



République Algérienne Démocratique & Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ziane Achour – Djelfa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

MSI L *Materials Science and Informatics Laboratory*

N° d'Ordre :

EFFET DU CONFINEMENT QUANTIQUE SUR LES PROPRIETES OPTOELECTRONIQUES DU COMPOSE GaN NANOSTRUCTURE

Mémoire présenté par

Taieb ELOUD

Pour l'obtention du grade de

Magister

En : Physique des Matériaux

Soutenu le : devant la commission d'examen :

Dr Boukezzi Larbi	Président	Université de Djelfa	_____
Dr Ahmed Gueddime	Encadreur	Université de Djelfa	_____
Pr Nadir Bouarissa	Examineur	Université de M'sila	_____
Dr Lakhdar Gacem	Examineur	Université de Djelfa	_____

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes chers parents

A mes frères et sœurs

A Tous mes amis

A Tous mes enseignants du primaire à l'université

Taieb

Remerciements

Ce travail a été réalisé au *Materials Science and Informatics Laboratory* de l'Université Ziane Achour de Djelfa.

Je ne pense pas que quelques mots de remerciements puissent suffire pour exprimer le sentiment de profonde gratitude et de reconnaissance que j'éprouve à mon directeur de mémoire Monsieur *GUEDDIM AHMED*, Maître de Conférences à l'Université de Djelfa, pour m'avoir aidé, conseillé et soutenu pendant ces deux années, ainsi que pour son calme et sa gentillesse.

Je remercie Monsieur *LARBI BOUKEZZI*, Maître de Conférences à l'Université de Djelfa, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes sincères remerciements sont adressés à Monsieur *NADIR BOUARISSA*, Professeur à l'université de M'sila ainsi qu'à Monsieur *GACEM LAKHDAR* Maître de Conférences à l'Université de Djelfa pour bien avoir voulu examiner le présent travail.

Par ailleurs, je veux exprimer mes remerciements à tous les membres de l'équipe «*Materials Informatics* » du *Materials Science and Informatics Laboratory* pour toute l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués le long de la réalisation de ce travail.

Enfin, nombreuses sont les personnes que je n'ai pas citées et que je voudrais remercier pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Taieb.

Table des matières

Liste des tableaux.....	<i>i</i>
Liste des figures.....	<i>ii</i>
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	3

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES NANOCRISTAUX

1.1. Introduction	4
1.2 .Définition d'un quantum dot.....	4
1.2.1. Confinement quantique.....	5
1.2.2. Structure cristalline des nanocristaux	6
1.2.3. Propriétés optiques des QDs	7
1.2.4. Propriétés électriques des QDs	9
1.3. Méthode de synthèse des nanocristaux.....	10
1.3.1. Synthèse par voie aqueuse à température ambiante.....	10
1.3.2. Synthèse par voie non-aqueuse à haute température	11
1.3.3. Synthèse en solvant coordinant.....	13
1.3.4. Synthèse en solvant non-coordinant	14
1.4. Conclusion.....	15
Références bibliographiques.....	16

CHAPITRE 2 : PROPRIETES GENERALES DU GaN A L'ETAT MASSIF

2.1. Introduction	18
2.2. Le nitrure de gallium GaN	18
2.2.1. Structure cristalline du GaN.....	19
2.2.2. Propriétés électroniques	21

2.2.2.1. Structure de bandes	21
2.2.2.2. levées de dégénérescence de la bande de valence au point Γ	22
2.2.2.3. Masses effectives des porteurs	24
2.2.2.4. Mobilité	25
2.2.2.5. Polarisation spontanée.....	25
2.2.2.6. Piézoélectricité du GaN.....	27
2.2.3. Propriétés optiques	28
2.2.4. Propriétés mécaniques du GaN	30
2.2.5. Propriété thermique du GaN	30
2.2.5.1. Dilatation thermique.....	30
2.2.5.2. Chaleur spécifique.....	31
2.2.5.3. Température de Debye	32
2.2.5.4 Conductivité thermique	32
2.3. Conclusion.....	33
Références bibliographiques.....	34

CHAPITRE 3 : METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL

3.1. Introduction	38
3.2. Concept du pseudopotentiel	38
3.3. les modèles du pseudopotentiel.....	40
3.3.1. Méthode du pseudopotentiel local	41
3.3.2.Méthode du pseudopotentiel non-local.....	48
3.3.2.1.Les Modèles du pseudopotentiel non local	49
3.3.2.1.1. Modèle d'Aschcroft	49
3.3.2.1.2. Modèle de Heine-Abarenkov	49
3.3.2.1.3. Modèle de Gauss	50
3.4. L'ajustement des facteurs de forme.....	51
3.5. Conclusion.....	53
Références bibliographiques.....	54

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Introduction	56
4.2. Propriétés optoélectroniques.....	56
4.2.1. Structure des bandes d'énergie	56
4.2.2. Gaps d'énergie	57
4.2.3. Largeur de la bande de valence.....	58
4.2.4. Masses effectives des porteurs.....	59
4.2.5. Gap antisymétrique	61
4.2.6. Facteur d'ionicté	61
4.2.7. Indice de réfraction	62
4.2.8. Constantes diélectriques	63
4.2.9. Charge effective transverse.....	65
4.3. Conclusion.....	66
Références bibliographiques.....	67
Conclusion générale.....	69

Liste des tableaux

Tableau 2.1	<i>Valeurs théoriques et expérimentales de Δ_{so} et Δ_{cr} pour GaN cubique et hexagonal. Les valeurs théoriques de sont calculées à partir des valeurs expérimentales de paramètres de maille.....</i>	24
Tableau 2.2	<i>Masses effectives (xm_0) des porteurs de charge dans GaN cubique et hexagonal. m_e^* désigne la masse effective moyenne des électrons, m_{hh} est la masse effective des trous lourds, m_{lh} celle des trous légers et m_{crh} (m_{soh}) celle des trous de la bande associée au champ cristallin (au couplage spin-orbite) dans le GaN hexagonal et cubique.....</i>	24
Tableau 2.3	<i>Mobilités min et max des porteurs dans le GaN et les paramètres permettant d'estimer la mobilité de ces porteurs en fonction la température.....</i>	25
Tableau 2.4	<i>représenté quelques paramètres optiques et électriques du GaN pour les deux types de structures cristallines à la température de 300 K.....</i>	29
Tableau 2.5	<i>Coefficients de dilatation thermique α de GaN et divers substrats selon Krukowski et al.....</i>	31
Tableau 3.1	<i>donne les facteurs de forme de quelques composés.....</i>	46

Liste des figures

Figure1.1	<i>(a) Schéma décrivant la discrétisation des niveaux d'énergie pour des tailles réduites de nanocristaux ; (b) Graphique montrant l'augmentation du gap électronique en fonction du rayon des NCx. Ces courbes sont basées sur le calcul à partir de la formule de Brus et la figure est issue des travaux de Reiss et Chandezon.....</i>	6
Figure1.2	<i>(a) Schéma résumant les phénomènes optiques dans les NCx (schéma tiré de la référence) et b) leurs impacts sur les spectres d'absorption et de photoluminescence ; c) Effet de la diminution de la taille sur les propriétés de photoluminescence pour des NCx d'InP.....</i>	8
Figure1.3	<i>Figure extraite des travaux de Liljeroth qui montre le couplage entre les NCx en mesurant la densité d'état des NCx par STS (Scanning Tunneling Spectroscopy).....</i>	10
Figure1.4	<i>(a) Diagramme de Lamer et Dinegar représentant le changement du degré de sursaturations en fonction du temps avec le passage au dessus de la sursaturation critique S_c (b) Schéma représentant les étapes de nucléation et de croissance.....</i>	12
Figure2.1	<i>(a) Schématisation des configurations et des empilements de bicouches atomiques élémentaires « décalée » et « éclipsée ».....</i>	20
	<i>(b) Différences entre les polymorphes zinc-blende (cubique) et wurtzite (hexagonal) du GaN. (a) et (c): structures cristallines et (b) et (d) conformations décalées et éclipsées, respectivement.....</i>	20
Figure2.2	<i>Représentation schématique de la structure cristalline des polytypes a) 2H et b) 3C du nitrure de gallium</i>	21
Figure 2.3	<i>(a) Première zone de Brillouin et (b) structures de bandes suivant les directions principales du GaN cubique et hexagonal calculées par la méthode empirique des pseudopotentiels. L'interaction spin-orbite a été négligée.....</i>	22
Figure 2.4	<i>Levées de dégénérescence liées au champ cristallin et au couplage spin-orbite au point Γ de la bande de valence du GaN hexagonal.....</i>	23

Figure 2.5	<i>Répartition des électrons de la bande de valence pour une paire Ga-N.</i>	26
Figure 2.6	<i>(a) Structure GaN wurtzite (b) Polarisation spontanée.....</i>	26
Figure 2.7	<i>Charges en surface du GaN hexagonal.....</i>	27
Figure 3.1	<i>Potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance atomique.....</i>	39
Figure 3.2	<i>Diagramme bloc de la méthode E. P.M local.....</i>	47
Figure 3.3	<i>Les modèles du pseudo-potentiel non local.....</i>	51
Figure 3.4	<i>L'organigramme de l'ajustement.....</i>	52
Figure 4.1	<i>Structure des bandes d'énergie du GaN massif (ligne continue) et du GaN nanostructuré avec 2nm de taille (ligne pointillée).....</i>	57
Figure 4.2	<i>Variation des gaps direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirects $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	58
Figure 4.3	<i>Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	59
Figure 4.4	<i>Variation de la masse effective des électrons (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	60
Figure 4.5	<i>Variation de la masse effective des trous lourds (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	60
Figure 4.6	<i>Variation du gap antisymétrique en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	61
Figure 4.7	<i>Variation de l'ionicité en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	62
Figure 4.8	<i>Variation de l'indice de réfraction en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	63
Figure 4.9	<i>Variation des constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	65
Figure 4.10	<i>Variation de la charge effective transverse en fonction de la taille du nanocristal de GaN.....</i>	66

INTRODUCTION

Le nitrure de gallium appartient à la famille des semiconducteurs III-V et plus précisément à celle des III-Nitrures (GaN, AlN, InN). Il présente de nombreuses caractéristiques d'un point de vue thermodynamique, optique et électrique. Ses applications dans le domaine des hyperfréquences et de l'optoélectronique tels que des émetteurs et détecteurs de lumière couvrent une large gamme spectrale allant du visible au proche ultra-violet. En particulier, le bleu inaccessible aux autres semiconducteurs est le domaine d'excellence du GaN [1,2].

Les nanocristaux de semiconducteurs suscitent depuis quelques années un intérêt de plus en plus important car sous éclairage ultraviolet, ils réémettent une lumière de fluorescence dont la couleur dépend de leur taille, une conséquence d'un phénomène appelé 'confinement quantique' lié à leur petite taille. Ainsi, les nanocristaux semiconducteurs sont des sources de lumière de longueur d'onde ajustable, à la fois brillantes et photostables : il devient ainsi possible de fabriquer toute la palette des couleurs [3-5].

Aujourd'hui, l'un des objectifs majeurs de la recherche fondamentale sur les nitrures d'éléments III est d'identifier les paramètres clefs qui gouvernent l'émission de lumière dans les nanostructures (puits ou boîtes quantiques) utilisées comme couche active des dispositifs électroluminescents. En effet, il est bien connu que le confinement des porteurs de charge dans un nanocristal semiconducteur produit une augmentation de la largeur de la bande interdite et une discrétisation des niveaux électroniques, ce qui permet d'ajuster les propriétés optiques par le contrôle de la taille des nanocristaux.

Introduction

C'est dans ce cadre passionnant que s'inscrit notre travail. Il s'agit en fait d'examiner l'effet du confinement quantique sur les propriétés optoélectroniques telles que les différents gaps d'énergie, la largeur de la bande de valence, les masses effectives des électrons et des trous, le gap antisymétrique, l'ionicté, l'indice de réfraction, les constantes diélectriques statiques et de haute fréquence ainsi que la charge effective transverse dans des nanocristaux de GaN supposés sphériques.

Nos présentons les variations de chacune de ces grandeur en fonction de la taille des nanocristaux de GaN et nous déterminons le seuil radial en deçà duquel les effets du confinement quantique sont appréciables et exploitables.

Cette étude est menée dans le cadre de la méthode empirique du pseudopotentiel qui est bien adaptée à l'investigation des propriétés physiques des nanomatériaux. Il est vrai que cette approche ne peut remplacer les méthodes du premier principe, néanmoins elle présente l'avantage de donner des résultats plus précis sans demander des temps de calculs aussi long que ceux nécessités par les méthodes ab initio.

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le chapitre 1 consiste en une synthèse des principales propriétés physiques des nanocristaux (quantum dots). On y verra les répercussions de l'effet de taille sur ces propriétés physiques et particulièrement optiques des nanomatériaux. Dans le chapitre 2, nous décrivons les propriétés physiques du nitrure de galium (GaN) à l'état massif. Le chapitre 3 consistera en une présentation de la méthode des pseudopotentiels utilisée pour l'investigation de l'effet du confinement quantique sur les propriétés optoélectroniques de nos nanocristaux de GaN. Enfin, dans Le chapitre 4, nous rapportons l'essentiel de nos résultats théoriques commentés et discutés.

Références bibliographiques

- [1] S.Nakamura and G.Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, 1997.
- [2] Y.Oussaifi, A.Ben Fredj, M.Debbichi, N.Bouarissa and M. Said, Elastic properties and optical phonon frequencies of zinc-blende $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, *Semicond. Sci. Technol.* 22 (2007) 641.
- [3] D.Guimard, J.Tatebayashi, M.Nishioka, T.Yang, S.Tsukamoto, Y.Arakawa, Les diodes lasers à bases des boites quantiques auto-assemblées de InAs/GaAs pour les télécommunications optiques, université de tokyo153-8505.
- [4] S.Fafard, H.C.Liu, Z.R.Waslewski, J.P.Mccaffrey, M.Spanner, S.Raymond, C.N.Allen, K.Hinzer, J.Lapointe, C.Struby, M.Gao, P.Hawrylak, C.Gould, A.Sacharjda, P.Zawadzki, Quantum dot devices, *Proceedings of Spie*, vol. 4078, (2000) 100.
- [5] K.Jin Soo, L.Cheul-Ro, U.H.Sung, Structural and optical properties of shape engineered InAs quantum dots in a GaAs matrix emitting at 1.27 μm , *J. Crystal Growth*, vol. 305 n°1, (2007) 78.

Chapitre 1

GENERALITES SUR LES NANOCRISTAUX

1.1. Introduction

Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm). On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle.

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur les nanocristaux (quantum dots) en s'intéressant particulièrement aux effets liés au confinement quantique qui apparaissent lorsqu'un semiconducteur est structuré, dans les trois directions de l'espace, à une échelle de l'ordre du rayon de Bohr a_B (quelques nanomètres).

1.2. Définition d'un quantum dot

Les nanocristaux semiconducteurs colloïdaux sont des nanoparticules semiconductrices d'une taille inférieure à 10 nm. Elles sont composées d'un cœur inorganique de quelques centaines ou milliers d'atomes entourés par une fine couche de molécules organiques appelés surfactants. La réduction de taille, en plus d'augmenter considérablement le rapport surface/volume, permet aux niveaux électroniques de ces semiconducteurs d'être discrétisés, induisant un confinement quantique exploitable pour des propriétés optoélectroniques.

1.2.1. Confinement quantique

De par leur taille, les nanocristaux se situent comme un intermédiaire entre la molécule et le massif. Pour les nanocristaux, on se rapproche d'un système moléculaire donc la bande de valence sera appelée la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la bande de conduction sera appelée la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Le nombre d'atomes contenus dans un nanocristal est fini ce qui induit une discrétisation des niveaux d'énergies. Cet effet de discrétisation et d'élargissement des niveaux d'énergie a été mis en évidence dans les travaux de Brus [1] où il définit les bases du calcul pour le confinement quantique. Ces systèmes de nanocristaux constituent en fait des puits de potentiel en trois dimensions dans lesquels les charges sont confinées [2-5]. Ces formules décrivent l'évolution du gap électronique en fonction de la taille des nanocristaux ainsi que le calcul du rayon de Bohr, rayon limite en-dessous duquel les particules sont confinées. En première approximation et pour des particules sphériques, cela donne [6] :

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\varepsilon r} \quad (1.1)$$

Dans cette équation, E_g est le gap électronique d'un nanocristal de rayon r et E_g^{massif} est le gap du matériau massif. Le deuxième terme correspond au confinement quantique d'un puits de potentiel sphérique où m_e^* et m_h^* sont respectivement les masses effectives de l'électron et du trou. Les autres paramètres sont la constante de Planck réduite ($\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ J.s) et la constante diélectrique effective ε .

On peut ensuite exprimer le rayon de Bohr par la formule suivante [7] :

$$r_B = \frac{\varepsilon \hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.2)$$

Il est donc possible, à condition d'avoir les paramètres m_e^* , m_h^* et ε du matériau, de calculer la valeur du gap en fonction de la taille des nanocristaux, si ceux-ci sont sphériques comme c'est le cas de notre étude.

La Figure I.1.a décrit la manière dont les bandes d'énergie sont discrétisées lors de la diminution de la taille des nanocristaux. Le calcul pour quelques matériaux connus a été réalisé sur la Figure 1.1.b où l'on voit par exemple que le gap du GaAs peut atteindre 3 eV pour des nanocristaux de 4 nm de diamètre (le matériau massif a un gap de 1,43 eV).

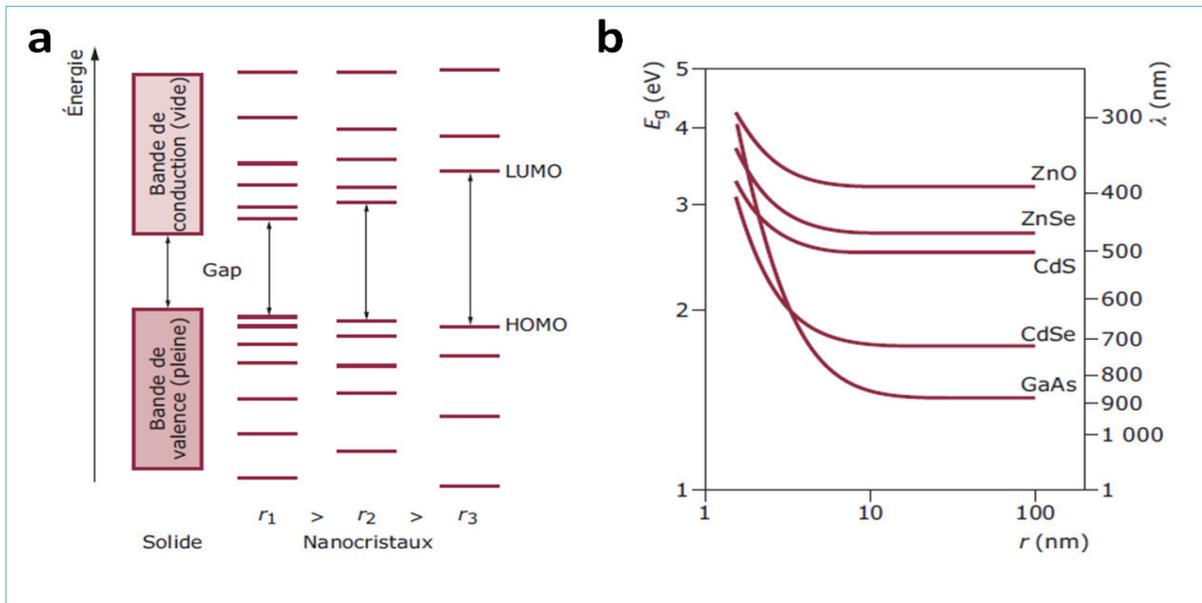


Fig. 1.1.a. Schéma décrivant la discrétisation des niveaux d'énergie pour des tailles réduites de nanocristaux ; b. Graphique montrant l'augmentation du gap électronique en fonction du rayon des nanocristaux [8].

1.2.2. Structure cristalline des nanocristaux

Selon leurs éléments constitutifs, les nanocristaux peuvent cristalliser dans différentes structures, majoritairement la structure cubique, wurtzite ou zinc blende. Il est également possible d'observer le type rocksalt (NaCl) mais cette structure semble n'être observée que sur des systèmes IV-VI. Même si la stabilité de ces structures est de type thermodynamique, la nature des ligands investis dans la synthèse influe largement sur la structure cristalline finale. Un changement des ligands pendant la synthèse peut provoquer un changement de la structure cristalline des nanocristaux, ces ligands jouant directement sur la réactivité des faces avec notamment l'encombrement stérique généré par leur taille [9,10].

Un traitement thermique après la synthèse peut également être à l'origine d'un changement de phase favorisant un arrangement différent des atomes. Cela a été démontré pour des particules de FePt qui passent d'une phase CFC (cubique à faces centrées), qui est

une phase désorientée magnétiquement, à une phase $L1_0$ (tétraogonale faces centrées) ordonnée présentant des propriétés magnétiques très intéressantes [11,12].

1.2.3. Propriétés optiques des quantum dots

Deux principales caractéristiques optiques des nanocristaux existent massivement dans la littérature : l'absorption et la photoluminescence.

Les nanocristaux peuvent absorber des photons d'énergie supérieure à la valeur de leur gap. L'observation d'un pic excitonique sur le spectre d'absorption d'une solution de nanocristaux correspond à la transition optique du premier état excité. Sa position en longueur d'onde est directement reliée à son gap tandis que la largeur de ce pic est directement liée à une dispersion en taille des nanocristaux. Dans le cas où les nanocristaux possèdent une dispersion en taille importante, on observera un épaulement à la longueur d'onde du pic excitonique. Sur les spectres bien résolus, significatifs d'une faible dispersion en taille des nanocristaux, on peut également observer des phénomènes d'absorption dans les faibles longueurs d'onde qui sont attribuables à des états excités de plus hautes énergies.

La photoluminescence est par définition l'émission d'un photon. Il existe donc deux types d'émission : la fluorescence et la phosphorescence. La première se constitue d'une absorption d'un photon puis, de l'émission d'un photon de moindre énergie issu de la désexcitation de l'électron après relaxation de celui-ci par le biais de phonons. Le photon émis sera donc de longueur d'onde plus grande (et d'énergie plus basse). Le second type de luminescence est la phosphorescence et se caractérise par un phénomène similaire, mais à une échelle de temps plus grande.

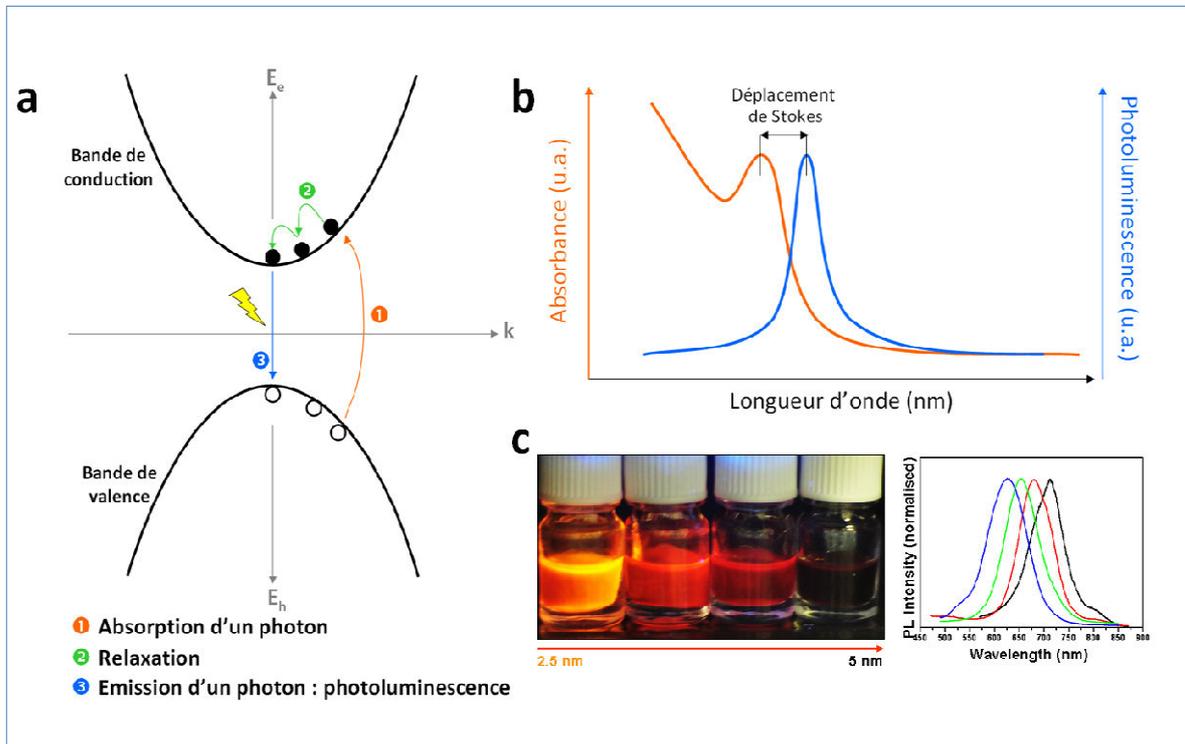


Fig.1.2.a. Schéma résumant les phénomènes optiques dans les nanocristaux [13] et b. Leurs impacts sur les spectres d'absorption et de photoluminescence ; c. Effet de la diminution de la taille sur les propriétés de photoluminescence pour des nanocristaux d'InP [14].

L'énergie du photon émis correspond quasiment à la valeur du gap du matériau, c'est pour cette raison que l'on peut contrôler la couleur des nanocristaux en ajustant le gap. Cependant, la présence de défauts de surface ou d'une mauvaise passivation peut inhiber cette émission par le biais de recombinaisons non-radiatives.

Lorsque le photon émis est d'énergie plus faible que le photon absorbé, on appelle la différence de ces énergies le décalage de Stokes, qui trouve son explication dans la relaxation d'une partie de l'énergie de ce photon en phonons (vibrations du réseau). Ce décalage vers les longueurs d'onde infrarouges (ou redshift) est observé dans la majorité des cas pour les quantum dots. L'effet inverse, le décalage anti-Stokes a également été observé (le photon émis est plus énergétique que le photon absorbé), l'absorption d'énergie dans l'infrarouge (sous forme de chaleur) étant la cause de cette augmentation d'énergie [15].

Le rendement de conversion des photons émis sur les photons absorbés s'appelle le rendement quantique. Celui-ci est intrinsèquement lié à la qualité des nanocristaux

synthétisés (défauts de surface, dispersion en taille, hétérogénéité de la stœchiométrie), mais également à l'état de surface (présence d'une coquille, nature des ligands, etc.).

1.2.4. Propriétés électriques des quantum dots

Lorsque l'on parle de propriétés électriques des nanocristaux, on se réfère généralement à des assemblages de nanocristaux, c'est-à-dire un réseau de particules contenues dans une matrice ordinairement les ligands.

La constitution d'un réseau organisé dans lequel la distance entre les nanocristaux est maîtrisée apparaît alors indispensable. La distance inter-particules et sa nature conditionnent directement la qualité du transport électrique. Les nanocristaux, qui présentent des propriétés bien définies lorsqu'ils sont isolés, subissent un couplage inter-particulaire lors de leur assemblage en films. Ce couplage peut être formalisé par l'équation suivante exprimant le taux de transfert tunnel entre deux orbitales de deux nanocristaux voisins [16,17] :

$$C \propto \exp\left(-2\left(\frac{2m_e^* \Delta E}{\hbar^2}\right)^{1/2} \Delta x\right) \quad (1.3)$$

Ici, m_e^* est la masse effective de l'électron, ΔE et Δx sont respectivement la hauteur de la barrière tunnel et la plus petite distance entre les nanocristaux.

Comme on le voit dans cette expression, ce couplage augmente exponentiellement avec la distance entre les nanocristaux et la racine carrée de la hauteur de la barrière. Il apparaît clairement qu'une ingénierie appliquée de ces paramètres permettrait l'augmentation importante du couplage. D'autres paramètres influent sur le transport comme l'énergie de charge et les défauts structuraux. Une étude plus approfondie est donnée par Talapin [18] et Guyot-Sionnest [19].

Une autre mise en évidence intéressante du couplage est révélée dans les travaux de Liljeroth [1] qui montrent par STM (Scanning Tunneling Microscopy) et STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) l'effet du couplage entre nanocristaux isolés et organisés en super-réseaux. On voit bien sur la Figure I.3 le changement de la densité des états sur des nanocristaux rapprochés (b) par rapport à un nanocristal isolé (c).

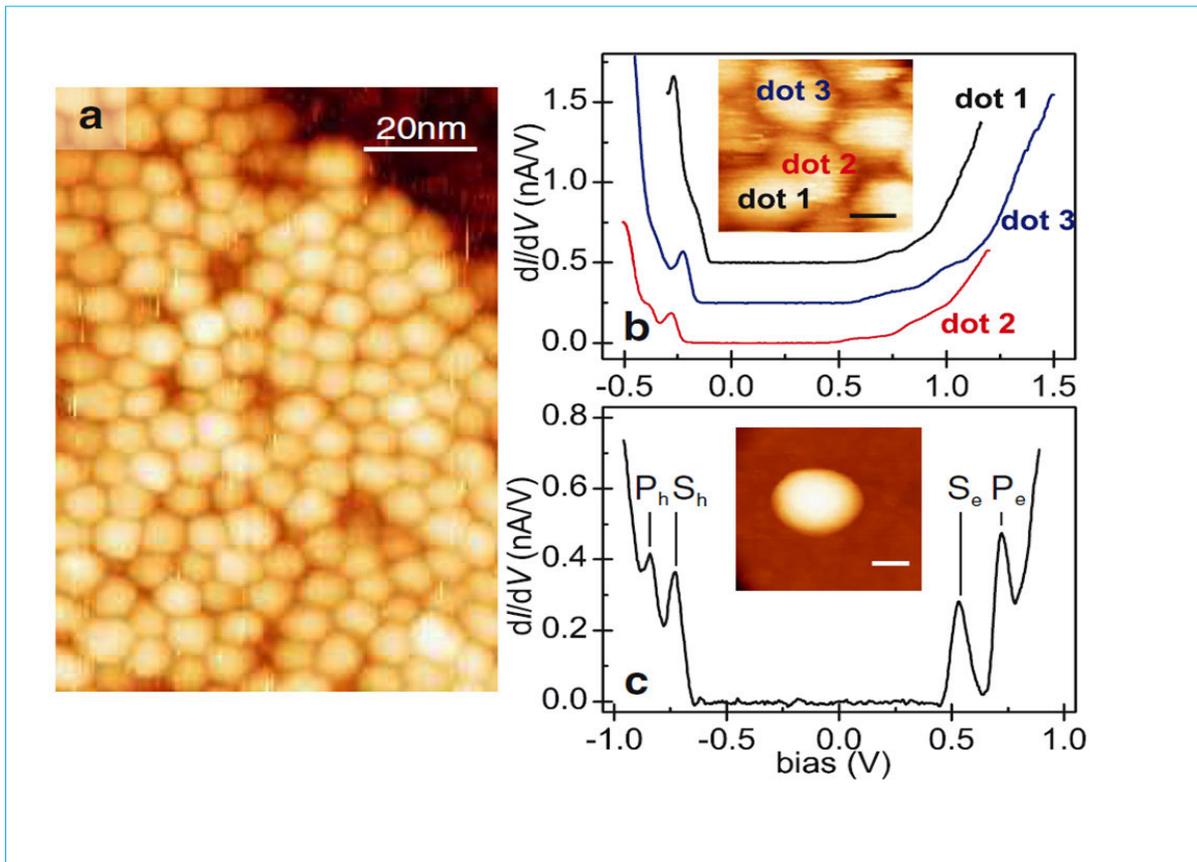


Fig. 1.3. Figure montrant le couplage entre les nanocristaux en mesurant la densité d'états des nanocristaux par STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) [20,21].

1.3. Méthode de synthèse des nanocristaux

La synthèse de nanocristaux attire beaucoup les scientifiques, tant par ses possibilités théoriques impressionnantes que par sa pluridisciplinarité. Si les propriétés de ces nano-semiconducteurs sont bien comprises, leur fabrication reste le défi principal auquel les expérimentateurs sont confrontés. Il existe aujourd'hui deux principales voies chimiques permettant d'accéder à des nanocristaux (< 10 nm) de dispersion en taille étroite : la synthèse en voie aqueuse à des températures relativement basses (environ 100-150 °C), ainsi que la synthèse en milieu organique à des températures relativement hautes (supérieures à 200 °C).

1.3.1. Synthèse par voie aqueuse à température ambiante

La formation des matériaux inorganiques que sont les nanocristaux s'effectue naturellement par voie aqueuse, c'est pourquoi les premières synthèses de nanocristaux

rapportées incluait des techniques par cette voie. Les premières synthèses de CdS ont été rapportées dès le début des années 1980 par les groupes de Henglein et de Brus simultanément. [2-5,22,23] Cette technique de synthèse consiste à mélanger des réactifs ainsi que des stabilisants dans de l'eau. Ici, les surfactants viennent stabiliser les nanocristaux nucléés et, par gêne stérique ou par répulsion électrostatique, les nanocristaux restent en suspension, créant ainsi une solution colloïdale. Ce protocole de synthèse mène souvent à une dispersion en taille des nanocristaux importante (écart-type > 15 %) et nécessite une étape de précipitation sélective (technique qui consiste à jouer sur la polarité des solvants pour favoriser la précipitation par taille des nanocristaux). Suite à ces travaux, une technique dérivée de celle-ci apparut et consiste à créer une émulsion (entre une huile et la phase aqueuse) à l'intérieur de laquelle des microgouttelettes servent de centre de nucléation et limitent ainsi l'agrégation des particules : c'est la synthèse par micelles inverses. L'utilisation de surfactants dans ce système permet d'utiliser leurs propriétés amphiphiles. Thermodynamiquement plus stables et arrangés en agrégats, les surfactants permettent la présence de microgouttelettes d'eau dans l'huile et les nanocristaux nucléés peuvent ainsi rester en solution à l'intérieur de ces gouttelettes sans présence de ligands. Cette technique de synthèse est très polyvalente car elle permet la synthèse de nombreux matériaux : semiconducteurs, métaux, alliages et oxydes.

1.3.2. Synthèse par voie non-aqueuse à haute température

Suite à ces travaux concernant la synthèse en voie non-aqueuse, l'apparition de méthodes de synthèse par voie organique à haute température fut le départ du contrôle de la dispersion en taille des nanocristaux. Contrairement à la présence de précurseurs ioniques dans les solvants aqueux, les précurseurs sont ici neutres et stabilisés dans un solvant coordinant à haut point d'ébullition. Cette méthode, premièrement introduite par Murray, Norris et Bawendi en 1993, pour la synthèse de CdSe, a ouvert un domaine encore aujourd'hui bien actif [24]. L'élément important de cette approche est la dissociation de l'étape de nucléation et celle de croissance. LaMer et Dinegar ont décrit le mécanisme de nucléation comme étant instantané (nucleation burst) et le graphe de la Figure I.4 donne un bon aperçu de la séparation de ces deux étapes.

Dans ce processus, les nuclei sont générés instantanément et croissent ensuite sans nucléation parasite postérieure. Cette condition ne peut être remplie que si la sursaturation (S) chute brutalement, ce qui est le cas après que la nucléation ait eu lieu. De plus, la

nucléation homogène impose le dépassement d'un puits de potentiel, ce qui rend plus difficile toute nucléation parasite. Ce processus conditionne le contrôle de la dispersion en taille finale des nanocristaux [25].

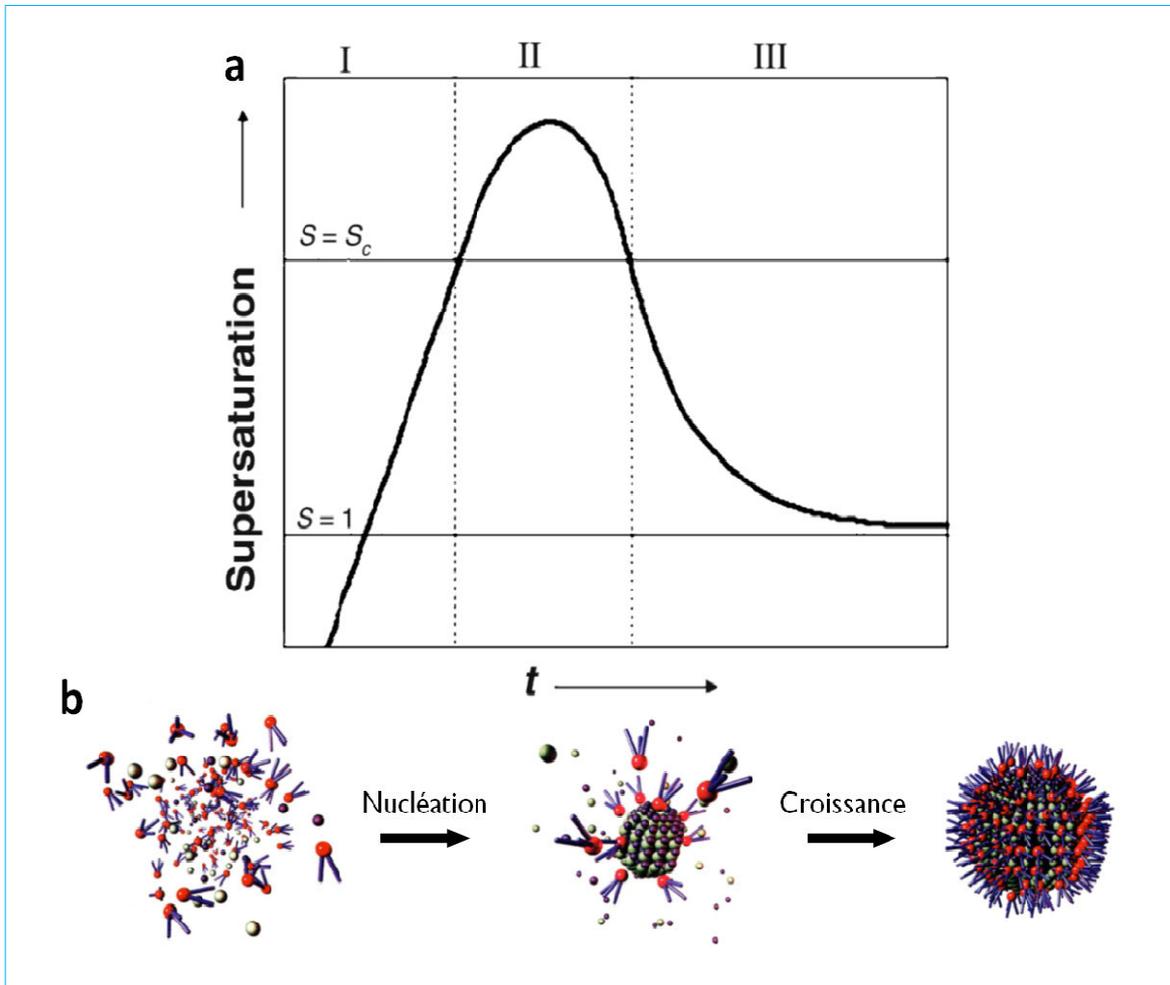


Fig.1.4.a. Diagramme de Lamer et Dinegar représentant le changement du degré de sursaturation S en fonction du temps avec le passage au dessus de la sursaturation critique S_c ; b. Schéma représentant les étapes de nucléation et de croissance.

- L'étape I représente l'ajout rapide de précurseur et mène à une augmentation croissante de la concentration en monomères (sous-unités du cristal massif). Aucune nucléation n'apparaît à ce moment même si $S > 1$ car le puits de potentiel est trop élevé.

- Lors de l'étape II, le taux de sursaturation critique S_c est dépassé ainsi que le puits de potentiel ce qui déclenche la nucléation. Celle-ci se caractérise par la formation et l'accumulation de nucléi stables thermodynamiquement. A ce moment, la vitesse de

consommation des monomères et la vitesse de formation des nucléi sont extrêmement élevées, ce qui rend impossible leur croissance.

- il arrive un moment où la concentration en monomères (quantité finie) est en-dessous du seuil de nucléation, on amorce alors l'étape III, phase de croissance dans laquelle la population de monomères, insuffisante pour la nucléation, permet d'alimenter le processus de croissance des nanocristaux. Ce processus dure jusqu'à ce que la sursaturation atteigne un niveau bas ($S = 1$) qui ne permet plus la croissance.

Expérimentalement, l'injection du deuxième précurseur doit se faire très rapidement, pour faire passer la concentration en monomères instantanément au-dessus de S_C , puis comme le nombre de nucléi formés sera grand, elle chutera en-dessous de S_C et empêchera une autre nucléation de se produire. La dispersion en taille sera alors étroite. Ensuite, les particules continueront leur croissance avec les monomères restants en solution. Lorsque la concentration en monomères est nulle, les particules subissent alors le phénomène de mûrissement d'Ostwald. Ce phénomène consiste à ce que les petites particules se dissolvent, et les grosses continuent leur croissance avec les monomères relâchés par la dissolution des petites particules. Il est donc nécessaire d'éviter ce phénomène et d'arrêter la réaction avant qu'il ne se produise. La dispersion en taille obtenue après mûrissement peut atteindre jusqu'à 20 % et ainsi annuler l'effet bénéfique d'une synthèse à injection rapide.

Il est également possible de mettre tous les précurseurs dans le ballon au départ de la synthèse et chauffer pour atteindre la température de nucléation. Dans ce cas de figure, la sursaturation critique est atteinte par la température elle-même, ce qui permet de suivre l'évolution de la nucléation de la même manière que dans le cas d'une injection à chaud. Cependant, dans ce cas de figure, la dispersion en taille est moins facile à obtenir, toute l'issue de la réaction étant basée directement sur la réactivité des précurseurs. Cette technique, appelée heating-up, est utilisée avec succès pour la synthèse des nanocristaux de Cu_2S par exemple [1].

1.3.3. Synthèse en solvant coordonnant

Les premières synthèses en milieu non-aqueux ont été réalisées dans des solvants coordonnants, c'est-à-dire que le solvant joue le rôle de complexant sur le précurseur. La

réactivité de celui-ci est donc directement liée à la nature de ce solvant coordinant, soit par l'énergie de la liaison qui le lie au précurseur, soit par la géométrie de ce solvant, qui par gêne stérique, empêche l'accès au précurseur. Le choix du précurseur est également très important, deux principales voies de précurseur sont apparues, les précurseurs organométalliques et les précurseurs inorganiques.

Les précurseurs organométalliques sont des composés constitués du métal dont on veut qu'il agisse comme précurseur, et d'une partie alkyle. par exemple le dimethylcadmium $\text{Cd}(\text{Me})_2$. L'utilisation de surfactants pour mieux contrôler la réactivité des précurseurs a entraîné un meilleur contrôle de la taille des nanocristaux lorsque l'hexadécylamine (HDA) fut introduite dans la synthèse. Cependant, il est nécessaire de trouver une bonne combinaison précurseur/solvant pour pouvoir contrôler la dispersion en taille des nanocristaux et les précurseurs organométalliques sont généralement pyrophoriques ce qui complique leur utilisation.

Les précurseurs inorganiques sont généralement des sels inorganiques contenant le cation métallique désiré (oxydes, chlorures, acétates, stéarates...). Ces précurseurs sont moins dangereux, beaucoup plus abondants et souvent assez réactifs. L'utilisation de l'oxyde de cadmium complexé avec des acides phosphoniques dans la synthèse de CdSe donne lieu à des très petits nanocristaux (2.5-5 nm), preuve de la haute réactivité de ce précurseur. Dans cette méthode de synthèse, il est également possible d'utiliser un mélange de surfactants en complément du solvant, comme l'HDA ou encore toute une variété d'acides phosphoniques ou carboxyliques [1].

1.3.4. Synthèse en solvant non-coordinant

Malgré leurs bons résultats sur le contrôle de la taille des nanocristaux, les solvants coordinants sont souvent solides à température ambiante, relativement nocifs et surtout chers. Une nouvelle méthode a donc été développée : la synthèse en solvant non-coordinant. Le solvant n'étant plus coordinant, une quantité finie de ligands est donc nécessaire pour pouvoir complexer le précurseur et stabiliser les nanocristaux en fin de synthèse. La réactivité est donc ici régie par les ligands et plus par le solvant, un bon choix du couple ligands/précurseur s'avère donc indispensable. Cette flexibilité dans le choix des solvants a permis de réaliser la synthèse de CdSe dans de l'huile d'olive, une prouesse remarquable pour une future baisse des coûts [1].

Il est donc possible de synthétiser des nanocristaux par de nombreuses voies de synthèse avec ou sans solvant coordonnant et en composant parmi le choix de précurseurs et de ligands disponibles. Il est important d'étudier quelques paramètres avant de se lancer dans la synthèse :

- la réactivité des couples précurseurs/solvants ou précurseurs/ligands doit être adéquate, ainsi que la réactivité des différents précurseurs (dans le cas de systèmes binaires, il est important que le précurseur A et le précurseur B injectés aient une réactivité proche pour qu'il y ait nucléation instantanée) ;
- la température et la durée de réaction doivent être ajustées suivant le diagramme de LaMer pour qu'il y ait une nucléation très courte et une croissance lente ;
- la synthèse doit être arrêtée avant que l'on entre dans le régime de mûrissement d'Ostwald.

Une fois la synthèse terminée, on obtient une solution colloïdale de nanocristaux, c'est-à-dire que les nanocristaux sont stabilisés par les surfactants dans le solvant.

1.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini ce que c'est un nanocristal ou quantum dot, expliqué le confinement quantique et ses répercussions sur les propriétés des nanocristaux en fonction de leur taille. Les propriétés optiques et électriques ont ensuite été présentées. Une dernière partie a été consacrée aux méthodes de synthèse des quantum dots. Dans ce contexte, nous avons examiné les méthodes de synthèse par voie aqueuse à température ambiante et par voie non-aqueuse à haute température. La synthèse en solvant coordonnant et non-coordonnant a également été présentée.

Références bibliographiques

- [1] H.Bourvon, Développement de dispositifs hybrides à base de nanocristaux colloïdaux pour l'émission et la photodétection dans le visible et l'infrarouge, Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, France, 2012.
- [2] R.Rossetti, L.Brus, Electron-hole recombination emission as a probe of surface chemistry in aqueous cadmium sulfide colloids, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 4470.
- [3] R.Rossetti, S.Nakahara et L.E.Brus, Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution, *J.Chem. Phys.* 79 (1983) 1086.
- [4] L.Brus, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites, The size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403.
- [5] L.Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters : experiment and theory, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2555.
- [6] N.H.M. El Wadiy, N.Bouarissa, M.A. khan, Quantum confinement effects on the band structure and dielectric properties of nanostructured GaAs, *Phys. Scr.* 84 (2011) 015704.
- [7] C.Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 1983.
- [8] P.Reiss, F.Chandezon, *Nanocristaux semiconducteurs fluorescents*, *Techniques de l'Ingénieur*, vol. TI155, no. NM 2 030 (2004) 1.
- [9] S.L.Cumberland, K.M.Hanif, A.Javier, G.A.Khitrov, G.F.Strouse, S.M.Woessner, C. S.Yun, Inorganic clusters as single-source precursors for preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS nanomaterials, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 1576.
- [10] W.W.Yu, Y.A.Wang, X.Peng, Formation and stability of size shape and structure-controlled CdTe nanocrystals, Ligand effects on monomers and nanocrystals, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 4300.
- [11] A.Delattre, S.Pouget, J.-F.Jacquot, Y.Samson et P.Reiss, Stable colloidal solutions of high-temperature-annealed L₁₀ FePt nanoparticles. , *Small*, vol. 6(2010) 932.
- [12] M.Delalande, M.J.-F. Guinel, L.F.Allard, A.Delattre, R.Le Bris, Y.Samson, P.Bayle-Guillemaud, P.Reiss, L10 Ordering of ultrasmall FePt nanoparticles revealed by TEM in situ Annealing, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 6866.
- [13] P.Reiss, *Semiconductor nanocrystal quantum dots*, Springer, Vienna, 2008.

- [14] S.Tamang, Synthèse et fonctionalisation des nanocristaux émettant dans le proche infrarouge pour l'imagerie biologique, Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble, France, (2011).
- [15] F.Wang, X.Liu, Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals, *Chemical Society Reviews* 38 (2009) 976.
- [16] A.Zabet-Khosousi, A.-A.Dhirani, Charge transport in nanoparticle assemblies, *Chemical Reviews* 108 (2008) 4072.
- [17] R.Chandler, A.Houtepen, J.Nelson, D.Vanmaekelbergh, Electron transport in quantum dot solids : Monte Carlo simulations of the affects of shell-filling, Coulomb repulsions, and site disorder, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 085325.
- [18] D.V.Talapin, J.-S.Lee, M.V.Kovalenko, E.V.Shevchenko, Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications *Chemical Reviews* 110 (2010) 389.
- [19] P.Guyot-Sionnest, Electrical transport in colloidal quantum dot films, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1169.
- [20] P.Liljeroth, P.van Emmichoven, S.Hickey, H.Weller, B.Grandidier, G.Allan, D. Vanmaekelbergh, Density of states measured by scanning-tunneling spectroscopy sheds new light on the optical transitions in PbSe nanocrystals », *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005).
- [21] P.Liljeroth, K.Overgaag, A Urbieto, B Grandidier, S Hickey, D.Vanmaekelbergh, Variable orbital coupling in a two-dimensional quantum-dot solid probed on a local scale, *Phys. Review Lett.* 97 (2006).
- [22] A.Fojtik, H.Weller, U Koch, A.Henglein, Photo-chemistry of colloidal metal sulfides- 8. Photo-physics of extremely small CdS particles, Q-state CdS and magic agglomeration numbers, *Phys. Chemistry/Chemical Physics*, 88 (1984) 969.
- [23] L.Spanhel, M.Haase, H.Weller, A.Henglein, Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles, *J. Amer. Chemical Society* 109 (1987) 5649.
- [24] C.B.Murray, D.J.Norris, M.G.Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Amer. Chemical Society* 115 (1993) 8706.
- [25] M.Protière, P.Reiss, Amine-induced growth of an In₂O₃ shell on colloidal InP nanocrystals, *Chemical Communications* 23 (2007) 2417.

Chapitre 2

PROPRIETES GENERALES DU GaN A L'ETAT MASSIF

2.1. Introduction

Les nitrures d'éléments III présentent un intérêt fondamental pour les applications en microélectronique de puissance, haute fréquence et pour l'optoélectronique dans les domaines spectraux bleu et ultra-violet (LEDs, Lasers, Photodétecteurs), du fait de leurs propriétés électroniques, physiques et optiques exceptionnelles.

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur les propriétés du nitrure de gallium (GaN) à l'état massif qui seront nécessaires dans la suite pour les calculs et pour faire des comparaisons avec les propriétés similaires du même matériau dans sa phase nanométrique.

2.2. Le nitrure de gallium GaN

Le nitrure de gallium GaN est un semiconducteur à large gap direct (3.4 eV), très prometteur pour des applications en micro- et optoélectronique. Allié éventuellement avec d'autres composés III-V, il permet de réaliser divers dispositifs tels que les LEDs (diodes électroluminescentes) de couleur ou blanches, pour la signalisation, l'affichage couleur ou l'éclairage, les LDs (diodes laser) bleues ou violettes pour l'impression (laser) ou le stockage optique de données (CD et DVD), les détecteurs UV 'solar blind' pour l'identification ou le guidage des missiles, pour la détection des incendies, ou pour des dosimètres UV personnels [1].

2.2.1. Structure cristalline du GaN

Dans les composés GaN comme dans tous les semiconducteurs des familles IV-IV et III-V, chaque atome est entouré de 4 premiers voisins (configuration tétraédrique) ce qui correspond à un nombre de coordinence 4. La longueur de la liaison Ga-N relaxée est d'environ 1.95 Å.

La brique de base de tous ces semiconducteurs est une bicouche atomique. Deux bicouches peuvent se raccorder de deux manières : soit selon une configuration décalée, soit selon une configuration éclipsée (Figure 2.1).

Deux variétés allotropiques ou polytypes du nitrure de gallium ont été identifiées à ce jour. La première, la plus répandue et la plus thermodynamiquement stable, correspond à un système cristallin hexagonal de type würtzite (h-GaN). Dans cette configuration hexagonale, les bicouches Ga-N sont systématiquement empilées de manière éclipsée. La maille du cristal s'étend sur 2 bicouches. L'axe cristallographique $\langle c \rangle$ correspond à la direction d'empilement des bicouches élémentaires. Les paramètres de cette maille sont $a \approx 3.189$ Å, $c \approx 5.185$ Å à température ambiante [2]. On peut aussi considérer la structure würtzite comme composée de deux sous-réseaux, l'un comprenant les atomes d'azote et l'autre les atomes de gallium. Ces deux sous-réseaux sont décalés suivant l'axe $\langle c \rangle$ de $5/8$.

L'autre polytype correspond à un système cristallin cubique de type blende de zinc ou sphalérite (c-GaN). Dans cette configuration cubique, les bicouches Ga-N sont systématiquement empilées de manière décalée. La maille du cristal s'étend sur 3 bicouches. Dans la structure sphalérite, la direction d'empilement des bicouches élémentaires correspond à la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Le paramètre de la maille cubique est $a \approx 4.511$ Å [3]. La structure sphalérite peut aussi être considérée comme composée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées, l'un comprenant les atomes d'azote et l'autre les atomes de gallium. Ces deux sous-réseaux sont interpénétrés et décalés de $1/4$ le long de la direction $\langle 111 \rangle$ qui correspond à la diagonale de la maille cubique.

Le polytype cubique est une phase métastable du GaN difficile à obtenir. Les mailles conventionnelles de ces deux structures sont représentées sur la Figure 2.2.

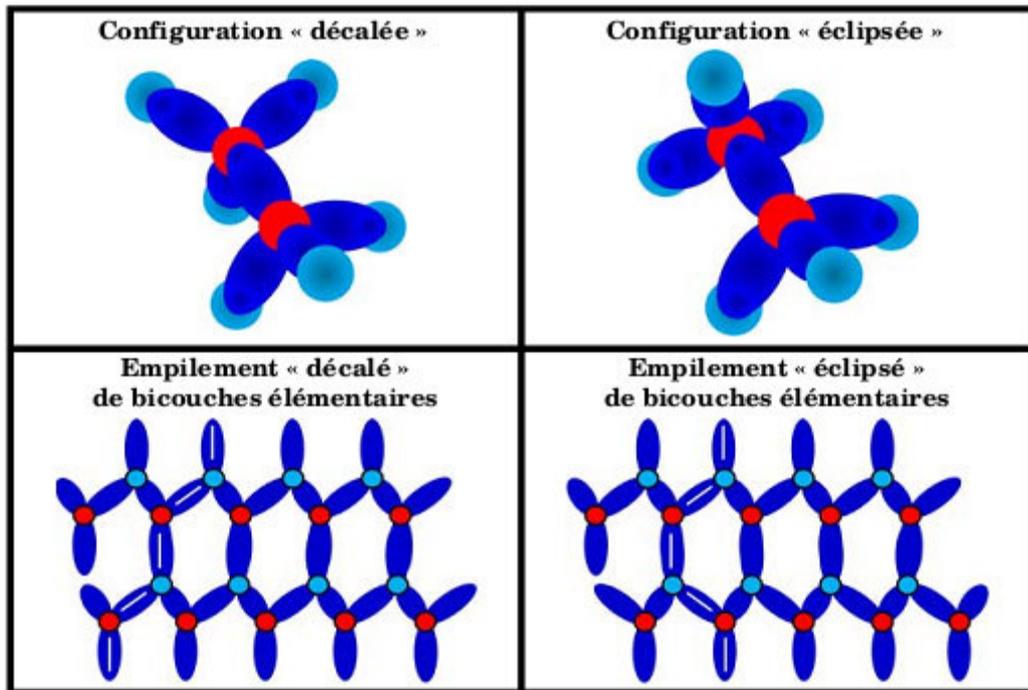


Fig. 2.1.a. Schématisation des configurations et des empilements de bicouches atomiques élémentaires décalée et éclipse.

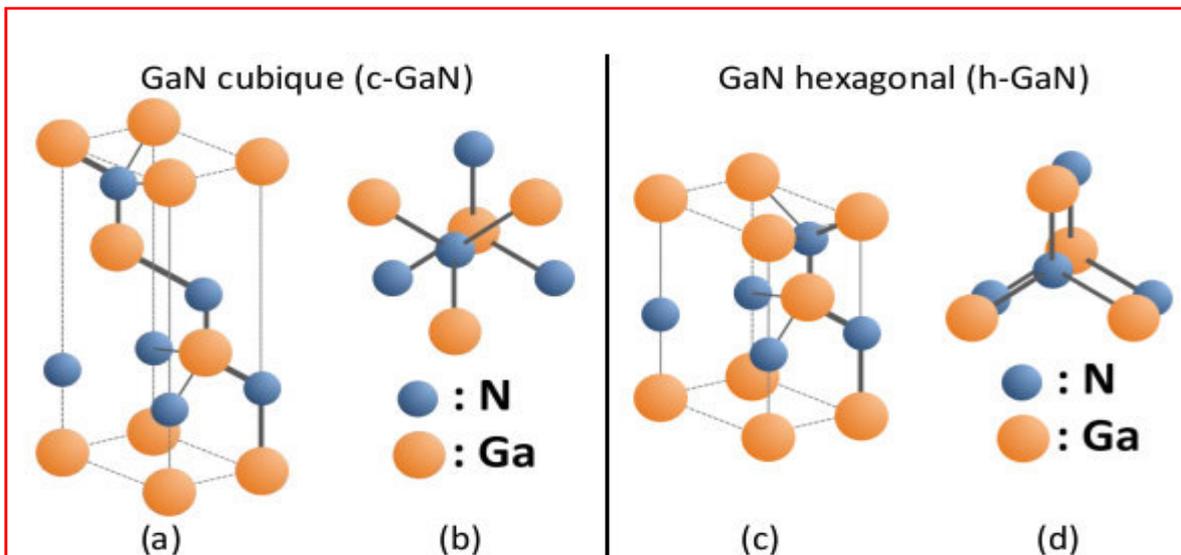


Fig. 2.1.b. Différences entre les polymorphes zinc-blende (cubique) et wurtzite (hexagonal) du GaN. (a) et (c) : structures cristallines et (b) et (d) conformations décalées et éclipsees, respectivement.

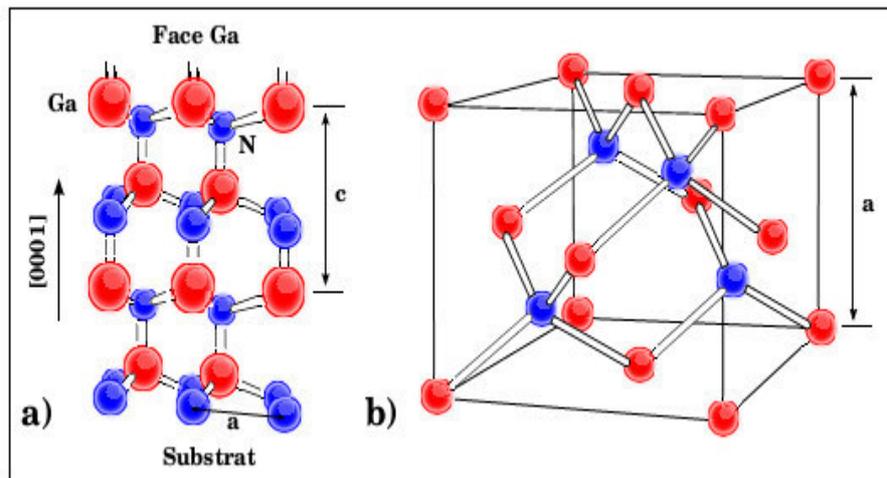


Fig. 2.2. Représentation schématique de la structure cristalline des polytypes a) 2H et b) 3C du nitrure de gallium.

2.2.2. Propriétés électroniques

2.2.2.1. Structure de bandes

Les deux polytypes du GaN présentent, comme la plupart des matériaux III-V, une bande interdite directe au point Γ , centre de la première zone de Brillouin ($k=0$).

De nombreuses études théoriques de la structure de bandes du GaN sont reportées dans la littérature. La majorité des méthodes de calcul a donné une structure de bandes de valence correcte, mais des valeurs de bande interdite sous-estimées du fait de l'utilisation de l'approximation de la densité d'états locale (LDA). Nous avons reporté dans la figure I-3 les structures de bande du GaN cubique et hexagonal calculées récemment par la méthode empirique des pseudopotentiels [4]. Des résultats de calcul similaires ont notamment été reportés par Kolnik et al. [5].

Les largeurs de bande interdite à 300 K sont de 3.39 eV pour la structure hexagonale et 3.23 eV pour la structure cubique [6].

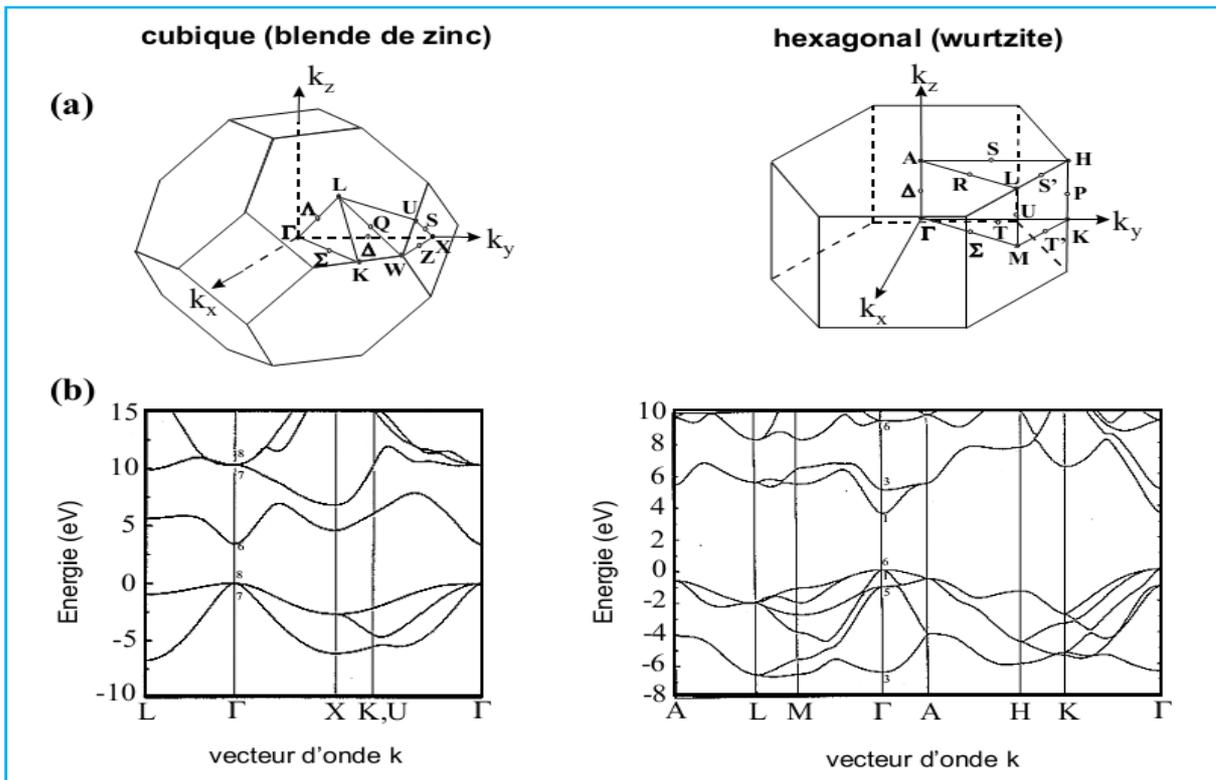


Fig. 2.3.a. Premières zone de Brillouin et b. Structures de bandes suivant les directions principales du GaN cubique [7] et hexagonal [8] calculées par la méthode empirique des pseudopotentiels.

2.2.2.2. Levée de dégénérescence de la bande de valence au point Γ

Dans la structure cubique, au point Γ (siège des transitions radiatives) le couplage spin-orbite divise le haut de la bande de valence en deux niveaux comme dans le cas du GaAs. L'un correspond aux bandes des trous lourds et des trous légers, dégénérées en Γ . L'autre, décalé de Δ_{so} , correspond à la bande des trous "splitt-off".

Dans le cas du GaN hexagonal, la non-cubicité de la maille donne lieu, de plus, à un champ électrique appelé champ cristallin qui induit une levée de dégénérescence au point Γ des trous lourds et trous légers. L'action combinée du couplage spin-orbite et du champ cristallin est schématisée dans la Figure 2.4.

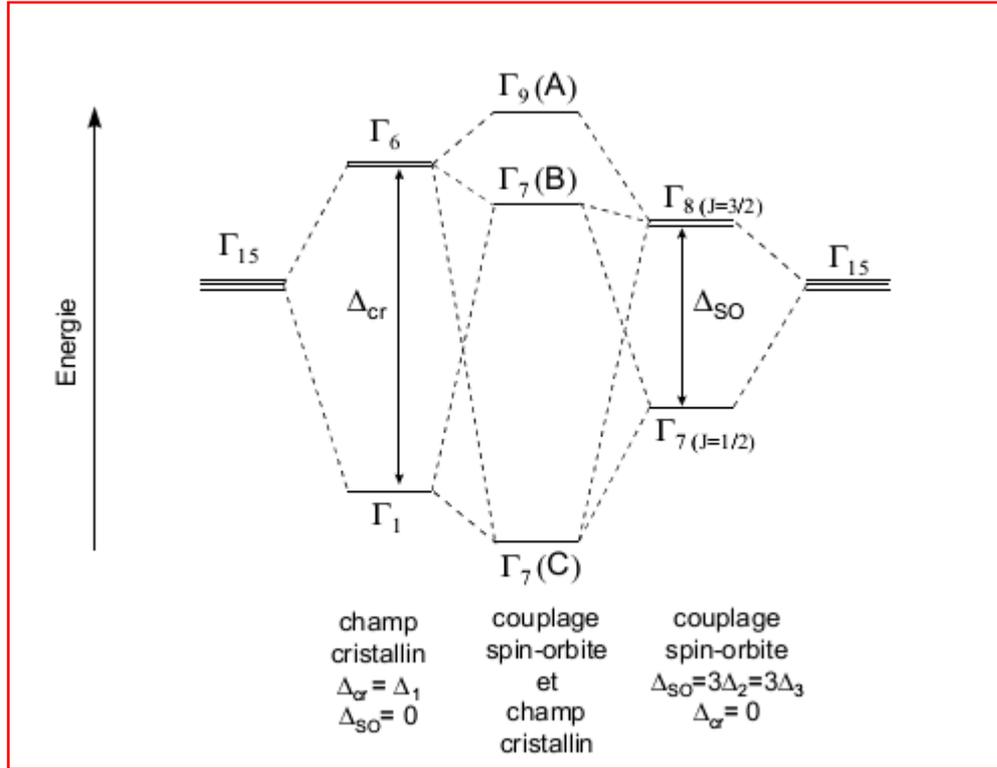


Fig. 2.4. Levées de dégénérescence liées au champ cristallin et au couplage spin-orbite au point Γ de la bande de valence du h-GaN.

Les différences énergétiques entre les trois niveaux A, B et C de la bande de valence sont données, d'après le modèle quasi-cubique d'Hopfield par les relations [9] :

$$\Delta E_{A-B} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) - \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr}} \quad (2.1)$$

$$\Delta E_{A-C} = \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cr}) + \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta_{so} + \Delta_{cr})^2 - \frac{8}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr}} \quad (2.2)$$

où ΔE_{A-B} est la différence énergétique entre les niveaux A (Γ_{9v}) et B (Γ_{7v}^1) de la bande de valence, ΔE_{A-C} est la différence entre les niveaux A (Γ_{9v}) et C (Γ_{7v}^2); Δ_{so} est la valeur du dédoublement dû à l'interaction spin-orbite et Δ_{cr} est la valeur du dédoublement lié au champ cristallin. Les valeurs théoriques et expérimentales de Δ_{so} et Δ_{cr} sont reportées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1. Valeurs théoriques et expérimentales de Δ_{so} et Δ_{cr} pour GaN cubique et hexagonal. Les valeurs théoriques de [11] sont calculées à partir des valeurs expérimentales de paramètres de maille.

Polytype	Hexagonal	cubique
Δ_{SO} (meV) théorique expérimental	15.6 ^[10] ; 13 ^[11] ; 11 ^[9] ; 16 ^[12]	20 ^[10] , 15 ^[11] ; 17 ^[13]
Δ_{CR} (meV) théorique expérimental	72.9 ^[10] ; 42 ^[11] ; 22 ^[9] ; 21 ^[12]	0

2.2.2.3. Masses effectives des porteurs

Les masses effectives des porteurs, proportionnelles à l'inverse des courbures de bandes, sont reportées dans le Tableau 2.2. Dans le cas des semiconducteurs à bande interdite directe, la masse effective des électrons varie peu avec la direction cristallographique considérée. Nous reportons donc ici une valeur moyenne. En revanche, d'après les résultats théoriques, les masses effectives des trous sont fortement dépendantes de la direction cristallographique considérée. Nous avons donné à titre indicatif les valeurs rapportées dans la Réf. [14]. Il convient de noter que les résultats théoriques concernant la masse effective des trous varient d'un auteur à l'autre.

Tableau 2.2. Masses effectives (xm_0) des porteurs de charge dans GaN cubique et hexagonal. m_e^* désigne la masse effective moyenne des électrons, m_{hh} est la masse effective des trous lourds, m_{lh} celle des trous légers et m_{crh} (m_{soh}) celle des trous de la bande associée au champ cristallin (au couplage spin-orbite) dans le GaN hexagonal (cubique). Les valeurs théoriques des masses effectives des trous sont données par [14].

	GaN hexagonal	GaN cubique
m_e^* théorique Expérimentale	0.18 ^[10] ; 0.19 ^[15] ; 0.22 ^[16] ; 0.20 ^[17]	0.17 ^[10] ; 0.13 ^[75] ; 0.15 ^[18]
m_{hh}^*	(Σ):2.780 (T):2.570 (Δ):2.280 Approximation sphérique:2.530	(Δ): 0.865 (Σ): 9.850 (Λ): 2.280 approximation sphérique:1.370
m_{lh}^*	(Σ):2.530 (T):2.440 (Δ): 2.280 approximation sphérique:2.410	(Δ): 0.865 (Σ): 0.860 (Λ): 2.280 approximation sphérique:1.370
m_{crh}^* ou m_{soh}^*	(Σ):0.190 (T):0.190 (Δ):0.170 approximation sphérique:0.180	(Δ): 0.154 (Σ): 0.132 (Λ): 0.126 approximation sphérique:0.136
m_h^*	0.8 ^[16]	1.5 ^[19]

2.2.2.4. Mobilité

Sous l'effet d'un champ, les porteurs de charge (électrons et trous) vont se déplacer dans le matériau. Le libre parcours moyen sans choc va conditionner le mouvement des porteurs dans le cristal. Or, toute modification dans ce réseau, comme l'élévation de la température ou le dopage, va modifier la mobilité des porteurs notée généralement μ . Ces dépendances de la mobilité sont calculables à l'aide de la formule suivante [20] :

$$\mu = \mu_{min} \left(\frac{T}{300} \right)^\beta + \frac{\mu_{max} \left(\frac{T}{300} \right)^\alpha - \mu_{min} \left(\frac{T}{300} \right)^\beta}{1 + \left(\frac{N_{tot}}{N_{ref}} \right)^\gamma} \quad (2-3)$$

Où T est la température, N la concentration des porteurs, α , β et γ des paramètres propres à chaque semiconducteur dont les valeurs sont reportées dans le Tableau 2.3 dans le cas du GaN.

Tableau 2.3. Mobilités min et max des porteurs dans le GaN et les paramètres permettant d'estimer la mobilité de ces porteurs en fonction la température [21].

Porteurs	μ_{min} (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	μ_{max} (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	N _{ref} (cm ⁻³)	α ,	β	γ
Électrons	55	1000	2×10 ¹⁷	-2	-3.8	1
Trous	30	170	3×10 ¹⁷	-5	-3.7	2

2.2.2.5. Polarisation spontanée

Dans une structure cristalline GaN de type wurtzite, les électrons de la bande de valence sont plus attirés par l'azote que par l'aluminium ou le gallium à cause de sa forte électronégativité (Figure 2.5). Cette attraction entraîne la déformation de la structure tétraédrique et le rapport des paramètres de maille (c/a) devient plus faible que la valeur attendue (c/a=1.633). La non-concordance des barycentres des charges positives et négatives entraîne donc la création d'une polarisation appelée polarisation spontanée.

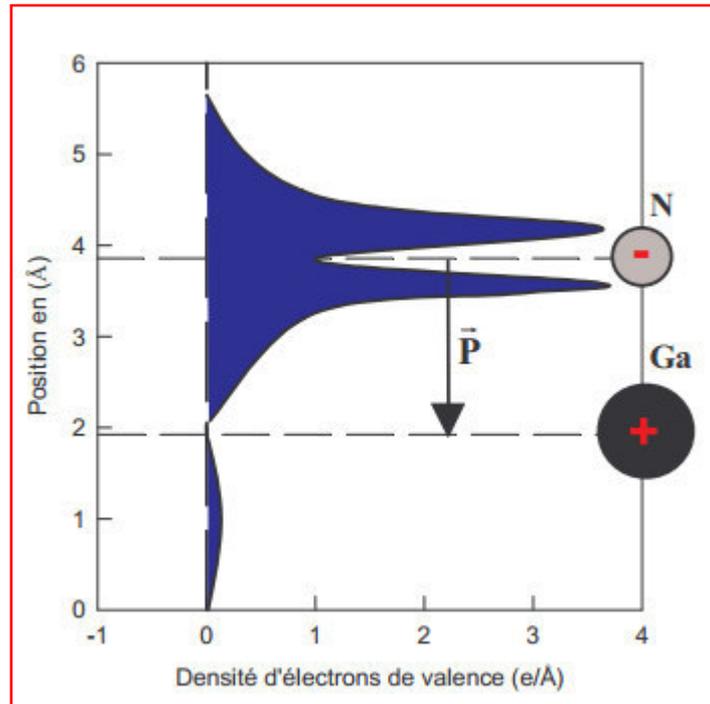


Fig. 2.5. Répartition des électrons de la bande de valence pour une paire Ga-N.

En effet, parmi les quatre atomes d'azote qui entourent l'atome de gallium, trois se trouvent dans le même plan cristallographique et le quatrième se trouve sur l'axe $\langle c \rangle$ (Figure 2.6). La somme vectorielle des moments dipolaires entre chaque atome d'azote et l'atome de gallium forme un moment dipolaire parallèle à l'axe $\langle c \rangle$ qui est à l'origine d'une polarisation macroscopique spontanée en l'absence de toute contrainte extérieure.

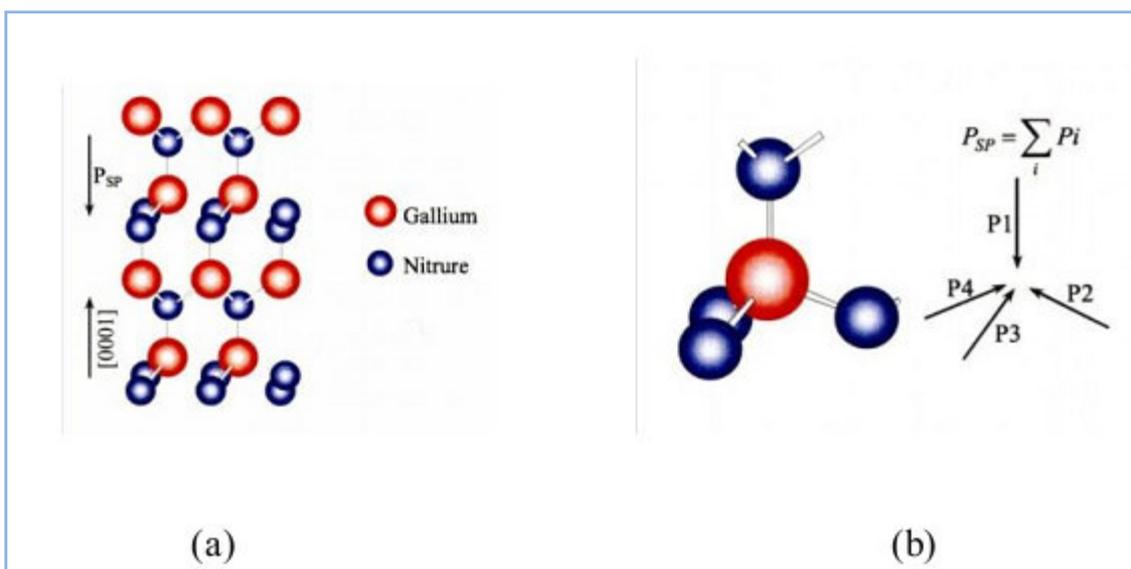


Fig. 2.6.a. Structure GaN wurtzite, b. Polarisation spontanée.

L'effet de cette polarisation spontanée dans le GaN wurtzite en volume, se traduit par la création d'une succession de dipôles électriques qui sont à l'origine de la création d'un champ électrique (Figure 2.7).

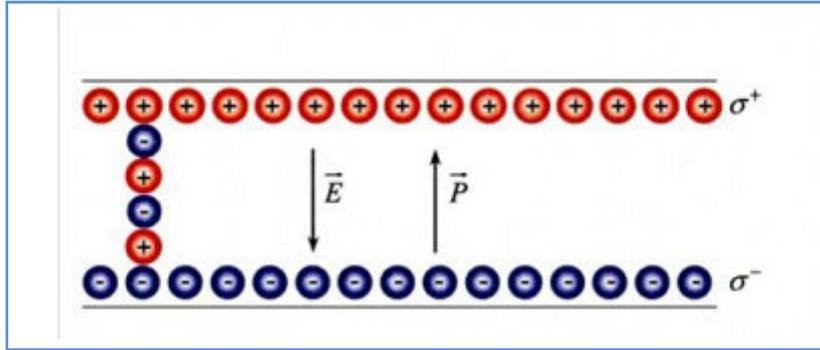


Fig. 2.7. Charges en surface du GaN hexagonal.

En volume, le gradient de cette polarisation est nul ainsi que la densité de charges volumique. Par contre la discontinuité de cette polarisation spontanée va créer des charges surfaciques de part et d'autre de la couche GaN. En effet, la relation de continuité du vecteur de déplacement à la surface libre du GaN s'écrit :

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon_r |\vec{E}_{int}| - \varepsilon_0 |\vec{E}_{ext}| \quad (2.4)$$

Où \vec{E}_{int} et \vec{E}_{ext} sont respectivement le champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur du GaN au niveau de la surface libre. En absence d'un champ extérieur, l'équation précédente se réduit à [22] :

$$\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon_r |\vec{E}_{int}| \quad (2.5)$$

2.2.2.6. Piézoélectricité du GaN

Lorsqu'une maille cristalline du GaN est soumise à une excitation extérieure ou bien à une contrainte, les positions des atomes changent les uns par rapport aux autres. La variation des distances interatomique entraîne une modification des moments dipolaires

entre les atomes qui est à l'origine d'une polarisation suivant l'axe $\langle c \rangle$ appelée piézoélectrique car sa valeur varie en fonction de la contrainte exercée.

La polarisation piézoélectrique peut être exprimée en fonction du coefficient piézoélectrique e_{ij} et des constantes élastiques c_{jc} suivant la relation suivante [23] :

$$P_{PZ} = 2 \frac{a-a_0}{a_0} \times \left(e_{31} - e_{33} \times \frac{c_{13}}{c_{33}} \right) \quad (2-6)$$

Où a est le paramètre de maille du matériau contraint et a_0 est le paramètre de maille du matériau relaxé.

2.2.3. Propriétés optiques

Dans les semiconducteurs, les propriétés optiques résultent des transitions électroniques entre les niveaux de la bande de valence et de la bande de conduction. Les transitions pouvant être directes ou indirectes, peuvent impliquer des interactions entre les paires électron-trou et les niveaux énergétiques dus à des impuretés ou des défauts. Les propriétés optiques dépendent donc beaucoup de l'échantillon lui-même. Les mesures optiques donnent des informations sur la structure et la composition.

Le nitrure de gallium est biréfringent. La connaissance de son indice de réfraction est importante pour l'élaboration des structures de dispositifs d'optoélectronique. Il a été mesuré par ellipsométrie spectroscopique, réflectivité, transmission ou encore luminescence dans le visible et l'infrarouge. Dans cette région, la partie imaginaire de l'indice de réfraction est négligeable. La valeur de sa partie réelle s'exprime de la manière suivante, en fonction de l'énergie E de la source lumineuse [24] :

$$n = \left[1 + \frac{A}{E_0^2 - E^2} \right] \quad \text{avec} \quad A=385 \quad \text{et} \quad E_0 = 9 \text{ eV} \quad [39] \quad (2.7)$$

Entre 900 et 2000 nm, la dispersion est faible. En dessous de 800 nm, elle augmente car l'énergie des phonons approche celle du gap. Il apparaît aussi que la dispersion est très sensible à la teneur en oxygène, elle diminue quand la concentration en oxygène augmente.

De manière générale, la valeur de l'indice de réfraction varie entre 2.1 à 1900 nm et 2.5 à 480 nm pour un film cristallin de GaN de bonne qualité [25].

Le coefficient d'absorption a aussi fait l'objet de nombreuses études. La valeur du carré est linéaire avec l'énergie des photons au dessous de l'énergie du gap : $\alpha^2 = (\alpha_0)^2 (E - E_g)$, avec $\alpha_0 = 1.08 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$. Ceci confirme le fait que le gap de GaN est direct [25]. Les mesures du coefficient d'absorption de GaN de type wurtzite au gap excitonique donnent des valeurs de 3×10^{-4} à $1.5 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ [26]. En outre, il faut signaler que les mesures de réflectance en UV/visible sont sensibles aux transitions excitoniques et interbandes [25].

Le tableau 2.4 représenté quelques paramètres optiques et électriques du GaN pour les deux types de structures cristallines à la température de 300 K.

Tableau 2.4. Quelques paramètres optiques et électriques du GaN pour les deux types de structures cristallines à la température de 300 K [27-30].

	Zinc Blende	Wurtzite
constantes diélectriques statistique	9.7	8.9
constantes diélectriques à haute fréquence	5.3	5.35
Bande Interdite [eV]	3.2	3.9
Affinité Électronique [eV]	4.1	4.1
Vitesse Max de Saturation [cm s^{-1}]	$2,5 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$
Champ Critique [Vcm^{-1}]	5×10^6	3.3×10^6
indice de réfraction	2.3	2.3
phonon-LO	87.3 meV	91.2 meV
m_e^*	$0.13 m_0$	$0.20 m_0$
m_{hh}^*	$1.3 m_0$	$1.4 m_0$
m_{lh}^*	$0.19 m_0$	$0.3 m_0$

2.2.4. Propriétés mécaniques du GaN

Le nitrure de gallium pur est un solide transparent isolant dur de densité $6.1\sim 6.15 \text{ kg.m}^{-3}$ [31]. Cette valeur est identique quelque soit le polytype. Sa rigidité est forte avec un module de Young $Y \approx 150 \text{ GPa}$ pour la forme würtzitique et $Y \approx 181 \text{ GPa}$ pour sa forme blende de Zinc [31]. Sa dureté, selon le test de Knoop, est de 15.5 GPa pour le polytype hexagonal et intermédiaire entre celle du silicium (11.3 GPa) et celle du carbure de silicium (24.3 GPa) [31]. A l'heure actuelle aucun test de dureté n'a été effectué sur la phase cubique du nitrure de gallium [32].

2.2.5. Propriété thermique du GaN

La dilatation thermique, la chaleur spécifique, la température de Debye et la conductivité thermique permettent de définir les propriétés thermiques du nitrure de gallium.

2.2.5.1. Dilatation thermique

La dilatation thermique est liée à la variation de densité d'un solide avec la température, les distances interatomiques se modifiant sous l'effet des vibrations. La dilatation thermique d'un semiconducteur dépend de sa microstructure ; c'est à dire de sa stœchiométrie, de la présence de défauts étendus, de la concentration en porteurs libres ; pour obtenir des résultats cohérents, les mesures doivent être réalisées sur des monocristaux [33,34].

La dilatation thermique a été mesurée en fonction de la température sur des monocristaux. Selon l'axe $\langle a \rangle$, le coefficient de dilatation thermique est constant sur toute la gamme de température. Selon $\langle c \rangle$, la composante principale, parallèle à l'axe c , dépend de la température, la dilatation thermique connaissant une rupture de pente à 700 K [33]. La valeur du coefficient de dilatation thermique est importante à connaître pour l'élaboration des dispositifs électroniques. En effet, dans le cas de couches hétéroépitaxiées, si la dilatation thermique du substrat est différente de celle de la couche, il peut se créer des contraintes résiduelles induisant des fissures du substrat et de la couche épitaxiée [35]. Ceci intervient alors fortement sur l'efficacité du dispositif considéré.

Le tableau 2.5 donne les résultats obtenus, comparés aux substrats les plus souvent utilisés lors de l'hétéroépitaxie de GaN. Bien que le carbure de silicium 6H-SiC soit le plus adapté en terme de compatibilité de la dilatation thermique aux températures de travail (autour de 300K), c'est le saphir qui est le plus souvent utilisé en raison de son coût bien moins élevé.

Tableau 2.5. Coefficients de dilatation thermique α de GaN et divers substrats selon Krukowski et al. [33].

Matériaux	GaN Maruska et al. [36]		Saphir 300K	6H-SiC 300K	3C-SiC 300K	ZnO 300K	GaAs 300K
	300-700K	700-900K					
$\alpha_a (10^{-6}K^{-1})$	5.59		7.5	4.2	2.7	2.9	6
$\alpha_c (10^{-6}K^{-1})$	3.17	7.75	8.5	4.7	2.7	4.75	6

2.2.5 .2. Chaleur spécifique

Le coefficient de chaleur spécifique permet de calculer la variation de température d'un système auquel on apporte une quantité connue de chaleur. Dans les semiconducteurs, l'énergie apportée a pour effet une augmentation du nombre de phonons présents, les électrons des bandes de conduction et les trous des bandes de valence étant en général en nombre insuffisant pour jouer un rôle important par rapport aux phonons. La concentration en porteurs libres et la présence de défauts ponctuels ou étendus affectent la chaleur spécifique.

La chaleur spécifique (à pression constante) a été mesurée en fonction de la température. Il en résulte l'équation suivante [24] :

$$c_p(T) = 9.1 + 2.15 \times 10^{-3} T \quad (\text{cal. mol}^{-1}. K^{-1}) \quad (2.8)$$

Il y a une forte déviation par rapport à la courbe prévue par la théorie de Debye dans laquelle la capacité calorifique suit la loi suivante :

$$C_P = \left(\frac{12\pi^4 R}{5} \right) \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 C \text{ avec } R = 8,3144 J. mol^{-1} .K^{-1} \quad (2.9)$$

θ_D étant la température de Debye

La différence observée doit être due à la forte concentration en électrons libre des échantillons ($5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) [33].

2.2.5.3. Température de Debye

La température de Debye θ_D caractérise la valeur maximale des énergies des vibrations. Elle a été calculée par Polian et al. [22] à partir de la chaleur spécifique ou encore par Demidienko et al. [37] à partir des propriétés élastiques. Les valeurs obtenues θ_D sont respectivement de 700K et 650K. Ces valeurs sont cohérentes avec les calculs de Kim et al. [38], Christensen et al. [39], et Azuhaka et al. [40], qui prédisent θ_D entre 620 et 690K [33].

2.2.5.4. Conductivité thermique

La conductivité thermique κ est la propriété cinétique qui est déterminée par les contributions des degrés de liberté électronique, rotationnelle et vibrationnel. Dans les semiconducteurs, à cause des faibles densités d'électrons de conduction et de trous, la contribution principale au transport de chaleur vient des phonons. Dans un cristal pur, la diffusion des phonons est le processus limitant. Dans un cristal réel, la conductivité thermique est déterminée par les défauts ponctuels ainsi que les joints de grain dans les céramiques. De toutes les propriétés thermiques, la conductivité est la plus affectée par les défauts de structure.

La conductivité thermique a été mesurée sur différents types d'échantillons : couche mince sur substrat de saphir par la méthode MVPE (*metalorganic vapor phase epitaxy* ; Sichel et al, [41]) et monocristaux de GaN (Porowski et al. [42]). Les valeurs de conductivité thermique κ obtenues sont respectivement $1.3 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ et $1.7 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La valeur obtenue sur couche mince est inférieure aux calculs théoriques de Slack, prédisant une valeur de $1.7 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ du fait de la forte concentration en impuretés de l'échantillon (10^{18}cm^{-3}) [33].

2.3. CONCLUSION

Les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques du nitrure de gallium massif ont sommairement été rapportées dans ce chapitre. Ces propriétés seront ensuite utilisées pour le calcul des propriétés optoélectroniques des nanocristaux de GaN. Elles serviront aussi de référence pour examiner comment vont dévier les propriétés des nanocristaux de GaN par rapport à celles du matériau massif lorsque la taille du nanocristaux varie en dessous d'un certain seuil. Ces propriétés varieront sous l'effet du confinement quantique et seront étudiées par la méthode empirique du pseudopotentiel qui fera l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] S.J.Pearnton, F.Ren, A.P.Zhang and K.P.Lee, Fabrication and performance of GaN electronic devices, *Mater. Sci. Eng. B* 30 (2000) 55.
- [2] S.Strite, M.E.Lin and H.Morkoc, Progress and prospects for GaN and the III-V nitride semiconductors. *Thin Solid Films* 231 (1993)197.
- [3] M.Leszczynski, H.Teisseyre, T.Suski, I.Grzegory, M.Bockowski, J.Jun, S.Porowski, K.Pakula, J.M.Baranowski, C.T.Foxon, Lattice parameters of gallium nitride, *Appl. Phys. Lett.* Numéro (1996) 69.
- [4] A.Ben Fredj, Y.Oussaifi, N.Bouarissa, and M.Said, Electronic properties of zinc-blende $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, *Phys. Stat. Sol. b* Numéro (2006) 1.
- [5] J.Kolnik, I.Ouzman, K.Brennan, Electronic transport studies of bulk zinc blende and wurtzite phases of GaN based on an ensemble Monte Carlo calculation including a full zone band structure, *J. Appl. Phys.* Vol. 78, n° 2 (1995) 1033.
- [6] D.J.As, Defect related optical and electrical properties of MBE grown cubic GaN Epilayers, *Radiation Effects & Defects in Solids*, vol. 146 (1998) 145.
- [7] W.J.Fan, M.F.Li, T.C.Chong, J.B.Xia, Electronic properties of zinc-blende GaN, AlN, and their alloys $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, *J. Appl. Phys.* vol. 79, n° 1 (1996) 188.
- [8] Y.C. Yeo, T.C. Chong, M.F. LI, Electronic band structures and effective mass parameters of wurtzite GaN and InN, *J. Appl. Phys.* vol. 83, n° 3(1998)1429.
- [9] R. Dingle, D.D. Sell, S.E. Stokowski, M. Ilgems, Absorption, Reflectance and Luminescence of GaN Epitaxial Layers. *Phys Rev. B*, vol.4, n° 4 (1971)1211.
- [10] M. Suzuki, T. Uenoyama, Electronic and optical properties of GaN-based quantum wells in Group III nitride semiconductors compound, physics and applications. Edited by B. GIL. Oxford, Clarendon press (1998)307.
- [11] S.H. WEI, A. Zunger, Valence band splittings and bandoffsets of AlN, GaN, and InN *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 18(1996)2719.
- [12] S. Chichibu, A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, A. Kuramata, K. Horino, S. Nakamura, Effects of biaxial strain on exciton resonance energies of hexagonal

- GaN heteroepitaxial layers Appl. Phys. Lett, vol. 68, n° 26 (1996)3766.
- [13] G. Ramírez-Flores, H. Navarro-Contreras, A. Lastras-Martínez, R.C. Powell, J.E. Greene, Temperature-dependent optical band gap of the metastable zinc-blende structure β -GaN, Phys. Rev. B, vol. 50, n° 12(1994)8433.
- [14] I.H .Oguzman, J. Kolník, K.F. Brennan, R.Wang, T.N. Fang, P.P. Ruden,Hole transport properties of bulk zinc-blend and wurtzite phases of GaN based on an ensemble Monte Carlo calculation including a full zone band structure »J. Appl. Phys, vol. 80, n° 8 (1996)4429.
- [15] K.Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, M. Schilfgaarde,Effective masses and valence-band splitting in GaN and AlN,Phys. Rev. B, vol. 56, n° 12 (1997) 7363.
- [16] J. I.Pankove, Bloom,S.,Harbeke,G,Optical properties of GaN, RCA Review, vol. 36(1975)163.
- [17] M.Drechsler, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, T. Detchprohm, H.Amano, I. Akasaki,Determination of the conduction band electron effective mass in hexagonal GaN Jpn. J. Appl. Phys, vol. 34, n° 9B (1995) L1178.
- [18] M.Fanciulli, T.Lei , T. D. Moustakas, Conduction-electron spin resonance in zinc-blende GaN thin films ,Phys. Rev. B, vol. 48, n° 20 (1993)15144.
- [19] K.w. Edmonds, S.V. Novikov, M. Sawicki, R.P Campion, C.R. Staddon, A.D Giddings, L.X. Zhao, K.Y.Wang, T. Dietl, C.T. Foxon, et al,p-type conductivity in cubic (Ga,Mn) N thin films,Applied Physics Letters, 86(2005)152114.
- [20] D. Caughey and R. Thomas, Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field, IEEE Proceedings, vol. 55, no. 12 (1967) 2192 .
- [21] S.j.Pearton, C. Abernathy, and F. Ren, Gallium nitride processing for electronics, sensors and spintronics. Springer Verlag, London, ISBN-10: 1852339357 (2006).
- [22] P. Polian, M. Grimsditch and I. Grzegory, Elastic constants of gallium nitride, J. Appl. Phys, vol79(1996)3343.
- [23] B. Benbakhti, Analyses physique et thermique de transistors à effet de champ de lafilière GaN optimisation de structures pour l'amplification de puissance hyperfréquence, Thèse de doctorat en Microondes et Microtechnologies, Université de Lille1 (2006).
- [24] A. Denis, Elaboration, Cristallogénese et Caractérisations Physico-Chimiques des nitrures des éléments de la colonne III_Aet en particulier de GaN, These Doctorat. oct (2003).

- [25] J.A . Miragliotta ,Optical function of GaN, J. Edgar,Properties of group III nitride, Publication INSPEC, Datareview series n°11, (1994)190.
- [26] M. Leroux, B.Gil ,Bandedge and optical function of GaN, J. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano,C. Wetzel, Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, Publication INSPEC, Datareview series n°23(1997)45.
- [27] V. Bougrov, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, A. Zubrilov, in Properties of Advanced SemiconductorMaterials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. Eds, M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001) 1.
- [28] T.P.Chow, Ghezso. SiC power devices,in III-Nitride, SiC, and Diamond Materials for Electronic Devices». Eds. Gaskill D.K, Brandt C.D. and Nemanich R.J., Material Research Society Symposium Proceedings, Pittsburgh, PA. 423 (1996)69.
- [29] D. Fritsch, H. Schmidt, and M. Grundmann,Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN, Physical Review B, Vol. 67, No. 23,(2003)235.
- [30] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J.M. Baranowski, C.T. Foxon, T.S. Cheng, Lattice parameters of gallium nitride, Appl. Phys. Lett. 69(1) (1996)73.
- [31] M. Levinshtein and M. Shur. Handbook series on semiconductor parameters, World Scientific,vol2 (1995).
- [32] j.Nicolas Thierry,Caractérisations et modélisations physiques de contacts entre phases métalliques et Nitrure de Gallium semi-conducteur, These Doctorat, (2011)
- [33] S. Krukowski, M. Leszczynski and S. Porowski, Thermal properties of the group III nitrides, inProperties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, .J. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H Amano and C. Wetzel, publication INSPEC, Datareview series n°23 (1999) 21 .
- [34] I. Akasaki and H. Amano, Crystal structure, mechanical properties and thermal properties of GaN,J. EDGAR, Properties of group III nitride, publication INSPEC, Datareview series n°11,(1994) 30.
- [35] L. Liu and J. H. Edgar ,Substrates for gallium nitride epitaxy, Mat. Sci. Eng. R, 37(2002)1.
- [36] H. P. Markusa and J. J. Tienjen,Appl. Phys. Lett., 15(1969)327-329.

- [37] A. F. Demidenko, V. I. Koshchenko, L. D. Sabanova, Y. M. GRAN, Russ, Low-temperature heat capacity, entropy, and enthalpy of aluminum and gallium nitrides», *J. Phys. Chem*, 49(1975)1586.
- [38] K. Kim, R. L. Lambrecht and B. Segall, Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN and InN , *Phys. Rev. B*, 53(1996)16310.
- [39] N. E. Christensen and I. Gorczyca , Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure , *Phys. Rev. B*, 50,7 (1994) 4397 .
- [40] T. Azuhata, T. Sota and K. Suzuki, Elastic constants of III - V compound semiconductors: modification of Keyes' relation, *J. Phys. Condens. Matter*, 8(1996)3111.
- [41] E. K. Sichel and J. J. Pankove, Thermal conductivity of GaN, 25–360 K *J. Phys. Chem. Solids*, 38(1977)330.
- [42] S. Porowski and I. Grzegory, *J. Cryst. Growth*, Thermodynamical properties of III–V nitrides and crystal growth of GaN at high N₂ pressure, 1-2, vol 178(1997)174.

Chapitre 3

METHODE DU PSEUDOPOTENTIEL

3.1. Introduction

La méthode du pseudopotentiel est utilisée pour calculer les énergies $E_n(k)$ et d'autres propriétés des semiconducteurs. La vertu majeure de cette approche est que seuls les électrons de valence sont considérés ; les électrons du cœur sont supposés figés dans la configuration atomique et les électrons de valence se meuvent dans un potentiel périodique d'un seul électron. Ce dernier peut être traité en utilisant la méthode des électrons presque libres NFEM (Nearly Free Electron Method) pour résoudre l'équation de Schrödinger [1].

3.2. Concept du pseudopotentiel

Dans un atome ou dans un solide, le potentiel agissant sur un électron de valence est très attractif à l'intérieur du cœur. Dans cette région la fonction d'onde oscille rapidement, ce qui se traduit par une énergie cinétique élevée ; l'énergie potentielle étant très faible. Ceci est une manifestation du principe de Pauli qui exige que la fonction d'onde soit orthogonale aux orbitales des électrons du cœur [2].

Phillips et Kleinman [3,4] remarquèrent que l'effet de cette orthogonalité se traduit par un terme répulsif qui tend à annuler le fort potentiel attractif $U(r)$. La description de la théorie de Phillips et Kleinman [3, 4] est la suivante :

La fonction d'onde réelle ψ est composée d'une partie lisse qui peut être développée en ondes planes et d'une partie qui peut être développée en une somme des états du cœur Φ_c est-à-dire :

$$\psi = \Phi + \sum \alpha_c + \Phi_c \quad (3.1)$$

Reportons cette expression dans l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (3.2)$$

Nous aboutissons à la pseudo-équation d'onde, qui aura comme caractéristiques :

- La faiblesse du potentiel, c'est le pseudopotentiel (Figure 3.1).
- L'absence des oscillations à l'intérieur du cœur.

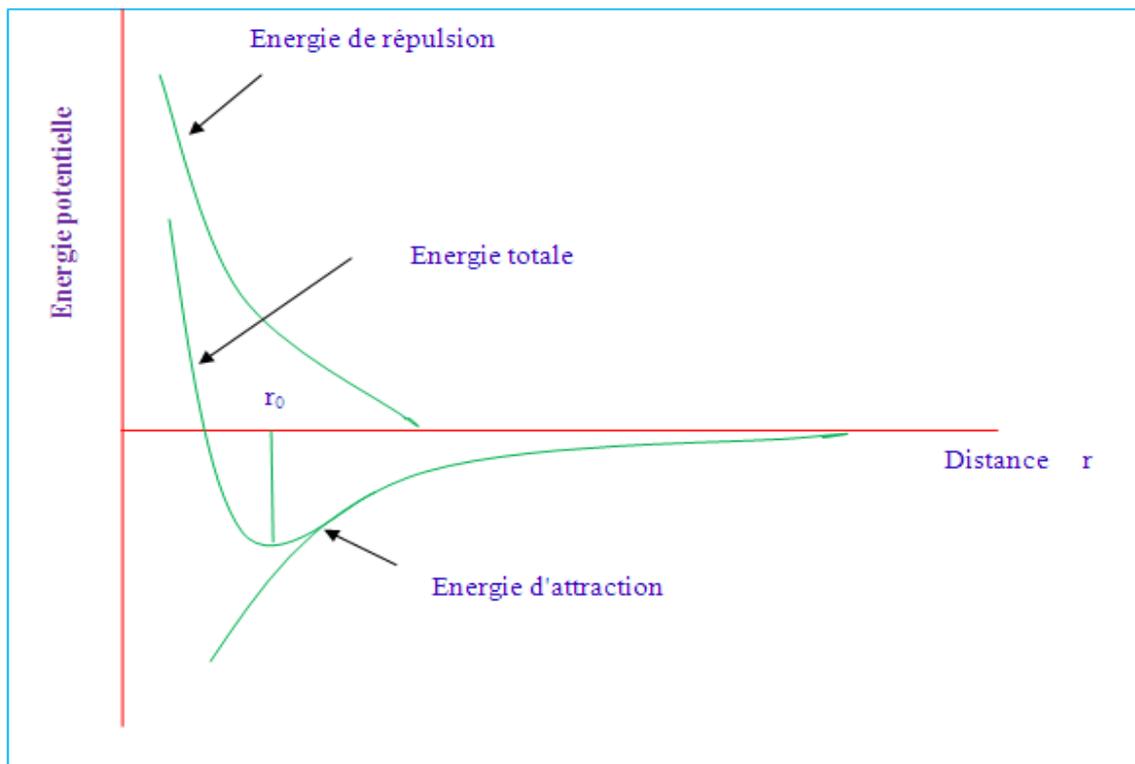


Fig. 3.1. Potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance atomique

Des transformations mathématiques de l'équation (3.1), nous amènent à écrire :

$$H\Phi + \sum_c (E - E_c) \langle \Phi_c | \Phi \rangle = E\Phi \quad (3.3)$$

Dans laquelle la sommation s'étend sur tous les états du cœur saturés, elle représente un opérateur non local agissant sur la partie Φ de la fonction d'onde. Cet opérateur est comme un potentiel purement répulsif V_R , puisque les termes d'orthogonalisation ont l'effet de maintenir les électrons de valence à l'extérieur du cœur (principe de Pauli).

$$V_R = \sum_c (E - E_c) \langle \Phi_c | \Phi \rangle \quad (3.4)$$

Par suite l'équation (3.3) devient :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V_{PS} \right] \Phi = E\Phi \quad (3.5)$$

$$\text{Où : } V_{PS} = V_R + V_c \quad (3.6)$$

Avec :

V_c : Le potentiel ionique du cœur, il est puissant et négatif, tandis que V_R est un potentiel répulsif positif, leur sommation réduit ainsi la valeur de V_{PS} [3].

La petitesse de V_{PS} (pseudopotentiel) rend la méthode extrêmement avantageuse (réduction des complications de calcul).

Généralement la relation (3.5) s'écrit comme suit :

$$H_{PS} \Phi = E\Phi \quad (3.7)$$

La plus importante amélioration qui a été faite dans cette dernière décennie, consiste à utiliser les pseudopotentiels ab initio [5] où cette méthode ne demande que le nombre atomique et le paramètre de maille pour générer son pseudopotentiel.

3.3. Modèles du pseudopotentiel

La méthode du pseudopotentiel est basée principalement sur des données expérimentales telles que l'analyse des paramètres cristallins au rayon X, la réflexion et l'absorption des cristaux [6]. Il existe deux sortes de pseudopotentiel : le pseudopotentiel local (EPM local) et le pseudopotentiel non local (EPM non local) dont le développement sera donné ci-après.

3.3.1. Méthode du pseudopotentiel local

Cette méthode empirique est très exploitée dans le calcul des structures de bandes des semiconducteurs, elle ne tient pas compte de la dépendance énergétique du pseudopotentiel avec les états du moment angulaire représentant les états du cœur [7].

Dans cette approche le pseudopotentiel d'onde d'un électron de valence est donné par :

$$H_{PS} \Phi_{nk}(r) = E_n(k) \Phi_{nk}(r) \quad (3.8)$$

$$\text{Avec : } H_{PS} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_{PS}(r) \quad (3.9)$$

et Φ_{nk} est développée sur la base des fonctions d'ondes planes

$$\Phi_{nk}(r) = \sum_m C_m(k) \exp[i(k + G_m)r] \quad (3.10)$$

Où la convergence est déterminée par le vecteur du réseau réciproque \mathbf{G} , et les E_n sont les solutions de l'équation séculaire donnée par :

$$\langle \Phi_G | H - E | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle - E_n(k) \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = 0 \quad (3.11)$$

Ou alors pour : $H = T + V_{PS}$

$$\langle \Phi_G | H - E | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle - E_n(k) \langle \Phi_G | \Phi_{G'} \rangle = 0 \quad (3.12)$$

$$\text{avec } \langle \Phi_G | T | \Phi_{G'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} \quad (3.13)$$

Donc il nous reste à déterminer : $\langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle$

$$\langle \Phi_G | V_{PS} | \Phi_{G'} \rangle = \langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle + \langle \Phi_G | V_{PS}^{NL} | \Phi_{G'} \rangle \quad (3.14)$$

avec :

$$\begin{aligned} \langle \Phi_G | V_{PS}^L | \Phi_{G'} \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i(k+r)) V(r) \exp(i(k+G')r) d^3 r \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(r) \exp[-i(G-G')r] d^3 r = V(G-G') \end{aligned} \quad (3.15)$$

Posons : $(G - G') = q$

$$D'où : V_{PS}^L = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(r) \exp(-iqr) d^3 r \quad (3.16)$$

Dans le cas de cette approximation, le pseudopotentiel total du cristal est supposé être la superposition des pseudopotentiels atomiques V_i , à des sites R_n . Ces pseudopotentiels possèdent une symétrie sphérique.

$$V_{PS}^L(r) = \sum_n^m \sum_i^l V_i(r - R_n - T_i) \quad (3.17)$$

m : nombre de mailles élémentaires dans le solide.

l : nombre d'atomes par maille élémentaire.

R_n : vecteur de translation dans le réseau réel.

T_i : vecteur de position liant deux atomes dans la maille unitaire.

On remarque que le pseudopotentiel est une simple fonction de position, ce qui caractérise sa localité.

La périodicité du cristal permet d'écrire la transformée de Fourier sous la forme :

$$V(G) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{PS}^L(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3 r \quad (3.18)$$

Ω étant le volume du cristal.

La structure diamant possède deux atomes par motif, donc $\Omega = 2 N \Omega_a$, où Ω_a et N représentent le volume atomique et le nombre de maille respectivement.

En remplaçant (3-17) dans (3-18) et si $q = G$, nous aboutissons à :

$$V(G) = \frac{1}{2N} \sum_n \exp[-i(G \cdot R_i)] \sum_i \exp[-i(G \cdot T_i)] \frac{1}{\Omega_a} \int V_i(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3 r \quad (3.19)$$

Puisque le potentiel cristallin est pris comme étant la somme des pseudopotentiels atomiques locaux, ce potentiel peut s'exprimer en fonction des facteurs de forme atomiques.

$$V_a(G) = \frac{1}{\Omega_a} \int V_a(r) \exp[-i(G \cdot r)] d^3 r \quad (3.20)$$

Ces facteurs de forme peuvent être déterminés à partir des gaps optiques expérimentaux, d'après Cohen et Bergstresser [7], raison pour laquelle cette méthode est dite empirique.

Un enchaînement mathématique de la relation (3-19), va amener à écrire :

$$V(G) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \exp[-i(G \cdot T_i)] V_a(G) \quad (3.21)$$

Où l'indice de la sommation i varie de 1 à 2 pour les semiconducteurs de type $A^N B^{8-N}$.

Finalement (3.21) devient :

$$V(G) = \frac{1}{2} \{ \exp[-i(G \cdot T_1)] V_1(G) + \exp[-i(G \cdot T_2)] V_2(G) \} \quad (3.22)$$

Où :

$V_G^S = \frac{1}{2} [V_1(G) + V_2(G)]$: représente le facteur de forme symétrique

$V_G^A = \frac{1}{2} [V_1(G) - V_2(G)]$: représente le facteur de forme antisymétrique.

Tenant compte de ces deux dernières expressions, la relation (3.22) devient :

$$V(G) = \frac{1}{2} [V_G^S \{ \exp[-i(G \cdot T_1)] + \exp[-i(G \cdot T_2)] \} + V_G^A \{ \exp[-i(G \cdot T_1)] - \exp[-i(G \cdot T_2)] \}] \quad (3.23)$$

Où :

T_1 et T_2 représentent les positions des deux atomes.

Pour le cas de la structure diamant, les deux atomes sont identiques, donc :

$$T_1 = T = \begin{pmatrix} a \\ 8 \end{pmatrix} (1, 1, 1) \quad \text{et} \quad T_2 = -T = -\begin{pmatrix} a \\ 8 \end{pmatrix} (1, 1, 1)$$

$$V_1 = V_2 = \frac{1}{2} V^S$$

$$V^A = 0$$

et l'expression (3.23) est mise sous la forme :

$$V(G) = V_G^S \cos(G.T) + i V_G^A \sin(G.T) \quad (3.24)$$

Où :

$\cos(G.T) = S^S(G)$ et $\sin(G.T) = S^A(G)$ représentent les facteurs de structure symétrique et antisymétrique respectivement.

De la relation:

$$V_G = \sum_{\alpha} S^{\alpha}(G) V^{\alpha}(G) \quad (3.25)$$

que l'on peut reporter dans la relation traduisant le pseudopotentiel, on obtient :

$$V_{PS}^L(r) = \sum_{|G|} V(G) \cdot \exp[i(G.R)] \quad (3.26)$$

Puisque le pseudopotentiel total du cristal a été identifié, la pseudo-fonction d'onde (3.10) qui a la forme de la fonction de Bloch nous permet d'écrire l'équation séculaire sous la forme suivante :

$$\left| \frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} + V_G^S \cos(G.T) + i V_G^A \sin(G.T) - E_n(k) \delta_{GG'} \right| C_{nk}(G) = 0 \quad (3.27)$$

Cette équation séculaire possède une solution si et seulement si le déterminant est nul. C'est-à-dire,

$$\det \left\| H_{GG'}(k) - E_n(k) \delta_{GG'} \right\| = 0 \quad (3.28)$$

$$H_{GG'}(k) = -\frac{\hbar^2}{2m} (k + G)^2 \delta_{GG'} + V^\alpha (|G - G'|) S^\alpha(G - G') \quad (3.29)$$

La convergence rapide de cette équation séculaire s'effectue à partir de :

$$|G| < |G_0| = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}} (11)^{\frac{1}{2}}$$

parce que le pseudopotentiel s'annule pour les valeurs supérieures à G.

Il suffit donc de connaître trois facteurs de forme pour la structure diamant qui possède un centre de symétrie :

$$V^S(111) = V_3^S$$

$$V^S(220) = V_8^S$$

$$V^S(311) = V_{11}^S$$

Mais pour la structure zinc-blende, en plus de ces facteurs de forme, on a besoin de trois autres facteurs de forme antisymétrique [8] :

$$V^A(111) = V_3^A$$

$$V^A(200) = V_4^A$$

$$V^A(311) = V_{11}^A$$

Les facteurs de forme symétriques V^S s'obtiennent à partir des structures monoatomiques telles que le Ge, Si, Sn, etc ... d'après la méthode de Heine-Abarenkov [67]. Tandis que les facteurs de forme antisymétriques se déterminent expérimentalement d'après Cohen et Bergstresser [7].

Après la résolution de l'équation de Schrödinger, la structure de bandes obtenue peut être utilisée pour calculer la réflectivité optique $R(\omega)$. $R(\omega)$ calculée sera comparée à $R(\omega)$ expérimentale. Si la valeur théorique ne coïncide pas avec la valeur expérimentale, nous

procédons alors à un ajustage des facteurs de forme $V(G)$. Une fois les facteurs de forme exacts sont déterminés, nous obtenons alors les vrais pseudopotentiels [2].

Les facteurs de forme contiennent l'information sur les interactions électroniques. Les facteurs de structure contiennent l'information relative à la géométrie structurale du système considéré. Le tableau 3.1 donne les facteurs de forme de deux semiconducteurs prototypes.

Tableau 3.1. Facteurs de forme du GaAs et ZnSe.

	$V_S(3)$	$V_S(8)$	$V_S(11)$	$V_A(3)$	$V_A(4)$	$V_A(11)$
GaAs	-0.2396	0.0126	0.0600	0.0700	0.0500	0.0100
ZnSe	-0.2300	0.0100	0.0600	0.1800	0.1200	0.0300

En parcourant ce tableau certaines remarques s'imposent :

(1) Le signe du facteur de forme symétrique est positif ou négatif, selon que l'anion ou le cation occupe la position centrale (0, 0, 0) communément, c'est le cation qui occupe cette position. Le signe du facteur de forme antisymétrique est négatif suivant la convention citée plus haut.

(2) Les valeurs des facteurs de forme sont faibles et commencent à décroître en valeur absolue suivant des valeurs croissantes de G . Ceci est une conséquence de la propriété de la méthode du pseudopotentiel où nous avons vu que la transformée de Fourier du potentiel était faible et pouvait s'annuler rapidement.

(3) En comparant les facteurs de forme de deux matériaux prototypes des familles III-V et II-VI : le GaAs et le ZnSe, on remarque que le facteur de forme antisymétrique $V_A(3)$ du ZnSe est plus grand que celui du GaAs. Ce paramètre $V_A(3)$ est lié de façon intime au caractère ionique car l'ionicité croît en allant de la famille III-V à la famille II-VI.

Sur la Figure 3.2 nous donnons le diagramme de la méthode empirique des pseudopotentiels dans l'approximation locale.

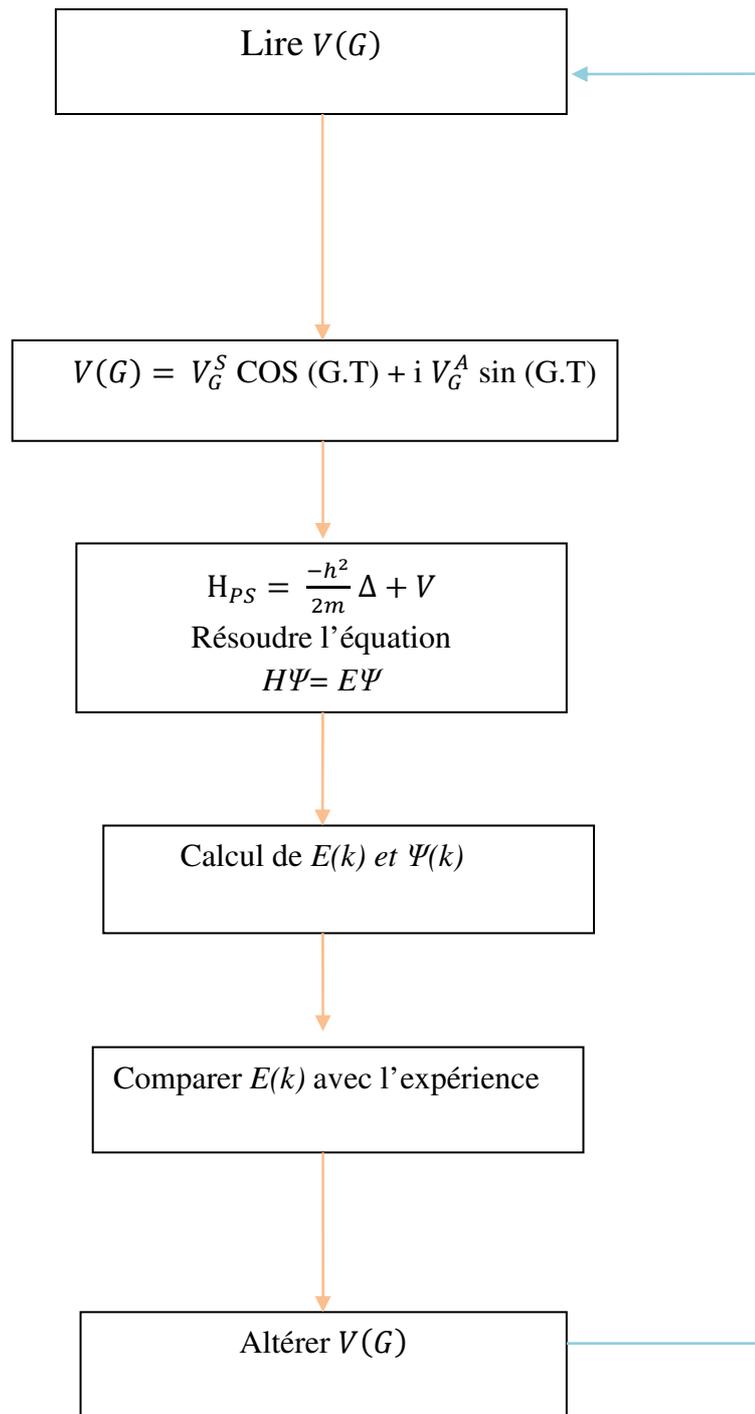


Fig. 3.2. Diagramme bloc de la méthode E. P.M locale.

3.3.2. Méthode du pseudopotentiel non-local

Le but de l'approche non-locale est de combler les insuffisances de l'approche précédente. Des expériences utilisant les rayons X ont prouvé que la technique du pseudopotentiel local ne donne pas de bons résultats concernant la densité de charge de quelques composés [3,9,10]. Cette approche a fait son apparition à partir des années 1976 [11,12] pour apporter une correction de la dépendance énergétique du potentiel répulsif.

La non localité traduit la différence d'énergie qui existe entre le cœur et l'électron de valence. Elle est calculée pour chaque moment angulaire orbital ($l = 1, 2, 3 \dots$) [9,13]. Dans ce cas, le pseudopotentiel dépend du moment angulaire des fonctions d'ondes d'où le pseudopotentiel non local est la somme du pseudopotentiel local et d'un terme de correction (dépendance énergétique avec chaque moment angulaire) [14].

Nous savons que le potentiel répulsif se trouve dans l'expression du pseudopotentiel, ce qui fait que ce dernier dépend également du moment angulaire des fonctions du cœur. C'est pour cela que le pseudopotentiel considéré sera la somme du pseudopotentiel local et le terme de correction qui simulerait les effets répulsifs à l'intérieur du cœur.

L'hamiltonien s'écrira comme suit:

$$H = H_L + H_{NL} \quad (3.30)$$

$$\text{Où : } H = \frac{p^2}{2m} + V_{PS}^L(r) + V_{PS}^{NL}(r, E) \quad (3.31)$$

$V_{PS}^L(r)$: représente le pseudopotentiel local décrit précédemment.

$V_{PS}^{NL}(r, E)$: représente la correction non-locale qui provient des différentes contributions.

Le terme de correction non-locale peut s'écrire sous la forme:

$$V_{PS}^{NL}(r, E) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(E) F_l(r) P_l \quad (3.32)$$

$A_l(E)$: représente la profondeur du puits en énergie.

$F_l(r)$: une fonction simulant l'effet des états du cœur ayant une symétrie l .

P_l : opérateur de projection qui extrait la $l^{\text{ème}}$ composante du moment angulaire.

Notons que seulement les composantes $l = 0, 1$ ou 2 sont significatives.

Pour choisir la forme de $F_1(r)$, on utilise un puits de forme carrée ; cette forme a des avantages : une simplicité et une large application. Les modèles du pseudopotentiel non local diffèrent selon la forme choisie pour $F_1(r)$.

3.3.2.1. Les Modèles du pseudopotentiel non local

Dans cette approche non-locale trois modèles simulant la fonction $F_1(r)$ ont été extrêmement utilisés.

3.3.2.1.1. Modèle d'Aschcroft

Dans ce modèle, $F(r) = 0$

L'indice zéro se réfère au paramètre non masqué. Cette dernière équation montre que le potentiel répulsif dû à l'orthogonalisation de la fonction d'ondes des électrons de conduction sur les états du cœur (Figure 3.3.a). r annule très exactement le potentiel coulombien à l'intérieur du cœur ionique [15, 16].

3.3.2.1.2. Modèle de Heine-Abarenkov

Plutôt que d'utiliser le potentiel exact dû à l'ion, Heine et Abarenkov ont proposé une méthode pour obtenir un modèle de pseudopotentiel pour les métaux. L'information sur l'ion est déduite des niveaux d'énergie atomiques tirés des données spectroscopiques plutôt que d'un calcul élaboré de mécanique quantique [2, 9]. La fonction $f_l(r)$ est définie comme suit :

$$f_l(r) = \theta(R_1 - r) \quad (3.34)$$

$$\text{avec } \theta(R_1 - r) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r > R_1 \\ 1 & \text{pour } r < R_1 \end{cases}$$

Le potentiel ionique est approché par un pseudopotentiel non local déduit de l'expérience.

Dans ce modèle le puits est de forme carrée (voir figure 3.3.b).

Il faut connaître le niveau de Fermi en valeur absolue pour déterminer le pseudopotentiel aux énergies qui nous intéressent.

Le pseudopotentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V_l(r) = A_l \theta(R_l - r) \quad (3.35)$$

où R_l est le rayon effectif du coeur ionique.

Cette méthode n'exige qu'un minimum de calcul et donne de bons résultats pour les métaux normaux ; elle a enfin l'avantage de tenir compte automatiquement des corrélations intra-atomiques.

3.3.2.1.3 Modèle de Gauss

C'est le modèle le plus réaliste, il s'approche de l'expérience c'est-à-dire que ses résultats convergent vers ceux trouvés expérimentalement [2,17-19] .

$$\text{Dans ce modèle, } F(r) = \exp\left(-\frac{r}{R_l}\right)^2 \quad (3.36)$$

La forme du pseudopotentiel (voir figure 3.3.c) est :

$$V_{NI} = A_l \exp\left(-\frac{r}{R_l}\right)^2$$

avec A_l : la profondeur du puits.

R_l : le rayon du coeur ionique.

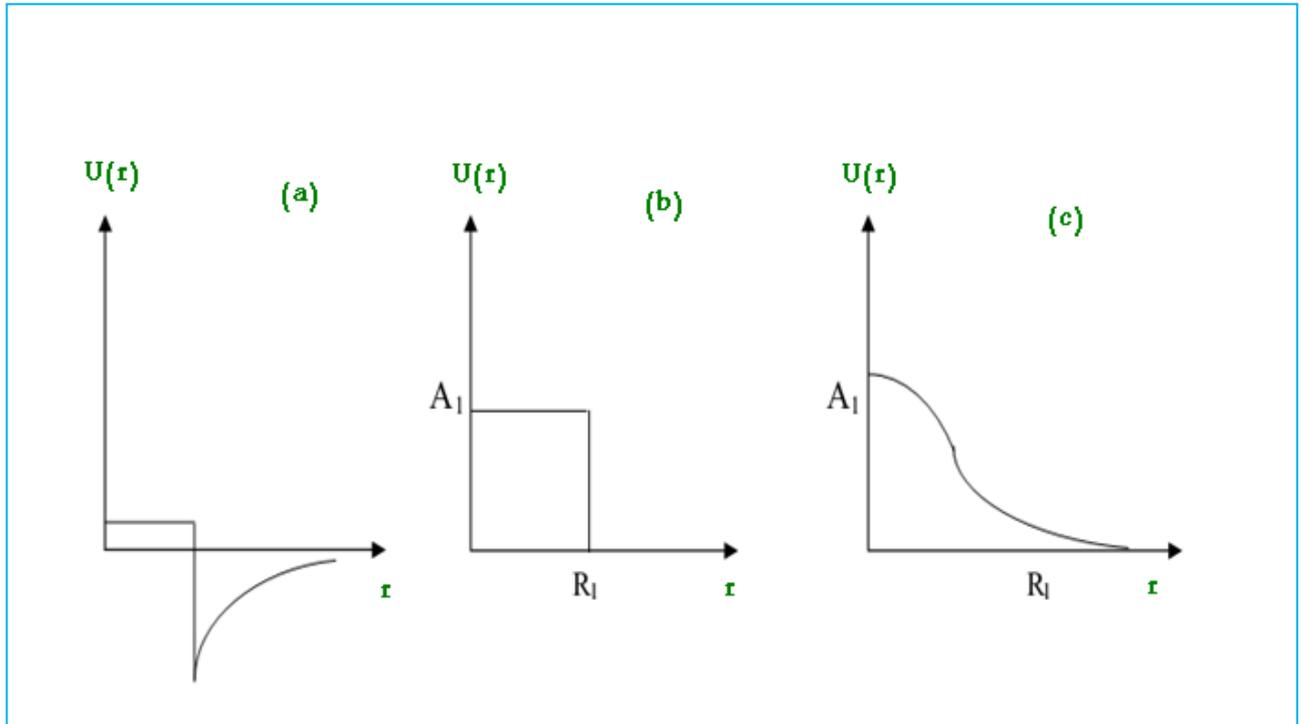


Fig. 3.3. Les modèles du pseudo-potentiel non local.

3.4 L'ajustement des facteurs de forme

Les paramètres du pseudopotentiel $V^A(G^2)$ et $V^S(G^2)$ sont déterminés en comparant les gaps d'énergies aux points de hautes symétries avec les données expérimentales des transitions optiques en utilisant la méthode des moindres carrés. Ces paramètres sont variés jusqu'à ce que l'on ait un bon accord avec le nombre maximum possible de transitions optiques (Méthode d'ajustement).

Le calcul se fait suivant l'organigramme de la Figure 3.4. Dans la première étape nous choisissons convenablement les facteurs de forme de notre matériau. Ensuite on résout l'équation de Schrödinger avec les potentiels construits à l'aide des paramètres introduits. Les valeurs propres des énergies et les coefficients des fonctions sont utilisés pour reproduire la structure de bande calculée généralement en quelques points de haute symétrie. Cette structure est comparée à celle de l'expérience.

La Figure 3.4 donne l'organigramme de la technique utilisée pour l'ajustement des facteurs de formes atomiques.

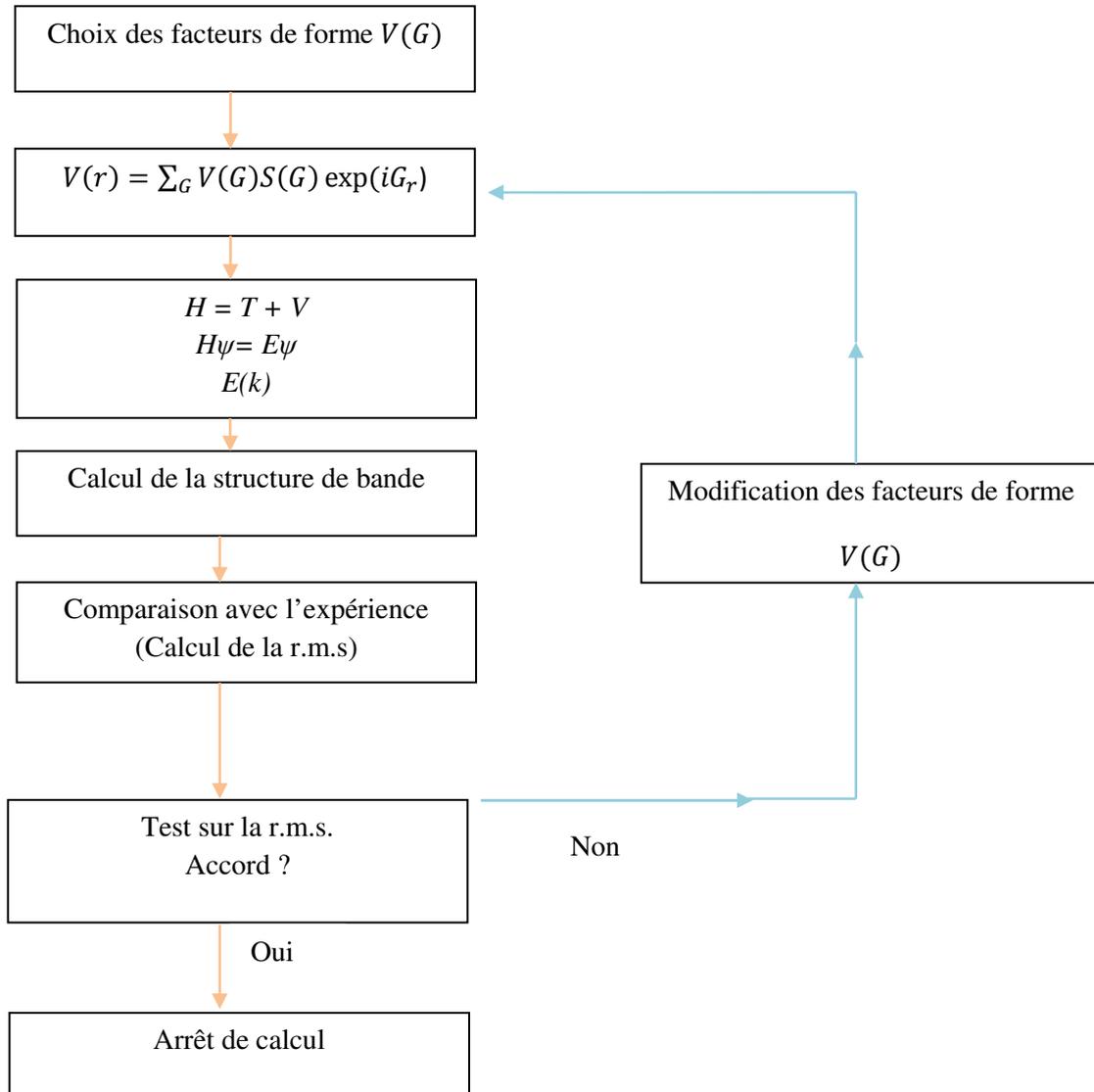


Fig. 3.4. L'organigramme de l'ajustement des facteurs de forme.

3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'essentiel de l'approche théorique adoptée pour la détermination des états électroniques dans le cristal sous investigation, à savoir la méthode empirique des pseudopotentiels. Nous rappelons que toutes les propriétés étudiées dans ce travail découlent essentiellement de ces états électroniques. Le comportement de ces propriétés ainsi que leur dépendance de la taille de nos nanocristaux seront présentés dans le chapitre qui suit.

Références Bibliographiques

- [1] M.L.Cohen, J.R.Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical properties of Semiconductors*, Springer Series in Solide –State Sciences (1986).
- [2] M.L.Cohen, V.Heine, The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application, *Solid State Physics* 24, Eds, H.Enrenreich, F.Seitz and D. Turnbull, Academic press, New-York (1970).
- [3] J. C. Phillips, L. Kleinman, New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [4] J. C. Phillips, Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential ,*Phys. Rev.* 112 (1958) 685.
 - F. Bassani , V. Celli, Energy-Band Structure of Solids from a Perturbation on the 'Empty Lattice, *J. Phys. Chem. Solid* 20 (1961) 64.
 - M. L. Cohen and V. Heine, concellation of kinetic and potential energy in atoms, molecules and solids ,*Phys. Rev.* 122 (1961) 1821.
 - B. I. Austin, V. Heine and L. I. Shen, *Phys. Rev.* 127(1962) 276.
- [5] W. Pickett, Pseudopotential methods in condensed matter applications, *Computer Phys. Reports* 9(1989) 115.
- [6] D. Brust, *Electronic Spectra of Crystalline Germanium and Silicon* *Phys. Rev.* 134 (1964) A1337.
 - D. Brust, J. C. Phillips, Critical Points and Ultraviolet Reflectivity of Semiconductors ,*Phys. Rev. Lett.* 9 (1962) 94.
- [7] M. L. Cohen, T. Bergestresser, Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures, *Phys. Rev.* 141 (1966) 789.
 - M. L. Cohen and T. Bergestresser, *Electronic Structure and Optical Properties of Hexagonal CdSe, CdS, and ZnS*, *Phys. Rev.* 164 (1976) 1069.
- [8] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, *Electronic Structure of GaAs*, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 674.

- W. A. Harrison, Phys. Rev. B14(1976) 702.
- [9] I. V. Abarenkov, V. Heine, The model potential for positive ions, Phil. Mag. 13(1965) 529.
- [10] J. C. Phillips, K.C. Pandey, Nonlocal Pseudopotential for Ge, Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 787.
- [11] P. K. Lam, M. L. Cohen, Ab initio calculation of phonon frequencies of Al, Phys. Rev. B25 (1982) 6139.
- [12] J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, High-Resolution Band Structure and the E_2 Peak in Ge, Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 1582.
- J. R. Chelikowsky, M.L. Cohen, Electronic Structure of GaAs, Phys. Rev. Lett. 32(1974) 674.
- J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, Electronic structure of silicon, Phys. Rev. B10, (1974) 5095.
- [13] W. A. Harrison, Theory of Sodium, Magnesium, and Aluminum, Phys. Rev. 136(1964) A1107.
- [14] J. Chelikowsky, M. L. Cohen, Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors, Phys. Rev. B14 (1976) 556.
- [15] W. A. Harrison, Pseudopotentials in theory of metals, Benjamin, New York (1966).
- [16] N. W. Ashcroft, Electron-Ion Pseudopotentials in Metals, Phys. Rev. Lett. 23 (1966) 48.
- [17] M. Gell, al, Effects of alloying and hydrostatic pressure on electronic and optical properties of GaAs-Al_x Ga_{1-x} As superlattices and multiple-quantum-well structures, Phys. Rev. B35(1987) 1196.
- [18] H. Nara, T. Kobayashi, Nonlocal Pseudopotentials of Si and Ge, J. Phys. Soc. Jpn. 41(1976) 1429.
- [19] H. Nara, A. Morita, shallow donor potential in silicon, J. Phys. Soc. 21 (1966) 1852.

Chapitre 4

RESULTATS & DISCUSSIONS

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'essentiel de nos résultats de simulation des propriétés optoélectroniques du GaN nanostructuré dans la phase zinc blende (β -GaN, groupe d'espace ($F\bar{4}3m$)). Ces résultats sont obtenus en utilisant la méthode empirique des pseudopotentiels (EPM) [1]. L'objectif principal étant de montrer l'effet du confinement quantique sur les propriétés optoélectroniques du GaN massif. Un tel objectif est l'un des concepts les plus prometteurs pouvant conduire à une plus profonde compréhension de l'état solide à une échelle nanométrique.

4.2. Propriétés optoélectroniques

4.2.1. Structure des bandes d'énergie

La structure des bandes d'énergie du GaN sous ses formes massive (ligne continue) et nanostructurée (ligne pointillée) avec 2 nm de taille suivant plusieurs directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin est montrée sur la Figure 4.1. L'énergie de référence est prise au sommet de la de valence pour les deux cas massif et nanostructuré. Le maximum de la bande de valence résulte des orbitales Ga(4p,3d)-N(2p) hybrides triplement dégénérées de manière antiliante. Les bandes de conduction sont plus délocalisées et reflètent beaucoup plus un comportement 'électron libre' que les bandes de valence. Ce comportement 'électron libre' se traduit par une dispersion plus prononcée des bandes ainsi qu'avec un croisement de bandes. Cette tendance est généralement connue des semiconducteurs III-V [2-4].

Pour le GaN massif, le minimum de la bande de conduction est au centre Γ de la zone de Brillouin. Le GaN est par conséquent à gap direct en accord avec ce qui est bien établi pour ce matériau. Pour le GaN nanostructuré (courbe en pointillés), toutes les bandes sont affectées tout en conservant leur forme générale. Il est à noter que les bandes sont généralement décalées mais avec des valeurs différentes. Le minimum de la bande de conduction est toujours au point Γ et le gap demeure ici aussi direct. Il est évident que l'on ne peut conclure que le gap conserve sa nature (directe ou indirecte) en passant du matériau massif à celui nanostructuré. En effet, on rapporte dans la Réf. [5] que bien que le GaAs présente à l'état massif un gap direct, l'état nanostructuré lui correspond un gap indirect.

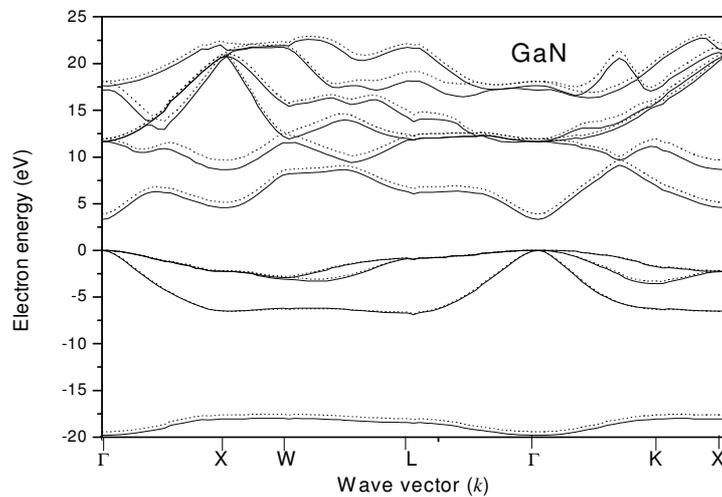


Fig. 4.1. Structure des bandes d'énergie du GaN massif (ligne continue) et du GaN nanostructuré avec 2nm de taille (ligne pointillée).

4.2.2. Gaps d'énergie

La dépendance du gap direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ (pris comme étant la transition entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction au centre de la zone de Brillouin), des gaps indirects $E_{\Gamma-X}$ (entre le maximum de la bande de valence et l'énergie de la bande de conduction la plus basse au point $k=2\pi/a(1,0,0)$) et $E_{\Gamma-L}$ (entre le maximum de la bande de valence et l'énergie de la bande de conduction la plus basse au point $k=2\pi/a(0.5,0.5,0.5)$) du GaN nanostructuré dans la phase zinc blende est montrée sur la Figure 4.2. On note que les trois gaps $E_{\Gamma-\Gamma}$, $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ diminuent rapidement et de façon

monotone lorsque le diamètre du nanocristal augmente puis deviennent pratiquement constants à partir d'une valeur de diamètre avoisinant les 5 nm. Ainsi, les effets du confinement quantique sont d'ouvrir le gap d'énergie pour des tailles inférieures à 5 nm. Ces effets se manifestent pour les petites tailles du nanocristal sous investigation. L'on remarque aussi à partir de la Figure 4.2 que le GaN nanostructuré demeure à gap direct quelque soit la taille du nanocristal de 1 à 11 nm. Un comportement qualitativement similaire a été rapporté pour des nanocristaux de GaAs [5] et de nitrure d'aluminium AlN [6].

Vu le manque d'information expérimentale ou théorique sur les grandeurs étudiées, nos résultats sont des prédictions et peuvent servir de référence.

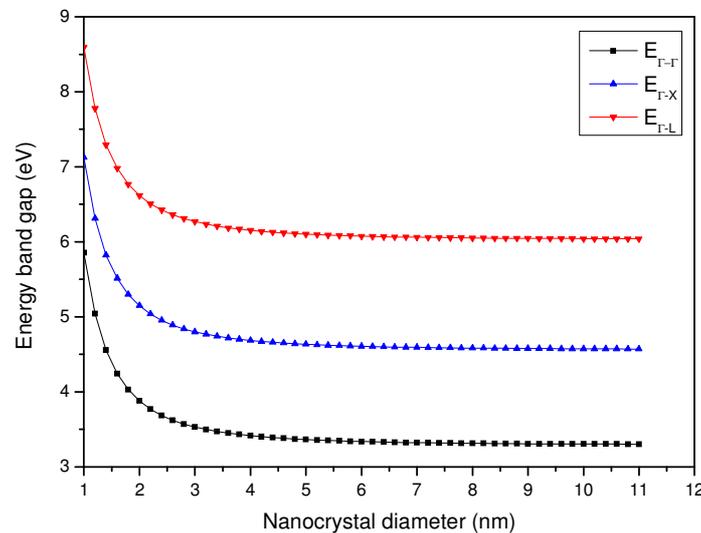


Fig. 4.2. Variation des gaps direct $E_{\Gamma-\Gamma}$ et indirects $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ en fonction de la taille du nanocristal de GaN.

4.2.3. Largeur de la bande de valence

La variation de la largeur de la bande de valence de notre nanocristal de GaN avec sa taille est illustrée sur la Figure 4.3. Elle augmente d'abord très rapidement puis présente un aspect de saturation lorsque la taille du nanocristal avoisine les 5 nm. Les effets du confinement quantique réduisent alors la largeur de la bande de valence. Ceci est une indication du changement de l'ionicté du cristal en passant du GaN massif au GaN nanostructuré. Un tel comportement était d'ailleurs prévisible directement à partir de la structure des bandes d'énergie montrée sur la Figure 4.1.

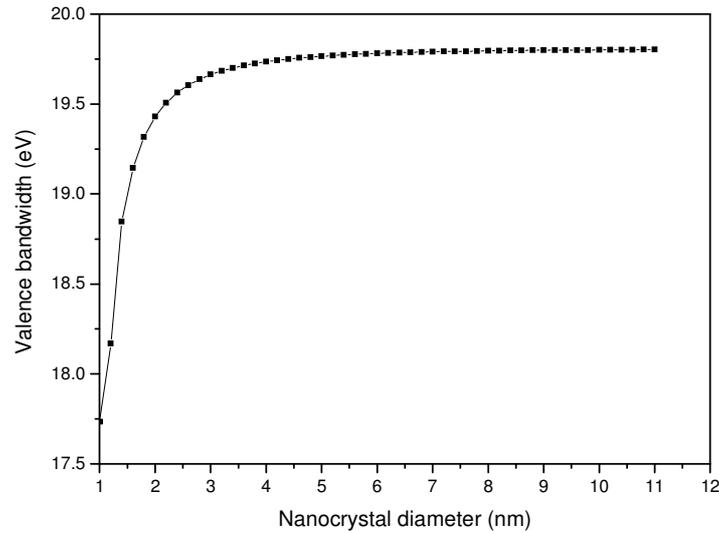


Fig. 4.3. Variation de la largeur de la bande de valence en fonction de la taille du nanocristal de GaN.

4.2.4. Masses effectives des porteurs

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

Théoriquement la masse effective est généralement un tenseur de rang 2 et dépend donc de la direction. Cependant, si l'on considère le cas idéal et simple où l'on se met dans l'approximation des bandes paraboliques, on peut déterminer les masses effectives au voisinage du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction, comme étant des scalaires, à partir de la courbure des bandes selon l'expression suivante [7] :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi}{h^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (4.1)$$

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

Les masses effectives des électrons et des trous lourds dont l'évolution en fonction de la taille du nanocristal de GaN est montrée sur les Figures 4.4 et 4.5 diminuent très rapidement lorsque la taille du nanocristal augmente de 1 à ≈ 5 nm puis demeurent pratiquement inchangées entre 5 et 11 nm. Un comportement similaire a été rapporté par Hafaiedh et al. [6] pour les masses effectives des électrons et des trous lourds pour le nitrure d'aluminium.

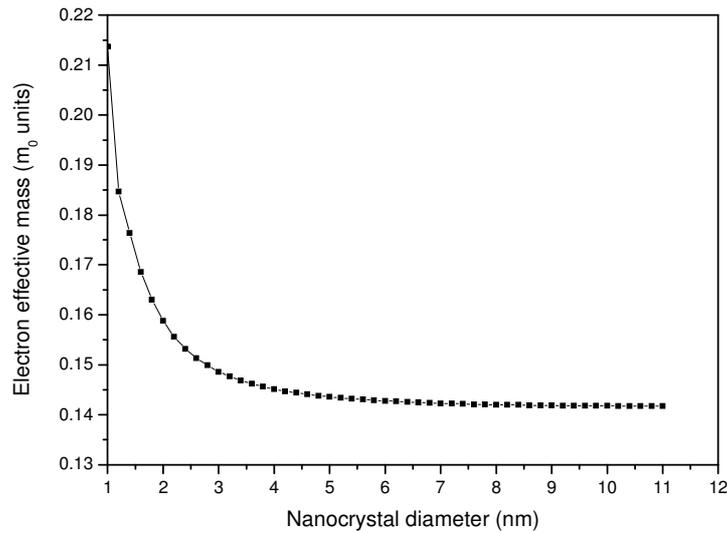


Fig.4.4. Variation de la masse effective des électrons (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal de GaN.

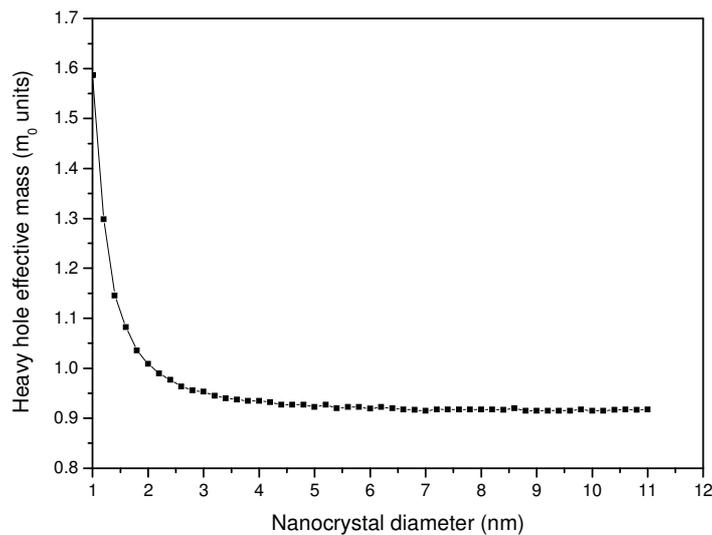


Fig. 4.5. Variation de la masse effective des trous lourds (en unité de m_0) en fonction de la taille du nanocristal de GaN.

4.2.5. Gap antisymétrique

Une autre propriété importante observée dans la structure des bandes est l'existence d'un gap énergétique entre la première et la deuxième bande de valence au point de haute symétrie X . Ce gap dit *antisymétrique* a été proposé par Chelikowsky *et al.* [8] comme une mesure qualitative de l'ionicté du cristal. En effet, il augmente avec la croissance de l'ionicté ou du transfert de charge. Ceci a été confirmé par Bouarissa et collaborateurs dans leurs travaux sur les semiconducteurs IV-IV, III-V et II-VI [9-11].

La Figure 4.6 montre que ce gap antisymétrique dans le GaN nanostructuré augmente non linéairement lorsque la taille du nanocristal augmente indiquant par conséquent une augmentation de l'ionicté du cristal.

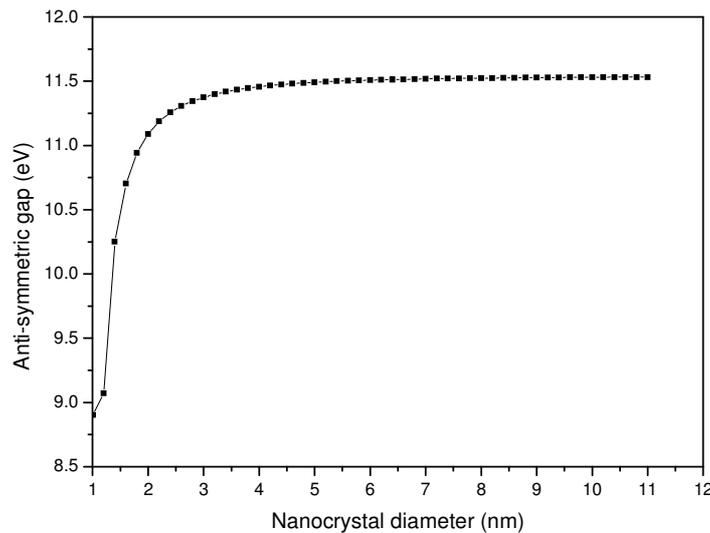


Fig. 4.6. Variation du gap antisymétrique en fonction de la taille du nanocristal de GaN.

4.2.6. Facteur d'ionicté

L'ionicté d'un semiconducteur est un paramètre important qui permet généralement de distinguer entre les caractères covalent et ionique des liaisons qui existent entre ses atomes [12,13].

L'ionicté d'un semiconducteur est donnée par [14] :

$$f_i = 1 - (1 - \alpha_p^2)^{3/2} \quad (4.2)$$

où α_p représente la polarité du matériau donnée par la relation (4.7).

La Figure 4.7 montre le comportement de l'ionicité de notre matériau GaN nanostructuré lorsque la taille du nanocristal augmente de 0 à 11 nm. On note une augmentation non linéaire de ce paramètre avec l'augmentation de la taille du nanocristal. Ainsi, le caractère ionique de notre matériau augmente à mesure que la taille du nanocristal augmente. Un tel comportement a déjà été prédit par l'étude du gap antisymétrique.

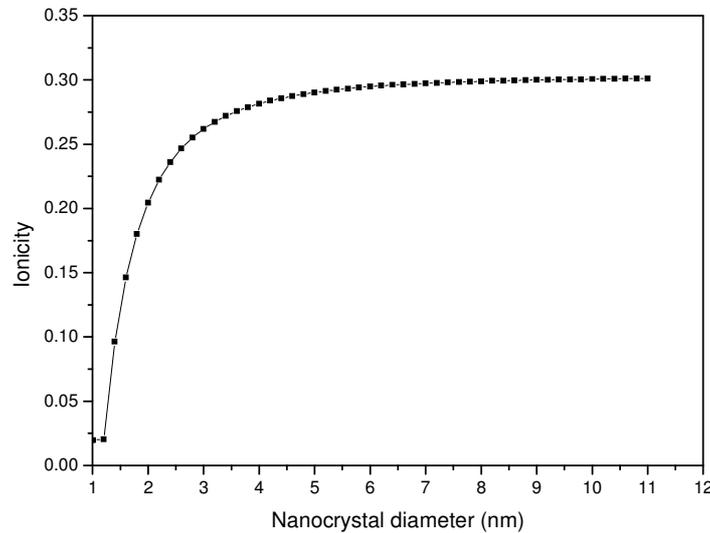


Fig. 4.7. Variation de l'ionicité en fonction de la taille du nanocristal de GaN.

4.2.7. Indice de réfraction

Outre le gap énergétique, la connaissance de l'indice de réfraction est d'une grande importance dans la conception des composants à hétérostructures ainsi que d'autres dispositifs à guidage d'onde. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à déterminer cet indice de réfraction dans le cas de notre matériau pour des tailles du nanocristal allant de 1 à 11 nm.

L'indice de réfraction est calculé en utilisant l'expression empirique de Hervé et Vandamme [15] :

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (4.3)$$

où $A = 13.6$ eV et $B = 3.4$ eV.

Nous avons adopté ce modèle car il est connu pour donner des résultats en meilleur accord avec l'expérience pour les semiconducteurs III-V que d'autres modèles [16,17].

La Figure 4.8 représente l'indice de réfraction comme fonction de la taille du nanocristal de GaN. On remarque que cet indice de réfraction augmente d'abord très rapidement entre 1 et 5 nm puis reste pratiquement inchangé entre 5 et 11 nm. On peut donc affirmer que toute augmentation de la taille du nanocristal entre 1 et 5 nm réduit considérablement le gap d'énergie et augmente sensiblement l'indice de réfraction.

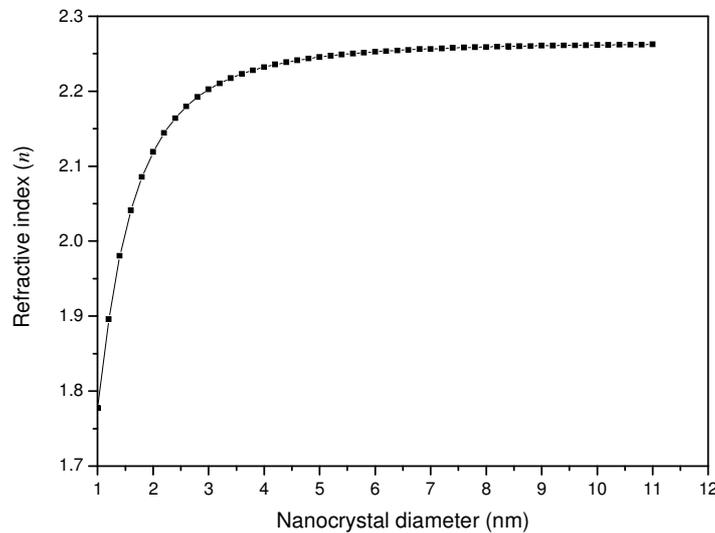


Fig. 4.8. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la taille du nanocristal de GaN.

4.2.8. Constantes diélectriques

La constante diélectrique constitue une information essentielle lors de la conception des condensateurs ainsi que dans d'autres conditions où un matériau devrait introduire une

capacité dans un circuit. Dans les matériaux polaires les déplacements atomiques créent des dipôles. Le champs électrique macroscopique qui en résulte est déterminé par une contribution non analytique à la matrice dynamique [18,19]. Il s'agit du tenseur des charges effectives de Born ainsi que du tenseur de la constante diélectrique de haute fréquence. Au vu de la symétrie cubique, ces tenseurs se réduisent à des scalaires.

La constante diélectrique de haute fréquence ϵ_{∞} est déterminée comme le carré de l'indice de réfraction [20] :

$$\epsilon_{\infty} = n^2 \quad (4.4)$$

Quant à la constante diélectrique statique ϵ_0 , elle est reliée à celle de haute fréquence à travers le modèle de Harrison [20] :

$$\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_{\infty} - 1} = 1 + \nu \quad (4.5)$$

où

$$\nu = \frac{\alpha_p^2 (1 + 2\alpha_c^2)}{2\alpha_c^4} \quad (4.6)$$

α_p et α_c étant respectivement la polarité et la covalencité du matériau reliées par [20] :

$$\alpha_c^2 = 1 - \alpha_p^2 \quad (4.7)$$

La Figure 4.9 illustre le comportement des constante diélectrique statique et de haute fréquence lorsque la taille du nanocrystal de GaN augmente de 1 à 11 nm. On note que les deux constantes diélectriques augmentent de façon notable entre 1 et 5 nm puis deviennent pratiquement constantes et valent respectivement 5 et 7 en accord avec ce que l'on trouve pour le GaN massif. Etant donné que les constantes diélectriques du matériau nanocristallin sont plus faibles que leurs homologues du matériau massif, l'on peut

affirmer la diminution de l'aptitude du nanocrystal à emmagasiner l'énergie électromagnétique. Ce résultat pour le GaN va à l'encontre de ce qui a calculé pour des nanocristaux d'arséniure de gallium mais en utilisant le modèle de Ravindra et al. [5].

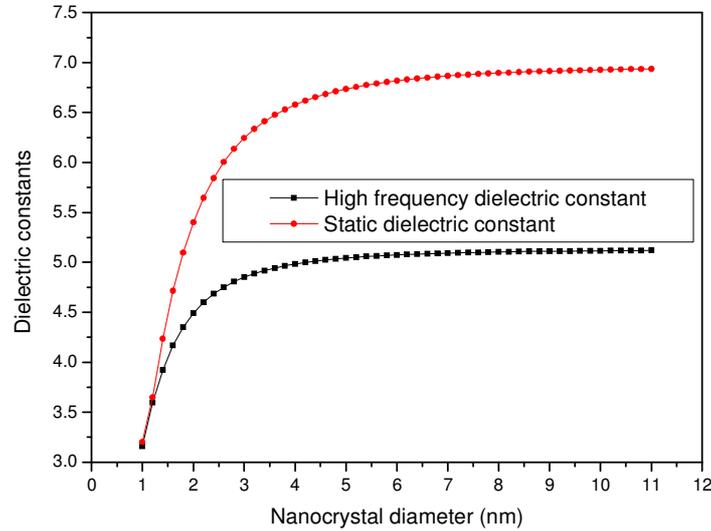


Fig. 4.9. Variation des constantes diélectriques statique et de haute fréquence en fonction de la taille du nanocrystal de GaN.

4.2.9. Charge effective transverse

La charge effective transverse e_T^* est un paramètre de base permettant de caractériser les propriétés diélectriques des matériaux à l'état solide. C'est une grandeur dynamique exprimant les effets de covalentité par rapport à une certaine valeur ionique [21].

La charge effective transverse est calculée par [2] :

$$e_T^* = \frac{\Delta z}{2} + \frac{4\alpha_p}{1+\alpha_p^2} \quad (4.7)$$

Où : $\Delta z = -z \text{ Ga} + z \text{ As}$, avec z étant la valence.

La variation de la charge effective transverse avec le diamètre du nanocrystal de GaN est montrée sur la Figure 4.10. L'on remarque que lorsque le diamètre du nanocrystal augmente e_T^* augmente d'abord rapidement jusqu'à environ 5 nm puis se stabilise

pratiquement. On conclut alors que e_T^* augmente en allant du GaN nanostructuré au GaN massif. Le confinement dans le GaN conduit par conséquent à une réduction de e_T^* . Ceci est va à l'encontre de ce qui a été rapporté dans la Réf. [5] concernant des nanocristaux de GaAs

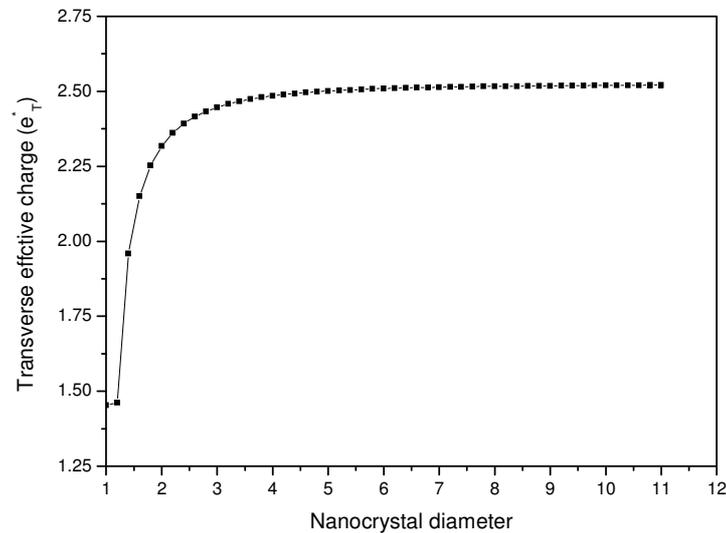


Fig. 4.10. Variation de la charge effective transverse en fonction de la taille du nanocristal de GaN.

4.3. Conclusion

Dans ce chapitre, ont été présentées les propriétés optoélectroniques du GaN nanostructuré ainsi que leur variation en fonction de la taille des nanocristaux, au vu d'examiner l'effet du confinement quantique sur les propriétés étudiées. L'on a pu montrer que cet effet affecte toutes les propriétés du matériau sous investigation en deçà d'une taille caractéristique des nanocristaux.

Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans la conclusion générale de notre travail.

Références Bibliographiques

- [1] M.L.Cohen and J.R.Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [2] N.Bouarissa, Effects of compositional disorder upon electronic and lattice properties of $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, *Phys. Lett. A* 245 (1998) 285.
- [3] N.Bouarissa, Electron and Positron Energy Levels and Deformation Potentials in Group-III Nitrides, *Phys. Status Solidi B* 231 (2002) 391.
- [4] N.Bouarissa, Electronic structure and lattice properties of zinc-blende InN under high pressure, *Eur. Phys. J. B* 26 (2002) 153.
- [5] N.H.M. El Wadiy, N.Bouarissa, M.A. Khan, Quantum confinement effects on the band structure and dielectric properties of nanostructured GaAs, *Phys. Scr.* 84 (2011) 015704.
- [6] A.Hafaiedh, N.Bouarissa, Quantum confinement effects on energy gaps and electron and hole effective masses of quantum well AlN, *Physica E* 43 (2011) 1638.
- [7] W.Nakwaski, Effective masses of electrons and heavy holes in GaAs, InAs, AlAs and their ternary compounds, *Physica B* 210 (1995) 1 and references cited therein.
- [8] J.R.Chelikowsky, T.J.Wagner, A.Jin, and J.H.Weaver, Valence- and conduction-band densities of states for tetrahedral semiconductors: Theory and experiment *Phys. Rev. B* 40 (1989) 9644.
- [9] N.Bouarissa, R.N.West, and H.Aourag, Positron annihilation in narrow-gap semiconductors, *Phys. Stat. Sol. (B)* 188 (1995) 723.
- [10] N.Bouarissa, Substrate effect on the electronic structure in $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$ and $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{InAs}$, *Infrared Phys. Technol.* 10 (1999) 423 and references cited therein.
- [11] A.Bechiri, N.Bouarissa, Energy band gaps for the $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ alloys lattice matched to different substrates, *Superlatt. Microstruct.* 39 (2006) 478 and references cited therein.

- [12] J.C.Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York, 1976.
- [13] W.A.Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Freeman, San Francisco, 1980.
- [14] S.Y.Davydov, S.K.Tikhonov, Pressure dependence of the dielectric and optical properties of wide-gap semiconductors ,Semiconductors 32 (1998) 947.
- [15] P.J.L.Herve, L.K.J.Vandamme, General relation between refractive index and energy gap in semiconductors, Infrared Phys. Technol. 35 (1994) 609.
- [16] V.P.Gupta, N.M.Ravindra, Comments on the Moss Formula,Phys. Stat. Sol. (B) 100 (1980) 715.
- [17] N.M.Ravindra,S.Auluck, V.K.Srivastava, on the penn gap in semiconductors, Phys. Stat. Sol. (B) 93 (1979) 155.
- [18] P.Giannozzi, S.Gironcoli, P.Pavone and S.Baroni, Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors ,Phys. Rev. B 43 (1991) 7231.
- [19] J.M.Wagner and F.Bechstedt, Pressure dependence of the dielectric and lattice-dynamical properties of GaN and AlN , Phys. Rev. B 62 (2000) 4526.
- [20] G.A.Samara, Temperature and pressure dependences of the dielectric constants of semiconductors ,Phys. Rev. B 27 (1983) 3494.
- [21] K.W.Lee and W.E.Pickett, Born effective charges and infrared response of LiBC, Phys. Rev. B 68 (2003) 085308.

CONCLUSION

Les objectifs que nous nous étions fixés dans le cadre de ce mémoire de magister ont été largement atteints.

En effet, nous avons examiné l'effet du confinement quantique sur les propriétés optoélectroniques du nitrure de gallium (GaN) nanostructuré dans la phase zinc blende. Nous avons étudié la variation de ces propriétés avec la taille des nanocristaux et nous avons déterminé le seuil (rayon de Bohr) en deçà duquel les effets du confinement quantique se montrèrent appréciables.

Cette étude a été menée dans le cadre de la méthode empirique du pseudopotentiel. Il est vrai que cette approche ne peut remplacer les méthodes du premier principe, cependant elle présente l'avantage de donner des résultats plus précis sans demander des temps de calculs aussi long que ceux des méthodes *ab initio*.

Les principaux résultats de notre travail se résument ainsi :

- Dans la structure des bandes du GaN nanostructuré, toutes les bandes sont affectées tout en conservant leur forme générale. Ces bandes sont généralement décalées mais avec des valeurs différentes.
- Le minimum de la bande de conduction est toujours au point Γ et le gap demeure direct.
- On note que les trois gaps $E_{\Gamma-\Gamma}$, $E_{\Gamma-X}$ et $E_{\Gamma-L}$ diminuent rapidement et de façon monotone lorsque le diamètre du nanocristal augmente puis deviennent pratiquement constants à partir d'une valeur de diamètre avoisinant les 5 nm.

Conclusion

- La largeur de la bande de valence de notre nanocristal de GaN augmente d'abord très rapidement puis présente un aspect de saturation lorsque la taille du nanocristal avoisine les 5nm. Les effets du confinement quantique réduisent alors la largeur de la bande de valence. Ceci est une indication du changement de l'ionicté du cristal.
- Les masses effectives des électrons et des trous lourds diminuent très rapidement lorsque la taille du nanocristal augmente de 1 à ≈ 5 nm puis demeurent pratiquement inchangées entre 5 et 11 nm.
- Le gap antisymétrique dans le GaN nanostructuré augmente non linéairement lorsque la taille du nanocristal augmente indiquant par conséquent une augmentation de l'ionicté du nanocristal.
- L'ionicté présente une augmentation non linéaire avec l'augmentation de la taille du nanocristal. Ainsi, le caractère ionique de notre matériau augmente à mesure que la taille du nanocristal augmente. Un tel comportement a été déjà prédit par l'étude du gap antisymétrique.
- L'indice de réfraction augmente d'abord très rapidement entre 1 et 5 nm puis reste pratiquement inchangé entre 5 et 11 nm. On peut donc affirmer que toute augmentation de la taille du nanocristal entre 1 et 5 nm réduit considérablement le gap d'énergie et augmente sensiblement l'indice de réfraction.
- Les constantes diélectriques statique et de haute fréquence augmentent de façon notable entre 1 et 5 nm puis deviennent pratiquement constantes et valent respectivement 5 et 7 en accord avec ce que l'on trouve pour le GaN massif. Etant donné que les constantes diélectriques du matériau nanocristallin sont plus faibles que leurs homologues du matériau massif, l'on peut affirmer la diminution de l'aptitude du nanocristal à emmagasiner l'énergie électromagnétique.
- La charge effective transverse augmente d'abord rapidement lorsque le diamètre du nanocristal augmente jusqu'à environ 5 nm puis se stabilise pratiquement. Le confinement dans le GaN conduit par conséquent à une réduction de cette charge effective transverse.

Nos résultats concernant l'effet du confinement quantiques sur les propriétés optoélectroniques du GaN nanostructuré sont généralement en bon accord avec la tendance globale des données expérimentales et/ou théoriques disponibles dans la littérature pour

Conclusion

d'autres nanomatériaux tels que le GaAs, l'AlN ou le CdS, et peuvent servir de référence vu le manque de données sur le GaN nanostructuré.

Enfin, il serait très intéressant, comme perspective du présent travail de procéder à la synthèse des nanocristaux de GaN pour d'éventuelles applications optoélectroniques telles que les lasers ou les cellules photovoltaïques de troisième génération.