}\right) \quad (79)$$

où Q_{DN} et V_{DN} sont les matrices des charges et potentiels sur les plans parallèles et $\epsilon(0)$ est la constante diélectrique à q nul qui caractérise les écrantages à longue distance. En effet, ΔV est la différence entre les potentiels sur un plan du semiconducteur 2 et sur un plan du semiconducteur 1 loin de l'interface.

Cette correction au premier ordre apportée au décalage ΔV_{DN} est due à la prise en compte de l'écrantage non infini dans le calcul autocohérent. Les conditions de charge nulle et dipôle nul permettent une meilleure compréhension des phénomènes intervenant à l'interface et nous y ferons référence pour expliquer les résultats du calcul autocohérent.

Plusieurs points sont prépondérants pour obtenir la discontinuité du sommet de bandes de valence avec une bonne précision. Tout d'abord, il faut définir un niveau de référence dans notre calcul en liaisons fortes. La matrice diélectrique $(I - C^{-1} \cdot \chi)$ est caractéristique de l'écrantage dans les semiconducteurs ; il est donc important de tenir compte de l'écrantage réel dans ces semiconducteurs. Les termes χ_{ij} sont généralement de l'ordre de $50e^2/eV$ et il faut donc calculer les charges avec une précision supérieure, de l'ordre du milliélectron, pour obtenir les potentiels avec une précision inférieure à 100 meV. Nous allons maintenant expliciter ces différents points de notre calcul en liaisons fortes.

3.2.2 Calcul en liaisons fortes

3.2.2.a Calcul des charges dans le formalisme des fonctions de Green

Ce calcul est réalisé dans le formalisme des fonctions de Green. La matrice des fonctions de Green est définie^[48] dans le plan complexe par

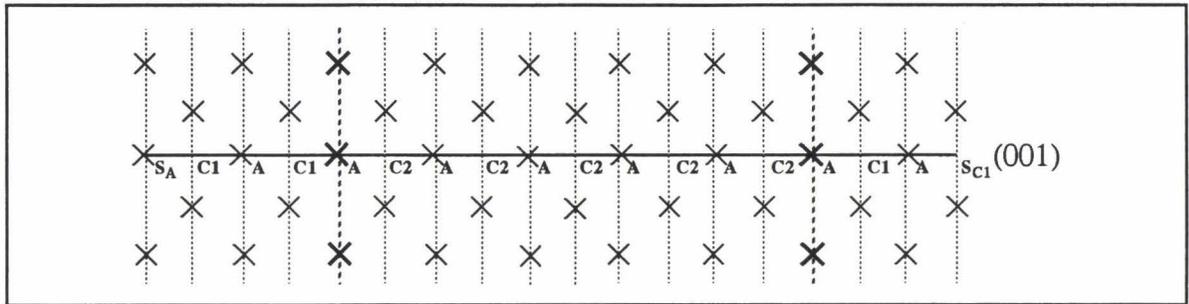
$$(E + i\eta - H) \cdot G = I \quad (80)$$

où H est l'hamiltonien du système, I la matrice identité et où η est réel. La description d'un système dans le formalisme des fonctions de Green est intéressante car certaines propriétés électroniques se déduisent facilement de ces fonctions. De plus, ce formalisme permet d'étudier des cristaux non parfaits, par exemple des défauts lacunaires, des surfaces, ou, comme ici, des interfaces.

Un système à puits quantique présente en effet la particularité de ne pas être périodique dans les trois directions comme l'est un semiconducteur en volume. On peut considérer ce système comme deux demi volumes du semiconducteur 1 entre lesquels se trouve une couche mince du semiconducteur 2. Dans la direction de croissance (001), la périodicité est rompue à cause du puits quantique, tandis qu'elle est conservée dans les plans parallèles à l'interface. On peut donc introduire le théorème de Bloch dans ces plans et réduire l'hamiltonien à un hamiltonien fonction de $\vec{k}_{//}$ qui s'exprime dans la base des fonctions de Bloch à deux dimensions. On décrit le cristal avec une base sp^3s^* . Comme tous les atomes d'un même plan perpendiculaire à la direction (001) sont identiques, on décrit chaque plan dans une base de cinq fonctions de Bloch. L'hamiltonien à inverser est cependant encore de dimension $5N$, où N est le nombre de plans parallèles à l'interface, qui est infini.

Grâce à la méthode de décimation^{[49],[50]}, il est possible de passer de ce système de dimension infinie à un système de dimension réduite, représenté dans la figure 21.

Figure 21 : Système à puits quantique avec les deux demi volumes représentés par deux plans S_A et S_{C1}



Cette méthode se prête bien au calcul en liaisons fortes aux premiers voisins, dans lequel un plan m n'est en interaction qu'avec les plans $m-1$ et $m+1$. Nous calculons ainsi les fonctions de Green des deux plans S_A et S_C pour représenter les deux demi volumes de semiconducteur 1. A $\vec{k}_{//}$ fixé, nous calculons les fonctions de Green de ces deux plans pour représenter les deux demi volumes. A partir de cette description du système dans le formalisme des fonctions de Green, nous pouvons calculer les charges portées par les atomes.

Les éléments de G présentent des singularités sur l'axe réel pour les énergies permises dans le cristal. Cependant, quand l'énergie permise E appartient à un pseudocontinuum, on peut prolonger G en E par valeurs inférieure et supérieure

$$G^+(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(E+i\eta) \quad \text{et} \quad G^-(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^-} G(E+i\eta) \quad (81)$$

La densité d'états dans le plan m s'obtient alors à partir de la discontinuité de G au voisinage de l'axe réel. Le nombre d'états $N(E)$ s'écrit alors

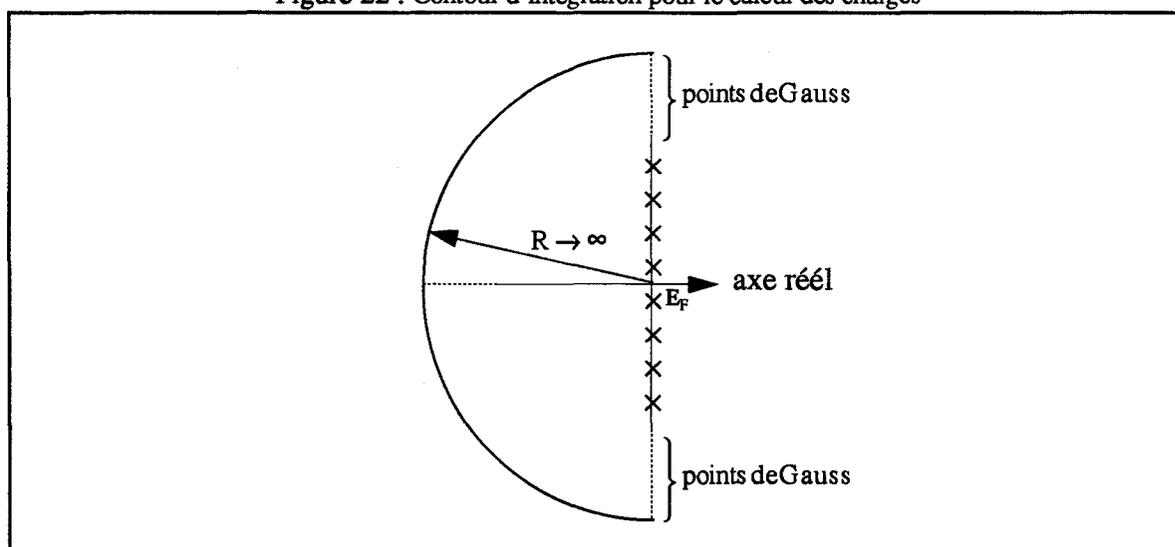
$$N_m(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \text{Im} [\text{Tr} G_m^\pm(E)] \quad (82)$$

La charge électronique d'un atome du plan m s'obtient en intégrant le nombre d'états d'énergie inférieure ou égale au niveau de Fermi E_F , soit

$$Q_m = \int_{-\infty}^{E_F} N_m(E) dE \quad (83)$$

La méthode de décimation, au contraire d'autres méthodes comme la méthode des fractions continues, ne crée pas de densités d'état parasites dans la bande interdite et l'on peut donc fixer la borne supérieure d'intégration, c'est à dire le niveau de Fermi, où l'on veut dans la bande interdite. Nous ne pouvons intégrer numériquement les fonctions de Green sur l'axe réel. Pour obtenir les charges avec une bonne précision, nous intégrons les fonctions de Green du plan m sur un contour semi-circulaire dont le rayon tend vers l'infini comme indiqué dans la figure 22.

Figure 22 : Contour d'intégration pour le calcul des charges



L'intégration sur l'axe imaginaire d'abscisse E_F se fait par sommation des fonctions de Green sur des valeurs d'énergie discrètes. Près de l'axe réel, la sommation se fait en des points également répartis de façon symétrique par rapport à l'axe réel. Loin de l'axe réel, nous intégrons par sommation sur des valeurs d'énergie déterminées suivant la méthode de Gauss. L'intégration sur le contour demi circulaire est nulle. L'intégration suivant $k_{//}$ se fait par sommation sur des points spéciaux de la première zone de Brillouin à deux dimensions définis par Cunningham^[51] à partir du formalisme développé en volume par Chadi et Cohen^[52].

3.2.2.b Niveau de référence et ajustement de ϵ

Quand les semiconducteurs ont un atome commun, prenons ici le cas d'un anion commun, on retrouve la discontinuité de bande naturelle en comparant le niveau de charge neutre de l'atome commun dans les deux semiconducteurs.

On peut écrire l'énergie intraatomique, dans le semiconducteur, d'une orbitale α (s, p ou s*) centrée sur un atome A comme

$$E_{A\alpha}^i = E_{A\alpha}^0 + \left(U_A^i - \frac{\beta e^2}{R_i} \right) \cdot q_i^0 \quad (84)$$

où $E_{A\alpha}^0$ est le niveau d'énergie caractéristique de l'atome isolé et i indique le semiconducteur (1 ou 2). Le second terme est une énergie de Madelung qui dépend de la charge totale q_i portée par l'orbitale de l'atome dans le semiconducteur, et qui s'exprime en fonction de U_A^i , le terme de Coulomb intraatomique, β la constante de Madelung et R_i la distance interatomique dans le semiconducteur i. $E_{A\alpha}^i$ est déterminée en liaisons fortes par une bonne description de la structure de bandes du semiconducteur. La charge totale q_i^0 portée par un atome

s'obtient à partir des paramètres de liaisons fortes dans le formalisme des fonctions de Green.

Le second terme de l'équation (84) est lié à l'écrantage à courte distance. On peut, pour s'en rendre compte, choisir U_A^i et β tels qu'elle soit nulle. Le niveau d'énergie de l'atome dans le cristal ne dépend alors pas de la charge qu'il porte, ce qui veut dire que le semiconducteur n'écrante pas ce transfert de charge à courte distance, du cation vers l'anion. Cela correspond à une constante diélectrique $\epsilon(q)$ de 1 en bout de zone de Brillouin, c'est à dire en $q = (\frac{4\pi}{a}, 0, 0)$, où a est le paramètre de maille du semiconducteur.

Pour mieux tenir compte de l'écrantage, nous déterminons la forme de $\epsilon(q)$ à partir de la théorie de Thomas-Fermi^[53]. Pour cela nous considérons l'écrantage d'une charge q placée dans un semiconducteur de constante diélectrique à longue distance ϵ_0 comme équivalent à placer une charge q/ϵ non écrantée plus une charge $q(1 - 1/\epsilon)$ complètement écrantée. Nous considérons, pour cette charge complètement écrantée, le semiconducteur comme un métal de même paramètre de maille a . La théorie de Thomas Fermi permet d'en déduire :

$$\frac{1}{\epsilon(q)} = \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \cdot \frac{1}{1 + \lambda^2/q^2} + \frac{1}{\epsilon_0} \quad (85)$$

où λ est la longueur d'écrantage de Thomas Fermi

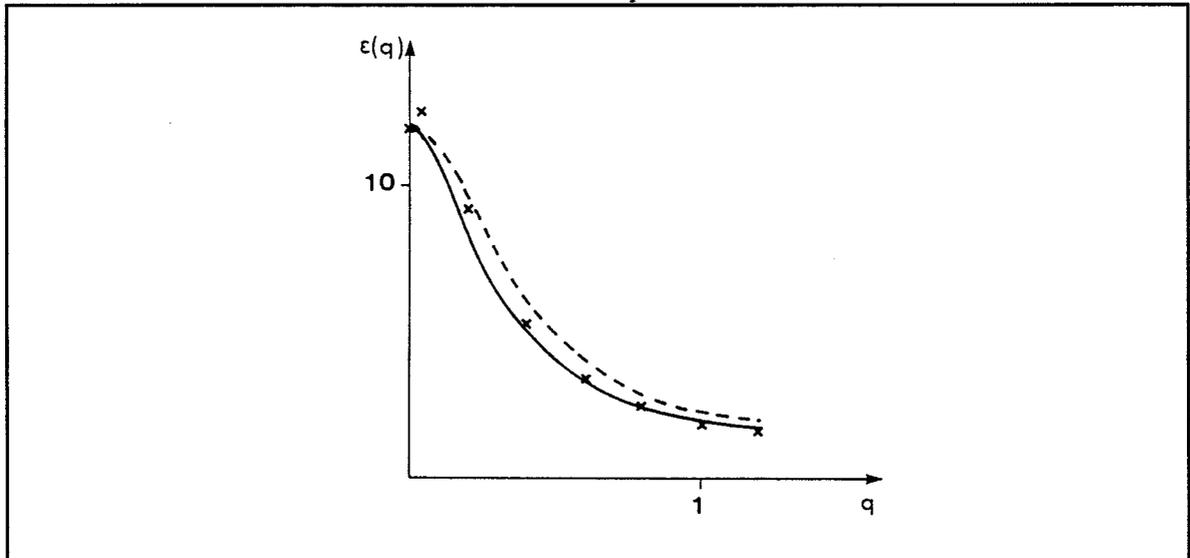
$$\lambda = \frac{4}{\pi} k_F \quad (86)$$

k_F est le nombre d'onde au niveau de Fermi d'un gaz d'électrons libres à trois dimensions, soit, en unités atomiques,

$$k_F = \frac{(96\pi^2)^{1/3}}{a} \quad (87)$$

Nous avons, dans chaque semiconducteur, déterminé les valeurs de β pour ajuster $\epsilon(0)$, noté ϵ_0 , aux valeurs expérimentales puis U_A^i pour ajuster la valeur de ϵ en $q = (\frac{4\pi}{a}, 0, 0)$. L'ajustement des constantes diélectriques pour ces deux valeurs de q permet de représenter correctement la constante diélectrique $\epsilon(q)$; la figure 23 permet la comparaison des courbes $\epsilon(q)$ alors obtenues par notre calcul liaisons fortes, où nous considérons que les charges sont ponctuelles, à celles obtenues dans l'approximation de Thomas-Fermi; l'accord est très bon.

Figure 23 : Variation de la constante diélectrique de GaAs en fonction du vecteur d'onde (en \AA^{-1}) ; les valeurs que nous avons calculées sont représentées en traits pleins et celles obtenus dans l'approximation de Thomas-Fermi en traits pointillés



Nous pouvons alors, au moyen de l'équation (84), calculer le niveau de référence $E_{A\alpha}^0$ de l'atome commun A dans les deux semiconducteurs. En supposant un potentiel électrostatique solidaire des niveaux d'énergie $E_{A\alpha}^i$ des électrons périphériques, nous pouvons identifier la différence entre les potentiels dans les deux semiconducteurs avec la discontinuité naturelle de bande de valence. En effet, les différents jeux de paramètres de liaisons fortes sont déterminés pour que l'énergie du haut des bandes de valence soit identique (en l'occurrence nulle) et cette énergie est solidaire de l'énergie intraatomique des atomes.

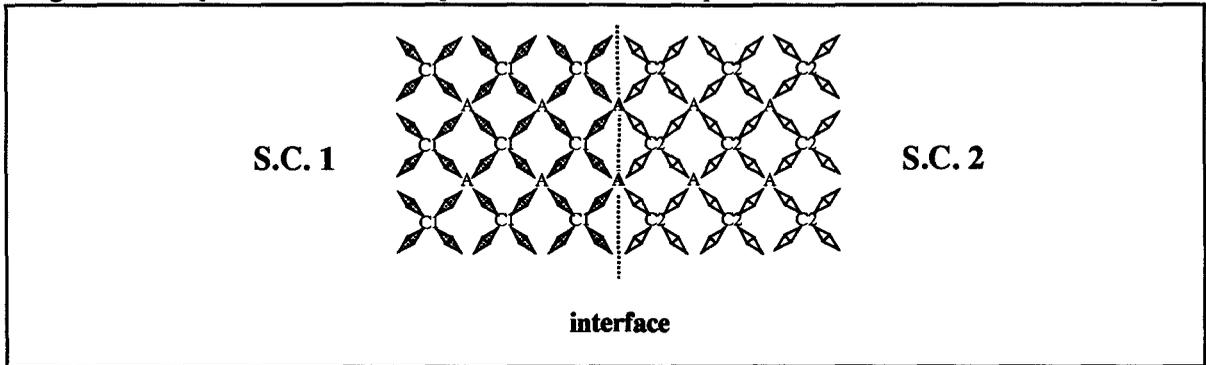
Le raisonnement précédent suppose que la différence d'énergie $E_p - E_s$ d'un même atome soit la même dans tous les semiconducteurs puisqu'elle est égale à la différence des niveaux de référence $E_{Ap}^0 - E_{As}^0$. Ce n'est pas tout à fait vrai dans les jeux de paramètres sp^3s^* de Vogl. Nous avons donc pris comme niveau de référence le niveau sp^3 ; les différences de discontinuité de bandes obtenues en prenant comme référence les niveaux sp^3 , s ou p sont faibles (<20 meV pour GaAs/AlAs).

3.3 Discontinuités de bandes de systèmes zincblende à atome commun

3.3.1 Discontinuités de bandes de systèmes non contraints

Les systèmes à atome commun présentent l'avantage d'une interface bien définie, représentée dans la figure 24 composée de l'atome A commun aux deux semiconducteurs AC1 et AC2. Dans notre modélisation aux premiers voisins, un atome de l'interface est en interaction avec deux premiers voisins de type C1 et deux premiers voisins de type C2.

Figure 24 : Représentation schématique de la structure atomique autour de l'interface ramenée dans un plan



Ces interactions interatomiques autour de l'interface sont définies comme égales aux interactions en volume correspondantes, c'est à dire comme égales aux interactions entre un atome A et un atome C1 du semiconducteur AC1 ou aux interactions entre un atome A et un atome C2 du semiconducteur AC2.

Les termes intraatomiques des atomes A de l'interface sont pris égaux à la moyenne des énergies intraatomiques de l'atome A dans les semiconducteurs 1 et 2. On peut aussi définir l'atome A de l'interface comme un atome du semiconducteur 1 ou du semiconducteur 2 : le potentiel sur le plan d'interface est modifié de la différence entre les niveaux de référence dans les deux semiconducteurs mais la modification de la discontinuité de haut de bande de valence est négligeable, de l'ordre du meV.

Les semiconducteurs sont ici décrits dans une base sp^3s^* avec couplage spin-orbite ; les semiconducteurs ternaires sont décrits dans l'approximation du cristal virtuel. Le tableau 9 présente les valeurs, calculées et expérimentales, de la discontinuité du haut de bande de valence pour les systèmes GaAs/AlAs et $Ga_{.47}In_{.53}As/Al_{.48}In_{.52}As$ accordés en maille.

système	ΔE_V^{DN}	ΔE_V^{AC}	ΔE_V^{EXP}
AlAs/GaAs	490	500	450 ^[54] -550 ^[55]
$Ga_{.47}In_{.53}As/Al_{.48}In_{.52}As$	230	240	150-240 ^{[64],[63]}

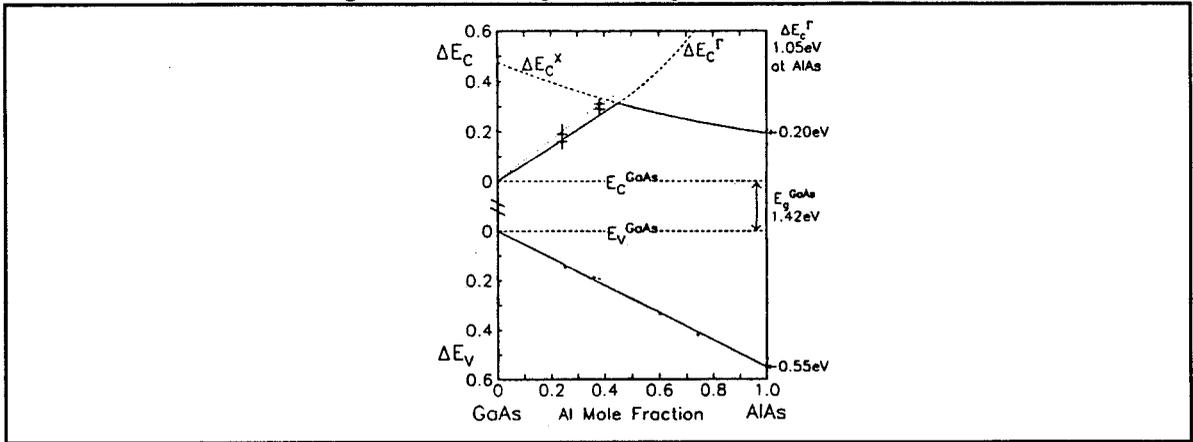
tableau 9 : discontinuités du haut de bande de valence obtenues dans l'approximation du dipôle nul et par le calcul autocohérent comparées aux valeurs expérimentales (en meV)

Les différentes méthodes de calcul approché prédisent des valeurs de discontinuité de bandes proches ; la condition de dipôle nul permet une meilleure estimation de la discontinuité de bandes une fois prise en compte la correction en $(1-1/\epsilon)$: les deux résultats diffèrent de moins de 50 meV pour tous les systèmes étudiés.

Bien que la précision numérique de nos calculs soit inférieure à 10 meV, la précision absolue de nos calculs est d'environ 100 meV, liée au fait que tous les cristaux sont décrits en liaisons fortes avec un jeu de paramètres déterminé. L'accord avec la fourchette de résultats expérimentaux est bon (les mesures sont données avec une précision de ± 50 meV). Cependant, nous décrivons tous les semiconducteurs avec des jeux de paramètres ajustés de la même façon, donc de manière cohérente. Aussi peut on raisonnablement supposer que les erreurs sont semblables sur tous les semiconducteurs. La précision sur les différences entre les

discontinuités de bandes calculées pour divers semiconducteurs sera alors nettement inférieure aux 100 meV évoqués plus haut.

Figure 25 : "Bowing effect" d'après Batey et al. [55]



L'approximation du cristal virtuel ne rend pas compte du "bowing effect"^[55], c'est à dire de la variation non linéaire en x des bandes de conduction ou de valence dans un alliage $C_{1-x}C'_x A$ (cette variation est représentée dans la figure 25), et les bandes interdites des semiconducteurs ternaires sont surestimés. Pour éviter que cette erreur ne se répercute sur la discontinuité de bande de conduction, nous déduisons cette dernière de la discontinuité de sommet de bande de valence et de la différence expérimentale entre les bandes interdites des deux semiconducteurs.

$$\Delta E_C = \Delta E_V + \Delta E_G^{EXP} \quad (88)$$

Nous avons vérifié que la discontinuité de bandes ne dépend pas du jeu de paramètres utilisé, à condition de représenter correctement la structures de bandes de valence et à condition que les paramètres aient été déterminés de la même façon pour les différents semiconducteurs.

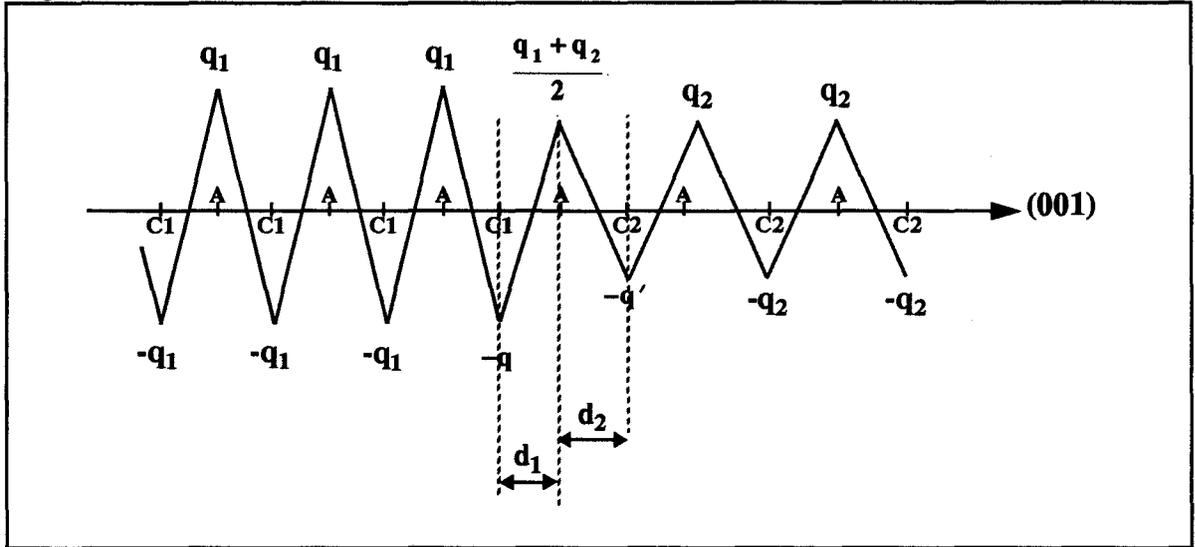
3.3.2 Discontinuité de bandes de systèmes contraints

Avec l'amélioration des techniques de croissance, on peut maintenant réaliser la croissance de couches de bonne qualité cristallographique pour des semiconducteurs en léger désaccord de maille avec le substrat. L'intérêt des systèmes contraints réside dans les phénomènes d'anisotropie engendrés par la contrainte : on peut ainsi mieux confiner les porteurs dans les puits. Il réside aussi dans la modification importante des discontinuités de bande que l'on peut réaliser avec le même système en le soumettant à différentes contraintes biaxiales. Après avoir décrit la prise en compte de la contrainte dans le calcul des discontinuités de bande, nous allons montrer l'influence de la contrainte sur le système GaAs/InAs. L'évolution avec la concentration x des discontinuités de bande des systèmes $Ga_{(1-x)}In_xAs/Al_{.48}In_{.52}As$ sera ensuite présentée.

Comme on l'a vu au chapitre 2, le matériau déposé est soumis à une contrainte biaxiale. Dans les plans parallèles, la zone de Brillouin à deux dimensions est celle du substrat.

Dans la direction de croissance, la distance entre plans n'est plus identique dans les deux semiconducteurs du système. La répartition de charge sur les atomes est aussi modifiée par la contrainte. Comme le potentiel électrostatique créé par les charges totales par atome q_1 et q_2 est proportionnel à ces distances ($V=q \cdot d$), la condition de dipole nul doit tenir compte des distances entre plans d_1 et d_2 dans les semiconducteurs 1 et 2 et des nouvelles charges d'équilibre pour le système contraint. A nouveau, nous choisissons la condition de dipole nul qui perturbe les charges sur le plus petit nombre de plans possible. Celle ci est représentée dans la figure 19.

Figure 26 : Charges nettes et potentiel électrostatique pour la condition de dipole nul d'un système contraint



Les charges q et q' sont respectivement égales à $\frac{d_1 q_1 + q_2 d_2 + 2q_1 d_2}{4 \cdot (d_1 + d_2)} + \frac{q_1}{2}$ et à $\frac{d_2 q_2 + q_1 d_1 + 2q_2 d_1}{4 \cdot (d_1 + d_2)} + \frac{q_2}{2}$.

Pour diminuer le temps de calcul et la taille de l'hamiltonien, nous calculons le décalage des bandes de valence sans tenir compte du couplage spin-orbite. Ceci n'a aucune incidence sur la discontinuité de bandes calculée à condition de ne pas oublier que, dans ce cas, le potentiel calculé correspond au décalage du niveau moyen du haut des bandes de valence. La figure 27 représente la position des bandes de trous par rapport au niveau moyen du haut des bandes de valence en Γ . Pour un système non contraint, la discontinuité des bandes de trous lourds (E_{V2}) et légers (E_{V1}), dégénérées en Γ , s'obtient à partir du décalage $\Delta E_{V_{moy}}$ que nous obtenons par le calcul en liaisons fortes :

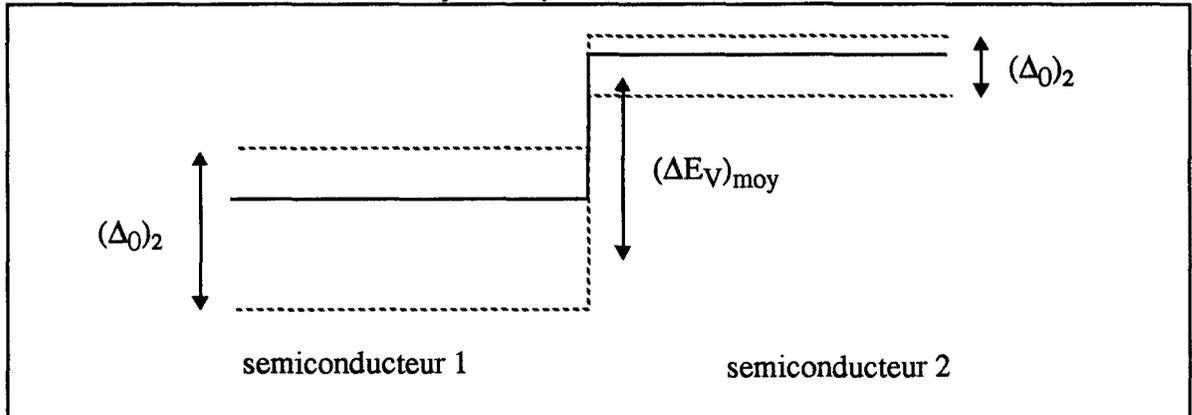
$$\Delta E_{V2} = \Delta E_{V_{moy}} + \left[\frac{(\Delta_0)_2}{3} - \frac{(\Delta_0)_1}{3} \right] \quad (89)$$

De même, la discontinuité de la bande de split-off s'exprime sous la forme :

$$(\Delta E_V)_{SO} = \Delta E_{V_{moy}} - \left[\frac{2(\Delta_0)_2}{3} - \frac{2(\Delta_0)_1}{3} \right] \quad (90)$$

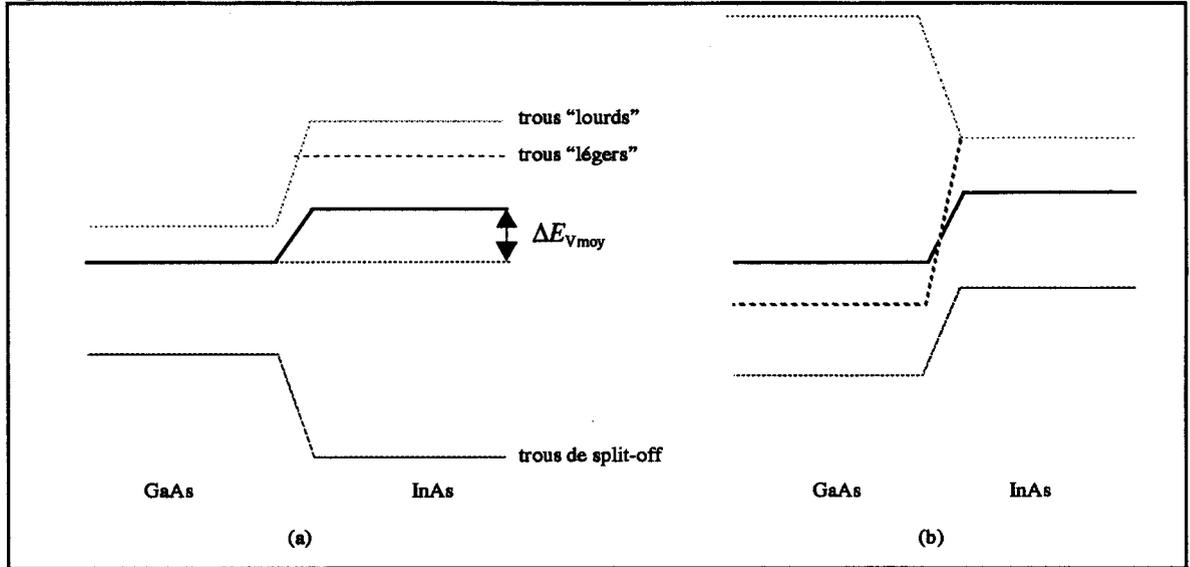
On remarque ici l'importance de la prise en compte du couplage spin-orbite : le second terme de l'équation (89) atteint 88meV pour le système $Ga_{.47}In_{.53}As/InP$ accordé en maille.

Figure 27 : Décalage en Γ des bandes de trous par rapport au décalage moyen du haut de bandes de valence pour un système non contraint



Lorsque le système est contraint, la partie hydrostatique de la contrainte biaxiale, liée au potentiel de déformation "a", modifie le niveau moyen de haut de valence. La partie uniaxiale de la contrainte biaxiale décale les bandes par rapport à ce niveau moyen ; l'expression de ce décalage est donnée dans l'équation (61) au chapitre 2 en fonction du couplage spin-orbite et du potentiel de déformation "b". Pour éviter les erreurs dues à la description inexacte de "b", nous utilisons les valeurs expérimentales pour calculer le décalage des hauts de bandes de valence par rapport à $E_{V_{moy}}$. La figure 28 montre schématiquement les discontinuités de bandes de valence obtenues par le calcul autocohérent pour le système $GaAs/InAs$ contraint biaxialement au paramètre de maille de $GaAs$ (cas a) puis de $InAs$ (cas b). Nous utiliserons par la suite la notation $(GaAs/InAs)_{AC}$ pour désigner un système contraint au paramètre de maille du semiconducteur AC.

Figure 28 : Discontinuités de bandes de valence pour le système InAs/GaAs contraint à GaAs (a) et InAs (b)



Les valeurs des discontinuités de bande sont indiquées dans le tableau 10.

InAs/ GaAs	contraint à GaAs	contraint à InAs
$(\Delta E_V)_{moy.}$	117	190
ΔE_V	470	-340

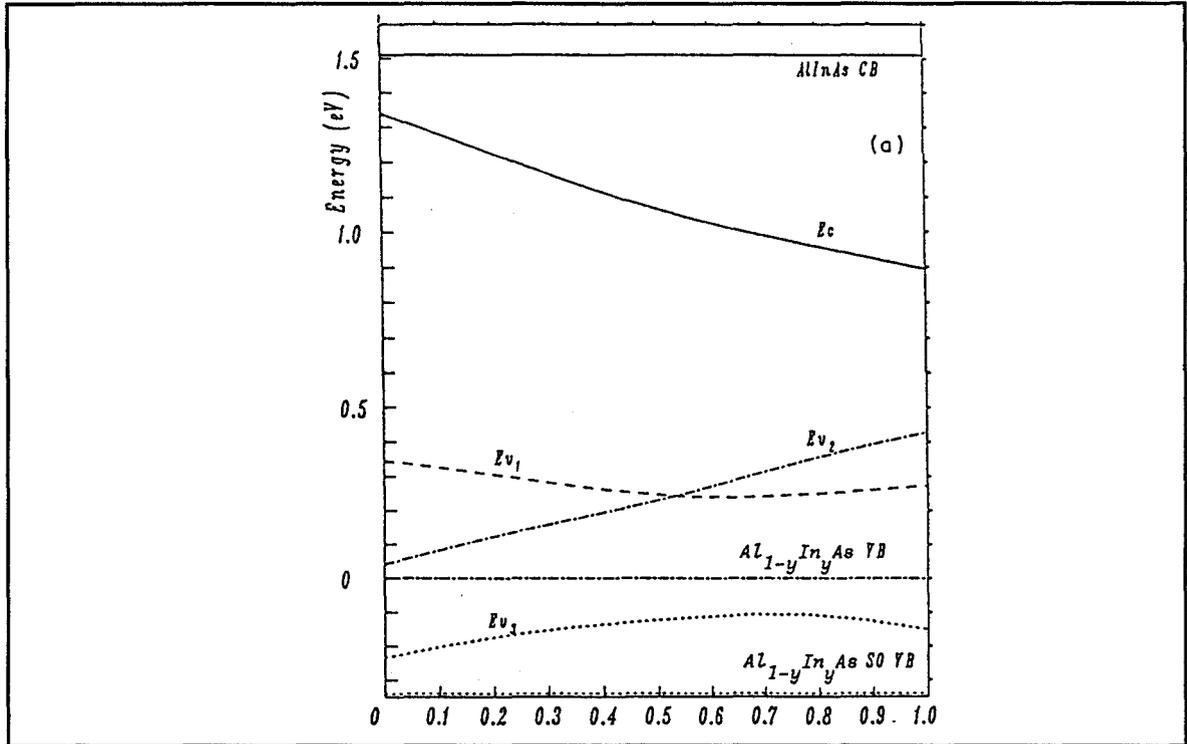
tableau 10 Valeurs des ΔE_V de AlAs/GaAs soumis à différentes contraintes biaxiales (en meV)

La contrainte biaxiale ne modifie pas seulement le décalage des sommets de bandes de valence par rapport à $E_{V_{moy}}$, mais aussi la position de ce niveau moyen par rapport aux niveaux de coeur. Le décalage de $E_{V_{moy}}$ à l'hétérojonction est donc modifié quand le système est contraint. Les discontinuités des bandes de trous "lourds" et "légers" à l'hétérojonction peuvent être très différentes suivant la contrainte : InAs/GaAs contraint à InAs est une hétérojonction de type I tandis que ce même système contraint à GaAs est une hétérojonction de type II.

La modification de la discontinuité de bandes par la contrainte restreint la règle de commutativité, qui prédit que la discontinuité de bandes du système A/B est l'opposé de la discontinuité de bandes du système B/A : cette règle ne peut être vérifiée que si les deux systèmes A/B et B/A sont soumis à la même contrainte. Par contre, la discontinuité de bandes du système A/B contraint au paramètre de maille de B n'est pas égal à la discontinuité de bandes du système B/A contraint au paramètre de maille de A.

La position des sommets de bande de valence et du bas de bande de conduction du système $(Ga_{(1-x)}In_xAs/Al_{0.48}In_{0.52}As)_{Al_{0.48}In_{0.52}As}$ est représentée dans la figure 29. Pour $x > 0.53$, le semiconducteur $Ga_{(1-x)}In_xAs$ est soumis à une contrainte compressive tandis que pour $x < 0.53$, il est soumis à une contrainte extensive. Les deux cas limites correspondent à une contrainte d'environ 3 % en valeur absolue.

Figure 29 : Positions des extrema des bandes en Γ pour $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ avec l'origine des énergies en haut de la bande de valence du semiconducteur $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$



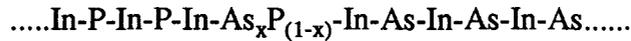
Pour toutes les compositions d'alliage (x), le système formé d'un puits de GaInAs dans AlInAs est de type I, c'est à dire que les électrons comme les trous sont confinés dans le puits. La barrière que voient les électrons croît continument avec x . La discontinuité de bandes de conduction varie fortement, de 180 meV pour GaAs/ $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ à 630 meV pour InAs/ $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$. La barrière que voient les trous est augmentée pour les concentrations x où le système est contraint.

Nous avons montré que les discontinuités de bandes sont fortement modifiées par la contrainte. Une couche d'un même semiconducteur déposée sur différents substrats peut ainsi avoir des propriétés très différentes. De même, la modification des discontinuités de bandes du système $(\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As})_{\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}}$ que l'on obtient en faisant varier la composition d'Indium dans $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}$ est importante. Nous avons ainsi mis en évidence la conjonction entre l'effet d'alliage et l'effet de contrainte. Nous allons maintenant étudier dans quelle mesure les phénomènes d'interdiffusion autour de l'interface peuvent modifier les discontinuités de bandes pour des systèmes à atome commun.

3.3.3 Influence des phénomènes de diffusion à l'interface

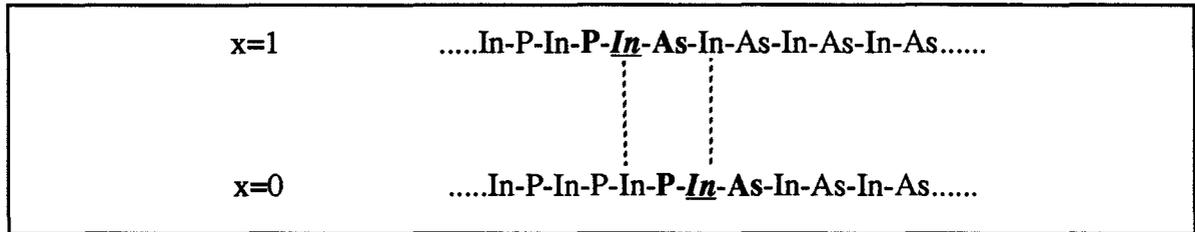
Nous avons jusqu'ici considéré des systèmes parfaits, où l'interface est abrupte ; en fait des phénomènes de diffusion interviennent autour de l'interface lors de la croissance. Nous allons nous intéresser à l'influence de ces phénomènes sur la discontinuité de bandes d'un système à atome commun. Nous traiterons l'exemple de InAs/InP contraint au paramètre-

tre de maille d'InP. Les phénomènes de diffusion modifient alors la composition des plans d'anions autour de l'interface. Prenons le cas où un seul plan est modifié. Le profil autour de l'interface est alors de la forme :



Il faut tout d'abord remarquer que les deux cas limites d'interdiffusion $x=1$ et $x=0$, représentés dans la figure 30, conduisent au même système à interface abrupte mais dont l'interface réelle *In* est simplement déplacée.

Figure 30 : Cas limites de l'interdiffusion d'anion sur un plan pour $(\text{InAs}/\text{InP})_{\text{InP}}$



Lorsqu'on remplace des atomes de Phosphore par des atomes d'Arsenic, on introduit de nouveaux dipôles, qui devraient modifier la discontinuité de bande. Cependant les atomes d'Arsenic sont introduits dans une position symétrique : leurs quatre premiers voisins sont des atomes d'Indium. Les transferts de charge de ces atomes d'Arsenic vers leurs deux atomes premiers voisins de gauche vont donc être très proches des transferts vers leurs deux premiers voisins de droite et créer deux dipôles opposés : le dipôle total résultant est quasiment nul. Ce raisonnement simpliste est confirmé par le calcul autocohérent. Les semiconducteurs $\text{InAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ sont décrits dans l'approximation du cristal virtuel. Le paramètre de maille est notamment la moyenne pondérée par x des paramètres de maille d'InP et InAs ; ce semiconducteur est contraint biaxialement au paramètre de maille d'InP. La discontinuité de haut de bande de valence obtenue par le calcul autocohérent en liaisons fortes est identique à celle de la configuration abrupte quel que soit x : $\Delta E_v = 570 \text{ meV}$.

Nous pourrions de même montrer que la composition des autres plans autour de l'interface n'influe pas sur la discontinuité de bandes du système loin de l'interface. Les phénomènes d'interdiffusion ne modifient donc pas la discontinuité de bandes de systèmes à atome commun, même contraints ; seule la forme du potentiel autour de l'interface est altérée.

L'introduction dans le système $(\text{InAs}/\text{InP})_{\text{InP}}$ d'un anion étranger, par exemple Sb autour de l'interface créerait une configuration de la forme

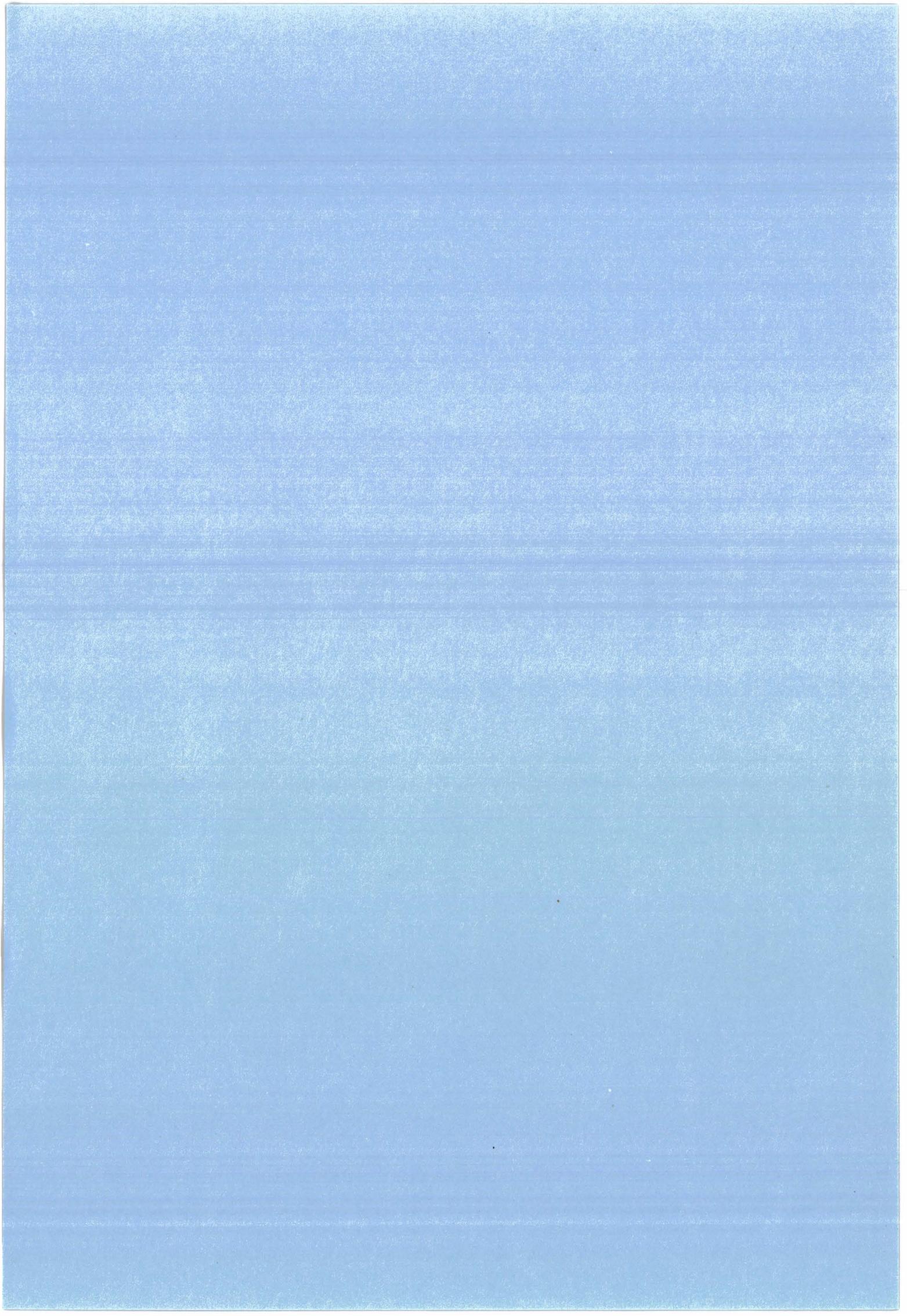


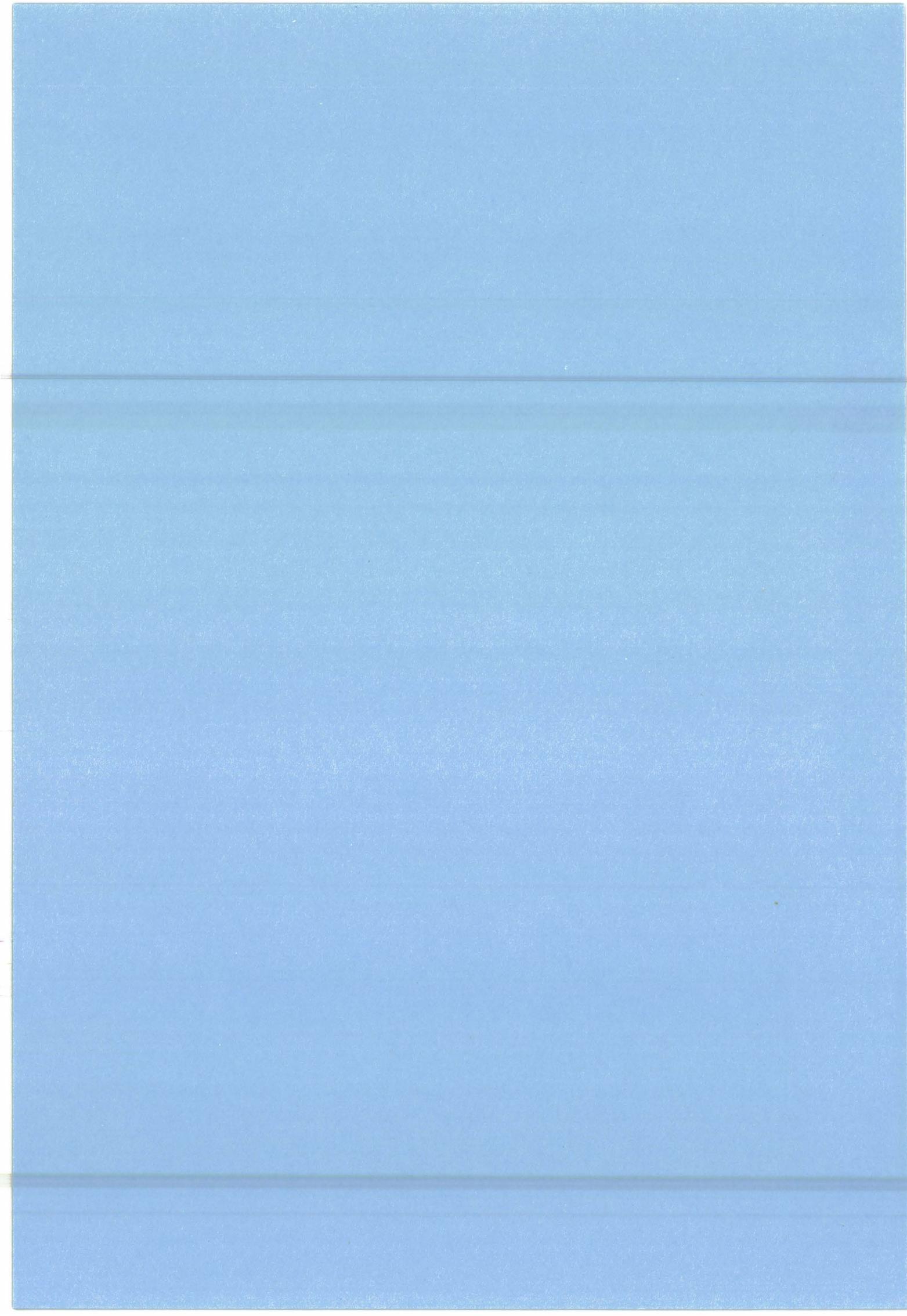
Là encore, les atomes d'Antimoine (Sb) sont introduits dans une position symétrique, entre quatre atomes d'Indium, et la discontinuité de bande du système sera très peu modifiée. Par contre remplacer l'atome d'Indium de l'interface par un autre cation, par exemple un atome de Gallium, provoquerait une modification de la discontinuité car cet atome serait introduit entre deux atomes de Phosphore et deux atomes d'Arsenic, c'est à dire dans une po-

sition dissymétrique ; les transferts de charge sont alors différents de l'atome de Gallium vers les atomes de Phosphore et de l'atome de Gallium vers les atomes d'Arsenic et le dipôle total créé n'est pas nul. Ces phénomènes seront réexaminés dans le cadre des systèmes sans atome commun, au paragraphe 3.4.2.b.

3.4 Conclusion

Nous avons mis au point une méthode de calcul des discontinuités de bandes à l'hétérojonction entre deux semiconducteurs zincblende ayant un atome commun. Les semiconducteurs sont décrits par une modélisation en liaisons fortes aux premiers voisins, dans une base sp^3s^* et la contrainte est traitée dans l'hypothèse d'élasticité. A condition que les semiconducteurs en présence soient décrits par un jeu de paramètres ajustés de la même façon, les discontinuités de bandes obtenues sont cohérentes avec les résultats expérimentaux. L'accord avec les valeurs expérimentales est excellent, généralement inférieur à 50 meV. Nous avons mis en évidence l'intérêt de notre calcul par rapport aux approches volumiques : la notion de dipôle créé par les transferts de charges autour de l'interface permet de prendre en compte simplement l'influence de l'interface sur la discontinuité de bandes. Les résultats obtenus par un calcul autocohérent sont très proches de ceux obtenus par un calcul simplifié basé sur une approximation de dipôle électrostatique nul. Nous avons enfin montré que l'interdiffusion autour de l'interface dans des systèmes zincblende à atome commun ne modifie pas les discontinuités de bandes. Nous allons, dans le chapitre suivant, étudier les discontinuités de bandes des systèmes sans atome commun. Nous traiterons d'abord les systèmes zincblende, puis les systèmes covalent/zincblende.





Chapitre 4

Discontinuités de bandes aux hétérojonctions

de semiconducteurs sans atome commun

Nous avons vu au chapitre 3 que les systèmes à atome commun présentent l'intérêt d'une interface localisée, composée d'atomes du type commun. Les interactions avec le plan d'interface sont parfaitement définies à partir des interactions dans chacun des deux semiconducteurs.

Le cas des systèmes III-V sans atome commun est plus compliqué : deux interfaces abruptes différentes peuvent théoriquement exister : prenons par exemple le système GaAs/InP, les deux situations suivantes peuvent se produire :

...-Ga-As-Ga-As-In-P-In-P-... ou ...-As-Ga-As-Ga-P-In-P-In-...

On ne peut plus parler d'un plan d'interface bien défini, mais plutôt de deux plans d'interface, du type As-In ou Ga-P. Nous allons ici nous attacher à expliciter le calcul des discontinuités de bandes de ces systèmes et principalement la description de l'interface. Nous calculerons ensuite les discontinuités de bandes des deux cas abrupts possibles dans différents systèmes ; nous pourrons alors établir les limitations de la notion de transitivité et l'influence de la composition de l'interface sur les discontinuités de bandes.

La juxtaposition de semiconducteurs III-V et covalents constitue un cas particulier des systèmes sans atome commun. L'un des intérêts de la croissance de covalents sur des zincblende est de rassembler sur un même support les avantages des filières technologiques Si et III-V, par exemple GaAs. Plus récemment, les semiconducteurs SiGe ont été étudiés pour leurs propriétés de luminescence. Le Si et le Ge, avec leur caractère amphotère, sont aussi utilisés pour les dopages de semiconducteurs III-V. L'introduction d'atomes covalents au voisinage de l'interface entre deux semiconducteurs zincblende semble offrir des possibilités de modifications sensibles des discontinuités de bandes. Nous étudierons ces possibilités avant d'estimer les discontinuités de bandes de systèmes IV/III-V.

4.1 Systèmes zincblende sans atome commun

4.1.1 Relaxation à l'interface entre deux semiconducteurs zincblende

A l'hétérojonction entre deux semiconducteurs zincblende sans atome commun, de nouvelles interactions entrent en jeu. Nous considérons que les interactions entre deux atomes sont égales à celles dans le semiconducteur, contraint au substrat, qui contient ces deux atomes. Prenons le cas du système GaAs/InP contraint à InP, noté $(\text{GaAs/InP})_{\text{InP}}$, avec une interface InAs ; les interactions In-P et Ga-As sont respectivement égales à celles dans un volume d'InP et de GaAs contraint à InP. Nous prenons, pour les interactions entre l'In et l'As de l'interface, les valeurs des interactions dans le volume d'InAs contraint à InP.

Les termes intraatomiques d'un atome sont de même définis comme la moyenne des termes intraatomiques sur cet atome dans le volume qu'il formerait avec ses premiers voisins de gauche et dans le volume qu'il formerait avec ses premiers voisins de droite. Ainsi, pour l'interface InAs, il vient

$$E_{\text{intra}}^{\text{In}} = \frac{1}{2} (E_{\text{InAs}}^{\text{In}} + E_{\text{InP}}^{\text{In}}) \quad \text{et} \quad E_{\text{intra}}^{\text{As}} = \frac{1}{2} (E_{\text{GaAs}}^{\text{As}} + E_{\text{InAs}}^{\text{As}}) \quad (91)$$

Ici encore, cette détermination est réaliste pour le calcul des discontinuités de bandes car les différences entre les énergies s et p des orbitales de l'atome dans les deux semiconducteurs sont voisines.

La détermination de la distance entre le plan d'As et le plan d'In de l'interface est a priori plus délicate : il faut tenir compte des relaxations à l'interface. Expérimentalement, on a observé qu'il faut faire croître plusieurs plans d'un semiconducteur pour retrouver une situation de volume. Cependant, les phénomènes de relaxation qui interviennent à la surface d'un semiconducteur ne sont pas identiques à ceux se produisant à l'interface entre deux semiconducteurs.

Nous avons fait une estimation de cette distance dans un modèle élastique. Pour ce faire, nous avons minimisé l'énergie du système au voisinage de l'interface par rapport à la position des atomes. La variation V d'énergie du système dans notre modélisation aux premiers voisins et dans l'hypothèse d'élasticité s'écrit, dans le formalisme de Keating^[56] :

$$V = \frac{1}{2} \sum_l \left[\frac{\alpha}{4} \sum_{i=1}^4 \left[\frac{\|\tilde{x}_{0i}(l)\|^2 - 3a^2}{a} \right]^2 + \frac{\beta}{2} \sum_{i,j>i}^4 \left[\frac{\tilde{x}_{0i}(l) \cdot \tilde{x}_{0j}(l) + a^2}{a} \right]^2 \right] \quad (92)$$

où i et j décrivent les premiers voisins de l'atome 0 situé sur le plan l, 4a est le paramètre de la maille cubique du semiconducteur non contraint, $\tilde{x}_{0j}(l)$ relie l'atome 0 du plan l à son premier voisin j et α et β s'expriment comme

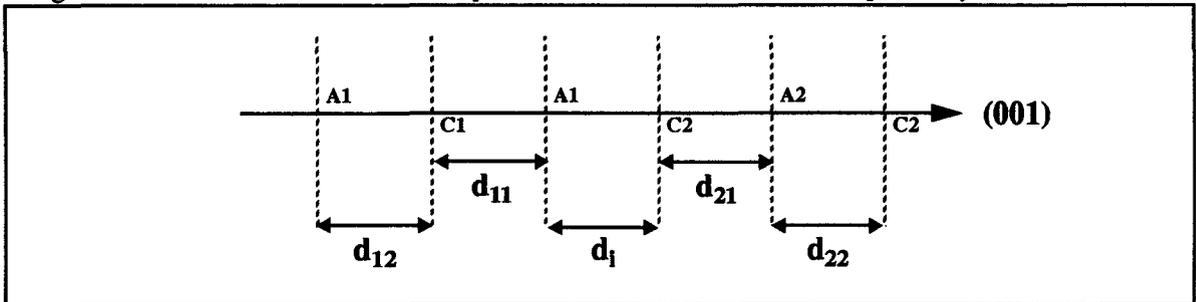
$$\alpha = a \cdot (C_{11} + 3C_{12}) \quad \text{et} \quad \beta = a \cdot (C_{11} - C_{12}) \quad (93)$$

Une démarche similaire a été adoptée par Ohno et Taguchi pour les systèmes à atome commun^[57]. Les constantes élastiques C_{11} et C_{12} et le paramètre de maille a dépendent des ato-

mes qui constituent la liaison considérée. Il y a ici trois types de liaisons différents : In-P, Ga-As et In-As ou In-P, Ga-As et Ga-P dans l'exemple considéré.

Les positions des atomes dans un semiconducteur non contraint sont des positions d'équilibre et les termes de déplacement sont au moins d'ordre 2 dans cette variation d'énergie V . Le premier terme de l'équation (92) correspond à un déplacement longitudinal et le second à un déplacement angulaire. En considérant que le substrat impose son paramètre de maille dans les plans perpendiculaires à (001), nous minimisons cette variation d'énergie V par rapport aux distances entre plans dans la direction de croissance (001). Les notations utilisées pour la présentation des résultats sont celles de la figure 31.

Figure 31 : Notation des distances entre plans dans la direction de croissance pour le système A2C2/A1C1



Nous présentons tout d'abord l'étude du système sans atome commun $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$ accordé en maille. Nous avons minimisé la variation d'énergie de ce système par rapport aux distances d_{22} , d_{21} , d_i , d_{11} et d_{12} . Les distances entre plans obtenues figurent dans le tableau 11.

	$4 \cdot d_{22}$	$4 \cdot d_{21}$	$4 \cdot d_i$	$4 \cdot d_{11}$	$4 \cdot d_{12}$
$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$ interface InAs	5.870	5.856	6.284	5.854	5.870

tableau 11 Distances relaxées pour le système $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$ accordé en maille (en Å)

La distance entre plans perpendiculaires dans les semiconducteurs $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ ou InP en volume est 5.869 \AA . La relaxation sur le deuxième plan de la barrière ou du puits est donc inférieure au millièmètre. Nous considérerons par la suite que seules les distances d_{11} , d_i et d_{21} relaxent.

$(\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP})_{\text{InP}}$		$4 \cdot d_{11}$	$4 \cdot d_i$	$4 \cdot d_{21}$
interface InAs	relaxation	5.856	6.284	5.854
	volume	5.869	6.264	5.869
interface $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{P}$	relaxation	5.885	5.438	5.887
	volume	5.869	5.477	5.869

tableau 12 Distances entre plans autour de l'interface pour $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$ (en Å)

Le tableau 12 permet, pour le système $(\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}/\text{InP})_{\text{InP}}$, la comparaison des distances entre plans obtenues en relaxant le système à celles calculées à partir d'une approche volumique. Les distances d_{11} et d_{21} relaxées sont identiques, à 0.4% près, aux distances dans les semiconducteurs $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$ et InP en volume. Même si le système est en accord de maille, une forte relaxation se produit cependant à l'interface ; cette relaxation est de l'ordre de 7% du paramètre de maille d'InP pour les deux interfaces abruptes possibles, positive pour InAs et négative pour GaInP. La distance entre les deux plans de l'interface est voisine de la distance qui sépare deux plans perpendiculaires à la direction (001) dans le semiconducteur InAs en volume, contraint élastiquement à InP. Cette observation est confirmée par les résultats d'Hybertsen^[58], à partir d'un calcul de minimisation de l'énergie totale du système en L.D.A. (Local Density Approximation).

$(\text{GaAs}/\text{InP})_{\text{InP}}$		$4.d_{11}$	$4.d_i$	$4.d_{21}$
interface InAs	relaxation	5.856	6.296	5.426
	volume	5.869	6.264	5.460
interface GaP	relaxation	5.903	4.997	5.474
	volume	5.869	5.079	5.460

tableau 13 distances entre plans autour de l'interface pour $(\text{GaAs}/\text{InP})_{\text{InP}}$ (en Å)

La même étude est présentée dans le tableau 13 pour le système contraint $(\text{GaAs}/\text{InP})_{\text{InP}}$. Les distances relaxées entre les plans de l'interface sont un peu plus différentes de celles que l'on obtient en considérant la contrainte élastique du semiconducteur en volume. Cette différence peut s'expliquer si l'on considère que cette interface se trouve entre un semiconducteur non contraint et un semiconducteur contraint, soit dans une position moins symétrique que dans le cas du système $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}/\text{InP}$ accordé en maille. Dans la situation la plus dissymétrique envisageable, c'est à dire le cas d'une surface, les distances entre plans mesurées sont en effet très différentes des distances dans le semiconducteur en volume.

Il est intéressant de remarquer que la relaxation à l'interface n'est plus symétrique pour les deux interfaces abruptes possibles, contrairement au cas du système non contraint $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}/\text{InP}$: pour l'interface InAs, la relaxation dans la direction de croissance est d'environ +7% du paramètre de maille d'InP tandis que pour l'interface GaP, la relaxation est d'environ -15%. Hybertsen considère que les relaxations entre les plans des deux interfaces abruptes possibles sont égales au signe près. Si cela apparaît vérifié pour $(\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}/\text{InP})_{\text{InP}}$, il ne faut donc pas considérer ce raisonnement comme général à tous les systèmes, particulièrement les systèmes contraints. Pour le calcul des discontinuités de bandes, nous allons négliger la relaxations des premiers plans des semiconducteurs formant l'hétérojonction car elle est beaucoup plus faible (inférieure au pour cent). Nous définissons, dans notre calcul en liaisons fortes, la distance entre les deux plans de l'interface comme celle du semiconducteur correspondant contraint biaxialement au substrat, en supposant la contrainte élastique. L'erreur entre cette description et la prise en compte de la relaxation calculée est faible, de l'ordre du pour cent.

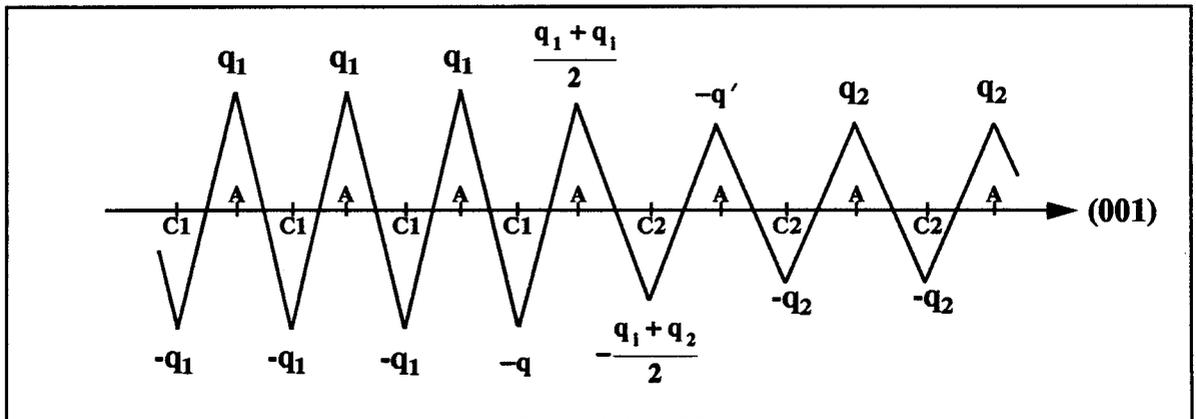
4.1.2 Calcul des discontinuités

A partir des interactions que l'on a définies dans le système SC2/SC1, nous pouvons calculer les charges par plan dans le formalisme des fonctions de Green. Pour estimer les discontinuités de bandes à l'hétérojonction, nous devons connaître la discontinuité naturelle de bandes, c'est à dire le décalage des niveaux de référence dans le semiconducteur 2 en volume par rapport au semiconducteur 1 en volume. Nous obtenons ce décalage en considérant les niveaux sp^3 de charge neutre dans chaque semiconducteur ; ici encore, nous nous référons au semiconducteur SCI, constitué des atomes de l'interface et contraint au paramètre de maille du substrat pour établir le décalage de proche en proche comme suit :

$$\Delta E_V^0 = \Delta E_V^0(\text{SC2/SCI}) + \Delta E_V^0(\text{SCI/SC1}) \quad (94)$$

Les semiconducteurs SC2 et SCI ont un atome commun ; la discontinuité naturelle de bande s'obtient en alignant les niveaux sp^3 de charge neutre de l'atome commun. Nous procédons de même pour les semiconducteurs SCI et SC1. Nous calculons alors la discontinuité de bandes à l'hétérojonction de façon autocohérente. La condition de dipôle nul pour les systèmes sans atome commun est représentée dans la figure 32.

Figure 32 : Charges nettes et potentiel électrostatique pour la condition de dipôle nul d'un système (001) contraint



q et q' s'expriment comme

$$\begin{cases} q = \frac{q_1 d_1 - q_2 d_2 + 2q_1 d_1 + 2q_1 (d_2 + d_1)}{4 \cdot (d_1 + d_2 + d_1)} + \frac{q_1}{2} \\ q' = \frac{q_2 d_2 - q_1 d_1 + 2q_1 d_1 + 2q_2 (d_1 + d_1)}{4 \cdot (d_1 + d_2 + d_1)} + \frac{q_2}{2} \end{cases} \quad (95)$$

où d_1 , d_2 et d_1 sont respectivement les distances entre plans des semiconducteurs SC1, SC2 et SCI contraints au paramètre de maille du substrat. Nous avons préféré cette situation qui modifie la répartition de charge sur quatre plans plutôt que la condition de dipôle nul la plus localisée autour de l'interface qui ne modifie la charge que sur deux plans. En effet, cette condition la plus localisée ne tient pas compte de la charge totale q_i portée par les atomes de

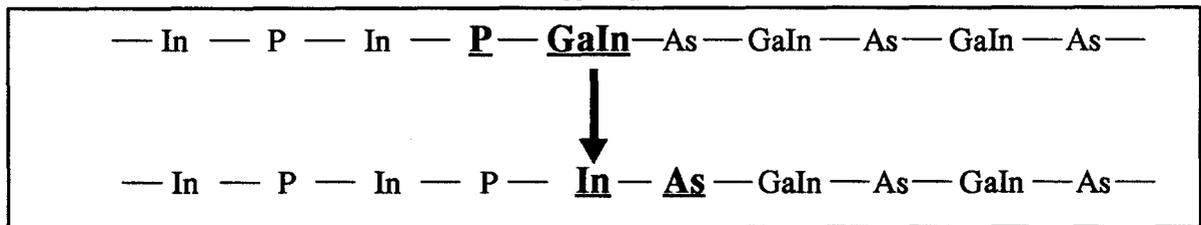
l'interface en volume. On l'obtient à partir de notre condition sur quatre plans si

$$q_i = \left(\frac{q_1 d_1 + q_2 d_2}{2d_1} \right)$$

4.1.3 Influence de la composition de l'interface

Les discontinuités de bandes différentes obtenues pour les deux interfaces abruptes possibles d'un système sans atome commun peuvent s'interpréter d'un point de vue atomique. Dans le système $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}/\text{InP}$, on passe en effet de la configuration à interface abrupte $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{P}$ à la configuration à interface abrupte InAs en remplaçant des atomes de Gallium de l'interface par des atomes d'Indium (figure 33) :

Figure 33 : Variation de la composition atomique à l'interface entre deux semiconducteurs sans atome commun



Landesman et al.^[59] ont mis en évidence expérimentalement l'influence de la composition de l'interface sur la discontinuité de bandes des systèmes sans atome commun. Ils ont effectué une étude systématique de ce système en réalisant l'hétérojonction directe $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}/\text{InP}$ et inverse $\text{InP}/\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$. Les mesures ont été réalisées en U.P.S. (Ultra-violet Photoemission Spectroscopy). Pour le système direct, c'est à dire quand on fait croître InGaAs sur InP , ils ont mesuré une discontinuité de haut de bande de valence égale à 440 ± 50 meV. Cette interface apparaît comme plutôt du type $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{P}$, si l'on tient compte du fait que la surface du substrat est saturée en Phosphore avant la croissance de $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$. Pour l'interface inverse, c'est à dire quand on fait croître InP sur GaInAs , la discontinuité de bande mesurée est égale à 260 ± 50 meV ; cette interface est plutôt du type InAs .

Par le calcul autocohérent, nous avons trouvé une discontinuité de haut de bande de valence égale à 460 meV pour une interface abrupte $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{P}$ et à 395 meV pour une interface abrupte InAs . Le calcul dans l'approximation du dipôle nul donne des résultats équivalents. La variation de la discontinuité de bande que nous obtenons (environ 70 meV) est supérieure à la précision relative de nos calculs. L'accord entre notre calcul et les mesures de Landesman et al. est excellent pour l'hétérojonction directe. De plus, ils observent aussi qu'un appauvrissement en Gallium de l'interface entre $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$ et InP diminue la discontinuité de bande. Cependant cette diminution est beaucoup plus importante d'après les mesures que d'après nos résultats. L'incertitude plus grande sur la composition en Gallium de l'interface observée expérimentalement dans ce cas pourrait fausser l'interprétation des mesures et expliquer que la valeur de discontinuité de bande déduite pour l'interface inverse soit en dehors de la plage de mesures pour ce système (voir tableau 14).

Cette influence de la composition de l'interface peut se comprendre si l'on observe les transferts de charge qui se produisent quand on introduit un atome de Gallium sur le plan cationique de l'interface InAs entre $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$ et InP. Les atomes Ga sont introduits dans une position dissymétrique et les transferts de charge de Ga vers P et de Ga vers As sont différents, ce qui crée un dipôle total non nul et modifie la discontinuité de bande. On pourrait faire un raisonnement identique concernant l'introduction d'atomes de phosphore à l'interface InAs. Dans tous les cas, les valeurs des discontinuités de bandes seront intermédiaires entre les valeurs des systèmes à interface abrupte. Contrairement au cas de systèmes à atome commun, les phénomènes de diffusion ou de ségrégation dans le système peuvent donc ici modifier la discontinuité de bandes. Ce phénomène, imprévisible par les approches volumiques car dû à des effets d'interface, a été obtenu récemment par un calcul en L.D.A., pour d'autres systèmes^[60]. Nous allons montrer qu'il impose de redéfinir la loi de transitivité pour les systèmes sans atome commun.

4.1.4 Transitivité de systèmes sans atome commun

La loi de transitivité prédit que la discontinuité de bande d'un système A/B est égale à la somme des discontinuités de bande des systèmes A/C et C/B. Cette loi est liée à l'invariance de la discontinuité de bande à l'hétérojonction quand on modifie la composition autour de l'interface. Pour les systèmes à atome commun, nous avons vu au paragraphe 3.3.3 que la composition autour de l'interface ne modifie pas la discontinuité, pourvu que l'on tienne compte de la contrainte. On peut alors imaginer de remplacer, par exemple dans le système (GaAs/AlAs), n plans d'aluminium autour de l'interface par des plans d'indium, pour obtenir la configuration suivante, sans modifier le décalage des bandes d'AlAs par rapport aux bandes de GaAs :



La discontinuité de bandes de ce système peut se décomposer comme la discontinuité du système (AlAs/InAs)_{AlAs} plus celle du système (InAs/GaAs)_{AlAs}. On obtient alors la loi de transitivité

$$\Delta E_v (\text{GaAs/AlAs})_{\text{AlAs}} = \Delta E_v (\text{GaAs/InAs})_{\text{AlAs}} + \Delta E_v (\text{InAs/AlAs})_{\text{AlAs}} \quad (96)$$

Cette loi de transitivité est donc nécessairement à redéfinir dans le cas d'un système sans atome commun, puisqu'alors la composition de l'interface modifie la discontinuité.

Nous avons étudié cette loi de transitivité pour les trois semiconducteurs $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As}$, InP et $\text{Al}_{.48}\text{In}_{.52}\text{As}$, qui présentent le même paramètre de maille. Pour cela, nous avons calculé les discontinuités de haut de bandes de valence des systèmes accordés en maille formés de ces semiconducteurs, soit $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As/InP}$, $\text{Al}_{.48}\text{In}_{.52}\text{As/InP}$ et $\text{Ga}_{.47}\text{In}_{.53}\text{As/Al}_{.48}\text{In}_{.52}\text{As}$. Nos résultats sont comparés à la plage de valeurs expérimentales dans le tableau 14. Les résultats obtenus par la condition de dipôle nul sont ici encore très proches des résultats du calcul autocohérent. Les valeurs expérimentales que nous rapportons ici ne s'accompagnent pas d'une détermination précise de la composition de l'interface et nous ne pouvons comparer

que globalement nos résultats à la fourchette de valeurs expérimentales. Les valeurs de discontinuités de bande calculées pour les deux interfaces abruptes sont cependant cohérentes avec cette fourchette si l'on tient compte de la précision de nos calculs (100 meV en absolu) et de l'incertitude des mesures (± 50 meV).

système	interface	calcul en dipôle nul	calcul autocohérent	mesures
$Ga_{.47}In_{.53}As/InP$				350-400 ^[61]
	InAs	400	395	
	$Ga_{.47}In_{.53}P$	453	460	
$Al_{.48}In_{.52}As/InP$				160 ^[64] , 290 ^[62]
	InAs	147	141	
	$Al_{.48}In_{.52}P$	194	189	
$Ga_{.47}In_{.53}As/Al_{.48}In_{.52}As$		230	241	150 ^[63] -240 ^[64]

tableau 14 Valeurs calculées et expérimentales de discontinuités de haut de bande de valence pour des systèmes accordés en maille (en meV)

$Ga_{.47}In_{.53}As/Al_{.48}In_{.52}As$ est un système à atome commun, contrairement aux deux systèmes $Ga_{.47}In_{.53}As/InP$ et $Al_{.48}In_{.52}As/InP$. La discontinuité de bandes obtenue pour $Ga_{.47}In_{.53}As/Al_{.48}In_{.52}As$ correspond à la somme des discontinuités de bandes des systèmes $Ga_{.47}In_{.53}As/InP$ et $InP/Al_{.48}In_{.52}As$ à interface abrupte InAs, à treize meV près pour le calcul autocohérent.

Cette transitivité entre les trois systèmes n'est plus respectée si les interfaces des différents systèmes sans atome commun sont différentes. La discontinuité du système

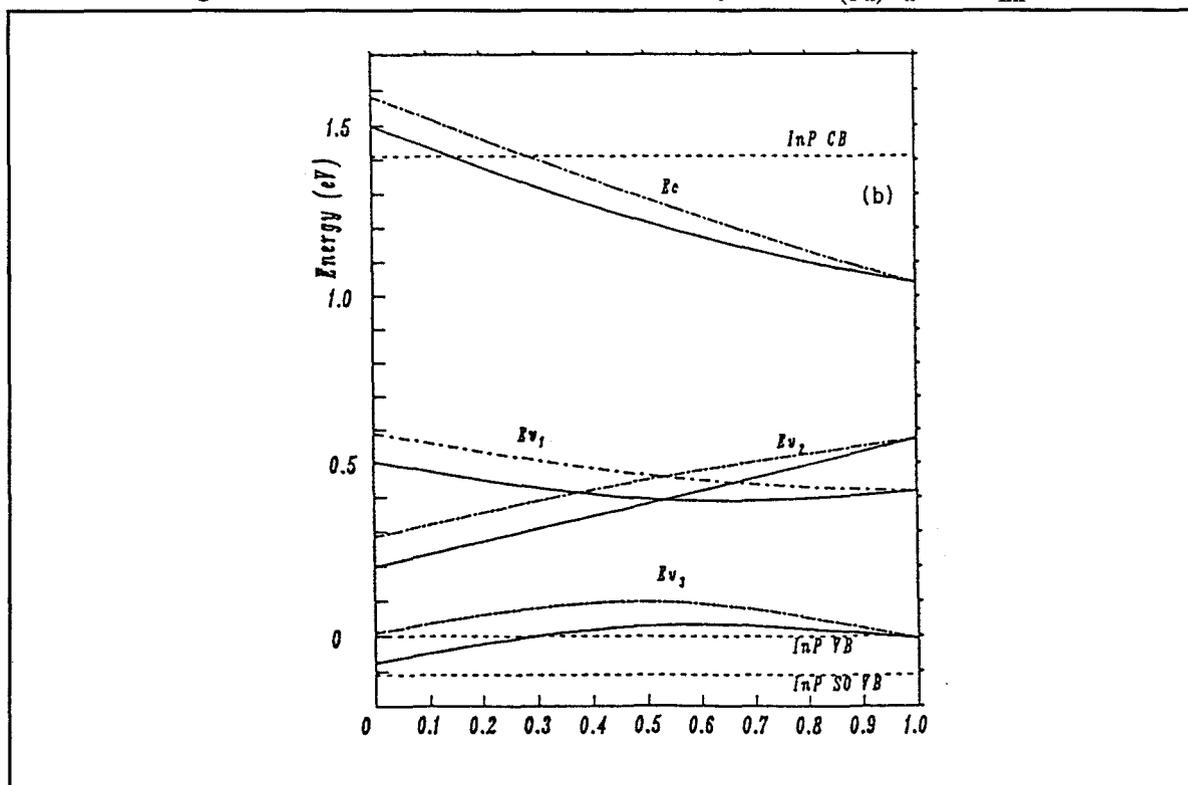


où l'interface entre $Ga_{.47}In_{.53}As$ et InP serait du type GaInP et celle entre InP et $Al_{.48}In_{.52}As$ du type InAs est ainsi égale à 320 meV, environ 80 meV supérieure à celle du système $Ga_{.47}In_{.53}As/Al_{.48}In_{.52}As$. Une rupture de transitivité du même ordre de grandeur (au moins 100 meV) a été observée expérimentalement pour ces semiconducteurs par Lugagne-Delpon, Voisin et al.^[65].

Nous avons calculé de façon autocohérente les discontinuités de bande du système $Ga_{(1-x)}In_xAs/InP$ contraint au paramètre de maille d'InP. Les positions des sommets de bande de valence et de bas de bande de conduction de $Ga_{(1-x)}In_xAs$ sont représentées par rapport aux bandes d'InP dans la figure 34, en traits pleins pour l'interface InAs et en traits pointillés pour l'interface $Ga_{(1-x)}In_xP$. Le système est soumis à une contrainte extensive pour $x < 0.52$ et compressive pour $x > 0.52$. Pour $x=1$, on retrouve le système à atome commun InAs/InP et il n'y a qu'une interface abrupte possible. Pour $x=0$, la différence entre les deux discontinuités de haut de bande de valence du système GaAs/InP contraint à InP atteint 80 meV. Pour de faibles concentrations d'In dans InGaAs, on observe une structure de type II : les électrons

sont confinés dans InP tandis que les trous sont confinés dans $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}$. La barrière que voient les électrons est de l'ordre de 200 meV pour le système GaAs/InP ($x=0$) quand l'interface est du type GaP.

Figure 34 : Positions des extrema des bandes du système $(\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}/\text{InP})_{\text{InP}}$



Les courbes de variation des positions des bandes en Γ du système $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ à interface InAs sont superposables à celles du système $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}/\text{Al}_{.48}\text{In}_{.52}\text{As}$ présentées dans la figure 27. Le décalage du haut de bande de valence de $\text{Al}_{.48}\text{In}_{.52}\text{As}$ par rapport au haut de bande de valence d'InP est d'environ 160 meV, c'est à dire la discontinuité de bande de valence du système $\text{Al}_{.48}\text{In}_{.52}\text{As}/\text{InP}$. Nous retrouvons ici les limitations de la loi de transitivité. On ne peut en effet pas établir de telle relation avec le système $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{As}/\text{InP}$ à interface $\text{Ga}_{(1-x)}\text{In}_x\text{P}$. La transitivité entre les systèmes contraints au même paramètre de maille est ainsi générale pour toutes les bandes ; elle est cependant seulement valable si les systèmes sont contraints au même paramètre de maille et si l'on tient compte de l'interface. Pour expliciter ce dernier point, nous avons étudié les systèmes $(\text{GaAs}/\text{InP})_{\text{InP}}$ et $(\text{GaSb}/\text{InAs})_{\text{InAs}}$.

Dans chaque système SC2/SC1, nous calculons la discontinuité du haut de bande de valence pour les deux interfaces abruptes possibles. Pour chaque type d'interface SCI, nous comparons la valeur de discontinuité calculée directement à celle obtenue à partir de la discontinuité de bande du système SC2/SCI et de la discontinuité de bande du système SCI/SC1. Cette comparaison se fait sur des systèmes contraints au même paramètre de maille. Les valeurs obtenues sont regroupées dans les tableaux 15 et 16. L'accord entre les disconti-

interface	système	calcul en dipole nul	calcul autocohérent
As	(GaAs/InAs) _{InP}	-82	-91
In	(InAs/InP) _{InP}	565	571
InAs	(GaAs/InP) _{InP}	483(483)	501(480)
Ga	(GaAs/GaP) _{InP}	210	207
P	(GaP/InP) _{InP}	397	362
GaP	(GaAs/InP) _{InP}	604(607)	585(569)

tableau 15 Valeurs autocohérentes, en meV, des discontinuités de bande du système (GaAs/InP)_{InP} comparées aux valeurs obtenues par transitivité, où l'interface en volume forme le troisième semiconducteur (en italiques)

interface	système	calcul en dipole nul	calcul autocohérent	mesure
Sb	(GaSb/InSb) _{InAs}	-142	-138	560
In	(InSb/InAs) _{InAs}	712	725	
InSb	(GaSb/InAs) _{InAs}	565(570)	591(587)	
Ga	(GaSb/GaAs) _{InAs}	413	406	
As	(GaAs/InAs) _{InAs}	175	166	
GaAs	(GaSb/InAs) _{InAs}	576(588)	560(572)	

tableau 16 valeurs calculées, en meV, des discontinuités de bande du système (GaSb/InAs)_{InAs} comparées aux valeurs obtenues par transitivité, où l'interface en volume forme le troisième semiconducteur (en italiques)

nuités calculées directement et les discontinuités obtenues suivant la loi de transitivité si le troisième semiconducteur mis en jeu est l'interface en volume, est très bon.

4.1.5 Conclusion

Nous avons, à partir d'une modélisation des semiconducteurs en liaisons fortes aux premiers voisins, calculé les discontinuités de bandes aux hétérojonctions entre semiconducteurs III-V par un calcul autocohérent. Dans le cas de semiconducteurs sans atome commun, nous avons montré que la composition de l'interface modifie la valeur de la discontinuité de bande et que la notion de transitivité n'est valide que si l'on prend en considération la nature de l'interface. La notion de dipole nul permet une justification simple de ces modifications en prédisant des valeurs de discontinuités très proches des résultats du calcul autocohérent. L'accord avec les valeurs expérimentales est globalement bon. La modification de la discontinuité de bande par la composition de l'interface est cependant faible, de l'ordre de 100 meV. L'introduction à l'interface d'atomes covalents, parce qu'elle modifie beaucoup plus la charge à l'interface, devrait provoquer une modification supérieure de la discontinuité de bandes. Nous allons maintenant aborder l'étude de l'introduction de covalents à l'interface entre deux semiconducteurs III-V puis calculer les discontinuités de bandes aux hétérojonctions entre III-V et covalents.

4.2 Discontinuités de bande de systèmes covalent-zincblende

Munoz et al. ont réalisé une étude théorique de la modification des discontinuités de bandes par l'introduction de Si à l'interface entre GaAs et AlAs pour une direction de croissance non polaire (110). Comme le semiconducteur formé des atomes de l'interface n'existe pas, la détermination des interactions à l'interface ne peut se faire comme dans le cas de systèmes zincblende sans atome commun. De plus, dans la direction (001), l'étude de ces systèmes IV/III-V pose plusieurs problèmes. On ne peut plus définir précisément les niveaux de référence à aligner dans les deux semiconducteurs, ce qui pose problème pour le calcul auto-cohérent. Nous allons tout d'abord aborder la description des interactions entre un covalent et un atome de valence trois ou cinq. Nous étudierons alors, par un calcul en condition de dipôle nul, la modification de la discontinuité d'un système zincblende par introduction de covalent à l'interface. Nous montrerons notamment que l'on peut ainsi créer un véritable dipôle électrostatique qui modifie considérablement la discontinuité. Enfin nous estimerons la discontinuité de bande de tels systèmes, contraints ou non.

4.2.1 Description des interactions entre covalent et zincblende

Prenons le cas du Si dans GaAs. Les interactions As-Si ou Ga-Si ne peuvent se déterminer à partir des propriétés du volume correspondant, puisqu'il n'existe pas. Diverses méthodes sont employées pour les déterminer, qui s'appuient sur les propriétés des atomes. On peut définir les interactions comme la moyenne des interactions interatomiques dans Si et dans GaAs en volume. Nous préférons définir les interactions à l'interface à partir de la loi de Harrison^[26], modifiée pour tenir compte de la décroissance exponentielle des interactions quand la distance entre les atomes grandit :

$$V_{a-c} \propto \frac{1}{d^2} \cdot \exp \left[-2.5 \left(\frac{d}{r_a + r_c} - 1 \right) \right] \quad (97)$$

où d est la distance entre premiers voisins dans le semiconducteur formé des atomes a et c , r_a et r_c sont les rayons atomiques des atomes a et c . Dans le cas des interactions entre un atome de type III (ou V) avec un atome de type covalent, nous approximons la distance d par la somme des rayons atomiques des deux atomes en interaction. Le terme en exponentielle de l'équation (97) est alors égal à 1. A partir des paramètres d'interactions sp^3s^* du volume de Si, nous exprimons alors les interactions entre As et Si en fonction des interactions Si-Si

$$V_{As-Si} = V_{Si-Si} \cdot \left(\frac{d_{Si}}{r_{Si} + r_{As}} \right)^2 \cdot \exp \left[2.5 \left(\frac{d_{Si-Si}}{r_{Si} + r_{Si}} - 1 \right) \right] \quad (98)$$

où V_{Si-Si} est l'hamiltonien d'interaction dans le cristal de Si contraint au paramètre de maille du substrat, dont les termes sont proportionnels aux paramètres liaisons fortes du Si.

Les jeux de paramètres sp^3s^* ne vérifient pas tout à fait cette loi ; en calculant tous les types d'interactions (Si-Ga, Si-Al, Si-As...) à partir des interactions dans le Si plutôt qu'à partir des interactions dans les différents semiconducteurs zincblende (GaAs, AlAs...), notre erreur est alors systématique pour les différentes interactions et intervient peu pour le calcul des

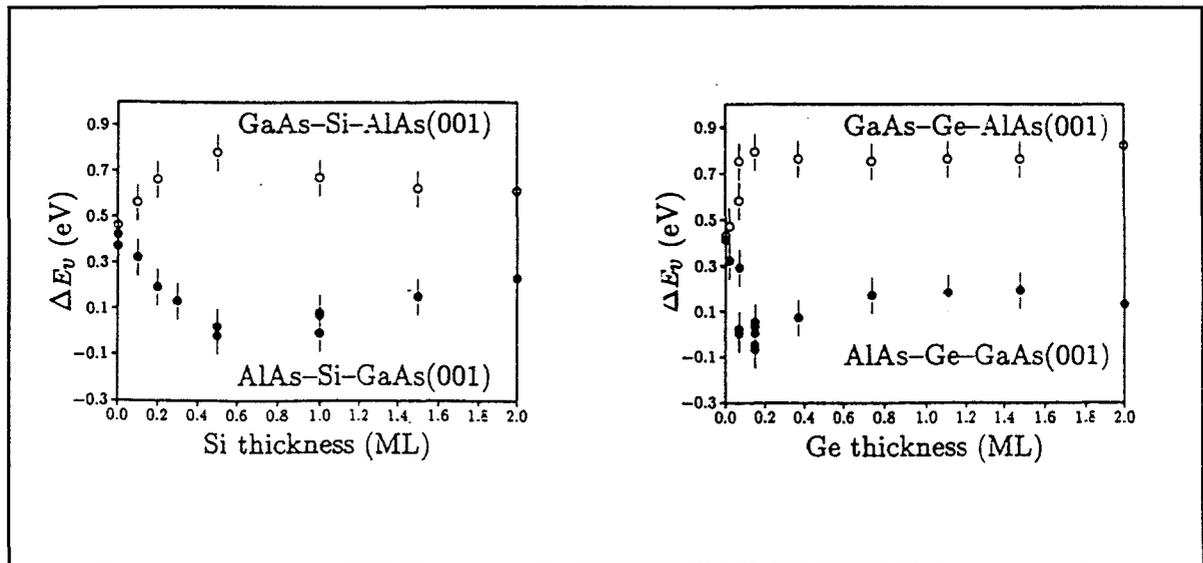
discontinuités de bandes. Les termes intraatomiques ne posent pas de problème de détermination : nous conservons les énergies intraatomiques des volumes de Si, GaAs, AlAs...

A partir des interactions dans le cristal, nous pouvons calculer, comme précédemment, les charges par plan dans le formalisme des fonctions de Green. Nous ne pouvons définir précisément l'alignement des niveaux de référence, aussi calculons nous les discontinuités de bande dans la condition du dipole nul, dont nous avons montré la validité dans le cas des systèmes III-V.

4.2.2 Influence d'atomes covalents dans un semiconducteur zincblende

Il serait intéressant de modifier la discontinuité de bandes d'un système en introduisant des atomes étrangers à l'interface. On pourrait alors modifier les propriétés du système sans changer les semiconducteurs le constituant. Diverses études théoriques cherchent ainsi à prévoir la modification de la discontinuité de bande par l'introduction d'atomes de valence différente à l'interface d'un système. Matthai et al. ont récemment étudié, par un calcul en pseudopotentiels, l'influence sur la discontinuité de bandes de l'introduction d'un biplan d'atomes covalents, en l'occurrence du Ge, à l'interface de InAs/GaAs^[66]. Peressi et al.^[67] ont étudié l'influence de l'introduction de Si à l'interface entre AlAs et GaAs dans un calcul autocohérent en pseudopotentiels, dans l'approximation L.D.A.

Figure 35 : Modification de la discontinuité de haut de bandes de AlAs/GaAs par introduction de Ge ou de Si à l'interface, en fonction du nombre de plans (ML) de covalent introduit. d'après Bratina, Sorba et al.^[68]



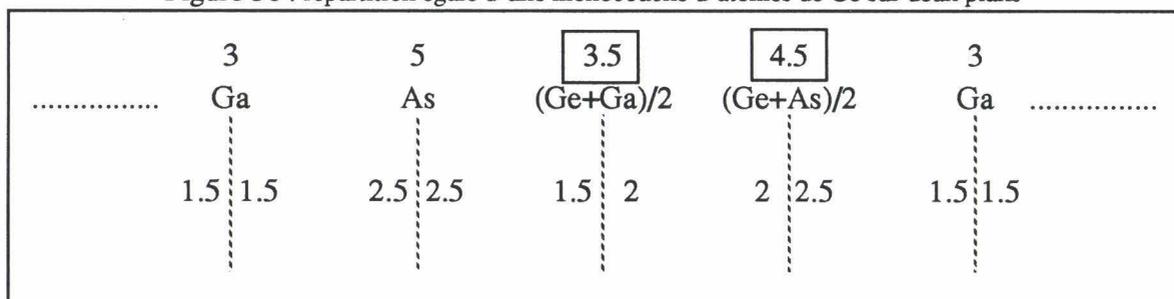
Les études expérimentales sont encore peu nombreuses : Bratina, Sorba et al.^[68] ont cependant prouvé par la mesure l'influence de l'introduction de Ge ou de Si à l'interface du système AlAs/GaAs. Après avoir terminé la croissance du premier semiconducteur par un plan de type V, on introduit les atomes de covalents avant de démarrer la croissance du deuxième semiconducteur par un plan de type III. Cette étude montre une variation de la discontinuité de bande avec le recouvrement du covalent à l'interface, que nous avons représen-

tée dans la figure 35. La modification maximale de la discontinuité de bande est d'environ 400 meV. Dans le cas du Si, on l'obtient en introduisant un demi plan d'atomes covalents ; pour un recouvrement inférieur, la modification est proportionnelle à la quantité de Si introduite tandis que quand on introduit une quantité supérieure de Si, la modification diminue lentement. Pour Ge, la modification maximale est obtenue pour 0.15 plan de Ge et cette modification reste constante si l'on introduit plus de covalent. Nous allons ici, dans l'approximation du dipôle nul, mettre en évidence certaines idées directrices pour la compréhension de tels systèmes.

Dans un but simplificateur, nous avons préféré nous intéresser à l'introduction de Ge dans GaAs et AlAs : les deux semiconducteurs qui entrent en jeu sont alors en accord de maille, ce qui n'est pas le cas pour Si. Nous allons présenter la notion de dipôle dans le cas de l'introduction d'un faible nombre d'atomes de Ge dans GaAs ; celui de Ge dans AlAs présente les mêmes caractéristiques. Nous proposerons ensuite différentes explications possibles pour la diminution de l'influence des atomes covalents quand on en introduit un plus grand nombre et pour la différence de comportement entre Ge et Si.

Prenons le cas d'atomes de Ge, répartis sur deux plans, de façon à obtenir un effet maximal. On forme en effet un biplan du type $\text{Ge}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_y\text{As}_{1-y}$, où $x+y$ est la quantité de Ge introduite, exprimée en monocouches. Nous pouvons considérer qu'en remplaçant des atomes de Ga, de valence 3, par des atomes de Ge, de valence 4, nous avons dopé n le plan de Ga ; de même, nous dopons p le plan d'As en remplaçant des atomes d'As par des atomes de Ge. Le dipôle électrostatique ainsi créé est alors important et nous créons alors un décalage des bandes entre le GaAs de part et d'autre de ce dipôle. La figure 36 représente la situation où les deux plans comprennent un atome sur deux de Ge ; nous ne tenons pas compte dans cette figure des transferts de charge entre anions et cations du zincblende.

Figure 36 : répartition égale d'une monocouche d'atomes de Ge sur deux plans



Nous avons représenté, pour chaque plan parallèle à l'interface, la répartition des charges d'un atome sur les liaisons avec ses deux premiers voisins de gauche et ses deux premiers voisins de droite. Les répartitions de charge sur les liaisons covalentes dans les deux demi volumes de GaAs loin du biplan de Ge ne doivent pas être modifiées, car cela demanderait une énergie trop importante. Nous considérons donc que les liaisons covalentes dans GaAs sont composées comme dans le semiconducteur en volume : chaque atome répartit également ses électrons périphériques sur les quatre liaisons covalentes. Chaque liaison covalente comporte donc 1.25 électrons de l'anion et 0.75 électron du cation. Nous en déduisons alors les répartitions d'électrons sur les liaisons avec les atomes de Ge. La charge sur les plans de

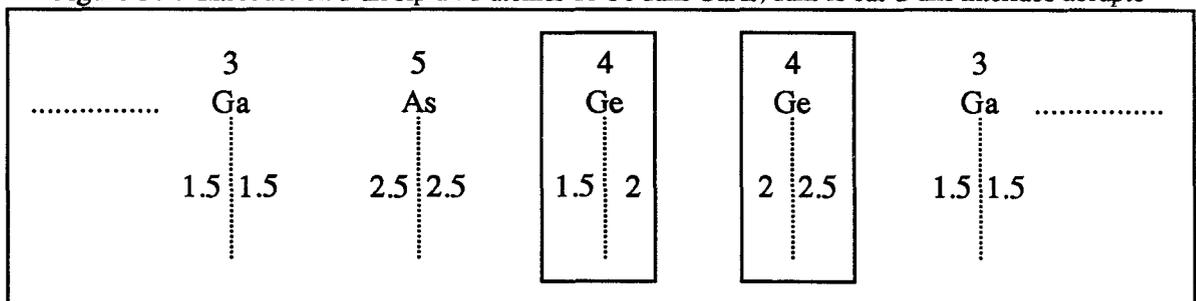
Ge est cohérente avec la répartition des électrons sur les liaisons. Il faut remarquer que nous tenons ici compte de la répartition moyenne sur les deux liaisons covalentes pointant d'un atome d'un plan perpendiculaire à la direction (001) à l'un des plans immédiatement voisins. Lorsqu'on introduit des atomes de Ge dans GaAs, la répartition des électrons sur chacune de ces deux liaisons prises séparément est modifiée, mais pas la répartition moyenne. Ces modifications se compensent deux à deux et ne créent donc pas de dipôle dans la direction parallèle.

Nous calculons, en liaisons fortes, la discontinuité de bandes créée par une répartition des atomes de Ge sur un biplan de GaAs, également sur les plans d'anions et de cations, jusqu'à ce qu'on ait introduit, au total, un plan d'atomes de Ge (figure 36). La condition de dipôle nul la plus simple consiste à imposer le même transfert de charges que dans le semi-conducteur zincblende en volume, c'est à dire $-q, +q$ entre les deux plans comportant du Ge (q est la charge transférée entre cation et anion dans le zincblende en volume). Nous déterminons aussi une condition de dipôle nul plus réaliste en considérant que q correspond au transfert de charges entre un atome de valence 3 et un atome de valence 5. Nous supposons donc un transfert deux fois moins important sur une liaison entre Ge, de valence 4 et Ga, de valence 3 ainsi qu'entre As et Ga. Il n'y a pas de transferts de charge sur les liaisons covalentes entre deux atomes de Ge. Cette description est plus réaliste dans la mesure où, si l'on augmente le nombre d'atomes de Ge introduits et le nombre de plans en comportant, on obtient un puits de Ge dans GaAs. En effet, il ne doit pas y avoir de transferts de charge entre atomes covalents dans un puits large. Les résultats obtenus par ces deux conditions sont en fait très proches : la différence est inférieure à 10 meV.

Un demi plan de Ge réparti également sur deux plans crée un décalage des bandes d'environ 540 meV dans GaAs et d'environ 680 meV dans AlAs. Cette discontinuité est positive si le dipôle est du type GeGa-GeAs et négative si il est du type GeAs-GeGa : le sens du dipôle électrostatique est en effet inversé. Nos valeurs sont très proches des résultats obtenus par Peressi et al.^[67] par un calcul en champ autocohérent. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales de Bratina, Sorba et al.^[68], correspondant à l'introduction d'une demi monocouche d'atomes de Ge à l'interface entre AlAs et GaAs. Lorsque la quantité de Ge augmente, le dipôle créé augmente et nous atteignons des valeurs de discontinuités d'environ 940 meV dans GaAs et 1.18 eV dans AlAs pour un plan de Ge réparti également sur un biplan de zincblende.

Le cas limite, où l'on introduit un biplan pur de Ge est représenté dans la figure 37.

Figure 37 : Introduction d'un biplan d'atomes de Ge dans GaAs, dans le cas d'une interface abrupte

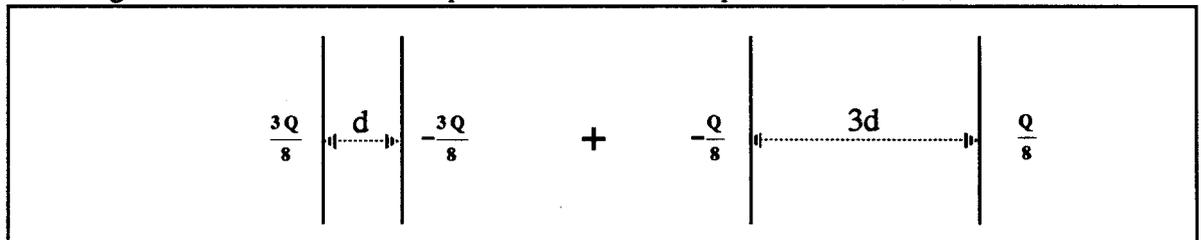


Si nous considérons les répartitions des charges sur les liaisons, comme pour la figure 36, au lieu de 4 électrons sur chaque atome de Ge, nous obtenons 3.5 électrons sur les Ge du premier plan et 4.5 sur ceux du deuxième. La répartition indiquée dans la figure 37 provoque donc le transfert d'un demi électron d'un Ge à l'autre. Ce transfert crée un dipôle électrostatique très important qui, même écranté par le système, provoque un décalage important des bandes. Nous obtenons, pour ce décalage, une valeur supérieure à la bande interdite de GaAs. Une telle situation est très coûteuse en énergie et ne doit pas être stable ; d'autres phénomènes, tels la diffusion interviennent alors. Par un raisonnement identique, on prouve que l'on ne peut introduire un biplan pur d'atomes 3-5 à l'interface entre deux covalents.

Nous pouvons en effet remarquer que le dipôle créé dépend de la répartition du covalent : une répartition symétrique, par exemple du type $\text{Ge}_x\text{Ga}_{1-x}\text{-Ge}_y\text{As}_{1-y}\text{-Ge}_x\text{Ga}_{1-x}$ sur trois plans, crée un dipôle total nul ; de plus, comme les interactions sont symétriques, les transferts de charges sont symétriques et cette répartition ne crée pas de discontinuité de bandes dans GaAs.

Pour un plan de covalent introduit dans GaAs, la répartition 1/8, 3/8, 3/8, 1/8 ne crée par exemple pas de discontinuité de bande. En effet, cette répartition, d'un point de vue électrostatique, en considérant les charges ponctuelles sur les atomes, crée deux condensateurs plans dont les charges et l'épaisseur sont indiquées dans la figure 38. Le potentiel total est alors proportionnel à $\frac{3Q}{8} \cdot d - \frac{Q}{8} \cdot 3d$, c'est à dire qu'il est globalement nul.

Figure 38 : Condensateurs créés par l'introduction de la répartition 1/8, 3/8, 3/8, 1/8 de covalent

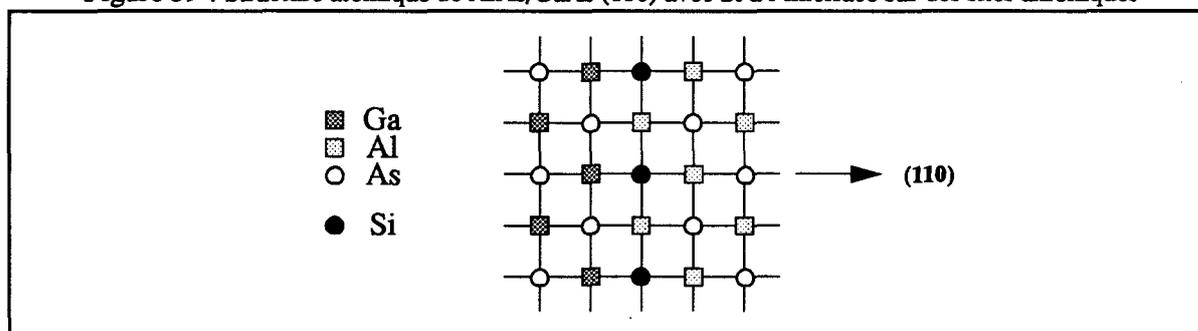


De même pour la répartition 1/8, 1/2, 7/8, 7/8, 1/2, 1/8. Par contre, l'introduction de plusieurs biplans GaGe-AsGe multiplie le dipôle électrostatique obtenu. Cependant, lorsque la discontinuité de bandes devient trop importante, d'autres phénomènes interviennent pour limiter ce dipôle, par exemple la création de niveaux de défauts dans le gap qui piègent les charges, voire la diffusion des atomes pour stabiliser le système. Nous ne pouvons, par notre calcul non autocohérent, décrire directement ces réactions du système quand le dipôle créé devient trop important et expliquer la diminution de la modification de la discontinuité de bandes quand on introduit plus d'un demi plan d'atomes de covalent.

Munoz et al.^{[69],[70]} ont calculé l'influence de l'introduction d'atomes de Si à l'interface entre AlAs et GaAs pour un système (110). Pour plus d'un demi plan de Si introduit, ils ont calculé une diminution de la modification de la discontinuité de bandes, semblable à celle mesurée par Bratina, Sorba et al.. Cependant, ces systèmes (110) ne sont pas polaires et il ne peut y avoir création d'un dipôle électrostatique. La modification de la discontinuité de

bandes est alors due à la dissymétrie des interactions Si-Al et Si-Ga, comme pour les systèmes zincblende sans atome commun.

Figure 39 : Structure atomique de AlAs/GaAs (110) avec Si à l'interface sur des sites anioniques



La figure 39 indique la structure atomique autour de l'interface du système AlAs/GaAs (110). On peut dans ce cas comprendre la diminution de la discontinuité de bandes pour un recouvrement supérieur à un demi. Les Si positionnés sur des sites cationiques ont quatre voisins As dans la direction de croissance et les transferts de charge avec ces atomes sont identiques. Le dipôle créé est alors très faible. Munoz et al. ont donc supposé que les atomes de Ge introduits occupaient d'abord des sites anioniques. Si l'on place les Si sur les sites anioniques, on provoque le transfert d'un électron ; la dissymétrie des interactions Si-Ga et Si-Al crée alors une modification de la discontinuité de bande proportionnelle à la quantité d'atomes de Si à l'interface. On atteint un maximum de modification pour un recouvrement moitié de l'interface. Quand la proportion de Si augmente encore, on remplace des atomes As de l'interface par des atomes Ge et la charge globale à transférer diminue : le dipôle total créé diminue donc aussi. En effet, si l'on remplace un atome de valence 5 et un atome de valence 3 par deux atomes de valence 4, il n'y a pas de modification de la charge sur le plan et donc peu de modifications des transferts de charges. Cette explication de la diminution de la modification de la discontinuité n'est pas applicable au cas d'un système (001).

Une explication pourrait provenir des processus de diffusion qui interviendraient pour un recouvrement supérieur à 0.5. Dans un système (001), la diminution de l'influence du covalent à l'interface ne se produit en effet pas quand on introduit des atomes de Ge à l'interface : la modification est alors constante pour un recouvrement supérieur à 0.15, comme le montre la figure 35. Or tous les calculs réalisés jusqu'à présent ont conclu à un comportement identique pour le Si et le Ge. Si l'on considère les tailles des atomes, on observe que l'atome de Ge est plus gros que les atomes Al et As, plus petit que les atomes Ga tandis que l'atome de Si est plus petit que les trois types d'atomes Al, Ga et As. La répartition du Ge et du Si autour de l'interface du système AlAs/GaAs pourrait alors être différente.

L'introduction d'atomes covalents dans un zincblende peut former des dipôles qui créent une discontinuité forte. De même quand on introduit des atomes covalents à l'interface entre deux semiconducteurs zincblende, la discontinuité de bande peut être fortement modifiée par ce dipôle et par des phénomènes de dissymétrie des interactions autour de l'interface. Cependant l'influence de l'introduction d'atomes covalents dépend fortement de la répartition et il faut maîtriser la diffusion des atomes de covalents pour obtenir un effet important. A partir de ces notions de dipôle, nous allons maintenant aborder les discontinuités

tés de bande de systèmes covalent/zincblende, que l'on peut considérer comme l'introduction d'un nombre très important d'atomes covalents à la surface d'un zincblende.

4.2.3 Discontinuités de bandes de systèmes covalent/zincblende

Nous calculons la discontinuité de bande d'un système covalent/zincblende dans l'approximation du dipôle nul. Une interface abrupte est ici incompatible avec la répartition des électrons sur les liaisons covalentes. Nous supposons qu'entre les atomes covalents loin de l'interface, il n'y a pas de transferts de charge et que les liaisons covalentes sont formées avec exactement un électron de chaque atome. Nous cherchons une répartition du covalent à l'interface qui ne crée pas un dipôle électrostatique. Nous présentons tout d'abord l'étude du système Ge/GaAs qui présente l'avantage d'être en accord de maille. Les figures 40 et 41 représentent deux répartitions A et B possibles du Ge autour de l'interface et la forme correspondante du potentiel électrostatique.

Figure 40 : répartition A du Ge à l'interface ne créant pas de dipôle

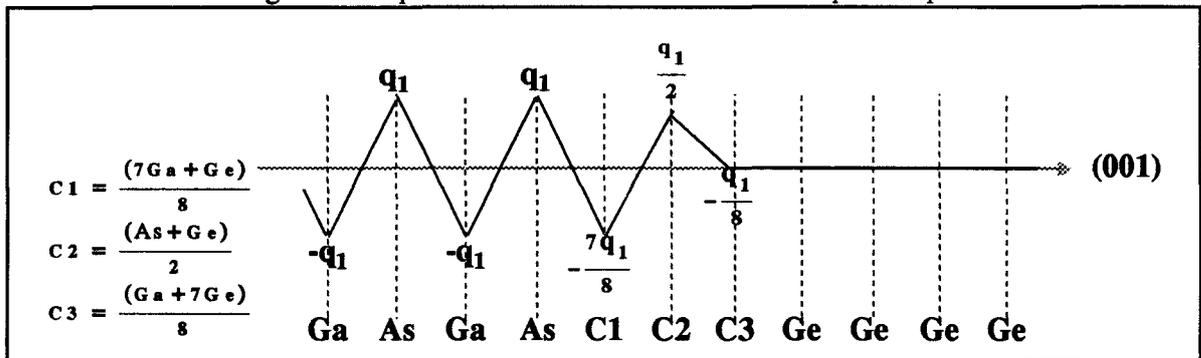
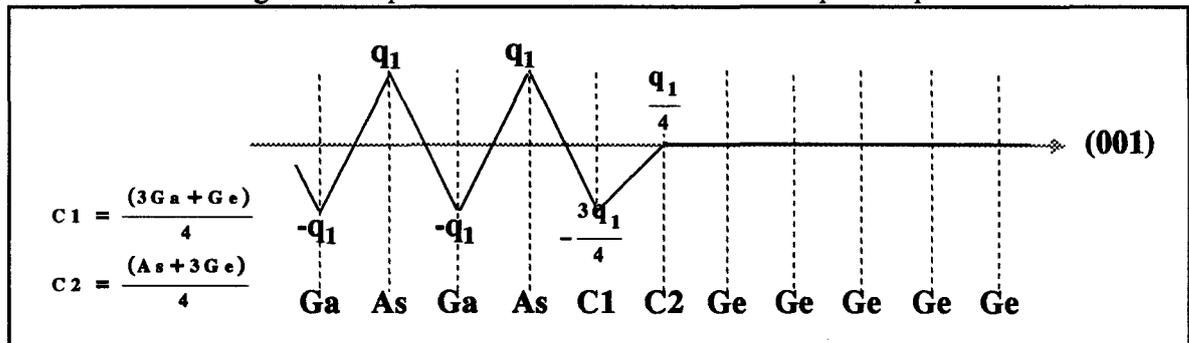


Figure 41 : répartition B du Ge à l'interface ne créant pas de dipôle



A ces deux répartitions des atomes de Ge, on peut en ajouter deux autres en intervertissant anions et cations. Pour le système Ge/GaAs accordé en maille, nous présentons dans le tableau 17 la discontinuité de haut de bandes de valence calculée pour les quatre systèmes donnant un dipôle nul. Pour chaque répartition des atomes de Ge, nous distinguons le cas où le dernier plan avant les plans de Ge pur comporte du Ga de celui où ce dernier plan comporte de l'As. Les semiconducteurs en volume sont décrits dans une base sp^3s^* sur chaque atome en tenant compte du couplage spin-orbite. Les plans C1, C2 et éventuellement C3 sont décrits dans l'approximation du cristal virtuel. Les figures 40 et 41 sont notées "à interface As" et les deux autres "à interface Ga".

Ge/GaAs	int. "Ga"	int. "As"
répartition A	600	570
répartition B	610	590

tableau 17 valeurs calculées des discontinuités de haut de bande de valence de Ge/GaAs pour différentes "conditions de dipôle nul"

Les différentes valeurs de discontinuités de bande calculées sont très voisines. Nous présentons par la suite seulement les discontinuités de bande avec la répartition A autour de l'interface et avec le dernier plan du zincblende pur du type anion. Le tableau 18 regroupe ainsi les valeurs des discontinuités de bande de Ge/GaAs, Ge/AlAs, Si/GaP accordés en maille et des systèmes $(\text{Si/GaAs})_{\text{GaAs}}$ et $(\text{Ge/InP})_{\text{InP}}$ contraints. Les valeurs prises pour les potentiels de déformation du Si sont $a_v = 2$, $a_c = 3$ et $b = -2^{[71]}$. Les valeurs mesurées des discontinuités de haut de bande de valence sont indiquées quand le système a été étudié expérimentalement.

	ΔE_V calc.	ΔE_V exp.
Ge/GaAs	570	560 ^[72]
Ge/AlAs	930	950 ^[73]
Si/GaP	510	800 ^[74]
$(\text{Si/GaAs})_{\text{GaAs}}$	330	-
$(\text{Ge/InP})_{\text{InP}}$	1140	970 ^[75] (relaxé)

tableau 18 Comparaison des ΔE_V calculées et expérimentales de systèmes covalent/zincblende (en meV)

L'accord est excellent pour les systèmes Ge/GaAs et Ge/AlAs. Le système $(\text{Ge/InP})_{\text{InP}}$ est contraint or la valeur expérimentale correspond à une couche de Germanium partiellement relaxée. Si nous modifions l'éclatement des bandes de valence pour tenir compte de cette relaxation, nous obtenons 1020 meV, ce qui est en très bon accord avec la valeur de discontinuité de bandes mesurée. Pour le système Si/GaP, l'écart entre les valeurs calculée et mesurée est important. D'autres calculs théoriques ont été réalisés à partir du même système idéal. Ceux qui donnent les discontinuités de bandes expérimentales des systèmes Ge/GaAs et Ge/AlAs avec une précision inférieure à 200 meV donnent aussi, pour Si/GaP, des estimations inférieures à cette valeur expérimentale de 800 meV : entre 450^[76] et 610 meV^[77]. Cet écart pourrait être dû à une différence entre notre système idéal et le système étudié expérimentalement, notamment à une composition différente du covalent à l'interface ; nous avons vu au paragraphe précédent que la modification peut alors être importante.

De même que pour les systèmes zincblende sans atome commun, nous observons ici une rupture de transitivité : la discontinuité de bande d'AlAs/GaAs calculée directement (490 meV par le calcul dans l'approximation du dipôle nul) est différente de celle obtenue à partir des discontinuités de bandes des systèmes Ge/GaAs et Ge/AlAs, soit 360 meV. Cette rupture de transitivité n'est pas incompatible avec l'étude expérimentale de Bratina,

Sorba et al.^[68]. La discontinuité de bandes du système GaAs/AlAs avec deux plans de Si à l'interface est encore fort différente de la valeur de la discontinuité de bandes de GaAs/AlAs sans atome de Si (figure 35) ; si l'on prolonge la courbe expérimentale de la figure 35, on trouve 100 meV de différence pour de nombreux plans de Si introduits à l'interface, ce qui est de l'ordre de grandeur de la rupture de transitivité que nous obtenons.

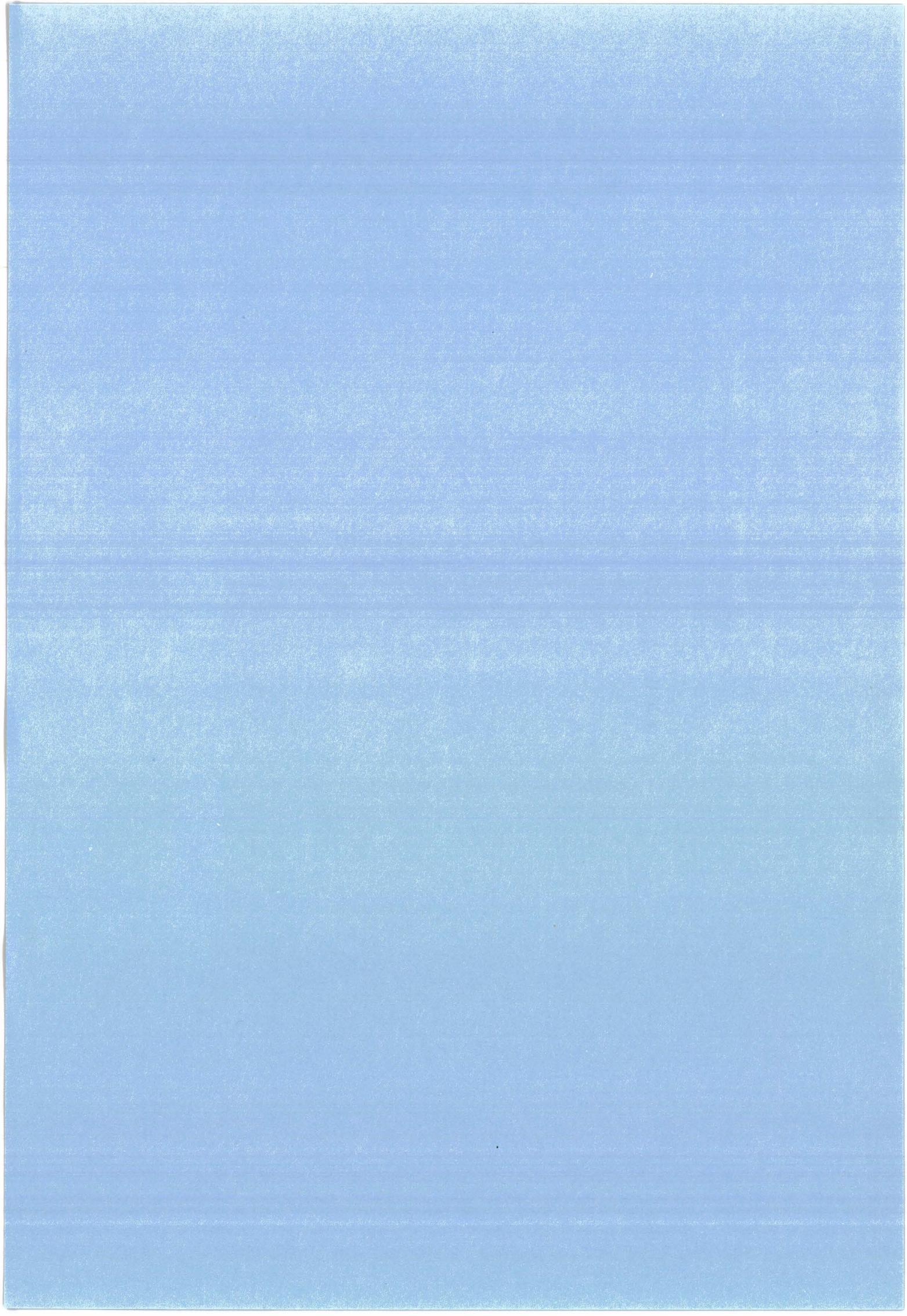
En considérant que la répartition des atomes de covalent autour de l'interface ne doit pas créer de dipôle, nous avons estimé avec une bonne précision les discontinuités de systèmes covalent/zincblende (001) contraints ou non, dans l'approximation du dipôle nul, sans qu'il soit nécessaire de calculer les discontinuités de bandes de manière autocohérente. Ici encore, l'approximation du dipôle nul conduit à une estimation correcte des discontinuités de bandes.

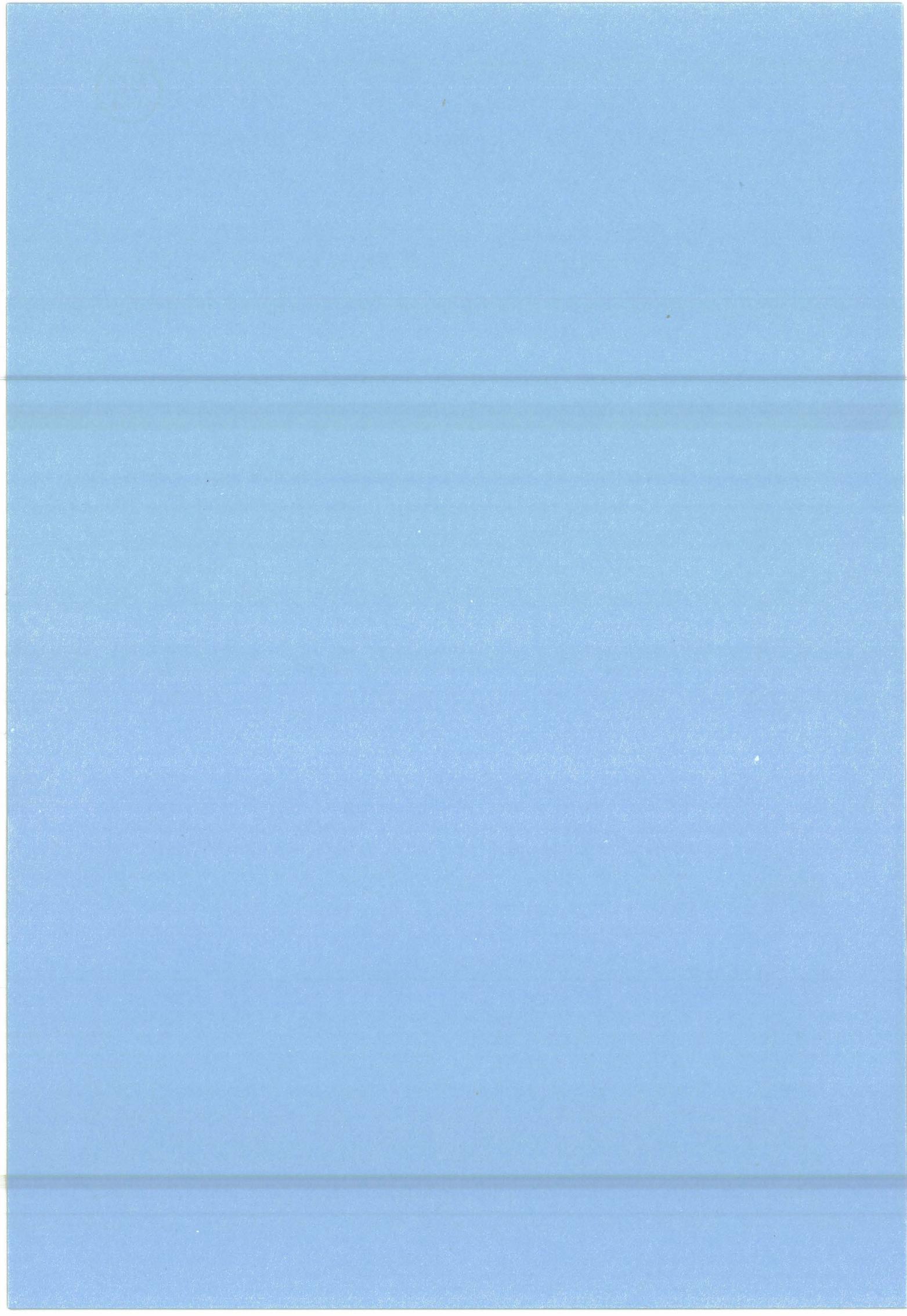
Par contre, la variation de la discontinuité de bande si la répartition des atomes de covalents près de l'interface crée un dipôle peut être importante et pourrait conduire à des discontinuités de bande très différentes.

4.3 Conclusion

Pour les systèmes sans atome commun, deux interfaces abruptes sont possibles. Ces interfaces sont ici à deux plans. Nous devons tenir compte de la relaxation de ces deux plans : la distance relaxée entre ces plans est proche de celle dans le semiconducteur contenant les deux atomes de l'interface, contraint élastiquement au substrat. Nous avons tout d'abord mis en évidence que ces deux interfaces peuvent conduire à des discontinuités de bandes différentes, même si la différence reste relativement faible (de l'ordre de 100 meV). Les phénomènes de diffusion autour de l'interface font varier la discontinuité de bandes entre les valeurs correspondant aux deux interfaces abruptes possibles. L'introduction d'atomes de valence différente à l'interface, par exemple d'atomes covalents à l'interface entre deux semiconducteurs zincblende, peut modifier fortement la discontinuité de bandes. Les phénomènes de diffusion peuvent aussi annuler cette modification. Cependant, on peut envisager de réaliser des barrières avec un seul semiconducteur en introduisant des atomes étrangers qui forment un dipôle électrostatique. Cette discontinuité de bande ne serait alors plus du tout liée aux propriétés de volume, dont on a longtemps cru qu'elles déterminaient entièrement la discontinuité, mais simplement à un effet de transfert de charges. D'autres études demandent à être faites pour améliorer notre compréhension de ces phénomènes. Nous avons enfin réalisé le calcul des discontinuités de bandes de systèmes covalent/zincblende dans l'approximation du dipôle nul, avec des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Nous avons abordé jusqu'à présent deux propriétés essentielles des systèmes à hétérojonctions : les masses et la discontinuité de bandes. Nous allons maintenant évaluer la limitation des calculs dans l'approximation de la masse effective (AME) pour l'étude d'une structure à puits quantique étroit. Pour cela, nous allons calculer les niveaux permis dans le puits et la masse effective parallèle équivalente à partir de notre modélisation en liaisons fortes et comparer les résultats à ceux d'un calcul dans l'AME.





Chapitre 5

Evolution des niveaux localisés dans un puits

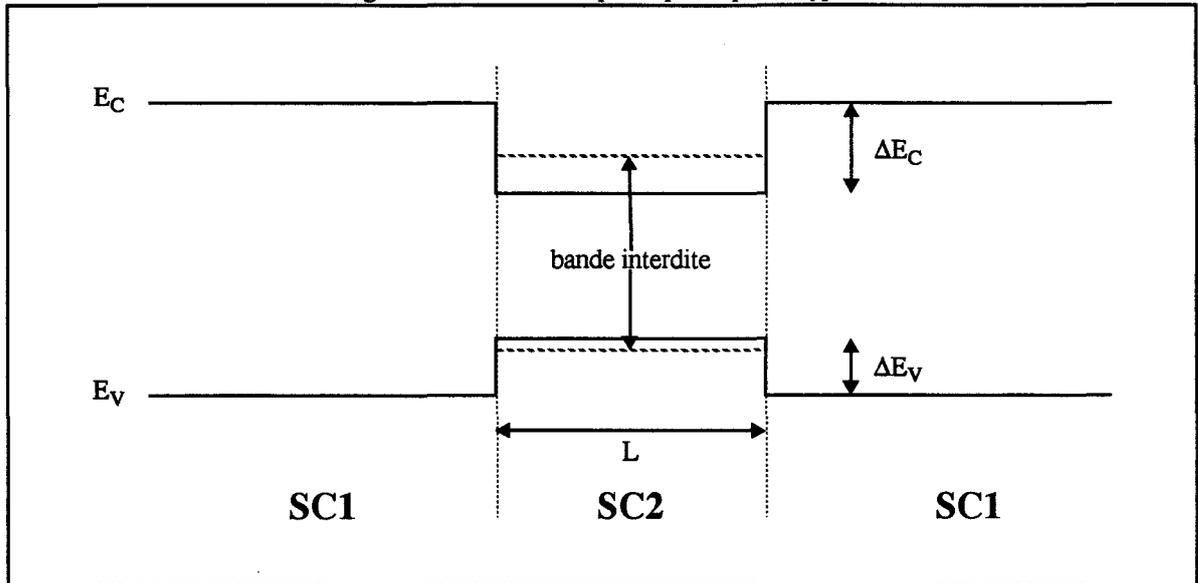
Nous nous intéressons au cas d'un puits étroit d'InAs dans InP. Pour différentes largeurs du puits, nous déterminons les niveaux d'énergie permis dans ce puits à partir de deux méthodes. La première méthode est basée sur le formalisme des liaisons fortes. Nous calculons les densités d'états sur les plans du puits et en déduisons la position des niveaux permis. Cette approche va nous permettre de tester, dans le cas d'un puits étroit, la validité de la seconde méthode, basée sur l'approximation de la masse effective à une bande (A.M.E.). L'A.M.E. classique n'est pas très adaptée au cas de puits très étroits^{[82]-[84]}. Nous allons tout d'abord nous attacher à montrer l'importance de la prise en compte de la dépendance en énergie de la masse effective pour le calcul en A.M.E. Nous montrerons ensuite la nécessité de prendre en compte la variation des masses de volume avec l'énergie pour le calcul des masses effectives parallèles équivalentes des niveaux permis dans le puits.

5.1 Variation de la masse effective avec l'énergie

Un semiconducteur en volume est caractérisé par sa périodicité dans les trois directions ; les états d'énergie permis forment un pseudocontinuum 3D (à trois dimensions). Dans le cas d'un semiconducteur à bande interdite directe, les valeurs d'énergie E_c et E_v sont atteintes au point Γ , c'est à dire que les niveaux d'énergie correspondants sont caractérisés par une fonction d'onde associée à un vecteur d'onde $\vec{k} = (0, 0, 0)$ (voir [1.1.1]) ; les énergies supérieures à E_c ou inférieures à E_v sont décrites par des vecteurs d'onde de norme supérieure. Une structure à puits quantique est formée de deux demi-volumes d'un semiconducteur SC1 entourant quelques plans d'un semiconducteur SC2 différent, qui forme le puits. Dans les directions parallèles à l'interface, la périodicité est donc conservée, caractérisée par un pseudocontinuum 2D d'états de vecteur d'onde $\vec{k}_{//}$. Cependant, dans la direction de croissance, il y a rupture de périodicité à cause du puits. Les niveaux d'énergie permis dans cette direction correspondent à des états quantifiés discrets de nombre d'onde \vec{k}_{\perp} . Pour chaque \vec{k}_{\perp} , il existe une sous bande 2D décrite par les différentes valeurs possibles de $\vec{k}_{//}$. Les niveaux à $\vec{k}_{//}$ nul forment ainsi les minima des sous bandes 2D.

Quand le nombre de plans dans le puits augmente, le nombre de \vec{k}_{\perp} permis augmente aussi. Quand il devient très grand, on tend vers une situation volumique et la périodicité dans cette direction est caractérisée par un pseudocontinuum d'états permis. Plus le puits est étroit, plus le premier niveau d'énergie permis est éloigné du bas de bande de conduction en volume. Au contraire, plus le puits est large, plus on se rapproche de la situation d'une hétérojonction entre deux demi-volumes : ce premier niveau se rapproche du bas de bande de conduction du semiconducteur 2, décalé de ΔE_C par rapport au bas de conduction du semiconducteur 1. Nous pouvons faire un raisonnement du même type pour les niveaux d'énergie permis pour les trous par rapport au haut de bande de valence. La figure 42 représente les discontinuités de bande de conduction et de valence d'un système de type I accordé en maille, ainsi que les extrema des premières sous bandes d'électrons et de trous.

Figure 42 : Structure à puits quantique de type I



Ces niveaux d'énergie permis régissent le fonctionnement du système : ils déterminent la bande interdite réelle, donc les fréquences d'émission ou d'absorption optique du système. Cette bande interdite est fonction de la largeur du puits, ce qui permet de la modifier sans changer de constituants. Dans une structure à puits quantique, un niveau permis dans le puits correspond à un niveau dans la bande de conduction du semiconducteur formant le puits et à un niveau dans la bande interdite du semiconducteur formant la barrière. Nous allons aborder ici la notion de masse variable en fonction de l'énergie, d'abord pour une énergie supérieure au bas de bande de conduction puis pour une énergie dans la bande interdite du semiconducteur en volume. Cette notion est applicable aux électrons comme aux trous mais, pour plus de simplicité, nous ne traitons ici que le cas des électrons.

La masse effective est liée à la courbure de bande $E(\vec{k})$ au voisinage d'un extremum. Cette bande n'est pas parfaitement parabolique à cause des interactions entre bandes. Dans les puits étroits, les niveaux permis sont éloignés du bas de bande de conduction en volume et la non-parabolicité modifie alors la courbure de façon significative. Pour des semiconducteurs à bande interdite directe, on peut introduire un coefficient de non parabolicité caractéristique du semiconducteur et exprimer l'énergie de la première bande de conduction au voisinage du point Γ sous la forme^[78] :

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \cdot (1 - \gamma_{NP} k^2) \quad (99)$$

Nous avons calculé les coefficients de non parabolicité pour InAs non contraint et contraint à InP à partir d'une description en liaisons fortes dans une base sp^3s^* par atome en tenant compte du couplage spin-orbite ; nous trouvons des coefficients de non parabolicité en Γ de l'ordre de grandeur de ceux obtenus dans la référence^[78], ainsi qu'une évolution semblable sous contrainte. Cependant, nous préférons tenir aussi compte des termes d'ordre

supérieur dans l'énergie, qui ne sont pas négligeables dans le cas d'un puits étroit où \vec{k} est très différent de $\vec{0}$, en définissant une masse effective variable de la forme

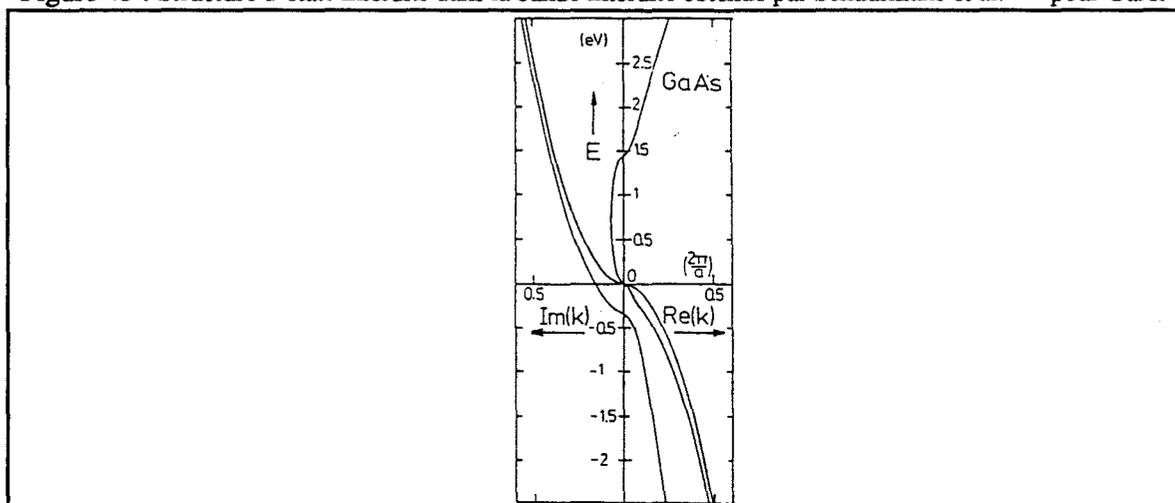
$$\frac{1}{m^*(\vec{k})} = 2 \cdot \frac{E(\vec{k}) - E(0)}{(\hbar\vec{k})^2} \quad (100)$$

Nous pouvons ainsi tenir compte de la courbure réelle calculée en liaisons fortes, quel que soit \vec{k} .

Cette notion de masse variable permet de même de décrire les états localisés dans la bande interdite. Un niveau d'énergie permis dans le puits correspond à un niveau dans la bande interdite de la barrière. Ce niveau, caractérisé par une fonction enveloppe du type $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{z})$ avec k purement imaginaire, est localisé à l'interface et n'a pas de signification dans un semiconducteur en volume. La résolution de l'hamiltonien du cristal pour des k purement imaginaires permet la description de ces états interdits sous forme d'un pseudocontinuum formant des bandes. Parmi ces bandes, nous observons une bande d'états interdits dans la bande interdite issue du bas de bande de conduction en Γ qui croise une bande d'états interdits issue du haut de bande de valence en Γ . Nous pouvons alors définir une masse effective variable pour ces bandes d'états interdits comme dans l'équation 100, mais avec k purement imaginaire. L'hamiltonien est une fonction holomorphe de l'énergie et ses dérivées sont donc continues. La masse effective est donc continue au voisinage de Γ . La bande d'états interdits issue de E_c a ainsi, au voisinage de E_c , une masse égale à celle des électrons au bas de la bande de conduction et la bande d'états interdits issue de E_v a, au voisinage de E_v , une masse égale à celle des trous légers en haut de la bande de valence. Cette notion de masse variable dans la bande interdite a été expérimentalement validée pour l'étude de l'effet tunnel^{[79],[80]}. Le point de croisement caractérise le passage d'une fonction d'onde de type bande de conduction à une fonction d'onde de type bande de valence et a été défini comme le point effectif de milieu de bande interdite^[41].

Schuurmans et al.^[81] ont calculé ces bandes d'états interdits à partir d'une représentation du cristal par l'hamiltonien à deux fois quatre bandes de Kane, dégénérées deux à deux à cause de la prise en compte du spin. Les structures d'états interdits dans la bande interdite qu'ils obtiennent sont représentées dans la figure 43. Cependant, ce calcul ne prend en compte que huit bandes dégénérées deux à deux et l'on n'obtient donc, pour chaque énergie, que quatre vecteurs \vec{k} différents. Seules trois solutions sont ici représentées car la quatrième n'est pas physiquement réaliste.

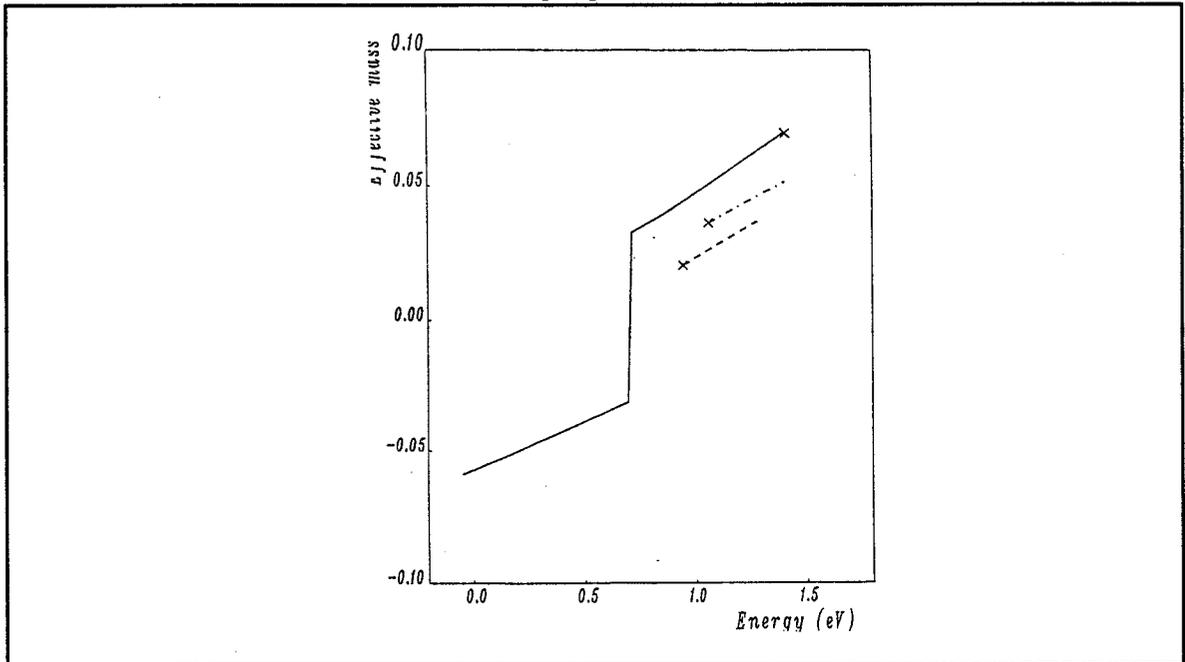
Figure 43 : Structure d'états interdits dans la bande interdite obtenue par Schuurmans et al.^[81] pour GaAs



A cause du faible nombre de bandes pris en compte, ce calcul ne peut représenter les deux bandes issues de E_c et E_v que nous obtenons, ni leur croisement : il donne simplement une seule bande d'états interdits qui joint E_c à E_v .

Nous représentons dans la figure 44 la masse effective de bande interdite suivant (001) dans InP en fonction de l'énergie, obtenue par notre calcul en liaisons fortes avec une base sp^3s^* sur chaque atome, soit au total vingt bandes. Le saut de masse caractérise le croisement des deux bandes d'états interdits. Nous représentons aussi dans cette figure la variation de la masse dans la bande de conduction d'InAs en volume en fonction de l'énergie. La variation des masses en fonction de l'énergie est, dans tous les cas, importante : pour InP, la masse électronique vaut $0.07 m_0$ au bas de la bande de conduction mais $0.045 m_0$ pour un niveau d'énergie inférieure de 400 meV à l'énergie du bas de bande de conduction. Nous allons maintenant montrer que cette notion de masse variable en fonction de l'énergie est importante pour le calcul des niveaux dans le puits.

Figure 44 : Variation des masses électroniques en fonction de l'énergie dans InP (traits pleins) et InAs contraint ou non à InP. Le cas du semiconducteur InAs non contraint est représenté en traits pointillés et celui du semiconducteur InAs contraint biaxialement à InP en traits tiret-pointillés. Les bas de bandes de conduction sont indiqués par une croix.



5.2 Méthodes de calcul des niveaux dans le puits

5.2.1 Calcul en liaisons fortes

Pour le calcul des niveaux d'énergie permis dans le puits, nous avons décrit le système dans l'approximation des liaisons fortes et utilisé le formalisme des fonctions de Green. Après avoir imposé le potentiel autocohérent calculé comme au chapitre 3 sur chaque plan du système, nous calculons les densités d'états sur les plans du puits d'InAs en fonction de l'énergie. Nous cherchons les niveaux d'énergie des bas des sous bandes 2D ; nous n'intégrons donc pas les densités d'états sur la zone de Brillouin 2D mais calculons les densités d'états à $\vec{k}_{//} = 0$ en fonction de l'énergie. La partie imaginaire de la fonction de Green sur un plan du puits est proportionnelle à la densité d'états (3.2.2.a) :

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \cdot \text{Im} [\text{Tr}G(E)] \quad (101)$$

où n est la densité d'états d'énergie E et $\text{Tr}G$ la trace des fonctions de Green des orbitales s , p et s^* sur un plan du puits. La partie réelle d'une fonction de Green s'exprime par rapport à sa partie imaginaire comme

$$\text{Re}G(E) = \frac{1}{\pi} \cdot \text{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\text{Im}G(E')}{E - E'} dE' \quad (102)$$

où P est la partie principale de l'intégrale. $\text{Im}G(E)$ est une somme de fonctions delta centrées sur les niveaux d'énergie discrets. La partie réelle de $G(E)$ change de signe au passage d'une énergie permise. Un niveau discret est donc caractérisé par un maximum de la partie imaginaire de la fonction de Green et par un changement de signe de la partie réelle. Nous pouvons alors repérer les niveaux d'énergie permis dans le puits.

Pour éviter les pôles de $G(E)$, qui se traduisent par des puits delta sur les densités d'état, les fonctions de Green sont calculées en (E, η) avec η petit, environ 0.1 V ; les densités d'état sont ainsi élargies et la méthode de décimation permet leur calcul avec une bonne précision. On revient enfin sur l'axe réel par un développement des fonctions de Green :

$$G(E, 0) = G(E, \eta) + \frac{\partial G}{\partial E}(E, \eta) \cdot (-i\eta) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial E^2}(E, \eta) \cdot (-i\eta)^2 + \dots \quad (103)$$

La correction apportée par les termes d'ordre supérieur est négligeable.

Ce calcul permet une évaluation "exacte" des niveaux dans le puits ; il ne comporte pas d'autres approximations que celles liées au formalisme des liaisons fortes, évoquées dans les chapitres précédents. Il tient notamment compte des interactions entre bandes, donc des courbures de bandes fonction de l'énergie. Nous allons comparer les valeurs des niveaux d'énergie permis dans le puits obtenues à celles calculées dans l'approximation de la masse effective.

5.2.2 Calcul dans l'approximation de la masse effective

Ce calcul nécessite plusieurs approximations : dans le formalisme des fonctions de Bloch, on suppose que la fonction enveloppe varie lentement et que les fonctions de Bloch dans les deux semiconducteurs sont identiques. Si l'on considère les masses effectives comme indépendantes de l'énergie et égales aux masses au bas de bande de conduction, on néglige en plus les interactions entre bandes. Nous considérons les conditions aux limites généralement employées, c'est à dire la continuité de la fonction enveloppe et de sa dérivée divisée par la masse effective. Dans le puits, la fonction enveloppe est de la forme $A \cdot \cos(kz)$ et dans la barrière de la forme $C \cdot \exp(-Kz) + D \cdot \exp(Kz)$. Les niveaux d'énergie permis dans le puits carré correspondant à une fonction d'onde symétrique sont alors solutions de l'équation implicite

$$\tan \left[k \cdot \frac{L}{2} \right] = \frac{K}{k} \cdot \frac{m_2}{m_1} \quad (104)$$

où L est la largeur du puits et les nombres d'onde suivant z dans les semiconducteurs 1 et 2 sont K et k définis par

$$\begin{cases} K = \sqrt{\frac{2m_1 E}{\hbar^2}} \\ k = \sqrt{\frac{2m_2 (E - V)}{\hbar^2}} \end{cases} \quad (105)$$

V est la discontinuité de la première bande de conduction, positive si le semiconducteur SC2 est une barrière et négative si c'est un puits, m_2 est la masse effective dans le semiconducteur SC2 et m_1 celle dans le semiconducteur SC1. Un niveau permis dans le puits correspond à une onde oscillante tandis qu'il correspond à un niveau localisé à l'interface du SC1 qui forme la barrière, et, donc, à une onde évanescence.

Pour pouvoir évaluer la validité de cette approximation en comparant les résultats à ceux obtenus en liaisons fortes, nous définissons le système à partir des valeurs des paramètres calculées en liaisons fortes, notamment la forme du potentiel. Ce potentiel n'est en fait pas carré à cause des charges d'interface, différentes des charges en volume. Nous discrétisons la forme de ce potentiel pour pouvoir le considérer constant par intervalles. Nous appliquons alors les conditions de continuité aux limites de chaque intervalle. Nous prenons un état localisé à $k_{//}$ nul, d'énergie E , à l'interface avec la barrière de droite. La fonction enveloppe de cet état est de la forme $A.exp(-Kz)$, pour assurer une probabilité de présence nulle à $+\infty$. Par continuité à travers le puits, nous obtenons un état à l'interface avec la barrière de gauche, de $k_{//}$ nul. La fonction enveloppe de cet état doit être de la forme $B.exp(Kz)$ pour assurer une probabilité de présence nulle à $-\infty$.

L'équation (105) donne l'expression de K en fonction de l'énergie. En testant numériquement les énergies inférieures au bas de la bande de conduction de la barrière, on trouve les niveaux d'énergie permis dans le puits, dont la fonction d'onde à l'interface gauche a une probabilité de présence nulle à $-\infty$. Si tel n'est pas le cas, l'énergie E n'a pas de signification physique et n'est pas une énergie permise. Nous pouvons ainsi, quelle que soit la forme du puits, calculer les niveaux permis dans le puits dans l'approximation de la masse effective. Pour tenir compte des variations des masses effectives avec l'énergie, nous calculons en liaisons fortes, pour chaque énergie E testée, les valeurs de $m_1^*(E)$ et $m_2^*(E)$ dans les semiconducteurs InP et InAs en volume.

5.3 Comparaison des niveaux d'énergie obtenus pour InAs/InP

Pour le système InAs/InP que l'on fait croître dans la direction (001), nous comparons les niveaux dans le puits d'InAs calculés en liaisons fortes à ceux calculés dans l'AME, tout d'abord en maintenant constantes les masses effectives des électrons dans le puits comme dans la barrière, puis en tenant compte de leur variation avec E . Pour un faible nombre de biplans d'InAs, le puits est contraint ; quand la largeur du puits dépasse l'épaisseur critique, environ cinq biplans^{[85],[86]}, il y a relaxation. Pour permettre une comparaison plus claire de nos différents résultats, nous considérons les deux cas InAs contraint et InAs relaxé, sur toute la plage des largeurs de puits étudiées. Pour comparer nos résultats aux valeurs expérimentales, il faudrait considérer les résultats correspondant à un puits contraint jusqu'à une largeur du puits d'environ cinq biplans et ceux correspondant à un puits relaxé ensuite.

Les paramètres qui permettent de décrire le système dans l'AME sont calculés en liaisons fortes dans une description sp^3s^* où le jeu de paramètres a été choisi tel que la masse

effective en bas de bande de conduction correspond à la valeur expérimentale (voir paragraphe 1.2.3).

La forme du potentiel est la même dans les deux types de calculs. Dans le cas d'un puits relaxé, nous obtenons

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_C = 346 \text{ meV} \\ m_{\text{InAs}}^*(E_C) = 0.0208 \\ L = 2 \cdot N \cdot \frac{6.058}{4} \end{array} \right. \quad (106)$$

où N est le nombre de biplans d'InAs formant le puits. ΔE_C est la discontinuité de bande du système InAs/InP, c'est à dire la différence entre le potentiel sur un atome du puits et sur un atome de la barrière, loins de l'interface. Dans le cas du puits contraint, nous obtenons

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_C = 467 \text{ meV} \\ m_{\text{InAs}}^*(E_C) = 0.0365 \\ L = 2 \cdot N \cdot \frac{6.058}{4} \cdot 1.034 \end{array} \right. \quad (107)$$

Le facteur 1.034 est le terme de contrainte suivant z , calculé en supposant une contrainte élastique (voir chapitre 2). La variation de la masse effective d'InP et d'InAs contraint ou non à InP en fonction de l'énergie E est celle représentée dans la figure 44.

Figure 45 : Comparaison du niveau du bas de la première sous bande d'un puits d'InAs relaxé dans InP calculé en liaisons fortes (traits pleins), dans l'approximation de la masse effective avec des masses constantes (traits tiret-pointillés) et avec les masses variables déduites du calcul liaisons fortes (traits pointillés)

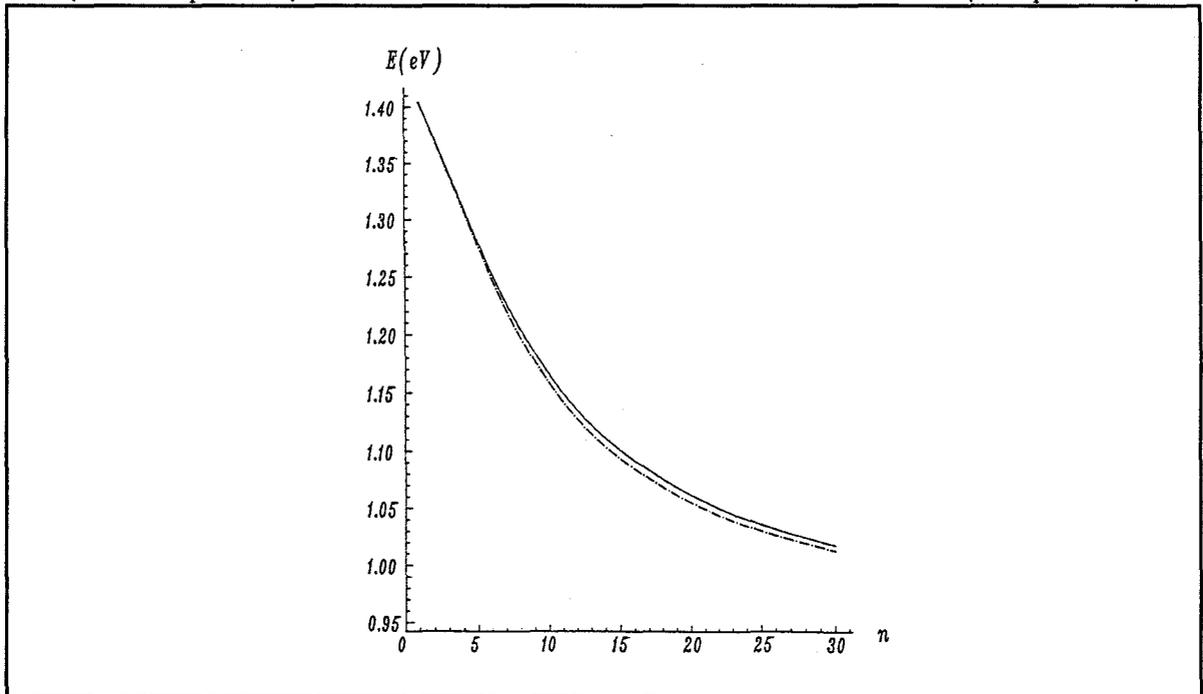
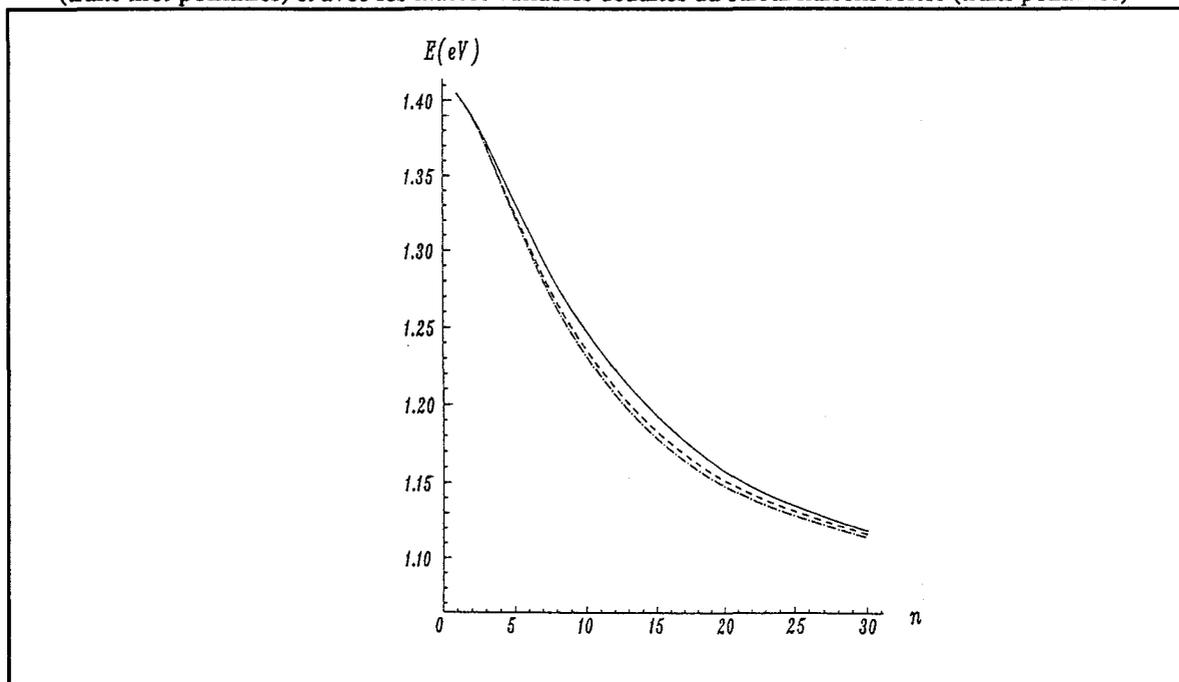


Figure 46 : Comparaison du niveau du bas de la première sous bande d'un puits d'InAs contraint dans InP calculé en liaisons fortes (traits pleins), dans l'approximation de la masse effective avec des masses constantes (traits tiret-pointillés) et avec les masses variables déduites du calcul liaisons fortes (traits pointillés)



La position du niveau d'énergie de la première sous bande dans le puits est représentée en fonction du nombre de biplans d'InAs dans la figure 45 pour un puits relaxé et dans la figure 46 pour un puits contraint biaxialement à InP. Que ce soit dans la description en liaisons fortes ou dans l'AME, nous tendons vers une situation de volume quand $L \rightarrow \infty$, et nous retrouvons une bande 3D d'énergie E_C de InAs. De même quand $L \rightarrow 0$, nous tendons vers le volume d'InP, et nous obtenons l'énergie du bas de la bande de conduction de la barrière d'InP.

Dans le cas d'un puits relaxé, la description dans l'AME classique avec des masses fixes provoque une erreur en énergie relativement faible (au maximum de l'ordre de 15 meV pour une épaisseur d'une vingtaine de biplans). Cette erreur est cependant plus importante qu'il n'y paraît. La mesure de l'énergie excitonique dans la couche d'InAs permet, par exemple, de contrôler la croissance en en déduisant le nombre de couches. L'erreur faite sur le niveau d'énergie de conduction se traduit alors par une différence d'un biplan pour une couche relaxée de vingt biplans d'InAs. L'erreur que l'on fait sur le premier niveau de trous par cette méthode intervient aussi dans l'énergie excitonique et doit accentuer cette erreur. La prise en compte de la variation de la masse avec l'énergie redonne des niveaux calculés dans l'AME quasiment identiques à ceux calculés en liaisons fortes.

La différence entre les niveaux calculés en AME classique et en liaisons fortes est plus importante dans le cas d'un puits contraint ; nous pouvons remarquer que la seule prise en compte des masses variables dans le calcul en AME ne suffit pas à décrire correctement les niveaux dans le puits. A cause de l'anisotropie provoquée par la contrainte, les conditions de raccordement généralement employées ne sont plus valides^[82].

Les notions de non parabolicité et de masse de bande interdite améliorent sensiblement les résultats d'un calcul dans l'approximation de la masse effective des niveaux d'électrons dans un puits relaxé. Cependant, les phénomènes de contrainte modifient fortement les fonctions enveloppe dans le puits, ce qui invalide les hypothèses de l'AME, notamment que les fonctions de Bloch soient semblables dans le puits et dans la barrière. Si les niveaux d'électrons sont encore relativement bien décrits dans cette approximation, il n'en est pas de même pour les niveaux de trous. Les interactions entre bandes de trous, notamment entre sous bandes de trous légers et de split-off, et la très forte anisotropie des bandes sont incompatibles avec un modèle à une bande. Nous avons obtenu une bonne estimation du premier niveau de trous "lourds" par les mêmes approximations que pour les électrons : cette bande est en effet peu couplée aux autres bandes de trous et, à cause de sa masse effective importante dans la direction de contrainte, la première sous bande est rapidement à une énergie proche du haut de bande de valence en volume, donc éloignée en énergie des autres bandes de trous. Par contre, l'estimation correcte des niveaux de trous "légers" s'est révélée impossible par cette méthode. Ceci serait surtout à prendre en considération quand le puits est soumis à une contrainte extensive, puisque c'est alors la bande de trous "légers" qui a l'énergie la plus haute, et qui est responsable de la conduction par trous dans le puits.

Les masses effectives déterminent la conduction parallèle des électrons, que l'on cherche à améliorer par ces structures à puits quantique. Nous allons maintenant déduire de ce calcul l'estimation des masses effectives parallèles des électrons dans le puits. Nous nous attacherons tout particulièrement à montrer l'influence sur les masses parallèles de la prise en compte des non parabolicités et des masses de bande interdite.

5.4 Masses effectives parallèles des électrons dans le puits d'InAs

Les systèmes à puits quantiques sont notamment utilisés pour des composants à haute vitesse ; on cherche donc à obtenir la vitesse des porteurs dans le puits la plus grande possible dans les directions parallèles. Nous calculons la masse parallèle équivalente d'un système InAs/InP (001), contraint ou relaxé, en fonction de la largeur du puits. L'hamiltonien du système s'exprime dans l'approximation de la masse effective comme

$$H_i = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m_{i//}^*} + \frac{p_z^2}{2m_{i\perp}^*} + V_i \quad (108)$$

où i est l'indice du puits ou de la barrière et V_i est le potentiel autocohérent. Les variables x, y et z sont séparables et nous pouvons exprimer la fonction enveloppe sous la forme

$$\psi = f(z) \cdot \exp(i\vec{k}_{//}\vec{r}_{//}) \quad (109)$$

On peut montrer que l'énergie se met alors sous la forme

$$E = E_{\perp} + E_{//} \quad (110)$$

Nous définissons la masse parallèle équivalente à partir des masses parallèles dans la barrière et dans le puits comme

$$\frac{1}{m_{//eq}^*} = \frac{P_{bar.}}{m_{//bar.}^*} + \frac{P_{puits}}{m_{//puits}^*} \quad (111)$$

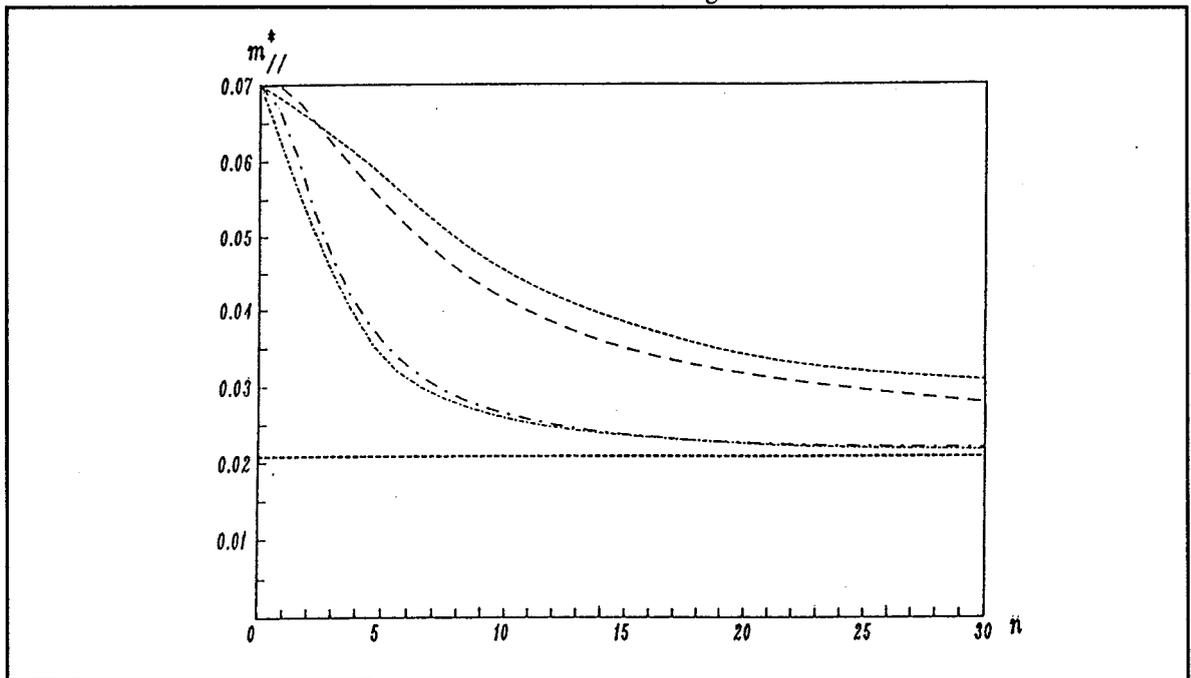
$P_{bar.}$ et P_{puits} sont respectivement les probabilités de présence dans la barrière et dans le puits d'un électron ayant une énergie permise dans le puits. En effet, plus la largeur du puits est faible et moins les électrons y sont confinés ; la probabilité que l'électron soit déconfiné est donc importante pour le cas de puits étroits.

A partir des niveaux E_{\perp} que nous avons calculés précédemment, nous déterminons les probabilités de présence des électrons.

Ici encore, nous calculons d'abord les masses équivalentes parallèles en considérant les masses constantes et égales aux masses du bas de bande de conduction en volume. Nous tenons ensuite compte des non parabolicités et des masses variables dans la bande interdite. Pour cela, dans chaque semiconducteur (InAs et InP), nous calculons le vecteur d'onde \vec{k}_{\perp} correspondant à E_{\perp} et nous déduisons alors, par un calcul en liaisons fortes, les masses effectives parallèles correspondantes à $\vec{k}_{//} = \vec{0}$.

Les valeurs des masses équivalentes obtenues pour le puits relaxé et pour le puits contraint sont représentées en fonction de la largeur du puits dans la figure 47.

Figure 47 : Valeurs des masses équivalentes parallèles du système InAs/InP en fonction de la largeur du puits. Les courbes en traits rapprochés correspondent au puits relaxé, celles en traits éloignés au puits contraint. Les courbes en traits pointillés indiquent les résultats obtenus en tenant compte de la variation des masses de volume en fonction de l'énergie.



Quand la largeur du puits tend vers 0, on retrouve, dans tous les cas, la masse parallèle au bas de la bande de conduction d'InP. Pour des puits très larges, le niveau de la pre-

mière sous bande dans le puits est voisin de l'énergie de bas de bande de conduction d'InAs en volume et un électron est complètement confiné dans le puits : la masse équivalente se rapproche donc de la masse parallèle au bas de la bande de conduction d'InAs quand le puits s'élargit. Deux phénomènes se conjuguent quand la largeur du puits augmente. Le niveau d'énergie permis se rapproche du bas de la bande de conduction dans le semiconducteur formant le puits en volume : la masse parallèle dans le puits se rapproche donc de la masse parallèle au bas de la bande de conduction d'InAs en volume, contraint ou non. De plus, comme le confinement augmente, $P_{\text{barr.}}$ diminue et la masse parallèle équivalente est moins fonction de la masse parallèle dans la barrière d'InP.

La prise en compte des variations des masses en fonction de l'énergie modifie considérablement la masse équivalente pour des puits étroits. Pour un puits relaxé de 30 Å (environ dix biplans d'InAs), la masse équivalente est égale à $0.047 m_0$, au lieu des $0.026 m_0$ prédits classiquement, soit plus du double de la masse d'InAs en volume ($0.0208 m_0$). Nous retrouvons une variation similaire dans le cas d'un puits contraint. De manière générale, la masse équivalente parallèle dans InAs est sous estimée quand on ne tient pas compte des non parabolicités ni des masses de bande interdite pour un calcul dans l'A.M.E.. Même pour des largeurs de puits de l'ordre de 90 Å (environ trente biplans d'InAs), nous trouvons encore une différence de 50 % : $0.031 m_0$ au lieu de $0.021 m_0$ prédits par l'approximation classique.

5.5 Conclusion et extensions

Le calcul des niveaux permis dans un puits est important pour bon nombre d'applications. L'approximation de la masse effective à une bande en considérant les masses effectives constantes décrit relativement bien les niveaux permis pour les électrons de conduction. Cependant, la prise en compte des variations des masses avec l'énergie permet de mieux décrire le système, car on tient alors compte des interactions avec les autres bandes. Les niveaux d'énergie des premières sous-bandes calculés dans l'A.M.E. et en liaisons fortes sont alors identiques dans le cas d'un puits non contraint ; dans le cas d'un puits contraint, la différence que nous observons encore avec les valeurs calculées en liaisons fortes est due aux conditions de continuité choisies dans l'A.M.E., qui ne sont plus valides. Les masses équivalentes parallèles calculées en tenant compte des non parabolicités et des masses de bande interdite sont fortement différentes de celles prédites en considérant les masses fixes par rapport à l'énergie.

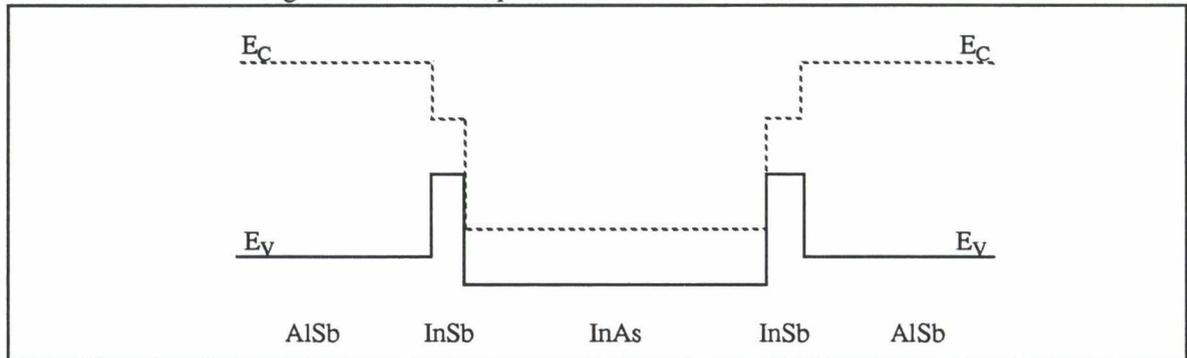
Pour calculer les niveaux permis pour les électrons de valence, il faut tenir compte des interactions entre bandes. En effet, le haut de bandes de valence est dégénéré deux fois quand le semiconducteur n'est pas contraint et, à cause de la proximité en énergie de ces bandes, les interactions sont a priori fortes.

Par un calcul analytique à partir de l'hamiltonien de Kane, Schuurmans et al. ont obtenu, au voisinage de Γ , un couplage nul de la bande de trous lourds avec les autres bandes^[87]. Nos premiers calculs confirment ce résultat : la première sous bande de trous lourds peut être correctement estimée dans le cas de systèmes non contraints par un calcul en A.M.E. à une bande, à condition de tenir compte de la dépendance en énergie des masses ef-

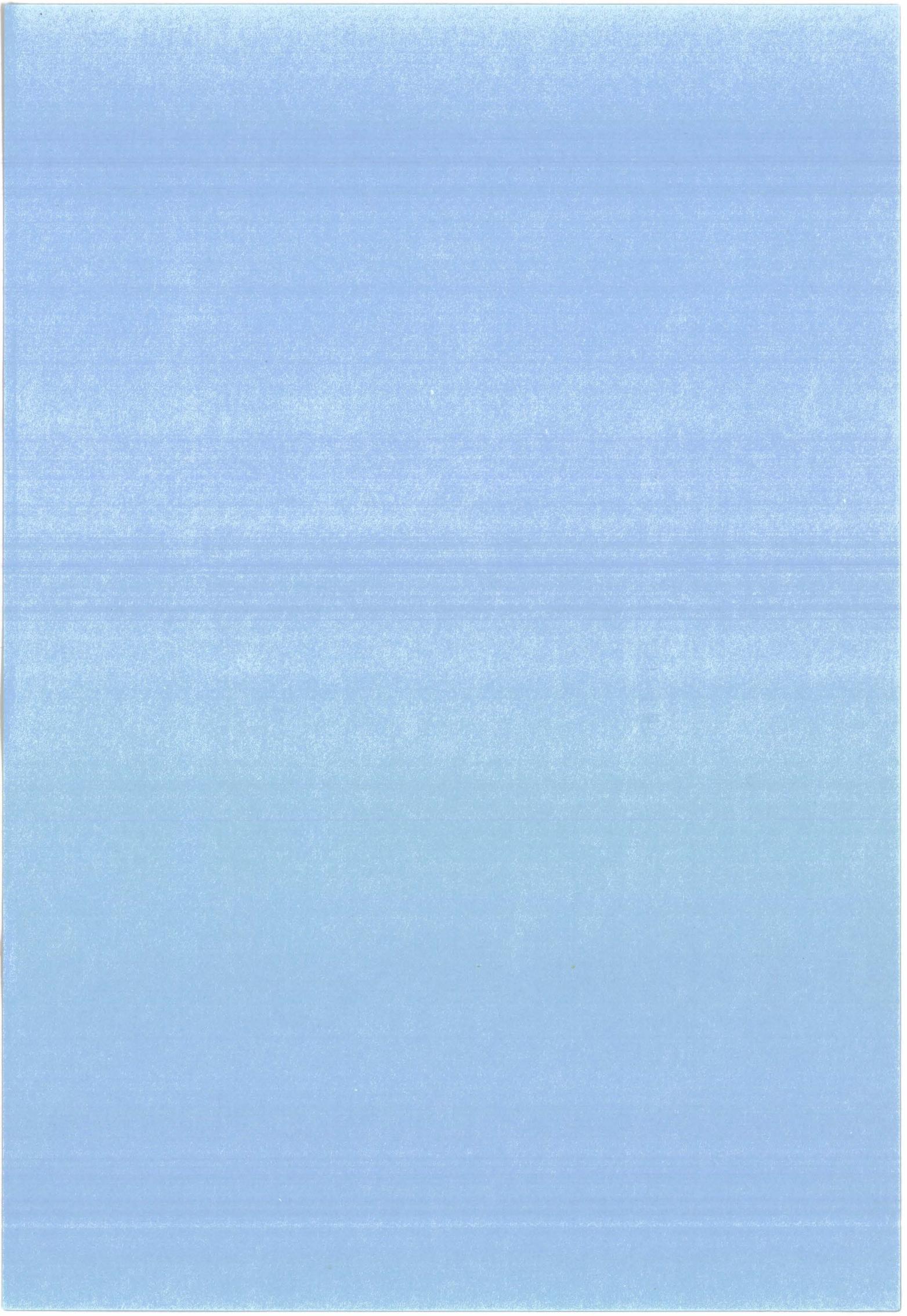
fectives. De plus, les valeurs obtenues par un calcul en liaisons fortes et dans l'A.M.E. pour cette première bande de trous "lourds" sont aussi cohérentes si le puits est contraint compressivement. Cela se comprend si l'on considère que l'énergie du bas de cette première sous-bande est alors très supérieure aux énergies des sous-bandes de trous "légers" et de "split-off". Les couplages sont donc faibles. Ce n'est par contre plus vrai dans le cas d'un puits contraint extensivement. De même, les valeurs obtenues pour le premier niveau de trous "légers" peuvent différer de 100 meV à cause des interactions avec les seconde ou troisième sous-bandes de trous "lourds", d'énergie voisine.

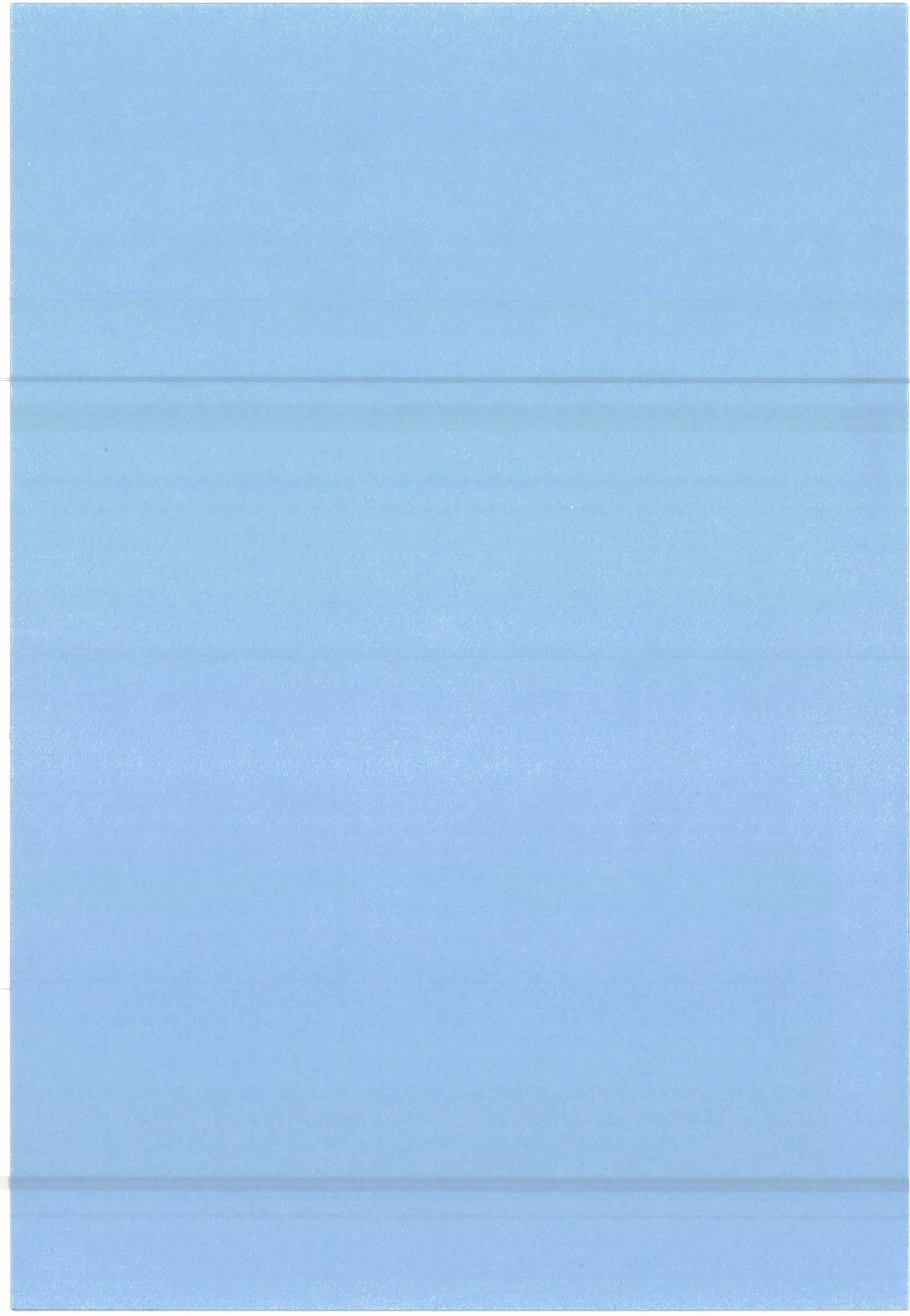
La prise en compte des interactions entre sous-bandes de valence et de conduction peut même devenir essentielle dans un cas comme le système InAs/AlSb à interface InSb, représenté dans la figure 48. On peut en effet considérer l'interface InSb comme un puits de largeur très faible (environ 3 Å). La première sous-bande de trous dans le puits d'InSb et la première sous-bande de conduction de InAs sont alors à des énergies voisines.

Figure 48 : Cas d'un puits de InAs dans AlSb à interface InSb



Le puits d'InSb étant très étroit, le calcul en A.M.E. donne un niveau proche du sommet de la bande de valence de la barrière AlSb. Le calcul de ce niveau en tenant compte des interactions avec les autres sous-bandes pourrait donner une valeur beaucoup plus proche du sommet de la bande de valence d'InSb et ce niveau pourrait alors expliquer la présence de défauts donneurs dans ce système, qui a été expérimentalement reliée à l'interface^[88]. Cette étude en liaisons fortes est en cours.





Conclusion

Par un calcul en liaisons fortes dans une base sp^3s^ qui tient compte du couplage spin-orbite, nous avons établi les relations entre masses dans un semiconducteur non contraint. Ceci a permis de mettre en évidence une faillite des calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$ existant précédemment : des termes liés au couplage spin-orbite différent sur l'anion et le cation y sont en effet oubliés. Nous avons décrit l'effet d'une contrainte élastique sur la structure de bandes du semiconducteur en ajustant les potentiels de déformation. A partir d'un jeu de paramètres en liaisons fortes décrivant correctement la masse effective au bas de la première bande de conduction, nous avons déterminé l'évolution des masses de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ contraint à InP . Une contrainte biaxiale provoque une anisotropie de la première bande de conduction, donc des masses différentes dans la direction perpendiculaire et dans les directions parallèles. Les bandes de trous de haut de valence sont décalées par la contrainte. Dans les directions parallèles, il y a inversion des masses : la bande de trous "lourds" a une masse effective au point Γ inférieure à celle de la bande de trous "légers". Pour obtenir une masse de trous légère dans les directions parallèles, une contrainte biaxiale compressive sera donc plus indiquée qu'une contrainte extensive.*

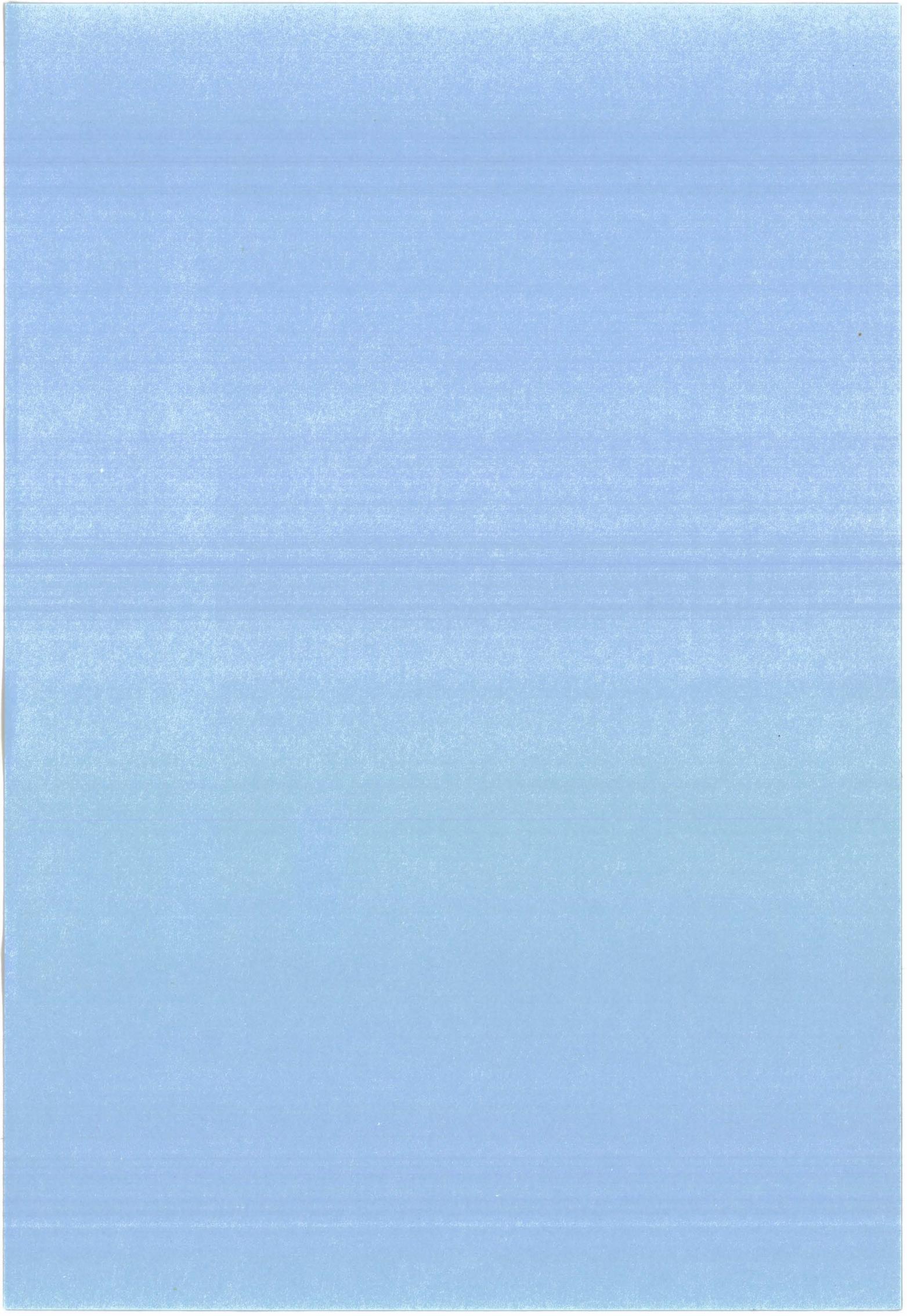
Nous avons ajusté les paramètres de liaisons fortes pour bien représenter la structure de la bande de valence, prépondérante pour le calcul des charges par atome. Nous avons ensuite développé une méthode de calcul autocohérent des discontinuités de bandes en liaisons fortes pour une direction de croissance (001). Nos résultats sont globalement en accord avec les mesures pour les systèmes zincblende à atome commun comme pour les systèmes sans atome commun, notamment les systèmes zincblendel/covalent. L'approximation du dipôle nul donne des résultats très proches de notre calcul autocohérent. Nous avons aussi montré que l'introduction d'atomes en position symétrique ne modifie pas la discontinuité de bandes. Pour des systèmes à atome commun, les phénomènes de diffusion n'affectent donc pas la valeur de la discontinuité de bandes. Par contre, la composition de l'interface

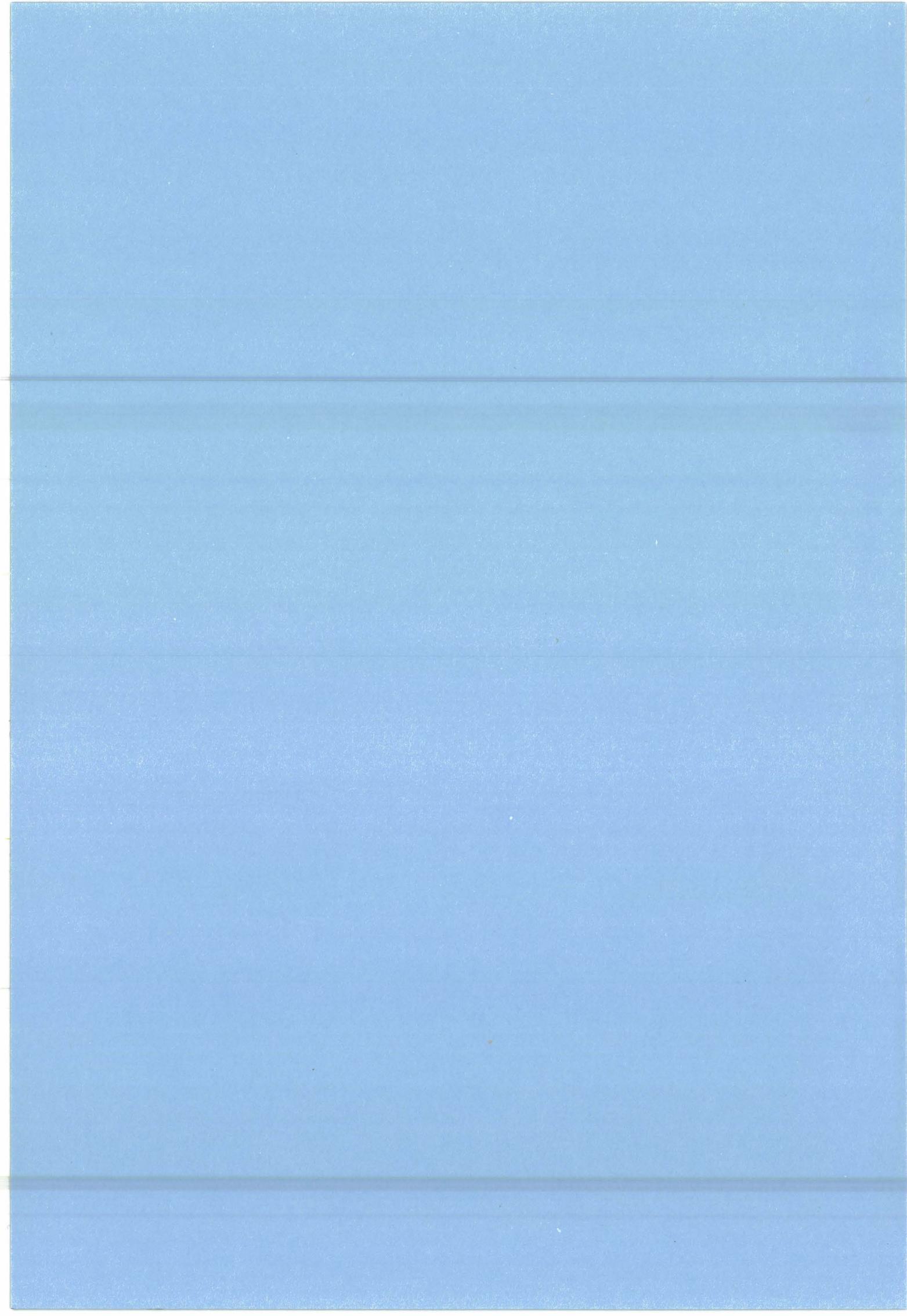
peut modifier la discontinuité de bandes pour des systèmes sans atome commun. Les approches volumiques sont donc insuffisantes pour décrire ces systèmes. La prise en compte des phénomènes de transferts de charge asymétriques à l'interface permet d'expliquer des ruptures de la loi de transivité qui sont observées expérimentalement.

L'introduction d'atomes covalents à l'interface entre deux semiconducteurs zinc-blende crée un dipôle électrostatique important et modifie fortement la discontinuité de bandes. Toutefois, la répartition des atomes covalents est essentielle : certaines répartitions annulent en effet ce dipôle. Des calculs complémentaires seraient nécessaire pour expliquer complètement le seul résultat expérimental actuellement publié sur ces systèmes.

Nous avons enfin calculé les niveaux d'énergie dans un puits étroit dans l'approximation de la masse effective et en liaisons fortes. Nous avons montré les limites de l'A.M.E. dans le cas d'un puits étroit contraint. Nous avons enfin montré qu'il faut tenir compte de la variation des masses avec l'énergie : dans le cas du système InAs/InP, négliger cette variation de masse engendre une erreur sur la masse équivalente parallèle qui peut atteindre un facteur 2.

Nous avons calculé, avec une bonne précision, les discontinuités de bandes d'une large gamme de systèmes à hétérojonctions. Différents aspects nouveaux des systèmes à hétérojonctions ont été mis en évidence ainsi que les limitations de certaines approximations généralement employées. Notre travail s'est donc révélé très utile aux équipes expérimentales, d'autant plus que peu de calculs théoriques sont actuellement réalisés sur ces systèmes.





BIBLIOGRAPHIE

- ¹ C.Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod Université
- ² M.Lannoo, "Band Theory Applied to semiconductors", ch. 1, Materials Science and Technology, Vol. 4 edited by R. W.Cahn
- ³ W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140 A, 1133 (1965)
- ⁴ D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett. 44, 662 (1979)
- ⁵ M.Lannoo, M.Schlüter and L.J.Sham, Phys. Rev. B 32, 3890 (1985)
- ⁶ M.L.Cohen, V.Heine and D.Weaire, Sol. St. Phys. (1970)
- ⁷ S.G.Louie, Phys. Rev. B 22, 1933 (1980)
- ⁸ J.C.Slater and G.F.Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954)
- ⁹ D.N.Talwar and C.S.Ting, Phys. Rev. B 25, 2660 (1982)
- ¹⁰ P.Vogl, H.P.Halmarson and J.D.Dow, J. Phys. Chem. Sol. 44, 365 (1983)
- ¹¹ Yia-Chung Chang and D.E.Aspnes, Phys. Rev. B
- ¹² D.J.Chadi, Phys. Rev. B 16, 790 (1977)
- ¹³ J.R.Chelikowsky, T.J.Wagener, J.H.Weaver and A.Jin, Phys. Rev. B 40, 9644 (1989)
- ¹⁴ M.Cardona and F.H.Pollack, Phys. Rev. 142, 530 (1966)
- ¹⁵ T.B.Bahder, Phys. Rev. B 41, 11992 (1990)
- ¹⁶ C.Priester and M.Lannoo, Phys. Rev. B 44, 10559 (1991)
- ¹⁷ E.O.Kane, J. Phys. Chem. Phys. 1, 82 (1956)
- ¹⁸ G.Dresselhaus, A.F.Kip and C.Kittel, Phys. Rev. 98, 368 (1955)
- ¹⁹ J.M.Luttinger, Phys. Rev. 102, 1030 (1956)
- ²⁰ E.P.O'Reilly and G.P.Witchlow, Phys. Rev. B 34, 6030 (1986)

- ²¹ J.Bardeen and W.Schockley, Phys. Rev. 80, 72 (1950)
- ²² G.L.Bir and G.E.Pikus , Symmetry and Strain Induced Effects in Semiconductors (Wiley,-New-York, 1974)
- ²³ F.H.Pollak and M.Cardona, Phys. Rev. 172, 816 (1968)
- ²⁴ J.W.Matthews and A.E.Blakeslee, J. Cryst. Growth 27, 118 (1974)
- ²⁵ People and Been, Appl. Phys. Lett. 47, 322 (1985)
- ²⁶ S.Froyen and W.A.Harrison, Phys. Rev. B 20, 2420 (1979)
- ²⁷ W.A.Harrison Phys. Rev. B, 24, 5835 (1981)
- ²⁸ A.Blacha, H.Presting and M.Cardona, Phys. St. Sol. (b) 126, 11 (1984)
- ²⁹ J.Robertson, Phys. Rev. B 28, 4671 (1983)
- ³⁰ E.Kauffer, P.Pécheur and M.Gerl, J. Phys. C 9, 2319 (1976)
- ³¹ Landölt Börnstein, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology edited by O. Madelung (Springer-Verlag, 1982)
- ³² C.Priester, G.Allan and M.Lannoo, Phys. Rev. B 37, 8519 (1988)
- ³³ C.Priester and M.Lannoo, Phys. Rev. B 44, 10559 (1991)
- ³⁴ M.D.Jaffe and J.Singh, Solid State Commun. 62, 399 (1987)
- ³⁵ R.People and S.K.Sputz, Phys. Rev. B 41, 8431 (1990)
- ³⁶ T.B.Bahder, Phys. Rev. B 45, 1629 (1992)
- ³⁷ J.O.MacCaldin, T.C.MacGill and C.A.Mead, Phys. Rev. Lett. 36, 56 (1976)
- ³⁸ R.L.Anderson, Solid State Electron. 5, 341 (1972)
- ³⁹ W.A.Harrison, J. Vac. Sci. Technol. 14, 1016 (1977)
- ⁴⁰ C.Tejedor, F.Flores and E.Louis, J. Phys. C 10, 2163 (1977)
- ⁴¹ J.Tersoff, Phys. Rev. Lett. 52, 465 (1984), Phys. Rev. B 56, 2755 (1986)
- ⁴² W.A.Harrison and J.Tersoff, J. Vac. Sci. Technol. B 4, 1068 (1986)

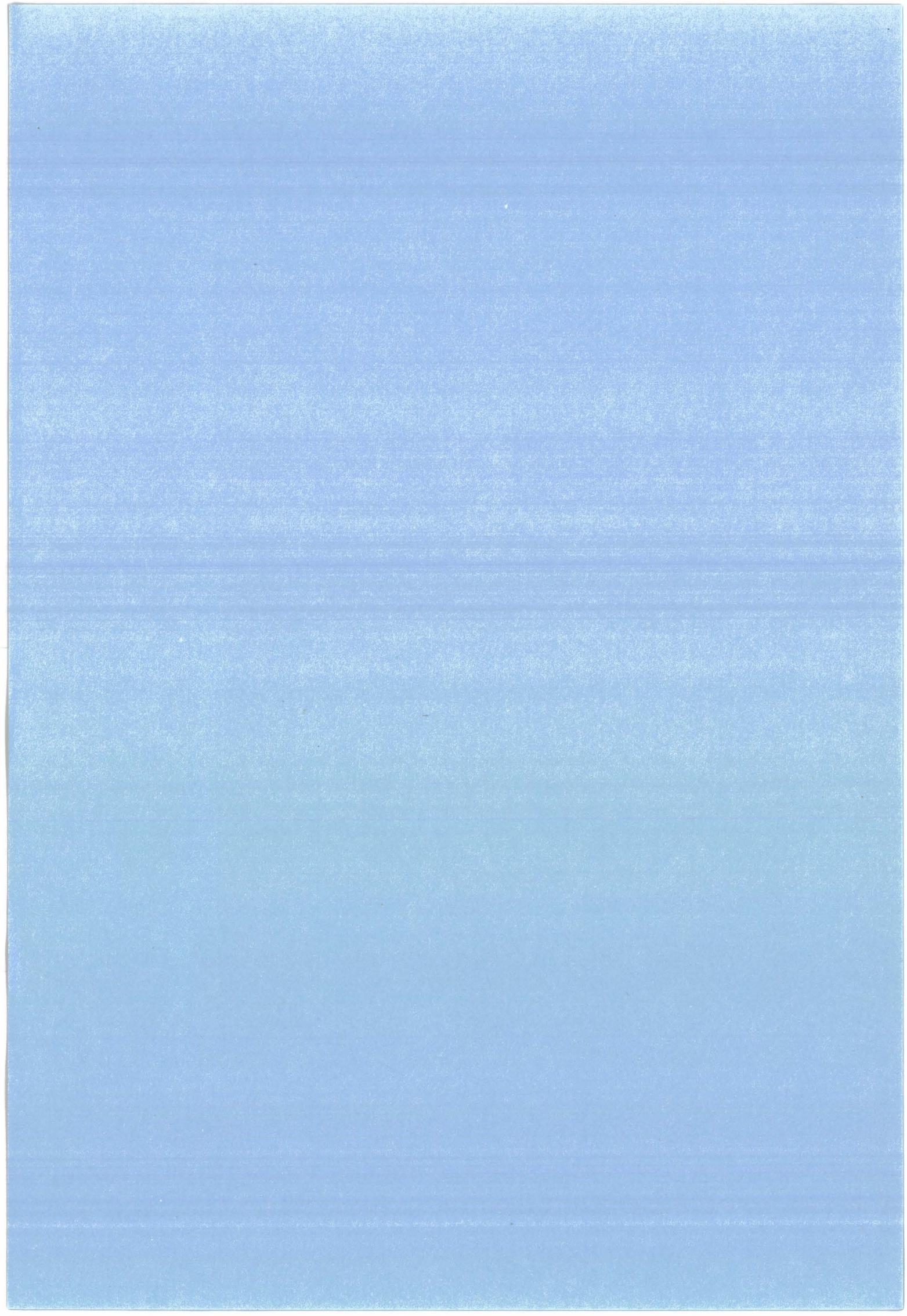
- ⁴³ I.Lefebvre, M.Lannoo, C.Priester, G.Allan and C.Delerue, Phys. Rev. B 36, 1336 (1987)
- ⁴⁴ R.Martin and C.Van de Walle, Phys. Rev. B 35, 8154 (1987)
- ⁴⁵ N.Christensen, Phys. Rev. B 37, 4528 (1988)
- ⁴⁶ N.Christensen and M.Cardona, Phys. Rev. B 35, 6182 (1987)
- ⁴⁷ C.Priester, G.Allan and M.Lannoo, J. Vac. Sci. Technol. B 6, 1290 (1988)
- ⁴⁸ E.N.Economou, Greens functions Quantum Physics, Sol. St. Sci. 7, Springer-Verlag
- ⁴⁹ F.Guinea, J.Sanchez Dehesa and F.Flores, J. Phys. C, Sol. St. Physics 16, 6499 (1983)
- ⁵⁰ F.Guinea, C.Tejedor, F.Flores and E.Louie, Phys. Rev. B 28, 4397 (1983)
- ⁵¹ S.L.Cunningham, Phys. Rev. B 10, 4988 (1974)
- ⁵² D.J.Chadi and M.L.Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747 (1973)
- ⁵³ M.Lannoo and G.Allan, Sol. St. Com. 33, 293 (1980)
- ⁵⁴ W.J.Wang and F.Stern, J. Vac. Sci. Technol. B 3, 1280 (1985)
- ⁵⁵ J.Batey and S.L. Wright, J. Appl. Phys. 59,1200 (1986)
- ⁵⁶ P.N.Keating, Phys. Rev. 145, 637 (1966)
- ⁵⁷ A.Taguchi and T. Ohno, Phys. Rev. B 38, 2038 (1988)
- ⁵⁸ M.S.Hybertsen, Phys. Rev. Lett. 64, 555 (1990)
- ⁵⁹ J.P.Landesman, J.C.Garcia, J.Massies, P.Maurel, G.Jezequel, J.P.Hirtz and P.Alnot, Appl. Phys. Lett. 60, 1241 (1992)
- ⁶⁰ R.G.Dandréa and C.B.Duke, J. Vac. Sci. Technol. (PCSI 19)
- ⁶¹ S.R.Forrest, P.H.Schmidt, R.B.Wilson and M.L.Kaplan, Appl. Phys. Lett. 45, 1199 (1984)
M.S.Skolnick, P.R.Tapster, S.J.Bass, A.D.Pitt, N.Apsley and S.P.Aldred, Semicond. Sci. Technol. 1, 29 (1986)
D.V.Lang, M.B.Panish, F.Capasso, J.Allam, R.A.Hamm and A.M.Sergent, Appl. Phys. Lett. 50, 736 (1987)
D.Gershoni, H.Temkin, M.B.Panish and R.A.Hamm, Phys. Rev. B 39, 5531 (1989)
M.A.Haase, N.Pan and G.E.Stillman, Appl. Phys. Lett. 54, 1457 (1989)

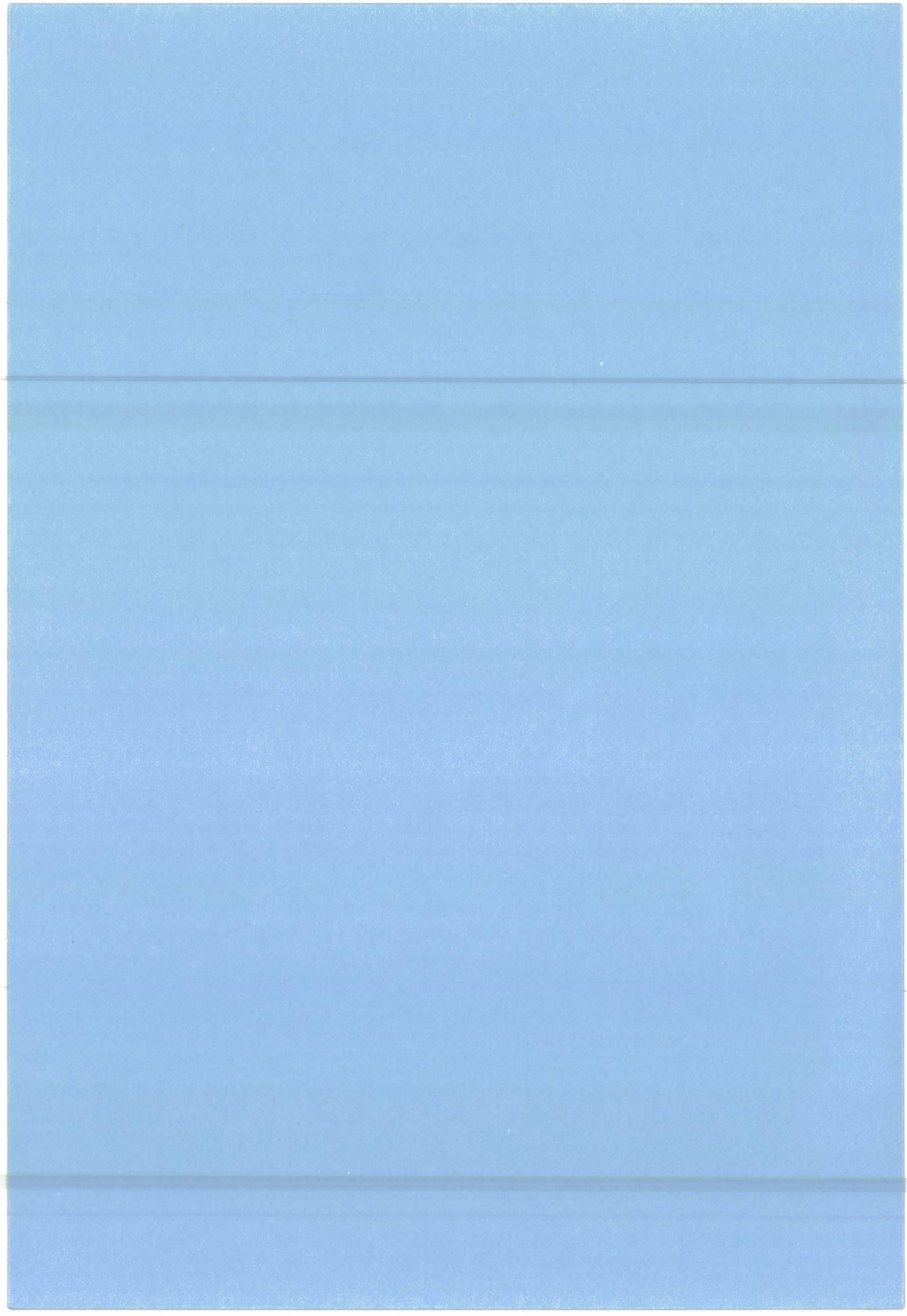
- ⁶² L.Aina, M.Mattingly and L.Stecker, *Appl. Phys. Lett.* 53, 1620 (1988)
- ⁶³ D.V.Morgan, K.Board, C.E.C.Wood and L.F.Eastman, *Phys. Stat. Sol.* 72, 251 (1982),
R.People, K.W.Weicht, K.Alavi and A.Y.Cho, *Appl. Phys. Lett.* 43, 118 (1983)
D.F.Welch, G.W.Wicks and L.F.Eastman, *J. Appl. Phys.* 55, 3176 (1984)
C.K.Peng, A.Ketterson, H.Morkoc and P.M.Solomon, *J. Appl. Phys.* 60, 1709 (1986)
Y.Sugiyama, T.Inata, T.Fujii, Y.Nakata, S.Muto and S.Hiyamizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 25,
L648 (1986)
A.Sandhu, Y.Nakata, S.Sasa, K.Kodama and S.Hiyamizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, 1709
(1987)
- ⁶⁴ J.R.Waldrop, E.A.Kraut, C.W.Farley and R.W.Grant, *J. Appl. Phys.* 69, 372 (1991)
- ⁶⁵ E.Lugagne-Delpon, P.Voisin, J.P.Vieren, M.Voos, J.P.André and J.N.Patillon, *Semicond. Sci. Technol.* à paraître
- ⁶⁶ T.H.Shen and C.C.Matthai, *Appl. Surf. Sci.* (1991)
- ⁶⁷ M.Peressi, S.Baroni and R.Resta, *Phys. Rev. B* 43, 7347 (1991)
- ⁶⁸ G.Bratina, L.Sorba, A.Antonini, G.Biasiol and A.Franciosi, *Phys. Rev. B* 45, 4528 (1992)
- ⁶⁹ A.Munoz, N.Chetty and R.M.Martin, *Phys. Rev. B* 41, 2976 (1990)
- ⁷⁰ A.Munoz and P.Rodriguez-Hernandez, *Phys. Rev. B* 45, 4502 (1992)
- ⁷¹ P.Friedel, M.S.Hybertsen and M.Schlüter, *Phys. Rev. B* 39, 7974 (1989)
- ⁷² J.R.Waldrop, E.A.Kraut, S.P.Kowalczyk and R.W.Grant, *Surf. Sci.* 132, 513 (1983)
- ⁷³ M.K.Kelly, D.W. Niles, E.Colavita, G.Margaritondo and M.Menzler, quoted in G.Margaritondo, *Phys. Rev. B* 31, 2526 (1985)
- ⁷⁴ P.Perfetti, F.Patella, F.Settle, C.Quaressima, F.Caporne, A.Savoia and G.Margaritondo, *Phys. Rev. B* 30, 4533 (1984)
- ⁷⁵ D.Rioux, R.Patel and H.Höchst, *Phys. Rev. B* 45, 6060 (1992)
- ⁷⁶ J.Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol. B* 4, 1066 (1986)
- ⁷⁷ C.G.Van de Walle and R.M.Martin, *Phys. Rev. B* 35, 8154 (1987)
- ⁷⁸ R.People and S.K.Sputz, *Phys. Rev. B* 41, 8431 (1990)
- ⁷⁹ J.W.Conley and G.D.Mahan, *Phys. Rev.* 161, 681 (1967)

- ⁸⁰ G.H.Parker and C.A.Mead, Phys. Rev. Lett. 21, 605 (1968)
- ⁸¹ J.N.Schulman and T.C.Mc Gill in "Synthetic Modulated Structure Materials" edited by L.L.Chang and B.C.Giessen (Academic Press, New-York) 1984
- ⁸² T.Ando, H.Akera, Phys. Rev. B 40, 11609 and 11619 (1989)
- ⁸³ C.Priester, G.Allan and M.Lannoo, Phys. Rev. B 28, 194 (1983)
- ⁸⁴ D.F.Nelson, R.C.Miller and D.A.Kleinman, Phys. Rev. B 35, 7770 (1987)
- ⁸⁵ Z.Sobiesierski, S.A.Clark, R.H.Williams, A.Tabata, T.Benyattou, G.Guillot, M.Gendry, G.Hollinger and P.Viktorovich, à paraitre dans Appl. Phys. Lett.
- ⁸⁶ R.P.Schneider and B.W.Wessels, Appl. Phys. Lett. 57, 1998 (1968)
- ⁸⁷ M.F.Schuurmans and G.W.Hooft, Phys. Rev. B 31, 8041 (1985)
- ⁸⁸ H.Kroemer, C.Nguyen and B. Brar, J. Vac. Sci. Technol. and P.C.S.I 19

Communications et publications ayant trait à ce travail

- Y. Foulon, C.Priester, G.Allan and M.Lannoo, I.C.P.S. 20, 1990
- Y.Foulon and C.Priester, Phys. Rev. B 44, 5889 (1991)
- Y.Foulon and C.Priester, Phys. Rev. B 45, 6259 (1992)
- Y.Foulon, C.Priester, G.Allan, J.C.Garcia and J.P.Landesman, P.C.S.I. 19, J. Vac. Sci. Technol. B 10, 1754 (1992)





Annexe 1

Description de l'hamiltonien d'un semiconducteur zincblende non contraint en liaisons fortes aux premiers voisins dans une base sp^3d^5

L'hamiltonien du semiconducteur s'écrit, avec une base d'orbitales sp^3d^5 sur l'anion a et sur le cation c, sous la forme

$$\begin{vmatrix} H_A & V \\ V^* & H_C \end{vmatrix}$$

H_a et H_c regroupent les termes intraatomiques sur l'anion et sur le cation

H_a	s_a	p_{xa}	p_{ya}	p_{za}	d_{xya}	d_{yza}	d_{zxa}	$d_{(x^2-y^2)a}$	$d_{(3z^2-r^2)a}$
s_a	E_{S_a}	0	0	0	0	0	0	0	0
p_{xa}	0	E_{P_a}	0	0	0	0	0	0	0
p_{ya}	0	0	E_{P_a}	0	0	0	0	0	0
p_{za}	0	0	0	E_{P_a}	0	0	0	0	0
d_{xya}	0	0	0	0	E_{D_a}	0	0	0	0
d_{yza}	0	0	0	0	0	E_{D_a}	0	0	0
d_{zxa}	0	0	0	0	0	0	E_{D_a}	0	0
$d_{(x^2-y^2)a}$	0	0	0	0	0	0	0	E_{D_a}	0
$d_{(3z^2-r^2)a}$	0	0	0	0	0	0	0	0	E_{D_a}

H_c	s_c	p_{xc}	p_{yc}	p_{zc}	d_{xyc}	d_{yzc}	d_{zxc}	$d_{(x^2-y^2)c}$	$d_{(3z^2-r^2)c}$
s_c	E_{S_c}	0	0	0	0	0	0	0	0
p_{xc}	0	E_{P_c}	0	0	0	0	0	0	0
p_{yc}	0	0	E_{P_c}	0	0	0	0	0	0
p_{zc}	0	0	0	E_{P_c}	0	0	0	0	0
d_{xyc}	0	0	0	0	E_{D_c}	0	0	0	0
d_{yzc}	0	0	0	0	0	E_{D_c}	0	0	0
d_{zxc}	0	0	0	0	0	0	E_{D_c}	0	0
$d_{(x^2-y^2)c}$	0	0	0	0	0	0	0	E_{D_c}	0
$d_{(3z^2-r^2)c}$	0	0	0	0	0	0	0	0	E_{D_c}

L'hamiltonien d'interactions interatomiques s'exprime sous la forme

V	ϵ_c	P_{xc}	P_{yc}	P_{zc}	d_{xyc}	d_{yzc}	d_{zxc}	$d_{(x2-y2)c}$	$d_{(3z2-r2)c}$
ϵ_a	$P_5 \cdot \epsilon_0$	$P_6 \cdot \epsilon_1$	$P_6 \cdot \epsilon_2$	$P_6 \cdot \epsilon_3$	$\frac{P_{d3}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_3$	$\frac{P_{d3}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_1$	$\frac{P_{d3}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_2$	0	0
P_{xa}	$-P_7 \cdot \epsilon_1$	$P_8 \cdot \epsilon_0$	$P_9 \cdot \epsilon_3$	$P_9 \cdot \epsilon_2$	$\frac{P_{d5} + P_{d7}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_2$	$\frac{P_{d5} + P_{d7}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_0$	$\frac{P_{d5} + P_{d7}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_3$	$\frac{P_{d7}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_1$	$-\frac{P_{d7}}{3} \cdot \epsilon_1$
P_{ya}	$-P_7 \cdot \epsilon_2$	$P_9 \cdot \epsilon_3$	$P_8 \cdot \epsilon_0$	$P_9 \cdot \epsilon_1$	$\frac{P_{d5} + P_{d7}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_1$	$\frac{P_{d5} + P_{d7}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_3$	$\frac{P_{d5} + P_{d7}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_0$	$-\frac{P_{d7}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_2$	$-\frac{P_{d7}}{3} \cdot \epsilon_2$
P_{za}	$-P_7 \cdot \epsilon_3$	$P_9 \cdot \epsilon_2$	$P_9 \cdot \epsilon_1$	$P_8 \cdot \epsilon_0$	$\frac{P_{d5} + P_{d7}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_0$	$\frac{P_{d5} + P_{d7}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_2$	$\frac{P_{d5} + P_{d7}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_1$	0	$-\frac{P_{d7}}{3} \cdot \epsilon_3$
d_{xya}	$\frac{P_{d4}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_3$	$-\frac{P_{d6} + P_{d8}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_2$	$-\frac{P_{d6} + P_{d8}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_1$	$-\frac{P_{d6} + P_{d8}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_0$	$\frac{P_{d9}}{3} \cdot \frac{DA}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{9} \cdot \epsilon_2$	$\frac{P_{d9}}{3} \cdot \frac{DA}{\epsilon_2} \cdot \frac{1}{9} \cdot \epsilon_2$	$\frac{P_{d9}}{3} \cdot \frac{DA}{\epsilon_1} \cdot \frac{1}{9} \cdot \epsilon_1$	0	$2 \cdot \frac{\sqrt{3}(P_{d13} - P_{d11})}{9} \cdot \epsilon_3$
d_{yza}	$\frac{P_{d4}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_1$	$-\frac{P_{d6} + P_{d8}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_0$	$-\frac{P_{d6} + P_{d8}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_3$	$-\frac{P_{d6} + P_{d8}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_2$	$\frac{P_{d9}}{3} \cdot \frac{DA}{\epsilon_2} \cdot \frac{1}{9} \cdot \epsilon_2$	$\frac{P_{d9}}{3} \cdot \frac{DA}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{9} \cdot \epsilon_3$	$\frac{P_{d9}}{3} \cdot \frac{DA}{\epsilon_3} \cdot \frac{1}{9} \cdot \epsilon_3$	$\frac{P_{d13} - P_{d11}}{3} \cdot \epsilon_1$	$-\frac{\sqrt{3}(P_{d13} - P_{d11})}{9} \cdot \epsilon_1$
d_{zxa}	$\frac{P_{d4}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_2$	$-\frac{P_{d6} + P_{d8}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_3$	$-\frac{P_{d6} + P_{d8}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_0$	$-\frac{P_{d6} + P_{d8}/\sqrt{3}}{3} \cdot \epsilon_1$	$\frac{P_{d9}}{3} \cdot \frac{DA}{\epsilon_1} \cdot \frac{1}{9} \cdot \epsilon_1$	$\frac{P_{d9}}{3} \cdot \frac{DA}{\epsilon_3} \cdot \frac{1}{9} \cdot \epsilon_3$	$\frac{P_{d9}}{3} \cdot \frac{DA}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{9} \cdot \epsilon_1$	$-\frac{P_{d13} - P_{d11}}{3} \cdot \epsilon_2$	$-\frac{\sqrt{3}(P_{d13} - P_{d11})}{9} \cdot \epsilon_2$
$d_{(x2-y2)a}$	0	$-\frac{P_{d8}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_1$	$\frac{P_{d8}}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_2$	0	0	$\frac{P_{d14} - P_{d12}}{3} \cdot \epsilon_1$	$-\frac{P_{d14} - P_{d12}}{3} \cdot \epsilon_2$	$\frac{DB}{3} \cdot \epsilon_0$	0
$d_{(3z2-r2)a}$	0	$\frac{P_{d8}}{3} \cdot \epsilon_1$	$\frac{P_{d8}}{3} \cdot \epsilon_2$	$\frac{P_{d8}}{3} \cdot \epsilon_3$	$2 \cdot \frac{\sqrt{3}(P_{d14} - P_{d12})}{9} \cdot \epsilon_3$	$\frac{\sqrt{3}(P_{d14} - P_{d12})}{9} \cdot \epsilon_1$	$\frac{\sqrt{3}(P_{d14} - P_{d12})}{9} \cdot \epsilon_2$	0	$\frac{DB}{3} \cdot \epsilon_0$

Cet hamiltonien d'interaction (V) s'exprime en fonction des paramètres liaisons fortes

$$\begin{cases}
 P_5 = V_{SS} \\
 P_6 = V_{SaPc} \\
 P_7 = V_{ScPa} \\
 P_8 = V_{XX} \\
 P_9 = V_{XY}
 \end{cases}
 \begin{cases}
 P_{d1} = E_{Da} \\
 P_{d3} = V_{SaD\sigma c} \\
 P_{d5} = V_{PaD\sigma c} \\
 P_{d7} = V_{PaD\pi c} \\
 P_{d9} = V_{DD\sigma ac} \\
 P_{d11} = V_{DD\pi ac} \\
 P_{d13} = V_{DD\delta ac}
 \end{cases}
 \begin{cases}
 P_{d2} = E_{Dc} \\
 P_{d4} = V_{ScD\sigma a} \\
 P_{d6} = V_{PcD\sigma a} \\
 P_{d8} = V_{PcD\pi a} \\
 P_{d10} = V_{DD\sigma ca} \\
 P_{d12} = V_{DD\pi ca} \\
 P_{d14} = V_{DD\delta ca}
 \end{cases}$$

et en fonction de

$$\begin{cases}
 g_0 = \cos\left(\frac{\pi k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_z a}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\pi k_x a}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_y a}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_z a}{2}\right) \\
 g_1 = -\cos\left(\frac{\pi k_x a}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_y a}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_z a}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\pi k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_z a}{2}\right) \\
 g_2 = -\sin\left(\frac{\pi k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_y a}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_z a}{2}\right) + i \cos\left(\frac{\pi k_x a}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_z a}{2}\right) \\
 g_3 = -\sin\left(\frac{\pi k_x a}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_z a}{2}\right) + i \cos\left(\frac{\pi k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_y a}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_z a}{2}\right)
 \end{cases}$$

où a est la dimension de la maille élémentaire dans le semiconducteur.

Annexe 2
Relations entre les paramètres γ_i et les paramètres L, M, N

Si l'on considère les relations dans le système d'unités atomiques, on peut établir les relations suivantes entre les paramètres $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ L, M, N :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_1 = -\frac{2}{3} \cdot (L + 2M) - 1 \\ \gamma_2 = -\frac{1}{3} \cdot (L - M) \\ \gamma_3 = -\frac{1}{3} \cdot N \end{array} \right.$$



RESUME

Deux propriétés essentielles des systèmes à hétérojonction sont étudiées : les masses et puis les discontinuités de bandes.

Nous calculons tout d'abord, dans le formalisme des liaisons fortes, les relations entre masses effectives dans un semiconducteur en volume. Nous comparons notamment nos résultats aux calculs $\vec{k} \cdot \vec{p}$ généralement employés, d'abord sans puis avec couplage spin-orbite. Nous introduisons alors la contrainte dans l'hypothèse d'élasticité et explicitons son influence sur les masses effectives d'électrons et de trous.

Les discontinuités de bandes sont ensuite calculées par un calcul autocohérent en liaisons fortes, pour différents systèmes zincblende contraints ou non. La notion de dipole est introduite. L'influence sur les discontinuités de bandes de l'interdiffusion est ensuite étudiée ainsi que les effets de l'introduction d'atomes covalents à l'interface entre deux semiconducteurs zincblende. Les discontinuités de bandes de systèmes covalent/zincblende sont alors calculées.

Finalement, les limites de validité de l'approximation de la masse effective sont mises en évidence dans le cas d'un puits étroit. Pour ce nous comparons les niveaux d'énergie permis et les masses parallèles équivalentes obtenues par un calcul en liaisons fortes tenant compte des interactions entre bandes à ceux obtenus par un calcul dans l'A.M.E..

MOTS CLES

Semiconducteur

Hétérojonction

Liaisons fortes

Méthode $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Contrainte

Anisotropie

Masses effectives

Discontinuités de bandes