



Titre: Propriétés optoélectroniques d'hétérostructures de Ga(In)AsN
Title:

Auteur: Stéphane Turcotte
Author:

Date: 2008

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Turcotte, S. (2008). Propriétés optoélectroniques d'hétérostructures de Ga(In)AsN
Citation: [Ph.D. thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/8169/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8169/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Patrick Desjardins, & Richard Leonelli
Advisors:

Programme: Unspecified
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES D'HÉTÉROSTRUCTURES DE Ga(In)AsN

STÉPHANE TURCOTTE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)

JUIN 2008

© Stéphane Turcotte, 2008.



Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-46119-8

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-46119-8

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES D'HÉTÉROSTRUCTURES DE Ga(In)AsN

présentée par : TURCOTTE Stéphane

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. MÉNARD David, Ph.D., président

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LEONELLI Richard, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph.D., membre

M. MORRIS Denis, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Cette thèse m'a permis de m'enrichir aux plans scientifique et technique mais également au plan humain. Sur tous ces aspects, je me dois de remercier chaleureusement mes directeurs de recherche Patrick Desjardins et Richard Leonelli, qui m'ont apporté un appui indéfectible tout au long de mes travaux. Merci à Patrick pour sa rigueur et son positivisme continu. Ses connaissances variées et son goût de l'efficacité ont été un grand atout et suscitent mon admiration. Merci pour son écoute et ses conseils généreux et avertis. C'est avec une immense reconnaissance que je le remercie de m'avoir donné la chance de m'épanouir au plan professionnel. Merci à Richard, dont la simplicité et la maturité m'ont beaucoup apporté. Sa profondeur scientifique et son expertise ont été d'une grande aide tout au long de ce projet. Merci enfin pour sa bonne humeur contagieuse.

Merci aux membres du jury Denis Morris, David Ménard et Sébastien Francoeur qui m'ont fait honneur en acceptant de consacrer du temps à la lecture de ce texte. Leurs recommandations précieuses ajouteront beaucoup de valeur au présent document.

Je voudrais également remercier Remo A. Masut qui a généreusement donné de son temps en collaborant activement à plusieurs étapes du projet. Sa rigueur scientifique exceptionnelle et son humanisme m'impressionneront toujours.

Un grand merci à Jean-Nicolas Beaudry, mon proche collaborateur, d'avoir effectué un doctorat ! Les croissances qu'il a réalisées ont laissé au groupe un grand héritage d'échantillons de très bonne qualité. Ceci m'a donné une grande flexibilité de caractérisation et la possibilité d'analyser plusieurs aspects des nitrures dilués. Je remercie aussi Jean-Nicolas pour sa générosité en ce qui a trait à certains clichés de TEM et de diffraction qu'il m'a fourni. D'autre part, Jean-Nicolas a fait preuve d'une immense disponibilité à mon égard. À travers nos échanges et nos discussions, toujours très fructueux, s'est également développée une grande complicité.

Un grand merci à Nikolay Shtinkov pour sa patience et son goût du travail bien fait. Je me suis compté extrêmement chanceux d'être initié à des calculs théoriques par un tel expert. Sa grande disponibilité et son vif intérêt m'ont permis d'accomplir de grands progrès en tant que chercheur.

J'ai pu développer beaucoup d'aspects techniques et scientifiques par le concours de Ghaouti Bentoumi, qui s'est toujours montré généreux et attentionné. Son expérience en caractérisation optique m'a permis de rapidement saisir ce qu'implique la recherche expérimentale.

Je tiens à remercier Stéphane Larouche pour m'avoir initié aux aléas des mesures ellipsométriques et à l'analyse des résultats qui en découlent. Il s'est montré extrêmement disponible et rigoureux, le tout dans un contexte très plaisant. De plus, je remercie Ludvik Martinu pour l'utilisation de l'ellipsomètre et pour son appui sincère au cours de mes progrès en recherche.

Les besoins techniques urgents sont très souvent assumés par les techniciens, pour lesquels j'ai un grand respect et je suis très reconnaissant. À cet égard, je veux remercier particulièrement Joël Bouchard et Robert Rinfret.

Merci aussi à Colin-Nadeau Brosseau pour son aide en ce qui a trait aux aspects informatiques d'acquisition des données qui ont été utilisés pour le système de photoréfectance. Par ailleurs, ses qualités d'expérimentateurs, sa curiosité et son humour ont rendu mon travail des plus agréables.

Un merci spécial à Annie Lévesque dont la collaboration a été cruciale pour l'obtention de clichés de TEM supplémentaires. Annie s'est aussi montrée disponible pour discuter de questions scientifiques et je suis content qu'elle ait pu m'initier un peu à la microscopie à force atomique afin d'élargir mes horizons.

Ce travail a été grandement facilité par le concours du Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), du Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies du Québec (FQRNT) et de la Fondation de Polytechnique par l'entremise de l'octroi de bourses majeures aux cycles supérieures. En plus de fournir une grande liberté financière à l'étudiant, ces appuis constituent une importante marque de confiance et une grande source de motivation.

La curiosité intellectuelle, la vivacité d'esprit et le support de mes collègues ont aussi rendu mon travail plaisant en plus d'être enrichissant.

Je salue notamment, au Pavillon J.-Armand Bombardier, Jean-Nicolas Beaudry, Samuel Lambert Milot, Annie Lévesque, Carolyn Dion, Cédrik Coïa, Louis Forest, Vincent Boucher, Alexandre Chateaufort, Martin Tremblay, Carla Aguirre Carmona, Simon Gaudet et Louis-François Arsenault. Bien que nos discussions s'amorçaient sur un sujet scientifique, elles dérivait parfois vers des questions de société ou d'actualités sceptiques !

À Polytechnique, salutations à Richard Vernhes, le dompteur d'ellipsomètre, Stéphane Larouche, Jean-Michel Lamarre et Sylvain Tambourgi. À l'Université de Montréal, je salue Colin-Nadeau Brosseau, Mathieu Perrin, Guillaume Gélinas et Ali Lanacer. J'ai apprécié les nombreuses discussions avec ces collègues.

La réalisation de mes projets et mes choix de carrière ont toujours été appuyés par mes parents Nicole et Richard. Ils ont tout mis en œuvre pour que je sois instruit et je leur en suis et serai éternellement reconnaissant. Ils m'ont appuyé financièrement à mes débuts mais m'ont surtout fourni un soutien inébranlable.

Merci enfin à Geneviève, François, Daphné, Frédéric, Jonathan, Mathieu, Pierre-Hérol et Jean-Frédéric pour leur appui, leur foi en moi et leur joie de vivre !

RÉSUMÉ

Les récents développements des méthodes de croissance des semi-conducteurs ont rendu possible, depuis une dizaine d'années, la formation d'alliages de nitrures dilués de Ga(In)AsN, pouvant être crûs en accord de maille sur le GaAs. Bien que la composition d'azote dans ces alliages soit limitée à quelques pourcents en raison de la faible solubilité de l'azote dans les matériaux Ga(In)As, on observe que l'incorporation d'une faible quantité d'azote ($< 2\%$) produit une réduction spectaculaire de la bande interdite comparé à ce qui est obtenu dans les matériaux III-V traditionnels. Cette diminution est également accompagnée d'une baisse importante du paramètre de maille du matériau. Ces deux caractéristiques ouvrent donc la voie à une plus grande gamme d'alliages pouvant œuvrer aux longueurs d'onde des télécommunications. L'étude des propriétés des nitrures dilués Ga(In)AsN revêt donc un important intérêt au plan technologique.

Cependant, plusieurs aspects fondamentaux de l'effet de l'azote sur les propriétés optoélectroniques dans les composés III-V-N demeurent mal connus. Or, l'optimisation des performances des dispositifs optoélectroniques requiert une meilleure compréhension des propriétés intrinsèques de ces alliages, soit particulièrement de leur fonction diélectrique et de leur structure de bandes. L'objet de cette thèse vise donc à apporter une meilleure compréhension de certains de ces aspects méconnus.

La grande électronégativité et le petit rayon de l'azote font en sorte que cet atome induit des fluctuations de potentiel locales. Ces distorsions engendrent chez les nitrures dilués deux effets complémentaires : une perturbation de la dispersion des bandes et une détérioration graduelle des propriétés optiques par l'entremise d'élargissements anormaux des transitions optiques.

Il est accepté que l'azote engendre une perturbation significative des bandes de conduction du matériau hôte. La perte de symétrie du cristal hôte est à l'origine du comportement des deux premières bandes de conduction. Cependant, la première bande

de conduction est également affectée par des niveaux de paires générés par l'incorporation d'azote. Ces niveaux liés sont dus à l'interaction entre les plus proches voisins d'azote dans le matériau hôte et se situent près de la bande de conduction du GaAs et du GaP. L'effet de ces niveaux contribue donc aussi à la décroissance de la bande interdite observée avec l'incorporation d'azote, qui se manifeste en raison de la perte de symétrie du cristal hôte. Puisque la position en énergie du maximum de la bande de valence n'est pas réputée être significativement affectée par l'azote, l'effet de cet atome sur les bandes de valence a été négligé. Il convient donc de vérifier si l'effet de l'azote se limite bien qu'aux bandes de conduction.

Il est connu qu'une transition d'énergie supérieure à la transition fondamentale de l'alliage (E_-) soit observable par photoréflectance dans les alliages III-V-N, alors qu'une telle transition ne se manifeste pas en absence d'azote dans les autres composés semi-conducteurs. On note cette transition E_+ . Un modèle empirique très simple, le BAC (pour *band anticrossing model*) s'est employé à décrire avec succès les énergies de transitions E_- et E_+ autour du point Γ , le point de plus haute symétrie cristalline. Or, plusieurs observations soulèvent le fait que les sous-bandes de conduction reliées aux transitions E_- et E_+ présentent un comportement nettement non parabolique. Une description de la structure de bandes des alliages III-V-N s'étendant à toute la zone de Brillouin devient alors nécessaire.

Les méthodes théoriques qui considèrent des effets hétérogènes fournissent la description la plus rigoureuse des nitrures dilués. Cependant, ces techniques sont trop complexes et lourdes en temps de calcul pour décrire efficacement les propriétés optiques d'hétérostructures. Quant à elle, la méthode de liaisons fortes permet la description d'hétérostructures de semi-conducteurs III-V courants. Tirant profit de cette capacité, elle est jumelée à la description empirique du modèle BAC, pour étendre la description de la structure de bandes des alliages III-V-N à toute la zone de Brillouin. Le modèle obtenu demeure alors suffisamment simple pour décrire les propriétés optiques de ces matériaux et leurs hétérostructures quantiques. Les résultats de ce modèle pour la

structure de bandes et les énergies de transitions dans le GaInAsN et le GaPN sont présentés afin d'en démontrer la validité pour plusieurs alliages III-V-N différents. Son application au GaP(N), un matériau qui devient à bande interdite directe par l'incorporation d'azote, témoigne également de sa capacité à décrire les effets de l'azote en différents points de la zone de Brillouin.

Nous présentons également l'évolution de la fonction diélectrique du système modèle GaAsN pour différents contenus en azote, de façon suffisamment sensible pour détecter la contribution des transitions E_- , $E_- + \Delta_{so}$ (SO pour *split-off*) et E_+ sur les constantes optiques de l'alliage. Ces contributions sont quantifiées à travers l'analyse de la répartition des forces d'oscillateurs de ces transitions. En accord avec ce qui est attendu, la force d'oscillateur relative de la transition E_+ gagne en importance au fur et à mesure que plus d'azote s'incorpore. Néanmoins, celle de la transition $E_- + \Delta_{so}$ augmente aussi de façon très significative. Pour compléter cette analyse, nous constatons que la grandeur du coefficient d'absorption au seuil n'augmente que très légèrement pour quelques pourcents d'azote. Puisque les transitions E_- et $E_- + \Delta_{so}$ impliquent la même bande de conduction, la modification de la force d'oscillateur relative de la transition $E_- + \Delta_{so}$ par rapport à la transition E_- est décrite par une réduction de la courbure de la bande de valence SO. Ainsi, alors que l'effet de l'azote sur les bandes de valence n'est généralement pas pris en compte, nous mettons en évidence qu'une perturbation de ces bandes se produit également.

Une étude comparative de l'évolution du coefficient d'absorption au seuil pour le GaAsN et le GaInAsN est par la suite présentée. Tout comme pour le GaAsN, le GaInAsN voit la magnitude de son seuil d'absorption augmenter légèrement avec l'incorporation d'azote. Or, aux faibles compositions d'azote considérées, même une faible variation correspond à des changements importants par rapport à ce qui est observé dans les alliages III-V courants. En effet, une diminution de la bande interdite dans ces derniers s'accompagne d'une diminution de la valeur du coefficient d'absorption au seuil, contrairement à l'augmentation observée dans le cas du

Ga(In)AsN. Enfin, alors que le coefficient au seuil est supérieur dans le GaAs et qu'il diminue en ajoutant de l'indium vers l'InAs, nous observons que le GaInAsN a un coefficient d'absorption au seuil systématiquement plus élevé que pour le GaAsN.

À partir de l'étude de propriétés fondamentales de ces matériaux, notre analyse démontre que la description de leur structure de bandes se distingue largement de ce qui est connu pour les alliages III-V courants. Cette dernière doit être adaptée pour tenir compte de la plus grande complexité des composés III-V-N.

En parallèle, l'environnement chimique local de l'atome d'azote dans la matrice hôte évolue au fur et à mesure qu'on l'incorpore. La création de paires d'azote, puis d'agrégats génère des fluctuations qui entraînent notamment une diminution de l'intensité d'émission et à un élargissement accéléré de la transition optique fondamentale. Pour étudier cet aspect, nous présentons enfin les résultats de l'analyse des propriétés optiques d'hétérostructures quantiques de GaAsN/GaAs. Celle-ci nous permet dans un premier temps de confirmer la capacité du modèle de liaisons fortes à décrire les énergies de transition et le confinement dans des hétérostructures quantiques d'alliages III-V-N. Par ailleurs, nous démontrons expérimentalement la présence du pic excitonique fondamental du GaAsN confiné jusqu'à des compositions un peu plus élevées que dans le cas du GaAsN volumique. Ce pic s'élargit et disparaît, de façon similaire à ce qui est observé dans le matériau massif. Aussi, l'absorption due au continuum présente un élargissement beaucoup plus important que ce qui est attendu dans des puits quantiques formés d'alliages III-V. Nous présentons l'analyse des spectres d'absorption à partir d'un modèle que nous avons élaboré pour en extraire les contributions à l'élargissement et l'évolution de ce dernier, en fonction de l'incorporation d'azote. La grandeur de cet élargissement devient beaucoup trop importante pour n'être attribuée qu'au désordre compositionnel ou à des effets extrinsèques. Par ailleurs, en accord avec les résultats volumiques, nous démontrons que cet élargissement est plus de deux fois plus importants que ce qui est attendu pour un alliage ternaire courant. La contribution du désordre configurationnel, soit la

déformation de l'environnement chimique local en présence d'azote, vient donc s'ajouter à celle du désordre compositionnel pour expliquer l'élargissement anormal observé.

Cette étude s'intéresse donc à la dualité des effets de l'azote sur les propriétés optoélectroniques des alliages et hétérostructures de Ga(In)AsN. Les distorsions au sein de ces alliages en perturbent la formation des bandes, puis entraînent une détérioration graduelle de leurs propriétés optiques.

ABSTRACT

Recent developments of semiconductor growth techniques have made possible, since a decade, the synthesis of Ga(In)AsN dilute nitrides, that can be grown lattice-matched to GaAs. Even if the nitrogen composition of those alloys is limited to a few percents due to the low solubility of nitrogen in Ga(In)As materials, one observes that the incorporation of small nitrogen quantities ($< 2\%$) leads to a spectacular band gap reduction compared to what is obtained in traditional III-V materials. This band gap shrinkage is also accompanied by an important decrease of the lattice parameter of the material. Those two characteristics opens the way to a wider group of materials to be used in telecommunication wavelength range. Thus, the study of the properties of Ga(In)AsN dilute nitrides is of major technological interest.

However, many fundamental aspects of the effect of nitrogen on the optoelectronic properties of III-V-N compounds remain very weakly known. The optimization of the performance of the optoelectronic devices requires a deeper understanding of the intrinsic properties of these alloys and thus of their dielectric function and their band structure. The goal of this thesis is to bring a better knowledge of some of these less known aspects.

The high electronegativity et the small radius of the nitrogen atom induce local potential fluctuations. Those distorsions leads to two complementary effects in dilute nitrides: a perturbation of the band dispersion and a gradual deterioration of the optical properties, notably through the abnormal broadening of the optical transitions.

It is accepted that nitrogen leads to a significant perturbation of the conduction bands of the host material. The loss of symmetry of the host crystal is at the origin of the behavior of the first two conduction bands. However, the first conduction band is also affected by the pair levels generated by the incorporation of nitrogen. Those bound levels are present due to the interaction between nitrogen nearest neighbors in the host

material and are located near the band edge of GaAs and of GaP. Therefore, the effect of these levels also contributes to the decrease of the band gap observed with nitrogen incorporation, which occur due to the loss of symmetry of the host crystal. Since the energy position of the valence band edge is not reputed to be significantly affected by nitrogen, the effect of this atom on the valence bands has been neglected. The fact that the effects of nitrogen are limited to the conduction bands thus needs to be verified.

Photoreflectance on III-V-N alloys is known to manifest a transition higher in energy compared to the alloy fundamental transition (E_-), while this is not observed for nitrogen-free semiconductors. This transition is labelled E_+ . A very simple empiric model, the band anticrossing model (BAC model), allows the description of the energies of the E_- and E_+ transitions, in the vicinity of the Γ point, the highest point of crystal symmetry. Now, many observations have highlighted the fact that the E_- and E_+ transition-related subbands present a high non-parabolicity. A description of the band structure of III-V-N alloys over the entire Brillouin zone thus becomes necessary.

Theoretical methods that takes into account heterogeneous effects offer the most rigorous description of dilute nitrides. However, these techniques are too complex and time consuming to describe the optical properties of heterostructure in an efficient way. On the other hand, the tight-binding approach allows the description of common III-V semiconductor heterostructures. This capability is combined with the empirical description of the BAC model to extend the description of the band structure of III-V-N alloys over the entire Brillouin zone. The model thus obtained remains sufficiently simple to describe those materials and their quantum heterostructures. The results of this model for the band structure of both GaInAsN and GaPN alloys are used to demonstrate the capability of the model to describe different III-V-N alloys. Its ability to describe GaP(N), for which the band gap becomes direct with nitrogen incorporation, also show its capacity to describe the effects of nitrogen at different Brillouin zone points.

The evolution of the dielectric function of the GaAsN reference system under different nitrogen contents is also presented, with high enough sensitivity to detect the contributions to the alloy optical constants that are attributed to the E_- , $E_- + \Delta_{so}$ (SO for *split-off*) and E_+ transitions. Those contributions are quantified through the analysis of the distribution of the oscillator strengths of these transitions. As expected, the relative oscillator strength of the E_+ transition increases as nitrogen is incorporated. Besides, that of the $E_- + \Delta_{so}$ also increases very significantly. To complete this analysis, the absorption coefficient at threshold increases only weakly with a few percents of nitrogen. Since the E_- and $E_- + \Delta_{so}$ transitions involve the same conduction band, the observed variation of the relative oscillator strength of the $E_- + \Delta_{so}$ transition over that of E_- transition is described by a reduction of the SO valence band curvature. Therefore, while the effects of nitrogen on the valence bands are not generally considered, we provide evidences that a perturbation also occurs for these bands.

A comparative study of the evolution of the absorption coefficient at threshold for GaAsN and GaInAsN is then presented. As for GaAsN, the magnitude of the absorption at threshold in Ga(In)AsN increases weakly with nitrogen incorporation. Considering the low nitrogen composition of the layers, a weak variation still corresponds to important changes compared to what is observed in common III-V alloys. Indeed, a decrease of the band gap value in the latter comes with a reduction of the absorption coefficient value at threshold, contrarily to the observed increase in Ga(In)AsN. Finally, while the absorption coefficient at threshold decreases from GaAs to InAs as more indium is incorporated, the absorption coefficient at threshold of GaInAsN layers is systematically higher than that of GaAsN layers.

From the study of the fundamental properties of these materials, our analysis show that the description of the effect of nitrogen on the band structure can be clearly distinguished from what is known for common III-V alloys. The description of the latter thus needs to be adapted, in order to account for the higher complexity of III-V-N compounds.

In parallel, the local chemical environment of the nitrogen atom within the host matrix evolves as nitrogen incorporates. The creation of nitrogen pairs and then of clusters generates fluctuations which lead to a quenching of the intensity of emission and accelerates the broadening of the fundamental optical transition. To study of this aspect, we present the results of the analysis of the optical properties of GaAsN/GaAs quantum heterostructures. Firstly, this allows us to confirm the capability of the tight-binding model to describe the transition energies and the confinement in III-V-N quantum heterostructures. Then, we demonstrate by experimental means the presence of the fundamental excitonic peak in confined GaAsN, up to compositions higher than in the case of the bulk material. This peak broadens and vanishes, in a way similar to what is observed for the bulk material. Moreover, the absorption from the continuum broadens a lot more than what is expected for heterostructures based on common III-V alloys. We present the analysis of the absorption spectra based on a model that we developed to extract the broadening contributions and their evolution with nitrogen incorporation. The magnitude of this broadening becomes too large to be attributed to the alloy compositional disorder or to extrinsic effects only. Besides, in agreement with bulk results, we show that this broadening is more than two times larger than what is expected for a common ternary alloy. The contribution of the configuration disorder, for instance the distortion of the local chemical environment with nitrogen, thus adds to that of the compositional disorder to explain the observed abnormal broadening.

This study thus focuses on the duality of the effects of nitrogen on the optoelectronic properties of Ga(In)AsN alloys and heterostructures. The distortions in these alloys perturbs their band formation and then gradually deteriorates their optical properties.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-------|
| REMERCIEMENTS..... | iv |
| ABSTRACT..... | xii |
| TABLE DES MATIÈRES | xvi |
| LISTE DES TABLEAUX..... | xx |
| LISTE DES TABLEAUX..... | xx |
| LISTE DES FIGURES | xxiii |
| Chapitre 1 Introduction et objectifs | 1 |
| 1.1 : Les semi-conducteurs III-V | 1 |
| 1.2 : L'azote comme impureté isoélectronique | 3 |
| 1.3 : Le Ga(In)AsN, l'exception des semi-conducteurs III-V..... | 6 |
| 1.4 : Motivations et applications | 9 |
| 1.5 : Sujets de controverses au niveau des nitrures dilués | 16 |
| 1.6 : Objectifs et organisation de la thèse | 18 |
| 1.7 : Collaborations et communications scientifiques | 19 |
| Chapitre 2 État des connaissances | 22 |
| 2.1 : Structure de bande : Expérimentation et modélisation | 22 |
| 2.1.1 : Généralités..... | 22 |
| 2.1.2 : Matériau hôte : GaAs | 23 |
| 2.1.3 : Régimes d'incorporation d'azote | 25 |
| 2.1.4 : Caractéristiques singulières du régime intermédiaire | 30 |
| 2.1.5 : Modèles décrivant les semi-conducteurs III-V-N | 35 |
| 2.1.6 : Observation de perte de symétrie : le cas du GaAsN..... | 45 |
| 2.2 : GaInAsN | 47 |

| | |
|--|----|
| 2.3 : GaPN..... | 49 |
| 2.4 : Dégradation des propriétés optiques | 50 |
| 2.5 : Hétérostructures quantiques..... | 52 |
| Chapitre 3 Techniques expérimentales et théoriques | 56 |
| 3.1 : Épitaxie des nitrures dilués | 56 |
| 3.2 : Diffraction des rayons X à haute résolution | 58 |
| 3.1.1 : Diffractomètre | 58 |
| 3.1.2 : Principes de la diffraction des rayons X..... | 59 |
| 3.1.3 : Cas des couches multiples..... | 61 |
| 3.4 : Modèle de liaisons fortes | 62 |
| 3.4.1 : L'hamiltonien TB semi-empirique..... | 64 |
| 3.4.2 : Prise en compte de la contrainte..... | 68 |
| 3.4.3 : Adaptation aux nitrures dilués..... | 69 |
| 3.5 : Absorption optique..... | 72 |
| 3.6 : Photoluminescence et photoluminescence excitée | 76 |
| 3.6.1 : Photoluminescence..... | 76 |
| 3.6.2 : Excitation de photoluminescence..... | 79 |
| 3.7 : Photoréflectance..... | 83 |
| 3.7.1 : Mécanismes de la réflectance modulée..... | 83 |
| 3.7.2 : Éléments expérimentaux | 88 |
| 3.7.3 : Analyse des spectres de photoréflectance | 91 |
| 3.8 : Ellipsométrie | 92 |
| 3.8.1 : Composantes d'un ellipsomètre | 93 |
| 3.8.2 : Variables ellipsométriques | 94 |
| 3.8.3 : Obtention de la fonction diélectrique | 95 |
| 3.8.4 : Modèle paramétrique de points critiques | 96 |
| Chapitre 4 Calculs de la structure électronique d'alliages semi-conducteurs dilués | |
| III-V-N à l'aide d'un modèle de liaisons fortes empirique..... | 99 |

Article 1 : Empirical tight-binding calculations of the electronic structure of dilute

III–V–N semiconductor alloys..... 100

4.1 : Résumé de l'article 101

4.2 : Abstract 102

4.3 : Introduction..... 102

4.4 : Theoretical model 104

4.5 : InGaAsN 105

4.6 : GaPN..... 107

4.7 : Conclusions..... 110

4.8 : Acknowledgements..... 111

Chapitre 5 Mise en évidence de perturbations des bandes de valence dans le GaAsN 112

Article 2 : Evidence of valence band perturbations in GaAsN/GaAs(001): A combined

variable-angle spectroscopic ellipsometry and modulated photoreflectance

investigation..... 113

5.1 : Résumé de l'article 114

5.2 : Abstract 115

5.3 : Introduction..... 115

5.4 : Experimental details..... 117

5.5 : Results..... 119

5.6 : Discussion..... 128

5.7 : Conclusions..... 136

5.8 : Acknowledgements..... 137

Chapitre 6 Augmentation singulière du coefficient d'absorption avec l'incorporation

d'azote dans les alliages GaAsN et GaInAsN..... 138

Article 3 : Variation of the absorption coefficient with nitrogen content in GaAsN and

GaInAsN grown on GaAs (001) 139

6.1 : Résumé de l'article 140

6.2 : Abstract 141

| | |
|--|-----|
| 6.3 : Introduction..... | 141 |
| 6.4 : Experiments | 143 |
| 6.5 : Results..... | 144 |
| 6.6 : Discussion..... | 147 |
| 6.7 : Conclusions..... | 152 |
| 6.8 : Acknowledgements..... | 152 |
| Chapitre 7 Hétérostructures quantiques..... | 153 |
| 7.1 : Mise en contexte | 153 |
| 7.2 : Caractéristiques des hétérostructures étudiées..... | 156 |
| 7.3 : Résultats optiques | 165 |
| 7.3.1 : Série 1 : puits quantiques simples | 167 |
| 7.3.2 : Série 2 : puits quantiques multiples..... | 169 |
| 7.3.3 : Analyse des énergies de transition et du confinement | 172 |
| 7.3.4 : Analyse de l'élargissement du seuil | 175 |
| 7.3.5 : Effet d'un recuit sur les propriétés optiques..... | 183 |
| Chapitre 8 Discussion générale | 188 |
| 8.1 : Singularité des alliages III-V-N | 188 |
| 8.2 : Perturbations des bandes..... | 190 |
| 8.3 : Dégradation des propriétés | 196 |
| Chapitre 9 Conclusions, perspectives et recommandations..... | 198 |
| 9.1 : Conclusions..... | 198 |
| 9.2 : Perspectives et Recommandations..... | 202 |
| RÉFÉRENCES | 205 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|--------------|--|-----|
| Tableau 1-1. | Électronégativité et dimension du rayon covalent des principaux éléments chimiques que l'on retrouve en micro-électronique et en optoélectronique. Tiré de la référence [15]. Présentation inspirée de la référence [16]. | 5 |
| Tableau 1-2. | Principales impuretés isoélectroniques connues et leur composé hôte. La différence relative en électronégativité et en dimension du rayon covalent entre l'impureté et l'élément qu'elle substitue est également donnée. Présentation inspirée de la référence [16]. | 6 |
| Tableau 1-3. | Paramètre de courbure C pour plusieurs composés III-V courants. | 8 |
| Tableau 2-1. | Principales transitions optiques dans le GaAs. Les points critiques et bandes impliquées ainsi que les énergies de transition à 300 K sont explicitées. | 24 |
| Tableau 2-2. | Décalages de bande de valence (ΔE_V) recensés dans la littérature. Le numéro de référence permet de retrouver l'article cité dans bibliographie. | 54 |
| Tableau 3-1. | Hamiltonien d'un modèle de liaisons fortes de paramétrisation sp^3s^* pour un semi-conducteur zincblende (cation (c) et anion (a)) | 66 |
| Table 4-1. | Calculated X and L critical point transition trends with nitrogen content, taking a linear approximation between $x = 0$ and $x = 0.03$, compared to experimental data ²¹⁰ for $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. | 110 |
| Table 5-1. | $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layer parameters. | 120 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| Table 5-2. | Fitting parameters (C , γ and E_t) used for the low-field modeling of the main transitions (E_- , $E_- + \Delta_{so}$, and E_+) visible in PR spectra. The estimated uncertainties in the values for the amplitude and the broadening are $\pm 2\%$ and ± 0.8 meV, respectively while they are well within ± 5 meV for the transition energies..... | 125 |
| Table 5-3. | GaAs _{1-x} N _x VASE fitting parameters: Amplitude, broadening, and energy position, are given for the three main transitions. The last column gives the relative oscillator strength S_{rel} for the $E_- + \Delta_{so}$ transition. The estimated uncertainties in the values for transition energies are ± 10 meV for the E_- transition and ± 20 meV for the $E_- + \Delta_{so}$ and the E_+ transitions. For the amplitudes, the uncertainties are ± 0.005 , ± 0.01 and ± 0.004 for the E_- , the $E_- + \Delta_{so}$ and the E_+ transitions, respectively. The broadening uncertainty is ± 7 meV for the E_- transition. For the subtle $E_- + \Delta_{so}$ and the E_+ transitions, it is estimated to be of the order of the broadening value..... | 130 |
| Table 6-1. | Compositions x and y and thickness d_L of the samples reported in this work. | 146 |
| Tableau 7-1. | Série 2 : Paramètres décrivant les MPQ obtenus de l'analyse HRXRD en utilisant la composition moyenne. ML correspond à une monocouche. L'incertitude sur la composition est d'environ ± 0.0008 alors que celles sur l'épaisseur sont de $\pm 9\%$ et $\pm 6\%$ pour la barrière de GaAs et le puits de GaAsN, respectivement. Cette incertitude est obtenue en utilisant une précision de 0.001 degré pour la courbe XRD et une incertitude de 0.3 sur t_2/t_1 | 161 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Tableau 7-2. | Série 1 : Paramètres décrivant les PQ simples. Série 2 : Résultats de simulations tenant compte d'effets dynamiques pour les MPQ mesurés par HRXRD. L'erreur sur la composition est de ± 0.001 alors que celle sur l'épaisseur des puits de GaAsN et des barrières de GaAs est respectivement de $\pm 3 \%$ et $\pm 2 \%$ | 162 |
| Tableau 7-3 | Valeurs des paramètres utilisés pour l'ajustement des résultats d'absorption avec l'équation (48). Les paramètres initiaux suivants ont été employés pour $x = 0.0005$: $E_{ex} = 1.490$; $\Gamma_{XG} = 1$ meV; $\Gamma_{XL} = 0.5$ meV; $E_1 = 1.492$ eV; $E_b = 4.9$ meV et $\Gamma_G = 5$ meV. La valeur de Γ_{XL} trouvée pour $x = 0.0005$, i.e. 1 meV, est maintenue fixe pour les autres échantillons. | 177 |
| Tableau 7-4. | Valeurs de Γ_{NG} de chaque échantillon de la série 2, déterminées à partir des valeurs de Γ_G obtenues au Tableau 7-3 et de l'équation (50)...... | 179 |

LISTE DES FIGURES

- Figure 1-1. Bandes interdites de différents semi-conducteurs utilisés en optoélectronique en fonction de leur paramètre de maille. Les lignes continues représentent les cas intermédiaires (ternaires) entre des composés binaires. Tiré de la référence [2].2
- Figure 1-2. Schéma représentant les décalages de bandes de valence et de conduction pour l'InGaAs, le GaAsN et le GaInAsN. Présentation autorisée par ©1998 IEE. 11
- Figure 1-3. Spectre d'émission solaire en fonction de la longueur d'onde. Les lettres correspondent respectivement aux valeurs de bande interdite du : A, InGaP; B, GaAs; C, GaInAsN et D, Ge. Figure tirée du site du compte rendu de conférence des professeurs de physique australiens 2005. 14
- Figure 1-4. Technologie actuelle de cellule photovoltaïque multijonction (à gauche) et technologie envisagée avec le GaInAsN (à droite). La gamme d'énergie à laquelle chaque étage a été conçu pour absorber est également indiquée. Tiré des travaux de Friedman.⁴³ Figure reproduite avec la permission de l'éditeur..... 15
- Figure 2-1. Réseaux direct (a) et réciproque (b) du GaAs. a est le paramètre de maille du réseau direct cubique à faces centrées (CFC). En b), les lettres représentent différents points critiques de la première zone de Brillouin du réseau réciproque (cubique centré) du réseau direct CFC. Figure reproduite avec la permission de *Springer Science + Business Media*. ..24
- Figure 2-2. Structure de bande du GaAs. Les principaux points critiques y sont représentés par des lettres ainsi que par un chiffre, par convention. Figure reproduite avec la permission de *Springer Science + Business Media*. ..25

- Figure 2-3. Spectre de PL du GaAsN en fonction de la concentration d'azote. Régime ultra-dilué B) : les lignes NN_i sont associées à des paires d'azote, dont l'apparition est prédite par la théorie,⁶⁵ tandis que les pics Y_i sont attribués aux transitions de l'alliage proprement dit. Régime intermédiaire C) : à partir d'une concentration d'environ $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (0.1% d'azote), le spectre de PL s'apparente à celui d'un alliage, c'est-à-dire la présence d'un seul pic, Y_2 , associé à la transition bande-à-bande fondamentale. Ce pic traverse la région où les paires sont observées. Ceci révèle déjà la diminution de la bande interdite avec une très faible incorporation d'azote⁶⁸ également prédite par la théorie.⁶⁵ Selon la plupart des données de la littérature, les états liés d'azote restent figés suite au passage des états perturbés de la bande de conduction.^{66,68} Figure tirée des travaux de Makimoto.⁶⁹28
- Figure 2-4. Comportement de la masse effective du $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la composition d'azote (x) telle que recensée par les références a) [26] et b) [79].....31
- Figure 2-5. Spectre de photoréfectance à température ambiante pour le $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes compositions d'azote x et d'indium y . Pour une faible quantité d'azote incorporée, on voit clairement apparaître un niveau noté E_+ à une énergie supérieure au seuil fondamental du GaInAs (noté ici E_0). L'autre bande, dénotée E_- , définit le seuil fondamental. Tiré de la référence [89]. Figure reproduite avec la permission de l'éditeur.....33

- Figure 2-6. Variation des énergies de transitions en fonction de la pression hydrostatique pour $\text{GaN}_{0.015}\text{As}_{0.985}$ (triangles blancs) et pour $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{N}_{0.012}\text{As}_{0.988}$ (triangles noirs). Les lignes solides sont les résultats d'un modèle considérant uniquement les deux bandes E_- et E_+ alors que les lignes tiretées et pointillées correspondent respectivement aux dépendances des seuils de la bande de conduction aux points Γ et X des matériaux sans azote. La ligne en trait-point indique la position du niveau E_N assumé par le modèle à deux bandes comme le niveau d'impureté d'azote, par rapport à la bande de valence. Tiré de la Réf. [89]. Figure reproduite avec la permission de l'éditeur.34
- Figure 2-7. Description schématique du modèle BAC. On y voit le comportement quasi-parabolique de la bande de conduction $E_M(k)$ dans la limite d'impureté d'azote (en a), dont le niveau est identifié par E_N . Pour une faible composition d'azote (en b) on observe un dédoublement des bandes de conduction en deux sous-bandes: la première bande de conduction $E_-(k)$ la nouvelle bande formée, $E_+(k)$37
- Figure 2-8. Énergie des principaux points critiques de couches simples de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la composition d'azote, tel que déduits par photoréflectance à 80 K. Reproduit de la référence [90] avec la permission de l'éditeur et du premier auteur.39
- Figure 2-9. Illustration de l'évolution des états de la structure de bande au point Γ telle que synthétisée à la référence [106]. Reproduite avec l'autorisation de l'éditeur.41
- Figure 2-10. Structure de bande à 0 K du GaP, obtenu par calcul TB. À titre informatif, la ligne tiretée sans dispersion représente le niveau d'impureté $a_1(\text{N})$ pour le GaP. Tiré de la référence [123].49

- Figure 2-11. Schémas simplifiés des HSs de type I (à gauche), où le confinement des trous et des électrons a lieu dans la région active A et de type II (à droite), où le confinement des électrons se fait dans la région active alors que celui des trous se fait dans la barrière B..... 53
- Figure 3-1. Paramètre de maille dans la direction de croissance a_L obtenue par diffraction des rayons X à haute résolution (HRXRD) en fonction de la fraction atomique d'azote déterminée par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) en mode quantitatif. On y constate la déviation des résultats expérimentaux (symboles) à la règle de Végard (ligne continue) pour $x > 0.03$. Gracieuseté Jean-Nicolas Beaudry.¹²⁰ 58
- Figure 3-2. Diffractomètre à rayons X à haute résolution. Le parcours du faisceau de rayons X est indiqué..... 59
- Figure 3-3. Courbe de diffraction théorique de la réflexion des plans (004) d'une structure $6 \times [20 \text{ nm GaAs} / 7 \text{ nm GaAs}_{0.988}\text{N}_{0.012}]$ sur GaAs(001)..... 61
- Figure 3-4. Structure de bande du $\text{GaAs}_{0.97}\text{N}_{0.03}$ (ligne continue) et du GaAs (ligne tiretée) à 0 K, obtenue par le modèle TB développé pour les nitrures dilués.⁵³ 71
- Figure 3-5. Processus d'absorption optique bande-à-bande. Un photon d'énergie ($h\nu$) supérieure à l'énergie de bande interdite (E_{BI}) est absorbé, excitant ainsi un électron de la bande de valence vers un état non occupé de la bande de conduction. La portion d'énergie du photon en excès est perdue sous forme de chaleur (phonons). 73

- Figure 3-6. Schéma de montage pour l'absorption optique. Un faisceau issu d'une lampe halogène blanche passe au travers d'un diaphragme D_1 , atteint un miroir parabolique M_1 qui focalise le faisceau vers l'échantillon. Les miroirs M_2 , M_3 et M_4 refocalisent le faisceau transmis par l'échantillon pour le faire passer à travers le diaphragme D_2 puis entrer dans le STF au bout duquel se situe le détecteur. 76
- Figure 3-7. Schématisation du processus de photoluminescence bande-à-bande. En (1), un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé, excitant un électron de la bande de valence vers un état non occupé de la bande de conduction. En (2), les porteurs thermalisent vers un niveau d'énergie inférieur disponible. Finalement, l'électron se recombine radiativement avec le trou et est désexcité vers la bande de valence, en (3). Il en résulte l'émission d'un photon d'énergie égale à la transition électronique. Dans le cas d'une transition bande-à-bande, l'énergie de la transition vaut E_{BL} 78
- Figure 3-8. Schéma de montage pour la photoluminescence. Le faisceau du laser est réfléchi sur les miroirs plans M_1 et M_2 . Puis, une lentille L_1 focalise le faisceau vers l'échantillon. Puisque l'émission de PL est isotrope, on récupère une partie du signal de PL par le miroir parabolique M_3 qui redirige le faisceau signal vers les miroirs M_4 et M_5 . Ceux-ci refocalisent le faisceau vers le diaphragme D_1 et l'entrée du STF au bout duquel se situe le détecteur. Un filtre F_1 est placé devant D_1 afin de minimiser le signal de diffusion du laser. 79

- Figure 3-9. Schématisation des processus impliqués lors de la PLE. Un photon d'énergie E_1 est absorbé puis vient exciter un électron de son niveau quantique occupé initial à un niveau quantique non occupé. Ensuite, l'électron et le trou formé relaxent puis se recombinent pour contribuer à une transition impliquant des niveaux d'énergie inférieurs, notamment une transition d'énergie E_D . En variant l'énergie E_1 des photons incidents et en plaçant la détection à une énergie E_D , on détermine la distribution de photons d'énergie E_1 qui ont contribué à la transition E_D , suite à leur relaxation..... 80
- Figure 3-10. Schéma de montage de PLE. Le laser argon sert à pomper le laser Ti-Sapphire dont on sélectionne la longueur d'onde voulue. Les éléments M_1 à M_5 sont des miroirs plans. L_1 et L_2 sont deux lentilles convergentes. L_1 sert à focaliser le faisceau laser vers l'échantillon. D_1 est le diaphragme d'entrée du spectromètre à réseau (SR) U1000. Au préalable un spectre de PL est réalisé. Celui-ci est plus souvent effectué en positionnant le laser Ti-Sapphire à 800 nm. Ce dernier constitue alors la source d'excitation.82
- Figure 3-11. Perturbation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 sous l'effet d'un champ électrique, en a) et variation correspondante de ϵ_2 en b), en fonction de l'énergie. 86
- Figure 3-12. Perturbations des bandes par l'application d'un champ électrique E , montré ici pour les premières bandes de valence (BV) et de conduction (BC) : a) état des bandes non perturbées $E = 0$ et b) perturbées par le champ E 87
- Figure 3-13. Schéma du montage de photoréflectance élaboré à l'Université de Montréal. 90

- Figure 3-14. Modification de la polarisation lors de la réflexion du faisceau lumineux sur l'échantillon et définition des polarisations s et p 93
- Figure 3-15. Schéma illustrant les composantes d'un ellipsomètre standard ainsi que le cheminement du faisceau optique à travers celles-ci. Figure reproduite avec la permission de *Springer Science + Business Media*. 94
- Figure 3-16. Schématisation de la structure d'un point critique général et non élargi, composé de 4 polynômes O_1 à O_4 . L'amplitude A du point critique est présentée en fonction de l'énergie et E_{PC} correspond à la position du point critique. 98
- Figure 4-1. (a) Band structure of unstrained $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ calculated with the $sp^3d^5s^*s_N$ model for $x = 0.03$ (solid line) and in the impurity limit $x \rightarrow 0$ (dashed line). (b) Transition energies at Γ of $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ lattice-matched to GaAs ($y \sim 3x$) as obtained by TB calculations (solid line) compared to BAC results (dashed lines), empirical pseudopotential calculations (open circles) and experimental data (other symbols), corrected for 0 K. 106
- Figure 4-2. (a) Band structure of unstrained $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ calculated with the $sp^3d^5s^*s_N$ model for $x = 0.03$ (solid line) and in the impurity limit $x \rightarrow 0$ (dashed line). (b) Transition energies at Γ for biaxially strained $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ on GaP as obtained by TB calculations (solid lines), compared to BAC results (dashed lines) and experimental data (symbols). The experimental results are not corrected for the effect of temperature, all calculations are made at 0 K. 108

- Figure 5-1. HR-XRD scans through the 004 Bragg peak from $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ samples with $x = 0.004$ and 0.012 . Fully dynamical simulations of the HR-XRD scans are shown for comparison. Curves are shifted vertically for clarity..... 120
- Figure 5-2. Room temperature PR spectra from a reference GaAs substrate and from $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ samples with $x = 0.004$ to 0.016 . The E_- , $E_- + \Delta_{so}$, and E_+ transitions are identified with open, gray, and black circles, respectively. The feature identified by a star for the sample with $x = 0.004$ is related to the band gap edge of the underlying GaAs substrate. 122
- Figure 5-3. Experimental (solid lines) and fitted (dashed lines) PR spectra from $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ samples with $x = 0.004$ to 0.016 . The energy scales were selected to cover the (a) E_- , (b) $E_- + \Delta_{so}$, and (c) E_+ transitions... 124
- Figure 5-4. Transition energies obtained from the fit of the PR data in Figure 5-3 using Eq. (37). Dashed lines correspond to the predictions of the BAC model whereas the solid line is a linear regression of the E_+ experimental data. 126
- Figure 5-5. Experimental (dashed lines) and fitted (solid lines) VASE data for $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ samples with (a) $x = 0$ (substrate), (b) $x = 0.004$, (c) $x = 0.0066$, (d) $x = 0.012$, and (e) $x = 0.016$. The vertical gray and black lines correspond to the E_- and $E_- + \Delta_{so}$ transitions, respectively. The black dashed line reveals the E_+ transition in the dilute nitride samples..... 127

- Figure 5-6. (a) Imaginary and (b) real parts of the dielectric function of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers. The curves have been vertically shifted for clarity. Lines are guides to the eyes. The inset in (b) shows the imaginary part of the dielectric function for the sample with $x = 0.012$, in a wider energy range. The arrow highlights the peak around which the L -related E_1 and $E_1 + \Delta_1$ transitions are located..... 131
- Figure 5-7. Absorption coefficient at 300 K at the E_- threshold for $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ samples deduced from the ellipsometric analysis for A) $x = 0.004$, B) $x = 0.0066$, C) $x = 0.012$, D) $x = 0.016$. The spectrum from the GaAs substrate is also presented for reference. 132
- Figure 5-8. Relative oscillator strength O_{rel} (solid symbols) and S_{rel} (open symbols) versus nitrogen fraction x for a) the E_+ transition and b) the $E_- + \Delta_{so}$ transition. 135
- Figure 6-1. Typical HRXRD curves for a) two $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ and b) two $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ samples. 145
- Figure 6-2. Absorption coefficient of a) $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and b) $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ layers. . 147
- Figure 6-3. Value of the absorption coefficient α_{th} for the different $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ samples of the present study. The value given near each data point corresponds to the nitrogen composition of the sample. The dashed line corresponds to the value of α_{th} for GaInAs. The dashed-dotted and solid lines correspond to α_{th} for $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ calculated using Eqs. (43) to (47). 151

- Figure 7-1. Spectre d'absorption d'un PQ idéal à basse température. On y distingue les contributions du niveau excitonique fondamental et du continuum à l'absorption totale. Pour les fins de l'exemple, ce spectre théorique a été obtenu pour $E_1 = 1.519$ eV (GaAs à 0 K), $E_b = 10$ meV, $E_{ex} = 1.515$ eV (GaAs à 0 K) et des élargissements excitoniques gaussien et lorentzien, et du seuil du continuum de 2 meV. E_1 correspond à l'énergie de la transition fondamentale dans le puits. Voir la section 7.3.4 pour plus de détails. 155
- Figure 7-2. Courbes de diffraction HRXRD pour les échantillons de la série 1. On y indique aussi l'épaisseur des puits (l'évaluation de cette valeur est explicitée dans le texte). Une courbe simulée (ligne continue grise) est également présentée pour l'échantillon ayant un puits de 5.1 nm. 157
- Figure 7-3. Courbes de diffraction HRXRD pour les échantillons de la série 2. Les quantités indiquées à la droite des spectres correspondent à la composition d'azote dans le puits (l'évaluation de cette valeur est explicitée dans le texte). 158
- Figure 7-4. Clichés TEM de MPQ de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ soient (a) $x = 0.0137$ et (b) $x = 0.0166$. Les images montrent des interfaces abruptes entre les couches épitaxiales et l'absence de dislocation. Le vecteur de diffraction g est indiqué (pointant dans le sens perpendiculaire au plan de croissance). 160
- Figure 7-5. Courbes HRXRD simulées (en gris) et expérimentale (en noir) du MPQ de composition $x = 0.014$. Dans la simulation, les épaisseurs des couches de GaAs et de GaAsN formant la bicouche répétée sont modifiées pour reproduire le spectre expérimental, tout comme l'épaisseur de la couche d'encapsulation, dont on trouve une valeur de 35 nm. 163

- Figure 7-6. Cliché TEM en section transverse du GaAsN71 où chacun des 7 puits est visible. On y remarque que le premier puits crû (premier puits à partir de la gauche) est significativement plus mince. Les bandes foncées transversales (franges d'égle inclinaison) sont un artéfact commun en imagerie TEM et ne constituent pas des défauts cristallins ni des inhomogénéités de composition..... 165
- Figure 7-7. Énergies des deux premières transitions permises, impliquant les deux premiers niveaux d'électrons et les plus hauts niveaux permis de trous, telles que calculées par le modèle TB de Shtinkov *et al.*¹⁴⁸ pour des PQ de GaAsN/GaAs de 7 nm. Des données expérimentales de la littérature, corrigées à 0 K, sont également montrées à titre de comparaison.⁷⁸ La valeur du DBV pour laquelle on obtient le meilleur accord avec le résultat expérimental est de 0 eV..... 166
- Figure 7-8. Représentation schématique de l'alignement des bandes dans les hétérostructures de GaAsN/GaAs avec un DBV = 0 eV. 167
- Figure 7-9. Spectre d'absorption des échantillons de la série 1. Un spectre de PLE est ajouté à titre d'exemple pour le puits de 2.8 nm. La détection est placée près de 1.42 eV. 168
- Figure 7-10. Spectres de photoluminescence des PQ simples, réalisés à 6 K. Les flèches indiquent l'émission des premiers niveaux de puits. Les pics très fins apparaissant près du niveau de défaut correspondent aux répliques du laser. 169

- Figure 7-11. Spectres d'absorption des MPQ de GaAsN/GaAs(001). Les spectres expérimentaux (en noir) et simulés (en gris, voir description plus bas) y sont présentés. Pour les échantillons de composition $x = 0.0005$ et $x = 0.0026$, un spectre de PLE révèle davantage le comportement du seuil d'absorption. Pour $x = 0.0005$, l'énergie de détection est placée à 1.456 eV, alors que pour $x = 0.0026$, elle est placée à 1.40 eV. Les spectres de PLE ont respectivement été obtenus à 6 K et 7 K, pour $x = 0.0005$ et $x = 0.0026$ 170
- Figure 7-12. Comparaison entre les spectres de PLE et d'absorption optique pour l'échantillon pour $x = 0.0005$. La mesure a été réalisée autour de 6 K.. 171
- Figure 7-13. Spectres de PL des MPQ de la série 2. Le spectre intercallé présente un aggrandissement de la région où des pics sont observés près de 1.48 eV. Mesures prises autour de 5 K..... 172
- Figure 7-14. Dépendance de la transition optique e_1-lh_1 en fonction de la largeur du puits (a) et de la composition d'azote (b)..... 173
- Figure 7-15. Densité d'états totale électronique en fonction de la position dans le puits calculée pour deux échantillons de la série 2..... 174
- Figure 7-16. Valeurs de Γ_{NG} pour des MPQ de GaAs_{1-x}N_x/GaAs et le GaAs_{1-x}N_x volumique en fonction de la composition d'azote. Les valeurs de référence dans le cas où $x \rightarrow 0$ sont également présentées. Les données volumiques sont tirées des travaux de Bentoumi *et al.*⁵⁰ 179
- Figure 7-17. Valeurs normalisées $\Gamma_{NG} / \Gamma_{NG0}$ pour le cas confiné et le cas massif. 180
- Figure 7-18. Élargissement dû aux effets de fluctuations de 1.3 nm d'épaisseur d'un puits à l'autre dans les MPQ. 182

Figure 7-19. Spectres d'absorption des MPQ avant (ligne continue grise) et après recuit (ligne continue noire). Pour $x = 0.0005$ et 0.0026 , les spectres de PLE sont présentés au lieu des spectres d'absorption, pour fin de comparaison avec les données avant recuit. Ils ont été mesurés respectivement à 7 K et 15 K et pour des intensités d'excitation respectives d'environ 4 Wcm^{-2} et 2 Wcm^{-2} . Les énergies de détection respectives qui ont été utilisées sont 1.486 et 1.40 eV. Pour $x = 0.0005$, un spectre d'absorption après recuit (ligne pointillée noire) est également présenté pour révéler la présence d'un pic excitonique lié à l'azote. 185

Figure 7-20. Spectre d'émission PL des MPQ après recuit. Les transitions fondamentales des MPQ de plus hautes énergies sont révélées suite au recuit, telles qu'identifiées par les flèches verticales. Notez que le spectre du GaAs montré ici est celui du GaAs non recuit. Une intensité d'excitation de 1 Wcm^{-2} a été utilisée..... 186

Figure 8-1. Schématisation de la perturbation des bandes au sein du GaAsN. 192

Figure 8-2. Schématisation de l'augmentation de la densité d'états conjointe attribuable à la réduction simultanée de la courbure de la sous-bande E_{c} et de la bande SO observée dans le GaAsN. a) Cas sans azote et b) cas du Ga(In)AsN..... 193

LISTE DES ACRONYMES ET DES SYMBOLES

Acronymes

| | |
|--------|--|
| A | Région active |
| APD | Photodiode à avalanche |
| BAC | <i>Band anticrossing</i> |
| B | Région de la barrière |
| BC | Bande de valence |
| BV | Bande de conduction |
| CFC | Réseau cubique à faces centrées |
| D | Diaphragme |
| DBC | Décalage de la bande de conduction |
| DBV | Décalage de la bande de valence |
| DMHy | Diméthylhydrazine |
| ES | Ellipsométrie spectroscopique |
| HBT | Transistor bipolaire à hétérojonctions |
| HRXRD | Diffraction des rayons X à haute résolution (<i>High resolution X ray diffraction</i>) |
| HS | Hétérostructure |
| LAPACK | <i>Linear Algebra Package</i> |
| LCINS | <i>Linear Combination of isolated resonant nitrogen states</i> |
| LED | Diode électroluminescente |
| LI | Amplificateur à détection synchrone |
| MBC | Minimum de la bande de conduction |
| MBE | Épitaxie par jet moléculaire (<i>molecular beam epitaxy</i>) |

| | |
|-------|--|
| MBV | Maximum de la bande de valence |
| ML | Monocouche atomique (<i>monolayer</i>) |
| MOVPE | <i>Metalorganic Vapor Phase Epitaxy</i> , aussi appelé MOCVD |
| MPQ | Multipuits quantique |
| PL | Photoluminescence |
| PLE | Excitation de photoluminescence |
| PQ | Puits quantique |
| PR | Photoréflectance |
| RBS | Rétrodiffusion de Rutherford (<i>Rutherford backscattering</i>) |
| RCE | Photodétecteur à cavité résonante |
| RTA | Traitement thermique rapide (<i>rapid thermal annealing</i>) |
| SGFM | <i>Surface Green Function Matching</i> |
| SIMS | Spectroscopie de masse des ions secondaires (<i>Secondary ion mass spectroscopy</i>) |
| STF | Spectromètre à transformée de Fourier |
| TEM | Microscopie électronique en transmission (<i>transmission electron microscopy</i>) |
| TB | Modèle de liaisons fortes (<i>tight-binding</i>) |
| TBAs | Terbutylarsine |
| TMIn | Triméthylindium |
| TMGa | Triméthylgallium |
| VCSEL | Laser à émission de surface à cavité verticale (<i>Vertical-cavity surface-emitting laser</i>) |

Symboles

| | |
|----------------|---|
| a | Paramètre de maille (relaxé) |
| A_1 | Coefficient d'amplitude du pic excitonique fondamental |
| A_2 | Coefficient d'amplitude du continuum |
| $a_1(N)$ | Niveau d'énergie d'un atome d'azote isolé |
| $a_1(X)$ | État singulet de la bande de conduction au point critique X |
| a_{\perp} | Paramètre de maille de l'épicoche dans la direction de croissance |
| a_B | Rayon de Bohr |
| A_P | Amplitude d'un pôle |
| A_s | Coefficient de l'orbitale $ sc\rangle$ |
| e | Charge de l'électron |
| $e(X)$ | État triplet de la bande de conduction au point critique X |
| C | Paramètre de courbure décrivant l'inclinaison de la variation de la bande interdite |
| C_{NM} | Constante d'interaction du modèle BAC |
| d | Épaisseur du matériau absorbant |
| d_{hkl} | Distance interréticulaire des plans de la famille $\{hkl\}$ |
| d_i | Distance interatomique dans le cas contraint |
| d_0 | Distance interatomique dans le cas non contraint |
| E | Champ électrique |
| E_0 | Bande interdite du matériau hôte |
| E_1 | Transition optique suivant la transition E_+ et impliquant le point critique L |
| $E_1+\Delta_1$ | Transition optique suivant la transition E_1 et impliquant le point critique L |

| | |
|------------|---|
| E_2 | Transition optique suivant la transition $E_1 + \Delta_1$ et impliquant le point critique X |
| E_- | Transition optique fondamentale (bande interdite) des alliages III-V-N ou première sous-bande de conduction |
| E_+ | Transition optique caractéristique des alliages III-V-N ou deuxième sous-bande de conduction |
| E_b | Énergie de liaison de l'exciton |
| E_B | Énergie de transition bande-à-bande dans la barrière |
| E_{BI} | Énergie de bande interdite |
| E_D | Énergie de détection en PLE |
| E_{ex} | Position en énergie de l'exciton fondamental |
| E_i | Énergie propre du site i |
| E_M | Bande de conduction du matériau hôte quand le MBV est placé à 0 eV |
| E_N | Niveau d'azote du modèle BAC |
| E_P | Énergie d'un pôle |
| E_{PQ} | Énergie de transition bande-à-bande dans le puits |
| E_s^N | Niveau d'azote dans le cadre du modèle de liaisons fortes |
| eV | Électronvolt |
| f_Γ | Caractère de localisation Γ |
| f_N | Caractère de localisation d'un atome d'azote |
| g | Facteur angulaire |
| h | Constante de Planck |
| \hbar | Trous lourds |
| $G()$ | Fonction gaussienne |
| Ga_{As} | Défaut d'antisite où Ga occupe la place de As |

| | |
|---------------------------|---|
| \hat{H} | Opérateur hamiltonien |
| $\hat{H}_{ij\beta\beta'}$ | Hamiltonien du modèle de liaisons fortes |
| i | Site atomique |
| I | Intensité transmise en absorption |
| I_0 | Courant de seuil d'un dispositif laser à 0 K |
| I_{em} | Intensité d'émission |
| I_{ex} | Intensité de l'excitation |
| I_s | Courant de seuil d'un dispositif laser |
| J | Nombre quantique du moment angulaire |
| k | Vecteur moment cristallin |
| k_{final} | Position dans la zone de Brillouin de l'électron après la transition optique |
| $k_{initial}$ | Position dans la zone de Brillouin de l'électron avant la transition optique |
| L | Lentille |
| L | Point critique situé en $\pi/a(1,1,1)$ |
| L_i | Niveau de bande au point L |
| lh | Trous légers |
| M | Miroir |
| m_c^* | Masse effective du minimum de la bande de conduction (équivalent à m_e^*). |
| m_e^* | Masse effective de l'électron dans les alliages III-V-N |
| m_{e0}^* | Masse effective de l'électron dans le GaAs |
| n | Indice de réfraction réel |
| \tilde{n} | Indice de réfraction complexe |
| $[N]$ | Concentration d'azote |
| $n_{ij\beta\beta'}$ | Exposant de localisation des orbitales |
| N_C | Nombre de couples (ψ, Δ) |

| | |
|----------------------------|--|
| NN_i | Paires ou agrégats d'azote |
| N_V | Nombre de paramètres variables |
| N_x | État d'azote isolé |
| O | Oscillateur |
| p | Type p : indique un semi-conducteur dont les porteurs de charges majoritaires sont des trous |
| p | Polarisation parallèle au plan d'incidence |
| P | Pôles |
| P_{abs} | Probabilité d'absorption |
| P_{em} | Probabilité de recombinaison radiative |
| P_{rel} | Probabilité de relaxation des paires électron-trou |
| \mathbf{r} | Vecteur position de l'espace réel |
| R | Réflexivité |
| \mathbf{R}_i | Vecteur position du site atomique i |
| s | Polarisation perpendiculaire au plan d'incidence |
| s_N | Orbitale d'azote |
| t | Épaisseur d'une épicoche |
| $t_2(L_{6c})$ | Niveau apparaissant avec l'azote au point L |
| t_b | Épaisseur d'une bicouche |
| T | Température |
| T_0 | Température caractéristique d'un dispositif laser |
| T_g | Température de croissance épitaxiale |
| Y_i | Transition associée au GaAsN |
| V_{NM} | Paramètre d'interaction du modèle BAC |
| $V_{s \ s \sigma}^{N \ c}$ | Paramètre d'interaction dans le cadre du modèle de liaisons fortes |

| | |
|-----------------|---|
| V_{sig} | Amplitude du signal de photoréflectance |
| $V(E)$ | Fonction <i>Voigt</i> |
| $W(E)$ | Spectre d'absorption non élargi dans le modèle paramétrique d'ellipsométrie |
| x | Teneur en azote dans $(\text{In})\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ |
| X | Point critique situé en $2\pi/a(1,0,0)$ |
| x_c | Composition critique d'azote dans le $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ |
| X_i | Niveau de bande au point X |
| x_m | Composition d'azote moyenne |
| y | Teneur en indium dans $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}(\text{N})$ |
| z | Composition variée, autre que x ou y |
| α | Coefficient d'absorption |
| β | Orbitale atomique |
| γ | Paramètre d'élargissement en PR |
| ε | Fonction diélectrique complexe |
| ε_1 | Partie réelle de la fonction diélectrique |
| ε_2 | Partie imaginaire de la fonction diélectrique |
| θ_B | Angle de Bragg |
| θ_P | Phase dans la forme du point critique en PR |
| θ_{sig} | Phase du signal de PR |
| ϑ | Déviations standard dans l'expression du chi-carré |
| κ | Coefficient d'atténuation |
| λ | Longueur d'onde |
| μ | Masse effective réduite |
| ν | Fréquence de l'onde électromagnétique |

| | |
|------------------|---|
| ρ | Rapport des amplitudes de réflexion des coefficients de Fresnel |
| ϕ | Inclinaison des plans de diffraction par rapport à la surface |
| χ^2_N | Chi-carré normalisé |
| ψ | Variable ellipsométrique d'amplitude |
| $\psi_{i\beta}$ | Fonction d'onde dans le modèle de liaisons fortes |
| ω_s | Angle d'incidence des rayons X par rapport au porte-échantillon dans le système de HRXRD |
| Γ | Point de plus haute symétrie cristalline |
| Γ_G | Élargissement gaussien (avec l'indice X pour l'exciton) |
| Γ_{ic} | Niveau de bande de conduction au point Γ |
| Γ_{iv} | Niveau de bande de valence au point Γ |
| Γ_L | Élargissement lorentzien (avec l'indice X pour l'exciton) |
| Γ_{NG} | Élargissement gaussien normalisé |
| Δ | Variable ellipsométrique de phase |
| ΔE_{BI} | Variation de l'énergie de bande interdite |
| ΔE_c | Discontinuité entre les énergies des minima des bandes de conduction de deux matériaux juxtaposés dans une HS |
| ΔE_v | Discontinuité entre les énergies des maxima des bandes de valence de deux matériaux juxtaposés dans une HS |
| ΔR | Variation de la réflectivité |
| $\Delta\omega_s$ | Période angulaire d'oscillation de Pendellösung |
| $\Phi(E)$ | Fonction d'élargissement dans le modèle paramétrique d'ellipsométrie |
| Ψ_c | Fonction d'onde de la bande de conduction perturbée |
| Ψ_{c0} | Fonction d'onde de la bande de conduction non perturbée |
| Ψ_{N0} | Fonction d'onde de l'état résonant d'un atome d'azote isolé |

Chapitre 1 Introduction et objectifs

*La recherche consiste à observer ce que tous ont observé
et à penser à ce que personne d'autre n'a pensé.*

Albert Szent-Gyorgyi (1893 - 1986)

1.1 : Les semi-conducteurs III-V

Le faible coût, la grande disponibilité, la grande conductivité thermique et la bonne qualité de son oxyde ont fait du silicium le matériau clé de l'électronique. Toutefois, les semi-conducteurs III-V sont rapidement apparus comme les matériaux de choix pour des applications spécialisées. Notamment, l'arséniure de gallium (GaAs) et le phosphure d'indium (InP) se sont distingués par leur grande mobilité électronique et leur bande interdite directe. Leur grande mobilité électronique permet d'obtenir des dispositifs à haute rapidité de commutation en électronique, alors que leur bande interdite directe favorise les transitions optiques. Ces propriétés, communes à la plupart des matériaux III-V sont très prisées dans l'élaboration de dispositifs optoélectroniques.

Au fil des trente dernières années, l'amélioration des techniques de croissance de semi-conducteurs a rendu accessible une panoplie de composés III-V de paramètres de maille, d'énergie de bande interdite et de compositions chimiques variés, comme en témoigne la Figure 1-1. Cette vaste gamme de propriétés permet de fabriquer des hétérostructures (HS) émettant aux longueurs d'onde des télécommunications. Celles-ci, choisies en raison des pertes en transmission des fibres optiques¹, sont de 1.3 et 1.55 micromètre. La première longueur d'onde correspond au minimum de dispersion alors que la deuxième correspond au minimum d'atténuation.

Compte tenu de ces possibilités, les semi-conducteurs III-V et particulièrement le GaAs forment aussi la base de circuits intégrés de transistors à effet de champ et de transistors

bipolaires à hétérojonction. Les applications utilisant ces dispositifs s'étendent des communications sans fil aux calculateurs à grande vitesse.

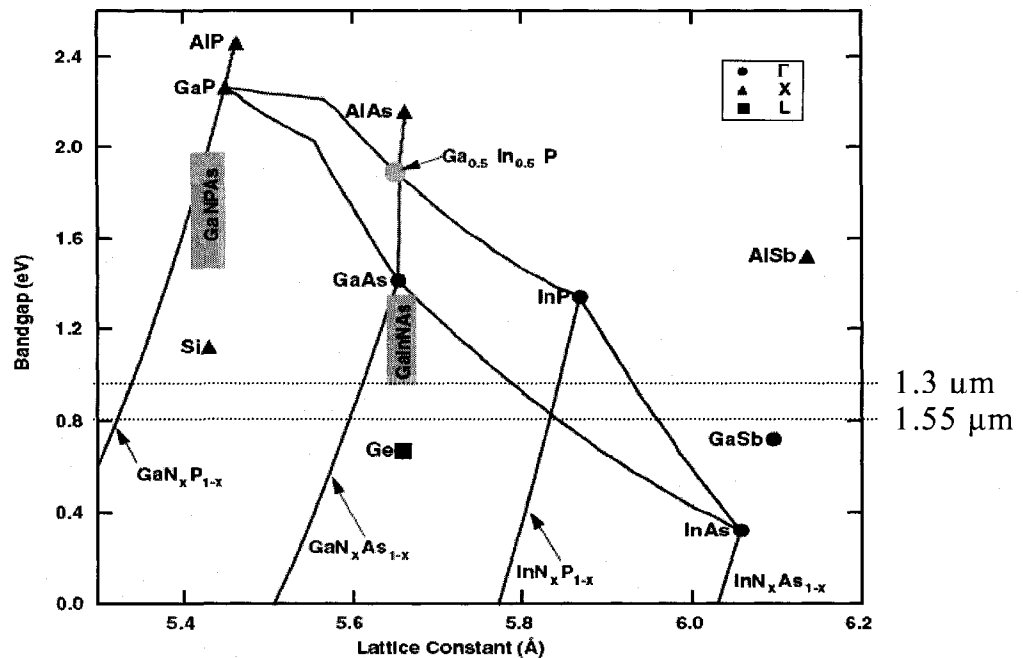


Figure 1-1. Bandes interdites de différents semi-conducteurs utilisés en optoélectronique en fonction de leur paramètre de maille. Les lignes continues représentent les cas intermédiaires (ternaires) entre des composés binaires. Tiré de la référence [2].

La Figure 1-1 indique déjà la grande variété de composés semi-conducteurs qui peut être obtenue. Il devient donc possible de puiser parmi ces possibilités afin d'obtenir l'énergie et le caractère direct ou indirect de la bande interdite et l'état de contrainte de couches minces souhaités pour une multitude d'applications optoélectroniques. Parmi celles-ci, les plus courantes sont les lasers à HS quantiques,³ les cellules solaires,^{2,4} les diodes électroluminescentes^{5,6} et multiples détecteurs.

1.2 : L'azote comme impureté isoélectronique

Le dopage à l'azote ($< 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) est étudié depuis près de quarante ans, comparativement à une dizaine d'année dans le cas d'alliages de nitrures dilués (quelques pourcents d'azote).⁷⁻¹⁰ Au début, le $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x\text{:N}$ figurait parmi les composés les plus étudiés. L'azote jouait le rôle d'un dopant dans la matrice hôte (le GaAsP). Certains constats sont issus de cette époque : une impureté isoélectronique comme l'azote implique une variation de potentiel de courte portée (quelques distances atomiques). Celle-ci crée un état électronique lié (ou même un exciton lié¹¹) composé d'états de la bande de conduction (BC) venant de toute la première zone de Brillouin. Puis, en régime de fort dopage, 10^{18} à 10^{20} cm^{-3} , il y a établissement de paires d'azote (notées NN_i). Celles-ci se traduisent par l'apparition de lignes spectrales en photoluminescence (PL) et en absorption.¹² Des lignes spectrales associées à des atomes isolés et excitons liés ont aussi été mises en évidence.^{8,11}

Il est aussi évoqué qu'en raison de la variation de potentiel à courte portée induite par l'azote, l'incorporation d'impuretés d'azote brise la symétrie du matériau hôte. De plus, bien qu'une impureté isoélectronique soit de même valence que l'atome qu'elle substitue, sa différence en électronégativité avec son entourage implique qu'elle devienne active électriquement, d'où la fluctuation de potentiel évoquée plus haut. Dû à la grande électronégativité de l'azote comparée au phosphore ainsi qu'à son plus faible rayon covalent, le centre N_p dans le GaP agit à titre de centre profond. Il attire à lui un électron et devient chargé négativement.¹³ À son tour ce centre chargé N_p^- attire un trou en agissant comme un accepteur isovalent. C'est ce processus qui entraîne la formation d'excitons liés à l'azote dans des alliages III-V dopés à l'azote.

Ainsi, la formation d'une impureté isoélectronique est favorisée lorsque l'impureté en question a une électronégativité et une dimension atomique suffisamment différentes de celles de l'atome qu'elle remplace.¹⁴ Le Tableau 1-1 dresse les électronégativités et rayons covalents des principaux éléments chimiques retrouvés en micro-électronique et

en optoélectronique. On y constate déjà que l'azote figure parmi les plus hautes électronégativités et les plus bas rayons covalents. Par ailleurs, le Tableau 1-2 recense pour sa part les impuretés isoélectroniques des principaux composés III-V, en identifiant la différence en électronégativité et en dimension atomique entre l'impureté et l'atome qu'elle substitue. On y constate aisément que seuls les éléments étant grandement différents sur ces deux plans forment des impuretés isoélectroniques. Tel est le cas de l'oxygène dans le ZnTe, du phosphore dans le GaN ou du bismuth dans l'InP. L'azote dans le GaAs et le GaP s'inscrit donc dans cette règle.

Tableau 1-1. Électronégativité et dimension du rayon covalent des principaux éléments chimiques que l'on retrouve en micro-électronique et en optoélectronique. Tiré de la référence [15]. Présentation inspirée de la référence [16].

| Élément | Électronégativité | Rayon covalent (Å) |
|---------|-------------------|--------------------|
| B | 2.04 | 0.82 |
| C | 2.55 | 0.77 |
| N | 3.04 | 0.75 |
| O | 3.44 | 0.65 |
| Al | 1.61 | 1.82 |
| Si | 1.90 | 1.46 |
| P | 2.19 | 1.23 |
| Zn | 1.53 | 1.65 |
| Ga | 1.81 | 1.81 |
| Ge | 2.01 | 1.52 |
| As | 2.18 | 1.33 |
| Se | 2.55 | 1.22 |
| Cd | 1.71 | 1.69 |
| In | 1.78 | 2.00 |
| Sn | 1.96 | 1.72 |
| Sb | 2.05 | 1.53 |
| Te | 2.10 | 1.42 |
| Bi | 2.02 | 1.63 |

Tableau 1-2. Principales impuretés isoélectroniques connues et leur composé hôte. La différence relative en électronégativité et en dimension du rayon covalent entre l'impureté et l'élément qu'elle substitue est également donnée. Présentation inspirée de la référence [16].

| Composé | Impureté isoélectronique | Élément substitué | Différence relative en électronégativité (%) | Différence relative du rayon covalent (%) |
|---------|--------------------------|-------------------|--|---|
| CdSe | Te ¹⁴ | Se | 18 | 16 |
| ZnSe | Te ¹⁴ | Se | 18 | 16 |
| GaN | As ¹⁴ | N | 28 | 77 |
| GaN | P ¹⁴ | N | 28 | 64 |
| GaAs | N ¹⁷ | As | 39 | 44 |
| GaP | N ¹⁸ | P | 39 | 39 |
| GaP | Bi ^{19 20} | P | 8 | 33 |
| GaAs | Bi ²¹ | As | 7 | 23 |
| ZnTe | O ²² | Te | 64 | 54 |
| InP | Sb ²⁰ | P | 6 | 24 |
| InP | Bi ²³ | P | 8 | 33 |

1.3 : Le Ga(In)AsN, l'exception des semi-conducteurs III-V

Les propriétés des semi-conducteurs III-V sont bien décrites par un ensemble de lois empiriques et d'approximations qui s'appliquent bien en général. Par exemple, on applique l'approximation de la masse effective afin de décrire le comportement des bandes près des points critiques à l'aide d'une masse effective pour les porteurs. Cette approximation est basée sur la parabolicité des bandes. Par ailleurs, on applique une relation linéaire entre le paramètre de maille d'un matériau ternaire en fonction de sa composition entre ses deux composés binaires extrêmes. En outre, on présente la dépendance de la bande interdite en fonction de la composition x d'un alliage ternaire

$AB_{1-x}D_x$, où A est le cation, tandis que B et D sont les anions, sous la forme quadratique suivante :

$$E_g(AB_{1-x}D_x) = (1-x)E_g(AB) + xE_g(AD) - x(1-x)C \quad (1)$$

où C représente le paramètre de courbure décrivant l'inclinaison de la variation de la bande interdite avec la composition.

Le Tableau 1-3 fournit les valeurs du paramètre C de quelques composés III-V courants. À titre de comparaison, la valeur estimée du GaAsN y est donnée. Pour cet alliage, la valeur de C est de 10 à 100 fois plus importante que pour les alliages III-V traditionnels. On constate donc que seulement quelques pourcents d'azote entraînent une réduction énorme de la bande interdite du GaAsN. Ainsi, cette forte dépendance de la bande interdite en fonction de la composition d'azote fait en sorte qu'une vaste gamme de longueurs d'onde peut être atteinte. Lorsqu'on incorpore de l'indium, qui réduit davantage la bande interdite, on accède enfin aux longueurs d'onde des télécommunications, pour des compositions d'azote et d'indium situées respectivement autour de 1% et de 40%.

Tableau 1-3. Paramètre de courbure C pour plusieurs composés III-V courants.

| Composé | Paramètre de courbure C (eV) |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$ | 0.477^{24} |
| $\text{GaAs}_{1-z}\text{P}_z$ | 0.19^{24} |
| $\text{InAs}_{1-z}\text{P}_z$ | 0.10^{24} |
| $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ | 18^a |

^aCalculé pour $x = 0.00$ à 0.02 en ajustant une parabole au modèle BAC de la référence [25].

Par ailleurs, on constate par la Figure 1-1 que l'utilisation de la dépendance empirique quadratique utilisée a ses limites puisque la décroissance de la bande interdite des nitrures dilués est telle qu'au-delà d'une composition critique, ces alliages deviennent des semi-métaux (énergie de bande interdite nulle). Cette figure met aussi en relief un aspect crucial du GaInAsN pour les applications : il peut être crû en accord de maille avec le GaAs. On s'affranchit ainsi de la contrainte et ce degré de liberté supplémentaire permet d'obtenir des couches plus épaisses, contrairement au GaAsN qui est limité par l'épaisseur critique au-delà de laquelle commencent à se former des dislocations. En outre, bien que pour les composés III-V une augmentation du paramètre de maille corresponde en général à une baisse de la bande interdite, les nitrures dilués manifestent le comportement opposé. Il s'agit d'un autre avantage de ces matériaux en vue d'applications optoélectroniques, car cela permet plus de latitude par rapport aux contraintes mécaniques lors de la conception d'une HS.

En ce qui concerne particulièrement la bande de conduction du Ga(In)AsN, deux constatations distinguent cet alliage des semi-conducteurs III-V conventionnels. Dans un premier temps, la première bande de conduction se subdivise en apparence pour créer deux sous-bandes de conduction. La bande supérieure formée est une caractéristique

unique des nitrures dilués. Par ailleurs, les deux sous-bandes formées sont hautement non paraboliques.

Néanmoins, en se limitant autour du point critique Γ , il est répertorié que la masse effective dans le cas des nitrures dilués, devient beaucoup plus grande (près de 2 fois) que dans le GaAs au fur et à mesure que l'azote est incorporé.²⁶

En règle générale les propriétés de composés ne varient que de façon monotone en fonction de la composition. Ceci confirme une autre importante particularité des nitrures dilués : les propriétés de ces alliages sont fortement perturbées pour seulement quelques pourcents d'azote.

1.4 : Motivations et applications

Ces propriétés singulières font en sorte que ces matériaux sont destinés à des applications technologiques variées telles que des dispositifs optoélectroniques pour les télécommunications et des cellules photovoltaïques.^{2,27} Plus précisément, les dispositifs où ces alliages s'avèrent prometteurs sont les transistors bipolaires à hétérojonctions (HBT),²⁸ les photodiodes à avalanche (APD),²⁹ les lasers à émission de surface à cavité verticale (VCSEL), les photodétecteurs à cavités résonantes (RCE) et les diodes électroluminescentes (LED). Nous en décrirons deux en détails, soient les lasers à semi-conducteurs et les cellules solaires basés sur les nitrures dilués.

A) LASERS À HS QUANTIQUES

Dans le cas des lasers à HS quantiques semi-conductrices, les alignements de bandes sont les éléments déterminants pour les propriétés du dispositif final. Dans un premier temps, un décalage de bandes élevé tant au niveau de la bande de conduction que de la bande de valence (BV) est nécessaire. Puis, il doit aussi permettre l'obtention d'un puits quantique (PQ) de type I, c'est-à-dire où les trous et les électrons sont confinés dans le même matériau, soit le puits lui-même. Ces deux qualités réunies permettent un

confinement plus efficace et des profondeurs de puits plus importantes. Elles entraînent quatre avantages majeurs pour l'opération d'un dispositif laser. D'une part, un alignement de type I permet un bon recouvrement des fonctions d'onde des trous et des électrons. Il est d'autant meilleur que le confinement est prononcé. D'autre part, pour une largeur donnée, plus le puits est profond, plus l'écart entre les niveaux confinés est grand. Ceci assure donc, lors de l'excitation des porteurs du puits, que la population du premier niveau sera maximisée, d'où une meilleure efficacité de recombinaison (gain optique) pour une seule longueur d'onde précise. Le GaInAsN obtient d'ailleurs le plus haut gain optique en comparaison avec les structures lasers utilisées couramment.³⁰ Par surcroît, un meilleur confinement empêche davantage les porteurs de s'échapper du puits par effet thermique, d'où une meilleure stabilité en température.

Or, le GaInAsN rassemble ces différentes qualités, telle que l'indique la Figure 1-2 qui représente les alignements de bandes de l'InGaAs, du GaAsN et du GaInAsN. Les tendances sont tirées des travaux de Kondow.³¹ En effet, il est connu qu'en termes de décalages d'énergie, l'effet de l'azote se situe surtout au niveau de la bande de conduction. On suppose un décalage de la bande de valence (DBV) faible alors que le décalage de la bande de conduction (DBC) suit pratiquement le comportement de la bande interdite. Le DBC est donc très élevé. Du côté de l'InGaAs, on constate que l'alignement de bande avec le GaAs est de type I puisque la bande de conduction s'abaisse alors que la bande de valence monte avec l'incorporation d'indium. Pour le GaInAsN, on observe enfin dans la Figure 1-2 que peu importe qu'il soit en accord de maille (tirets longs) ou non (tirets courts), son alignement de bande par rapport au GaAs est de type I. En plus du bon confinement des électrons dû à l'incorporation d'azote, le grand DBV découlant de l'incorporation d'indium implique aussi un fort confinement au niveau des trous. Ceci a d'importantes conséquences au niveau des propriétés d'un laser basé sur le GaInAsN.

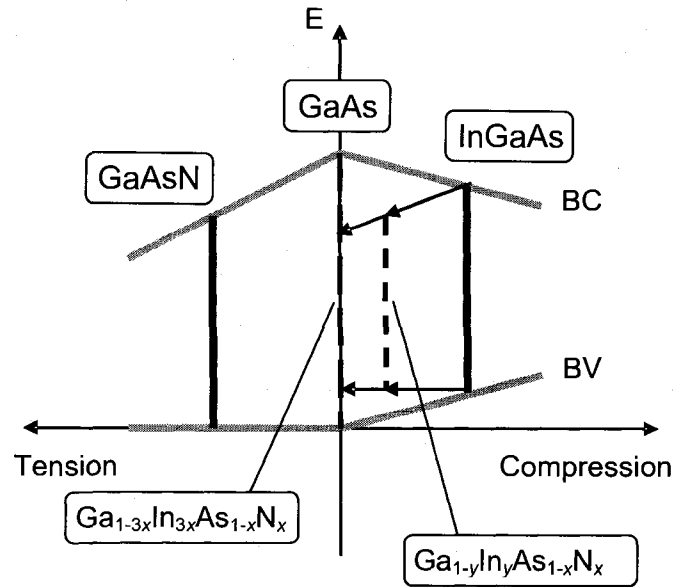


Figure 1-2. Schéma représentant les décalages de bandes de valence et de conduction pour l'InGaAs, le GaAsN et le GaInAsN. Présentation autorisée par ©1998 IEE.

En général, on caractérise la stabilité thermique d'un laser par le paramètre T_0 utilisé pour décrire le comportement du courant de seuil du laser I_s en fonction de la température dans l'expression suivante :

$$I_s = I_0 e^{T/T_0} \quad (2)$$

où I_0 est le courant de seuil dans la limite où T tend vers 0 K. La plupart des diodes utilisées pour les télécommunications sont composées d'HS de GaInAsP sur substrat d'InP. Celles-ci ont des valeurs typiques pour T_0 autour de 60 K. Or, une valeur record de $T_0 = 126$ K a été enregistrée pour une HS de GaInAsN sur GaAs, confirmant ainsi les qualités d'un meilleur confinement.³¹ Le faible résultat obtenu pour la structure de GaInAsP découle du fait que son DBC (~ 100 meV) est plus faible que son DBV et ne suffit pas à empêcher la fuite des électrons du puits vers les barrières. Ce faible DBC réduit aussi les performances en température des lasers basés sur des HS GaInAsP/InP,

qui requièrent une façon efficace de refroidir la région active. En comparaison, on peut facilement obtenir des DBC de 350 meV entre le GaInAsN et le GaAs, ce qui est suffisant pour stopper la fuite des électrons, sans l'emploi critique d'un système de refroidissement. Il est donc nécessaire de développer des alliages qui, sous forme d'HS dans des lasers, n'auront pas à être refroidis de façon thermoélectrique comme c'est le cas pour le GaInAsP/InP.³²

D'autre part, il a été observé que la dépendance de la bande interdite en fonction de la température (entre les basses températures et la température de la pièce) diminue avec une augmentation de la composition d'azote dans le GaAsN.³³⁻³⁵ Ainsi, les propriétés optiques de cet alliage sont moins affectées par des changements en température, ce qui a aussi un attrait au point de vue technologique.

Aussi, la conception d'un laser à HS à émission normale prévoit l'emploi de réflecteurs de Bragg distribués (RBD), afin de réfléchir près de la totalité des photons pour les faire franchir le plus possible la zone d'amplification avant leur sortie du laser. Pour ce faire, ces réflecteurs constitués d'un agencement de multicouches doivent bénéficier d'un bon contraste d'indice de réfraction entre les couches. L'alternance de couches AlAs/GaAs permet d'atteindre une réflexion de plus de 99.9% pour des longueurs d'onde autour de 1.3 micromètre.³⁶ Or, les lasers actuels sont basés sur des structures GaInAsP/InP, qui ne peuvent pas être crues en accord de maille avec l'alliage AlGaAs (Figure 1-1), forçant le recours à la croissance de RBD de façon séparée ou à d'autres alternatives (dont le collage de gaufres). Malheureusement, ces alternatives compliquent davantage la fabrication de ces lasers. D'autre part, la faible différence d'indice de réfraction de structures GaInAsP/InP en tant que RBD résulte en une efficacité significativement inférieure au système AlAs/GaAs.³⁷ En comparaison, le GaInAsN peut croître en accord de maille avec un agencement RBD de GaAs/AlAs. Cette propriété permet l'intégration de couches actives (GaInAsN/GaAs) à haut gain et des DBR (GaAs/AlAs) à haut contraste d'indice en une seule croissance épitaxiale.

La faisabilité de l'opération laser basée sur GaInAsN n'est plus à mettre en doute. Depuis la première émission laser démontrée chez Hitachi en 1996,³⁸ l'amélioration de celle-ci a été et demeure l'objet d'une recherche active. Plusieurs compagnies tentent d'ailleurs de développer ce type de lasers.³⁹⁻⁴¹

B) CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

La crise de l'énergie sur la planète ne fait pas de doute. Alors que les puissances économiques traditionnelles (États-Unis, France, Canada, etc.) tendent à vouloir calmer la hausse de la demande en énergie, les nouveaux joueurs économiques comme la Chine et l'Inde entrent dans une ère où l'énergie est au cœur de leur développement. D'autre part, les effets des changements climatiques sont de plus en plus palpables. Ceux-ci nous démontrent que des sources d'énergie renouvelable doivent rapidement se substituer aux sources traditionnelles telles le charbon et le pétrole, importantes sources du CO₂ responsable de l'effet de serre.

Parmi les avenues envisagées on compte les cellules photovoltaïques (solaires). Une des technologies actuellement considérées repose sur l'utilisation de cellules multi-jonctions. Celles-ci se basent sur deux facteurs, le coefficient d'absorption et la bande interdite des matériaux absorbants. Le spectre d'émission solaire est approximativement celui d'un corps noir de température de 6000 K⁴² et couvre environ la plage allant de 300 à 2500 nm ou 0.5 à 3.1 eV (Figure 1-3).

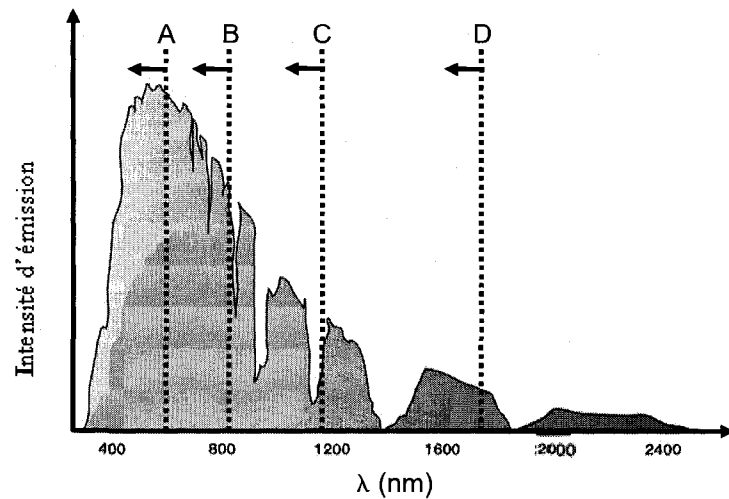


Figure 1-3. Spectre d'émission solaire en fonction de la longueur d'onde. Les lettres correspondent respectivement aux valeurs de bande interdite du : A, InGaP; B, GaAs; C, GaInAsN et D, Ge. Figure tirée du site du compte rendu de conférence des professeurs de physique australiens 2005.

L'idée est donc de rechercher des matériaux qui absorbent dans cette gamme de longueurs d'onde (réciproquement d'énergies). En raison de leur grand coefficient d'absorption au seuil, l'InGaP (bande interdite à 1.85 eV), le GaAs (bande interdite de 1.42) et le Ge (bande interdite de 0.7 eV) sont les matériaux des cellules tri-jonctions actuelles. La Figure 1-4 donne des exemples de cellules multijonctions. Le spectre solaire arrive sous forme radiante à la surface de la cellule. L'emploi d'un seul étage ne permet que de générer qu'un potentiel équivalent à la bande interdite du matériau utilisé. Si l'énergie du photon absorbé est supérieure à la bande interdite, l'excédant est perdu en chaleur. L'utilisation de plusieurs étages permet de capter plus efficacement l'énergie solaire en distribuant la collection des photons selon les bandes interdites des couches formant les étages. En effet, chaque étage (matériau de bande interdite différente) absorbe la partie du rayonnement d'énergie supérieure à sa bande interdite. La partie d'énergie inférieure à la bande interdite continue son chemin vers la prochaine cellule, par transparence. L'épaisseur de chaque étage est ajustée de façon à ce que l'absorption

des photons solaires d'énergie supérieure à sa bande interdite génère un maximum de paires électrons trous. Ces charges sont alors séparées et collectées au sein d'une jonction tunnel située à chaque interface séparant les étages.

Cependant, les structures actuelles tri-jonctions sont limitées par la grande plage d'énergie que sépare l'étage GaAs de l'étage Ge. Ainsi, il est nécessaire de trouver un matériau absorbant autour de 1 eV afin de maximiser l'absorption entre les étages de GaAs et Ge. La bande interdite du GaInAsN, qui se positionne entre les deux devient donc un candidat idéal, d'autant plus qu'il peut être crû en accord de maille sur le GaAs, dont le paramètre de maille est proche du Ge. Une telle minimisation des contraintes est donc souhaitée. Ces avantages se traduisent par une augmentation de l'efficacité théorique des cellules de 35% à 39%, suite à l'ajout d'un étage de GaInAsN, dans des conditions standards (pas de concentration des rayons du soleil).²

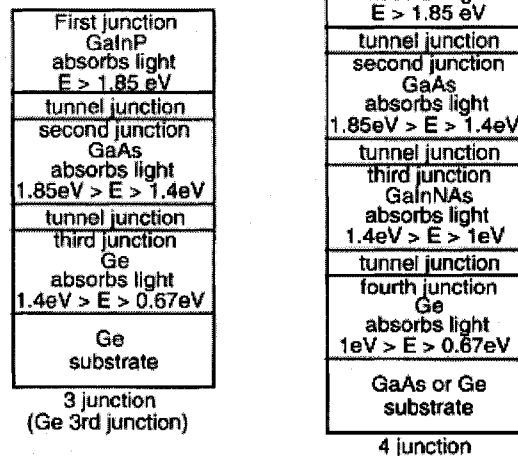


Figure 1-4. Technologie actuelle de cellule photovoltaïque multijonction (à gauche) et technologie envisagée avec le GaInAsN (à droite). La gamme d'énergie à laquelle chaque étage a été conçu pour absorber est également indiquée. Tiré des travaux de Friedman.⁴³ Figure reproduite avec la permission de l'éditeur.

On constate donc que plusieurs propriétés complémentaires doivent être étudiées et maîtrisées dans la conception de ces cellules. D'une part, le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction des matériaux utilisés doivent être bien établis afin de maximiser l'efficacité quantique des cellules. D'autre part, un haut coefficient d'absorption au seuil est requis pour optimiser l'absorption de chaque étage. Quant à elle, une grande longueur de diffusion des porteurs au sein d'un étage donné facilite la collection des charges générées par la formation de paires électrons-trous. Enfin, on souhaite minimiser la quantité de défauts d'ordre structurel ou reliés à la présence d'impuretés.

1.5 : Sujets de controverses au niveau des nitrures dilués

Bien que le Ga(In)AsN fasse l'objet d'intense recherche depuis une dizaine d'années, certains aspects de l'étude de ces propriétés demeurent controversés.

Notamment, une méconnaissance persiste quant à la portée de l'interaction dans la zone de Brillouin et de l'hybridation des états. Cette interaction est à la source de la forte décroissance de la bande interdite et de l'apparition de la transition supplémentaire. En outre, les effets de l'azote sont assumés être négligeables au niveau de la bande de valence.^{44,45} Il n'existe pas de vérification claire de cette présomption. De plus, le comportement de la grandeur du seuil d'absorption en fonction de l'incorporation d'azote est le sujet de contradictions dans la littérature. En effet, alors que certains rapportent que la masse électronique effective double soudainement pour seulement 0.1% d'azote en substitution à l'arsenic,^{46,47} avec pour conséquence de doubler du même coup la valeur du coefficient d'absorption au seuil, d'autres prédisent une réduction de la valeur du coefficient d'absorption au seuil en augmentant la teneur en azote.⁴⁸

Par ailleurs, bien que l'utilisabilité du Ga(In)AsN dans des lasers ait été démontrée, l'effet de l'indium sur les propriétés optiques n'est pas bien déterminé, outre la réduction de la bande interdite. En effet, sur la base de l'évolution de la position en énergie des transitions principales dans le GaInAsN, il a été montré que les effets de l'indium et de

l'azote sont séparables.⁴⁴ Néanmoins, on note l'absence d'études expérimentales traitant de l'effet mutuel de l'indium et de l'azote pour d'autres aspects des propriétés optiques du GaInAsN. Notamment, il n'existe pas d'études faisant la comparaison de l'absorption de couches minces d'alliages de GaAsN et de GaInAsN par rapport aux semi-conducteurs III-V traditionnels.

Enfin, on assiste à une détérioration importante des propriétés des PQs de GaInAsN/GaAs avec l'azote, malgré le meilleur recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous qui devrait résulter du confinement quantique.⁴⁹ Cette dégradation a d'abord été observée dans des couches minces de l'alliage et se traduit par un élargissement des caractéristiques du spectre.⁵⁰ Elle se manifeste également par la perte graduelle de caractéristiques excitoniques dans le spectre d'absorption à basse température.⁵⁰ Cependant, dans le cas des structures confinées, une explication de l'élargissement anormal du seuil d'absorption des PQs est manquante. De plus, la détermination précise du type d'alignement et du décalage de bandes dans le GaAsN/GaAs est aussi manquante, probablement dû à la grande disparité dans les résultats expérimentaux.^{51,52} En outre, les modèles numériques qui décrivent le mieux le caractère inhomogène de ces matériaux sont lourds et très coûteux en temps de calcul. Il est donc nécessaire de se doter d'un modèle adéquat pour la description des HS des alliages III-V-N.

Bien que la meilleure prédiction du comportement de la masse effective du GaAsN en fonction de la composition d'azote semble être une augmentation progressive, ce comportement est encore débattu.^{46,48,53} La masse effective est une propriété qui intervient dans les propriétés optiques et électriques du matériau et qui demeure difficile à quantifier spécifiquement.

1.6 : Objectifs et organisation de la thèse

Afin de contribuer à la recherche intense dont font l'objet les nitrures dilués, l'objectif général du présent projet est de traiter des perturbations introduites par l'azote dans les semi-conducteurs traditionnels Ga(In)As. Celles-ci se répartissent sur la formation des bandes des alliages Ga(In)AsN et sur la détérioration des propriétés optiques au fur et à mesure que l'azote est incorporé.

Plus spécifiquement, le projet a été organisé autour de quelques aspects qui demeurent débattus. Il vise donc à :

- 1) Déterminer le lien entre les bandes en plusieurs points de symétrie pour détailler la portée de la perturbation introduite par l'azote. Ce lien sera établi en évaluant la répartition relative de la force d'oscillateur des transitions par l'entremise de la fonction diélectrique.
- 2) Dédire l'effet des fluctuations d'alliage sur le comportement de l'absorption d'HS de Ga(In)AsN par l'entremise de l'étude de l'élargissement anormal du seuil d'absorption dans des puits quantiques de GaAsN/GaAs.
- 3) Évaluer si l'effet de l'indium dans le Ga(In)AsN se restreint à la diminution de la bande interdite attendue.
- 4) Évaluer la capacité d'un modèle de liaisons fortes (TB) à décrire des HS de Ga(In)AsN. Une description des énergies de transitions des matériaux massifs et des puits quantiques d'alliages divers servira à déterminer la validité du modèle.

Afin de bien placer les sujets discutés dans la thèse dans leur contexte, le chapitre deux résume l'état des connaissances actuelles quant aux effets de l'incorporation d'azote dans le Ga(In)As sur les propriétés optoélectroniques de matériau.

Le processus expérimental et théorique sur lequel se base le présent projet sera présenté au chapitre trois. L'accès aux différentes propriétés de la structure de bande

d'alliages massifs et d'HS sera mis en relief de façon à bien saisir la complémentarité des outils utilisés à cette fin.

Les chapitres qui suivront ensuite répondront chacun à un objectif en détails. Le chapitre quatre présentera un modèle de liaisons fortes répondant à la nécessité d'un modèle permettant le calcul de propriétés optiques d'HS. Le chapitre cinq sera consacré à l'effet de l'incorporation d'azote sur la déformation des bandes à l'intérieur de la zone de Brillouin. Le chapitre six analysera l'effet de l'indium dans le GaInAsN à travers des résultats d'absorption comparés au GaAsN et au comportement généralement observé dans les semi-conducteurs III-V couramment utilisés. Le chapitre sept fera l'investigation de la dégradation des propriétés dans des puits quantiques de GaAsN/GaAs. Dans le cas où les sujets ont été traités par des articles rédigés en anglais et publiés (ou soumis pour publication) dans des revues avec comité de lecture, l'article sera reproduit dans la section appropriée. Il sera précédé d'informations le mettant en contexte et d'un résumé en français. Suivra enfin une discussion générale des résultats au chapitre huit. Les conclusions et les recommandations issues du projet seront respectivement présentées aux chapitres neuf et dix.

1.7 : Collaborations et communications scientifiques

La présente étude a été rendue possible grâce à l'effort considérable dédié à la croissance par M. Jean-Nicolas Beaudry, qui lui a permis de rédiger une thèse. J'ai pu également tirer avantage d'une excellente collaboration avec plusieurs groupes de recherche différents intéressés par le sujet tant à l'École Polytechnique qu'à l'Université de Montréal. C'est ainsi que j'ai pu être l'intermédiaire entre le groupe de revêtements fonctionnels de Ludvik Martinu, celui de calculs numériques de Michel Côté et celui de caractérisation optique de Richard Leonelli. Cette collaboration a mené à plusieurs contributions où l'expertise développée a été mise au profit d'études comparées entre résultats expérimentaux et calculs numériques. Les principales contributions et communications scientifiques réalisées à ce jour sont énumérées ci-dessous et plusieurs

restent à venir. Les noms, contributions et affiliations des principaux acteurs apparaissent dans les remerciements.

Publications dans des revues avec comité de lecture :

- S. Turcotte, J.-N. Beaudry, R.A. Masut, P. Desjardins, G. Bentoumi et R. Leonelli. *Variation of the absorption coefficient with nitrogen content in GaAsN and GaInAsN grown on GaAs(001)*. Soumis à Journal of Applied Physics.
- S. Turcotte, N. Shtinkov, S. Larouche, J.-N. Beaudry, L. Martinu, R.A. Masut, R. Leonelli et P. Desjardins. *Evidence of valence band perturbations in GaAsN/GaAs(001): A combined variable-angle spectroscopic ellipsometry and modulated photoreflectance investigation*. Soumis à Physical Review B.
- S. Turcotte, N. Shtinkov, R.A. Masut, R. Leonelli et P. Desjardins. *Empirical tight-binding calculations of the electronic structure of dilute III-V-N semiconductor alloys*, J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 776-9 (2004)
- V. Timoshevskii, M. Côté, G. Gilbert, R. Leonelli, S. Turcotte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, S. Larouche, L. Martinu, and R. A. Masut. *Experimental and theoretical studies of the E+ optical transition in GaAsN alloys*. Phys. Rev. B. 74, 165120-1-6 (2006).
- N. Shtinkov, S. Turcotte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins et R. A. Masut. *Electronic and optical properties of GaAsN/GaAs quantum wells : A tight-binding study*. J. Vac. Sci. Technol. A. 22, 1606-9 (2004).

Présentations orales avec comité de lecture :

- S. Turcotte, S. Larouche, J.-N. Beaudry, L. Martinu, R. Leonelli, P. Desjardins and R.A. Masut, *Unexpected valence band perturbations in GaAsN*. 13^{ème} Conférence canadienne sur la technologie des semi-conducteurs (CCTS), Montréal, Canada, 2007.
- S. Turcotte, N. Shtinkov, J.-N. Beaudry, G. Bentoumi, R.A. Masut, R. Leonelli et P. Desjardins. *Electronic Properties of (In)GaAsN/GaAs(001) Heterostructures: Analysis of the E_+ Transition and the Effect of In Incorporation*. Materials Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, É.-U., 2005.
- S. Turcotte, N. Shtinkov, J.-N. Beaudry, G. Bentoumi, R.A. Masut, R. Leonelli et P. Desjardins. *Electronic Properties of GaAsN Quantum Wells*. American Vacuum Society 52nd Int. Symp., Boston, É.-U., 2005.
- S. Turcotte, S. Larouche, J.-N. Beaudry, N. Shtinkov, L. Martinu, R.A. Masut, R. Leonelli et P. Desjardins. *Optical Properties of GaAs_{1-x}N_x: A Tight Binding and Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry Study*. American Vacuum Society (AVS) 51st International Symposium, Anaheim, É.-U., 2004.
- N. Shtinkov, S. Turcotte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, R. A. Masut, G. Bentoumi et R. Leonelli. *Electronic and optical properties of GaAsN/GaAs quantum wells*. American Vacuum Society 50th International Symposium, Baltimore, É.-U., 2003.

Présentations par affiches :

- S. Turcotte, N. Shtinkov, P. Desjardins, R. A. Masut and R. Leonelli. *Empirical tight-binding calculations of the electronic structure of dilute III-V-N alloys and heterostructures*. 11^{ème} Conférence canadienne sur la technologie des semi-conducteurs (CCTS), Ottawa, Canada, 2003.

Chapitre 2 État des connaissances

La mémoire croit avant que la connaissance ne se rappelle.

William Faulkner (1897 - 1962)

Dans ce chapitre, nous établirons le portrait des connaissances actuelles au sujet des alliages d'(In)GaAsN. La section 2.1 traitera des particularités de la structure de bandes des alliages III-V_{1-x}-N_x. Le GaAsN y sera considéré à titre représentatif. Nous y aborderons tant les aspects expérimentaux que théoriques visant à décrire cette structure de bandes et nous en définirons également les limites. Le système quaternaire GaInAsN, plus complexe que le GaAsN, sera traité à la section 2.2 alors que les particularités du GaPN seront dressées à la section 2.3. La dégradation des propriétés optiques, notamment d'absorption et d'émission, devient particulièrement importante au fur et à mesure qu'une plus grande quantité d'azote est incorporée dans l'alliage. La compréhension et la minimisation de cette dégradation a fait et continue de faire l'objet d'intenses travaux de recherche qu'il convient de traiter, vu leur impact sur les modifications des propriétés optiques observées. Jumelée aux conditions de croissance, cette dégradation ajoute une contrainte additionnelle dans l'obtention de couches de GaInAsN de bonne qualité structurale et optique. Nous discuterons de cet effet à la section 2.4. Nous préciserons les caractéristiques Les multicouches de Ga(In)AsN/GaAs étant les structures visées par les applications, elles feront l'objet de la section 2.5.

2.1 : Structure de bande : Expérimentation et modélisation

2.1.1 : Généralités

Étant donné le fort décalage de bande interdite qu'offrent les alliages de GaInAsN, les applications dont font l'objet ces composés sont directement reliées à leurs propriétés d'émission et d'absorption. Une émission intense sera exigée des lasers pour la télécommunication alors qu'une absorption forte contribuera à augmenter l'efficacité des

détecteurs. Néanmoins, ces deux capacités sont intrinsèquement reliées entre elles. Une forte émission et absorption nécessitent un fort taux de transitions optiques. Bien que des transitions indirectes ($k_{\text{final}} - k_{\text{initial}} \neq 0$) peuvent se produire, leur réalisation implique l'intervention d'un élément intermédiaire, tel un phonon. Les transitions indirectes, ou transitions à plusieurs « corps », sont donc relativement moins fréquentes, notamment à basse température, où les effets thermiques minimisent la création de phonons qui pourraient devenir des vecteurs de transitions indirectes. En comparaison, une transition directe ne fait pas intervenir d'élément intermédiaire et est en général favorisée. C'est la raison pour laquelle les matériaux à bande interdite directe sont généralement employés pour des applications optoélectroniques d'émission ou de détection.

2.1.2 : Matériau hôte : GaAs

Le matériau III-V binaire à bande interdite directe le plus connu et étudié est l'arséniure de gallium (GaAs). Les réseaux direct et réciproque du GaAs sont présentés à la Figure 2-1 où les points de symétrie principaux sont identifiés. La portion principale de la structure de bande est également reproduite à la Figure 2-2. Cette dernière permet de constater que le maximum de la bande de valence (MBV) est vis-à-vis du minimum de la bande de conduction (MBC), d'où sa bande interdite directe. Par ailleurs, la Figure 2-2 permet de dresser la liste des transitions optiques principales du composé, fournie au Tableau 2-1. Le point X se situe à $2\pi/a(1,0,0)$ alors que le point L est localisé en $\pi/a(1,1,1)$. Veuillez noter que les Figure 2-1 et Figure 2-2 sont tirées de l'ouvrage de Yu et Cardona.^{54,55}

Tableau 2-1. Principales transitions optiques dans le GaAs. Les points critiques et bandes impliquées ainsi que les énergies de transition à 300 K sont explicitées.

| Point critique impliqué | Appellation | Bandes impliquées | Énergie de transition (eV) |
|-------------------------|---------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| Γ | E_0 | $\Gamma_{6c} \rightarrow \Gamma_{8v}$ | 1.424 |
| | $E_0 + \Delta_{so}$ | $\Gamma_{6c} \rightarrow \Gamma_{7v}$ | 1.765 |
| L | E_1 | $L_{6c} \rightarrow L_{4,5v}$ | 2.913 |
| | $E_1 + \Delta_1$ | $L_{6c} \rightarrow L_{6v}$ | 3.148 |
| X | E_2 | $X_{6c} \rightarrow X_{7v}$ | 4.95 |

Tiré des références [56,57].

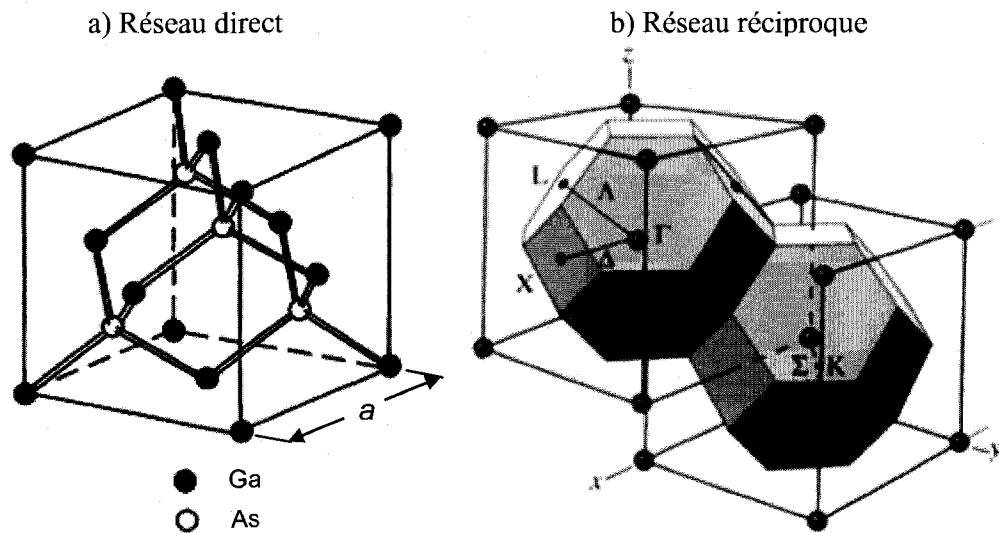


Figure 2-1. Réseaux direct (a) et réciproque (b) du GaAs. a est le paramètre de maille du réseau direct cubique à faces centrées (CFC). En b), les lettres représentent différents points critiques de la première zone de Brillouin du réseau réciproque (cubique centré) du réseau direct CFC. Figure reproduite avec la permission de *Springer Science + Business Media*.

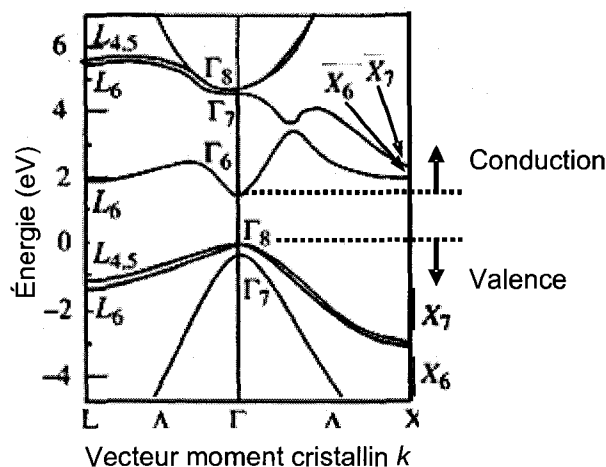


Figure 2-2. Structure de bande du GaAs. Les principaux points critiques γ sont représentés par des lettres ainsi que par un chiffre, par convention. Figure reproduite avec la permission de *Springer Science + Business Media*.

2.1.3 : Régimes d'incorporation d'azote

Tel qu'évoqué au chapitre 1, l'azote était utilisé à l'origine comme dopant dans les alliages III-V étant donné que les procédés de croissance plus rudimentaires de l'époque limitaient l'incorporation d'azote à de faibles quantités ($< 0.1\%$). Le développement de l'épithaxie par jets moléculaires (MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*)⁵⁸ et aux organométalliques en phase vapeur (MOVPE pour *MetalOrganic Vapor Phase Epitaxy*)⁵⁹ a permis de faire croître des matériaux de plus en plus haute pureté avec une reproductibilité accrue. Ce faisant, une fraction atomique en azote de quelques pourcents a pu être atteinte dans des matériaux comme le GaInNAs, le GaAsN et le GaPN, et ce avec un niveau de qualité permettant d'aborder l'étude des propriétés de ces alliages.¹⁰ C'est ainsi qu'en 1993, on obtint des compositions d'azote x dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ et dans le $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ évaluées respectivement à 1.6% ⁶⁰ et 7.6% ⁶¹ et qu'à l'heure actuelle des compositions records allant jusqu'à 16% d'azote dans les nitrures dilués de semi-conducteurs III-V ($\text{III-V}_{1-x}\text{N}_x$) ont été répertoriées.⁴⁵

Notons que, tel que le prévoit la thermodynamique, la limite de solubilité de l'azote dans le GaAs devrait se situer autour de 2.0% dans le matériau relaxé et de 3.0% dans le cas contraint sur GaAs.^{62,63} L'azote est donc difficile à incorporer dans la matrice hôte. Or, la croissance par épitaxie se fait plutôt dans des conditions hors-équilibre. De plus, les conditions à la surface de réactions peuvent différer des conditions volumiques. Pour ces raisons, on arrive à dépasser la limite de solubilité dictée par la thermodynamique.

À ce jour, plusieurs travaux ont permis de mettre en lumière les différents régimes d'incorporation d'azote, basés sur les différentes propriétés observées dans les matériaux III-V-N.⁶⁴⁻⁶⁶ Bien que l'emphase soit ici mise sur le GaAsN, on peut généralement chiffrer à quatre les principaux régimes d'incorporation d'azote dans les nitrures dilués. Parmi ceux-ci, nous nous attarderons davantage au régime d'incorporation intermédiaire, dans lequel s'inscrivent les alliages étudiés.

A) RÉGIME DE DOPAGE ($x \leq 10^{-5}$ ou $[N] \leq 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)

Dans ce régime, l'azote se comporte comme une impureté (notation GaAs:N). On observe des raies fines d'émission très minces sous le seuil excitonique du GaAs correspondant aux niveaux d'azote sous forme de pièges isoélectroniques ou impuretés paires.⁶⁷ Dans le GaAs:N, le niveau d'exciton lié à l'azote apparaît comme une résonance très pointue, à environ 180 meV au dessus du MBC.⁶⁶ On nomme ce niveau $a_1(N)$. Les autres lignes spectrales observées correspondent à des niveaux d'agrégats ou de paires dus à la différence en grosseur et en énergies d'orbitales entre les atomes d'azote et d'arsenic. Ceux-ci résultent de la grande différence entre les énergies des orbitales de l'azote et de l'arsenic.⁶⁶ Cependant, en régime de dopage, la modification des états de la matrice de GaAs (appelée matériau hôte) est encore trop faible pour provoquer une réduction significative de la bande interdite (les atomes d'azote sont trop loin les uns des autres pour interagir).

B) RÉGIME ULTRA-DILUÉ ($10^{-5} \leq x \leq 1.5 \times 10^{-3}$)

Les états du matériau hôte deviennent alors suffisamment perturbés par le bris de la symétrie de translation du GaAs par les atomes d'azote pour générer d'autres centres liés ou paires, notés NN_i , perceptibles optiquement sous le seuil de la bande de conduction (Figure 2-3). Dans les semi-conducteurs III-V courants, de tels états ne sont observés qu'à titre de résonances larges s'établissant à l'intérieur des bandes (continuum).⁶⁶ Dans ce régime, une forte diminution de la bande interdite avec l'incorporation d'azote s'établit, due à la déformation des bandes par l'action du potentiel localisé de l'azote.

Par ailleurs, les raies fines d'émission se manifestent lorsque la technique MBE est utilisée pour la croissance alors qu'elles disparaissent plus rapidement par dépôt de MOVPE. On en déduit que la méthode de croissance influence la distribution locale de l'azote de l'alliage.

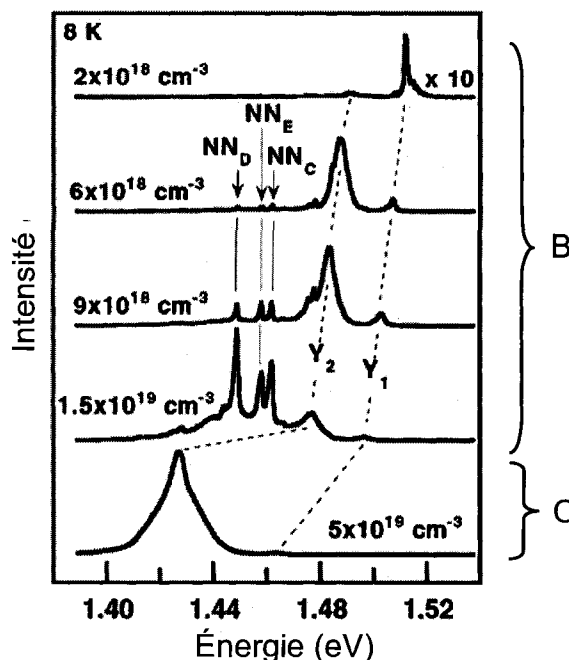


Figure 2-3. Spectre de PL du GaAsN en fonction de la concentration d'azote. Régime ultra-dilué B) : les lignes NN_i sont associées à des paires d'azote, dont l'apparition est prédite par la théorie,⁶⁵ tandis que les pics Y_i sont attribués aux transitions de l'alliage proprement dit. Régime intermédiaire C) : à partir d'une concentration d'environ $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (0.1% d'azote), le spectre de PL s'apparente à celui d'un alliage, c'est-à-dire la présence d'un seul pic, Y_2 , associé à la transition bande-à-bande fondamentale. Ce pic traverse la région où les paires sont observées. Ceci révèle déjà la diminution de la bande interdite avec une très faible incorporation d'azote⁶⁸ également prédite par la théorie.⁶⁵ Selon la plupart des données de la littérature, les états liés d'azote restent figés suite au passage des états perturbés de la bande de conduction.^{66,68} Figure tirée des travaux de Makimoto.⁶⁹

Les états liés d'azote montrés à la Figure 2-3 sont très peu influencés par la pression. Traditionnellement, les niveaux d'impuretés de zinc ou de silicium dans le GaAs, à titre d'exemple, s'établissent à partir de la fonction d'onde de l'état du cristal hôte qui leur est le plus voisin. Ainsi, un changement de pression implique une variation du niveau

d'énergie de l'impureté similaire à celui du niveau voisin du cristal hôte. Or, dans le GaP:N, le niveau lié exciton-impureté est pratiquement indépendant de la pression (alors que le MBC au point X du GaP diminue au rythme de -14 meV/GPa) et dans le GaAs:N, ce niveau augmente en énergie de façon bien plus lente (~ 40 meV/GPa) que le MBC du GaAs ($+100$ meV/GPa). Cette faible dépendance à la pression est la signature d'une grande localisation de la fonction d'onde, induite par l'azote.

C) RÉGIME INTERMÉDIAIRE ($1.5 \times 10^{-3} \leq x \leq 2.5 \times 10^{-2}$)

Le GaAsN peut maintenant être considéré comme un alliage au sens où suffisamment d'atomes d'azote sont incorporés pour qu'un couplage s'établisse entre eux. Le rythme auquel la bande interdite diminue avec l'incorporation d'azote est réduit comparé au régime ultradilué, tout en restant élevé.⁶³ Nous verrons plus loin que plusieurs modèles débattent de la modification des bandes dans ce régime. En outre, on observe un décalage (appelé décalage de Stokes) vers le rouge entre les spectres d'absorption (et/ou excitation de photoluminescence (PLE)) et d'émission, qui semble s'accroître pour de plus grandes concentrations. Ce décalage qui semble intrinsèque dans le cas du GaAsN, alors qu'il ne se manifeste généralement pas dans les matériaux III-V à bande interdite directe.⁶³

Lorsque la concentration augmente encore davantage, on constate que les lignes spectrales provenant des paires et agrégats d'azote finissent par se confondre en une seule émission large, déjà visible pour la plus haute concentration d'azote de la Figure 2-3. Le pic principal de PL devient alors asymétrique. Il présente une chute d'intensité brusque aux hautes énergies et une queue qui diminue graduellement aux faibles énergies.^{52,70,71} Ceci est relié aux temps de désexcitation plus longs des porteurs d'énergies plus faibles. À ces concentrations, les fluctuations de potentiel des états localisés d'agrégats (situés à des niveaux inférieurs dans la bande interdite) influencent les excitons, ce qui augmente la localisation et donc le temps de désexcitation de ces derniers.

D) RÉGIME DES HAUTES CONCENTRATIONS ($x \geq 2.5 \times 10^{-2}$)

Pour de hautes concentrations, on assiste à la formation d'agrégats d'azote encore plus volumineux et à des séparations de phases de compositions différentes et dont la nature semble dépendre des conditions de croissance. À ces compositions, un surplus d'azote dans le sous-réseau d'arsenic peut mener à l'incorporation d'azote de façon interstitielle en plus de l'incorporation substitutionnelle⁷² (où un azote substitue un arsenic dans son sous-réseau), ce dernier étant le mode ayant cours aux concentrations inférieures. Plusieurs complexes chimiques impliquant l'azote sont également visés comme causes potentielles de la forte déformation du réseau cristallin résultant d'une incorporation non-substitutionnelle de l'azote. Soulignons que la forte déformation du réseau cristallin aux concentrations plus élevées mène aussi à une dégradation graduelle des propriétés optiques, un phénomène qui sera traité à section 2.2.

2.1.4 : Caractéristiques singulières du régime intermédiaire

Le régime intermédiaire est par ailleurs caractérisé par les propriétés de structure de bandes des alliages III-V-N les plus singulières et qui font encore l'objet de nombreux débats.

La masse effective électronique (m_e^*) semblerait y devenir anormalement élevée (de l'ordre du dixième de la masse de l'électron, soit environ 2 fois celle de la masse effective électronique dans le GaAs). Cependant, plusieurs études fournissent des résultats contradictoires au sujet du comportement de m_e^* .⁶⁸ Bien que la plupart des études tendent à montrer qu'elle augmente graduellement avec la composition en azote,^{25,47,48,73-76} certaines obtiennent que m_e^* augmente jusqu'à un maximum pour ensuite redescendre.^{70,77,78} D'autres, enfin, rapportent un doublement soudain de m_e^* pour une composition supérieure à 0.1% d'azote dans le GaAsN.⁷⁹ La Figure 2-4 résume la majorité des comportements recensés pour la masse effective électronique dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Or, une augmentation de la masse effective électronique avec une diminution

de la bande interdite est en opposition avec la façon dont elle évolue dans les composés ternaires traditionnels, pour lesquels m_e^* décroît habituellement lorsque l'énergie de la bande interdite diminue.⁸⁰

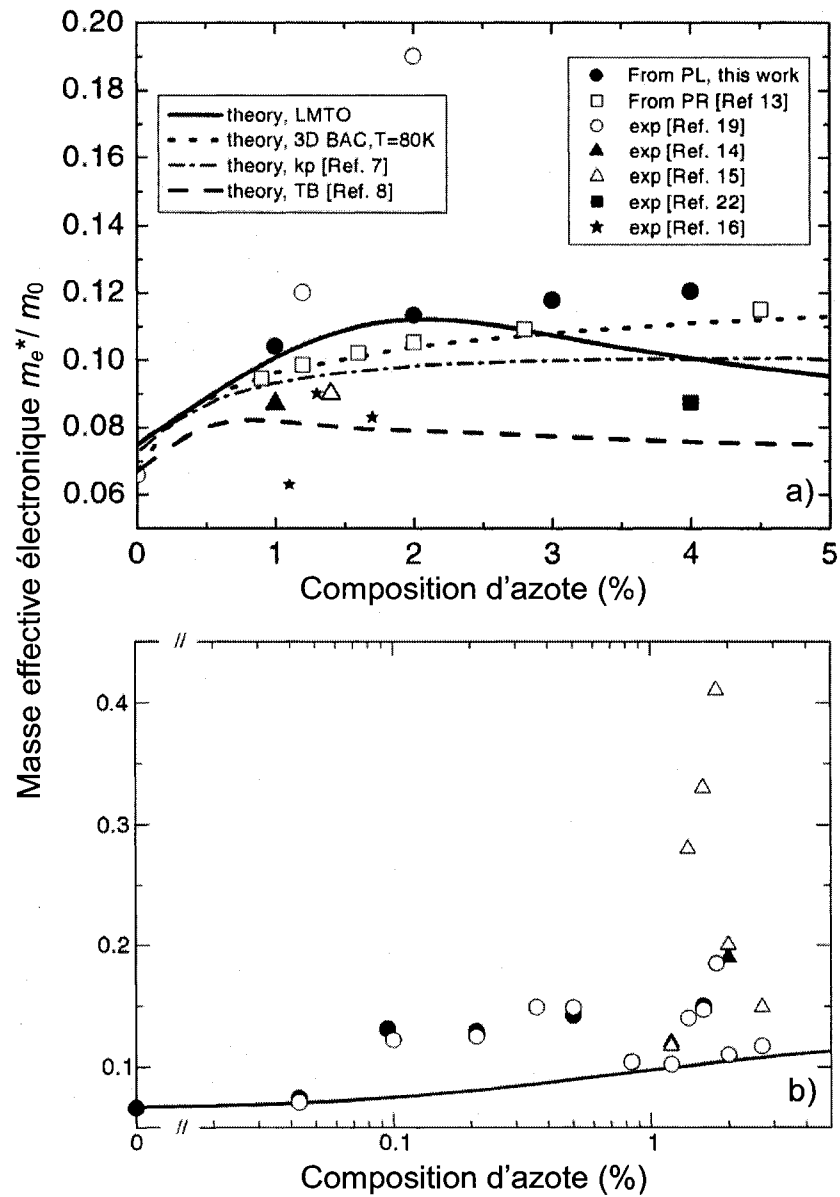


Figure 2-4. Comportement de la masse effective du GaAs_{1-x}N_x en fonction de la composition d'azote (x) telle que recensée par les références a) [26] et b) [79].

Cependant, la grande valeur de m_e^* entraîne des limitations importantes aux propriétés électriques des alliages III-V-N. Ceux-ci manifestent de faibles longueurs de diffusion des porteurs^{2,81} en raison de leur faible mobilité, des propriétés inversement proportionnelles à la masse effective, dans l'hypothèse simple du modèle de Drude.⁸² Des considérations de diffusion des porteurs due aux impuretés et à l'alliage comptent aussi parmi les principales causes de la réduction de la mobilité dans les composés III-V-N.⁸³ En effet, une mobilité maximale d'environ 900 cm²/Vs a été recensée⁸⁴ à 300 K comparativement à une valeur conservatrice de mobilité pour de GaAs non dopé d'environ 9000 cm²/Vs pour la même température.⁸⁵

Un autre objet de débat est le fait que la transition E_1 ($L_{6v} \rightarrow L_{6c}$) soit décalée en énergie en fonction de la composition d'azote. Néanmoins, certaines mesures expérimentales tendent à montrer que la bande de conduction L_{1c} se dédouble aussi en une branche d'énergie supérieure et une d'énergie inférieure notées respectivement $t_2(L_{6c})$ et $a_2(L_{6c})$.⁸⁶ Leur énergie de transition semble respectivement augmenter et diminuer avec l'incorporation d'azote sans toutefois modifier de façon appréciable l'énergie de la transition E_1 .⁶⁶ Les études expérimentales font état d'un décalage vers le bleu des transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1$ avec l'incorporation d'azote.⁸⁷ Cependant, les élargissements progressifs de ces transitions rendent ardue la distinction entre celles-ci.⁸⁷

Ce qui distingue aussi les alliages III-V-N des semi-conducteurs III-V courants est le fait qu'ils présentent une transition d'énergie supérieure à la transition fondamentale, pour $x > 0.2\%$ dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.⁸⁸ Cette transition se situe entre la réplique spin-orbite du seuil fondamental et la transition E_1 , alors qu'elle n'existe pas dans le GaAs. Le GaAsN est le premier alliage dans lequel une telle transition a été observée. Cette dernière, a été mise en évidence par des mesures de photoréfectance dans le GaInAsN (Figure 2-5).^{44,89} Celles-ci ont également démontré que la transition subissait un décalage vers le bleu avec une augmentation de la composition d'azote.

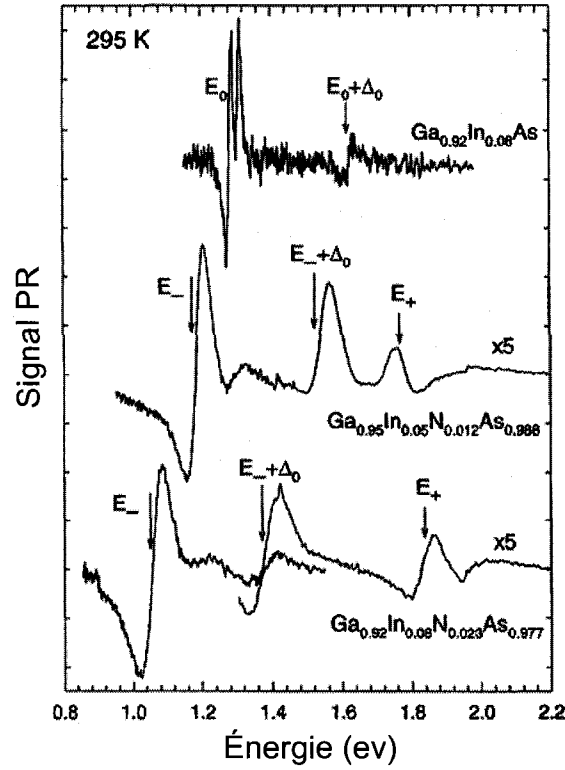


Figure 2-5. Spectre de photoréfectance à température ambiante pour le $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ pour différentes compositions d'azote x et d'indium y . Pour une faible quantité d'azote incorporée, on voit clairement apparaître un niveau noté E_+ à une énergie supérieure au seuil fondamental du GaInAs (noté ici E_0). L'autre bande, dénotée E_- , définit le seuil fondamental. Tiré de la référence [89]. Figure reproduite avec la permission de l'éditeur.

L'apparente répulsion entre cette transition et la transition fondamentale, notées respectivement E_+ et E_- , a quant à elle été mise en évidence en étudiant l'effet d'une variation de pression hydrostatique (tridimensionnelle) sur la position des différents niveaux d'énergie. La Figure 2-6 présente le comportement en fonction de la pression des transitions E_- et E_+ pour le GaInAsN et des seuils de la bande de conduction des points critiques Γ et X dans le cas sans azote. Ces derniers sont notés respectivement E_M^Γ et E_M^X et identifiés par des lignes continues. L'évolution prédite de l'énergie du niveau d'impureté d'azote ($x \rightarrow 0$), noté E_N , est également présentée. Dans le GaAs, les niveaux E_M^Γ et E_M^X s'entrecroisent et ils franchissent le niveau d'azote E_N . Par analogie, on

s'attend à ce que les niveaux E_- et E_+ reproduisent un comportement similaire. En réalité, ces sous-bandes de conduction se repoussent si bien qu'aucun croisement n'est observé.⁸⁹

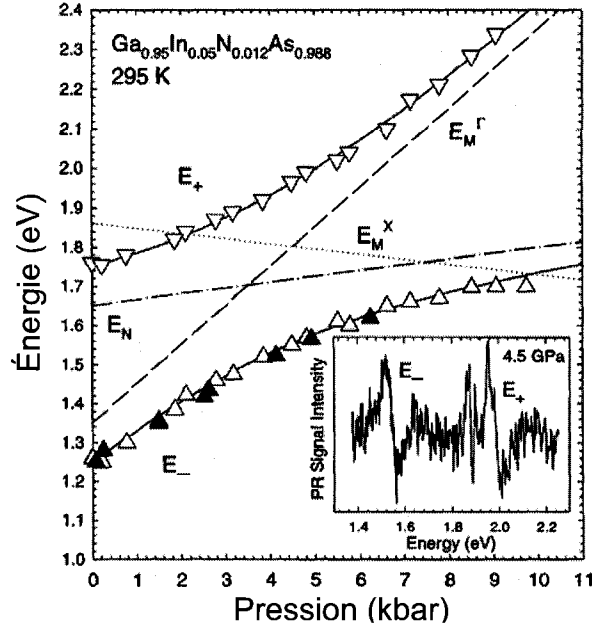


Figure 2-6. Variation des énergies de transitions en fonction de la pression hydrostatique pour $\text{GaN}_{0.015}\text{As}_{0.985}$ (triangles blancs) et pour $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{N}_{0.012}\text{As}_{0.988}$ (triangles noirs). Les lignes solides sont les résultats d'un modèle considérant uniquement les deux bandes E_- et E_+ alors que les lignes tiretées et pointillées correspondent respectivement aux dépendances des seuils de la bande de conduction aux points Γ et X des matériaux sans azote. La ligne en trait-point indique la position du niveau E_N assumé par le modèle à deux bandes comme le niveau d'impureté d'azote, par rapport à la bande de valence. Tiré de la Réf. [89]. Figure reproduite avec la permission de l'éditeur.

L'observation des transitions optiques E_- et E_+ a surtout été rendue possible par des techniques de modulation optique comme l'électroréfectance⁹⁰ et la photoréfectance²⁵ (PR) et par des mesures magnétiques d'effet tunnel.⁹¹ Cependant, les méthodes de réflectance modulée ne fournissent qu'une information relative à propos de propriétés de

la structure de bande comme la force d'oscillateur des transitions optiques. Quant à elles, les mesures magnétiques d'effet tunnel nécessitent une géométrie formée d'HS quantiques plutôt que des couches simples et n'ont été employées à décrire la structure de la bande de conduction qu'autour du point Γ . Par ailleurs, l'absorption optique ne fournit à elle seule que de l'information sur la structure de bande limitée aux transitions de faible énergie sans généralement avoir accès aux transitions d'énergies supérieures.

Cependant, l'information à propos de la force d'une transition optique réside dans sa fonction diélectrique. L'ellipsométrie spectroscopique est la méthode la plus appropriée afin d'y avoir accès. Les études ellipsométriques ayant porté sur la fonction diélectrique des alliages III-V-N et recensées dans la littérature⁹²⁻⁹⁴ ont été généralement basées sur un seul angle d'incidence ou sur la dérivation d'une pseudo-fonction diélectrique. Celles-ci n'ont pas mis en lumière la transition E_+ . Elles se sont majoritairement penchées sur la transition de seuil E_- et sur les transitions optiques E_1 et $E_1 + \Delta_1$. D'autres investigations sont donc nécessaires pour comprendre la portée de l'interaction induite par l'azote, particulièrement pour les transitions E_- et E_+ .

2.1.5 : Modèles décrivant les semi-conducteurs III-V-N

Plusieurs modèles ont été employés afin de comprendre les propriétés singulières de ces matériaux. Un modèle simple et largement accepté en ce qui concerne la description de certaines des propriétés des semi-conducteurs III-V-N,⁴⁵ s'inspire de la répulsion des bandes observée à la Figure 2-6, qu'il parvient à décrire. Il s'agit du modèle d'anti-chevauchement (ou de répulsion) des bandes (BAC : pour *band anticrossing*).⁸⁹ Sa très grande simplicité fait en sorte qu'il s'adapte facilement à plusieurs alliages comme le Ga(In)AsN^{25,44,48,92} et le GaPN^{25,95,96} et aux HS.^{48,97} Ce modèle caractérise la bande de conduction de ces matériaux, l'azote ayant alors un effet présumé négligeable sur les bandes de valence.⁴⁵

La façon la plus simple de dériver le modèle BAC est de considérer l'interaction entre un niveau d'azote localisé spatialement (noté E_N) et les états du continuum de la bande de conduction du matériau hôte dans un modèle à deux bandes, tel que le décrit l'hamiltonien BAC, H_{BAC} , de l'équation (3).²⁵ V_{NM} est le paramètre d'interaction et s'écrit $V_{NM} = C_{NM} x^{1/2}$, où C_{NM} est le coefficient d'interaction. La valeur C_{NM} n'est pas réputée être tellement modifiée ($\Delta C_{NM} < 10\%$) par soit un recuit ou la composition des alliages Ga(In)AsN.⁹⁸

$$H_{BAC} = \begin{pmatrix} E_M & V_{NM} \\ V_{NM} & E_N \end{pmatrix} \quad (3)$$

En résolvant l'équation à valeurs propres correspondante (le MBV est l'origine des énergies), on trouve

$$E_{\pm} = \frac{(E_N + E_M(k)) \pm [(E_N - E_M(k))^2 + 4C_{NM}^2 x]^{\frac{1}{2}}}{2}, \quad (4)$$

et on constate que l'interaction engendre un dédoublement de la bande de conduction en deux sous-bandes nommées $E_+(k)$ et $E_-(k)$ comme l'évoque la Figure 2-7.

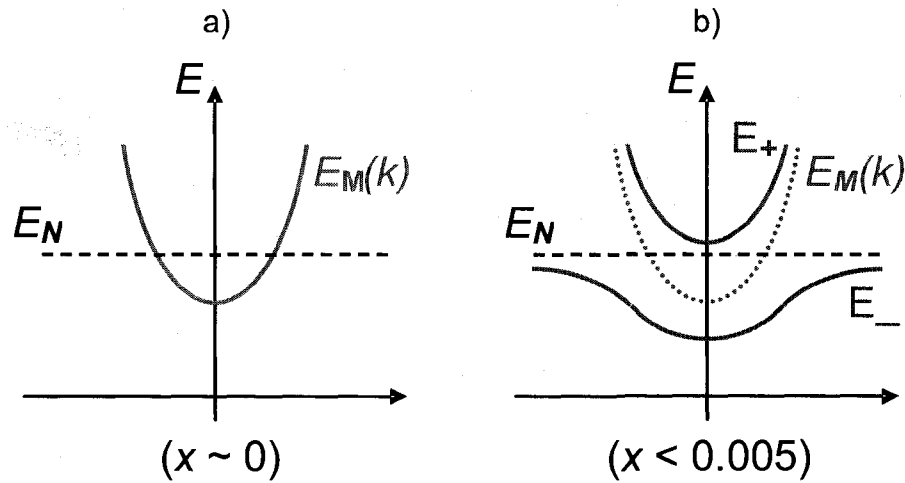


Figure 2-7. Description schématique du modèle BAC. On y voit le comportement quasi-parabolique de la bande de conduction $E_M(k)$ dans la limite d'impureté d'azote (en a), dont le niveau est identifié par E_N . Pour une faible composition d'azote (en b) on observe un dédoublement des bandes de conduction en deux sous-bandes: la première bande de conduction $E_-(k)$ la nouvelle bande formée, $E_+(k)$.

La simplicité du modèle BAC, permet de prédire rapidement les énergies de transitions optiques dans le matériau, mais sans préciser l'origine et l'étendue de l'interaction faisant décroître rapidement le niveau E_- et apparaître le niveau E_+ . Ainsi, malgré certains appuis théoriques^{46,97,98} et des mesures de transport électronique qui donnent quelques évidences d'une dispersion des bandes de conduction comme celle prédite par le modèle BAC,⁹¹ celui-ci fait l'objet de plusieurs critiques.^{66,68,99-101} On lui reproche son manque de justifications physiques au plan théorique. Par ailleurs, le modèle BAC est limité autour du point Γ et le niveau E_N est virtuellement associé à l'azote, sans avoir été explicitement observé aux plus hautes concentrations (un tel niveau existe dans la limite d'impureté $x \rightarrow 0$).⁶⁶ Enfin, ce modèle considère le matériau comme un alliage où les propriétés sont moyennées alors que plusieurs régimes de compositions sont caractérisés par des effets hétérogènes locaux. Il faut tout de même souligner que la plupart des méthodes expérimentales utilisées pour mesurer les

propriétés de ces alliages sont macroscopiques et moyennent forcément sur plusieurs constantes de mailles.

Deux résultats expérimentaux^{86,102} combinés à des résultats théoriques⁶⁶ vont s'opposer au modèle BAC. Ces derniers montrent qu'au moins 3 niveaux dans le GaPN et 4 dans le GaAsN s'hybrident et interagissent pour donner les propriétés inhabituelles observées, contrairement aux deux niveaux assumés par le modèle BAC.⁶⁶ Les deux études expérimentales concernées viennent mettre en lumière des états prenant origine du point critique L , qui apparaissent près du minimum de la bande de conduction, et qui sont laissés pour compte dans le modèle BAC qui ne considère que les états au point Γ . Par ailleurs, la dépendance de l'énergie de la transition E_+ avec le contenu en azote pourrait tout aussi bien être linéaire qu'être une loi de puissance d'exposant $\frac{1}{2}$ en x , tel que le montre la Figure 2-8 à 80K, et tel que le corréle les travaux de Fluegel *et al.*¹⁰³ à 10 K.

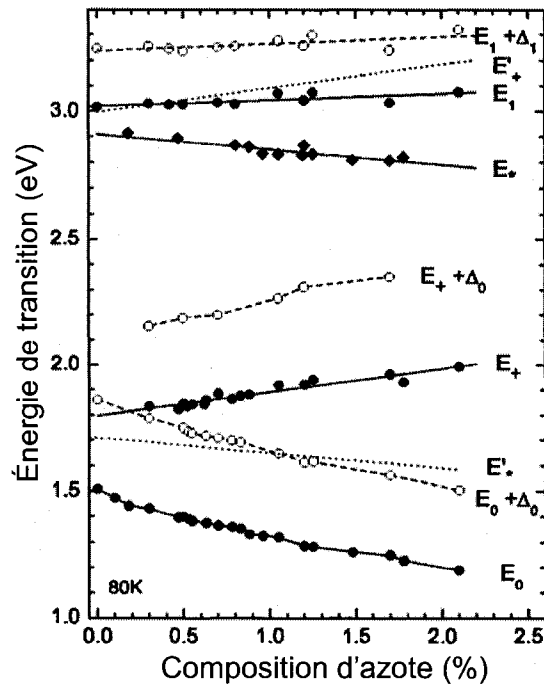


Figure 2-8. Énergie des principaux points critiques de couches simples de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ en fonction de la composition d'azote, tel que déduits par photoréflexance à 80 K. Reproduit de la référence [90] avec la permission de l'éditeur et du premier auteur.

Le BAC traite davantage les effets de l'azote qui s'observent de façon homogène, moyennés sur plusieurs mailles cristallines, soient la réduction de la bande interdite, les résonances dans le continuum, les décalages en énergie de la bande de conduction en fonction de la température et de la pression et l'apparition de la nouvelle sous-bande E_+ .

Les modèles qui traitent de ces propriétés sont qualifiés d'*isomorphes*. Ils se limitent à un (ou seulement quelques-uns) environnement atomique local possible ce qui permet de décrire l'ensemble de la structure de façon ordonnée. On retrouve dans cette catégorie des modèles comme l'approximation du cristal virtuel, le modèle de liaisons fortes (TB pour *tight-binding*),⁵³ dont une formulation sera décrite plus en détails au chapitre 3, le modèle BAC et le modèle de perturbation $k \cdot p$.^{104,105} Ces deux derniers modèles sont cependant limités autour d'un point critique, le point Γ en l'occurrence, rendant une

description complète de la structure de bande du matériau impossible. Pour leur part, les modèles TB reposent sur une description basée sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques localisées, particulièrement pertinentes pour le degré de localisation élevée des impuretés d'azote.⁵³ Néanmoins, les modèles isomorphes excluent les effets de fluctuations dues à des inhomogénéités (ex. paires, agrégats) et de localisation mais sont en général relativement simples.

Or, les alliages III-V-N ont ceci de particulier qu'ils manifestent en plus des effets hétérogènes ou de localisation. Ces effets regroupent la distribution des paires et agrégats d'azote, les décalages de Stokes et la forme asymétrique des pics d'émission.

Ces effets hétérogènes sont tenus en compte en plus des effets homogènes par des modèles dits *polymorphes*. Ceux-ci mettent l'accent sur l'existence d'une diversité d'environnements atomiques locaux cette propriété permet de traiter les alliages désordonnés et aléatoires, comme les matériaux III-V-N. Ils prétendent à une meilleure description de la structure de bande, influencée par la relaxation locale qu'entraîne la différence de grosseur entre les atomes (N-P ou N-As).⁶⁵ Ces modèles utilisent des méthodes supercellules⁶⁶. Sans entrer dans les détails, une supercellule est une distribution tridimensionnelle d'atomes qui est répétée périodiquement afin d'être représentative du cristal ou du matériau entier à étudier. Le calcul des propriétés de la supercellule se fait en plusieurs étapes et les résultats sont fonction de la disposition des atomes de chaque espèce choisie initialement. Les calculs supercellules sont donc plus lourds puisqu'ils tiennent compte de la diversité d'environnements chimiques. Dans le cas des nitrures dilués, ces méthodes permettent donc de considérer l'effet d'agrégats parmi les atomes de la structure hôte et d'observer les interactions qui ont cours. Pour y arriver, on introduit de façon appropriée des atomes d'azote dans la supercellule décrivant le cristal hôte. Ceci entraîne l'utilisation de supercellules encore plus grande pour simuler de faibles concentrations d'azote, ce qui rend le calcul encore plus lourd. De plus, due à une limitation pratique dans la grandeur des cellules, une moyenne statistique des différentes configurations de supercellules testées pour obtenir une

statistique aléatoire est souvent requise, rendant le calcul encore plus long.⁶⁵ Lorsque la distribution des atomes dans la supercellule est complétée, les positions des atomes sont relaxées pour respecter certains critères de convergence en énergie. La longueur du calcul est généralement proportionnelle au cube du nombre d'atomes de la supercellule. Dans le cas des nitrures dilués, les modèles supercellules ont été utilisés pour décrire l'énergie des niveaux autour de la bande de conduction en fonction de la composition locale d'agrégats en mettant en évidence la perturbation des états étendus de la bande de conduction et la présence d'états localisés d'agrégats d'azote.^{65,66} Enfin, on les a utilisés pour déterminer la localisation spatiale des états de la bande de conduction et d'azote et montrer que ces derniers étaient localisés sur environ une seule maille.

Les modèles polymorphes proposent une synthèse de l'évolution de la structure électronique de l'alliage pour le seuil fondamental principalement. Celle-ci est résumée à la Figure 2-9.

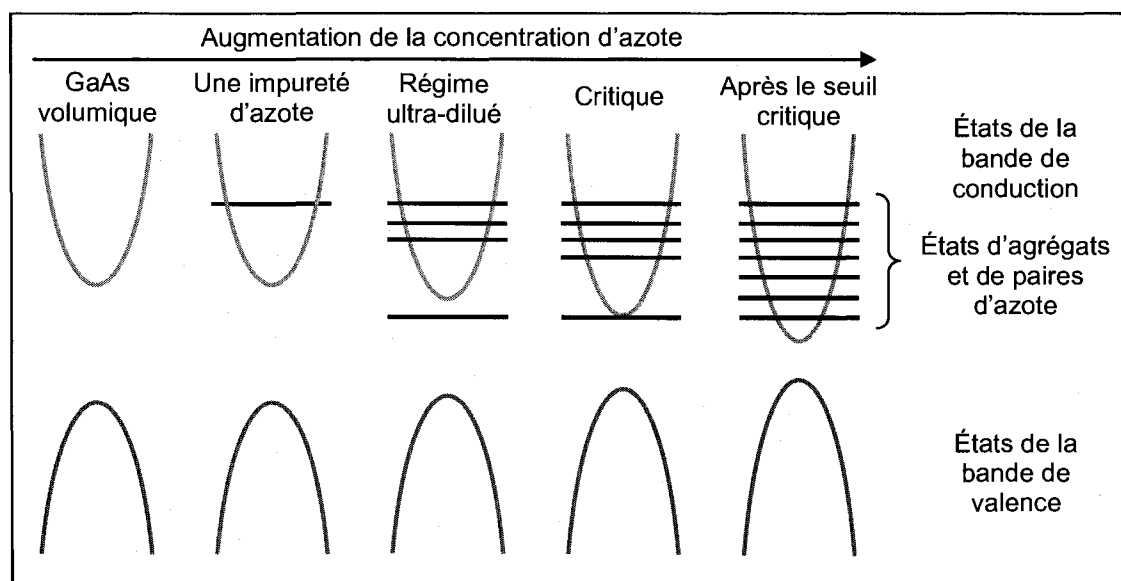


Figure 2-9. Illustration de l'évolution des états de la structure de bande au point Γ telle que synthétisée à la référence [106]. Reproduite avec l'autorisation de l'éditeur.

En régime d'impureté isolée, un niveau $a_1(N)$ apparaît. Puis, en régime ultra-dilué,

des niveaux de paires ou d'agrégats s'ajoutent. Plus les agrégats deviennent gros, plus les niveaux qui s'ajoutent sont profonds. Dans le GaAs, des niveaux commencent alors à apparaître dans la bande interdite. Une réaction de répulsion entre le MBC et les niveaux de paires et d'agrégats d'azote entraîne alors le seuil de la bande de conduction vers des énergies de plus en plus faibles (réduction importante de la bande interdite). Les états d'azote demeurent fixes en énergies dû à la faible interaction entre eux. Rendu à une certaine concentration critique d'azote, le MBC rejoint le niveau d'agrégat le plus bas. Le MBC constitue alors un mélange d'états localisés et délocalisés. Pour de plus grandes concentrations, le MBC retourne progressivement à un caractère délocalisé plus proche du comportement du MBC des semi-conducteurs traditionnels. Les niveaux d'agrégats dans le continuum demeurent et d'autres s'y ajoutent, à des énergies supérieures mais proches du MBC, ce qui continue à provoquer une chute rapide de la bande interdite. C'est le régime intermédiaire, au cours duquel le niveau E_+ apparaît. Finalement, il faut noter qu'en raison de la contrainte en tension dans la couche, qui augmente avec la composition d'azote dans le GaAsN/GaAs, le MBV augmente progressivement. La bande de trous légers se déplace en direction du MBC alors que la bande de trous lourds se dirige dans le sens opposé.

Afin de tirer profit de la simplicité du modèle BAC, une tentative d'unification de ce modèle avec un modèle TB supercellule a été proposée afin de pouvoir y incorporer des effets hétérogènes de configuration atomique des sites d'incorporation d'azote.⁸³ Elle se voulait aussi une vérification de la limite d'application du modèle BAC. Le modèle TB des travaux d'O'Reilly⁷⁵ considère une combinaison linéaire d'états isolés d'azote résonants (modèle LCINS pour *linear combination of isolated resonant nitrogen states*) plutôt que le seul état d'impureté d'azote E_N comme dans le modèle BAC. Ainsi donc, ce modèle TB se base sur le fait que l'état d'impureté d'azote devrait générer plusieurs niveaux lorsque plusieurs impuretés interfèrent et donc que la concentration en azote augmente. D'abord, l'état d'azote à très faible composition est dérivé du calcul de structure de GaAsN ordonnée (l'atome N est placé de façon périodique dans l'espace). On assume que la fonction d'onde de la bande de conduction est une combinaison

linéaire fonctions d'onde de la bande de conduction et de l'état résonant d'azote (équation (5))

$$\Psi_C = f_\Gamma \Psi_{C0} + f_N \Psi_{N0} \quad (5)$$

où Ψ_C , Ψ_{C0} et Ψ_{N0} correspondent respectivement à la fonction d'onde de la bande de conduction perturbée, à la fonction d'onde de la bande de conduction non perturbée et à l'état résonant associé à un atome d'azote isolé. f_Γ et f_N correspondent quant à eux au caractère Γ (caractère localisé dans l'espace k) et caractère N (caractère délocalisé dans l'espace k). Un accord est alors obtenu entre ce calcul TB ordonné et le modèle BAC pour la prédiction de l'énergie du niveau résonant d'azote (le niveau E_+ tel que défini dans le cadre du modèle BAC) et du MBC. Par la suite, le modèle TB supercellule est modifié pour introduire les effets de désordre inhérents à l'incorporation aléatoire d'azote. La fonction d'onde de la bande de conduction demeure celle de l'équation (5). Cette fois, un accord est alors obtenu entre le modèle LCINS désordonné et un calcul TB supercellule plus complet pour le caractère Γ et les niveaux d'énergies près du MBC.⁸³ Le calcul LCINS désordonné prédit également l'apparition puis l'élargissement et l'affaiblissement du niveau E_+ pour des compositions d'azote x supérieures à 0.002 et 0.02, respectivement. La disparition de ce niveau survient au fur et à mesure qu'il est masqué par la densité d'états du point L du GaAs, beaucoup plus importante.⁸³ Bien que ces résultats semblent sous-entendre qu'une justification physique se cache derrière le modèle BAC, certaines nuances seront apportées plus loin.

Le modèle TB de la référence [83] fournit également une piste d'explication quant à la hausse de la masse effective des matériaux III-V-N, en montrant que le caractère Γ du niveau E_- diminue lorsque celui-ci se situe près des états d'agrégats très localisés. La dépendance suivante est assumée par le modèle LCINS

$$m_e^* = \frac{m_{e0}^* E_-(x)}{E_0 f_{\Gamma_c} f_{\Gamma_v}}, \quad (6)$$

où m_{e0}^* et E_0 sont la masse effective et la bande interdite du GaAs. Les indices c et v ajoutés au caractère Γ , f_Γ , réfèrent aux bandes de conduction et de valence respectivement. Assumant que la bande de valence n'est pas affectée par l'azote, la masse effective est inversement proportionnelle au caractère Γ de la bande de conduction, qui diminue avec l'azote. Elle augmente donc avec l'azote. Néanmoins, la façon dont est introduit le paramètre f_Γ n'est pas totalement rigoureuse puisqu'elle assume une interaction entre l'azote et la bande de conduction non perturbée se déroulant entièrement au point Γ . Or, plusieurs études tendent à démontrer qu'une hybridation avec d'autres états de la zone de Brillouin a lieu.⁹⁰

D'autres modèles supercellules se sont également attaqués à vérifier l'existence ou non d'un niveau similaire à celui introduit par le modèle BAC.⁹⁰ La force de ces modèles réside dans le fait qu'ils permettent le couplage entre certains états de la zone de Brillouin, contrairement au modèle BAC. Dans la limite d'impureté, le niveau $a_1(N)$ est présent.^{107,108} Mais les résultats les plus récents et les plus concluants tendent à attribuer un caractère L au niveau E_+ , ce dernier s'établissant au fur et à mesure que plus d'azote est incorporé. Sur les bases de calculs *ab initio*, le couplage est maximal pour les niveaux Γ_{1c} et L_{1c} alors que celui entre les niveaux Γ_{1c} et X_{1c} est un ordre de grandeur inférieur, ce qui élimine la possibilité de l'origine du niveau E_+ au point de symétrie X .¹⁰² D'ailleurs, le niveau calculé de l'impureté connue de l'azote dans le GaAs augmente en énergie pour passer de 0.18 eV à 0.93 eV au dessus du MBC à partir de l'état d'impureté jusqu'à 0.8% d'azote. L'attribution de l'origine de la seconde bande de conduction à un niveau E_N , situé à près de 200 meV au-dessus du MBC, comme tente de le faire le modèle BAC semble donc erronée aux compositions considérées par celui-ci.⁹⁹ Notons que les critiques du modèle BAC ont aussi mené à l'élaboration d'un modèle de formation de bande d'impureté décrivant le comportement de la sous-bande E_- en présentant le GaAsN comme un semi-conducteur en régime fortement dopé par des impuretés isoélectroniques d'azote.⁷⁸ Ce modèle repose sur le fait que le dopant (N) crée des états liés dans le matériau hôte (GaP ou GaAs).⁷⁸

Ainsi, pour ce qui est de la validité du modèle à deux bandes, nous adopterons la position suivante. La force de ce modèle réside dans sa simplicité (couplage essentiellement quadratique) et sa facilité à décrire le comportement des transitions optiques principales dans le régime intermédiaire d'incorporation pour des couches simples ou des HS. Ceci implique donc qu'il peut servir de base à des modèles plus complexes tout en leur assurant une aisance de calcul. Il s'agit essentiellement d'un modèle empirique paramétrisé avec deux variables qui tiennent compte de l'incorporation de l'azote.

Pour clore cette sous-section, mentionnons que très peu d'études se sont penchées sur la vérification de l'absence de perturbation des bandes de valence. Seules quelques études ont démontré que la séparation entre les trous lourds et légers sous l'action de la contrainte augmente de façon sur-linéaire, contrairement au comportement linéaire observé pour les semi-conducteurs III-V traditionnels.^{109,110}

2.1.6 : Observation de perte de symétrie : le cas du GaAsN

La plupart des modèles isomorphes présentés jusqu'ici placent l'origine de la forte décroissance de E_- et de l'apparition de la transition E_+ comme la conséquence de l'interaction entre les états hôtes avec l'azote, des agrégats entre eux, ou les deux. Toutefois, le modèle de Francoeur *et al.*⁹⁰ assigne au point critique L l'origine de la transition E_+ par l'entremise d'arguments de symétrie.⁹⁰ Ceci n'est pas surprenant, considérant que les transitions E_1 et $E_1 + \Delta_1$, associées au point critique L sont aussi affectées par l'azote.¹¹¹ Ces travaux s'inscrivent dans la lignée des travaux expérimentaux de Perkins *et al.*¹¹² et des travaux théoriques de Szwacki *et al.*⁹⁹ Ceux-ci mettent en relief le fait que la brisure de symétrie de translation induite par l'impureté d'azote lève la dégénérescence de la bande de conduction L_{6c} en générant un niveau singulet $a_1(L)$ et un niveau triplet $t_2(L)$. Le niveau d'énergie $a_1(L)$ suit d'ailleurs un comportement proche de celui de E_+ avec l'incorporation d'azote.⁹⁹ Ainsi, l'apparition du niveau E_+ serait liée à la présence de l'azote mais ne prendrait pas origine sur le site

de l'azote, noté $a_1(N)$.⁹⁹ Similairement, la bande de conduction X_{6c} se décompose en états singulet $a_1(X)$ et triplet $e(X)$. Quant à elle, la bande de conduction Γ_{6c} conserve sa symétrie et est notée $a_1(\Gamma)$. La perte de symétrie des points critiques autres que Γ entraîne une levée de dégénérescence des états issus de ces points critiques et le repliement de la zone de Brillouin vers le point Γ , une observation encore confirmée récemment par des calculs *ab initio*.¹¹³ Le repliement de la zone de Brillouin entraîne l'interaction entre les états de même symétrie et rend optiquement actifs certains nouveaux états.

Cette observation permet aussi d'expliquer la diminution de l'énergie de bande interdite avec le contenu en azote. En effet, des niveaux de même symétrie ne se croisent pas.¹¹⁴ Or, la perte de symétrie de translation due à l'introduction d'azote fait en sorte que les niveaux $a_1(L)$ et $a_1(\Gamma)$ sont maintenant de même symétrie, se couplent et se répulsent. $a_1(\Gamma)$ voit donc son énergie diminuer alors que $a_1(L)$, à l'origine du niveau E_+ , voit son énergie augmenter, au fur et à mesure que ce dernier prend de l'importance en termes de densité d'états. Kent *et al.*¹⁰⁶ fournit un argument qualitatif quant au fait que l'effet d'hybridation des caractères en Γ ne soit pas négligeable. En effet, ces travaux soulignent que cet effet l'emporte sur la diminution attendue de la masse effective électronique avec une baisse de l'énergie de bande interdite, pour entraîner au contraire une hausse de cette masse effective. Par conséquent, une perte de symétrie tel que décrite permet de mieux comprendre la diminution de l'énergie de bande interdite avec l'azote. Toutefois, il faut se garder d'exclure la contribution des états de paires et d'agrégats d'azote à l'effet qui vient d'être mentionné, qui pourrait aussi ajouter à la décroissance de l'énergie de bande interdite.

Une autre évidence de l'implication du point critique L dans la formation de la sous-bande E_+ vient du fait qu'en décalant de +1.20 eV la ligne d'évolution de la transition E_+ avec la composition d'azote, elle devient la courbe notée E'_+ montrée à la Figure 2-8. L'ordonnée à l'origine de la courbe E'_+ coïncide alors avec le niveau E_1 . La valeur de 1.20 eV considérée, correspond à la différence d'énergie entre les bandes Γ_{8v} et $L_{4,5v}$.⁹⁰

Déjà, le niveau E_+ pourrait être associé à l'état L_{6c} , reconnu être perturbé par l'azote. À ce premier constat s'ajoute l'observation que la dépendance en température de la transition E_+ est en très bon accord avec la transition du niveau L_{6c} vers le niveau Γ_{8v} .⁹⁰ En assumant que le niveau $a_1(L)$ a des caractéristiques semblables au niveau L_{6c} , on en déduit que le niveau E_+ prend son origine du niveau $a_1(L)$. Le niveau E_+ serait donc rendu optiquement actif en raison de la brisure de symétrie de translation qu'introduit l'azote, qui perturbe les états du point critique L . Les alliages III-V-N seraient donc les premiers semi-conducteurs pour lesquels un tel phénomène aurait été observé.¹¹⁴

Même si l'emphase a été mise sur le GaAsN, les principaux constats décrits à la section 2.1 s'appliquent aux alliages GaInAsN et GaPN. Nous allons maintenant nous attarder à ces composés pour en spécifier les différences par rapport au GaAsN.

2.2 : *GaInAsN*

Le composé quaternaire se caractérise par la multiplicité des environnements chimiques possibles : GaAs, InAs, GaN et InN, nécessitant de tenir compte de l'ordre à courte portée qui peut s'y établir.⁶⁵ Cependant, les études à ce sujet montrent que les liens In-N sont favorisés après recuit¹¹⁵⁻¹¹⁷ ou pour des concentrations d'azote supérieures à 4%¹¹⁸ et qu'autrement le lien In-As pourrait être tout au plus très légèrement favorisé. De plus, la distance interatomique In-As demeure la même que dans l'InAs.¹¹⁹ On obtient aussi que l'atome d'azote se substitue à l'atome As,¹¹⁵ tout comme c'est le cas pour de faibles compositions d'azote dans le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.¹²⁰

Un des effets de l'indium dans le GaAs est de réduire la largeur de bande interdite. La portion de cette réduction prise en charge par le DBV de l'InAs non contraint par rapport au GaAs vaut 0.21 eV.²⁴ D'autre part, l'indium induit une contrainte de compression dans une couche de GaInAs sur substrat de GaAs. Il peut donc être utilisé pour contrecarrer la contrainte en tension du GaAsN sur GaAs. L'alliage $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ offre donc un degré de liberté supplémentaire pour limiter la portée de la contrainte en

jouant sur la proportion des espèces de cations (Figure 1-1). Pour être accordé au GaAs, une relation $x \cong 0.364 y$ (ou $y \cong 2.74 x$) a été évaluée en assumant la règle de Vegard.¹²¹ Puisqu'aucun élément ne nous permet de conclure que la règle de Vegard sera précisément respectée dans le cas du matériau quaternaire, on assumera pour fins de simplicité que l'accord de GaInAsN sur GaAs survient pour $y \approx 3 x$, tel que le présente la littérature.^{48,106} L'obtention d'un accord de maille permet également de faire croître des couches très épaisses sans générer des dislocations.

Dans le GaAsN, il est rapporté que les états liés d'azote qui apparaissent sous le seuil de bande interdite pour un faible pourcentage d'azote affecte le spectre d'absorption de l'alliage, notamment en élargissant son seuil. On ne peut donc pas traiter ce seuil d'absorption comme pour les semi-conducteurs traditionnels.⁶⁸ Or, en PL, l'effet de ces états s'amointrit au fur et à mesure que le seuil de bande interdite se déplace vers les plus faibles énergies et qu'il balaie ces états, par exemple en incorporant plus d'azote. Ce faisant, le spectre d'absorption est susceptible de retourner à un comportement plus traditionnel, où la contribution de la densité d'états de la bande de conduction de l'hôte domine sur celle des états d'azote localisés. Ainsi, en diminuant la bande interdite, on s'attend à observer un comportement plus proche des semi-conducteurs conventionnels. Ce retour au comportement connu peut être réalisé principalement de deux façons. L'incorporation d'indium, qui a pour effet principal de réduire la valeur de la bande interdite, devrait y donner lieu.⁶⁸ D'autre part, une augmentation de température réduit la grandeur de la bande interdite. Celle-ci devrait alors balayer les états liés et éliminer leur effet et rendre le seuil d'absorption plus abrupte à température ambiante qu'à très basse température.

La séparabilité des effets de l'atome d'indium et de l'atome d'azote dans le GaInAsN se base sur la position en énergies des transitions E_- et E_+ .⁴⁴ Ainsi, pour obtenir l'expression des énergies de transition dans GaInAsN à partir des équations (3) et (4), $E_M(k)$ doit maintenant correspondre à la bande de conduction du GaInAs prise

par rapport au MBV. Il convient néanmoins de vérifier l'effet de la présence de l'indium sur d'autres aspects des propriétés optiques de l'alliage.

2.3 : GaPN

L'intérêt du GaPN provient de sa capacité à pouvoir être crû en accord de maille avec le silicium.¹²² Cependant, cet alliage présente une complication supplémentaire : le fait que le GaP soit un matériau à bande interdite indirecte dont le MBC est situé au point X .⁵⁶ Ainsi, l'efficacité d'émission du GaPN ne devrait pas présenter *a priori* tant d'intérêt. Or, il est maintenant connu qu'une quantité critique d'azote x_c modifie le GaPN en un matériau à bande interdite directe.¹⁸ On comprend alors l'intérêt d'une structure GaPN/Si qui permettrait l'intégration d'un dispositif optoélectronique sur le matériau clé de la micro-électronique, le silicium. La Figure 2-10 présente la structure de bande du GaP et montre comment l'azote peut favoriser la réalisation de transitions optiques directes.

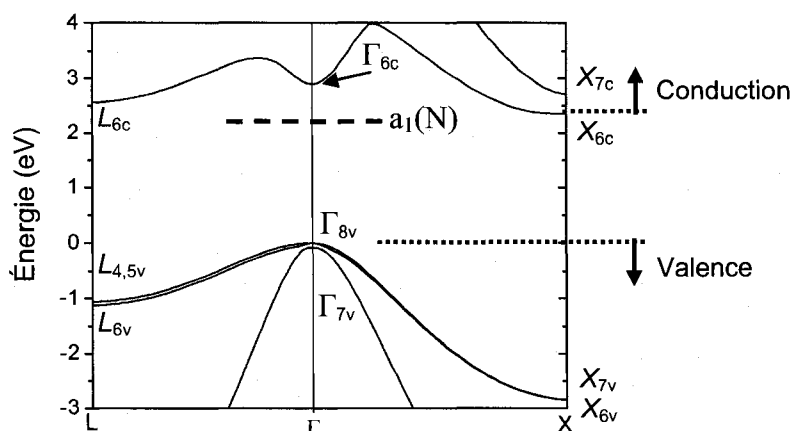


Figure 2-10. Structure de bande à 0 K du GaP, obtenu par calcul TB. À titre informatif, la ligne tiretée sans dispersion représente le niveau d'impureté $a_1(N)$ pour le GaP. Tiré de la référence [123].

Sur cette figure, on remarque également la position du niveau $a_1(N)$ qui se situe à une trentaine de meV sous le MBC,⁶⁶ ce qui diffère du GaAsN où ce niveau se trouve dans le continuum. L'apparition des sous-bandes E_- et E_+ se manifeste de façon similaire au cas du GaAsN. Cependant, dans le GaPN, la première bande de conduction se forme directement à partir de niveaux d'azote, sans tenir compte de l'hybridation des états délocalisés de la bande de conduction, ce qui constitue une limitation du modèle BAC dans sa description de la structure de bande de cet alliage. De plus, le caractère indirect du GaP soulève la question de l'implication de la brisure de symétrie dans l'apparition de la transition E_+ et dans le fait que le MBC passe du point X à Γ avec l'incorporation d'azote.

Finalement, soulignons que bien que le passage du caractère indirect à direct est recensé autour de 0.5% d'azote¹²⁴ la description détaillée de la transition entre les deux types de comportement est manquante.

2.4 : Dégradation des propriétés optiques

Tel que vu précédemment, les alliages III-V-N présentent une dualité de comportements : perturbation des bandes et formation d'agrégats à l'origine de désordre dans le matériau.

La déformation cristalline se manifeste de plusieurs façons. Par exemple, le seuil d'absorption devient très étendu avec l'incorporation d'azote. Alors que des excitons sont facilement observables dans le GaAs par absorption optique à très basse température, près de la bande interdite, la contribution excitonique s'élargit et disparaît avec l'azote. Cette modification résulte d'importantes fluctuations d'alliages causées par l'interaction azote-azote qui se manifeste déjà pour 0.2% d'azote.⁵⁰

D'autre part, en plus de son asymétrie croissante, le pic de photoluminescence s'élargit et voit son intensité réduite significativement avec une incorporation croissante d'azote.¹²⁵

Enfin, un niveau d'émission très large autour de 1 eV s'établit généralement dans le régime intermédiaire. Il peut être associé à la présence de niveaux profonds du GaAs,⁵² des impuretés d'oxygène ou à des défauts cristallins introduits par l'incorporation d'azote.¹²⁶ L'élimination de ces défauts peut-être réalisée en procédant à un recuit thermique rapide (RTA) *ex situ*.¹²⁷

Un tel recuit permet d'appliquer une modification de la température suffisamment rapide pour limiter la diffusion des espèces, ce qui favorise un réarrangement des atomes au sein du matériau. La plupart des traitements qui mènent à une augmentation notable¹²⁸ de l'intensité de la PL impliquent des recuits entre 700 à 800 °C, d'une durée typique de quelques minutes.^{129,130} Un recuit jusqu'à 700 °C maintiendrait d'ailleurs stables les couches,¹²⁸ ce qui désigne cette température comme adéquate pour le recuit.

Il a été recensé que l'effet d'un recuit décale vers le bleu le pic d'émission associé au seuil fondamental de l'alliage,¹³¹ bien que ce décalage ait été observé principalement pour des échantillons crûs par MBE. Plusieurs hypothèses sont fournies à titre d'explication de ce décalage.

Premièrement, on soulève la possibilité d'une diffusion de l'azote à l'extérieur de la couche de nitrure (par exemple vers la barrière dans les HS).¹³¹ Des mesures structurales volumiques¹²⁹ ont en effet permis de constater que suite à un recuit, la concentration totale d'azote ou la concentration d'atomes d'azote interstitiels dans des couches de Ga(In)AsN diminuait. Il faut cependant noter que les couches étaient de l'ordre de 7 nm d'épaisseur seulement.

Une autre hypothèse attribue le décalage vers le bleu à l'interdiffusion d'indium et de gallium pendant le recuit de couches de GaInAsN. Cette interdiffusion serait facilitée par les défauts générés par la présence d'azote.¹³² Une autre étude favorise plutôt une réorganisation structurale des atomes menant l'azote à créer plus de liens cations-anions, particulièrement des liens In-N, que de défauts.¹¹⁶ Ceux-ci auraient pour effet

d'augmenter la largeur de la bande interdite. Cependant ces explications se limitent au GaInAsN, alors qu'un mécanisme plus général devrait s'appliquer, étant donné que le décalage vers le bleu est aussi observé pour le GaAsN.

Par MOVPE, une amélioration de la PL accompagnée de l'élimination de certains défauts a été obtenue sous l'effet d'un recuit de 15 minutes à 650 °C sans qu'une variation significative de la position du pic de PL ne soit observée.¹²⁸ Les couches étudiées étaient de l'ordre de 200 nm et la température plus faible que la majorité des recuits recensés, ce qui pourrait expliquer les résultats obtenus. Néanmoins, ces résultats soulèvent la question de la dépendance du décalage vers le bleu avec la méthode de croissance.¹³³

2.5 : Hétérostructures quantiques

Il convient maintenant de traiter des structures qui se rapprochent davantage des dispositifs optoélectroniques : les HS quantiques. Tel que mentionné précédemment, on tente ici de tirer avantage du confinement des porteurs de charges afin de pouvoir générer une émission la plus intense possible. Dans un PQ, on tente de maximiser le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous afin de favoriser leur recombinaison radiative. Bien qu'il pourrait être très avantageux de développer des lasers basés sur des multicouches GaPN/Si,¹²² plusieurs efforts sont encore requis pour incorporer dans le GaPN davantage d'azote sans générer des défauts lors de la croissance.¹³⁴ C'est pourquoi, nous allons nous limiter à décrire ce qui est connu des HS GaAsN/GaAs et GaInAsN/GaAs, dont la bande interdite directe et l'état de l'art concernant la croissance sont pour l'instant beaucoup plus adaptés pour obtenir de fortes émissions.

Bien que l'opération de dispositifs lasers à 1.3^{135,136} et 1.5 μm ¹³⁷ ait été relativement rapidement démontrée, beaucoup reste à explorer de façon à bien contrôler, optimiser et utiliser les propriétés des HS III-V-N pour les diverses applications auxquelles elles sont

destinées. Du point de vue du comportement de la PL en fonction de la composition, on observe une asymétrie marquée des pics de luminescence, de façon analogue au cas volumique. En effet, une queue à faible énergie qui est associée aux niveaux d'états de paires et d'agrégats localisés et qui n'est pas présente à haute énergie se manifeste.⁷¹

On reconnaît habituellement deux types principaux de PQ basés sur l'alignement entre les bandes de la région active (A) et de la barrière (B). La Figure 2-11 montre ces deux types de puits. Seul le fond du puits est indiqué, sans considérer de contrainte biaxiale qui viendrait modifier la profondeur des puits tant pour les électrons que pour les trous. Dans ce cas, la règle de base $\Delta E_{BI} = \Delta E_C + \Delta E_V = E_B - E_{PQ}$ est respectée. Dans le cas du GaAsN/GaAs le type de PQ repose essentiellement sur la connaissance de l'alignement de bande et des effets de la contrainte du matériau. Évidemment, vu que la position en énergie de la bande de valence n'est pas significativement modifiée dans le matériau volumique, le DBV, i.e. le ΔE_V , dans des PQ GaAsN/GaAs devrait être faible.

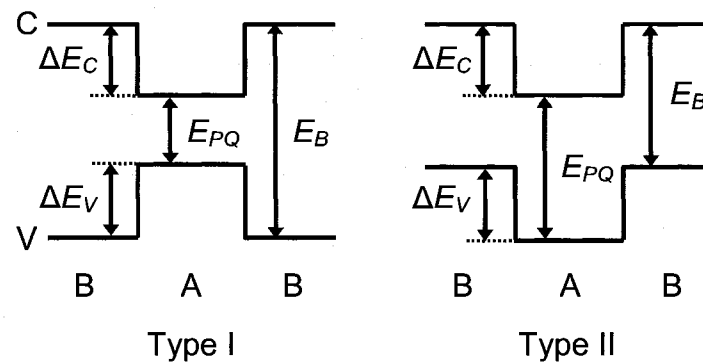


Figure 2-11. Schémas simplifiés des HSs de type I (à gauche), où le confinement des trous et des électrons a lieu dans la région active A et de type II (à droite), où le confinement des électrons se fait dans la région active alors que celui des trous se fait dans la barrière B.

Bien qu'il y ait un réel intérêt à étudier les HS quantiques de GaInAsN/GaAs, nous allons ici principalement traiter des HS de GaAsN/GaAs. Bien que seul ce type de

structures ait été cr  dans notre laboratoire, celles-ci présente tout de même un grand intérêt. Prem i rement, certains des paramètres fondamentaux de cette HS sont encore débattus. Deuxièmement, le système ternaire est plus simple et permet d'identifier les effets d   à l'incorporation d'azote. On peut par la suite comprendre indépendamment l'effet de l'ajout d'indium en étudiant le GaInAsN confiné.

En effet, on retrouve plusieurs résultats contradictoires qui tendent à montrer que les PQ GaAsN/GaAs sont de type I^{51,78,138-145} ou de type II,^{52,97,146,147} même s'il est accepté que l'incorporation d'azote affecte principalement la bande de conduction, impliquant un faible décalage de la bande de valence. Certains vont même jusqu'à signaler un décalage de la bande de valence nul.^{45,148,149} Par ailleurs, le Tableau 2-2 fait état des valeurs de décalage de bande recensées. On y constate des variations sur le décalage de la bande de valence de -2.3   4.7 eV (du GaN   GaAs), soit une variation de la valeur d'environ 7 eV (de GaN   GaAs) ou 70 meV pour 1% d'azote, ce qui est relativement élevé. De plus, on constate que la valeur du décalage de bande n'est pas encore bien établie, certaines étant négatives et d'autre positives.

Tableau 2-2. Décalages de bande de valence (ΔE_v) recensés dans la littérature. Le numéro de référence permet de retrouver l'article cité dans bibliographie.

| Référence | 143 | 141 | 78 | 142 | 150 | 97 | 52 | 147 |
|--|------|------|----|------|------|------|------|------|
| ΔE_v (eV) (GaN versus GaAs) | 1.84 | 0.37 | 3 | 4.67 | 0.75 | -2.3 | -2.3 | -1.9 |

Il convient de souligner qu'une extension du modèle BAC a été élaborée pour le confinement quantique de structures GaAsN/GaAs.⁹⁷ Celle-ci semble corroborer un calcul k.p plus complet tenant compte de 10 bandes pour les niveaux d'énergie confinés.⁸³ Or, bien que des modèles supercellules soient les plus appropriés pour décrire en détail la structure de bande du matériau volumique, leur complexité et le lourd

temps de calculs qu'ils nécessitent ne sont pas des plus appropriés. Or, le précédent résultat suggère que l'utilisation d'un modèle plus simple, soit le modèle empirique BAC, pourrait être adéquate pour la description des niveaux d'énergie d'HS basées sur les matériaux III-V-N.

Chapitre 3 Techniques expérimentales et théoriques

Un expert est un homme qui a fait toutes les erreurs qu'il est possible de faire dans un champ de recherche très pointu.

Niels Bohr (1885 - 1962)

3.1 : Épitaxie des nitrures dilués

L'épitaxie est une technique permettant de faire croître des matériaux monocristallins avec un contrôle sur l'épaisseur avoisinant l'échelle atomique. Par ailleurs, en modifiant les flux des sources d'éléments chimiques utilisés dans une croissance, l'épitaxie permet d'obtenir des composés de compositions variées. Cette technique de dépôt permet également de doper l'échantillon en cours de croissance. Ces caractéristiques de l'épitaxie rendent possible la synthèse d'HS complexes, formées d'interfaces précises et abruptes, des avantages prisés pour des applications de pointe.

Jusqu'à présent, les principales techniques utilisées afin de faire croître les III-V-N sont le MOVPE,^{120,151,152} le MBE,¹⁵³⁻¹⁵⁹ et le LPE (pour *Liquid Phase Epitaxy*).^{160,161} Tout en considérant l'apport des autres techniques, nous nous attarderons au dépôt par MOVPE, puisque les échantillons concernés par la présente étude ont été crûs par cette technique.

Le trimethylgallium (TMGa), le trimethylindium (TMIn), le tertiarybutylarsine (TBAs) et le dimethylhydrazine (DMHy), sont les sources respectives de gallium, d'indium, d'arsenic et d'azote.¹²⁰ Le gaz porteur utilisé est la molécule d'hydrogène (H₂).

Les conditions de croissance sont déterminantes dans l'obtention de couches semi-conductrices d'excellente qualité. Concernant l'utilisation du DMHy, la température de

croissance T_g en est le principal paramètre. Une faible température de croissance favorise l'incorporation d'azote alors que les plus hautes températures de croissance améliorent l'émission optique et permettent d'obtenir des caractéristiques spectrales plus fines, synonyme d'une meilleure qualité cristalline.

Cependant, chaque régime de température de croissance implique son lot d'inconvénients. Pour $T_g < 550^\circ\text{C}$, on assiste à la création de défauts comme des lacunes, à une plus grande incorporation d'impuretés comme le carbone. De même, pour $T_g > 600^\circ\text{C}$, un plus grand taux de désorption des espèces, incluant les complexes à base d'azote, est obtenu. Un compromis entre ces deux régimes a donc été établi autour de 550°C - 575°C , où la photoluminescence présente une émission optique importante et bien définie.¹⁶²

Pour une composition d'azote inférieure à $x = 0.03$, les travaux de Beaudry *et al.*¹²⁰ ont montré que le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ respecte la règle de Vegard, qui repose sur une interpolation linéaire entre le paramètre de maille du GaAs et du GaN pour le matériau ternaire (Figure 3-1).¹²⁰ Dans le cadre de la présente thèse, la composition en azote pour tous les échantillons étudiés n'excède pas 2%, et la règle de Vegard est respectée.

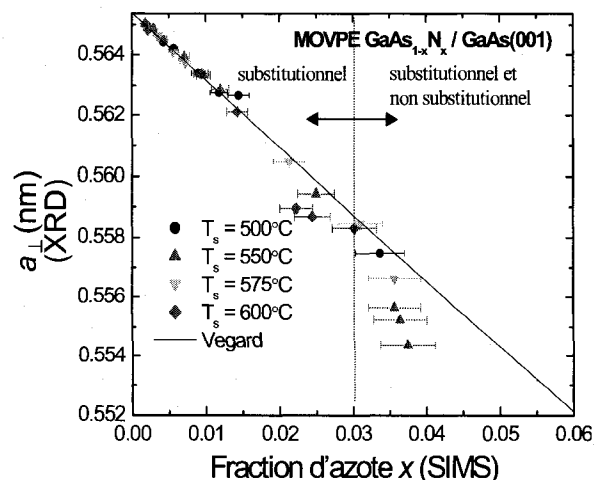


Figure 3-1. Paramètre de maille dans la direction de croissance a_{\perp} obtenue par diffraction des rayons X à haute résolution (HRXRD) en fonction de la fraction atomique d'azote déterminée par spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) en mode quantitatif. On y constate la déviation des résultats expérimentaux (symboles) à la règle de Végard (ligne continue) pour $x > 0.03$. Gracieuseté Jean-Nicolas Beaudry.¹²⁰

3.2 : Diffraction des rayons X à haute résolution

La diffraction des rayons X à haute résolution (HRXRD) est un outil de caractérisation structural permettant de déterminer directement, sans échantillon de référence, l'épaisseur, l'état de contrainte et la composition de couches épitaxiales. Puisqu'elle ne requiert aucune préparation spéciale de l'échantillon sondé au préalable, cette technique s'avère très facile à utiliser. Puisque la caractérisation structurale ne constitue pas le cœur de notre travail, nous allons la présenter brièvement.

3.1.1 : Diffractomètre

L'appareil utilisé pour les mesures de diffraction des rayons X à haute résolution est un diffractomètre Philips. La raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 0,1540597 \text{ nm}$) est employée en combinaison avec un monochromateur composé de quatre cristaux de Ge alignés pour

les réflexions 220 limitant la divergence angulaire à 12 arc-s et l'élargissement spectral à $\Delta\lambda/\lambda = 7 \times 10^{-5}$. Le porte-échantillon est un goniomètre ayant trois directions de translation et trois axes de rotation. La rotation du porte-échantillon contrôle ω_s , l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon. Le signal est enfin collecté par un détecteur de rayons X placé en 2θ avec un angle d'acceptance de 2° . La Figure 3-2 illustre les éléments constituant le diffractomètre à rayons X utilisé.

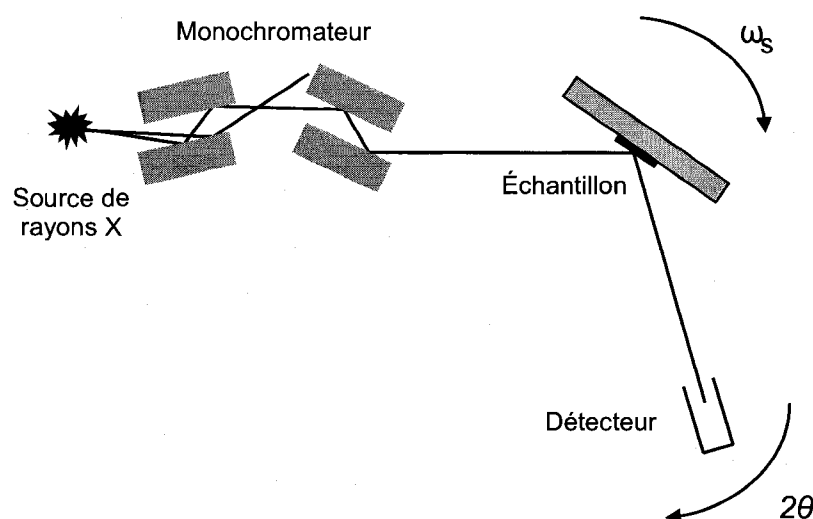


Figure 3-2. Diffractomètre à rayons X à haute résolution. Le parcours du faisceau de rayons X est indiqué.

3.1.2 : Principes de la diffraction des rayons X

Dans un premier temps, rappelons que l'épitaxie vise la déposition d'une couche monocristalline sur un substrat monocristallin de même nature chimique (homoépitaxie) ou différente (hétéroépitaxie). Pendant la croissance, la structure cristalline latérale des monocouches déposées s'ajuste à celle du substrat sous-jacent. La couche épitaxiale déposée devient *cohérente* avec le substrat. En effet, le paramètre de maille se retrouve forcé de s'harmoniser à celui du substrat, ce qui résulte en contraintes biaxiales dans la couche épitaxiale déposée.

Pour établir le principe à la base de la diffraction aux rayons X, on définit d'abord la distance interréticulaire d_{hkl} d'un réseau d'atomes comme étant la plus courte distance entre deux plans de la famille $\{hkl\}$. La condition de diffraction un tel réseau d'atomes est défini par la loi de Bragg

$$l\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B, \quad (7)$$

où l correspond à l'ordre de diffraction, λ à la longueur d'onde des rayons X incidents et θ à l'angle de Bragg entre le faisceau incident et la surface des plans hkl . Pour un réseau quadratique, d_{hkl} est défini par

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \quad (8)$$

En présence de couches monocristallines et d'interfaces abruptes, on observe la présence de franges d'interférence bien définies, nommées oscillations de Pendellösung (franges de la Figure 3-3). Leur manifestation constitue une indication de la grande uniformité de la couche épitaxiale déposée. Il est possible d'obtenir avec une bonne approximation l'épaisseur t de la couche épitaxiale à partir de la période angulaire $\Delta\omega_s$ de ces oscillations. On utilise alors la forme différentielle de la loi de Bragg qui s'écrit

$$t = \frac{\lambda \sin(\theta_B + \phi)}{\Delta\omega_s \sin 2\theta_B} \text{ (angles en radians),} \quad (9)$$

où ϕ est l'angle d'inclinaison des plans de réflexion par rapport à la surface de l'échantillon. Bien que très utile, cette approximation ne tient pas compte des effets de diffraction dynamique. Le recours à des simulations permet de considérer ces effets et d'ainsi mieux analyser les spectres de HRXRD obtenus. Celles-ci sont basées sur le formalisme de Takagi¹⁶³ et Taupin¹⁶⁴ qui fait appel à un modèle dynamique reproduisant particulièrement bien les intensités de diffraction autour du pic du substrat.

3.1.3 : Cas des couches multiples

Le formalisme qui vient d'être mentionné permet également de simuler la diffraction de multicouches quantiques.^{138,165} La Figure 3-3 présente un exemple de simulation pour une multicouche formée par la répétition de 6 bicouches de $\text{GaAs}_{0.988}\text{N}_{0.012}$ (7 nm)/GaAs(20 nm) sur un substrat de GaAs(001).

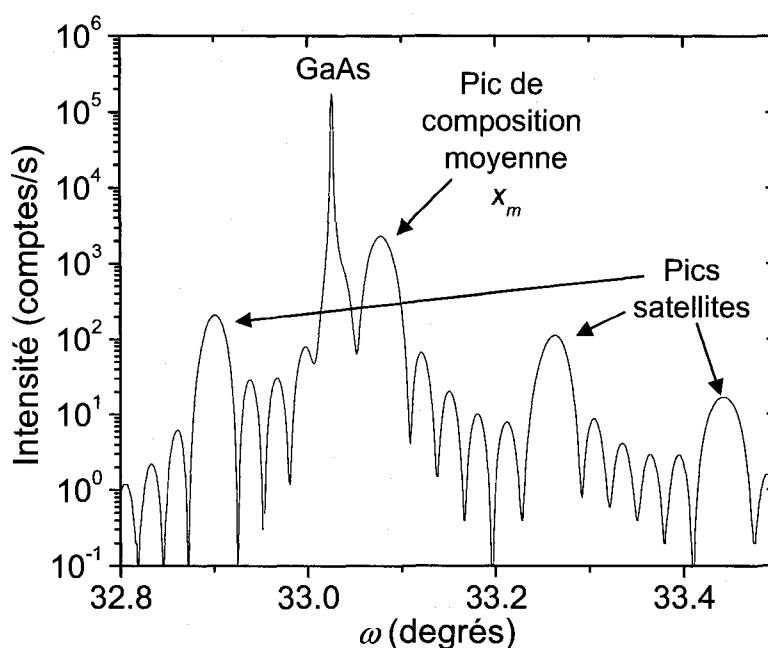


Figure 3-3. Courbe de diffraction théorique de la réflexion des plans (004) d'une structure $6 \times [20 \text{ nm GaAs} / 7 \text{ nm GaAs}_{0.988}\text{N}_{0.012}]$ sur GaAs(001).

Dans un premier temps, le pic le plus rapproché du pic de substrat (premier ordre de diffraction) correspond au pic d'une couche de composition équivalente à la moyenne des compositions des couches déposées sur le substrat. Cette composition moyenne sera notée x_m . À ce pic se rajoute plusieurs pics, nommés pics satellites, qui apparaissent en raison de la périodicité qu'introduit la répétition de la bicouche. La période angulaire de ce pic est donc liée à l'épaisseur de la bicouche t_b

$$t_b = t_1 + t_2 \quad (10)$$

où t_1 et t_2 correspondent aux couches 1 et 2 formant la bicouche (GaAsN et GaAs, respectivement, par exemple).

En définissant x_1 et x_2 , comme étant respectivement les compositions des couches 1 et 2 formant la bicouche, on a

$$t_b x_m = t_1 x_1 + t_2 x_2. \quad (11)$$

En combinant les équations (10) et (11), dans le cas de multicouches de de GaAs_{1-x}N_x/GaAs ($x_1 = x$ et $x_2 = 0$), on obtient

$$x = x_m(1 + t_2/t_1), \quad (12)$$

où t_1 et t_2 correspondent ici à l'épaisseur du puits de GaAsN et de la barrière de GaAs formant la bicouche, respectivement. Ainsi, la connaissance du rapport des épaisseurs t_2/t_1 , seule donnée manquante jusqu'à présent, nous permettra de trouver la composition x du puits de GaAs_{1-x}N_x. Une comparaison détaillée des courbes simulées et expérimentales de HRXRD des multicouches est suffisante. Néanmoins, il est plus précis d'avoir recours à une technique complémentaire fournissant le rapport t_2/t_1 . La microscopie électronique à transmission (TEM pour transmission electron microscope) a été utilisée à cette fin. Seuls quelques clichés TEM seront nécessaires à notre analyse et seront traités au chapitre 7. Nous ne nous attarderons donc pas davantage sur cette technique.

3.4 : Modèle de liaisons fortes

La méthode TB est fondée sur l'utilisation d'une base d'orbitales atomiques et l'hybridation de ces dernières. Dans le cas des semi-conducteurs de structure zincblende, les liens formés sont de types sp^3 . Conséquemment, la description de la bande de valence va exiger l'emploi de 8 bandes ou orbitales différentes : s , p_x , p_y et p_z

tant pour le cation que pour l'anion.¹⁶⁶ Une meilleure description de la bande de conduction peut être obtenue en ajoutant les orbitales d'un état excité, noté s^* ,¹⁶⁶ ce qui donne une paramétrisation de type sp^3s^* de 10 fonctions de base (20 avec le spin). Celle-ci permet de bien décrire le MBC des points Γ , L et X mais fournit des valeurs de masses effectives aux points L et X en mauvais accord avec les valeurs expérimentales, tout en ne tenant pas compte des autres bandes de conduction. Pour obtenir un résultat en accord avec l'expérience, sur toute la zone de Brillouin, pour les premières bandes de conduction et les bandes de valence, les orbitales d doivent toutes être prises en compte. Il en résulte un modèle TB basé sur les vingt orbitales atomiques (40 avec spin) suivantes : s , p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$ et s^* , pour les deux sites atomiques dans la cellule élémentaire. On parle alors d'une paramétrisation de type $sp^3d^5s^*$. Notez que par simplicité, dans la suite du texte, nous désignerons par $d_1 \dots d_5$ les cinq orbitales d .

L'appellation « empirique » provient du fait que les paramètres TB sont ajustés de manière à reproduire certaines données expérimentales du matériau, le plus couramment, les transitions optiques aux points critiques et plus récemment aussi les masses effectives des bandes de conduction et de valence.¹⁶⁷

Dans le cadre du formalisme de Slater et de Koster, l'ensemble de fonctions de base correspond à une sommation de Bloch formée par les fonctions de Löwdin $\psi_{i\beta}$ où i correspond au site atomique (cation ou anion) et β à l'orbitale atomique considérée. Les fonctions de Löwdin sont elles-mêmes constituées d'une sommation sur les fonctions d'orbitales atomiques multipliées par un facteur tenant compte du recouvrement entre elles. Contrairement aux orbitales atomiques, les fonctions de Löwdin offrent l'avantage de former un ensemble orthogonal d'orbitales.

3.4.1 : L'hamiltonien TB semi-empirique

Les éléments de matrice de l'hamiltonien $H_{i\beta j\beta'}$ sont décrits par

$$H_{i\beta j\beta'} = \sum_{\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \times \int \psi_{i\beta}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \hat{H} \psi_{j\beta'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d^3\mathbf{r} \quad (13)$$

où j est un indice représentant le site atomique à position \mathbf{R}_j et β' représente l'orbitale (s , p_x , p_y , p_z , d_1 , d_2 , d_3 , d_4 ou d_5). \hat{H} correspond à l'opérateur hamiltonien du cristal total et \mathbf{r} est la position dans l'espace réel. L'intégration se fait sur tout le volume du cristal.

Par la suite, l'intégrale de l'équation (13) est simplifiée pour être paramétrisée en fonction de la distance $|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ et de la symétrie des orbitales considérées. La première approximation consiste à remplacer la portion de l'hamiltonien du système \hat{H} qui concerne le potentiel d'interaction dû à l'ensemble des atomes du système par le potentiel dû seulement aux deux atomes i et j sur lesquels sont localisées les orbitales. Il s'agit de « l'approximation à deux centres ». Cette approximation permet de simplifier le problème en se basant sur le fait que les contributions d'ordres supérieurs sont plus faibles. Par ailleurs, cette approche a été appliquée avec succès à la description de la structure de bandes du GaAs et du GaP, qui constituent les matériaux hôtes des alliages ici traités.¹⁶⁷ Dans ce contexte, la capacité du modèle TB utilisé à pouvoir ajuster correctement certains des paramètres pour reproduire des propriétés expérimentales de ces alliages justifient *a posteriori* l'utilisation de l'approximation à deux centres.¹⁶⁸

À ce stade, l'intégrale de l'équation (13) dépend de la distance entre les atomes et de la forme des fonctions de Löwdin. Ces dernières peuvent être représentées par des fonctions de moment angulaire bien défini par rapport à l'axe reliant les deux atomes. Dans ce cas, la valeur de l'intégrale (13) se résout à une constante multipliée par un facteur angulaire, noté g , tenant compte de la symétrie des orbitales impliquées dans l'élément de matrice à considérer.

La deuxième étape consiste à limiter la somme de Bloch de l'équation (13) seulement aux plus proches voisins. Cette approximation est valide puisque les fonctions $\psi_{i\beta}$ sont localisées et que l'élément de matrice diminue donc avec l'augmentation de la distance entre les deux positions \mathbf{R}_i et \mathbf{R}_j .

Compte tenu de ces deux approximations, l'intégrale à deux centres prend la forme suivante :

$$S_{i\beta j\beta'}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \int \psi_{i\beta}^*(\mathbf{r} - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \hat{H}_{2c} \psi_{j\beta'}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (14)$$

où \hat{H}_{2c} est l'hamiltonien à deux centres qui comprend l'opérateur d'énergie cinétique et le potentiel centré sur l'atome i ou j .

À titre d'exemple, on obtient alors un hamiltonien de la forme donnée au Tableau 3-1, pour une paramétrisation sp^3s^* , choisie par simplicité. Dans cet hamiltonien, les facteurs angulaires de symétrie des orbitales g sont aussi identifiés. L'expression mathématique explicite de ces facteurs se retrouve dans la littérature, notamment dans les premiers les travaux sur la paramétrisation sp^3s^* de P. Vogl.¹⁶⁶ Ils sont ici explicités afin de présenter la dépendance au vecteur moment cristallin \mathbf{k} .

$$\begin{aligned} g_0(\mathbf{k}) &= \cos(k_1a/4)\cos(k_2a/4)\cos(k_3a/4) - i \sin(k_1a/4)\sin(k_2a/4)\sin(k_3a/4) \\ g_1(\mathbf{k}) &= -\cos(k_1a/4)\sin(k_2a/4)\sin(k_3a/4) + i \sin(k_1a/4)\cos(k_2a/4)\cos(k_3a/4) \\ g_2(\mathbf{k}) &= -\sin(k_1a/4)\cos(k_2a/4)\sin(k_3a/4) + i \cos(k_1a/4)\sin(k_2a/4)\cos(k_3a/4) \\ g_3(\mathbf{k}) &= -\sin(k_1a/4)\sin(k_2a/4)\cos(k_3a/4) + i \cos(k_1a/4)\cos(k_2a/4)\sin(k_3a/4) \end{aligned} \quad (15)$$

où les indices 1, 2 et 3 de k correspondent aux directions définissant la symétrie du cristal.

Tableau 3-1. Hamiltonien d'un modèle de liaisons fortes de paramétrisation sp^3s^* pour un semi-conducteur zincblende (cation (c) et anion (a))

| | $ sa\rangle$ | $ sc\rangle$ | $ p_xa\rangle$ | $ p_ya\rangle$ | $ p_za\rangle$ | $ p_xc\rangle$ | $ p_yc\rangle$ | $ p_zc\rangle$ | $ s^*a\rangle$ | $ s^*c\rangle$ |
|----------------|--------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| $ sa\rangle$ | E_s^a | $V_{ss}^{ac}g_0$ | 0 | 0 | 0 | $V_{sp}^{ac}g_1$ | $V_{sp}^{ac}g_2$ | $V_{sp}^{ac}g_3$ | 0 | 0 |
| $ sc\rangle$ | $V_{ss}^{ac}g_0^*$ | E_s^c | $-V_{ps}^{ac}g_1^*$ | $-V_{ps}^{ac}g_2^*$ | $-V_{ps}^{ac}g_3^*$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $ p_xa\rangle$ | 0 | $-V_{ps}^{ac}g_1$ | E_p^a | 0 | 0 | $V_{xx}^{ac}g_0$ | $V_{xy}^{ac}g_3$ | $V_{xz}^{ac}g_2$ | 0 | $-V_{ps}^{ac}g_1^*$ |
| $ p_ya\rangle$ | 0 | $-V_{ps}^{ac}g_2$ | 0 | E_p^a | 0 | $V_{yx}^{ac}g_3$ | $V_{yy}^{ac}g_0$ | $V_{yz}^{ac}g_1$ | 0 | $-V_{ps}^{ac}g_2^*$ |
| $ p_za\rangle$ | 0 | $-V_{ps}^{ac}g_3$ | 0 | 0 | E_p^a | $V_{zx}^{ac}g_2$ | $V_{zy}^{ac}g_1$ | $V_{zz}^{ac}g_0$ | 0 | $-V_{ps}^{ac}g_3^*$ |
| $ p_xc\rangle$ | $V_{px}^{ac}g_1^*$ | 0 | $V_{xx}^{ac}g_0^*$ | $V_{yx}^{ac}g_3^*$ | $V_{zx}^{ac}g_2^*$ | E_p^c | 0 | 0 | $V_{ss}^{ac}g_1^*$ | 0 |
| $ p_yc\rangle$ | $V_{py}^{ac}g_2^*$ | 0 | $V_{xy}^{ac}g_3^*$ | $V_{yy}^{ac}g_0^*$ | $V_{zy}^{ac}g_1^*$ | 0 | E_p^c | 0 | $V_{ss}^{ac}g_2^*$ | 0 |
| $ p_zc\rangle$ | $V_{pz}^{ac}g_3^*$ | 0 | $V_{xz}^{ac}g_2^*$ | $V_{yz}^{ac}g_1^*$ | $V_{zz}^{ac}g_0^*$ | 0 | 0 | E_p^c | $V_{ss}^{ac}g_3^*$ | 0 |
| $ s^*a\rangle$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | $V_{sp}^{ac}g_1^*$ | $V_{sp}^{ac}g_2^*$ | $V_{sp}^{ac}g_3^*$ | E_s^a | $V_{ss}^{ac}g_0^*$ |
| $ s^*c\rangle$ | 0 | 0 | $-V_{ps}^{ac}g_1^*$ | $-V_{ps}^{ac}g_2^*$ | $-V_{ps}^{ac}g_3^*$ | 0 | 0 | 0 | $V_{ss}^{ac}g_0^*$ | E_s^c |

Ainsi, pour obtenir l'hamiltonien TB de la paramétrisation $sp^3d^5s^*$ d'un matériau zincblende, il faut encore ajouter 10 orbitales : les 5 orbitales d du cation et de l'anion. Conséquemment, l'hamiltonien du Tableau 3-1 se transforme en une matrice 20 x 20 !

Cette adaptation est partiellement effectuée dans les travaux de Ren *et al.*,¹⁶⁹ suivant la notation de Vogl. Bien qu'une représentation explicite de l'hamiltonien TB dans la paramétrisation sp^3d^5 y soit fournie, les deux orbitales s_a^* , s_c^* n'y sont pas explicitées. 10 nouveaux termes diagonaux reliés aux orbitales d y apparaissent : soient les cinq énergies E_d^a et les cinq énergies E_d^c . D'autre part, les termes non-diagonaux suivant s'ajoutent : $V_{pd}^{ac}\sigma$, $V_{pd}^{ac}\pi$, $V_{pd}^{ac}\pi$, $V_{pd}^{ac}\pi$, $V_{pd}^{ac}\pi$, $V_{dd}^{ac}\sigma$, $V_{dd}^{ac}\pi$ et $V_{dd}^{ac}\delta$, où σ , π , et δ correspondent respectivement aux valeurs possibles du nombre quantique $J = 0, 1$ et 2 ,

qui dénote le moment angulaire du lien chimique. Ces termes sont multipliés par les facteurs angulaires correspondants, explicités dans les travaux de Ren *et al.*¹⁶⁹

Pour obtenir l'hamiltonien $sp^3d^5s^*$ à partir des travaux de Ren *et al.*,¹⁶⁹, les orbitales s_a^* et s_c^* doivent être introduites. Les termes diagonaux qui en découlent sont les mêmes qu'au Tableau 3-1, c'est-à-dire $E_{s^*}^a$ et $E_{s^*}^c$. En plus des termes non-diagonaux impliquant les orbitales s_a^* ou s_c^* avec les orbitales p_c ou p_a explicités dans l'hamiltonien du Tableau 3-1, il faut maintenant introduire ceux résultant de leur interaction avec les orbitales d , soient $V_d^a s^{*c} \sigma$ et $V_s^{*a} d^c \sigma$ (aussi multipliés par leurs facteurs angulaires correspondants).

Il est aussi important de préciser que l'hamiltonien utilisé dans le cadre du modèle TB utilisé inclut le couplage spin-orbite. Il faut donc également tenir compte de ce couplage dans l'hamiltonien du Tableau 3-1. Pour ce faire, on doit considérer l'opérateur du couplage spin-orbite, qui s'appliquera sur les orbitales p et d sur un même site. La façon de prendre en compte les effets de spin-orbite est donc d'introduire des valeurs normalisées du décalage spin-orbite sur le cation et l'anion, tel que le montre les travaux de Chadi.¹⁷⁰ On doit donc tenir compte de ces deux paramètres additionnels dans l'hamiltonien TB.

Une fois l'hamiltonien TB établi, il faut diagonaliser la matrice afin de résoudre l'équation caractéristique $\det(H - \lambda I) = 0$, où \det est le déterminant. Les énergies propres sont alors calculées pour chaque point k le long des directions Γ - X et Γ - L , particulièrement. L'origine des énergies ($E = 0$) est établie au MBV du matériau non contraint. Nous tenons à spécifier que le présent projet ne s'est pas attardé au détail de la diagonalisation numérique puisque cette partie a été assumée par Nikolay Shtinkov, alors chercheur post-doctoral dans notre groupe. Néanmoins, sans entrer dans les détails, nous résumons ce qu'il convient de retenir.

Dans le cas du matériau massif, la diagonalisation est réalisée directement à partir des fonctions de la librairie LAPACK (pour *Linear Algebra Package*). Il s'agit d'une interface standard qui définit des fonctions qui effectuent différentes opérations sur les matrices et vecteurs.¹⁷¹

Dans le cas des HS, un paramètre s'ajoute, celui du décalage des bandes de valence (DBV) non contraint. Comme nous l'avons vu, ce paramètre détermine le type de puits formé. Le calcul se réalise aussi de façon un peu différente. Dans le cas d'HS, on utilise la méthode SGFM (pour la méthode *surface green function matching*). Cette méthode n'est pas à proprement parler une méthode de diagonalisation, puisqu'elle permet de trouver les états propres à partir de la densité d'états. Pour obtenir de plus amples détails sur cette méthode, nous référons le lecteur intéressé vers des ouvrages dépassant largement le cadre de la présente thèse, comme celui de Garcia-Moliner et Velasco.¹⁷²

3.4.2 : Prise en compte de la contrainte

Les effets de la contrainte peuvent être inclus en modifiant les éléments de matrice en proportion de la déformation en angle et en longueur des liens chimiques. Ils affectent particulièrement les éléments de matrice à 2 centres $S_{i\beta j\beta'}$. La dépendance théorique de ces derniers avec la distance interatomique d_i par rapport au cas non contraint d_0 va en $(d_i/d_0)^{-2}$.¹⁷³ On généralise cette dépendance pour mieux reproduire les résultats expérimentaux à travers la formulation suivante¹⁶⁷

$$S_{i\beta j\beta'}(d) = S_{i\beta j\beta'}(d_0) \left(\frac{d_i}{d_0} \right)^{n_{i\beta j\beta'}} \quad (16)$$

où $n_{i\beta j\beta'}$ sont les exposants tenant compte de la localisation des orbitales près du noyau. Ces paramètres font également partie de la paramétrisation TB. Ils sont choisis en se basant sur les potentiels de déformation pour les positions des bandes en Γ, X, L .

La déformation affecte aussi les éléments diagonaux p et d , en raison de la modification de la symétrie de l'environnement local des atomes. Cet effet est appelé en anglais *crystal field splitting*.

3.4.3 : Adaptation aux nitrures dilués

Outre l'avantage en termes de temps de calculs par rapport aux méthodes *ab initio*, l'approche TB est appropriée pour la description des nitrures dilués étant donné le caractère hautement localisé des atomes d'azote. Le système réel devrait s'approcher de ce type de modèle étant donné que le comportement des liens chimiques est essentiellement local et que les effets quantiques ont généralement une courte portée.

Le modèle TB développé pour le GaAsN,⁵³ puis pour le GaInAsN et le GaPN est un modèle semi-empirique où la paramétrisation $sp^3d^5s^*$ a été utilisée.¹²³ L'effet de l'azote au point X est réputé négligeable^{93,174,175} et l'azote affecte principalement les énergies de la bande de conduction.¹¹¹ La façon la plus simple de faire intervenir l'azote, tout en tenant compte de ces observations, est de représenter l'impureté d'azote par une orbitale s , notée s_N . Afin de reproduire la répulsion apparente des états de la bande de conduction de la matrice hôte et la bande d'impureté d'azote, on laisse uniquement interagir s_N avec les orbitales s des plus proches voisins cationiques. Cette interaction implique l'ajout de deux paramètres additionnels dans l'hamiltonien TB, qui proviennent du BAC, mais qui sont utilisés ici simplement comme paramétrisation empirique des transitions optiques E_- et E_+ au point Γ .

Ces deux paramètres additionnels sont l'énergie du niveau d'impureté d'azote E_s^N et le paramètre d'interaction V_{ss}^{Nc} , qui sont reliés aux paramètres du BAC, de la façon suivante :

$$E_s^N = E_N, \quad (17)$$

$$V_{s s \sigma}^{N c} = -C_N x^{1/2} / (4|A_s|), \quad (18)$$

où A_s est le coefficient devant l'orbitale $|s_c\rangle$ dans la combinaison linéaire d'orbitales formant la fonction d'onde normalisée de la bande de conduction du GaAs au point Γ .⁵³ Soulignons enfin que le paramètre d'interaction doit également être multiplié par le facteur angulaire approprié (g_0 ou g_0^*).

Cette approche offre plusieurs avantages. Premièrement, elle nous permet d'utiliser les paramètres déjà disponibles qui reproduisent les transitions optiques caractéristiques du matériau hôte. Deuxièmement, puisque l'énergie des transitions optiques au point Γ des nitrures dilués peut être reproduite par les paramètres empiriques du BAC, la méthode TB présentée devrait s'appliquer pour les alliages III-V-N qui présentent un comportement similaire au GaAsN. Troisièmement, ces paramètres empiriques servent d'intrants au modèle TB sans qu'aucun ajustement additionnel de paramètres soit requis. Enfin, le modèle est directement adaptable à n'importe quelle paramétrisation TB semi-empirique.

Évidemment, tel que mentionné précédemment, la capacité à décrire le plus fidèlement possible la structure de bande d'un semi-conducteur dépend fortement du type de paramétrisation utilisé. Pour nos calculs, la paramétrisation $sp^3d^5s^*$ de Jancu *et al.* a été utilisée.¹⁶⁷ Elle décrit correctement la structure de bandes des semi-conducteurs III-V pour des énergies situées jusqu'à 6 eV au-dessus du MBV. De plus, elle reproduit adéquatement le caractère orbital des états de seuil de bande aux points Γ , L et X , ainsi que leur comportement en fonction de la pression hydrostatique appliquée.¹⁶⁷

Le résultat est un modèle TB semi-empirique de paramétrisation $sp^3d^5s^*s_N$ employant 42 orbitales : les 20 orbitales du matériau hôte plus l'orbitale s_N , le tout doublement dégénéré pour tenir compte du spin.

La structure de bande du $\text{GaAs}_{0.97}\text{N}_{0.03}$ à 0 K obtenue par le modèle TB développé est montrée en ligne continue à la Figure 3-4. La structure de bande du GaAs est également présentée, à titre de comparaison, en ligne tiretée. Le niveau d'énergie E_N correspondant à l'état d'impureté ($x \rightarrow 0$) est également mis en évidence. On y constate l'apparition d'une seconde bande de conduction, notée E_+ ainsi que le seuil fondamental de la bande de conduction au point Γ , noté E_- , situé plus bas en énergie par rapport à celui du GaAs. On y remarque aussi la réduction de la courbure de bande autour du MBC, résultant en une masse effective électronique supérieure au GaAs. Enfin, le modèle TB présente l'avantage qu'il fournit une description de la structure de bandes sur toute la zone de Brillouin, contrairement au modèle BAC qui se limite au point Γ .

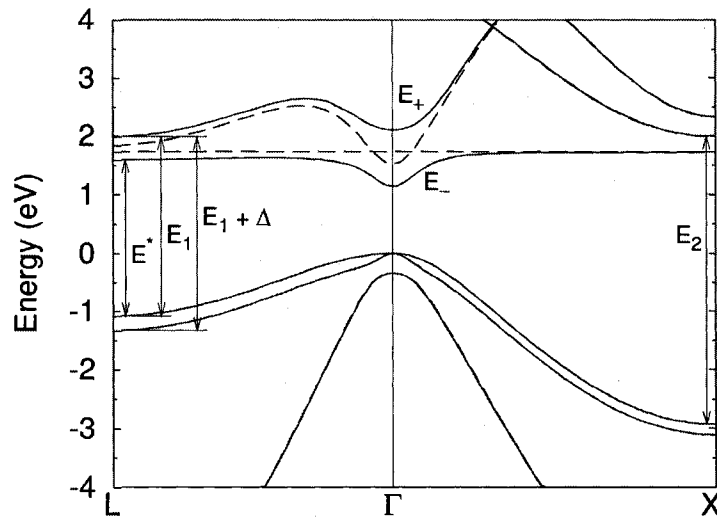


Figure 3-4. Structure de bande du $\text{GaAs}_{0.97}\text{N}_{0.03}$ (ligne continue) et du GaAs (ligne tiretée) à 0 K, obtenue par le modèle TB développé pour les nitrures dilués.⁵³

Les quatre sous-sections suivantes traitent de techniques expérimentales permettant de sonder les propriétés qui impliquent différentes portions de la zone de Brillouin de l'alliage.

3.5 : Absorption optique

L'absorption optique est la méthode la plus directe pour déterminer le coefficient d'absorption d'un matériau. Dans le processus d'absorption, un photon est absorbé par le semi-conducteur. Si l'énergie de ce photon est supérieure à un certain seuil, il excite un électron de la bande de valence et le fait passer à un niveau final excité et non occupé au départ, de plus haute énergie que le niveau d'énergie initial de l'électron. Ce processus implique généralement une transition bande-à-bande, comme un électron qui passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) tel qu'illustré à la Figure 3-5. Notons qu'à très faible température (< 20 K), le trou laissé vacant dans la bande de valence et l'électron excité au niveau supérieur ont tendance à former une paire, nommée exciton. L'énergie coulombienne requise pour former l'exciton correspond à son énergie de liaison E_{ex} ou l'énergie de Rydberg. Une absorption excitonique donne donc lieu à une transition d'énergie $E_{BI} - E_{ex}$. Le lecteur intéressé trouvera une description détaillée des types de transitions qui surviennent dans les semi-conducteurs à bande interdite directe et indirecte dans l'excellent ouvrage de référence de Pankove.¹⁷⁶ Nous ajouterons cependant que les excitons se présentent aussi sous forme liée. Dans ce cas, ils forment un complexe avec une impureté (un accepteur, un donneur, une impureté neutre ou ionisée) à laquelle ils se lient. Une énergie de liaison supplémentaire est alors impliquée dans le processus.

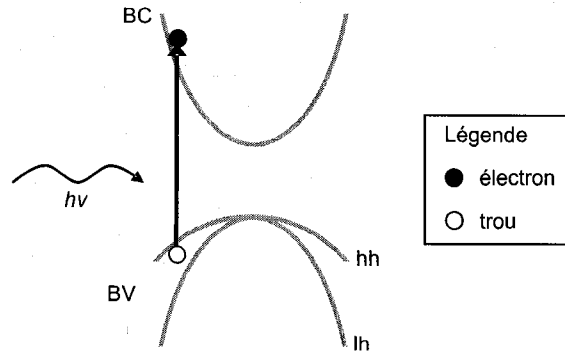


Figure 3-5. Processus d'absorption optique bande-à-bande. Un photon d'énergie ($h\nu$) supérieure à l'énergie de bande interdite (E_{BI}) est absorbé, excitant ainsi un électron de la bande de valence vers un état non occupé de la bande de conduction. La portion d'énergie du photon en excès est perdue sous forme de chaleur (phonons).

Le coefficient d'absorption α s'obtient par l'application de la loi de Beer-Lambert

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot d_m} \quad (19)$$

où I est l'intensité transmise, I_0 l'intensité incidente et d_m l'épaisseur du matériau absorbant. Le rapport $I(h\nu)/I_0(h\nu)$ correspond à un spectre de transmission. Le coefficient d'absorption de la couche α_C est alors obtenu par le calcul de la transmittance relative de la couche par rapport au substrat

$$\alpha_C(h\nu) = -\frac{1}{d_C} \ln \left\{ \frac{I_0 e^{-[\alpha_C(h\nu)d_C + \alpha_S(h\nu)d_S]}}{I_0 e^{-\alpha_S(h\nu)d_S}} \right\} = -\frac{1}{d_C} \ln \left[\frac{I_{C+S}(h\nu)}{I_S(h\nu)} \right], \quad (20)$$

où α_S est le coefficient d'absorption du substrat, d_C est l'épaisseur de la couche mince déposée sur le substrat, d_S est l'épaisseur du substrat, I_{C+S} est l'intensité transmise de l'échantillon complet (couche + substrat), I_S est l'intensité transmise par le substrat pris seul. Dans l'équation (20) la transmittance relative est aussi placée à zéro sous le seuil d'absorption de la couche sans que cette opération n'introduise d'erreurs significatives.¹⁷⁷ Cette opération permet de trouver le coefficient d'absorption avec une

bonne précision sans tenir compte de la réflectivité des interfaces de l'échantillon, qui requiert la connaissance des indices de réfraction et d'atténuation.

Le spectre du coefficient d'absorption autour du seuil d'un semi-conducteur à bande interdite directe dans l'approximation de la masse effective et à basse température est composé de trois éléments : 1) la force d'oscillateur de transition, qui régit principalement l'amplitude du coefficient d'absorption, 2) la densité d'états et 3) les effets coulombiens. Le résultat est le spectre suivant

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{h\nu} \left[2A_1 E_{ex} \delta(h\nu - (E_{BI} - E_{ex})) + A_2 \int_{E_{BI}}^{\infty} \frac{\pi z G(h\nu - E_{BI}) \sqrt{h\nu - E_{BI}}}{1 - e^{-2\pi z}} dE \right], \quad (21)$$

où seul l'état excitonique dominant $1s$ a été inclus. Le premier terme correspond aux effets excitoniques; le pic de l'exciton fondamental survient près du seuil d'absorption. Une fonction d'élargissement Voigt y est généralement convoluée pour reproduire les résultats expérimentaux. A_1 est un coefficient d'amplitude pour ce terme. Le deuxième terme correspond au seuil d'absorption généré par le continuum ($E > E_{BI}$). Ici, A_2 est proportionnel à la force d'oscillateur de transition. L'intégration du terme convolué $\sqrt{h\omega - E_{BI}}$ représente la densité d'états au seuil d'absorption, G est une distribution normale (gaussienne) convoluée pour tenir compte de l'élargissement de la transition et le facteur convolué $\pi z / (1 + e^{-2\pi z})$ est le facteur de Sommerfeld tenant compte de la corrélation électrons-trous (effets coulombiens) dans le continuum. z est un paramètre d'énergie et vaut $[E_{ex} / (E - E_{BI})]^{1/2}$. Ainsi, la transition excitonique n'est pas seulement de moindre énergie mais correspond aussi à une transition discrète. Bien qu'une contribution excitonique élargie puisse persister à température ambiante, elle est le plus souvent négligeable. On conserve donc généralement le deuxième terme de l'équation (21) à température ambiante. La température élargit les transitions et ceci est tenu en compte par la fonction d'élargissement gaussienne.

La Figure 3-6 présente le montage type utilisé pour les mesures d'absorption optique. Une source à large spectre (lampe halogène blanche) est utilisée pour l'excitation. Dans notre cas, la mesure s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (STF) de modèle Bomem DA8. Des détecteurs de silicium ou de GaInAs sont utilisés afin de mesurer le signal transmis.

L'idée de base du STF est d'utiliser l'interférométrie, par laquelle on divise le train d'onde d'entrée en deux trains d'onde, de sorte qu'en altérant le chemin de l'un par rapport à l'autre, le délai temporel donne des informations sur le contenu spectral de la source. Le Bomem utilise un interféromètre de Michelson à cette fin. Ainsi, comparativement à un spectromètre à réseau où la détection est réalisée longueur d'onde par longueur d'onde, le STF obtient l'information sur le spectre transmis pour toutes les longueurs d'onde simultanément.

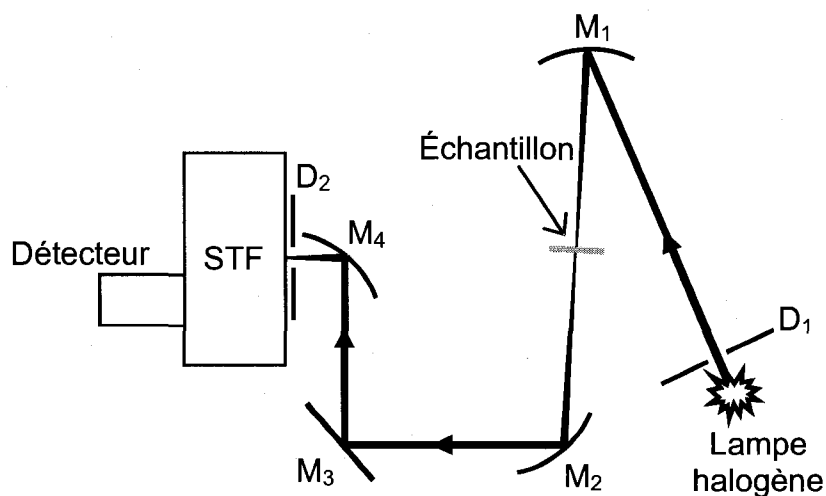


Figure 3-6. Schéma de montage pour l'absorption optique. Un faisceau issu d'une lampe halogène blanche passe au travers d'un diaphragme D_1 , atteint un miroir parabolique M_1 qui focalise le faisceau vers l'échantillon. Les miroirs M_2 , M_3 et M_4 refocalisent le faisceau transmis par l'échantillon pour le faire passer à travers le diaphragme D_2 puis entrer dans le STF au bout duquel se situe le détecteur.

Par ailleurs, le Bomem ne requiert aucune calibration particulière puisqu'un laser interne, permettant de localiser le miroir mobile, sert aussi à la calibration. Pour nos mesures, une résolution de 4 cm^{-1} , soit 0.3 meV , a été utilisée. La lame séparatrice utilisée pour l'interféromètre est une lame en quartz. La plage de sensibilité en longueur d'onde du détecteur au silicium se situe environ entre 400 et 1100 nm (3.1 eV et 1.1 eV) tandis que celle du détecteur au GaInAs est environ entre 1000 et 1600 nm (1.24 et 0.8 eV). Le détecteur GaInAs requiert un refroidissement à l'azote liquide.

3.6 : Photoluminescence et photoluminescence excitée

3.6.1 : Photoluminescence

La luminescence est le processus complémentaire à l'absorption optique. Elle correspond à l'émission de lumière lorsqu'un électron situé dans un état excité retourne

à un état d'énergie inférieure par l'entremise d'une transition radiative. La luminescence bande-à-bande est celle que l'on observe généralement à température ambiante alors qu'à très basse température, elle résulte le plus souvent de la recombinaison d'un électron et d'un trou jumelés dans un exciton. L'émission de lumière dans le processus de luminescence est induite par l'entremise d'une excitation. Lorsque celle-ci est générée par un faisceau lumineux (laser), on parle de photoluminescence (PL). Un faisceau d'électrons (cathodoluminescence) ou un courant d'injection (électroluminescence) peuvent également être utilisés comme source d'excitation. La PL offre l'avantage d'être une technique sans contact physique avec l'échantillon et ne causant pas de détérioration de l'échantillon.

La Figure 3-7 présente une description schématique du processus de PL bande-à-bande. (1) Dans un premier temps, un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé, excitant un électron vers la bande de conduction, laissant un trou excité dans la bande de valence. (2) Puis, chaque porteur subit une relaxation vers le niveau fondamental. Cette relaxation est réalisée par l'intervention de phonons qui génèrent de la chaleur. (3) Enfin, il y a recombinaison radiative entre l'électron et le trou. Ainsi, la photoluminescence favorise les transitions de plus faibles énergies.

Notons également que lorsque la densité de puissance augmente, les premiers niveaux excités se peuplent jusqu'à saturation, permettant ainsi aux électrons excités d'atteindre des niveaux non occupés plus élevés en énergie, tant que l'énergie du photon exciteur est supérieure aux prochains niveaux disponibles. Ainsi, le pic d'émission de PL subit un décalage vers le bleu lorsque la densité de puissance augmente.

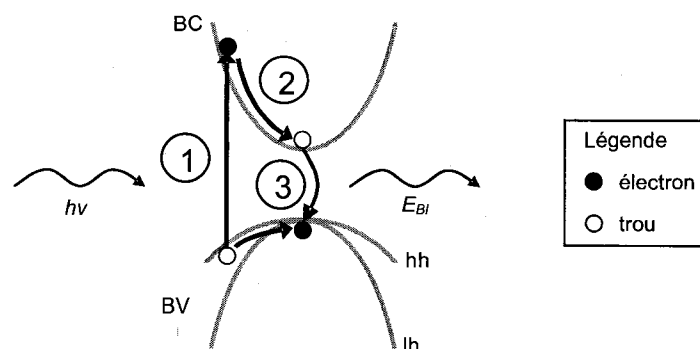


Figure 3-7. Schématisation du processus de photoluminescence bande-à-bande. En (1), un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé, excitant un électron de la bande de valence vers un état non occupé de la bande de conduction. En (2), les porteurs thermalisent vers un niveau d'énergie inférieur disponible. Finalement, l'électron se recombine radiativement avec le trou et est désexcité vers la bande de valence, en (3). Il en résulte l'émission d'un photon d'énergie égale à la transition électronique. Dans le cas d'une transition bande-à-bande, l'énergie de la transition vaut E_{BI} .

Pour la PL, les mesures ont été réalisées en utilisant une fois de plus le STF Bomem DA8. Un schéma typique de montage est présenté à la Figure 3-8. Le laser utilisé était un laser HeNe de marque Uniphase et de puissance nominale de 20 mW.

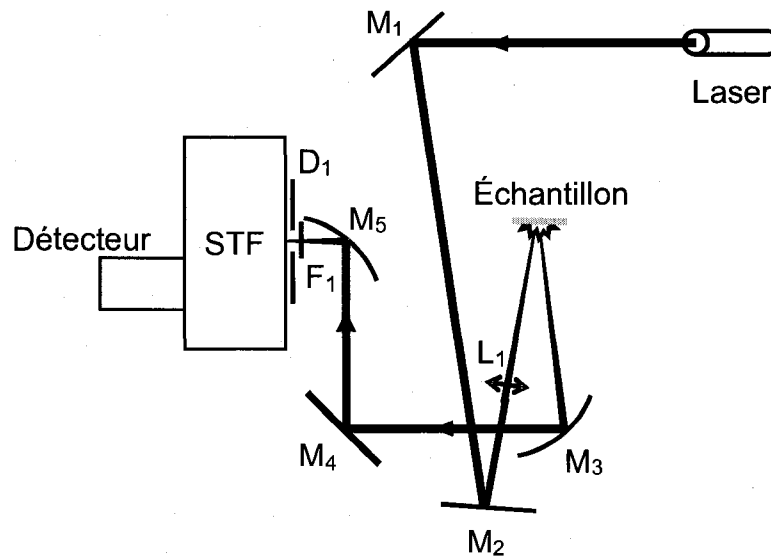


Figure 3-8. Schéma de montage pour la photoluminescence. Le faisceau du laser est réfléchi sur les miroirs plans M₁ et M₂. Puis, une lentille L₁ focalise le faisceau vers l'échantillon. Puisque l'émission de PL est isotrope, on récupère une partie du signal de PL par le miroir parabolique M₃ qui redirige le faisceau signal vers les miroirs M₄ et M₅. Ceux-ci refocalisent le faisceau vers le diaphragme D₁ et l'entrée du STF au bout duquel se situe le détecteur. Un filtre F₁ est placé devant D₁ afin de minimiser le signal de diffusion du laser.

3.6.2 : Excitation de photoluminescence

Nous allons brièvement aborder la spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE pour *photoluminescence excitation*) puisqu'elle a été utilisée au cours de l'étude des PQ de GaAsN/GaAs.

La PLE est un exemple probant de la complémentarité entre la PL et l'absorption optique. Alors qu'en PL, l'énergie d'excitation est fixée et que la détection se fait pour une gamme d'énergies, en PLE, on varie plutôt l'énergie d'excitation et on détecte à une énergie fixée. La Figure 7-18 indique les processus impliqués en PLE dans un PQ, qui illustre simplement son principe. Un photon d'énergie E_1 supérieure au niveau de

détection E_D est d'abord absorbé et vient exciter un électron vers un niveau quantique du puits de la bande de conduction. Suite à une relaxation de l'électron et/ou du trou vers un niveau quantique inférieur de leur puits respectif, les deux corpuscules se recombinent radiativement et contribuent au signal détecté de la transition E_D .

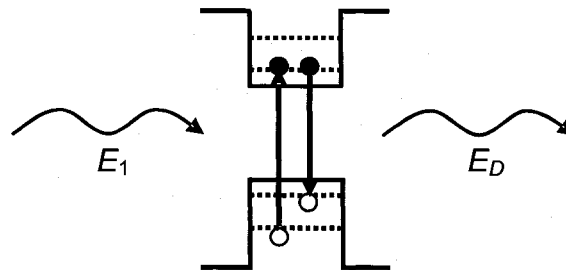


Figure 3-9. Schématisation des processus impliqués lors de la PLE. Un photon d'énergie E_1 est absorbé puis vient exciter un électron de son niveau quantique occupé initial à un niveau quantique non occupé. Ensuite, l'électron et le trou formé relaxent puis se recombinent pour contribuer à une transition impliquant des niveaux d'énergie inférieurs, notamment une transition d'énergie E_D . En variant l'énergie E_1 des photons incidents et en plaçant la détection à une énergie E_D , on détermine la distribution de photons d'énergie E_1 qui ont contribué à la transition E_D , suite à leur relaxation.

Ainsi, la PLE permet de savoir quels sont les niveaux excités qui contribuent, suite à une relaxation, à une transition bien définie. Cette contribution est associée à une intensité de PL de transition E_D associée au photon d'excitation d'énergie $E > E_D$. Le choix de l'énergie E_D s'effectue par une mesure préalable de PL. Le niveau E_D choisi correspond à un des pics de ce spectre de PL préalable.

L'intensité d'émission I_{em} en PLE est reliée à l'intensité d'excitation I_{ex} comme $I_{em} = P_{abs}P_{rel}P_{em}I_{ex}$, où P_{abs} , P_{rel} et P_{em} correspondent respectivement à la probabilité du photon incident d'être absorbé par l'échantillon, la probabilité que les paires électrons-trous photoexcités relaxent vers des états où une émission est possible et la probabilité qu'une recombinaison radiative s'en suive. P_{em} peut être assumée comme une constante

et, dans les PQ de très haute qualité, les temps de recombinaisons non-radiatives deviennent suffisamment long pour que P_{rel} soit pratiquement unitaire et indépendante de l'énergie électron-trou. Ainsi, à basse température et dans ce type d'échantillons, le spectre de PLE devient pratiquement équivalent au spectre d'absorption.

La Figure 3-10 présente un schéma du montage de PLE utilisé pour nos mesures. D'abord, le faisceau laser argon (raie 514 nm) sert à pomper un laser Ti-Sapphire. Ce dernier est l'élément important de la mesure PLE. En effet, il est conçu pour permettre une émission laser continue sur une plage de longueurs d'onde. Tel que montré à la Figure 3-10, le faisceau issu du laser Ti-Sapphire parcourt plusieurs éléments optiques avant d'être focalisé par une lentille sur l'échantillon. Bien que la détection se fasse à une longueur d'onde fixe, le signal issu de l'échantillon est aussi de la luminescence. Celle-ci est émise dans toutes les directions et on récupère une partie du signal qui est refocalisé vers le spectromètre à réseau (SR) U1000. Il faut porter une attention particulière à ne pas rapprocher trop la longueur d'onde d'excitation de celle où l'on détecte, car ceci peut risquer d'endommager le détecteur en raison de la forte intensité du faisceau laser, même diffusé.

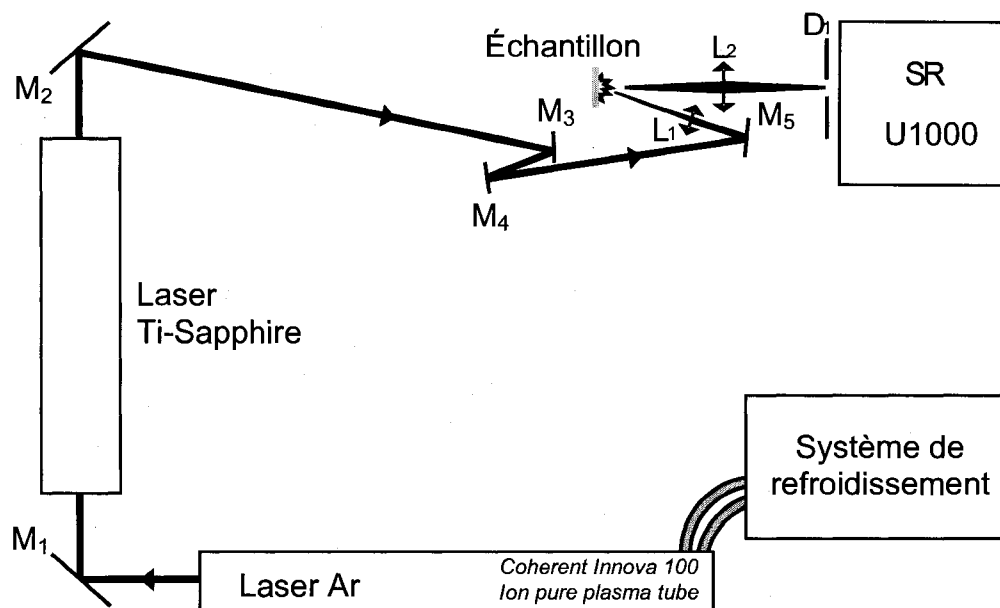


Figure 3-10. Schéma de montage de PLE. Le laser argon sert à pomper le laser Ti-Sapphire dont on sélectionne la longueur d'onde voulue. Les éléments M_1 à M_5 sont des miroirs plans. L_1 et L_2 sont deux lentilles convergentes. L_1 sert à focaliser le faisceau laser vers l'échantillon. D_1 est le diaphragme d'entrée du spectromètre à réseau (SR) U1000. Au préalable un spectre de PL est réalisé. Celui-ci est plus souvent effectué en positionnant le laser Ti-Sapphire à 800 nm. Ce dernier constitue alors la source d'excitation.

3.7 : Photoréflectance

La photoréflectance (PR) permet d'accéder aux transitions d'énergies supérieures, dans une seule et même mesure, peu importe leur origine dans la zone de Brillouin. Ceci explique pourquoi cette méthode a permis de détecter les niveaux E_- et E_+ pour un même échantillon et d'observer le comportement de ces niveaux en fonction de la composition d'azote. Plusieurs ouvrages figurent comme œuvres de référence en ce qui concerne la photoréflectance, dont notamment les travaux de Cardona¹⁷⁸ et de Aspnes.¹⁷⁹ Par ailleurs, cette technique s'applique autant aux matériaux massiques et aux HS qu'aux dispositifs.^{180,181}

La modulation de la réflectance est obtenue sous l'effet d'une excitation pulsée. Celle-ci peut être fournie par l'application périodique d'un champ électrostatique en surface de l'échantillon, résultant d'une différence de potentiel entre deux électrodes déposées en surface. Si l'excitation provient d'un laser pulsé, on parle alors de PR. Enfin, une modulation de température (thermoréflectance) ou de contrainte (piézoréflectance) permet également d'observer une variation de la réflectance, mais ces techniques sont plus compliquées que l'électroréflectance ou la PR.¹⁷⁶ Cette dernière offre aussi l'avantage additionnel d'être une technique sans contact, qui ne détériore pas l'échantillon.

3.7.1 : Mécanismes de la réflectance modulée

Plusieurs mécanismes contribuent, à des degrés divers, au signal de réflectance modulée. La variation de température qui accompagne l'excitation du laser est minime étant donné la faible intensité du faisceau pompe généralement utilisée. D'autre part, l'excitation laser implique une modification de la densité de porteurs libres. Encore une fois, cet effet demeure mineur en raison de la faible intensité du faisceau pompe et des faibles temps de vie des porteurs libres générés optiquement. La variation du champ électrique à la surface est donc l'élément déterminant dans la modulation de la réflectance.¹⁸² D'ailleurs, l'effet du laser se restreint près de la surface de l'échantillon

(sur une profondeur de l'ordre de la longueur de pénétration).¹⁷⁸ Les porteurs libres (électrons et trous) photogénérés par le faisceau-pompe viennent modifier le champ électrique en surface. Dans le cas du GaAs dopé, ces porteurs sont réputés venir neutraliser le champ électrique intrinsèque de surface (courbure des bandes en surface qui crée une zone de déplétion pour les porteurs générés optiquement) pour donner lieu à la modulation du champ électrique observé en PR.¹⁸³ Dans le cas du GaAs semi-isolant cependant, la région de déplétion en surface est très étendue, ce qui fait en sorte que le champ électrique lié aux courbures de bandes de surface est trop faible pour contribuer à la modulation de champ électrique et donner lieu à la PR. On attribue donc plutôt la cause de la modulation PR dans le GaAs semi-isolant à l'effet Dember, qui produit un champ électrique en surface. L'effet Dember est alors induit par la différence des coefficients de diffusion ou des mobilités entre les électrons et les trous photogénérés. Cet effet devient donc l'effet dominant dans la modulation du champ électrique de surface dans le GaAs semi-isolant, sous l'action d'un faisceau pompe modulé.

La réflectivité ou réflectance R en incidence normale est exprimée par

$$R = \frac{|\mathbf{E}_r|^2}{|\mathbf{E}_i|^2} = \left| \frac{1 - \tilde{n}}{1 + \tilde{n}} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (22)$$

où n et κ sont respectivement la partie réelle de l'indice de réfraction et le coefficient d'atténuation retrouvé dans l'indice de réfraction complexe \tilde{n} . \mathbf{E}_r et \mathbf{E}_i sont les champs électriques de l'onde réfléchie et incidente, respectivement. Le coefficient d'absorption α est relié à κ par la relation

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad (23)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide. Ainsi, par l'entremise des relations de Kramers-Kronig, on obtient

$$n(E)-1 = \frac{ch}{2\pi^2} P \int_0^\infty \frac{\alpha(E')}{(E')^2 - E^2} dE', \quad (24)$$

où P est la valeur principale de Cauchy de l'intégrale (tenant compte de la singularité). En intégrant par parties, on trouve

$$n(E)-1 = \frac{ch}{4\pi^2} P \int_0^\infty \ln \left[\frac{1}{(E')^2 - E^2} \right] \frac{d\alpha(E')}{dE'} dE'. \quad (25)$$

Près de la transition, le logarithme tend vers une constante et sa pente s'atténue. Le comportement de l'intégrale est alors dicté par celui de la dérivée. Or, $\alpha(E')$ dépend de la densité d'états conjointe et devient grande au voisinage des points critiques. Ces derniers sont définis par $\nabla_k[E_c(k)-E_v(k)] = 0$. Les plus simples sont obtenus pour $\nabla_k E_c(k) = \nabla_k E_v(k) = 0$.

À titre d'exemple, pour un semi-conducteur à bande interdite directe et dont les bandes sont paraboliques, $\alpha(E)$ est proportionnel à $(E-E_{BI})^{1/2}$ autour de la transition fondamentale à Γ , soit la dépendance en énergie de la densité d'états conjointe de ce point critique. Conséquemment, la dérivée $d\alpha(E)/dE$ devient proportionnelle à $(E-E_{BI})^{-1/2}$ et présente une singularité à $E = E_{BI}$. En généralisant, on constate donc que le spectre de la dérivée permet de mettre en évidence les points critiques de la structure de bande du semi-conducteur. Ainsi, en modulant périodiquement un paramètre qui modifie la densité d'états conjointe, il est possible de mettre en relief les structures présentes dans les spectres de dispersion $n(E)$ et de réflectance.

L'application d'un champ électrique modulé permet cette modulation de la densité d'états. En effet, en présence du champ électrique \mathbf{E} , l'indice de réfraction devient

$$n(E, \mathbf{E})-1 = \frac{ch}{\pi} \int_0^\infty \frac{\alpha(E')}{(E')^2 - E^2} dE' + \frac{ch}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Delta\alpha(E', \mathbf{E})}{(E')^2 - E^2} dE', \quad (26)$$

où la première intégrale correspond à la valeur $n(E,0)-1$, sans champ électrique. Le changement sur l'indice de réfraction $\Delta n(E,E)$ résultant de l'application du champ électrique est donc

$$\Delta n(E,E) = \frac{ch}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Delta \alpha(E',E)}{(E')^2 - E^2} dE'. \quad (27)$$

Or n et α (ou κ) sont reliés à R par l'entremise de l'équation (22). Les variations Δn et $\Delta \alpha$ (ou $\Delta \kappa$) impliquent donc une variation de la réflectance. D'autre part, n et κ sont reliés à ε_1 et ε_2 , les composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ par les relations $\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ et $\varepsilon_2 = 2n\kappa$. Ainsi les variations Δn et $\Delta \alpha$ (ou $\Delta \kappa$) engendreront également des variations $\Delta \varepsilon_1$ et $\Delta \varepsilon_2$ de la fonction diélectrique. Un exemple de cette perturbation est présenté à la Figure 3-11. Dans les spectres d'absorption optique et de réflectivité, les singularités de Van Hove, associées aux points critiques de la zone de Brillouin, sont difficiles à distinguer parce que l'absorption devient trop forte aux points critiques. L'utilisation d'une technique où les propriétés optiques sont modulées ou obtenues par dérivées permet d'observer les variations des propriétés optiques. L'exemple de la Figure 3-11 permet de constater que le spectre de réflectance modulée met en relief un point critique, soit le seuil de bande interdite dans le cas montré.

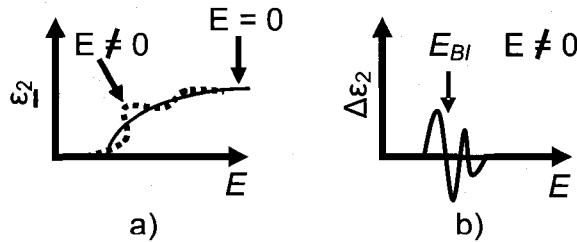


Figure 3-11. Perturbation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ε_2 sous l'effet d'un champ électrique, en a) et variation correspondante de ε_2 en b), en fonction de l'énergie.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué sur un solide cristallin, ce dernier perd au moins partiellement sa symétrie de translation. En effet, la contribution du champ électrique \mathbf{E} à l'hamiltonien à un électron est $-q\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$ et ne préserve pas l'invariance de translation. Les porteurs sont accélérés et le moment cristallin $\hbar \mathbf{k}$ n'est plus un bon nombre quantique comme dans le cas non perturbé. L'application du laser ajoute des possibilités de transitions sur une plage finie de valeurs k , ce qui mène à une perturbation complexe de la fonction diélectrique similaire à celle présentée à la Figure 3-11. Néanmoins, si le champ est faible, c'est-à-dire plus petit que le champ cristallin, une structure de bande locale persiste à proximité du point \mathbf{r} .¹⁷⁸ Dans ce cas, des transitions optiques sont possibles pour des énergies inférieures à la bande interdite du semi-conducteur non perturbé. Leur probabilité demeure néanmoins faible en raison de la nécessité de phonons pour que ces transitions optiques s'accomplissent et parce que la probabilité de transition dépend du recouvrement des fonctions d'ondes, qui favorise les transitions optiques verticales dans le cas non perturbé.¹⁷⁸ La déformation du champ électrique est schématisée à la Figure 3-12.¹⁷⁸

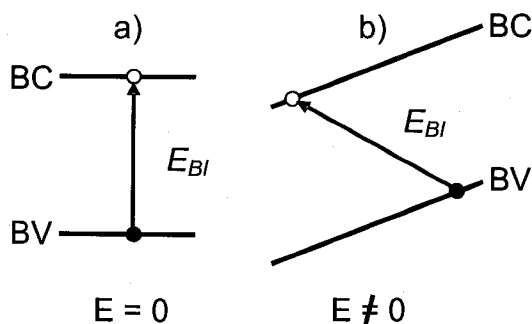


Figure 3-12. Perturbations des bandes par l'application d'un champ électrique E , montré ici pour les premières bandes de valence (BV) et de conduction (BC) : a) état des bandes non perturbées $E = 0$ et b) perturbées par le champ E .

3.7.2 : Éléments expérimentaux

En photoréflectance, le rapport $\Delta R/R$ est de l'ordre de 10^{-4} . La grande précision et la haute sensibilité requises pour mesurer ce rapport sont obtenues par l'entremise d'un amplificateur à détection synchrone (LI pour *Lock-In*).¹⁷⁸ Cet appareil permet de détecter et de mesurer des signaux oscillatoires (AC) de très faibles amplitudes, notamment lorsque ceux-ci s'ajoutent à un signal continu (DC) d'amplitude nettement plus grande. Pour ce faire, le LI utilise une détection sensible à la phase pour extraire une composante du signal à une fréquence et à une phase de référence. Dans le cas de nos mesures, le signal du laser est modulé mécaniquement par un hacheur. La fréquence ω_r de ce dernier sert donc de référence. Puisque le signal doit suivre la période de ce hacheur, on décrit le signal oscillatoire comme $V_{sig}\cos(\omega_r t + \theta_{sig})$, où V_{sig} est l'amplitude du signal, ω_r sa fréquence, θ_{sig} sa phase et t le temps. Dans les faits, l'information sur l'amplitude et la phase du signal est alors contenue dans les valeurs de sortie du LI : $X = V_{sig}\cos(\theta)$ et $Y = V_{sig}\sin(\theta)$, où $\theta = \theta_{sig} - \theta_{ref}$ et θ_{ref} est la phase de la référence. L'amplitude et la phase du signal sont alors extraites des données X et Y sachant que $V_{sig} = (X^2 + Y^2)^{1/2}$ et la phase $\theta = \tan^{-1}(Y/X)$.

Nous avons nous-même réalisé le montage de photoréflectance, présenté en détails à la Figure 3-13. Une lampe halogène, refroidie à l'eau, sert de source polychromatique. Celle-ci est focalisée sur l'entrée du spectromètre à réseau Oriel. Le réseau utilisé pour les mesures est un réseau de 1200 traits/mm optimisé pour la longueur d'onde 750 nm, ce qui se situe exactement dans la plage de nos mesures qui ont été réalisées de 590 nm à 1100 nm environ. Il en sort un faisceau sonde monochromatique (ouverture de fente de 1 mm à l'entrée et à la sortie). Puis, le faisceau sonde est refocalisé vers l'échantillon où il est réfléchi en direction d'une lentille. Il est ensuite acheminé à une photodiode de silicium. L'excitation (faisceau pompe) est fournie par un laser à 405 nm de puissance nominale d'environ 25 mW. Afin d'obtenir une modulation de l'excitation, un hacheur mécanique est utilisé. Sa fréquence d'opération est placée à 1 kHz et l'impulsion générée est de forme carrée. Ce faisceau est dirigé sur la surface que couvre le faisceau

sonde. La polarisation du faisceau pompe est parallèle au plan d'incidence. En étant placé près de l'angle de Brewster de la plupart des semi-conducteurs ($\sim 75^\circ$), on minimise la réflexion provenant de cette polarisation, ce qui réduit davantage le bruit de diffusion provenant du laser. En effet, la diffusion du laser est la principale source de bruit dans le montage. Afin de réduire encore davantage le signal pouvant provenir du laser, le faisceau pompe voyage en sens inverse du faisceau sonde. Enfin, un filtre est intercalé entre la lentille L_3 et la photodiode de Si afin d'éliminer au maximum le signal provenant du laser et les ordres supérieurs du réseau du spectromètre. Le hacheur est relié au LI pour servir de signal de référence alors que le signal détecté par la photodiode est rattaché au LI comme signal mesuré en valeurs de courant. Toute photoluminescence provenant soit de l'échantillon ou du filtre utilisé pour éliminer les sources de bruit apparaît comme un léger bruit de fond DC dans le signal de photoréflectance. Celui-ci est donc éliminé lors du traitement des données une fois les mesures complétées.

Une fois que la mesure donnant ΔR est réalisée, on mesure la réflectance R pour déterminer signal de photoréflectance proprement dit, soit le ratio $\Delta R/R$. Pour ce faire, le même montage est utilisé, mais cette fois avec le laser désactivé. De plus, le hacheur mécanique doit être repositionné à l'endroit indiqué sur la Figure 3-13 par des traits tiretés. Ceci permet de prendre en charge et de mesurer le signal de réflectance à l'aide du LI. Il suffit ensuite d'éliminer le fond qui apparaît comme une constante, de trouver V_{sig} et θ tant pour ΔR que pour R et on obtient le spectre $\Delta R/R$.

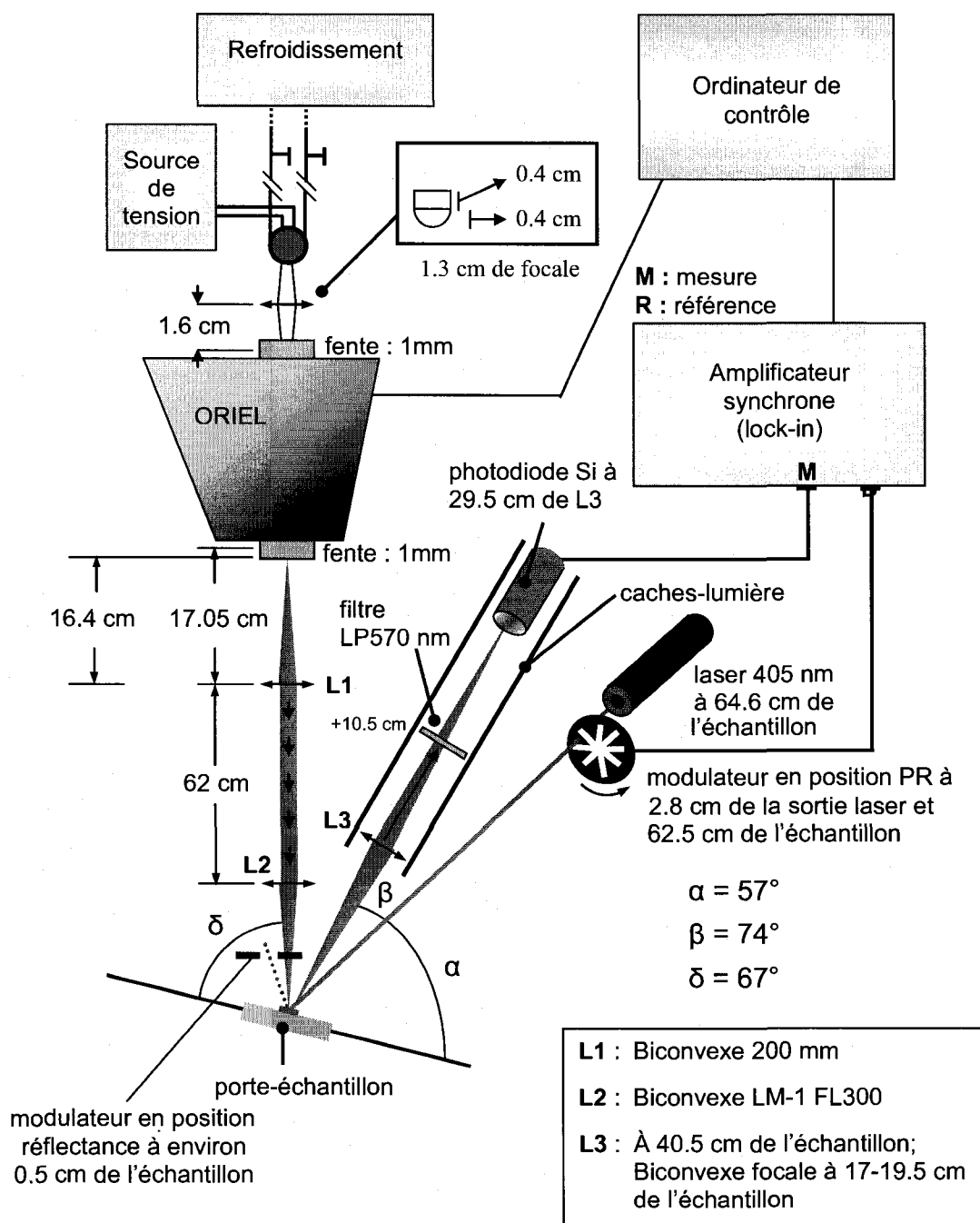


Figure 3-13. Schéma du montage de photoréflexance élaboré à l'Université de Montréal.

3.7.3 : Analyse des spectres de photoréfectance

À champs faibles, les variations observées dans la fonction diélectrique, similaires à celles de la Figure 3-11, peuvent seulement être traitées en considérant des dérivées d'ordres supérieurs de la fonction diélectrique non perturbée, le plus souvent de la dérivée troisième. Ceci en fait une technique plus sensible que les techniques de dérivée première.

En condition de champs faibles, le signal de PR se modélise à partir d'équations basées sur la dérivée troisième de la fonction diélectrique. En effet, la forme des caractéristiques observées dans le spectre de PR est décrite par une résonance complexe comme celle qui suit¹⁷⁹

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[C e^{i\theta_p} (E - E_t + i\gamma)^{-n} \right], \quad (28)$$

où C est l'amplitude, θ_p la phase, E_t l'énergie de la transition, γ l'élargissement de la transition associé à la résonance. n vaut 2.5 pour un point critique tridimensionnel,^{179,184} comme les transitions E_- , $E_- + \Delta_{so}$ et E_+ . Soulignons que la phase θ_p est le terme dominant qui détermine la forme de la résonance.¹⁷⁹

En électroréfectance, pour vérifier si la condition en champ faible est réalisée, deux critères énergétiques quantitatifs doivent être satisfaits. Pour les transitions interbandes et si on considère le champ électrique appliqué comme une perturbation, ces critères impliquent l'énergie caractéristique de la perturbation et l'énergie caractéristique du système. La première est donnée par le potentiel dû au champ sur une longueur de maille a , soit eEa , alors que la deuxième est l'énergie de bande interdite E_{BI} . De même, on obtient pour les transitions intrabandes les énergies $\hbar\Omega$ et γ , soient respectivement l'énergie obtenue de la mécanique quantique pour une particule de masse $\mu_{//}$ dans la direction du champ électrique et le paramètre d'élargissement de la transition. Les deux conditions à satisfaire sont donc $eEa \ll E_{BI}$ et $|\hbar\Omega| \gg \gamma$.¹⁷⁹

Dans les faits, il est cependant très difficile d'évaluer en photoréflectance la valeur du champ électrique, dont dépend également $\hbar \Omega$. Conséquemment, on a recours à des critères empiriques afin de s'assurer que le régime de champ faible est respecté. Premièrement, la forme des caractéristiques dans le spectre de PR devrait être décrite par l'équation (22). De plus, nous ne devrions pas observer d'oscillations de Franz-Keldysh, qui produisent des distorsions en bordure des points critiques, puisqu'elles se manifestent lorsque le champ électrique devient élevé. Par ailleurs, dans ce régime, la forme du spectre ne devrait pas être affectée par une variation de la puissance laser (grandeur du champ), ce qui correspond à un régime d'optique linéaire. Finalement, le fait d'obtenir un ratio $|\Delta R/R|$ inférieur à 10^{-4} constitue aussi une indication de l'atteinte du régime de champs faibles.

3.8 : Ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique (ES) est une méthode permettant de déduire de manière indirecte la fonction diélectrique de matériaux divers, ce qui en fait une technique extrêmement polyvalente. En effet, il suffit généralement que la surface de l'échantillon manifeste de la réflexion spéculaire pour pouvoir l'analyser. Ainsi, l'ellipsométrie est utilisée pour déterminer les constantes optiques sur une large gamme de longueurs d'onde de cristaux semi-conducteurs mais aussi d'oxydes et de matériaux isolants, même si ceux-ci sont transparents et inhomogènes aux longueurs d'onde sondées.¹⁸⁵ On l'utilise également pour déterminer l'épaisseur de couches allant de quelques monocouches atomiques à plusieurs centaines de micromètres.¹⁸⁵ En parallèle, elle permet d'identifier le degré de rugosité de surface d'un échantillon et de détecter la présence de monocouches de différentes natures chimiques, qui agissent alors comme contaminants à la surface.¹⁸⁵ Le récent développement de techniques de mesure simultanée de plusieurs longueurs à l'aide de détecteurs multicanaux permet maintenant de procéder à des mesures ellipsométriques en temps réel, particulièrement intéressante pour l'étude de la croissance de couches minces.¹⁸⁶ Enfin, l'ES est une technique non destructrice applicable tant pour l'étude de matériaux massiques que pour celle de

multicouches. Soulignons que les travaux de Aspnes font autorité dans le domaine.¹⁸⁷⁻¹⁹⁰ Les lecteurs intéressés trouveront des textes complets sur l'ellipsométrie dans les écrits de Woollam¹⁹¹⁻¹⁹³ et de Tompkins.¹⁹⁴

3.8.1 : Composantes d'un ellipsomètre

Les composantes d'un ellipsomètre et le parcours du faisceau lumineux au cours d'une mesure sont indiqués à la Figure 3-15. Une lampe à arc électrique au xénon sert de source de lumière blanche. Celle-ci est suivie d'un monochromateur qui sélectionne la longueur d'onde d'intérêt parmi la gamme disponible soit de 0.7 à 4.4 eV, environ. Puis un polariseur laisse passer une lumière de polarisation linéaire connue. Généralement, suite à une réflexion oblique, la lumière issue de l'échantillon a une polarisation elliptique, d'où le terme « ellipsométrie ». Cette polarisation est due au fait qu'il s'établit lors de la réflexion un terme de phase η entre les polarisations s et p . Ces dernières correspondent respectivement à une polarisation perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence, tel que définies à la Figure 3-14. On utilise généralement un compensateur pour rétablir ensuite une polarisation linéaire en générant un déphasage $-\eta$. Les états de polarisation sont alors déterminés lors du passage à travers un analyseur (polariseur de sortie). Un détecteur (dans notre cas une photodiode de GaInAs) mesure enfin l'intensité réfléchie.

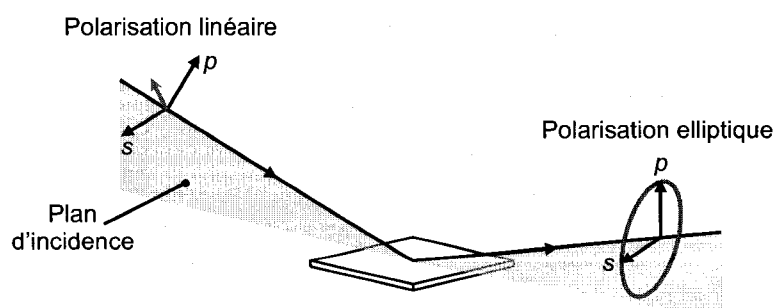


Figure 3-14. Modification de la polarisation lors de la réflexion du faisceau lumineux sur l'échantillon et définition des polarisations s et p .

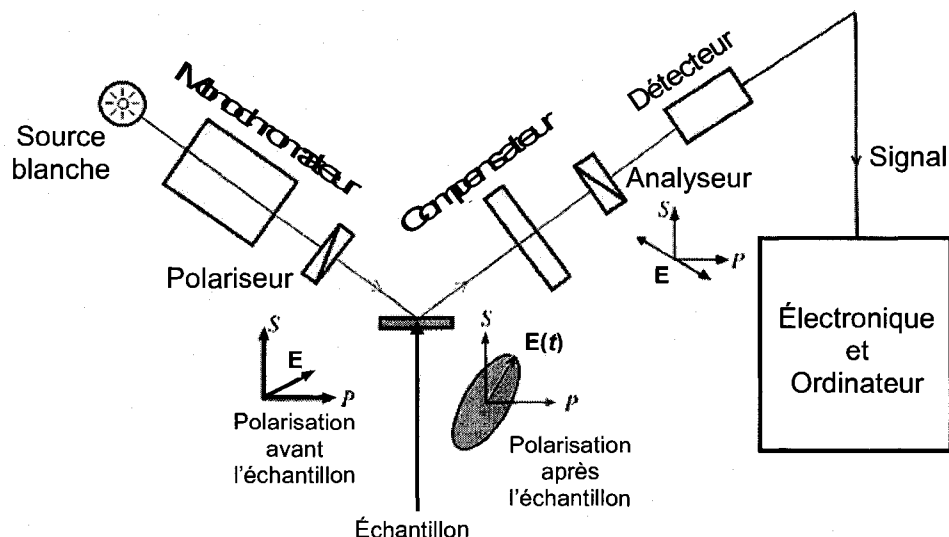


Figure 3-15. Schéma illustrant les composantes d'un ellipsomètre standard ainsi que le cheminement du faisceau optique à travers celles-ci. Figure reproduite avec la permission de *Springer Science + Business Media*.

Pour nos mesures, le compensateur est placé avant l'échantillon. On l'appelle alors retardateur. Cette configuration s'utilise en combinaison avec un analyseur qui tourne constamment.¹⁹⁴ On qualifie un tel appareil d'ellipsomètre à analyseur rotatif (EAR). Dans cette configuration, le faisceau incident est polarisé de sorte qu'après réflexion, le faisceau réfléchi soit polarisé linéairement. L'analyseur rotatif recherche alors l'extinction du signal et mesure directement les variables ellipsométriques ψ et Δ ,¹⁹² définies à la section 3.8.2. L'EAR est donc un ellipsomètre dit compensé (ou de l'anglais *null*). Il a aussi pour avantage de minimiser les effets de petites différences de chemin optique dues à de petites différences dans l'alignement de l'échantillon. Enfin, ce type de configuration est facile à réaliser et fournit des résultats précis.

3.8.2 : Variables ellipsométriques

Lorsqu'on mesure la réflectance à incidence normale, la norme du rapport des coefficients de Fresnel est mesurée, comme l'indique l'équation (22). Ainsi, aucune

information sur la phase n'est obtenue. En comparaison, le fait que l'ES permette d'accéder à la fonction diélectrique d'un matériau provient de sa capacité à pouvoir mesurer à angle oblique l'amplitude et la phase relative entre les deux états de polarisations r_s et r_p , deux quantités complexes.

Ainsi, l'ellipsométrie mesure le rapport complexe ρ des amplitudes de réflexion des coefficients de Fresnel :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta}, \quad (29)$$

où ψ et Δ sont définis comme les variables ellipsométriques. Alors que ψ est relié à l'amplitude du rapport r_p / r_s , Δ représente le terme de phase entre les deux types de polarisation.

3.8.3 : Obtention de la fonction diélectrique

Dans un matériau massif, la seule connaissance de ρ pour différentes longueurs d'onde permet de déterminer la fonction diélectrique ϵ , telle que

$$\epsilon = (\sin \phi)^2 + (\sin \phi)^2 (\tan \phi)^2 \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \quad (30)$$

où ϕ est l'angle d'incidence considéré. Cependant, en réalité, l'échantillon est le plus souvent composé de plusieurs couches superposées (ex. substrat-couche-oxyde), ce qui rend l'utilisation de l'équation (30) inadéquate.

L'obtention de la fonction diélectrique de chaque couche de l'échantillon passe alors par l'utilisation d'un modèle de la fonction diélectrique qui reproduira le spectre des variables ellipsométriques ψ et Δ de la mesure de l'échantillon entier. Le modèle le plus simple consiste à trouver la valeur des constantes optiques n et κ pour chaque longueur d'onde. On nomme ce modèle : « méthode point par point ». Pour utiliser ce modèle,

l'épaisseur des couches doit être connue. Quant au substrat, son épaisseur, beaucoup plus grande que celle des couches, est traitée de façon macroscopique. Par exemple, si on considère les 3 couches (substrat-couche-oxyde) formant un échantillon et que chaque couche a deux inconnues (n et κ), les mesures doivent être réalisées pour un nombre suffisant d'angles d'incidence qui un à un ajoutent de l'information sur les propriétés optiques de chacune des couches formant la structure multicouches. L'avantage de l'utilisation du modèle point par point est qu'aucune présomption n'est faite sur les transitions qui contribuent à la fonction diélectrique. C'est la raison pour laquelle, dans notre étude de la fonction diélectrique du GaAsN, cette méthode a été employée afin de vérifier que les transitions E_- , $E_- + \Delta_{so}$ et E_+ se manifestaient dans le spectre de fonction diélectrique.¹¹³ Cependant, les paramètres n et k étant ajustés à chaque longueur d'onde, la fonction diélectrique obtenue par le modèle point par point est relativement bruitée. De plus, ce modèle ne fournit aucune autre information que la fonction diélectrique. Un modèle plus poussé pouvant assurer la continuité du spectre devient donc souvent nécessaire.

3.8.4 : Modèle paramétrique de points critiques

Afin d'extraire de l'information sur les contributions des transitions optiques au spectre total de fonction diélectrique, nous avons utilisé un modèle paramétrique de points critiques développé pour les semi-conducteurs. Ce modèle est approprié pour la description des propriétés optiques de matériaux dont la structure de bandes est complexe, comme c'est le cas pour les nitrures dilués. Il est basé sur le modèle de Kim et Garland.¹⁹⁵ Il s'agit d'une extension du modèle de points critiques de bandes paraboliques,¹⁹⁶ dont le plus connu est celui de Adachi.¹⁹⁷ Or, les nitrures dilués, tel que mentionné précédemment, sont des matériaux dont les bandes manifestent un caractère hautement non parabolique. Cette non-parabolicité se présente lorsque l'énergie augmente à partir du seuil fondamental et affecte tout particulièrement la densité d'états. Le modèle paramétrique offre plus de flexibilité à cet égard puisqu'il paramétrise la forme des points critiques utilisés.

Dans le cadre de ce modèle, la fonction diélectrique ε est exprimée sous la forme suivante

$$\varepsilon(E) = 1 + i \int_0^{\infty} W(E') \Phi(E, E') dE'. \quad (31)$$

Ici, $W(E)$ représente le spectre d'absorption non élargi tenant compte de la densité d'états et $\Phi(E)$ est une fonction gaussienne d'élargissement exprimée sous la forme

$$\Phi(E, E') = \int_0^{\infty} e^{i(E-E'+2i\sigma^2)s} ds - \int_0^{\infty} e^{i(E+E'+2i\sigma^2)s} ds, \quad (32)$$

où σ est le paramètre d'élargissement. L'accord avec les équations de Kramers-Kronig est réalisé par l'entremise de la fonction $\Phi(E)$.

En réalité, les données ne sont pas obtenues sur tout le domaine d'intégration si bien que ce dernier doit être restreint dans l'équation (32) et que des pôles P doivent être rajoutés pour tenir compte de l'absorption des bandes aux plus hautes énergies et des bandes reststrahlen. D'autre part, la fonction $W(E)$ est divisée en plusieurs morceaux, permettant de décrire la fonction diélectrique de façon similaire à un ensemble de O oscillateurs ayant chacun un paramètre d'élargissement, tel que :

$$\varepsilon(E) = 1 + i \sum_O W_O(E') \Phi(E, E', \sigma_O) dE' + \sum_P \frac{A_P}{(E)^2 - (E_P)^2}, \quad (33)$$

où A_P et E_P sont l'amplitude et la position du pôle considéré. Afin d'obtenir la flexibilité dans la forme des contributions provenant des points critiques, W_O est définie par un ensemble de polynômes dont les coefficients constituent la plupart des paramètres de ce type de modèle. La contribution d'un point critique à la fonction diélectrique est alors plus flexible puisque la forme de la contribution du point critique est ajustée sur plusieurs régions, comme le montre la Figure 3-16.

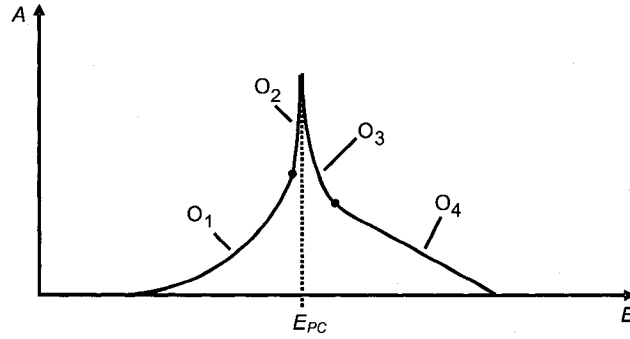


Figure 3-16. Schématisation de la structure d'un point critique général et non élargi, composé de 4 polynômes O_1 à O_4 . L'amplitude A du point critique est présentée en fonction de l'énergie et E_{PC} correspond à la position du point critique.

Le logiciel d'acquisition WVASE32 de J. A. Woollam and Co. est utilisé pour l'analyse des données d'ellipsométrie. Le paramètre qui est minimisé lors des itérations de convergence entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle est le chi-carré normalisé χ_N^2 , défini comme étant

$$\chi_N^2 = \frac{1}{2N_C - N_V} \sum_{j=1}^{N_C} \left[\left(\frac{\psi_j^{mod} - \psi_j^{exp}}{\vartheta_{\psi,j}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_j^{mod} - \Delta_j^{exp}}{\vartheta_{\Delta,j}^{exp}} \right)^2 \right], \quad (34)$$

où les appellations *mod* et *exp* réfèrent aux valeurs modélisées et expérimentales des variables ellipsométriques. N_C et N_V sont quant à eux le nombre de couples (ψ, Δ) et de paramètres variables dans le modèle, respectivement. La déviation standard est représentée par ϑ . La convergence est assurée par l'algorithme de Levenberg-Maquard, qui est une routine standard pour l'ajustement de courbes non linéaires.¹⁹⁴

Chapitre 4 Calculs de la structure électronique d'alliages semi-conducteurs dilués III-V-N à l'aide d'un modèle de liaisons fortes empirique

*Plus un ordinateur possède de RAM,
plus vite il peut générer un message d'erreur.*

Dave Barry (1947 -)

Les alliages InGaAsN et GaPN, en particulier, sont d'une grande importance technologique puisqu'ils peuvent être crus en accord de maille sur GaAs et Si, respectivement. Le calcul de la structure de bandes de ces deux alliages représente par ailleurs plusieurs défis. Dans le GaInAsN (InGaAsN sera utilisé dans l'article ci-dessous), les effets de l'indium et de l'azote doivent être considérés de façon simultanée, ce qui complique l'analyse de cet alliage par rapport au cas plus simple du GaAsN. De son côté, le GaP est un matériau à bande interdite indirecte. Ainsi, une description de la structure de bandes sur toute la zone de Brillouin est nécessaire afin de comprendre les propriétés du GaPN. Afin de répondre à ce besoin, la structure de bandes de ces deux alliages a été obtenue par l'entremise d'un modèle de liaisons fortes. Ainsi, une description sur toute la zone de Brillouin et tenant compte des particularités de ces deux composés est obtenue. Les résultats pour les transitions optiques au point Γ y sont également comparés avec les données disponibles de la littérature. Ce travail est résumé dans l'article ci-après, qui a été publié dans le *Journal of Vacuum Science and Technology A*.

Article 1 : Empirical tight-binding calculations of the electronic structure of dilute III–V–N semiconductor alloys

S. Turcotte, N. Shtinkov, P. Desjardins, and R.A. Masut

*Département de Génie Physique and
Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP),
École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station “Centre-ville”, Montréal,
Québec, H3C 3A7 Canada*

R. Leonelli

*Département de Physique and
Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP),
Université de Montréal, P.O. Box 6128, Station “Centre-ville”, Montréal,
Québec, H3C 3J7 Canada*

Article publié dans

Journal of Semiconductor Science and Technology A 22, 776 (2004)

Soumis le 12 septembre 2003 et accepté le 26 janvier 2004.

Contribution de chacun des auteurs

L'article « Empirical tight-binding calculations of the electronic structure of dilute III-V-N semiconductor alloys » de S. Turcotte, N. Shtinkov, P. Desjardins et R.A. Masut a été publié dans *Journal of Vacuum Science and Technology A* **22**, 776 (2004). L'auteur principal a fait la recherche bibliographique, procédé à l'interprétation des résultats et rédigé l'article. Il a réalisé les calculs et obtenu les résultats de la structure de bande du GaPN et du GaInAsN à l'aide d'un modèle développé à l'origine pour le GaAsN par N. Shtinkov. Ce dernier a aidé à effectuer l'implémentation pour les deux alliages de l'article. Il a de plus supervisé l'analyse des données et la rédaction de l'article. Les professeurs Patrick Desjardins, directeur de thèse, Richard Leonelli, co-directeur de thèse et Remo A. Masut ont supervisé la réalisation et la rédaction de l'article.

4.1 : Résumé de l'article

Calculs de la structure électronique d'alliages semi-conducteurs dilués III-V-N à l'aide d'un modèle de liaisons fortes empirique

Nous présentons les calculs de la structure de bandes d'alliages de $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ et d' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ à faible composition d'azote ($x < 0.05$) à partir d'un modèle de liaisons fortes (TB) pour toute la zone de Brillouin. Dans la foulée de la méthode récemment développée pour le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ [Shtinkov *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 081202 (2003)], nous ajoutons à la base TB une orbitale anionique s supplémentaire (s_N) afin de tenir compte du changement de la structure électronique induit par l'azote. Les structures de bandes du $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ et de l' $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ sont calculées en employant une paramétrisation TB $sp^3d^5s^*s_N$. Nos résultats TB sont en excellent accord avec des données expérimentales et d'autres données théoriques sans le recours à d'autres paramètres d'ajustement, ce qui démontre que la méthode développée constitue un outil prometteur pour la modélisation d'une gamme variée de matériaux et d'HS de nitrures dilués.

4.2 : Abstract

We present empirical tight-binding (TB) calculations of the electronic structure of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ alloys with low nitrogen content ($x < 0.05$) over the entire Brillouin zone. Following the method recently developed for $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ [Shtinkov *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 081202 (2003)], we add to the TB basis an additional anion s orbital (s_N) in order to account for the N-induced change of the electronic structure. The band structures of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ are calculated using an $sp^3d^5s_N$ TB parametrization. Our TB results are in excellent agreement with experimental and other theoretical data without introducing any additional fitting parameters, demonstrating that the developed method is a promising tool for modeling a wide range of dilute nitride materials and heterostructures.

4.3 : Introduction

III-V dilute nitride semiconductors appear as promising materials for the development of new optoelectronic devices. The observed large decrease of the band gap with nitrogen incorporation opens the way to telecommunication wavelengths and to various applications of these materials in optoelectronic devices such as photovoltaic cells and semiconductor lasers.¹²³ GaPN and InGaAsN, in particular, are of great technological interest because they can be lattice-matched to Si and GaAs substrates, respectively.^{2,134} Furthermore, InGaAsN/GaAs laser devices demonstrate higher temperature stability than standard GaInAsP/InP lasers as a result of the advantageous conduction band heterojunction alignment.^{33,198} The band structure calculations of GaPN and InGaAsN also present interesting theoretical challenges. In the quaternary InGaAsN the effects of In and N incorporation have to be considered simultaneously, which complicates considerably the treatment of this material with respect to the simpler GaAsN case. GaP, on the other hand, is an indirect-gap semiconductor; hence one has to employ a model capable of describing the band structure over the entire Brillouin zone in order to understand the properties of GaPN. A theoretical model allowing the

description of the electronic structure of these materials is needed in order to understand experimental data and to be able to predict and optimize heterostructure device properties.

Recently, there have been many theoretical attempts to describe the electronic structure of $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. First-principles,¹⁹⁹ empirical pseudo-potential,^{65,66,200-204} and sp^3s^* tight-binding¹⁰⁵ (TB) calculations of large supercells have been performed. Although these models could give an elaborate and realistic description of the band-edge states in dilute III-V nitrides, their computational complexity does not make them suitable for modeling of heterostructures. Another commonly used model is the band anticrossing model (BAC)⁸⁹ and its extension to various $k\cdot p$ schemes. These empirical models give an excellent description of the energies of the experimentally observed transitions and can easily be applied to calculate the electronic states in heterostructures. However, they have all the limitations inherent to $k\cdot p$ methods - notably, their applicability is limited to a small vicinity of the Γ point of the Brillouin zone. An extension of the BAC model to the entire Brillouin zone has been proposed, but it requires the entire conduction band structure of the host material as an external input.²⁰⁵ We have recently developed an empirical TB model for the electronic structure of dilute $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ that gives a self-contained BAC description of the band structure of dilute nitrides throughout the entire Brillouin zone and significantly extends the applicability of the BAC method.⁵³ To date, this is the only simple and self-containing model potentially capable of providing a uniform and general treatment of the effects of N incorporation in a wide range of III-V materials and heterostructures.

In this paper we present TB calculations of the band structure of $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ with low nitrogen content ($x < 0.05$), based on the method established in Ref. 53 for the TB treatment of dilute nitride alloys. In Section 4.4 we discuss the theoretical details and calculate the parameters of the model. The application of the developed TB model to the quaternary InGaAsN compound is discussed in Section 4.5. The behavior of the band edges at Γ is analyzed, revealing an excellent agreement with

experimental data, pseudopotential and BAC calculations. In Section 4.6 we present our results for GaPN, analyzing the calculated dependencies of the transitions in the Γ , X, and L points on the N composition. The agreement with experimental and BAC results shows that our model gives a unified description of the band structure of both materials in the entire Brillouin zone without introducing any additional fitting parameters.

4.4 : Theoretical model

In this work we follow the theoretical framework established in Ref. 53 for calculating the band structure of III-V dilute nitrides within an empirical TB model. The effect of N incorporation is described by adding an additional anion s orbital, s_N , to the TB basis and letting it couple only with s -orbitals of the nearest-neighbor cation atoms. This introduces two additional parameters: the on-site energy of the s_N orbital (E_N^s) and the two-center integral $s_N s_N \sigma$. The new TB parameters are related to those of the BAC model E_N and C_N as⁵³

$$E_N^s = E_N, \quad (35)$$

$$s_N s_N \sigma = -C_N x^{1/2} / (4|A_S^C|), \quad (36)$$

where A_S^C stands for the coefficient before the cation s orbital in the normalized wave function of the conduction-band edge of the "host" material (no nitrogen) at Γ . Thus, the TB Hamiltonian of the III-V-N material consists of the Hamiltonian of the host III-V compound H_0 , extended with the matrix elements corresponding to the s_N orbital. In order to calculate H_0 we use the $sp^3 d^5 s^*$ model of Jancu *et al.*¹⁶⁷ The biaxial strain resulting from coherent growth on a substrate with a different lattice constant is calculated by the macroscopic elasticity theory with the stiffness constants from Ref. 24, using a linear approximation for the parameters of the alloys. The effect of strain is taken into account in the $sp^3 d^5 s^*$ Hamiltonian according to the prescriptions of Ref. 167, thus assuring a good reproducibility of the bulk deformation potentials of the host materials.

For InGaAsN, we obtain the $sp^3d^5s^*$ Hamiltonian of the host InGaAs using the virtual crystal approximation, calculating the TB parameters as a linear interpolation between those of InAs and GaAs. This leads to an almost linear dependence of the InGaAs band gap on the composition,²⁰⁶ whereas experimental data suggest a large bowing coefficient of 0.472 eV.²⁴ In order to obtain the correct band gap bowing we let two of the TB parameters, $s_a^*s_c\sigma$ and $p_c d_a\sigma$, vary parabolically with composition with bowing coefficients of -0.401 eV and -0.061 eV respectively, as prescribed in Ref. 206, thus yielding the correct dependence of the InGaAs gap on the In content. The valence band offset of 0.21 eV between InAs and GaAs²⁴ is taken into account by adding it to the on-site energies of InAs.

Based on these considerations, we obtain the TB parameters of InGaAsN and GaPN. For InGaAsN, we assume that the In and N effects on the band structure of the quaternary are independent and separable.¹¹⁹ Therefore, we have used the N-related TB parameters calculated for $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ at 0 K, namely $E_s^N = 1.725$ eV and $s_{cN}\sigma = -1.000\sqrt{x}$ eV.⁵³ For GaPN we have calculated the parameters using Eqs. (35) and (36) with the BAC parameters for 30 K, listed in Ref. 96 ($E_N = 2.15$ eV and $C_N = 3.05$ eV). The obtained values for the TB parameters are $E_s^N = 2.15$ eV and $s_{cN}\sigma = -1.020\sqrt{x}$ eV. The N-related TB parameters are considered strain-independent, since adding such dependence only changes the calculated energies by a few meV.⁵³

4.5 : InGaAsN

The band structure of $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ along the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ directions, calculated at 0 K for $x = 0.03$, $y = 0.09$, is shown in Figure 4-1 (a) together with the band structure of $\text{In}_{0.09}\text{Ga}_{0.91}\text{As}$. For $x \rightarrow 0$ the additional orbital introduces a dispersionless state at energy E_s^N , which couples with the lowest conduction band at nonzero N concentration. The repulsion between these two bands with increasing N concentration leads to the formation of the bands E_- and E_+ (using the common BAC notation). The

valence bands in our model remain unaffected by N incorporation due to the larger energy difference and the absence of s_N - p coupling. The effect of N on the InGaAsN band structure is very similar to that observed in GaAsN⁵³ because of the similar band structures of the host materials at low In concentrations.

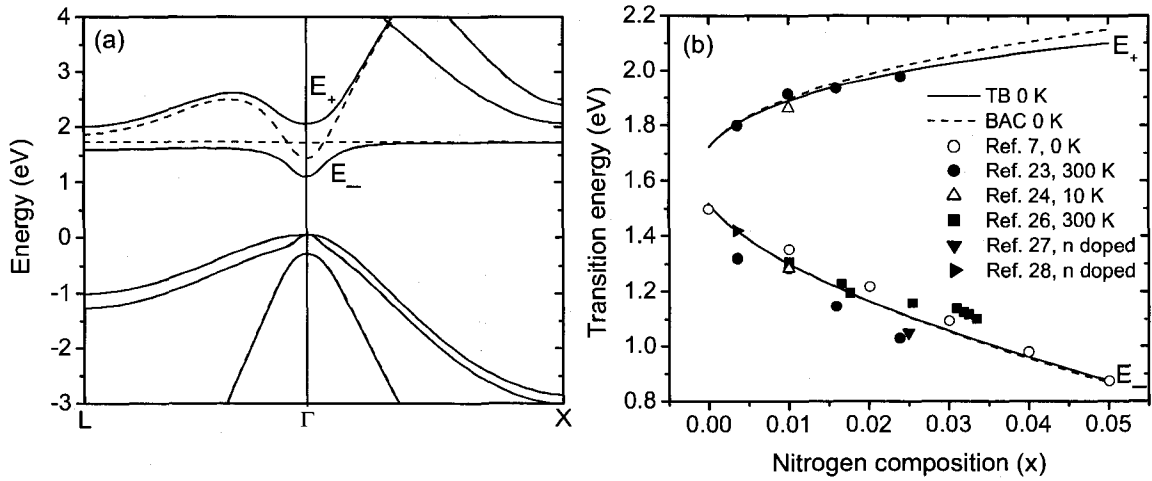


Figure 4-1. (a) Band structure of unstrained In_{0.09}Ga_{0.91}As_{1-x}N_x calculated with the $sp^3d^5s^*s_N$ model for $x = 0.03$ (solid line) and in the impurity limit $x \rightarrow 0$ (dashed line). (b) Transition energies at Γ of In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x lattice-matched to GaAs ($y \sim 3x$) as obtained by TB calculations (solid line) compared to BAC results (dashed lines), empirical pseudopotential calculations (open circles) and experimental data (other symbols), corrected for 0 K.

We note here that in the BAC model for the quaternary compound InGaAsN there is certain arbitrariness in the choice of an energy reference. It is usually assumed that the energy level of the impurity nitrogen, E_N , is constant relative to the valence band of the host InGaAs.^{25,44,48,89,92} Some authors have introduced an additional fitting parameter to account for this arbitrariness in order to improve the fit to the experimental data.¹⁰⁵ In our TB approach, however, there is no such arbitrariness, and there is no need for additional fitting parameters. The only assumption we have made is that the on-site energy of the s_N orbital does not depend on the alloy composition, which is consistent

with the assumption that the effects of N and In on the band structure are independent and is justified *a posteriori* by our results.

The calculated dependencies of the lowest energy transitions at Γ on the N concentration are shown in Figure 4-1 (b). The In concentration is $y = 3x$, corresponding to InGaAsN nearly lattice-matched to GaAs. The results are compared to experimental data from several sources,^{48,92,207-209} pseudopotential calculations,⁶⁵ and our BAC calculations, made using the most common assumption that E_N is constant with respect to the InGaAs valence band. Experimental data obtained at 300K have been corrected to 0K by adding 83 meV for the E_- transition and 98 meV for the E_+ transition as found in Ref. 92 for $x = 0.01$. It is seen that our results are in excellent agreement with the experimental data and pseudopotential and BAC calculations. The TB dependence of the E_- band practically coincides with the BAC result, and the differences in the E_+ band are due to the different energy references used in the calculations. We reiterate that the excellent agreement is obtained only by using the TB parameters for GaAsN with the assumption that the effects of In and N on the band structure are independent (i.e., the N-related TB parameters do not depend on the In composition), without any additional assumptions and fitting procedures.

4.6 : GaPN

The band structure of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ along the $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ directions, calculated at 0K, is shown in Figure 4-2 (a) for $x \rightarrow 0$ (the impurity limit) and $x = 0.03$. GaP is an indirect gap material with a conduction band minimum at the X point of the Brillouin zone. In Figure 4-2 (a) one can see that the incorporation of nitrogen leads to the appearance of a lower energy band (denoted by E_-) with a minimum at Γ , thus resulting in a direct-gap band structure. The repulsion between the N-induced band and the lowest conduction band of GaP leads to a decrease of the GaPN conduction band minimum with increasing N concentration.

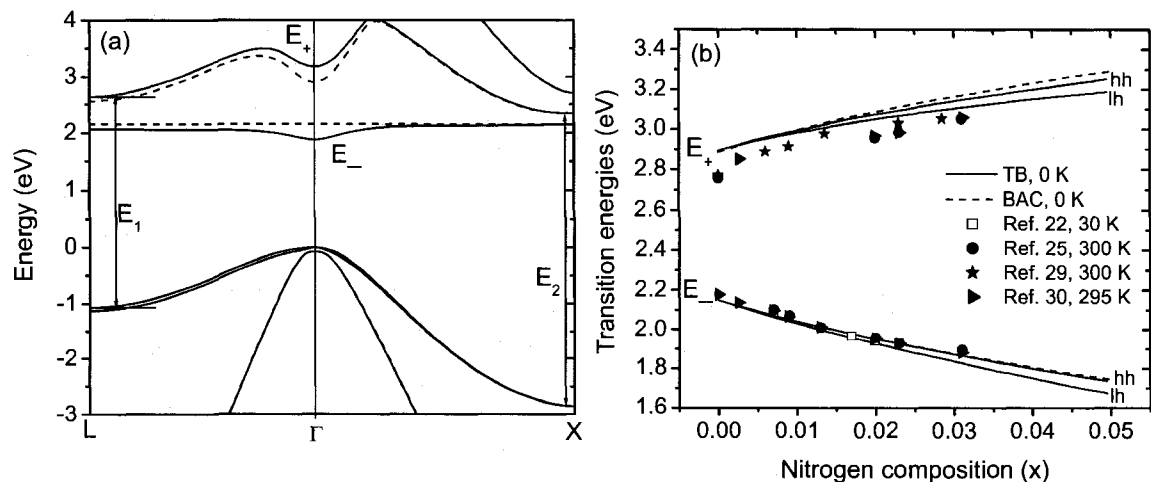


Figure 4-2. (a) Band structure of unstrained GaP_{1-x}N_x calculated with the $sp^3d^5s^*$ model for $x = 0.03$ (solid line) and in the impurity limit $x \rightarrow 0$ (dashed line). (b) Transition energies at Γ for biaxially strained GaP_{1-x}N_x on GaP as obtained by TB calculations (solid lines), compared to BAC results (dashed lines) and experimental data (symbols). The experimental results are not corrected for the effect of temperature, all calculations are made at 0 K.

The calculated dependences of the E_- and E_+ transitions on the N concentration are shown in Figure 4-2 (b), together with BAC results and experimental data.^{25,96,210,211} Most groups have used photoreflectance or photoluminescence experiments to determine the values of E_- and E_+ , the only notable exception being the optical absorption measurements of Rudko et al.²¹² We note that the PR and PL experiments all lead to the same BAC parameters of $E_S^N = 2.15$ eV and $C_{NM} = 3.05$ eV while the absorption measurements can be better described using $E_N = 2.310$ eV and $C_{NM} = 2.731$ eV. We attribute this difference to the fact that PL and PR peak energies depend strongly on the presence of dominant impurities. Since the temperature dependence of the GaPN band gap is not well established, we have chosen to plot the raw experimental data without any temperature correction. Moreover, since the optical absorption measurements only yield E_- values, we have used, to generate Figure 4-2, the BAC parameters for the PR and PL experiments, which enable us to compare our calculations with a much larger

data set. We note, however, that we can reproduce quite well the absorption experiments with the BAC parameters of $E_N = 2.310$ eV and $s_{CSN}\sigma = -0.913\sqrt{x}$ eV, derived from the BAC parameters quoted above.

Since GaPN is usually grown on GaP substrates, the biaxial strain leads to the splitting of the heavy-hole and light-hole bands; therefore, both couples of transitions are shown in the figure. The BAC model does not take strain into account; in order to obtain better agreement with BAC results, one needs to correct the value of the coupling matrix element obtained by Eq. (36) to compensate for the strain-induced shift of the energy levels. One can see from the figure that the room temperature data for the E_- transitions are in good agreement with our calculations, whereas for E_+ the experimental results are downshifted by approximately 130 meV for $x = 0$ and 50 meV for $x = 0.03$. In contrast to the BAC description of GaPN,⁹⁶ where a k -dependent band coupling was introduced to account for the band repulsion throughout the Brillouin zone, the k -dependence of the TB bands stems directly from the adopted TB Hamiltonian. A direct consequence of this approach, as seen from Figure 4-2 (a), is the vanishing of the coupling matrix element at X due to the absence of s_{N-p} mixing in our model, contrary to the BAC results where the band coupling is nonzero at X. In order to verify the validity of our model and of the assumption for zero s_{N-p} coupling, we have calculated the slopes of the dependences of the main transitions in the X and L points of the Brillouin zone on the N concentration and compared them to experimental results for the E_1 and E_2 gaps in GaPN. The calculated transitions at the corresponding critical point are shown in Figure 4-2(a), and the obtained slopes, using a linear approximation between $x = 0$ and 0.03, are compared in Table 4-1 with the experimental data from Ref. 210. The calculated E_2 dependence on x is entirely due to strain, since at X the band energies remain independent on the N composition, and the difference between the calculated and the experimental slope is less than 2 meV per 1% nitrogen, showing an excellent agreement of our model with experiment and justifying our assumption that the s_{N-p} coupling can be neglected. The calculated slope for the E_1 transition at the L point is also very close to the experimental

value, overestimating it by about 10 meV/%. One shall keep in mind that the E_1 and E_2 peaks in the measured absorption spectra involve transitions not only from the L and X points, respectively, but also from larger areas in the Brillouin zone. Therefore, the experimentally observed trends are in good agreement with the predictions of our model. We emphasize that our calculations were made using the two BAC parameters fitted to the transitions at Γ , yet they reproduce very well the experimentally observed behavior of the GaPN band structure at other critical points. This confirms the validity of our approach throughout the entire Brillouin zone.

Table 4-1. Calculated X and L critical point transition trends with nitrogen content, taking a linear approximation between $x = 0$ and $x = 0.03$, compared to experimental data²¹⁰ for $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$.

| $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaP}$ (001) | | |
|---|-----------------|-----------------|
| | L (dE_1/dx) | X (dE_2/dx) |
| TB calculation | 0.867 eV | -0.533 eV |
| Experiment (Ref. 210) | 1.8 eV | -0.7 eV |

4.7 : Conclusions

We have developed an empirical tight-binding method for calculating the electronic structure of $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}_{1-x}\text{N}_x$. We have discussed the application of the developed TB model to the quaternary InGaAsN compound and have shown that it is possible to eliminate the arbitrariness in the choice of the model parameters using only the assumption that In and N effects on the band structure are separable. The behavior of the band edges at Γ reveals an excellent agreement with experimental data,

pseudopotential and BAC calculations, without introducing any additional parameters. Further, we have extended our analysis to GaPN, which is based on the indirect-gap GaP and therefore requires a model capable of describing the electronic structure away from the Γ point. The calculated dependencies of the transitions in the Γ , X, and L points on the N composition agree well with experimental and BAC results, showing again that our model gives an accurate description of the GaPN band structure in the entire Brillouin zone using only the BAC parameters fitted to the transitions at Γ . The developed model is therefore capable of providing a unified description of the electronic states of a wide range of dilute nitride alloys throughout the Brillouin zone, thus making possible the direct calculation of electronic properties of these materials. The simplicity and flexibility of the underlying TB framework makes this model also a promising tool for heterostructure device design and modeling.

4.8 : Acknowledgements

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair Program. S.T. and N.S. are supported by NSERC scholarships.

Chapitre 5 Mise en évidence de perturbations des bandes de valence dans le GaAsN

*Personne ne sait comment sont exactement les choses
quand on ne les regarde pas.*

Hubert Reeves (1932 -)

Puisque l'azote génère des états de paires près du minimum de la bande de conduction (MBC), on assume généralement que les effets de l'azote se répercutent sur la bande de conduction du matériau hôte tandis qu'ils sont présumés négligeables sur les bandes de valence. Or, très peu d'études se sont penchées sur l'évaluation des effets de l'azote sur ces dernières. Dans l'article qui suit, nous avons analysé la répartition et l'évolution de la force d'oscillateur des transitions optiques principales près du seuil fondamental dans le GaAsN en fonction du contenu en azote. La synthèse de résultats de photoréflectance et d'ellipsométrie permet de déterminer ces forces d'oscillateurs. L'analyse ellipsométrique présentée est suffisamment sensible pour évaluer la contribution simultanée des transitions E_- , $E_- + \Delta_{so}$ et E_+ à la fonction diélectrique du GaAsN. Les résultats des deux méthodes indépendantes démontrent que le rapport des forces d'oscillateurs des transitions E_+ et $E_- + \Delta_{so}$ par rapport à celle de la transition E_- augmente avec l'incorporation d'azote. Les résultats obtenus pour la transition $E_- + \Delta_{so}$ mettent en évidence une perturbation des bandes de valence. Ce travail est explicité dans l'article scientifique qui suit, soumis à la revue *Physical Review B*.

**Article 2 : Evidence of valence band perturbations in
GaAsN/GaAs(001): A combined variable-angle spectroscopic
ellipsometry and modulated photoreflectance investigation**

S. Turcotte, S. Larouche, J.-N. Beaudry, L. Martinu, R.A. Masut, and P. Desjardins

*Département de Génie Physique and
Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP),
École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station "Centre-ville", Montréal,
Québec, H3C 3A7 Canada*

R. Leonelli

*Département de Physique and
Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP),
Université de Montréal, P.O. Box 6128, Station "Centre-ville", Montréal,
Québec, H3C 3J7 Canada*

Article soumis dans

Physical Review B

Contribution de chacun des auteurs

L'article « Evidence of valence band perturbations in GaAsN/GaAs(001): A combined variable-angle spectroscopic ellipsometry and modulated photoreflectance investigation » de S. Turcotte, S. Larouche, J.-N. Beaudry, L. Martinu, R.A. Masut, P. Desjardins et R. Leonelli a été soumis à la revue *Physical Review B*. L'auteur principal a fait la recherche bibliographique, procédé à l'interprétation des résultats et rédigé l'article. Il a effectué toutes les mesures et analyses menant à l'obtention des résultats. Il a également élaboré et réalisé le montage de photoréflectance à l'Université de Montréal. Stéphane Larouche a initié l'auteur principal à l'ellipsométrie et à la modélisation des résultats découlant de cette technique. Jean-Nicolas Beaudry effectué la croissance des couches épitaxiales. Stéphane Larouche et Jean-Nicolas Beaudry ont aidé à la révision de l'article. Les professeurs Patrick Desjardins, directeur de thèse, Richard Leonelli, co-directeur de thèse et Remo A. Masut ont supervisé la réalisation et la rédaction de l'article. Ludvik Martinu a rendu accessible l'ellipsomètre et a contribué à la révision du manuscrit.

5.1 : Résumé de l'article

Mise en évidence de perturbations des bandes de valence dans le GaAsN/GaAs(001) : Une analyse combinée d'ellipsométrie spectroscopique à angles variables et de photoréflectance modulée.

La contribution de la transition au gap fondamental E_- , ainsi que que celles des transitions $E_- + \Delta_{so}$ et E_+ à la fonction diélectrique des alliages de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, près du seuil de bande, ont été déterminées par analyse d'ellipsométrie spectroscopique à angles variables et de spectroscopie de photoréflectance modulée. La force d'oscillateur de la transition optique E_- augmente faiblement avec l'incorporation d'azote. Les deux techniques expérimentales révèlent de façon indépendante que non seulement la force d'oscillateur de la transition E_+ mais aussi celle de la transition $E_- + \Delta_{so}$ deviennent plus

grandes comparativement à celle du gap fondamental au fur et à mesure que la teneur en azote s'accroît. Puisque la même bande de conduction est impliquée tant pour la transition E_- que pour sa réplique *split-off*, les résultats révèlent que l'addition d'azote dans les alliages de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ affecte non seulement les bandes conduction mais aussi les bandes de valence.

5.2 : Abstract

The contribution of the fundamental gap E_- as well as those of the $E_- + \Delta_{so}$ and E_+ transitions to the dielectric function of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys near the band edge were determined from variable-angle spectroscopic ellipsometry and modulated photoreflectance spectroscopy analyses. The oscillator strength of the E_- optical transition increases weakly with nitrogen incorporation. The two experimental techniques independently reveal that not only the oscillator strength of the E_+ transition but also that of $E_- + \Delta_{so}$ become larger compared to that of the fundamental gap as the N content increases. Since the same conduction band is involved in both the E_- transition and its split-off replica, these results reveal that adding nitrogen in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys affects not only the conduction but also the valence bands.

5.3 : Introduction

The large band gap reduction observed in III-V dilute nitride semiconductors is promising for various optoelectronic devices, such as photovoltaic cells,^{2,213} semiconductor lasers,^{31,214} photodiodes,²⁹ and heterojunction bipolar transistors.^{28,145} In order to optimize the design of these devices, a better understanding of the optical properties, and, accordingly, of the optical constants (the dielectric function) and of the band structure of these materials is required.

In addition to significantly decreasing the band gap energy, the incorporation of nitrogen in GaAs splits the conduction band into two non-parabolic subbands.⁸⁹ A

phenomenological model – the band anticrossing (BAC) model – has been successfully used to describe the direct gap transition energies associated with these subbands.⁸⁹ The lower transition associated to the first conduction subband is labeled E_- , the next higher one E_+ , and the split-off transition $E_- + \Delta_{so}$. The BAC model is based on the observed apparent repulsion of those bands when the alloy is subjected to hydrostatic pressure.⁸⁹ However, it oversimplifies the effects of N in III-V-N alloys by restricting the influence to the Γ symmetry point and by assuming that the valence bands remain unaffected.⁸⁹ Surprisingly, the validity of this last assumption has not been systematically investigated even though some recent experimental results suggest a possible perturbation of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ valence bands.²¹⁵

Modulation techniques, such as electroreflectance,⁹⁰ photorefectance²⁵ (PR), and magnetotunneling spectroscopy⁹¹ have been used for direct measurement of the optical transitions, notably E_+ . Modulated reflectance methods, however, can only provide relative information on the band structure, such as the relative oscillator strength of the optical transitions. Francoeur *et al.*⁹⁰ reported that the E_+ transition involves the L critical point (CP) of the band structure. They proposed that breaking the translational symmetry by introducing nitrogen splits the degeneracy of the L conduction band and yields new transitions having an L_{6c} symmetry, including the optically active E_+ . Similar conclusions were also recently reached by Fluegel *et al.*¹⁰³

The strength of the optical transitions in a semiconductor alloy can best be determined experimentally by extracting the dielectric function from spectroscopic ellipsometry measurements. Ellipsometric studies^{92-94,216} of the dielectric function of III-V-N semiconductor alloys have generally been based on a single incidence angle or on the derivation of a pseudo-dielectric function. Recently, our group has shown that variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) has the required sensitivity to detect subtle transitions in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, such as the E_+ transition, allowing a comparison of the dielectric function with that obtained from first principle calculations.¹¹³ We used a point-by-point fit of the optical constants to confirm that the presence of the E_+ related

transition, clearly identified in our VASE data, translates into significant contributions to the dielectric function.

In the present article, we report a detailed study of the near-gap optical transitions E_- , $E_- + \Delta_{so}$, and E_+ from $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloy epilayers grown on $\text{GaAs}(001)$. Two complementary optical characterization techniques are used to analyze the effect of nitrogen incorporation on the optical properties of the alloys. The dielectric function is extracted from VASE measurements using a parametric model that is not subject to the noise associated with point-by-point fits. The absorption coefficient at the direct band gap edge, whose value is directly related to the oscillator strength of the lowest energy transition, is also deduced from the imaginary part of the dielectric function. Moreover, modulated photoreflectance measurements are used to independently determine the energy position and the relative oscillator strength of the E_- , $E_- + \Delta_{so}$, and E_+ transitions. These combined results reveal that not only the oscillator strength of the E_+ transition but also that of $E_- + \Delta_{so}$ become larger compared to that of the fundamental gap as the N content increases. Since the same conduction band is involved in both the E_- transition and its split-off replica, these results reveal that adding nitrogen in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys affects not only the conduction but also the valence bands.

5.4 : Experimental details

$\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ samples were grown by organometallic vapor phase epitaxy (OMVPE) in a horizontal low-pressure cold-wall reactor equipped with a fast-switching run-vent manifold with minimized dead volume,²¹⁷ using Pd-purified hydrogen as the carrier gas, trimethylgallium (TMGa) as the group-III precursor, and tertiarybutylarsine (TBAs) and 1,1-dimethylhydrazine (DMHy) as group V sources. Growth temperatures of 550 and 575 °C were chosen since they allow controlled nitrogen incorporation over a relatively wide composition range while maintaining sharp optical features. Our samples consist of nominally undoped $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers $0.004 \leq x \leq 0.016$ deposited on a 50-100 nm thick GaAs buffer layer grown on semi-insulating $\text{GaAs}(001)$ substrates. The

nitrogen composition x was determined from high-resolution X-ray diffraction (HR-XRD) measurements, based on a recent investigation which revealed that Vegard's rule applies in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ samples for up to $x \approx 0.03$.¹²⁰ The HR-XRD measurements were carried out in a Philips diffractometer using $\text{Cu } K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.154\,059\,7\text{ nm}$) from a four-crystal $\text{Ge}(220)$ Bartels monochromator which provides an angular divergence of 12 arc s with a relative wavelength spread $\Delta\lambda/\lambda = 7 \times 10^{-5}$. ω - 2θ scans (where ω is the angle of incidence and θ is the Bragg angle) were obtained with a detector acceptance angle of approximately 2° . Further details concerning the growth procedure and structural characterization can be found in Ref. 120.

PR measurements have been performed at room temperature using a 0.26-m Oriel spectrometer. The monochromatized light of a halogen lamp passing through the spectrometer provided the probe beam. The probe power density at the sample was around 0.2 mW cm^{-2} . The wavelength step was set to 5 meV (the resulting bandwidth resolution ranges from 5 meV at 1.35 eV to 9 meV at 1.8 eV). A 25-mW laser emitting at a wavelength of 405 nm was used to modulate the reflectance. Its power density was set between 16 and 140 mW cm^{-2} using neutral density filters in order to minimize Franz-Keldysh effects while providing a sufficiently high signal from the transitions probed.

Ellipsometric measurements were carried out at room temperature using a J.A. Woollam Co. vertical VASE apparatus fitted with a rotating analyzer.^{192,193} Since ellipsometry measures the ratio of the parallel to perpendicular amplitude reflection coefficients, no signal modulation is used in this technique, comparatively to PR. A xenon short-arc lamp was used as the light source. A systematic calibration is done at 500 and 1177 nm using a thermally oxidized SiO_2/Si reference sample before each measurement run. This procedure ensures the correct determination of the angular position of the input polarizer and of the output analyzer with respect with the plane of incidence and is needed to obtain accurate values of the ellipsometric angles during the

spectroscopic experiment. In all cases, a low noise level (typical normalized chi-squared less than 2) was obtained. A relatively large spot size (~ 1 mm in diameter or more) provided a large signal-to-noise ratio. The measurements cover the available light-source range which extends from 0.76 to 4.40 eV in order to include most optical transitions that are affected by the presence of nitrogen in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys. The measurement energy step was set to 20 meV or better. For higher energies, the resolution is limited by the 6-nm light bandwidth of the ellipsometric apparatus (corresponding to 3 meV at 0.76 eV and 26 meV at 2.3 eV). Measurements were carried out at four or five angles of incidence near the GaAs Brewster angle ($\sim 74^\circ$); a 0.5° interval between the various angles of incidence was found to result in significant differences in ellipsometric variables ψ and Δ . The samples were cleaned using hot acetone, hot propanol, and deionized water, and dried with nitrogen before optical measurements.

5.5 : Results

Figure 5-1 shows typical HR-XRD ω - 2θ scans obtained for the 004 Bragg peak from two samples used in this study (here for $x = 0.004$ and 0.012). The scans exhibit sharp substrate and layer peaks. Furthermore, finite-thickness interference fringes are clearly visible in both scans, indicating that these alloy layers are of high structural quality with laterally uniform buffer-layer/film interfaces. Simulated HR-XRD scans, based on the fully-dynamical formalism of Takagi¹⁶³ and Taupin¹⁶⁴ are shown in Figure 5-1 for comparison with experimental data. The simulations were carried out assuming perfectly abrupt and coherent interfaces, and linearly interpolated elastic constants.²¹⁸ The measured and simulated curves are in good agreement with respect to the angular position and relative intensities of both the diffraction peaks and the interference fringes. Nitrogen compositions extracted from the analysis of HR-XRD scans assuming Vegard's rule are reported in Table 5-1 for all samples. The $\text{GaAs}_x\text{N}_{1-x}$ layer thicknesses indicated in Table 5-1 were determined from HR-XRD (matching the spacing of the finite-thickness interference fringes in experimental and simulated curves) in the case of

the thinner samples. For thicker films, thicknesses are obtained by modeling the refractive index dispersion that gives rise to the interference fringes visible in the transparent region of the ellipsometric data.

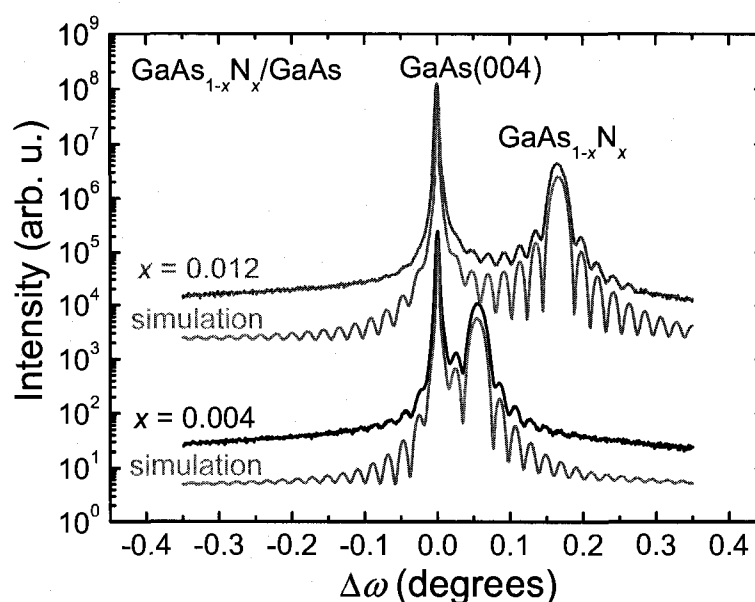


Figure 5-1. HR-XRD scans through the 004 Bragg peak from $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ samples with $x = 0.004$ and 0.012 . Fully dynamical simulations of the HR-XRD scans are shown for comparison. Curves are shifted vertically for clarity.

Table 5-1. $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layer parameters.

| X | Thickness from HR-XRD (nm) | Starting value of the thickness from the fit of the interference fringes (nm) ^{a)} | Incident angles covered during VASE measurements (°) |
|----------|----------------------------|---|--|
| 0 (GaAs) | N / A | --- | 73.6 - 75.6 |
| 0.004 | 253 ± 6 | --- | 73.9 - 75.4 |
| 0.0066 | --- | 2279 ± 5 | 73.8 - 75.3 |
| 0.012 | 243 ± 6 | --- | 73.6 - 75.6 |
| 0.016 | --- | 1206 ± 1 | 73.8 - 75.3 |

^{a)} Ref. 219

Figure 5-2 presents room temperature PR spectra from the samples listed in Table 5-1. The E_- (and thus the $E_- + \Delta_{so}$) and E_+ transitions can be identified since they shift, as expected, to lower and higher energies, respectively, with increasing N content. The absence of Franz-Keldysh oscillations together with the relative changes in reflectance $\Delta R/R$ of $\cong 10^{-4}$ are strong indications that low-field conditions are met in these spectra.¹⁷⁹

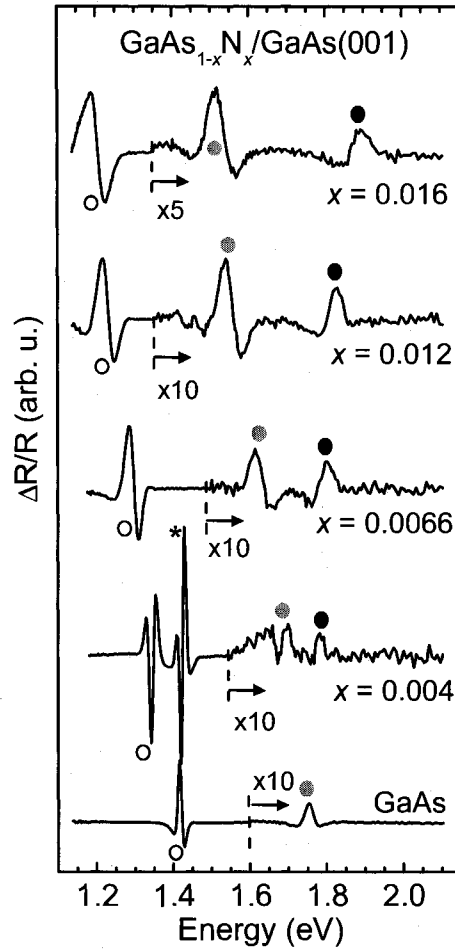


Figure 5-2. Room temperature PR spectra from a reference GaAs substrate and from $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ samples with $x = 0.004$ to 0.016 . The E_- , $E_- + \Delta_{\text{so}}$, and E_+ transitions are identified with open, gray, and black circles, respectively. The feature identified by a star for the sample with $x = 0.004$ is related to the band gap edge of the underlying GaAs substrate.

The PR lineshapes of each transition can therefore be analyzed using the low-field formula^{181,220}

$$\frac{\Delta R}{R} = C\gamma^n \text{Re}\left[e^{i\varphi}(E - E_i + i\gamma)^{-n}\right], \quad (37)$$

where C is a constant, γ is the line broadening, E_t is the transition energy, φ is the lineshape phase angle that accounts for the influence of non-uniformity in the electric fields, and n is a parameter that depends on the type of CP. For three-dimensional CPs, $n = 2.5$.¹⁸⁴ The spectral features associated with the E_- , $E_- + \Delta_{so}$, and E_+ transitions were fitted using Eq. (37) and a least-squares minimization procedure. Experimental and fitted curves are in excellent agreement for all transitions in all samples as depicted in Figure 5-3. The parameters obtained for the fits are summarized in Table 5-2.

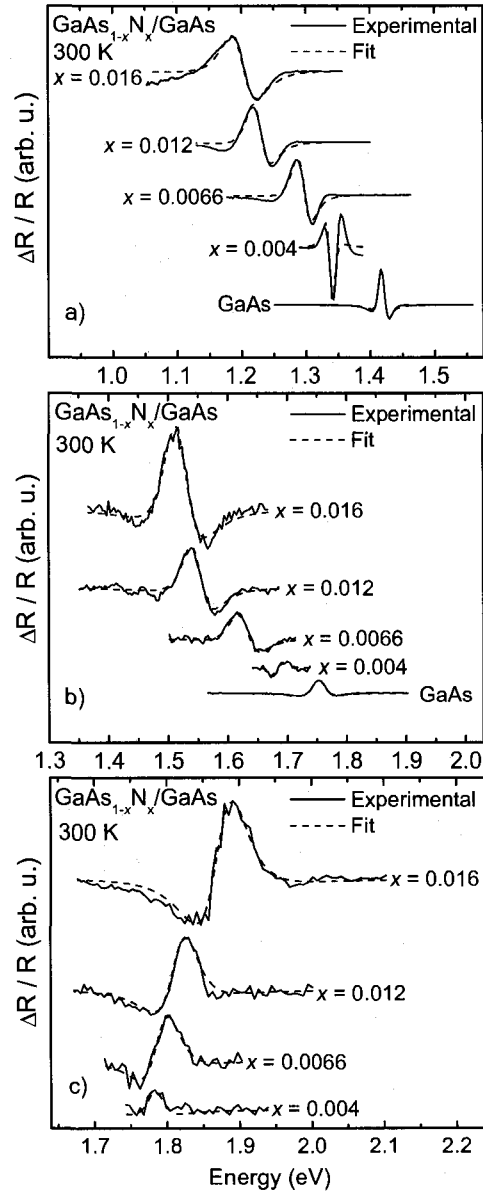


Figure 5-3. Experimental (solid lines) and fitted (dashed lines) PR spectra from $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ samples with $x = 0.004$ to 0.016. The energy scales were selected to cover the (a) E_- , (b) $E_- + \Delta_{so}$, and (c) E_+ transitions.

Table 5-2. Fitting parameters (C , γ and E_t) used for the low-field modeling of the main transitions (E_- , $E_- + \Delta_{so}$, and E_+) visible in PR spectra. The estimated uncertainties in the values for the amplitude and the broadening are $\pm 2\%$ and ± 0.8 meV, respectively while they are well within ± 5 meV for the transition energies.

| x | $E_- (E_0 \text{ for GaAs})$ | | | $E_- + \Delta_{so} (E_0 + \Delta_{so} \text{ for GaAs})$ | | | E_+ | | |
|---------------|------------------------------|----------------|------------|--|----------------|------------|--------|----------------|------------|
| | C | γ (meV) | E_t (eV) | C | γ (meV) | E_t (eV) | C | γ (meV) | E_t (eV) |
| 0.0 | 1.09 | 10.2 | 1.418 | 0.0308 | 25.7 | 1.752 | - | - | - |
| 0.004 | 1.66 | 9.5 | 1.339 | 0.0224 | 19.0 | 1.682 | 0.0189 | 27.1 | 1.784 |
| 0.0066 | 1.30 | 21.7 | 1.295 | 0.0684 | 35.4 | 1.627 | 0.0469 | 39.2 | 1.793 |
| 0.012 | 1.22 | 26.9 | 1.226 | 0.112 | 37.0 | 1.548 | 0.0563 | 42.5 | 1.817 |
| 0.016 | 1.30 | 39.6 | 1.200 | 0.206 | 45.3 | 1.519 | 0.0895 | 51.2 | 1.875 |

The energies of the three main transitions extracted from the PR fits are plotted as a function of N content in Figure 5-4 and compared with the predictions of the BAC model. The variations of the fundamental band gap and of its split-off replica with N composition are in good agreement with the BAC model predictions. However, while this model predicts that the E_+ transition shifts to higher energies in a quadratic way, our results rather indicate a linear blue shift with N incorporation as was also determined from measurements performed at 80 K (Ref. 90) and 10 K.¹⁰³ The linear regression intercepts the ordinate axis at 1.75 ± 0.01 eV, which lies 1.16 eV below the room temperature GaAs E_1 transition energy.^{57,221} This value is in agreement with that found by Francoeur *et al.*⁹⁰ at a lower temperature and corroborates the L nature of the E_+ transition.

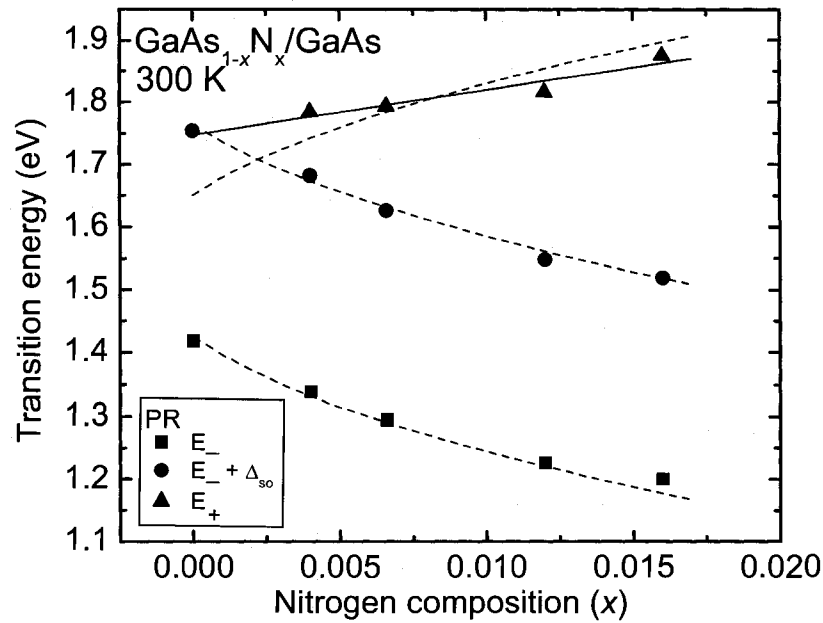


Figure 5-4. Transition energies obtained from the fit of the PR data in Figure 5-3 using Eq. (37). Dashed lines correspond to the predictions of the BAC model whereas the solid line is a linear regression of the E₊ experimental data.

Experimental VASE data are presented as ψ and Δ spectra in Figure 5-5 for a GaAs substrate and for GaAs_{1-x}N_x samples with $x = 0.004$ to 0.016 . The E₋ and E₋ + Δ_{so} features are highlighted using gray and black vertical lines, respectively. One should already note that these features are visible for all angles of incidence. While the E₋ CP is easily distinguished, the E₋ + Δ_{so} CP is broader and more subtle. As the N content increases, the E₋ and E₋ + Δ_{so} transitions red shift and a new feature, indicated with a vertical dashed line, gradually emerges in all ψ and Δ spectra. This new feature shifts to higher energies with increasing N content while the E₋ and E₋ + Δ_{so} CP continue to red shift. No intermediate transition exists between E₀ + Δ_{so} and E₁ in nitrogen-free GaAs and one must therefore consider an additional CP in the analysis of the VASE data from GaAs_{1-x}N_x samples. As its energy position closely matches that of E₊ observed in PR spectra, we attribute this feature to the E₊ transition.

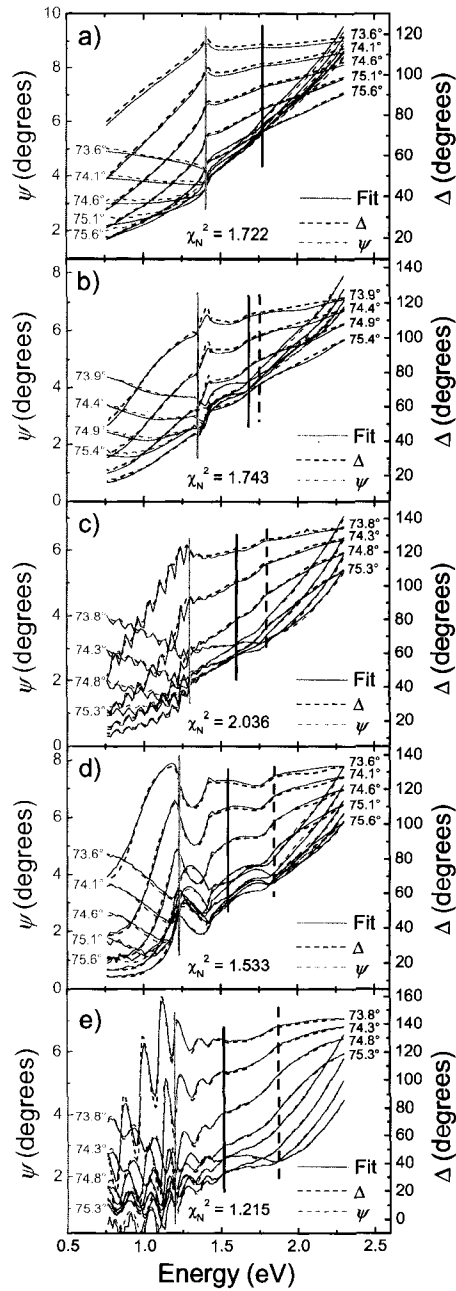


Figure 5-5. Experimental (dashed lines) and fitted (solid lines) VASE data for GaAs_{1-x}N_x samples with (a) $x = 0$ (substrate), (b) $x = 0.004$, (c) $x = 0.0066$, (d) $x = 0.012$, and (e) $x = 0.016$. The vertical gray and black lines correspond to the E_- and $E_- + \Delta_{so}$ transitions, respectively. The black dashed line reveals the E_+ transition in the dilute nitride samples.

5.6 : Discussion

A. Determination of the dielectric function from VASE data

In order to extract the dielectric function from the VASE data, we developed a bilayer-substrate model reproducing the measured ψ and Δ spectra acquired at different angles of incidence. The GaAs substrate is assumed to be semi-infinite and comprises the GaAs buffer layer since the optical properties of both layers are essentially identical for the purpose of this analysis. We then consider the dilute nitride layer and an oxide overlayer which we assume to be a typical GaAs native oxide.

The parametric model of Kim and Garland²²² implemented in the WVASE 32 software is used to model the complex dielectric function $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ from the VASE spectra. In this framework, each CP is parameterized by its center energy position, its magnitude, and its width, assuming a Gaussian broadening. We begin by fitting the spectra for energies below 2.3 eV for a GaAs substrate covered with a native oxide.²²³ The values deduced for the GaAs substrate are then subsequently used for all other steps of the fitting procedure. Then, an initial determination of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and oxide layer thicknesses is obtained. For thick samples, we modeled the dispersion of the index of refraction at energies below that of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ band gap using the Cauchy dispersion model²¹⁹ and fitted the interference fringes to obtain the thickness of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers. For thin samples in which these interferences are very broad, we used the thickness obtained from Pendellösung fringes in the HR-XRD spectra as starting values.

The fitting process of the dielectric function of the nitride layer begins with a rough fit of the whole spectra (0.76-4.40 eV) by changing only the E_1 and $E_1 + \Delta_1$ transition parameters of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layer (using the GaAs values as starting points). Since these transitions are clearly affected by N incorporation,⁸⁷ this insures that the low energy tail of the E_1 related transition will be accurately described. Then, the energy, the amplitude, and the broadening of the three transitions (E_- , $E_- + \Delta_{so}$ and E_+) occurring below 2.3 eV

are allowed to vary. Focusing on that portion of the spectra enables one to concentrate on the relevant transitions and to reduce the number of fitting parameters.²²⁴ For each sample, we fit the spectra at all acquisition angles imposing the same set of parameters. Differences between the measured and calculated ψ and Δ spectra are minimized using the Levenberg-Marquard algorithm. The quality of the fits is quantified by the normalized chi-squared χ_N^2 , whose value stays below 2.0 for every sample. The results of the fitting procedure are presented in Figure 5-5. The fits reproduce well the shapes of the different ellipsometric features associated with the three main transitions E_- , $E_- + \Delta_{so}$ and E_+ for all samples. The resulting fitting parameters are given in Table 5-3. For the sample with $x = 0.004$, the E_+ and the $E_- + \Delta_{so}$ transitions are so close in energy that they appear indistinguishable from the raw ψ and Δ spectra. However, they were resolved by making sure that the fit was also able to reproduce the first three wavelength derivatives of ψ and Δ .

Table 5-3. GaAs_{1-x}N_x VASE fitting parameters: Amplitude, broadening, and energy position, are given for the three main transitions. The last column gives the relative oscillator strength S_{rel} for the $E_- + \Delta_{so}$ transition. The estimated uncertainties in the values for transition energies are ± 10 meV for the E_- transition and ± 20 meV for the $E_- + \Delta_{so}$ and the E_+ transitions. For the amplitudes, the uncertainties are ± 0.005 , ± 0.01 and ± 0.004 for the E_- , the $E_- + \Delta_{so}$ and the E_+ transitions, respectively. The broadening uncertainty is ± 7 meV for the E_- transition. For the subtle $E_- + \Delta_{so}$ and the E_+ transitions, it is estimated to be of the order of the broadening value.

| x | Amplitude (arb. units) | | | Broadening (meV) | | | Energy position (eV) | | | S_{rel} |
|---------------|------------------------|---------------------|---------------------|------------------|---------------------|-------|----------------------|---------------------|-------|---------------------|
| | E_- | $E_- + \Delta_{so}$ | E_+ | E_- | $E_- + \Delta_{so}$ | E_+ | E_- | $E_- + \Delta_{so}$ | E_+ | $E_- + \Delta_{so}$ |
| 0 | 0.306 | 0.10 | --- | 20 | 50 | --- | 1.412 | 1.769 ^{a)} | --- | 0.32 |
| 0.004 | 0.290 | 0.09 | 0.052 | 41 | 40 | 15 | 1.339 | 1.682 | 1.747 | 0.29 |
| 0.0066 | 0.340 | 0.14 ^{b)} | 0.069 | 56 | 33 | 13 | 1.295 | 1.615 | 1.793 | 0.43 |
| 0.012 | 0.314 | 0.18 | 0.077 | 20 | 78 | 27 | 1.226 | 1.548 | 1.856 | 0.56 |
| 0.016 | 0.330 | 0.30 | 0.008 ^{c)} | 20 | 77 | 23 | 1.200 | 1.519 | 1.875 | 0.91 |

^{a)} The uncertainty on this parameter is ± 30 meV.

^{b)} The uncertainty on this parameter is ± 0.05 .

^{c)} This E_+ feature merges with E_1 and $E_1 + \Delta_1$.

Real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of the dielectric function obtained from modeling the VASE data are presented in Figure 5-6 for all GaAs_{1-x}N_x samples. The contributions of E_+ and $E_- + \Delta_{so}$ to ϵ_2 increase with nitrogen content. Figure 5-6 and Table III also reveal that the contribution of the E_+ transition to ϵ_2 is almost lost for $x = 0.016$. We attribute this behavior to the broadening of the intense L -point E_1 and $E_1 + \Delta_1$ transitions that already dominate the GaAs ϵ_2 (up to ~ 3.5 eV). For instance, focusing on the E_1 transition, we measure that the ϵ_2 maximum is 60 times larger than at the GaAs E_0 edge. Upon nitrogen addition to the GaAs lattice, these transitions broaden considerably to become almost undistinguishable, as shown in the inset of Figure 5-6(b), in agreement with other ellipsometry studies.^{87,216,225} For the sample with $x = 0.016$, the E_+ blue shift

is the largest and the E_+ transition becomes masked by the dominant contributions of the L -related transitions. The nitrogen induced breaking of symmetry also leads to a splitting of the first conduction band of the L CP.^{90,99} However, the resulting additional transition that would appear near the E_1 transition might be difficult to observe due to the weaker effect of nitrogen on the E_1 transition than on the E_- and E_+ transitions.⁵³

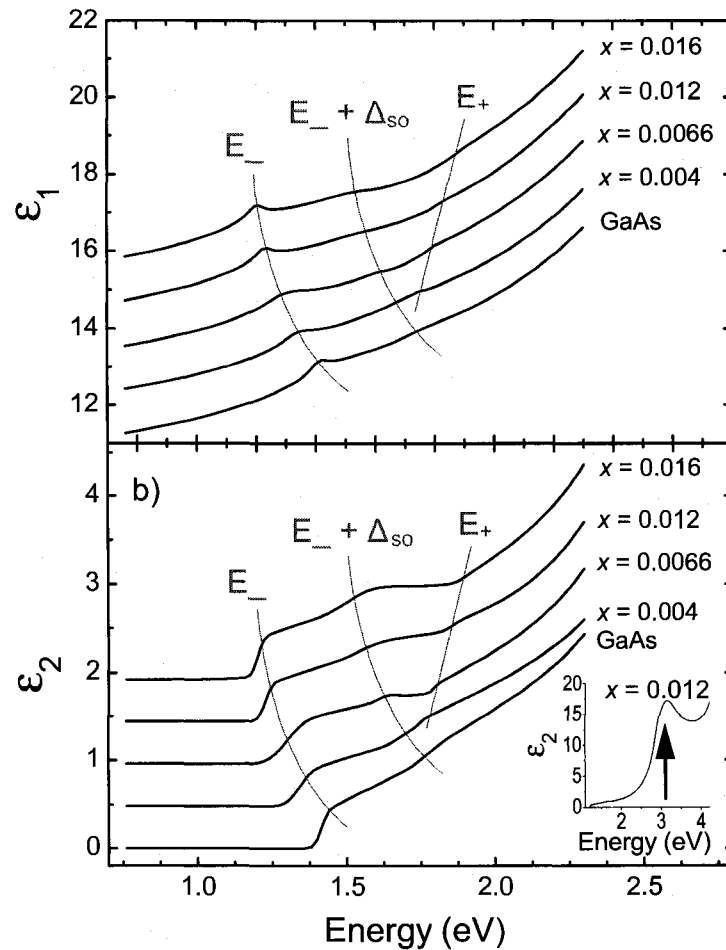


Figure 5-6. (a) Imaginary and (b) real parts of the dielectric function of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers. The curves have been vertically shifted for clarity. Lines are guides to the eyes. The inset in (b) shows the imaginary part of the dielectric function for the sample with $x = 0.012$, in a wider energy range. The arrow highlights the peak around which the L -related E_1 and $E_1 + \Delta_1$ transitions are located.

The absorption coefficient derived from the dielectric function is plotted as a function of energy in Figure 5-7 for all samples. The absolute values are comparable to that of GaAs ($\sim 7900 \text{ cm}^{-1}$ at threshold)²²⁶ and they slightly increase with nitrogen content over the entire composition range investigated.

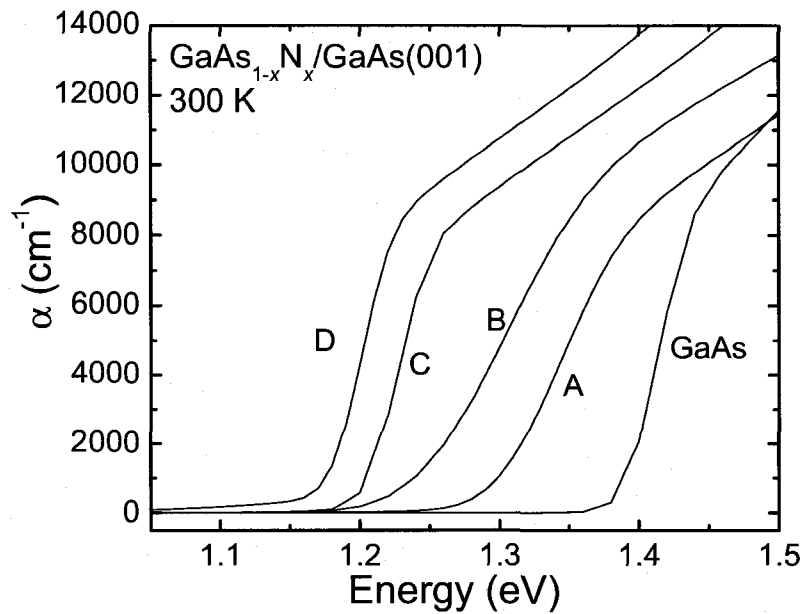


Figure 5-7. Absorption coefficient at 300 K at the E_- threshold for $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ samples deduced from the ellipsometric analysis for A) $x = 0.004$, B) $x = 0.0066$, C) $x = 0.012$, D) $x = 0.016$. The spectrum from the GaAs substrate is also presented for reference.

B. Relative oscillator strength

Examination of Table 5-2 reveals that the E_+ transition is well distinguished from the split-off transition of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ epilayer. As expected, the E_+ transition blue-shifts while the E_- and $E_- + \Delta_{so}$ transitions red-shift with nitrogen incorporation. The energy difference between the $E_- + \Delta_{so}$ and E_- transitions, however, slowly decreases with increasing nitrogen, as can also be observed from the data in Ref. 90, at 80 K. In order to further investigate the evolution of these three main transitions, we revisit the PR results, by taking the modulus of Eq. (37)

$$\left| \frac{\Delta R}{R} \right| = \frac{C\gamma^n}{\left[(E - E_t)^2 + \gamma^2 \right]^{\frac{n}{2}}}. \quad (38)$$

Eq. (38) describes an $n/2$ -order Lorentzian with an approximate width of 2γ . The integrated area is proportional to the PR oscillator strength of the transition.²²⁷ Within a very good approximation, this area is proportional to $C\gamma$. As seen in Table 5-2, it differs widely from sample to sample. To extract quantitative information from this data, it is better to introduce the relative PR oscillator strength O_{rel} of a given transition t with respect to the fundamental band gap transition, which we define as

$$O_{rel} = \frac{C_t \gamma_t}{C_{E_-} \gamma_{E_-}}. \quad (39)$$

A quantitative evaluation of the oscillator strength of the various transitions can also be extracted from the VASE results. The parametric model described above being an extension of critical-point parabolic band models,¹⁹⁶ the amplitude parameter of the related transition gives the oscillator strength of the transition.^{228,229} The relative oscillator strength S_{rel} for a given transition t observed in the ellipsometric measurements is then obtained from the ratio of its amplitude and that of the band edge.

Figure 5-8 (a) presents both relative PR strength O_{rel} (scale to the left) and S_{rel} (right scale) as a function of the nitrogen fraction x for the E_+ transition. They both show a rapid rise for $x \sim 0.005$, followed by a lower rate of increase for higher N content. This near-saturation is consistent with *ab initio* calculations of the ϵ_2 spectrum of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$.¹¹³ The PR spectra being the result of many convoluted factors involving the reaction of the electronic structure to a modulated electric field, it is not surprising to observe that the actual values of O_{rel} and S_{rel} do not coincide. Nevertheless, the same trend and near-saturation of the oscillator strength is observed for both results.

Figure 5-8 (b) shows both oscillator strengths as a function of x for the $E_- + \Delta_{so}$ transition. The trends shown by the two sets of data are again in very good agreement. Further, the PR values agree well with those reported in Ref. 230. The dielectric function of the GaAs reference sample shown in Figure 5-6 is also in good agreement with reported data,⁵⁷ the oscillator strength for the split-off transition being one third of that for the fundamental transition. Indeed, using the CP parabolic band model of Adachi, one finds that the oscillator strength is proportional to $\mu^{3/2}$, where μ is the reduced effective mass, whereas selection rules dictate that the split-off oscillator strength is one half the oscillator strength of the light- and heavy-hole bands.^{197,231} Using the combined effective mass of light- and heavy-holes, and the effective mass for the split-off band, one finds that S_{rel} equals 0.34 for GaAs (effective mass values are taken from Ref. 232). This number is very close to the experimental value of 0.32 indicated in Table 5-3.

Both the S_{rel} and O_{rel} values for the $E_- + \Delta_{so}$ transition increase monotonically with x , by about a factor of 3 over the N composition investigated. This behavior – which is qualitatively different than that observed in Figure 5-8 (a) for the E_+ transition – is a strong indication that valence bands are also affected by the presence of nitrogen. Indeed, if the valence bands were unaffected by the presence of N, the $E_- + \Delta_{so}$ transition should follow the same trend as the E_- transition since the same conduction band is involved in both ($E_- + \Delta_{so}$ and E_-) transitions. The different behaviors depicted in Figure 5-8 (a) and Figure 5-8 (b) for the E_+ and $E_- + \Delta_{so}$ transitions therefore indicate a stronger perturbation of the valence bands with nitrogen than what has previously been envisioned. Our data also suggest that the upper lying valence bands and their split-off replica are affected differently.

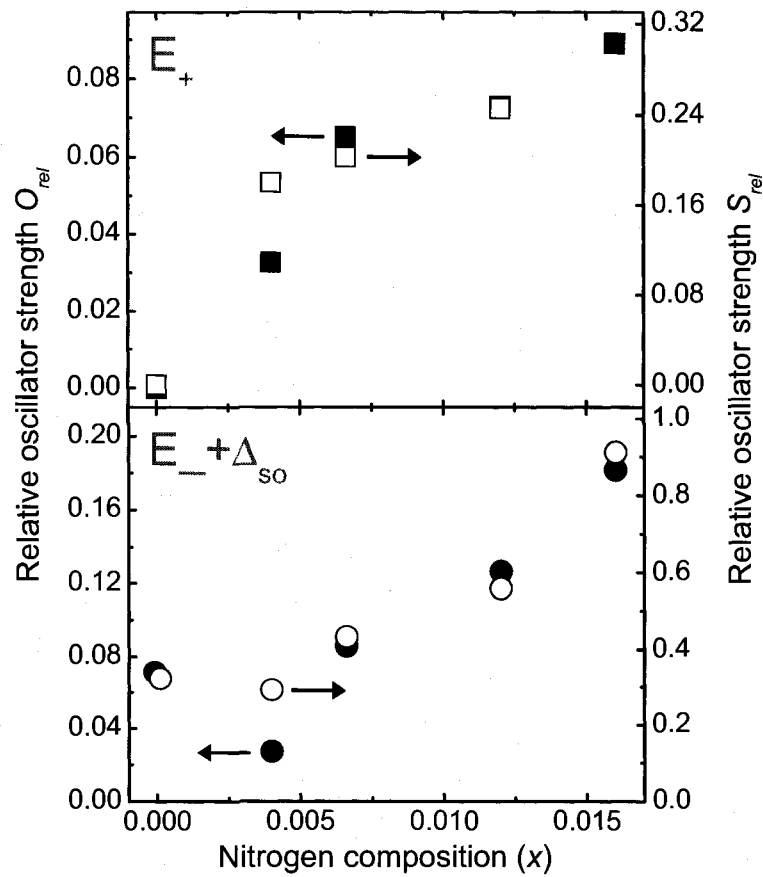


Figure 5-8. Relative oscillator strength O_{rel} (solid symbols) and S_{rel} (open symbols) versus nitrogen fraction x for a) the E_+ transition and b) the $E_- + \Delta_{so}$ transition.

A possible origin of the relative increase of the oscillator strength of the $E_- + \Delta_{so}$ transition compared to that of the E_- transition is a decrease of the split-off band curvature. This would imply an increase in the density of states of the split-off band and thus a higher oscillator strength for that transition. Since both the light-hole and split-off band originate from the $m_J = \pm 1/2$ quantum states and couple with the conduction band, a reduction of the split-off band curvature should then also be accompanied by a lowering of the light-hole band curvature. In the 4-band k.p method of Kane for semiconductors with a zincblende structure, for example, a change in m_e^* also leads to a change in the light-hole and heavy-hole effective masses.²³³ However, the heavy-hole

band being associated with $m_J = \pm 3/2$ quantum states, it does not couple with the first conduction band.²³³

Moreover, the heavy-hole band effective mass is already considerably higher than that of the other two hole bands in the nitrogen free case ($0.53m_0$ for heavy-holes compared to $0.08m_0$ and $0.15m_0$ for light-holes and split-off holes respectively, m_0 being the free electron mass).²³² The corresponding heavy-hole density of states is thus dominant. Since the oscillator strength of the E_- transition increases only weakly, as deduced from a comparison of the absorption coefficient spectra of Figure 5-7, we conclude that the increase in the oscillator strength of the split-off and E_+ transitions is greater than for the E_- transition, where the effects of increasing the light-hole effective mass could be masked by the dominant density of states of the heavy-hole band. Since the heavy-hole band is not involved in the transition between the first conduction band and the split-off band, the modification of the latter band may thus be observed.

5.7 : Conclusions

Using a combination of PR and VASE measurements, we have investigated the band structure properties of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers ($0 \leq x \leq 0.016$) on $\text{GaAs}(001)$. We find that the oscillator strength of the E_- optical transition increases weakly with nitrogen incorporation. We also observe that the oscillator strength of the E_+ and of the $E_- + \Delta_{so}$ transitions become larger compared to that of the fundamental gap as the N content increases. Since the same conduction band is involved in both the E_- transition and its split-off replica, these results reveal that adding nitrogen in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ (001) alloys also affects the valence bands, most likely by increasing the effective masses of the light-hole and split-off bands.

5.8 : Acknowledgements

The authors acknowledge S. Francoeur for fruitful discussions. This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), and the Canada Research Chair Program. S. T., J.-N. B. and S. L. are supported by NSERC and FQRNT scholarships.

Chapitre 6 **Augmentation singulière du coefficient d'absorption avec l'incorporation d'azote dans les alliages GaAsN et GaInAsN**

*Personne ne devient réellement idiot,
tant qu'il se pose des questions.*

Charles Proteus Steinmetz (1897-1962)

Il a été montré que l'effet de l'indium sur les énergies de transitions du GaInAsN est séparable de celui de l'azote. Cependant, l'influence mutuelle de l'indium et de l'azote sur les propriétés d'absorption dans le Ga(In)AsN n'a pas été investiguée. Afin d'approfondir la compréhension de ces propriétés, nous comparons l'évolution du coefficient d'absorption au seuil en fonction de la teneur en azote obtenue pour le GaAsN et le GaInAsN. Une faible augmentation du coefficient d'absorption au seuil est observée dans chaque alliage lorsque la teneur en azote s'accroît. Nous montrons que cette évolution est opposée à ce qui est observé dans le GaAs et le GaInAs, à titre de comparaison, et dans plusieurs alliages III-V courants. Par ailleurs, les valeurs mesurées du coefficient d'absorption au seuil sont comparées à un modèle qui incorpore la description du modèle BAC de la masse effective électronique à la théorie **k.p** et qui néglige les effets de l'azote sur les bandes de valence. Le désaccord entre les valeurs mesurées et calculées implique qu'une description adéquate des propriétés d'absorption doit aller au-delà de l'approximation de la masse effective. La synthèse détaillée de ces résultats et analyses est présentée dans l'article scientifique qui suit, qui a été soumis à la revue *Journal of Applied Physics*.

Article 3 : Variation of the absorption coefficient with nitrogen content in GaAsN and GalnAsN grown on GaAs (001)

S. Turcotte, J.-N. Beaudry, R. A. Masut, and P. Desjardins

Département de Génie Physique and

Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP),

École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station "Centre-ville", Montréal,

Québec, H3C 3A7 Canada

G. Bentoumi, R. Leonelli

Département de Physique and

Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP),

Université de Montréal, P.O. Box 6128, Station "Centre-ville", Montréal,

Québec, H3C 3J7 Canada

Article soumis dans

Journal of Applied Physics

Contribution de chacun des auteurs

L'article « Variation of the absorption coefficient with nitrogen content in GaAsN and GaInAsN grown on GaAs (001) » de S. Turcotte, J.-N. Beaudry, R. A. Masut, P. Desjardins, G. Bentoumi et R. Leonelli a été soumis à la revue *Journal of Applied Physics*. L'auteur principal a fait la recherche bibliographique, procédé à l'interprétation des résultats et rédigé l'article. Il a effectué les mesures et analyses menant à l'obtention des résultats. Jean-Nicolas Beaudry a effectué la croissance des couches épitaxiales et a collaboré à l'obtention de données HRXRD sur les couches de GaInAsN. Il a également participé à la révision de l'article. Les professeurs Patrick Desjardins, directeur de thèse, Richard Leonelli, co-directeur de thèse et Remo A. Masut ont supervisé la réalisation et la rédaction de l'article.

6.1 : Résumé de l'article

Variation du coefficient d'absorption avec le contenu en azote dans le GaAsN et le GaInAsN crus sur GaAs (001).

Nous dressons une étude comparative du coefficient d'absorption au seuil de bande fondamental entre les alliages $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ et $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Contrairement à ce qui est observé dans les semi-conducteurs III-V courants, une augmentation du coefficient d'absorption du Ga(In)AsN est obtenue avec une décroissance de l'énergie de bande interdite. Alors que dans le cas du $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ le coefficient d'absorption au seuil sature près de $x = 0.009$, le coefficient d'absorption des couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ne présente aucun signe de saturation pour $0 \leq x \leq 0.016$. De plus, on observe que la valeur du coefficient d'absorption au seuil est plus grande, pour un même pourcentage d'azote, pour les couches de $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ que pour les couches de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ dépourvues d'indium. Ce résultat s'oppose encore une fois à ce qui est observé pour l'alliage GaInAs, ne contenant pas d'azote. La comparaison entre nos résultats et des calculs basés sur le formalisme **k.p** montre qu'une description adéquate des propriétés

d'absorption des alliages Ga(In)AsN doit aller au-delà de l'approximation de la masse effective.

6.2 : Abstract

We report a comparative study of the absorption coefficient at the fundamental band edge between $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys. In contrast to what is observed in common III-V semiconductors, the absorption coefficient at threshold of Ga(In)AsN increases when the band gap energy decreases. In the $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ alloys, the absorption coefficient at threshold saturates near $x = 0.009$, whereas the absorption coefficient of $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers shows no sign of saturation for $0 \leq x \leq 0.016$. Furthermore, the value of the absorption coefficient at threshold is higher for $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ layers than for indium-free $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ films with the same nitrogen content, a result opposite to what is observed for the nitrogen-free GaInAs alloy. The comparison between our results and calculations performed using the **k.p** formalism shows that the proper description of the absorption properties of Ga(In)AsN alloys must go beyond the effective mass approximation.

6.3 : Introduction

The large band gap bowing observed in III-V dilute nitride semiconductors opens the way to various optoelectronic devices, such as photovoltaic cells,^{2,213} semiconductor lasers,²³⁴ photodiodes²⁹ and heterojunction bipolar transistors.²⁸ Furthermore, $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_x\text{N}_{1-x}$ alloys have attracted much attention since they can be made lattice-matched to GaAs substrates. They are thus promising materials for optoelectronics applications such as vertical cavity surface-emitting lasers operating in the coveted 1.3-1.5 μm range.^{31,235}

However, these novel materials have unusual properties when compared to common III-V semiconductors. The simplest approach to describe the effect on the electronic

structure of the incorporation of nitrogen in GaAs is the band anticrossing (BAC) model,⁸⁹ which is based on the presence of a dispersionless nitrogen level N_x located above the conduction band minimum (CBM) of the host material. This state couples with the CBM and splits the conduction band into two non-parabolic subbands, usually labelled E_- and E_+ . The simple two-level BAC model has been incorporated into **k.p** schemes^{105,236-238} and tight-binding models^{53,105,123,140} to describe the near-gap electronic structure of III-V-N alloys. Both approaches accurately predict the energy position of the near-gap optical transitions of III-V-N bulk alloys and quantum-well structures.

It is generally accepted that the electronic effective mass in Ga(In)AsN alloys increases significantly even for the incorporation of only a few percents of nitrogen.⁴⁵ The BAC model predicts a gradual electron mass increase with nitrogen incorporation, in agreement with several experimental results.²⁶ However, recent studies reported that the electronic effective mass m_e^* in GaAs_{1-x}N_x doubles suddenly with respect to that of GaAs for a nitrogen content as low as $x = 0.001$.⁴⁶ Such a sudden doubling of m_e^* should be mirrored on the near-gap optical properties of the alloy. Yet, several ellipsometric studies of GaAs_{1-x}N_x and Ga_{1-y}In_yAs_xN_{1-x} alloys report a monotonous increase of the attenuation coefficient with nitrogen incorporation.^{216,239} Furthermore, while the effect of the indium atom on the transition energies at the CBM of Ga(In)AsN has been shown to be separable from the effect of the nitrogen atom,⁴⁴ the mutual influence of In and N on the fundamental parameters that affect the optical properties in Ga_{1-y}In_yAs_xN_{1-x} alloys has not been investigated.

In the present work, we investigate the dependence of the room-temperature (RT) absorption coefficient on nitrogen fraction of GaAs_{1-x}N_x and Ga_{1-y}In_yAs_xN_{1-x} alloys. Our results are compared to a model that incorporates the BAC description of the electronic effective mass into the **k.p** theory and neglects the effect of nitrogen on the valence bands. The discrepancies between the measured absorption coefficient at threshold and values calculated suggests that a proper description of the near-gap optical properties of dilute nitride alloys should go beyond the effective mass approximation.

6.4 : Experiments

Ga(In)AsN samples were grown by metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) in a low-pressure cold-wall reactor using Pd-purified hydrogen as the carrier gas, trimethylgallium (TMGa) and trimethylindium (TMIn) as the group-III precursor, and tertiarybutylarsine (TBAs) and 1,1-dimethylhydrazine (DMHy) as group V sources. Nominally 80-nm thick GaAs buffer layers were deposited at 650 °C on a semi-insulating GaAs(001) substrate prior to adjusting the substrate temperature for the Ga(In)AsN growth. The $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers were grown at either 550 or 575 °C and the $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ layers at 550 °C. These growth conditions were chosen since they allow good nitrogen incorporation while keeping a low density of crystalline and morphological defects.²⁴⁰ Our samples consist of nominally undoped $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ thin films with $0.003 \leq x \leq 0.016$ and $0.016 \leq y \leq 0.042$, respectively.

For both $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ and $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ heterostructures, the nitrogen composition is obtained from high resolution X-ray diffraction (HRXRD) measurements. The $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ films were grown nearly lattice-matched to the underlying GaAs substrate. This is achieved when a ratio $y \sim 3x$ is maintained. Previous results indicate that the presence of DMHy does not significantly affect the incorporation of indium.²⁴⁰ Thus, the In content was first independently determined by HRXRD from a $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}$ sample grown under similar conditions, while the nitrogen content was obtained by simulating the measured HRXRD spectra with y kept to its nitrogen-free value. This procedure is validated from two observations. First, nitrogen incorporation in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ below $x = 0.03$ is substitutional in the As sub-lattice, and thus Vegard's rule applies to the lattice parameters.¹²⁰ Second, the indium and nitrogen compositions of similar layers estimated using this procedure are corroborated by Rutherford backscattering measurements and nuclear reaction analysis, respectively.²⁴⁰ The HRXRD measurements were carried out in a Philips high resolution diffractometer using $\text{CuK}\alpha_1$ radiation from a four-crystal Ge(220) Bartels monochromator that provides

an angular divergence of 12 arcsecs with a relative wavelength spread $\Delta\lambda/\lambda$ of 7×10^{-5} . ω - 2θ scans (where ω is the angle of incidence and θ is the Bragg angle) were obtained with a detector acceptance angle of approximately 2° . Further details concerning the growth procedure and structural characterization can be found in Ref. 120.

The RT absorption spectra were acquired with a Bomem DA8 Fourier transform spectrometer using a Si or a liquid-nitrogen-cooled InGaAs detector and a halogen lamp as the light source. Typical measurements ranged from 0.9 to 1.4 eV and the spectra resolution was set to 0.5 meV. RT ellipsometric measurements were carried out on the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ samples using a J.A. Woollam Co. variable-angle spectroscopic ellipsometer fitted with a rotating analyzer.

6.5 : Results

Figure 6-1 shows typical HRXRD curves for both $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ layers for the (004) reflection. In Figure 6-1 (a), the lower lattice parameter of the $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layer compared to that of the GaAs substrate generates a biaxial tension that shifts the layer peak at a higher diffraction angle than the substrate peak. Both peaks are sharp and both curves exhibit well defined Pendellösung interference fringes, indicating the structural quality of the layer and substrate peaks. For the thinner layers, the elastic continuum theory simulations based on the dynamical diffraction theory²⁴¹ were used to model the Pendellösung fringes observed in the HRXRD curves and thus determine the layer thickness. However, the Pendellösung fringes could not be resolved for the two thicker $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ layers. Their thickness was rather determined using the well defined interference fringes appearing in the transparent region of their ellipsometric spectra. Further details on the ellipsometry data and their analysis can be found in Ref. 242.

As shown in Figure 6-1 (b), well defined fringes are also observed for the $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ samples, again indicating a good structural quality of the layers. In this case, the layer and substrate peaks are almost merged in a central peak, confirming that

the quaternary layers are grown nearly lattice-matched to the underlying GaAs(001) substrate.²⁴³ Table 6-1 lists the parameters thus obtained for all samples presented in this article.

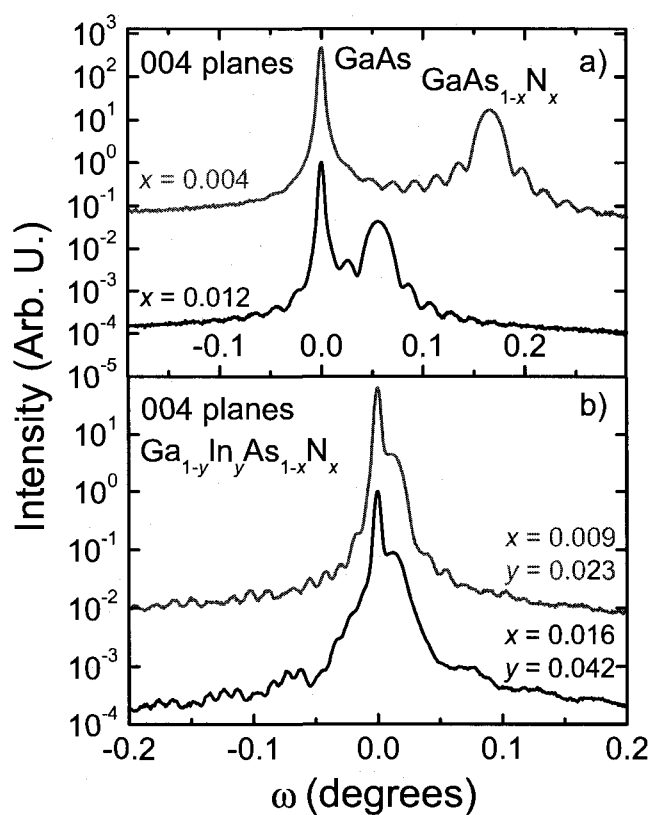


Figure 6-1. Typical HRXRD curves for a) two $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ and b) two $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ samples.

Table 6-1. Compositions x and y and thickness d_L of the samples reported in this work.

| Alloy | x (± 0.0005) | y (± 0.0005) | d_L (nm) |
|--|-------------------------|-------------------------|---------------|
| GaAs _{1-x} N _x | 0.004 | 0 | 253 \pm 6 |
| | 0.0066 | 0 | 2282 \pm 2 |
| | 0.0097 | 0 | 267 \pm 4 |
| | 0.012 | 0 | 243 \pm 6 |
| | 0.016 | 0 | 1208 \pm 1 |
| In _y Ga _{1-y} As _{1-x} N _x | 0.0032 | 0.010 | 365 \pm 7 |
| | 0.0038 | 0.011 | 364 \pm 7 |
| | 0.0085 | 0.022 | 372 \pm 8 |
| | 0.0090 | 0.023 | 355 \pm 7 |
| | 0.016 | 0.042 | 370 \pm 15 |

The RT absorption coefficients α of the samples was deduced from the transmittance spectra using Beer-Lambert's law

$$I(\hbar\omega) = I_0 e^{-\alpha(\hbar\omega)d} \quad (40)$$

where I is the transmitted intensity, I_0 the incident intensity, α the absorption coefficient, and d the thickness of the absorbing material. Using Eq. (40), one obtains the absorption coefficient of the dilute nitride layer using

$$\alpha(\hbar\omega) = -\frac{1}{d_L} \ln \left[\frac{I_{L+S}(\hbar\omega)}{I_S(\hbar\omega)} \right] \quad (41)$$

where I_S is the intensity transmitted through a substrate-only sample, I_{L+S} is the transmitted intensity through a dilute nitride layer and a substrate, and d_L is the thickness of the dilute nitride layer.

The RT near-gap coefficients α of our samples are shown in Figure 6-2. In Figure 6-2 (a), we see that α in the GaAsN layers increases weakly with nitrogen incorporation with respect to that of GaAs at RT ($\sim 7900 \text{ cm}^{-1}$).²²⁶ In the case of the $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ layers [Figure 6-2 (a)], α increases more rapidly for low nitrogen content, but saturates for $x \geq 0.009$.

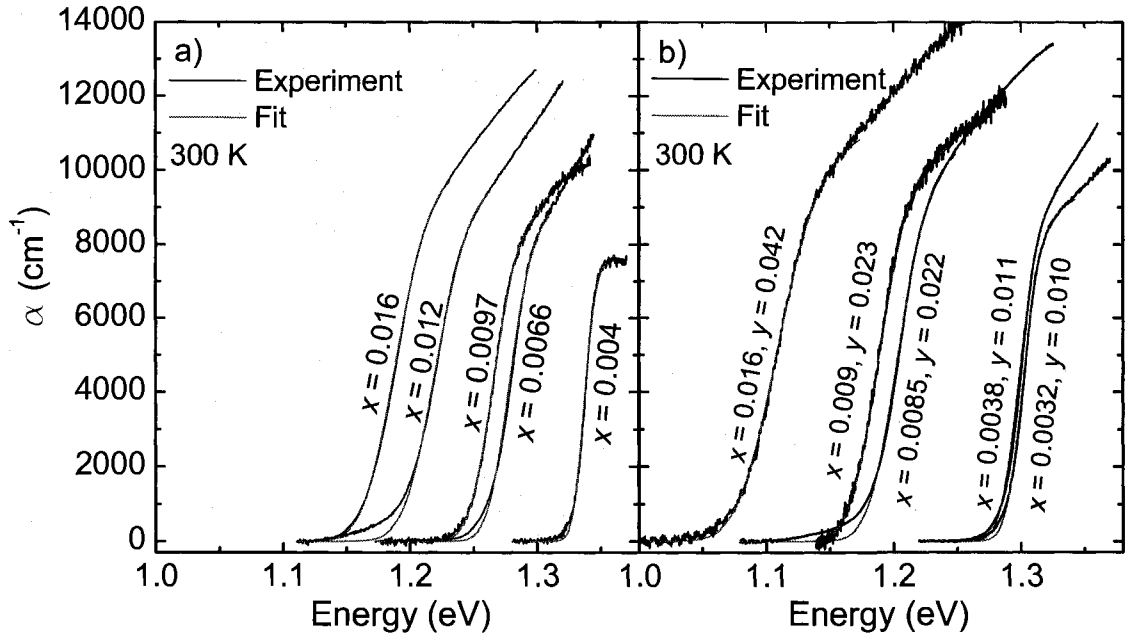


Figure 6-2. Absorption coefficient of a) $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and b) $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ layers.

6.6 : Discussion

In common III-V semiconductors, the absorption coefficient decreases with a decreasing band gap energy. This behavior can be understood within the effective mass approximation. Indeed, for simple non-degenerate parabolic bands at the center of the Brillouin zone, α is given by²²⁶

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{e^2}{2\epsilon_0 m_0^2 c \hbar^2} (2\mu)^{\frac{3}{2}} |P_{cv}|^2 \frac{\sqrt{R} \exp(z)}{n \hbar \omega \sinh(z)}, \quad (42a)$$

$$z = \pi \sqrt{\frac{R}{\hbar\omega - E_0}}, \quad E > E_0, \quad (42b)$$

where E_0 is the fundamental band gap energy, P_{cv} the momentum matrix element, R the Rydberg energy, n the refraction index, μ the reduced effective mass, ε_0 the vacuum permittivity, and m_0 the free electron mass. It is useful to introduce the absorption coefficient at threshold $\alpha_{th} = \alpha(\hbar\omega = E_0)$. From Eq. (42a), one finds

$$\alpha_{th} = C \frac{\mu^2 E_P}{n^3 E_0} \quad (43)$$

where $E_P = 2|P_{cv}|^2/m_0$ and the C is a constant. Since n at threshold changes very slowly with E_0 ,^{239,242} its variation with nitrogen composition is neglected in the rest of the analysis. In a first approximation, μ scales with the band gap E_0 and thus Eq. (43) implies that α_{th} also scales with E_0 , in agreement with what is observed in most semiconductor alloys. In a more quantitative approach, the respective contributions to μ of the Γ -point degenerate heavy-hole and light-hole bands have to be properly taken into account. Within **k.p** theory,

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{\gamma_1}{m_0}, \quad (44)$$

where m_c^* is the CBM effective mass and γ_1 is the first Luttinger parameter.²⁴⁴ Combining Eqs. (43) and (44) with the materials parameters of Ref. 24, one obtains a rate of change of α_{th} for AlGaAs in good agreement with the experimentally determined values.²⁴⁵

In order to obtain quantitative values of E_0 and α_{th} , the absorption edge of our samples was modeled using

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\alpha_{th} E_0}{\hbar\omega} \int_{E_0}^{\infty} \frac{F(\hbar\omega - E)}{1 - e^{-2z}} dE, \quad (45)$$

where F is a Gaussian lineshape function with unit surface that takes into account thermal and alloy broadening.^{50,246} The fitted curves are shown in Fig. 2 and the values of α_{th} thus obtained are reported in Figure 6-3 as a function of E_0 .

The values of α_{th} observed for our Ga(In)AsN samples were compared with the predictions of the **k.p** formalism as follows. First, $m_c^*(x, y)$ was derived from the BAC model:^{45,48}

$$\frac{m_c^*(x, y)}{m_c^*(0, y)} = 2 \left[1 - \frac{E_0^{GaAs} - E_N(y)}{\sqrt{[E_0^{GaAs} - E_N(y)]^2 + 4xV(y)^2}} \right]^{-1} \quad (46a)$$

where

$$E_N(y) = 1.65(1 - y) + 1.44y - 0.38y(1 - y) \text{ (eV)} \quad (46b)$$

$$V(y) = 2.7(1 - y) + 2.0y - 3.5y(1 - y) \text{ (eV)} \quad (46c)$$

Second, following Lindsay and O'Reilly,¹⁴⁰ the Kane parameter E_P was calculated within **k.p** theory²³³ using

$$E_P = \left(\frac{m_0}{m_c^*(x, y)} - 1 \right) \frac{3E_0(E_0 - \Delta_{so})}{4E_0 + 3\Delta_{so}}, \quad (47)$$

where Δ_{so} is the spin-orbit splitting energy. Finally, the valence bands, and thus the Luttinger parameter η , were assumed unaffected by nitrogen incorporation.

The band gap dependence of α_{th} with the band gap calculated using Eqs. (43) to (47) is depicted on Fig. 3. The approximate band gap dependence of α_{th} for GaInAs, calculated from a linear interpolation between the values of GaAs²²⁶ and Ga_{0.47}In_{0.53}As²⁴⁷ is also shown as a reference. Given the inherent difficulty in measuring absolute values for the absorption coefficient in direct gap semiconductors, the agreement between the measured and calculated values for GaAs_{1-x}N_x is satisfactory. This indicates that our data are compatible with the increase of m_c^* predicted by the BAC model in GaAs_{1-x}N_x. In the case of Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x however, the discrepancy between experiments and calculations is pronounced, as the calculated values of α_{th} are pulled down with an increasing indium concentration. Moreover, we find that the values of α_{th} are systematically lower for GaAs_{1-x}N_x layers than for the Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x layers with the same nitrogen content x . This is also opposite to what is observed in the nitrogen-free case where the value of α_{th} is lower for GaInAs than for GaAs. These results indicate that the perturbation of the electronic structure of III-V-N semiconductor alloys with nitrogen incorporation goes beyond the effective mass approximation.

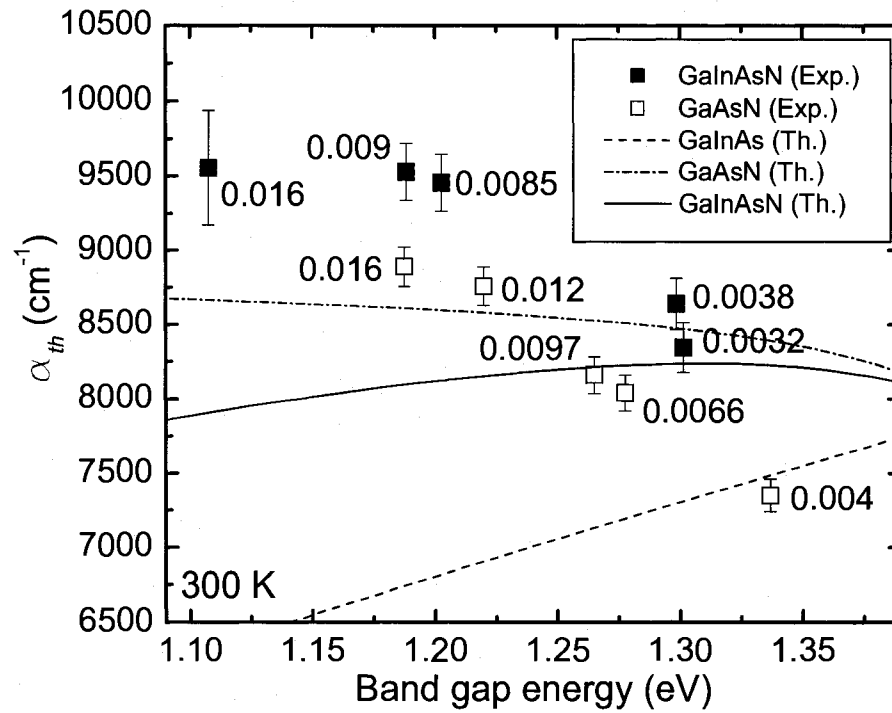


Figure 6-3. Value of the absorption coefficient α_{th} for the different $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ samples of the present study. The value given near each data point corresponds to the nitrogen composition of the sample. The dashed line corresponds to the value of α_{th} for GaInAs. The dashed-dotted and solid lines correspond to α_{th} for $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ calculated using Eqs. (43) to (47).

It has been reported that the optical properties of $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ alloys depend on the bonding coordination of the species within the lattice.²⁴⁸ For example, it has been suggested that an increase in the number of In-N bonds over Ga-N bonds would increase the optical efficiency of $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$.²⁴⁹ While some studies found that $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ behaves as a random alloy,^{117,250} others suggest In enrichment around N [Ref. 251]. N-induced changes in the chemical environments of GaInAs could thus be at the origin of the observed higher values of α_{th} for $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ over $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ for the same value of the nitrogen composition x .

6.7 : Conclusions

The absorption coefficient at threshold α_{th} has been measured in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ alloys. In both materials, α_{th} increases with nitrogen content and thus with a decrease of the alloy band gap energy E_0 . This is opposite to what is generally observed in III-V semiconductors. For $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$, the measured values of α_{th} are compatible with those predicted by the BAC model. Furthermore, the experimental values found for α_{th} are higher in $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{As}_{1-x}\text{N}_x$ than in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ for the same nitrogen content x . This could be explained by the multiplicity of chemical environments in GaInAsN . The disagreement between our experimental results and current models also suggests that a proper description of the near-gap optical properties of Ga(In)AsN should go beyond the effective mass approximation.

6.8 : Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and by the Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT).

Chapitre 7 Hétérostructures quantiques

Je crois que je peux affirmer, sans trop me tromper, que personne ne comprend la mécanique quantique.

Richard Feynman (1918 - 1988)

Tel que mentionné au chapitre 1, plusieurs paramètres fondamentaux des HS quantiques de nitrures dilués demeurent mal connus et ce même si de nombreux travaux ont été réalisés sur le sujet. Bien que les HS de GaInAsN revêtent un intérêt technologique très important, notre étude s'est concentrée sur les HS de GaAsN/GaAs, moins complexes que les puits de composés quaternaires, ce qui permet d'isoler les effets de l'azote. Puisque les HS se rapprochent de structures souhaitables pour des applications, nous tentons d'ajouter une contribution pour deux aspects en particulier. Dans ce chapitre, nous déterminerons les principales propriétés optiques de puits simples et multiples de GaAsN/GaAs en mettant l'accent sur l'analyse de la dégradation des propriétés optiques avec l'augmentation de la teneur en azote, tout en ajoutant une contribution à la compréhension générale de l'alignement des bandes dans ce type de puits.

7.1 : Mise en contexte

Les HS de GaInAsN/GaAs sont des structures d'intérêt au plan technologique. Cependant les HS quaternaires reflètent tant les effets de l'indium que de l'azote. À ce titre, les HS de GaAsN/GaAs constituent un système modèle permettant de préciser les seuls effets de l'azote. Une meilleure compréhension des propriétés optiques des HS de GaAsN/GaAs et de leur dégradation avec l'augmentation de la teneur en azote dans le puits constitue donc une étape préalable à l'analyse de structures plus complexes comme les HS quaternaires.

Comme nous l'avons vu, le seuil d'absorption du GaInAsN massif ne se comporte pas comme dans les semi-conducteurs III-V traditionnels.^{50,68} Il a aussi été montré que le GaAsN subit d'importantes fluctuations qui élargissent ce seuil.⁵⁰ Ces modifications sont liées à la perturbation de la configuration de l'environnement chimique local en présence d'atomes azote.⁵⁰ Ces fluctuations commencent à se manifester pour une composition d'azote aussi faible que $x = 0.002$ dans le matériau volumique. L'élargissement du seuil efface peu à peu le pic excitonique fondamental que l'on retrouve dans le spectre d'absorption de composés semi-conducteurs de bonne qualité structurale.

D'autre part, l'utilisation de PQ vient généralement favoriser la création d'excitons à basse température en raison du confinement des porteurs. En effet, ce confinement mène à un meilleur recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous dans la direction de confinement, ce qui facilite l'établissement de paires électrons-trous. Dans le cas idéal, représentatif de la plupart des semi-conducteurs III-V traditionnels, le spectre d'absorption est composé de deux contributions : un seuil d'absorption abrupt au-delà duquel est défini le continuum et un pic excitonique étroit. On obtient un spectre total similaire à la description donnée à la Figure 7-1.

Quelques travaux se sont penchés sur l'absorption optique de PQ de GaInAsN/GaAs.²⁵²⁻²⁵⁵ Seuls les spectres expérimentaux de Miyamoto *et al.*²⁵³ mettent en évidence l'important élargissement survenant lorsque l'azote est incorporé. Par ailleurs, des contributions excitoniques se manifestent dans les travaux de Reith *et al.*²⁵⁴ et de Bouzid *et al.*²⁵⁵ même si ceux-ci se limitent à une seule composition d'azote. Néanmoins, très peu d'études traitent de l'élargissement induit par l'azote sur l'absorption optique de PQ de GaAsN/GaAs⁵² et celles-ci ont été réalisées à des températures trop élevées pour que des contributions excitoniques puissent se manifester. En effet, ces dernières sont alors masquées par l'intervention des phonons qui élargissent les transitions optiques. Ceci fait en sorte que les contributions discrètes des excitons se manifestent plus facilement aux basses températures. De plus, comparativement aux structures GaInAsN/GaAs, les structures confinées de

GaAsN/GaAs permettent d'évaluer les effets de l'azote pris isolément. Il s'avère donc nécessaire de les étudier davantage.

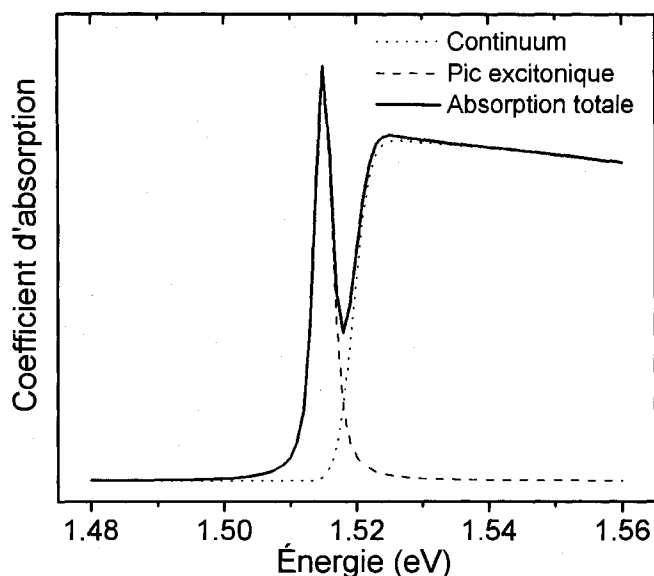


Figure 7-1. Spectre d'absorption d'un PQ idéal à basse température. On y distingue les contributions du niveau excitonique fondamental et du continuum à l'absorption totale. Pour les fins de l'exemple, ce spectre théorique a été obtenu pour $E_1 = 1.519$ eV (GaAs à 0 K), $E_b = 10$ meV, $E_{ex} = 1.515$ eV (GaAs à 0 K) et des élargissements excitoniques gaussien et lorentzien, et du seuil du continuum de 2 meV. E_1 correspond à l'énergie de la transition fondamentale dans le puits. Voir la section 7.3.4 pour plus de détails.

Dans ce chapitre, nous analysons les propriétés optiques de deux séries de PQ de GaAsN/GaAs, l'une où la largeur du puits est variée, l'autre où c'est la composition d'azote du puits qui est modifiée. La section 7.2 précise comment les épaisseurs et compositions des couches formant ces structures confinées ont été obtenues alors que la section 7.3 s'intéresse aux propriétés optiques.

7.2 : Caractéristiques des hétérostructures étudiées

Deux séries de PQ de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}(001)$ ont été crues par Jean-Nicolas Beaudry, par procédé MOVPE. La série 1 est composée de trois PQ simples de composition nominale $x = 0.01$ dont l'épaisseur du puits est variée. La série 2 est constituée de cinq multi-puits quantiques (MPQ) composés de 7 répétitions de bicouche $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x\text{-GaAs}$, où c'est la composition x qui est cette fois variée. Chaque croissance de la série 2 se termine par le dépôt d'une couche d'encapsulation de GaAs d'une épaisseur de 35 nm. Les couches de la série 2 sont crues à la même température que celles de la série 1. Les deux séries de PQ sont crues à 550°C pour les mêmes raisons que les alliages massiques. La couche tampon de GaAs (entre le substrat et le premier puits de GaAsN) est la seule qui est crue à 650°C .

Les échantillons des deux séries ont été caractérisés par des mesures HRXRD selon les plans (004). Ces courbes ont été analysées par la théorie dynamique de la diffraction dans le formalisme de Takagi¹⁶³ et Taupin,¹⁶⁴ adapté pour la description des nitrures dilués. Pour la série 2, les caractéristiques des PQ ont également été obtenues par une technique d'estimation plus simple, à titre de comparaison. Les mesures HRXRD ont été réalisées sur le diffractomètre Philips décrit au chapitre 3 et sont présentées aux Figure 7-2 et Figure 7-3, pour les séries 1 et 2 respectivement.

Pour les courbes de la série 1, on observe bien les franges d'interférence de Pendellösung. Étant donné la faible épaisseur des puits (< 11.3 nm) par rapport à celle de la couche d'encapsulation qui forme la barrière supérieure (> 75 nm), il est plus ardu de trouver une valeur très précise des paramètres du puits en ajustant une courbe simulée aux données expérimentales pour la série 1. Néanmoins, il est possible de vérifier si les valeurs nominales de composition et d'épaisseur dont nous disposons nous permettent d'obtenir une courbe XRD simulée qui reproduise le résultat expérimental. Pour ce faire, on fait varier les paramètres à tour de rôle autour de leur position nominale. La composition nominale est évaluée à $x = 0.01$, tel qu'établie par les données

d'incorporation dans le GaAsN massif. Quant à elle, l'épaisseur nominale est évaluée à partir des temps de croissance utilisés. Or, en utilisant ces paramètres pour le puits et en ajustant l'épaisseur de la couche d'encapsulation on obtient un bon accord entre la simulation théorique et le résultat expérimental, ici montré pour le PQ simple de composition intermédiaire. Ceci confirme que la structure expérimentale se rapproche fortement de celle simulée, où les interfaces sont assumées abruptes et la composition des couches uniformes. Ces résultats dénotent donc une très bonne qualité cristalline. Les paramètres des PQ simples de la série 1 sont listés au Tableau 7-2.

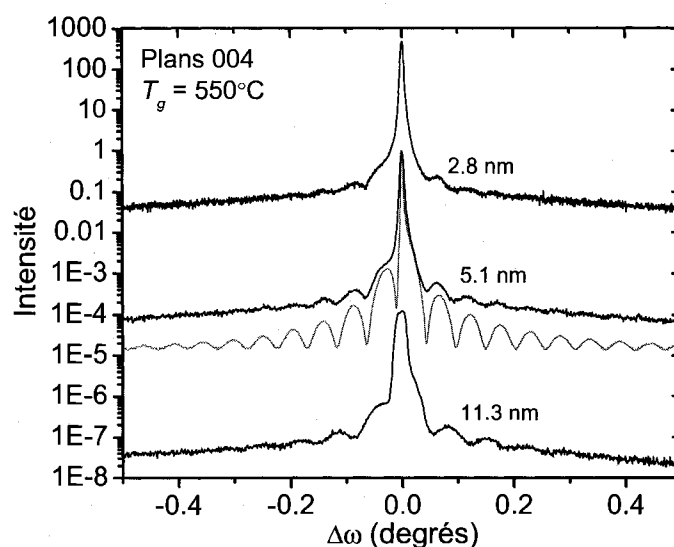


Figure 7-2. Courbes de diffraction HRXRD pour les échantillons de la série 1. On y indique aussi l'épaisseur des puits (l'évaluation de cette valeur est explicitée dans le texte). Une courbe simulée (ligne continue grise) est également présentée pour l'échantillon ayant un puits de 5.1 nm.

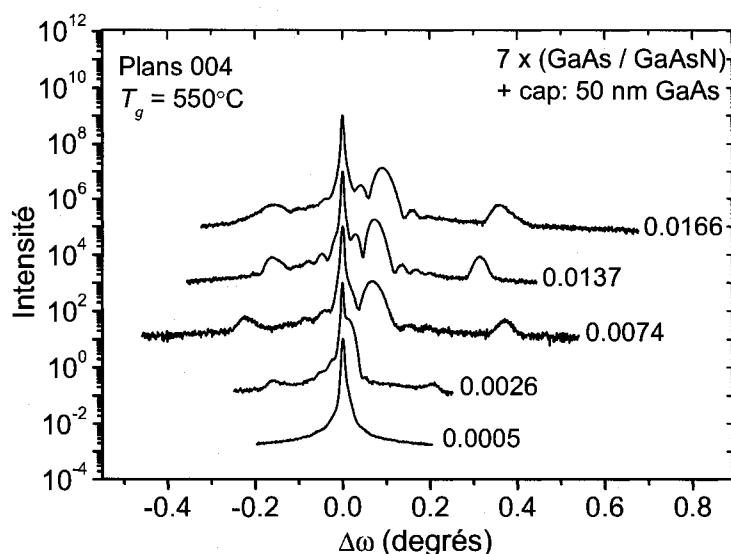


Figure 7-3. Courbes de diffraction HRXRD pour les échantillons de la série 2. Les quantités indiquées à la droite des spectres correspondent à la composition d'azote dans le puits (l'évaluation de cette valeur est explicitée dans le texte).

Deux types de franges sont présents dans le cas des puits quantiques multiples de la série 2. On observe tout d'abord des pics satellites représentant la périodicité de la bicouche répétée. Par ailleurs, on note aussi des oscillations plus rapprochées témoignant de l'épaisseur totale de la multicouche. Ces deux observations témoignent d'une très bonne qualité cristalline. Néanmoins, l'amplitude des franges est plus faible pour les échantillons où les puits contiennent le moins d'azote. Dans ce cas, le contraste entre les couches s'amoindrit, expliquant la diminution de contraste des franges d'interférence observées.

Afin d'obtenir les épaisseurs et les compositions des couches formant la bicouche répétée des échantillons de la Série 2, nous avons eu recours à deux méthodes différentes. La première consiste à déterminer la composition moyenne x_m obtenue en ajustant le pic satellite d'ordre 0 qui reflète le paramètre moyen de la bicouche. Puisque les puits ont été conçus pour contenir moins de 2% d'azote, la loi de Vegard est utilisée pour trouver x_m .¹²⁰ Quant à elle, l'épaisseur de la bicouche (le couple GaAsN+GaAs est

répété) est obtenue de la distance angulaire entre les pics satellites (voir chapitre 3). Une fois que x_m et t_b sont connus, il faut obtenir le ratio t_2/t_1 de l'épaisseur de la couche de GaAs par rapport à celle de GaAsN. Dans notre cas, ce ratio est déduit de clichés TEM en section transversale pour les échantillons GaAsN71 et GaAsN72. La Figure 7-4 montre les clichés de microscopie obtenus pour deux échantillons de MPQ. Un ratio t_2/t_1 de 1.6 est trouvé pour les clichés TEM des deux échantillons considérés. Ce rapport est pratiquement 2 fois plus faible que ce qui était attendu sur la base des temps de croissance, soit 2.9 (20 nm de barrière pour 7 nm de couche). Ce résultat témoigne donc d'une réduction importante du taux de croissance, ce qui a déjà été rapporté avec l'utilisation du DMHy.²⁴⁰ Bien que l'apport en DMHy soit coupé lors de la croissance de la barrière de GaAs, il faut aussi noter que le taux de croissance du GaAs lui-même est plus faible qu'attendu. Une hypothèse pouvant expliquer le phénomène est que des espèces chimiques liées à la réaction du DMHy en surface lors de la croissance du puits restent présentes en surface lors de la croissance de la barrière. Ces espèces limiteraient l'incorporation de Ga, l'élément régissant le taux de croissance. Par ailleurs, en comparant l'épaisseur des puits entre eux à partir des clichés TEM pour un échantillon donné formé de MPQ, on constate que l'erreur expérimentale liée à la méthode de croissance sur l'épaisseur d'un puits est inférieure à 1.3 nm (cette valeur est obtenue pour $x = 0.0166$ alors que 0.5 nm est obtenu pour $x = 0.0137$). Cette fluctuation d'épaisseur entraîne des élargissements extrinsèques des transitions optiques. Nous les considérerons lors de l'analyse du seuil d'absorption optique.

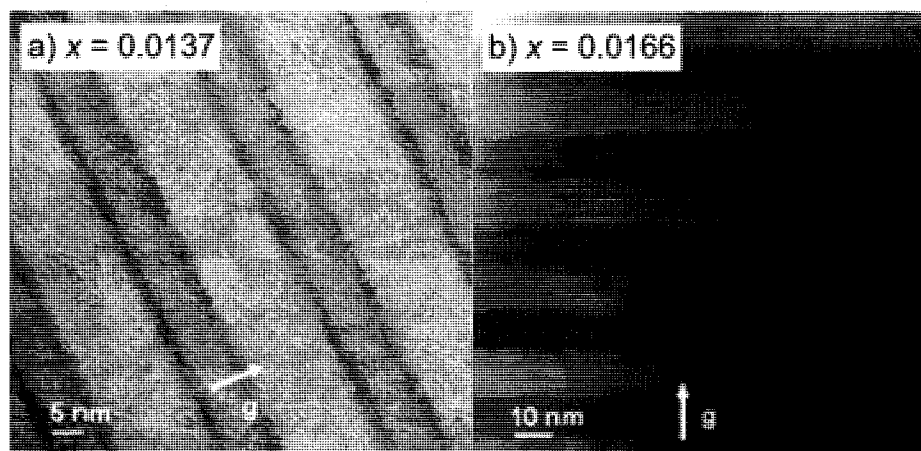


Figure 7-4. Clichés TEM de MPQ de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ soient (a) $x = 0.0137$ et (b) $x = 0.0166$. Les images montrent des interfaces abruptes entre les couches épitaxiales et l'absence de dislocation. Le vecteur de diffraction g est indiqué (pointant dans le sens perpendiculaire au plan de croissance).

En assumant cette valeur représentative pour les échantillons de la série 2 et en utilisant l'équation (12), on peut alors déterminer t_1 , t_2 et x , en passant par la composition moyenne x_m . Le Tableau 7-1 fournit les caractéristiques des MPQ obtenues à l'aide de cette méthode. Pour l'échantillon GaAsN68, la Figure 7-5 ne présente aucun pic satellite, dû au fait que la composition d'azote dans le puits est trop faible. En assumant que les épaisseurs des couches de cet échantillon doivent être très proches de celles du GaAsN69, on trouve une composition $x = 0.0005$, en utilisant l'équation (12).

Tableau 7-1. Série 2 : Paramètres décrivant les MPQ obtenus de l'analyse HRXRD en utilisant la composition moyenne. ML correspond à une monocouche. L'incertitude sur la composition est d'environ ± 0.0008 alors que celles sur l'épaisseur sont de $\pm 9\%$ et $\pm 6\%$ pour la barrière de GaAs et le puits de GaAsN, respectivement. Cette incertitude est obtenue en utilisant une précision de 0.001 degré pour la courbe XRD et une incertitude de 0.3 sur t_2/t_1 .

| | Identification | Épaisseur barrière de GaAs (nm) | Composition d'azote dans le puits (x) | Épaisseur du puits de GaAsN (nm) |
|---------------|----------------|---------------------------------|---|----------------------------------|
| Série 2 (MPQ) | GaAsN68 | 17.5 | 0.0005 | 10.8 (38 ML) |
| | GaAsN69 | 17.5 | 0.0026 | 10.8 (38 ML) |
| | GaAsN70 | 16.2 | 0.0074 | 10.0 (35 ML) |
| | GaAsN71 | 13.7 | 0.0137 | 8.4 (30 ML) |
| | GaAsN72 | 12.6 | 0.0166 | 7.9 (28 ML) |

Nous avons également évalué les compositions et épaisseurs des couches à partir de simulations dynamiques en supposant les ratios d'épaisseur obtenus par TEM. Un exemple de simulation comparé à la courbe expérimentale est montré à la Figure 7-5 pour le puits de composition $x = 0.014$. On y constate un excellent accord au niveau des positions des différents pics de diffraction. Les paramètres extraits de telles simulations pour les échantillons de la série 2 sont présentés au Tableau 7-2. On note que la différence entre les paramètres d'épaisseurs et de compositions obtenues par la méthode de la composition moyenne et par la théorie dynamique se situe à l'intérieur de des incertitudes sur les valeurs données pour la série 2, ce qui confirme la validité des valeurs obtenues.

Tableau 7-2. Série 1 : Paramètres décrivant les PQ simples. Série 2 : Résultats de simulations tenant compte d'effets dynamiques pour les MPQ mesurés par HRXRD. L'erreur sur la composition est de ± 0.001 alors que celle sur l'épaisseur des puits de GaAsN et des barrières de GaAs est respectivement de $\pm 3 \%$ et $\pm 2 \%$.

| | Identification | Épaisseur barrière de GaAs (nm) | Composition d'azote dans le puits (x) | Épaisseur du puits de GaAsN (nm) |
|-------------------------|----------------|---------------------------------------|---|--|
| Série 1 (PQ simples) | GaAsN102 | --- | 0.01 | 2.8 (10 ML) |
| | GaAsN103 | --- | 0.01 | 5.1 (18 ML) |
| | GaAsN104 | --- | 0.01 | 11.3 (40 ML) |
| Série 2 (MPQ) | GaAsN68 | --- | --- | --- |
| | GaAsN69 | 17.9 | 0.003 | 11.0 |
| | GaAsN70 | 16.3 | 0.008 | 10.0 |
| | GaAsN71 | 13.7 | 0.014 | 8.4 |
| | GaAsN72 | 12.2 | 0.017 | 7.6 |

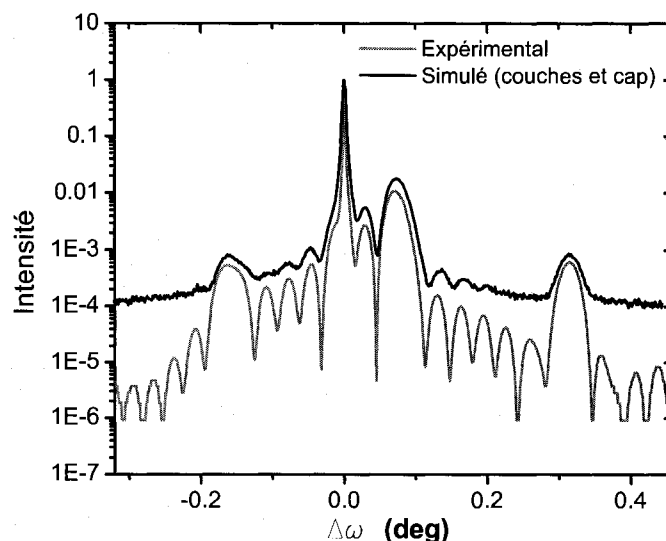


Figure 7-5. Courbes HRXRD simulées (en gris) et expérimentale (en noir) du MPQ de composition $x = 0.014$. Dans la simulation, les épaisseurs des couches de GaAs et de GaAsN formant la bicouche répétée sont modifiées pour reproduire le spectre expérimental, tout comme l'épaisseur de la couche d'encapsulation, dont on trouve une valeur de 35 nm.

Les clichés TEM des deux échantillons étudiés par cette technique ont néanmoins révélés que le premier PQ de GaAsN déposé a une épaisseur d'environ 3 nm comparativement aux 6 autres puits de ces échantillons, dont l'épaisseur tourne autour de 8 nm. Le cliché TEM de la Figure 7-6 montre cette caractéristique, qui sera considérée dans l'analyse des propriétés optiques. Dans cette figure, on remarque que la première barrière suivant le puits mince a la même épaisseur que les suivantes. En raison de l'épaisseur de la barrière, plus grande que le puits, la périodicité de la bicouche n'est pas suffisamment affectée pour modifier significativement la courbe HRXRD qui en résulte. C'est la raison pour laquelle nous arrivons à bien décrire les courbes HRXRD expérimentales des MPQ par une simulation où une même bicouche (GaAs/GaAsN) est répétée sept fois (Figure 7-5).

Deux hypothèses permettent possiblement d'expliquer l'obtention d'un premier puits plus mince, tel qu'avancé dans la thèse de Jean-Nicolas Beaudry. La première moitié de la couche tampon a été crue à 650 °C alors que pendant la croissance de la deuxième moitié de cette couche la température retombait à 550 °C afin de rejoindre la température idéale pour croître la couche de nitrure dilué (le premier puits). La température est alors conservée à 550 °C par la suite. Puisque le premier puits est crû tout de suite après la couche tampon, la température n'a peut-être pas eu le temps de se stabiliser.

Il est aussi possible que, lors de l'introduction de DMHy dans l'enceinte de croissance, certaines molécules associées aux produits de la réaction du DMHy en surface perturbent le dépôt en limitant fortement le taux de croissance. Cette modification se produirait jusqu'à l'obtention d'un régime permanent entre l'adsorption et la désorption des espèces chimiques en présence au cours de la croissance. Le dépôt du deuxième puits se produirait alors une fois l'équilibre établi, ce qui explique pourquoi l'épaisseur du deuxième puits est en accord avec celle des puits suivants. Ainsi, l'obtention d'un puits plus mince met en relief l'implication de réactions complexes dont la cinétique et les espèces en jeu demeurent inconnues.

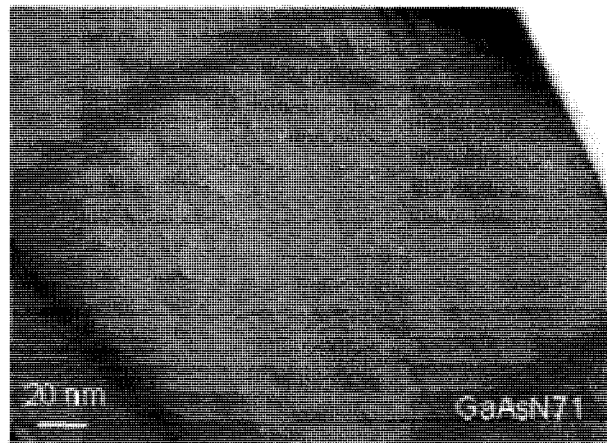


Figure 7-6. Cliché TEM en section transverse du GaAsN71 où chacun des 7 puits est visible. On y remarque que le premier puits crû (premier puits à partir de la gauche) est significativement plus mince. Les bandes foncées transversales (franges d'égale inclinaison) sont un artéfact commun en imagerie TEM et ne constituent pas des défauts cristallins ni des inhomogénéités de composition.

7.3 : Résultats optiques

Les résultats des travaux de Shtinkov *et al.*,¹⁴⁸ où le modèle TB a été adapté pour décrire les PQ de GaAsN/GaAs, révèlent que le meilleur accord de la prédiction théorique pour les énergies des transitions optiques des puits avec les résultats de la littérature sont obtenus en plaçant le DBV à une valeur de 0 ± 0.02 eV (Figure 7-7).

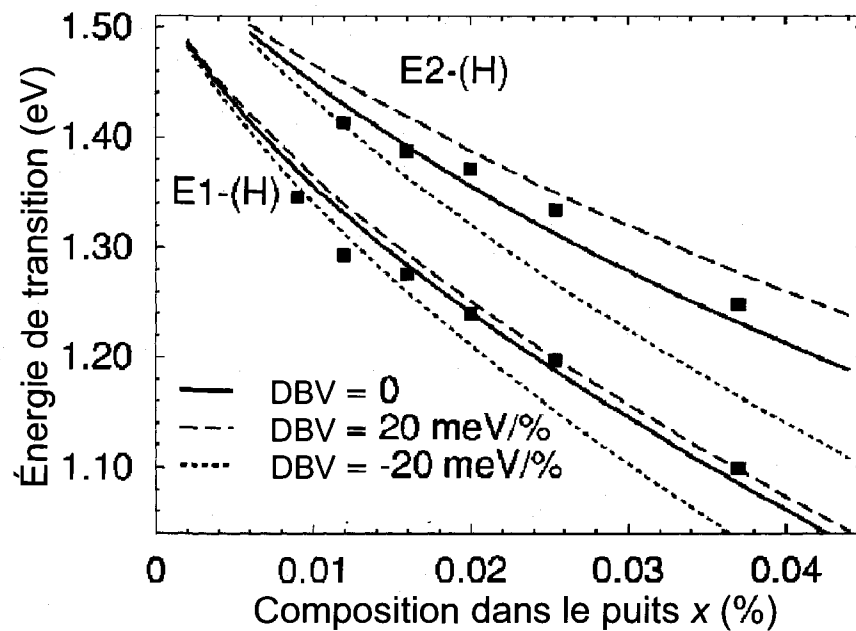


Figure 7-7. Énergies des deux premières transitions permises, impliquant les deux premiers niveaux d'électrons et les plus hauts niveaux permis de trous, telles que calculées par le modèle TB de Shtinkov *et al.*¹⁴⁸ pour des PQ de GaAsN/GaAs de 7 nm. Des données expérimentales de la littérature, corrigées à 0 K, sont également montrées à titre de comparaison.⁷⁸ La valeur du DBV pour laquelle on obtient le meilleur accord avec le résultat expérimental est de 0 eV.

La contrainte biaxiale en tension dans les PQ lève la dégénérescence des trous légers et des trous lourds, en plaçant leur bande respective au-dessus et sous la bande de valence dans le cas non contraint (Figure 7-8).

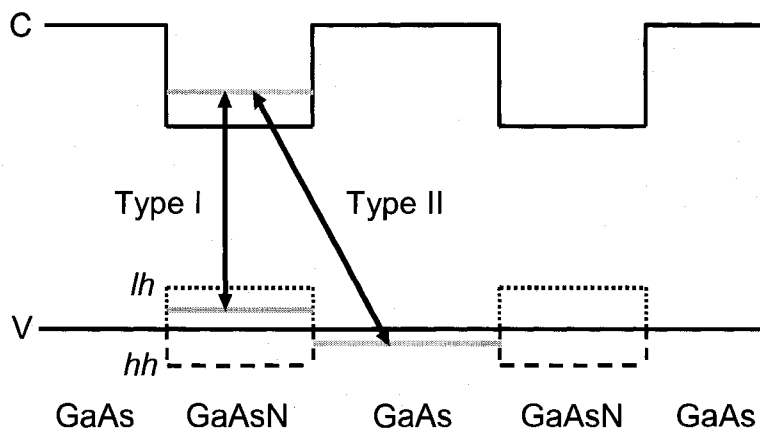


Figure 7-8. Représentation schématique de l'alignement des bandes dans les hétérostructures de GaAsN/GaAs avec un DBV = 0 eV.

Suite à ces précisions, il convient de présenter les résultats de l'analyse des propriétés optiques des PQ des deux séries d'échantillons décrites précédemment. Notons que les mesures ont été réalisées à basse température (6-10K) pour minimiser les élargissements thermiques.

7.3.1 : Série 1 : puits quantiques simples

Cette série de PQ a été réalisée afin d'étudier les propriétés optiques des puits en fonction de leur largeur. Les résultats des mesures d'absorption optique à 6 K des PQ simples sont présentés à la Figure 7-9. Le seuil d'absorption est particulièrement bien défini et abrupte pour le puits de 5.1 nm parce que l'effet du confinement des porteurs y est très important. Si le puits est trop mince, la fonction d'onde subit des fuites importantes vers les barrières. À l'opposé, si le puits est trop large, le confinement disparaît. Ces deux extrêmes mènent à un seuil d'absorption dont la forme tend vers celle du cas volumique. Ceci pourrait donc expliquer pourquoi le seuil d'absorption des puits de 2.8 et 11.3 nm s'apparente à un seuil d'absorption d'un matériau volumique. Notons aussi qu'un spectre de PLE est juxtaposé à la Figure 7-9, à titre informatif, pour montrer que cette technique reproduit bien la forme du seuil d'absorption, tel que souhaité.

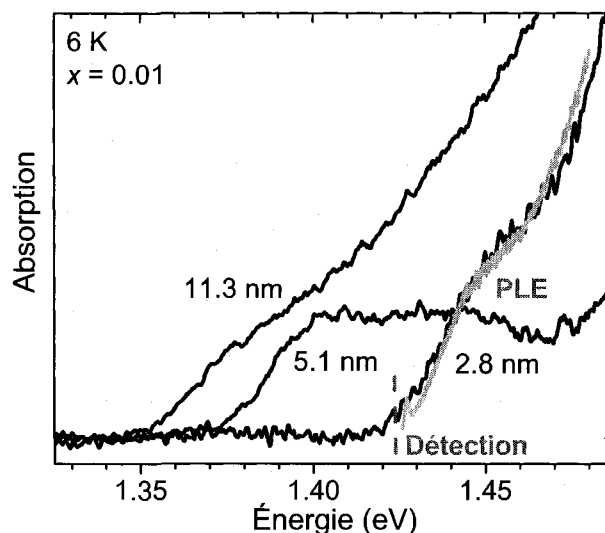


Figure 7-9. Spectre d'absorption des échantillons de la série 1. Un spectre de PLE est ajouté à titre d'exemple pour le puits de 2.8 nm. La détection est placée près de 1.42 eV.

Dans un deuxième temps, observons les propriétés d'émission de ces puits. Tel que montré à la Figure 7-10 qui présente les spectres de PL obtenus à basse température, on constate plusieurs caractéristiques dignes de mention. Le pic d'émission principal présente le même type d'asymétrie que l'on retrouve dans les spectres de PL du GaAsN massif. La partie du pic à plus haute énergie est abrupte alors que le pic présente une queue aux plus faibles énergies.⁵² La présence des pics de paires et d'agrégats d'azote juste sous le MBC entraîne des fluctuations locales de potentiel et peut expliquer cette asymétrie. En effet, ces agrégats agissent comme des pièges pour les excitons qui finissent par se recombiner ensuite. Ce type de recombinaison d'excitons localisés et liés à l'azote survient d'ailleurs lorsque l'excitation est placée au-dessus du seuil de bande du GaAs, ce qui est notre cas. Lorsqu'elle est placée sous le seuil, le pic principal de PL originerait plutôt d'excitons délocalisés.⁷¹

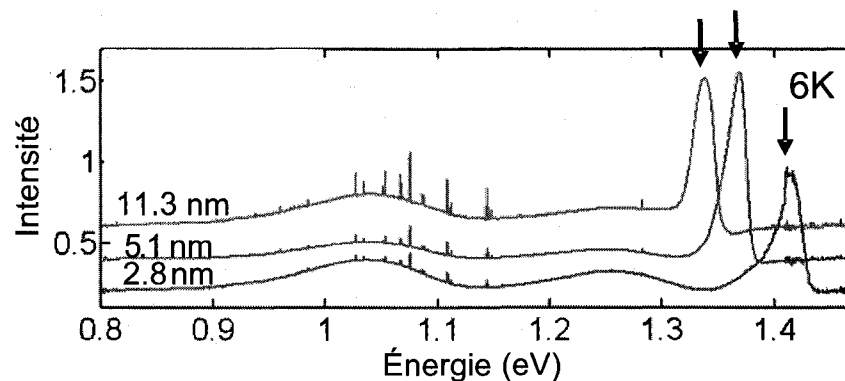


Figure 7-10. Spectres de photoluminescence des PQ simples, réalisés à 6 K. Les flèches indiquent l'émission des premiers niveaux de puits. Les pics très fins apparaissant près du niveau de défaut correspondent aux répliques du laser.

Par ailleurs, on observe un niveau situé à 1.254 eV, soit environ 80 à 170 meV sous le pic principal (dépendamment du puits), mais le niveau de défaut le plus important se présente autour de 1.05 eV. Puisqu'il se situe près de 300 à 370 meV (dépendamment du puits) sous le pic d'émission le plus important, il origine d'un centre de recombinaisons situé profondément dans la bande interdite du GaAsN. Un tel niveau est aussi observé près de 250 meV sous le pic d'émission fondamental du GaAsN massif. Un niveau similaire a déjà été répertorié dans le GaAs, autour de 1.2 eV, et associé à une lacune de Ga liée à un donneur.²⁵⁶ Puisque dans le GaAsN le niveau profond se situe près de celui observé dans le GaAs, il est proposé que son origine soit similaire à ce dernier.¹⁶²

7.3.2 : Série 2 : puits quantiques multiples

La série 2 permet d'analyser les propriétés optiques des puits quantiques GaAsN en fonction de la teneur en azote. Les résultats des mesures d'absorption optique à 6 K sont présentés pour la série 2 à la Figure 7-11. Pour les échantillons $x = 0.0005$ et $x = 0.0026$, on montre plutôt les résultats de PLE afin de mieux s'affranchir de l'absorption au seuil provenant du substrat. Des intensités d'environ 1 W cm^{-2} et 4 W cm^{-2} ont été respectivement utilisées pour les échantillons $x = 0.0005$ et $x = 0.0026$. Le spectre de PLE reproduit bien la forme de l'absorption de ces échantillons, comme le confirme

l'exemple de la Figure 7-12 pour $x = 0.0005$. Sur cette figure, on constate aussi que l'utilisation du spectre de PLE est avantageuse, puisqu'elle permet d'obtenir une absorption nulle sous le seuil de bande.

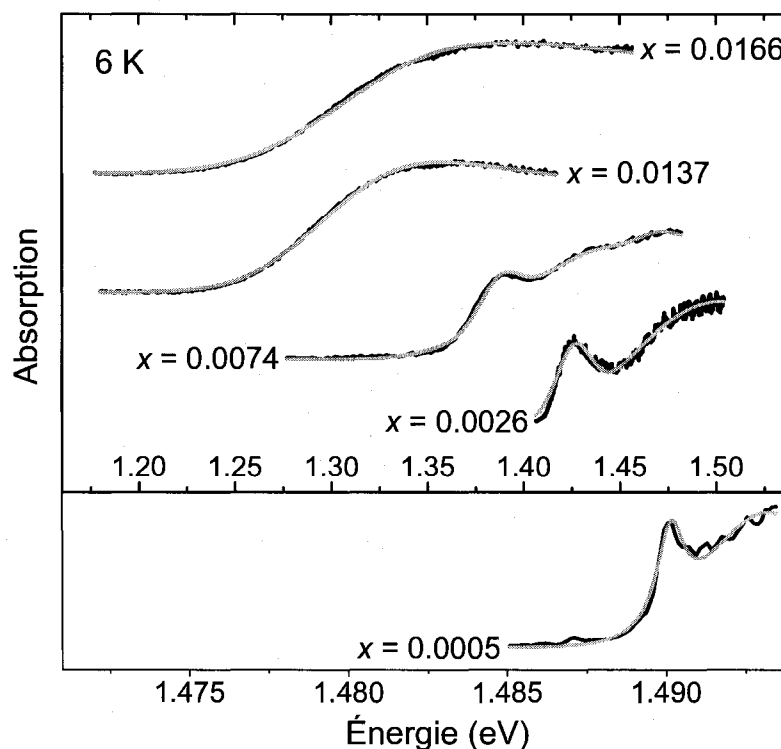


Figure 7-11. Spectres d'absorption des MPQ de GaAsN/GaAs(001). Les spectres expérimentaux (en noir) et simulés (en gris, voir description plus bas) y sont présentés. Pour les échantillons de composition $x = 0.0005$ et $x = 0.0026$, un spectre de PLE révèle davantage le comportement du seuil d'absorption. Pour $x = 0.0005$, l'énergie de détection est placée à 1.456 eV, alors que pour $x = 0.0026$, elle est placée à 1.40 eV. Les spectres de PLE ont respectivement été obtenus à 6 K et 7 K, pour $x = 0.0005$ et $x = 0.0026$.

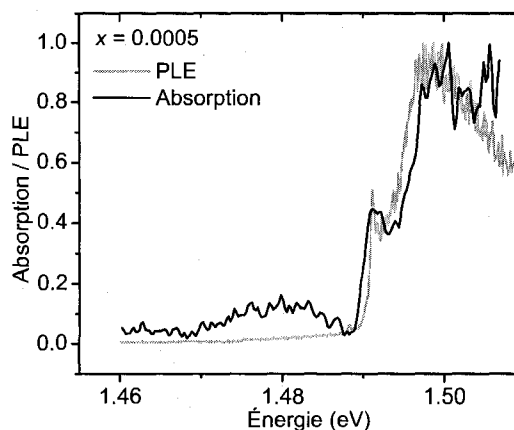


Figure 7-12. Comparaison entre les spectres de PLE et d'absorption optique pour l'échantillon pour $x = 0.0005$. La mesure a été réalisée autour de 6 K.

Pour les plus faibles compositions d'azote, on y observe la présence du pic de l'exciton fondamental. La présence d'un tel pic est une indication d'une bonne qualité cristalline et d'un bon recouvrement des fonctions d'onde. Or, le pic excitonique s'élargit rapidement pour s'estomper dans le cas des deux PQ de compositions d'azote plus élevées. En plus des courbes expérimentales d'absorption, la Figure 7-11 présente également les résultats de simulations qui permettront d'analyser en détails (section 7.3.3) l'élargissement observé pour les transitions optiques des spectres d'absorption.

Puis, nous avons analysé la PL des puits de la série 2, dont les résultats sont présentés à la Figure 7-13. L'intensité utilisée était d'environ 1.2 W cm^{-2} . Un pic très légèrement visible sur la Figure 7-13 est d'abord situé à 1.514 eV environ. Il s'agit d'une signature de l'exciton libre du substrat de GaAs. Puis, on trouve l'émission du niveau accepteur du carbone dans le GaAs à 28 meV de la transition fondamentale du GaAs qui est de 1.519 eV.⁵⁶ Une fois de plus, nous constatons l'asymétrie des pics d'émission des puits, situés à 1.486, 1.400 et 1.352 eV pour respectivement $x = 0.0005$, 0.0026 et 0.0074. Rappelons qu'elle est associée à la distribution aléatoire de paires et d'agrégats d'azote qui génèrent des états qui se manifestent dans la queue à faible énergie et que l'excitation est ici encore placée au-dessus du seuil du GaAs.

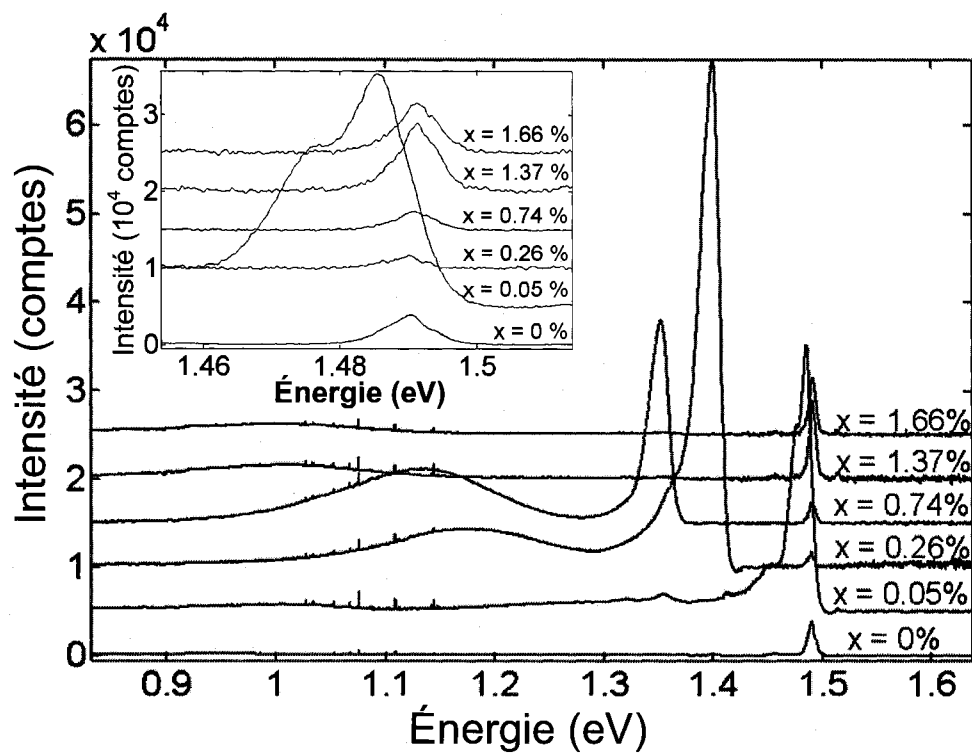


Figure 7-13. Spectres de PL des MPQ de la série 2. Le spectre intercallé présente un aggrandissement de la région où des pics sont observés près de 1.48 eV. Mesures prises autour de 5 K.

7.3.3 : Analyse des énergies de transition et du confinement

À partir des données recueillies jusqu'à maintenant, il convient de comparer le comportement des énergies de transition des PQ par rapport aux résultats du modèle TB développé par Shtinkov *et al.*¹⁴⁸ pour des PQ de GaAsN/GaAs. Ces comparaisons sont montrées à la Figure 7-14. Dans les calculs, un DBV de 0 ± 0.02 eV est choisi, en conformité avec ce qui a été établi à la section 7.3.2. Les énergies du seuil d'absorption (continuum) sont déduites des simulations montrées à la Figure 7-11 et qui seront décrites en détails plus bas.

Rappelons que les calculs TB reproduisent des résultats de PR provenant de la littérature. Or, les seuils définis en PR présentent inévitablement une certaine variabilité

par rapport à ceux obtenus de l'absorption optique ou de la photoluminescence. Ainsi, compte tenu de cette variabilité en plus de l'incertitude sur l'épaisseur et sur la composition dans nos couches, nos résultats sont en accord avec les résultats du modèle TB pour une valeur de DBV fixée à zéro. Par ailleurs, nous n'avons pas la prétention de préciser la valeur du DBV entre le GaN et le GaAs, puisque seule la transition optique fondamentale est observée.

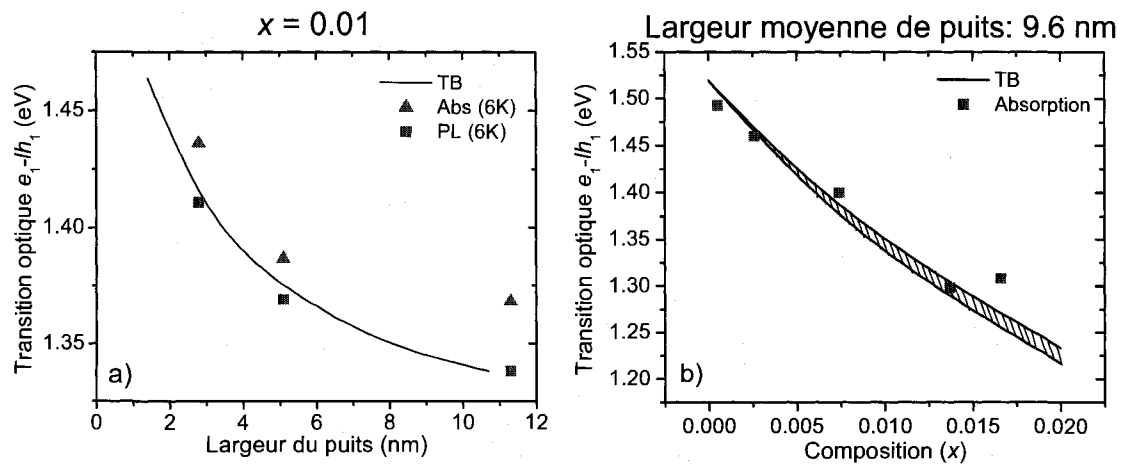


Figure 7-14. Dépendance de la transition optique $e_1 - \hbar h_1$ en fonction de la largeur du puits (a) et de la composition d'azote (b).

Étant donné que nos puits sont un peu plus larges que ce qui était attendu par rapport aux barrières, nous nous sommes assurés que la fonction d'onde des électrons dans le puits ne subissait pas trop de fuite vers les barrières. Pour ce faire, nous avons utilisé le modèle TB pour les structures confinées pour faire tracer la densité d'états électroniques totale en fonction de la position dans le puits. Les résultats de ce calcul sont présentés à la Figure 7-15 pour deux échantillons.

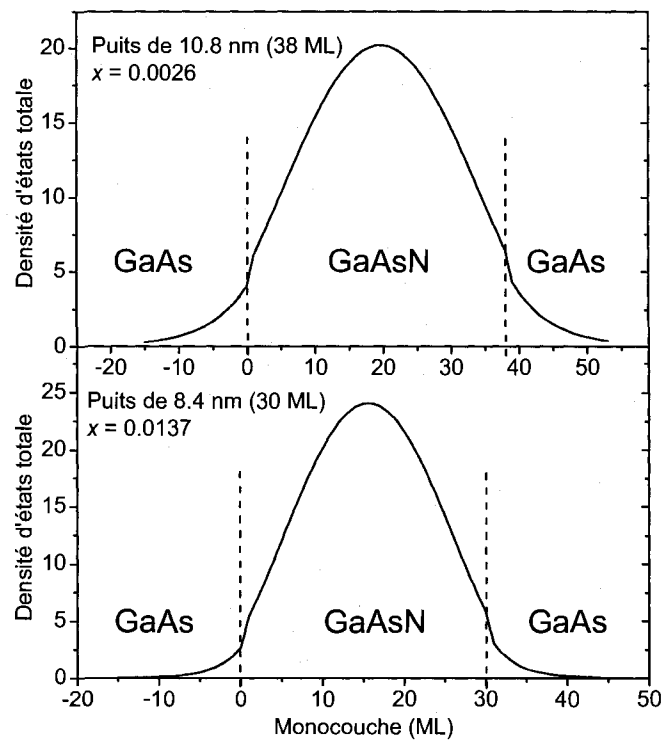


Figure 7-15. Densité d'états totale électronique en fonction de la position dans le puits calculée pour deux échantillons de la série 2.

On y constate que la fonction d'onde électronique est très bien confinée dans le puits de GaAsN et qu'elle subit des fuites relativement négligeables dans la barrière de GaAs. Par ailleurs, les épaisseurs de barrière des MPQ de compositions $x = 0.0026$ et 0.0137 sont respectivement de 62 et 48 monocouches. Ainsi, le couplage entre puits voisins n'est pas à considérer. En extrapolant ces résultats et considérant que la barrière la plus mince parmi les puits de la série 2 est d'environ 43 monocouches (pour $x = 0.0166$), on conclut également que le couplage entre puits voisins est absent. Ainsi, les niveaux d'énergie du MPQ devraient correspondre à ceux de n'importe quel des PQ formant ce MPQ, pris isolément.

7.3.4 : Analyse de l'élargissement du seuil

Afin d'interpréter correctement les mécanismes d'élargissement qui ont cours dans des couches de GaAsN confinées, nous devons analyser l'absorption à partir d'un modèle sensible à ce paramètre. Conséquemment, notre analyse est basée sur le modèle de Bentoumi *et al.*⁵⁰, reposant sur l'équation (21). Le modèle des travaux de Bentoumi a été appliqué avec succès à la description des mécanismes d'élargissement au sein du GaAsN massique.⁵⁰ Il est ici adapté pour le cas d'HS quantiques GaAsN/GaAs, par l'entremise du facteur de Sommerfeld du cas bidimensionnel.²⁵⁷ Puisque le modèle tient compte des corrélations électrons-trous, des informations quantitatives peuvent en être déduite. La force de ces corrélations est évaluée par l'entremise de l'énergie de liaison de l'exciton (aussi appelée énergie de Rydberg) $E_b = \mu_{ex}e^4/(32\epsilon^2\hbar^2)$, où μ_{ex} est la masse réduite de l'exciton et ϵ la permittivité dans le puits. Afin de décrire les transitions directes impliquant des bandes paraboliques non dégénérées dans un PQ, on doit modifier l'équation (21) pour obtenir

$$\alpha = \frac{1}{\hbar\omega} \left[A_1 V(\hbar\omega - (E_1 - E_{ex})) + A_2 \int_{E_{gap}}^{\infty} \frac{G(\hbar\omega - E_1)}{1 + e^{-2\pi/\sqrt{z}}} dE \right], \quad (48)$$

où les effets d'élargissement ont été inclus. A_1 et A_2 sont quant à eux des coefficients d'amplitude.

Néanmoins, les effets de la contrainte ne sont pas tenu en compte dans l'équation (48). Comme nous l'avons vu à la section 7.3.3, une certaine anisotropie de la masse effective et l'effet de la contrainte font en sorte que la transition e_1-hh_1 (où 1 correspond au premier niveau discret confiné dans le puits) est une transition spatialement directe de plus faible énergie (PQ de type I). L'énergie de cette transition est notée E_1 . En contrepartie, la transition e_1-hh_1 est une transition spatialement indirecte (type II). Étant donné le meilleur recouvrement des fonctions d'onde dans un puits de type I, la

probabilité de transition e_1-lh_1 domine celle de la transition e_1-hh_1 . C'est donc la transition e_1-lh_1 qui donne lieu au seuil d'absorption observé.

Dans l'équation (48), $V()$ est la fonction Voigt, qui est une convolution d'une lorentzienne avec une gaussienne de largeur à mi-hauteur Γ_{XL} et Γ_{XG} centrée en E_{ex} , et $G()$ est la gaussienne d'élargissement Γ_G . La fonction lorentzienne dans la fonction *Voigt* est utilisée pour tenir compte des effets dus à la diffusion des impuretés. Ces effets constituent le principal mécanisme d'élargissement à basse température pour des matériaux binaires.²⁴⁶ Cependant, dans les alliages ternaires, le désordre compositionnel doit également être considéré sur une échelle microscopique puisqu'il contribue à l'élargissement des transitions optiques. Il apparaît tant dans les alliages ternaires volumiques que dans les puits quantiques formés de matériaux ternaires.²⁵⁸ Cet effet est ici considéré par l'entremise de la convolution avec une fonction gaussienne. On obtient donc une fonction d'élargissement *Voigt* pour la contribution excitonique et une fonction d'élargissement gaussienne $G()$ pour le continuum. Pour un alliage zinc-blende de configuration atomique aléatoire, l'élargissement du continuum est bien décrit par une gaussienne avec une pleine largeur à mi-hauteur Γ_G donnée par²⁵⁸

$$\Gamma_G = 2\sqrt{2\ln 2} \left[\frac{a^3}{4\pi a_B^2 L_z} x(1-x) \right]^{\frac{1}{2}} \left| \frac{\partial E_1}{\partial x} \right| \quad (49)$$

où a_B est le rayon de Bohr excitonique 2D, a le paramètre de maille et L_z la largeur du puits. Notons également que la dérivée de l'équation (49) est évaluée localement.

Pour l'échantillon $x = 0.0005$, le substrat de GaAs empêche de recueillir suffisamment d'informations sur le continuum au-dessus du seuil de bande (~ 1.510 eV). Conséquemment, nous avons utilisé pour cet échantillon les paramètres initiaux détaillés dans la description du Tableau 7-3. Par ailleurs, puisque l'équation (48) ne tient pas compte de la non parabolicité des bandes des nitrures dilués, qui ont un effet sur

l'interaction coulombienne, nous laissons libre le paramètre E_b plutôt que la relation conventionnelle $E_b = E_1 - E_{ex}$ assumée pour des bandes paraboliques.

Pour tenir compte du puits plus mince, nous avons premièrement vérifié dans quels cas sa contribution devrait être considérée. Nous avons d'abord calculé à l'aide du modèle TB le décalage en énergie dû à la variation de confinement entre les MPQ et le puits mince afin de décaler la contribution de ce dernier. Pour les compositions $x = 0.0005$, $x = 0.0137$ et $x = 0.0166$, le spectre d'absorption est très bien modélisé sans tenir compte du puits mince. Pour $x = 0.0026$, l'utilisation d'une contribution 6 fois moins importante pour le puits mince que pour l'ensemble des autres puits permet d'obtenir un excellent accord avec le résultat expérimental. Enfin, dans le cas de l'échantillon $x = 0.0074$, cet accord est obtenu en négligeant la contribution excitonique discrète du puits mince, en utilisant un poids 1/6 pour l'absorption du continuum de ce puits et en attribuant au puits mince un paramètre spécifique pour sa position en énergie et son élargissement.

Tableau 7-3 Valeurs des paramètres utilisés pour l'ajustement des résultats d'absorption avec l'équation (48). Les paramètres initiaux suivants ont été employés pour $x = 0.0005$: $E_{ex} = 1.490$; $\Gamma_{XG} = 1$ meV; $\Gamma_{XL} = 0.5$ meV; $E_1 = 1.492$ eV; $E_b = 4.9$ meV et $\Gamma_G = 5$ meV. La valeur de Γ_{XL} trouvée pour $x = 0.0005$, i.e. 1 meV, est maintenue fixe pour les autres échantillons.

| X | E_{ex} (eV) | Γ_{XG} (meV) | Γ_{XL} (meV) | E_1 (eV) | E_b (meV) | Γ_G (meV) |
|--------|------------------|------------------------|------------------------|---------------|----------------|---------------------|
| 0.0005 | 1.490 | ~0.1 | 1.0 | 1.493 | 4.9 | 1.9 |
| 0.0026 | 1.426 | 20.6 | 1.0 | 1.460 | 6.0 | 26.8 |
| 0.0074 | 1.388 | 23.6 | 1.0 | 1.400 | 9.8 | 32.7 |
| 0.0137 | --- | --- | 1.0 | 1.298 | 5.9 | 33.1 |
| 0.0166 | --- | --- | 1.0 | 1.308 | 20.6 | 42.2 |

Comme on le voit, dès qu'une faible quantité d'azote est incorporée, le seuil d'absorption des MPQ subit un élargissement Γ_G très important. Il est en de même pour l'élargissement de désordre de l'exciton Γ_{XG} qui passe d'une valeur négligeable avec 0.05 % d'azote à 23.6 meV pour seulement 0.74 % d'azote. Une analyse de la dépendance du paramètre E_b en fonction de l'incorporation d'azote demeure ici limitée mais on constate que sa valeur est au moins trois fois plus importante que dans le cas du GaAsN massif.⁵⁰ Cette augmentation de la valeur de E_b est associée à la manifestation du confinement quantique.

Nous allons nous intéresser au paramètre Γ_G puisqu'il est relié aux fluctuations d'alliage. Afin de saisir la modification de l'élargissement en tenant compte du changement de composition d'azote, il est cependant préférable de considérer un élargissement gaussien normalisé Γ_{NG} tel que le suivant

$$\Gamma_{NG} = \frac{\Gamma_G}{\sqrt{x(1-x)}} \left| \frac{\partial E_1}{\partial x} \right|^{-1} = \frac{\sqrt{2 \ln 2}}{\sqrt{\pi}} \frac{a^{\frac{3}{2}}}{a_B \sqrt{L_z}}. \quad (50)$$

Dans un premier temps, dans la limite où $x \rightarrow 0$, on utilise la maille du GaAs volumique $a = 5.65325 \text{ \AA}$ et on assume que le rayon de Bohr excitonique d'un PQ vaut la moitié de celui du GaAs volumique, soit la moitié de 13.7 nm. De l'équation (50), on trouve que Γ_{NG} vaut 13.3×10^{-3} dans la limite où $x \rightarrow 0$. Une fois cette valeur déterminée, on trouve aussi les valeurs de Γ_{NG} pour chaque échantillon, qui sont énumérées au Tableau 7-4.

Tableau 7-4. Valeurs de Γ_{NG} de chaque échantillon de la série 2, déterminées à partir des valeurs de Γ_G obtenues au Tableau 7-3 et de l'équation (50).

| x | Γ_{NG} (10^{-3}) |
|--------|--------------------------------|
| 0.0005 | 4.6 |
| 0.0026 | 32.2 |
| 0.0074 | 29.4 |
| 0.0137 | 33.4 |
| 0.0166 | 50.9 |

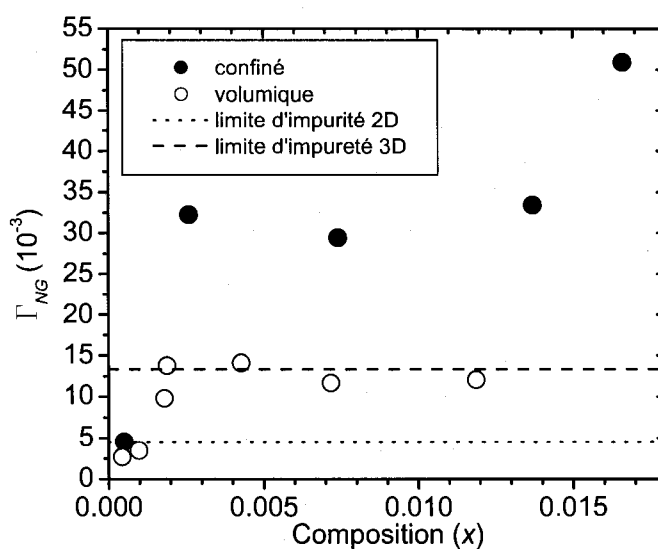


Figure 7-16. Valeurs de Γ_{NG} pour des MPQ de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ et le $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ volumique en fonction de la composition d'azote. Les valeurs de référence dans le cas où $x \rightarrow 0$ sont également présentées. Les données volumiques sont tirées des travaux de Bentoumi *et al.*⁵⁰

On y remarque que la valeur pour $x = 0.0005$ est tout juste au dessus de celle du GaAs volumique, évaluée à 0.0045, ce qui dénote un très faible confinement quantique. Ceci n'est pas surprenant vu la faible quantité d'azote incorporée dans les puits de

$\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ de cet échantillon. Puis, dès 0.26 % d'azote, Γ_{NG} saute à une trentaine de meV, reste stable puis remonte finalement à une cinquantaine de meV pour 1.66 % d'azote. Le fait que les valeurs de Γ_{NG} soient plus grandes dans le cas 2D que dans le cas 3D est dû au confinement quantique. On peut représenter les données de la Figure 7-16 de façon normalisée par rapport à la valeur de Γ_{NG} dans la limite où $x \rightarrow 0$, que l'on notera Γ_{NG0} . Le résultat de cette opération est présenté à la Figure 7-17.

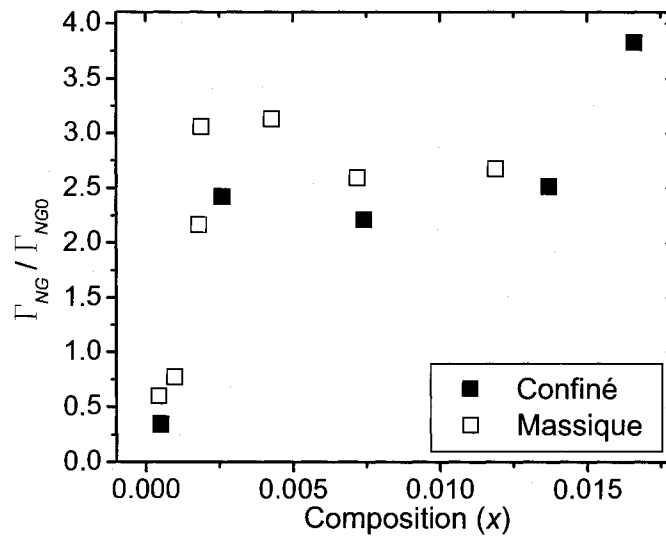


Figure 7-17. Valeurs normalisées $\Gamma_{NG} / \Gamma_{NG0}$ pour le cas confiné et le cas massif.

Le traitement de la Figure 7-17 permet de comparer plus directement le cas confiné et massif. On constate sur la Figure 7-17 que la valeur de Γ_{NG} triple pratiquement dans les deux cas dès $x = 0.002$. L'accord relatif entre les deux cas présentés permet de confirmer que le comportement de l'élargissement observé dans le cas confiné provient bien de l'alliage GaAsN et non de seuls effets quantiques.

Néanmoins, dans le cas confiné, il convient d'examiner si les effets de fluctuations d'épaisseur des puits au sein des MPQ peuvent expliquer le fort élargissement observé dans les structures confinées de GaAsN. En utilisant l'équation reliant l'élargissement

ΔE causé par une variation de la largeur du puits (en négligeant ici l'effet du puits mince), notée ΔL_z , on obtient²⁵⁹

$$\Delta E = [d(E_1 - E_{B1})/dL_z] \Delta L_z, \quad (51)$$

où L_z est la largeur du puits. Rappelons que la valeur maximale recensée pour ΔL_z vaut environ 1.3 nm. La valeur de la pente locale dE/dL_z est utilisée. Pour l'obtenir, nous nous sommes basés sur les résultats TB pour $x = 0.01$ (Figure 7-14 a) et $x = 0.016$ et 0.018 (référence [148]). La dépendance de ΔE selon la largeur du puits est représentée à la Figure 7-18. Pour les échantillons de la série 2, où L_z varie entre 8 et 11 nm environ, on constate que la fluctuation d'épaisseur d'un puits à l'autre ne compte que pour 10 meV au maximum, soit pour $x = 0.0166$, ce qui équivaut à une réduction d'environ 12×10^{-3} de la valeur de Γ_{NG} pour cet échantillon. La contribution estimée de la fluctuation dans l'épaisseur des puits est beaucoup plus faible pour les autres échantillons, vu leur plus faible composition d'azote et leur plus grande épaisseur de puits. Ainsi, même en tenant compte de cet effet, l'élargissement du seuil fondamental dans les PQ de GaAsN/GaAs demeure beaucoup plus large qu'attendu. Ce point est d'autant plus renforcé que la valeur de ΔL_z trouvée pour $x = 0.0137$ est d'environ 0.5 nm, ce qui suggère que les fluctuations d'épaisseur de puits des autres échantillons peuvent aussi être inférieures à 1.3 nm.

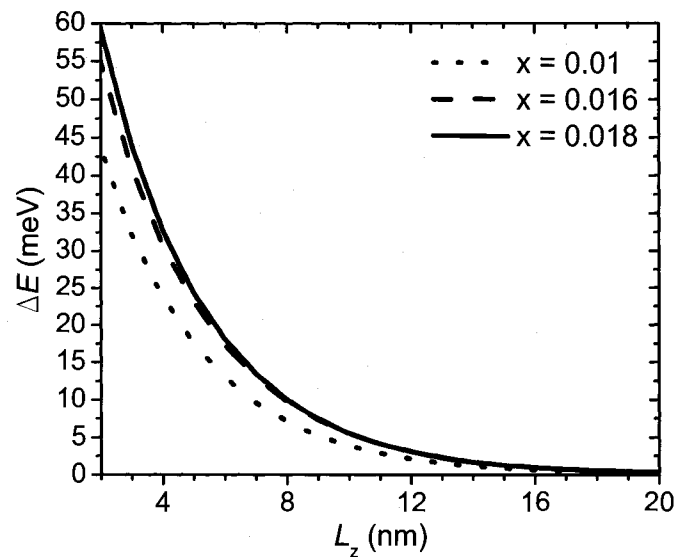


Figure 7-18. Élargissement dû aux effets de fluctuations de 1.3 nm d'épaisseur d'un puits à l'autre dans les MPQ.

Des travaux récents sur le GaAsN massif ont montré l'évidence de l'établissement d'interactions azote-azote basée sur la disposition des atomes d'azote dans le cristal au fur et à mesure que l'azote est incorporé.⁵⁰ La forte perturbation des propriétés optiques engendrée par cette interaction est réputée se manifester à partir d'une composition $x > 0.002$ et expliquerait le fait que l'élargissement dépasse anormalement la contribution du désordre compositionnel.⁵⁰ Nous émettons donc l'hypothèse que le désordre configurationnel, défini par l'interaction azote-azote, explique également l'obtention d'élargissements plus importants que ceux prévus pour le désordre compositionnel dans le cas confiné. Cependant, à la différence du matériau massif, la plus petite valeur du rayon de Bohr dans le cas confiné explique la plus grande valeur absolue d'élargissement obtenu dans les PQ.

En conclusion, nous avons démontré que le désordre compositionnel qui provoque un élargissement intrinsèque du seuil fondamental dans les alliages III-V ne peut à lui seul expliquer le grand élargissement observé dans le cas des HS de GaAsN. Le désordre compositionnel augmente avec la composition d'un alliage ternaire et est dû à la

distribution aléatoire des atomes isovalents (dans ce cas-ci l'arsenic et l'azote) dans le crystal, ce qui engendrent des fluctuations statistiques de potentiel. L'effet d'agrégats ou de variations locales (défauts) n'est cependant pas pris en compte dans cette contribution à l'élargissement.

Malgré les effets de confinement des porteurs dans les PQ, nous constatons que l'évolution de l'élargissement du seuil d'absorption fondamental en fonction de la composition d'azote dans les PQ de GaAsN est similaire à celle obtenue dans le GaAsN volumique. La contribution du désordre configurationnel mentionné plus haut peut donc expliquer le plus grand élargissement obtenu, tel qu'évoqué dans le cas volumique. En effet, la disposition des atomes d'azote (paires et agrégats) entraîne des variations locales de l'environnement chimique de l'alliage, à l'échelle du rayon de Bohr excitonique. Ces variations configurationnelles entraînent des fluctuations du seuil fondamental de bande, qui doivent être tenues en compte en plus du désordre compositionnel.⁵⁰ L'origine de ces fluctuations additionnelles dans les puits quantiques devrait être de même nature que celles rapportées dans le cas volumique, c'est-à-dire l'apparition d'interactions azote-azote anisotropiques, au-delà d'une certaine composition d'azote.⁵⁰

7.3.5 : Effet d'un recuit sur les propriétés optiques

Comme nous l'avons vu, le niveau de défaut observé autour de 1 eV, à la Figure 7-13, agit comme centre profond de recombinaisons qui dominant le spectre PL des deux MPQ de compositions d'azote les plus élevées. Sachant qu'un RTA est réputé améliorer l'émission optique en causant un certain réarrangement des atomes, nous avons opté pour ce traitement afin de vérifier s'il était possible d'éliminer la contribution du niveau profond. D'autre part, nous souhaitons vérifier si ce traitement pouvait renforcer ou même révéler dans certains cas le pic excitonique dans les spectres d'absorption. Les RTA ont été effectués à 700 °C dans une atmosphère d'azote pendant 2 minutes. Ces conditions ont été choisies sachant que des modifications des propriétés

optiques ont été observés par un traitement comparable sur des échantillons crus par MBE (voir chapitre 2). Les échantillons ont été recouverts d'une gaufre de GaAs de façon à minimiser la désorption d'éléments V pendant le recuit, ce qui nuirait à la stoechiométrie du cristal. Par ailleurs, une désorption d'azote entraînerait irrémédiablement un décalage de l'énergie de transition fondamental vers le bleu.

Or, on remarque le traitement par RTA n'a pas significativement modifié les spectres d'absorption, tel que le montre la Figure 7-19. En effet, le seuil d'absorption du spectre n'est pas plus étroit que dans le cas des couches telles que crues et ne présente pas davantage de pic excitonique. Seuls les pics excitoniques associés aux échantillons $x = 0.0005$, 0.0026 et 0.0074 sont encore présents. L'examen de ces spectres à l'aide de l'équation (48), n'indique aucun décalage systématique de l'énergie de l'exciton ou de l'énergie du seuil de continuum.

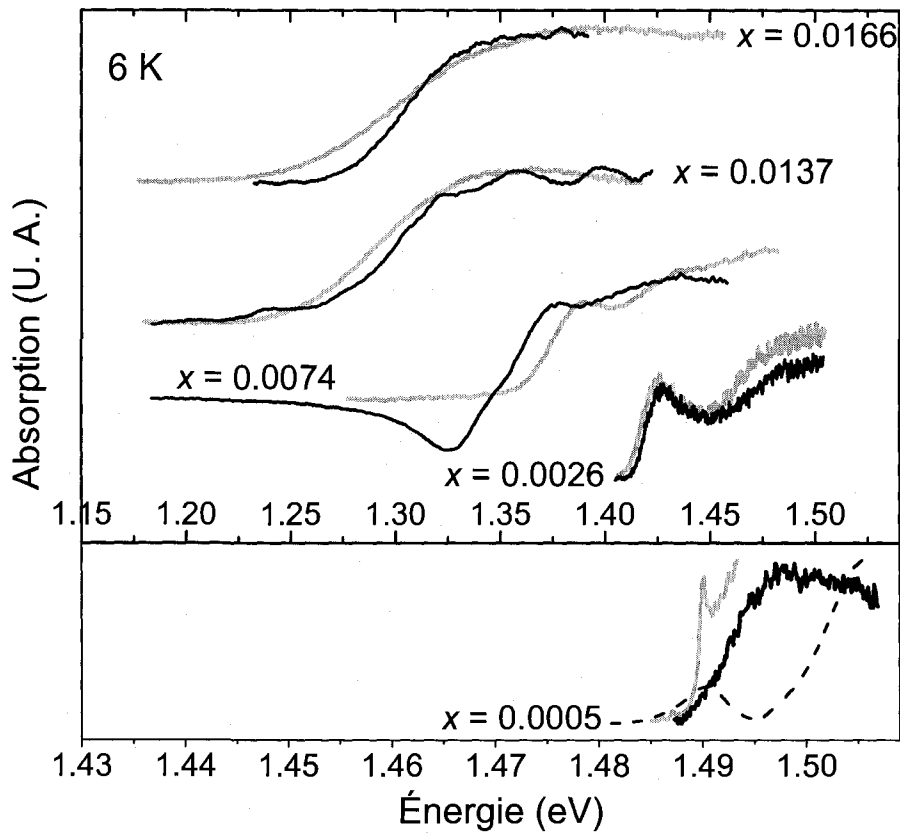


Figure 7-19. Spectres d'absorption des MPQ avant (ligne continue grise) et après recuit (ligne continue noire). Pour $x = 0.0005$ et 0.0026 , les spectres de PLE sont présentés au lieu des spectres d'absorption, pour fin de comparaison avec les données avant recuit. Ils ont été mesurés respectivement à 7 K et 15 K et pour des intensités d'excitation respectives d'environ 4 Wcm^{-2} et 2 Wcm^{-2} . Les énergies de détection respectives qui ont été utilisées sont 1.486 et 1.40 eV. Pour $x = 0.0005$, un spectre d'absorption après recuit (ligne pointillée noire) est également présenté pour révéler la présence d'un pic excitonique lié à l'azote.

Le seuil du continuum qui apparaît dans le spectre d'absorption pour l'échantillon $x = 0.0005$ de la Figure 7-19 est celui du GaAs. Le pic de l'exciton lié à l'azote y est néanmoins présent (pic autour de 1.49 eV), à la même position que le pic excitonique de

l'échantillon non recuit. L'utilisation de la PLE est ici justifiée pour révéler le seuil d'absorption du puits et s'affranchir de l'absorption du GaAs.

En ce qui concerne la PL après le traitement de RTA (Figure 7-20), nous avons cette fois observé une amélioration relative de l'émission, basée sur 2 constats. Le niveau de défaut cristallin est éliminé pour la plupart des MPQ et les pics de la transition fondamentale des deux puits de compositions d'azote plus élevées sont révélés, alors qu'ils étaient absents avant le RTA. Néanmoins, on n'assiste pas à une augmentation très significative de l'intensité d'émission PL. Une fois de plus, aucune tendance systématique n'est obtenue pour la position des pics de PL du GaAsN suite à un recuit. Ce constat est similaire à celui des travaux de Rao *et al.*¹²⁸ qui ne recense pas non plus de décalage significatif en énergie après un traitement par RTA de 15 minutes à 650°C pour une composition d'azote $x = 0.015$.

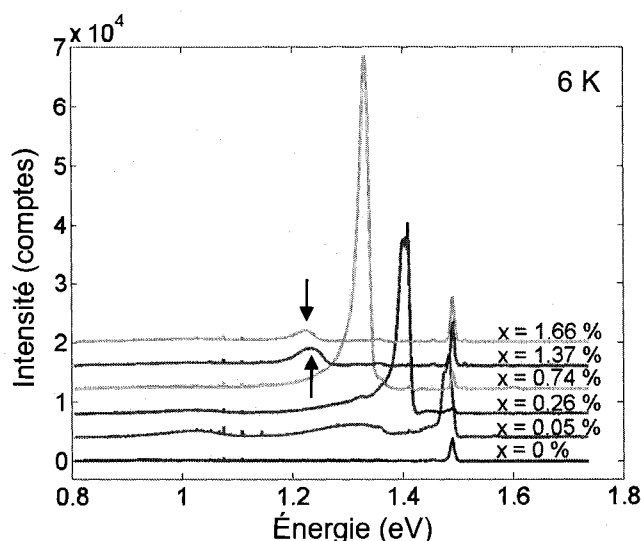


Figure 7-20. Spectre d'émission PL des MPQ après recuit. Les transitions fondamentales des MPQ de plus hautes énergies sont révélées suite au recuit, telles qu'identifiées par les flèches verticales. Notez que le spectre du GaAs montré ici est celui du GaAs non recuit. Une intensité d'excitation de 1 Wcm^{-2} a été utilisée.

Il faut enfin noter que nous ne cherchions ici qu'à observer les modifications entraînées par un recuit dont les conditions étaient également limitées par l'appareillage. En effet, le four à RTA utilisé limitait son opération à un pallier de température maximale d'environ 700 °C pour environ 150 secondes pour des raisons de sécurité. Afin d'évaluer l'effet d'un recuit plus long, notre suggestion est de tirer profit des effets cumulatifs de recuits identiques à celui effectué ici, mais répétés plusieurs fois. Il serait alors possible de procéder à une analyse plus complète d'un recuit et de vérifier si l'intensité de luminescence pourrait être significativement améliorée.

Chapitre 8 Discussion générale

*Les gaulois n'ont pas changé. Leurs chefs détestent obéir.
Mais ils adorent discuter.*

Charles de Gaulle (1890 - 1970)

Malgré le fait que les alliages III-V-N soient très prometteurs, ils diffèrent des semi-conducteurs III-V traditionnels et leurs propriétés sont soumises aux perturbations introduites par l'azote. Dans ce chapitre, nous mettons en évidence la complémentarité des résultats obtenus dans cette thèse pour approfondir notre compréhension des alliages Ga(In)AsN.

8.1 : Singularité des alliages III-V-N

Parmi les constituants des alliages III-V courants, le gallium, l'indium, l'arsenic, l'antimoine et le phosphore sont des éléments que l'on combine souvent pour former les composés à la base d'une panoplie d'applications. Notamment, le GaInAsP est utilisé au sein des lasers à télécommunications actuels. Or, les variations relatives de l'électronégativité et du rayon covalent entre ces éléments restent inférieures à 23 % et 62 %, respectivement, peu importe la combinaison d'espèces chimiques impliquées.

Lorsqu'on considère l'ajout d'azote au sein d'un matériau hôte formé des éléments mentionnés ci-haut, on obtient des variations relatives d'électronégativité et du rayon covalent de 71 % et 167 %, respectivement ! Ces différences importantes entraînent inévitablement des propriétés uniques aux matériaux III-V-N.

La caractéristique la plus évidente de ces matériaux, en fonction de l'incorporation d'une faible quantité d'azote, est une décroissance de bande interdite de 10 à 100 fois plus importante que dans les composés III-V traditionnels.

Nos résultats de simulations TB reproduisent cette large réduction de la bande interdite et nous permettent également d'apprécier la perturbation des bandes de conduction sur toute la zone de Brillouin, en accord avec des évidences expérimentales. Cette perturbation entraîne un caractère fortement non parabolique des bandes de conduction et l'apparition d'une sous-bande supplémentaire, notée E^+ , unique à ce type d'alliage.

En outre, dans l'approximation de la masse effective, la dispersion des bandes près des points critiques est approximée par une parabole tant pour les électrons que pour les trous. Elle s'avère adéquate pour les semi-conducteurs III-V, y compris pour le GaAs, même si les bandes de ce composé présentent un certain degré de non parabolicité. Conséquemment, le comportement spectral de l'absorption près d'un point critique est régi par la dépendance en énergie de la densité conjointe d'états de ce point critique. Cette description est à la base du modèle de fonction diélectrique par points critiques de bandes paraboliques et est appliquée avec succès à la description des bandes de composés III-V variés.¹⁹⁷ Toujours dans ce contexte, la valeur du coefficient d'absorption au seuil est proportionnelle à l'énergie de bande interdite ou à la masse effective réduite. Ainsi, un composé ternaire dont on modifie la composition pour en réduire la bande interdite (ou la masse effective) voit la grandeur du coefficient d'absorption au seuil diminuer.

Contrairement au comportement attendu dans les semi-conducteurs traditionnels, nous montrons que l'amplitude du coefficient d'absorption au seuil des nitrures dilués ne diminue pas avec la réduction de la bande interdite. Celui-ci augmente même légèrement.

Enfin, nos résultats ajoutent à la compréhension de la détérioration graduelle des propriétés optiques qui apparaît avec l'augmentation de la teneur en azote. L'incorporation progressive d'un élément chimique pour former un composé ternaire où les atomes sont distribués aléatoirement entraîne un élargissement intrinsèque des

transitions que l'on nomme désordre compositionnel. Celui-ci s'ajoute à l'élargissement provenant de la diffusion des impuretés déjà présentes dans les matériaux binaires. Or, nous avons montré, dans le cas de structures confinées de GaAsN/GaAs que l'élargissement du seuil d'absorption dépasse par plus de deux fois les valeurs attendues. Sur la base des résultats recensés pour le matériau massif, l'environnement chimique de l'atome d'azote serait à l'origine d'un tel élargissement. L'effet de désordre configurationnel s'ajoute donc à celui du désordre compositionnel.

Ces quatre principaux constats démontrent clairement que les alliages III-V-N se distinguent des semi-conducteurs III-V traditionnels. Ils soulignent le fait que notre compréhension de la physique des semi-conducteurs III-V traditionnels doit être adaptée pour rendre compte des propriétés uniques des nitrures dilués. La différence entre l'atome d'azote et son environnement chimique au sein de ces matériaux se traduit par une dualité de comportement sur une plage de composition d'azote d'à peine quelques pourcents. Les alliages de nitrures dilués subissent une perturbation significative des bandes au fur et à mesure que les fluctuations de potentiel engendrées par l'azote s'établissent. En contrepartie, la formation d'agrégats d'azote et la modification de l'environnement chimique local génèrent une importante déformation au sein du matériau qui voit ses propriétés se dégrader. Notre étude a contribué à raffiner notre compréhension de ces deux aspects, ce que nous précisons dans les deux prochaines sections.

8.2 : Perturbations des bandes

Rappelons que dans les nitrures dilués il est accepté que l'énergie de la sous-bande de conduction E_- (encore appelée MBC) diminue fortement en fonction du contenu en azote. L'effet de l'azote est alors présumé négligeable sur les bandes de valence. Cette bande de conduction devient par ailleurs hautement non parabolique et subit une réduction importante de sa courbure (augmentation importante de la masse effective électronique). Par ailleurs, le niveau supplémentaire E_+ apparaît à une énergie supérieure

au MBC et subit un décalage vers le bleu lorsqu'on incorpore de l'azote. L'origine de ce niveau se précise. Longtemps, ce niveau a été associé à la génération d'un ou de plusieurs états d'impuretés d'azote situés près du MBC (le niveau E_N dans le cas du modèle BAC). Cependant, nos résultats sont cohérents avec une explication récente selon laquelle l'apparition de la sous-bande de conduction E_+ résulte d'une perte de symétrie de translation au sein de l'alliage. Cette constatation renforce la nécessité de décrire la structure de bandes des alliages III-V-N sur toute la zone de Brillouin. Ce besoin a été tenu en compte tant dans l'utilisation du modèle TB que dans le choix des techniques expérimentales.

Notre analyse fournit également l'évidence que les bandes de valence sont aussi perturbées par la présence d'azote, ce qui vient contribuer à la modification des propriétés optiques de ces alliages. Pour arriver à cette conclusion, nous avons dû utiliser un modèle ellipsométrique tenant compte de la non parabolicité des bandes en permettant plus de flexibilité dans la description de la densité d'états conjointe des points critiques.

Nous observons une augmentation significative de la force d'oscillateur de la transition $E_+ + \Delta_{so}$ comparativement à la transition fondamentale E_- . Puisque la même bande de conduction est impliquée dans les deux transitions, ceci implique que la bande de valence SO (SO pour *split-off*) est modifiée. Nous proposons que ce changement soit attribuable à une augmentation de la masse effective des trous de cette bande. Celle-ci devrait s'accompagner d'une hausse de la masse effective des trous légers, étant donné le couplage entre cette dernière et la bande de conduction, de façon similaire au couplage qui survient pour la bande SO. Pour sa part, la masse effective des trous lourds devrait demeurer relativement inchangée. Un portrait global des perturbations que subissent les bandes, tel que nous le proposons, est montré à la Figure 8-1.

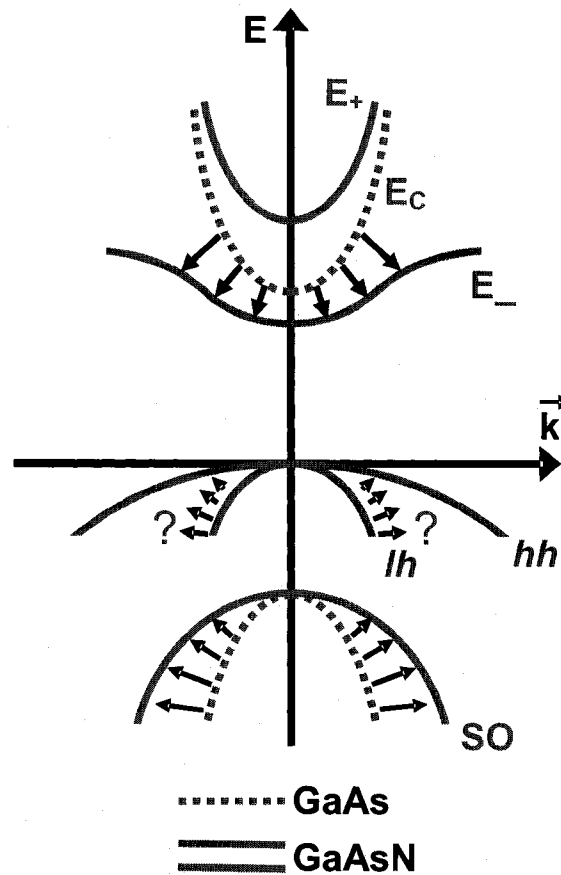


Figure 8-1. Schématisation de la perturbation des bandes au sein du GaAsN.

La permittivité et l'absorption optique ne peuvent être adéquatement décrites ni par une description de bandes purement paraboliques, ni en négligeant la perturbation des bandes de valence. Or, la description de la Figure 8-1 permet d'expliquer l'augmentation de la force d'oscillateur de la transition $E_- + \Delta_{so}$. Elle schématise une augmentation possible de la masse effective des trous légers, découlant du couplage entre la bande lh et de la première bande de conduction. Bien que ne pouvant décrire quantitativement à elle seule la magnitude de l'augmentation de la valeur du coefficient d'absorption au seuil, une augmentation de la masse des trous légers contribue à une hausse de la force d'oscillateur de cette transition.

En effet, une hausse de la masse effective réduite pour une transition donnée résulte en une augmentation de la quantité d'états disponibles pour cette transition optique, soit de la densité d'états conjointe. La Figure 8-2 est une représentation très simplifiée de cet effet, montré pour le cas de la transition $E_- + \Delta_{so}$.

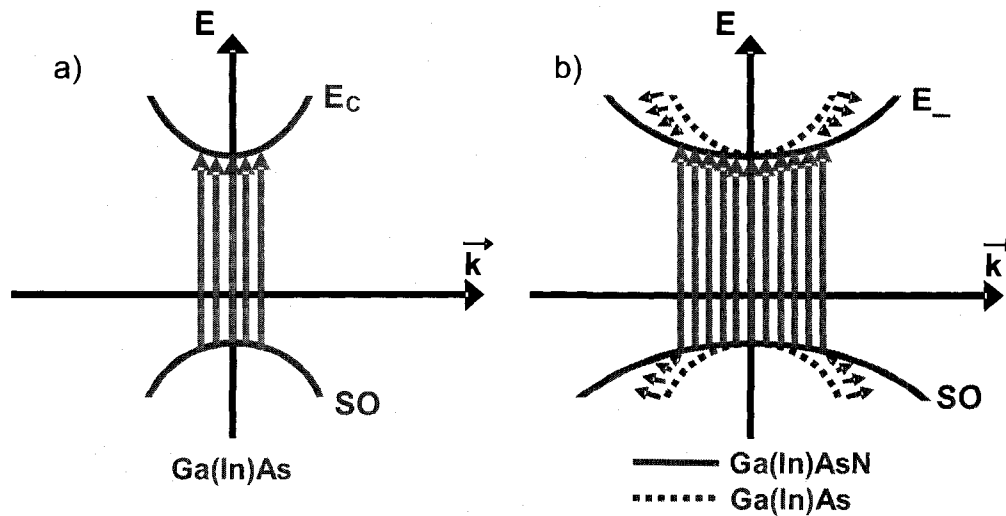


Figure 8-2. Schématisation de l'augmentation de la densité d'états conjointe attribuable à la réduction simultanée de la courbure de la sous-bande E_- et de la bande SO observée dans le GaAsN. a) Cas sans azote et b) cas du Ga(In)AsN.

Bien qu'il intervienne dans l'expression de la force d'oscillateur, nous pensons que l'élément de matrice de transitions P_{cv} ne peut être à l'origine de l'augmentation de la force d'oscillateur observée. En effet, une augmentation de la masse effective électronique a plutôt comme effet de diminuer la grandeur de P_{cv} , tel que le présente notamment l'équation (47), et une diminution de P_{cv} réduit plutôt la force d'oscillateur d'une transition.

La raison pour laquelle on observe davantage la hausse de la force d'oscillateur de la transition $E_- + \Delta_{so}$ comparativement à celle de la transition E_- peut s'expliquer par la

présence de la bande de trous lourds. En effet, puisque la courbure de cette bande est significativement plus faible que la courbure de la bande de trous légers ($m_{hh}^* = 0.53$ comparativement à $m_{lh}^* = 0.08$),²³² une réduction de cette dernière peut rester masquée par la grande densité d'états de la bande hh . Puisque la bande SO n'est pas masquée par aucune bande à proximité, l'observation de sa perturbation est facilitée.

Une description adéquate des propriétés optiques des alliages III-V-N sur une large gamme d'énergies doit donc tenir compte de la perturbation des bandes de conduction mais aussi de celle des bandes de valence. Ces perturbations ont des répercussions sur le comportement des masses effectives des porteurs et donc sur la densité d'états disponibles pour les transitions en fonction de l'incorporation d'azote.

Or, il a été rapporté que la mobilité des électrons mais aussi celle des trous est considérablement réduite dans le Ga(In)AsN. Aussi, la bande de valence étant auparavant présumée inchangée sous l'effet de l'azote, une variation de la masse effective des trous n'avait pas été envisagée comme une explication potentielle de la diminution de la mobilité des trous, alors que c'était le cas pour les électrons. La diffusion par des impuretés a donc été avancée comme le principal mécanisme pour expliquer la faible mobilité des trous. Il devient maintenant nécessaire de considérer aussi l'augmentation de la masse effective des trous pour expliquer cette réduction de mobilité.

Précisons comment le modèle TB s'inscrit dans ces nouveaux résultats. Au point X, les états des bandes de conduction sont formées d'orbitales de type p . Il a été montré que les modifications des transitions à ce point de la zone de Brillouin peuvent être attribuées aux seuls effets de la contrainte. L'introduction d'une orbitale s_N qu'on laisse seulement interagir avec les orbitales s des cations permet d'éliminer l'effet de l'azote au point X tout en conservant son effet sur les bandes de conduction au point Γ . Néanmoins, l'effet de l'azote sur les bandes de valence au point Γ est par le fait même éliminé d'emblée.

Or, les bandes de valence, en s'éloignant du point Γ prennent progressivement un caractère s qui fait en sorte qu'un effet sur les bandes de valence est tout de même envisageable dans le cadre du modèle TB. Dans ce dernier, un couplage impliquant les bandes de valence peut donc exister, altérant ainsi les masses effectives. Ce couplage dépend de la différence entre les bandes énergétiques des bandes qui interagissent. La bande de conduction du matériau hôte est bien plus près en énergie de la bande N que le sont les bandes de valence. Ainsi, dans le cadre du modèle TB, l'effet de l'azote est négligeable sur les bandes de valence.

Pour vérifier si le modèle TB peut être modifié de façon à reproduire une modification des bandes de valence, il faut d'abord procéder à un calcul de ϵ_2 (ou d'absorption) pour ainsi observer les effets du couplage sur les propriétés optiques. Ce type de calculs a été amorcé par Nikolay Shtinkov et nous avons contribué à en simplifier les étapes. Nous suggérons de procéder à une comparaison complète du spectre de ϵ_2 en fonction de la composition d'azote entre les résultats ellipsométriques et TB, de façon à évaluer la variation des contributions des points critiques à ϵ_2 dans le cadre du modèle TB, en fonction du contenu d'azote. Si l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques n'est pas satisfaisant, il serait pertinent d'évaluer comment modifier le modèle théorique pour en tenir compte.

En effet, il est possible d'incorporer l'effet de l'azote sur les bandes de valence en incluant une augmentation de la masse effective dépendante de la composition d'azote considérée. Pour ce faire, l'approximation du cristal virtuel pourrait être utilisée pour faire augmenter linéairement la masse effective des trous légers et des trous de la bande SO avec le contenu en azote. Il faudrait alors comparer les spectres de dispersion pour ϵ_2 des résultats expérimentaux avec ceux des calculs du modèle TB maintenant modifié pour établir si les modifications apportées au modèle TB sont suffisantes pour reproduire le comportement observé.

8.3 : Dégradation des propriétés

D'un autre côté, la forte déformation de la maille cristalline et la faible solubilité de l'azote dans les alliages III-V engendrent des effets hétérogènes qui entraînent une dégradation des propriétés optiques, notamment sous forme d'élargissement des transitions optiques.^{49,50} Cette dégradation devient particulièrement importante lorsque la fraction d'azote x dépasse 0.02. Cette déformation, couplée au potentiel de courte portée de l'azote favorise la création d'agrégats ou de paires. Ceux-ci modifient le potentiel local de plus en plus au fur et à mesure que la quantité d'azote incorporée augmente, puisque la probabilité de former des paires où les atomes d'azotes sont de plus en plus rapprochés augmente.¹⁶

Dans les travaux portant sur l'absorption du GaAsN massif à basse température, le pic excitonique fondamental est observé jusqu'à environ 0.4 % d'azote.⁵⁰ Ce dernier s'estompe alors que le seuil du continuum continue de s'élargir pour des compositions d'azote plus élevées.⁵⁰ Un élargissement de deux à trois fois plus important que lorsque $x \rightarrow 0$ est obtenu, suggérant un mécanisme d'élargissement supplémentaire au désordre compositionnel. Les calculs *ab initio* appliqués au cas volumique ont révélé que la répartition dans l'espace des atomes d'azote et donc la configuration de l'environnement chimique local générerait des fluctuations pouvant s'ajouter à celles liées à la composition.⁵⁰ Les interactions azote-azote, particulièrement sensibles selon la direction $\langle 110 \rangle$, seraient donc à l'origine de l'élargissement anormal des transitions optiques. Cette anisotropie dans l'interaction entre les atomes d'azote soulève cependant la question de l'évolution de l'élargissement des transitions optiques avec l'incorporation d'azote dans le cas où une des directions spatiales est sujette au confinement quantique.

Nous nous sommes attardés au comportement du spectre d'absorption à basse température de PQ de GaAsN/GaAs afin de répondre à cette question. Ces HS quantiques ont aussi l'avantage de se rapprocher des structures utilisées dans les applications optoélectroniques. Étant donné la faible teneur en azote dans les puits et le

fait qu'une direction est confinée, les atomes d'azote dans le puits devraient se répartir davantage dans le plan défini par le PQ que selon la direction de confinement. Ainsi, l'étude de ces structures quantiques est motivée par plusieurs interrogations.

Dans les HS quantiques, nos résultats indiquent que le pic excitonique persiste pour de plus hautes compositions d'azote ($\sim 0.74\%$) avant de disparaître, en raison des effets du confinement quantique. Puisque le seuil d'absorption du continuum s'élargit aussi, c'est en adaptant un modèle de l'absorption optique des composés binaires III-V que nous avons pu avoir accès aux élargissements intrinsèques associés au désordre compositionnel introduit à l'échelle microscopique par l'azote dans le GaAsN. En tenant compte des sources d'élargissement extrinsèques possibles, nous montrons que le très grand élargissement des transitions optiques dans les PQ de GaAsN ne peut pas être attribuable qu'aux seules fluctuations compositionnelles. Par ailleurs, l'évolution de l'élargissement du continuum avec l'azote dans le cas confiné est similaire à celui observé pour le cas massif. À partir d'une composition d'environ 0.26% d'azote, l'élargissement dans le cas confiné devient plus de deux fois plus grand que la valeur attendue pour $x \rightarrow 0$. Ces résultats suggèrent que les PQ de GaAsN sont également sujets aux interactions azote-azote qui peuvent s'établir au-delà d'une certaine composition critique ($x \approx 0.002$ dans le matériau massif), en dépit du confinement quantique. Cet effet configurationnel apparaît donc pertinent pour expliquer l'élargissement des transitions optiques observé.

Chapitre 9 Conclusions, perspectives et recommandations

Une conclusion, c'est quand vous en avez assez de penser.

Herbert Albert Fisher (1865 - 1940)

9.1 : Conclusions

Bien que la commercialisation de dispositifs optoélectroniques à base de nitrures dilués soit imminente, les particularités de ces matériaux font qu'ils demeurent l'objet d'intenses recherches. Les plus récentes études ont démontré que les lasers faits de GaInAsN présentent un plus haut gain que ceux basés sur des matériaux concurrents (GaInAsP, GaInAs, AlGaInAs). En revanche, leur courant de seuil reste encore nettement plus élevé que celui des compétiteurs. L'optimisation de ces caractéristiques repose sur des paramètres comme l'efficacité quantique et l'atténuation, qui découlent directement des propriétés optiques fondamentales des alliages GaInAsN. Une meilleure compréhension de ces propriétés constitue donc une étape nécessaire à l'obtention de dispositifs dont les caractéristiques sont optimisées.

Afin de contribuer à cet effort, nous avons étudié la perturbation des bandes qu'introduit l'azote dans les alliages semi-conducteurs Ga(In)As. Nous nous sommes penchés particulièrement sur la manifestation des effets de l'incorporation de cet atome sur l'évolution des bandes de ces alliages. Cette étude a également permis de constater la graduelle détérioration des propriétés optiques qui occasionne, dans les HS quantiques, l'élargissement de la transition optique fondamentale.

Bien que les modèles polymorphes fournissent la description la plus rigoureuse de la structure de bandes et des propriétés des alliages III-V-N, ils nécessitent l'emploi de calculs complexes et coûteux en temps. À l'opposé, le modèle BAC est un modèle

empirique simple qui décrit relativement bien l'évolution des énergies de transitions optiques principales des nitrures dilués. Cependant, il ne fournit pas de justification physique quant à la formation des bandes et il est limité au point Γ . Dans ce contexte, le modèle TB empirique utilisé se situe entre ces deux extrêmes en offrant une description de la structure de bande des alliages III-V-N valide sur toute la zone de Brillouin et suffisamment simple pour l'étendre au calcul des transitions optiques des HS quantiques. Nous avons montré que sa validité s'étend aux alliages plus complexes que sont le GaInAsN et le GaPN, où un excellent accord est obtenu entre les résultats TB et les valeurs recensées dans la littérature. Par ailleurs, le GaP étant un matériau qui passe d'une bande interdite indirecte à directe par l'incorporation d'azote, cet accord confirme donc aussi la capacité du modèle TB à reproduire les propriétés d'un alliage pour lequel les effets principaux de l'azote se situent en d'autres points critiques que le point Γ . Ainsi, ce modèle TB empirique offre à l'expérimentateur un moyen relativement simple pour approfondir l'analyse de ses résultats.

Par la suite, nous avons analysé l'évolution de la fonction diélectrique de façon suffisamment sensible pour en vérifier la contribution de la transition E_+ . À notre connaissance, nous sommes les premiers à avoir observé cette contribution. Nous avons quantifié cette contribution au moyen de l'analyse de la répartition des forces d'oscillateurs des transitions près du seuil de bande interdite. Ce faisant, nous avons mis en œuvre les moyens nécessaires pour accéder aux propriétés de la structure de bande du GaAsN. Nous avons observé une augmentation de la force d'oscillateur relative de la transition E_+ en fonction de la quantité d'azote incorporée. Étant donné que cette transition apparaît avec l'azote, il n'est pas étonnant qu'elle prenne de l'importance avec une augmentation de la composition d'azote. Or, la découverte que la force d'oscillateur relative de la transition $E_- + \Delta_{so}$ augmentait aussi avec le contenu en azote portait beaucoup plus à conséquences. Il a été clairement montré que le coefficient d'absorption au seuil (et donc la force d'oscillateur) de la transition E_- augmentait légèrement avec l'incorporation d'azote. Puisque la même bande de conduction est impliquée dans les transitions E_- et $E_- + \Delta_{so}$, ces résultats mettent en évidence qu'une perturbation s'opère

également au niveau des bandes de valence. En effet, une réduction de la courbure de la bande SO (augmentation de la masse effective des trous de la bande SO) contribue à augmenter la force d'oscillateur de la transition. Nous émettons l'hypothèse que l'origine similaire de la bande lh devrait aussi mener à un couplage avec la bande de conduction entraînant également la réduction de la courbure de la bande lh (augmenter la masse effective des trous légers). Puisque la bande de trous lourds porte un moment angulaire différent, elle devrait être beaucoup moins affectée par la perturbation. La densité d'états de la bande hh étant dominante par rapport à celle de la bande lh , les effets de la perturbation des bandes de valence seront davantage masqués pour la transition E_- que pour la transition $E_- + \Delta_{so}$. Ceci expliquerait la faible augmentation du coefficient d'absorption au seuil par rapport à la hausse significative de la force d'oscillateur de la transition $E_- + \Delta_{so}$ observées en incorporant plus d'azote.

Ainsi, nous avons raffiné la description de la perturbation des bandes engendrée par la présence d'azote. Alors qu'auparavant l'influence de l'atome d'azote sur les bandes de valence était généralement négligée, nous avons mis en évidence la nécessité d'en tenir compte.

L'étude de l'absorption du GaInAsN nous a également permis de mettre en relief plusieurs autres particularités de ce nitrure dilué vis-à-vis des alliages III-V courants. Le GaInAsN voit également son coefficient d'absorption au seuil augmenter avec l'incorporation d'azote. Cependant, contrairement au GaAsN, la valeur de ce coefficient finit par saturer avec la teneur en azote. Nous montrons qu'une description appropriée de l'absorption optique dans le Ga(In)AsN ne peut se limiter aux seuls effets de l'azote sur la bande de conduction et doit aller au-delà de l'approximation de la masse effective, c'est-à-dire par l'utilisation de la méthode de liaisons fortes ou d'une méthode de type supercellule. De plus, l'incorporation d'indium fait en sorte que la magnitude du seuil d'absorption est systématiquement plus grande dans le cas du GaInAsN que dans celui du GaAsN. Ce comportement est opposé à celui observé en absence d'azote, où la grandeur du coefficient d'absorption au seuil diminue lorsque l'on diminue le contenu

en indium dans le GaInAs. La modification complexe de l'environnement chimique du GaInAs découlant de l'incorporation d'azote pourrait expliquer cette observation. En effet, une augmentation dans la formation de liens In-N n'est pas à écarter et mènerait à un confinement accru des électrons et des trous sur ces liens, résultant en une plus grande efficacité de recombinaison.

La valeur du coefficient d'absorption au seuil du Ga(In)AsN ne double pas lorsque le contenu en azote augmente. Ce résultat est incompatible avec les résultats de Lindsay *et al.*,⁴⁷ qui prévoient un doublement de la masse effective électronique à un très faible contenu d'azote, sur la base de la présence d'états résonants d'azote. Conséquemment, plutôt que d'attribuer l'origine de la transition E_+ à ces états, tel que le décrit Lindsay *et al.*,⁴⁷ nos résultats sont en accord avec les arguments de perte de symétrie invoqués dans la formation de la transition E_+ . Puisque les sous-bandes E_+ et E_- sont de mêmes symétries, la répulsion entre ces niveaux pourrait expliquer le comportement en énergie de la transition E_+ et la forte décroissance de l'énergie de la transition E_- , tout en soulignant, pour cette dernière, que l'effet des états apparaissant dans la bande interdite évoqués par Zunger *et al.*¹⁰⁶ pourrait aussi s'ajouter.

Enfin, nous avons démontré qu'une détérioration des propriétés optiques se produit lorsqu'on incorpore une faible quantité d'azote dans des HS quantiques de GaAsN/GaAs, bien au-delà de ce qui est observé dans les alliages III-V courants. Le pic excitonique fondamental est d'abord observé puis il disparaît lorsque la teneur en azote s'accroît. Simultanément, l'élargissement du seuil d'absorption du continuum augmente pour atteindre plusieurs fois la valeur mesurée pour la plus faible des compositions ($x = 0.0005$). Ces résultats renforcent les conclusions obtenues dans le cas du GaAsN massif, à savoir que l'origine d'un tel élargissement ne peut pas se limiter à la contribution du désordre compositionnel mais doit également impliquer des effets configurationnels.

9.2 : Perspectives et Recommandations

En définitive, les travaux présentés dans cette thèse ont permis d'approfondir certains aspects méconnus de l'influence de l'azote sur les propriétés optoélectroniques d'HS de nitrures dilués. Étant donné la singularité des alliages Ga(In)AsN, nous n'avons aucunement la prétention d'avoir solutionné toutes les interrogations qu'ils soulèvent! Il convient donc d'apporter quelques recommandations à une personne qui voudrait pousser encore plus loin l'étude de ce type de matériaux.

Afin d'analyser précisément le comportement de chacune des bandes de valence (SO, *lh* et *hh*) en fonction de l'incorporation, plusieurs pistes intéressantes se présentent. Dans un premier temps, il serait possible de tirer profit du dopage dans des couches de Ga(In)AsN pour sonder optiquement directement les bandes de valence. En faisant croître des couches dopées fortement p (par un dopage au béryllium par exemple) sur le substrat de GaAs, le semi-conducteur deviendrait dégénéré et le niveau de Fermi entrerait à l'intérieur des bandes créant ainsi des états non occupés au sein même des bandes *hh* et *lh*. Les transitions intrabandes deviendraient alors accessibles aux méthodes optiques, permettant ainsi de préciser encore davantage l'évolution de la force d'oscillateur relative des bandes de valence en fonction de la composition d'azote.

Une autre façon de corroborer le comportement de la courbure des bandes de valence serait d'utiliser la photoémission, qui permet de mesurer une courbe de dispersion des bandes occupées, c'est-à-dire pour les trous. En procédant à l'étude d'échantillons de Ga(In)AsN en fonction de la composition d'azote, nous pourrions comparer les résultats à ceux du GaAs et corroborer l'observation de la perturbation des bandes de valence par l'azote.

D'autre part, des calculs *ab initio* récents⁵⁰ démontrent que le positionnement des atomes d'azote influence leur interaction mutuelle en augmentant ou diminuant la forte décroissance de la bande interdite avec l'azote. Cette interaction est particulièrement

élevée lorsque les atomes d'azote se disposent en chaîne dans la direction $\langle 110 \rangle$ et qu'ils commencent à interagir entre eux. Il serait donc extrêmement intéressant d'étudier comment évolue la valeur de bande interdite en fonction de la teneur en azote pour des substrats orientés selon les plans (001), (111) et (110) afin d'évaluer s'il existe un moyen d'obtenir le maximum d'interaction dû à l'azote.

En ce qui concerne le GaInAsN, peu d'études d'absorption de structures fines des rayons X se sont penchées sur la détermination de l'environnement chimique au sein de couches crues par MOCVD. En procédant à de telles mesures en fonction de la quantité d'azote incorporé, nous pourrions évaluer si la configuration atomique est modifiée par un changement de composition de l'alliage. Nous pourrions donc vérifier si le lien In-N est plus favorisé dans le cas de couches crues par MOCVD plutôt que par MBE. Si tel est le cas, ceci pourrait expliquer le comportement de l'absorption observé pour le Ga(In)AsN massif.

L'analyse du spectre d'absorption près du seuil du Ga(In)AsN a permis de mettre en évidence le fait que le coefficient d'absorption au seuil pour cet alliage ne double pas pour un faible pourcentage d'azote. Dans le cadre des modèles présentés pour décrire le coefficient d'absorption au seuil, ceci implique aussi que la masse effective électronique de l'alliage ne double pas, en incompatibilité avec les résultats de certains travaux récents. Malgré le nombre d'études s'étant penché sur cet aspect, l'évaluation précise du comportement de la masse effective avec l'incorporation d'azote fait encore l'objet de débats. Il est en effet difficile d'obtenir des valeurs précises de masses effectives, parce que la plupart des méthodes utilisées pour la déterminer sont indirectes et font le plus souvent intervenir des approximations, dont celle des bandes paraboliques. Or, le comportement des nitrures dilués s'éloigne de ce cas simplifié. Dans ce contexte, l'évaluation de la masse effective électronique se complexifie. Il apparaît donc important de pouvoir corréler l'ensemble des résultats en cette matière, en prenant un grand soin à distinguer les particularités des techniques ayant mené aux divers résultats de la

littérature (fréquence plasma, facteur gyromagnétique électronique, parabole ajustée sur un résultat théorique, etc...).

Il serait également intéressant d'étudier en détails le comportement du décalage de Stokes en fonction du contenu en azote dans des puits de GaAsN/GaAs de faibles compositions d'azote. En analysant la dépendance du décalage de Stokes en fonction de l'élargissement de la transition excitonique fondamentale (qui dépend de la composition), il serait en effet possible de préciser si les couches du puits sont complètement ou faiblement désordonnées.

Vu l'intérêt pour l'émission du GaPN, qui peut être crû en accord de maille avec le silicium, il serait enfin très intéressant de s'attarder à la transition entre le GaP à bande interdite directe et le GaPN à bande interdite indirecte. Bien que certaines études placent le changement à une fraction de pourcent d'azote, il serait nécessaire de regarder davantage les mécanismes de transition entre les deux régimes.

En dernière analyse, il faut souligner que les travaux entrepris dans la présente thèse contribuent modestement à une meilleure compréhension de l'effet des impuretés isoélectroniques lorsque leur électronégativité et leurs dimensions diffèrent significativement de celles des espèces composant le matériau hôte. L'ensemble des travaux des différents groupes de recherche portant sur le Ga(In)AsN commence à servir de base pour l'exploration de nouveaux types d'alliages présentant des caractéristiques similaires. En effet, depuis 2003, on observe une forte dépendance de la bande interdite en fonction de la composition dans le BeSe(Te) et le GaAs(Bi). Nul doute alors que l'essor de ce type de matériaux contribuera à alimenter la gamme de matériaux et de propriétés offerte aux ingénieurs.

RÉFÉRENCES

1. M. Kutz, *Handbook of Materials Selection* (John Wiley & Sons, New York), Chap. 43, p. 1307.
2. J.F. Geisz et D.J. Friedman, III-N-V semiconductors for solar photovoltaic applications, *Semicond. Sci. and Technol.* 17, 769 (2002).
3. Z.I. Alferov, Nobel Lecture: The double heterostructure concept and its applications in physics, electronics, and technology, *Rev. Mod. Phys.* 73, 767 (2001).
4. A. Luque et S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (John Wiley & Sons, Chichester), Chap. 9.
5. H.G. Grimmeiss et J.W. Allen, Light emitting diodes - How it started, *J. Non-Cryst. Solids* 352, 871 (2006).
6. M.R. Krames, O.B. Shchekin, R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, Ling Z., G. Harbers, et M.G. Craford, Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting, *J. Disp. Technol.* 3, 160 (2007).
7. C.B. Duke et N.Jr. Holonyak, Advances in light-emitting diodes, *Physics Today* 26, 23 (1973).
8. N.Jr. Holonyak, D.R. Scifres, H.M. Macksey, R.D. Dupuis, Y.S. Moroz, C.B. Duke, G.G. Kleiman, et F.V. Williams, Stimulated emission and laser operation (cw, 77K) associated with deep isoelectronic traps in indirect semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 28, 230 (1972).
9. D.R. Scifres, N.Jr. Holonyak, C.B. Duke, G.C. Kleiman, A.B. Kunz, M.G. Craford, W.O. Groves, et A.H. Herzog, Photoluminescence associated with multivalley resonant impurity states above the fundamental band edge: N isoelectronic traps in GaAs_{1-x}P_x, *Phys. Rev. Lett.* 27, 191 (1971).
10. J.W.I. Ager et W. Walukiewicz, Current status of research and development of III-N-V semiconductor alloys, *Semicond. Sci. Technol.* 17, 741 (2002).
11. J.W. Allen, Isoelectronic impurities in semiconductors : a survey of binding mechanisms, *Journal of Phys. C: Solid State Physics* 1936 (1971).
12. D.G. Thomas, J.J. Hopfield, et C.J. Frosch, Isoelectronic traps due to nitrogen in gallium phosphide, *Phys. Rev. Lett.* 15, 857 (1965).

13. S. R. Elliott, *The physics and chemistry of solids* (John Wiley & Sons Ltd, West Sussex (England), 1998), Chap. 6, p. 503.
14. J. Li et L.-W. Wang, Energy levels of isoelectronic impurities by large scale LDA calculations, Phys. Rev. B 67, 33102 (2003).
15. *Tableau des propriétés périodiques des éléments* (Sargent-Welch / VWR Scientific Products, 1996), No. de catalogue S-188806-09.
16. S. Francoeur, Thèse, University of Colorado, 2004.
17. Y. Zhang et A. Mascarenhas, Isoelectronic impurity states in GaAs:N, Phys. Rev. B 61, 15562 (2000).
18. Y. Zhang, B. Fluegel, A. Mascarenhas, H.P. Xin, et C.W. Tu, Optical transitions in the isoelectronically doped semiconductor GaP:N: An evolution from isolated centers, pairs, and clusters to an impurity band, Phys. Rev. B 62, 4493 (2000).
19. F.A. Trumbore, M. Gershenson, et D.G. Thomas, Luminescence due to the isoelectronic substitution of bismuth for phosphorus in gallium phosphide, Appl. Phys. Lett. 9, 4 (1966).
20. S.G. Bishop, B.V. Shanabrook, P.B. Klein, et R.L. Henry, New isoelectronic trap: antimony in indium phosphide, Phys. Rev. B 38, 8469 (1988).
21. B. Fluegel, S. Francoeur, A. Mascarenhas, S. Tixier, E.C. Young, et T. Tiedje, Giant spin-orbit bowing in GaAs_{1-x}Bi_x, Phys. Rev. Lett. 97, 067205 (2006).
22. J.J. Hopfield, D.G. Thomas, et R.T. Lynch, Isoelectronic donors and acceptors, Phys. Rev. Lett. 17, 312 (1966).
23. W. Ruhle, W. Schmid, R. Meck, N. Stath, J.U. Fischbach, I. Strottner, K.W. Benz, et M. Pilkuhn, Isoelectronic impurity states in direct-gap III-V compounds: The case of InP:Bi, Phys. Rev. B 18, 7022 (1978).
24. I. Vurgaftman, J.R. Meyer, et L.R. Ram-Mohan, Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys, J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).
25. W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W.I. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, H.P. Xin, et C.W. Tu, Band anticrossing in III-N-V alloys, Phys. Status Solidi B 223, 75 (2001).
26. C. Skierbiszewski, I. Gorczyca, S.P. Lepkowski, J. Lusakowski, J. Borysiuk, et J. Toivonen, The electron effective mass at the bottom of the GaNAs conduction band, Semicond. Sci. Technol. 19, 1189 (2004).

27. Y. Zhang, A. Mascarenhas, S. K. Deb, H. P. Xin, et C. W. Tu, Heavily nitrogen-doped III-V semiconductors for high-efficiency solar cells, Proceedings of 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2001, p. 1189. IEE.
28. C.W. Tu, III-N-V low-bandgap nitrides and their device applications, J. Phys. Condens. Matter. 13, 7169 (2001).
29. G.S. Kinsey, D.W. Gotthold, A.L. Holmes Jr., et J.C. Campbell, GaNAs resonant-cavity avalanche photodiode operating at 1.064 micron, Appl. Phys. Lett. 77, 1543 (2000).
30. M. Kondow, M. Aoki, S. Nakatsuka, T. Kitatani, et S. Tsuji, High-speed operation of GaInNAs edge emitting lasers, IEEE/LEOS Annual Meeting Conference Proceedings: 15th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society, 2002, p. 159. IEEE.
31. M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, M.C. Larson, K. Nakahara, Y. Yazawa, M. Okai, et K. Uomi, GaInNAs: A novel material for long-wavelength semiconductor lasers, IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron. 3, 719 (1997).
32. M. O. Manasreh, I. A. Buyanova, et W. M. Chen, *Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices, Vol. 21 : Physics and applications of dilute nitrides* (Taylor & Francis Books, Inc., 2004), Chap. 11.
33. K. Uesugi, I. Suemune, T. Hasegawa, T. Akutagawa, et T. Nakamura, Temperature dependence of band gap energies of GaAsN alloys, Appl. Phys. Lett. 76, 1285 (2000).
34. R. Chtourou, F. Bousbih, S.B. Bouzid, F.F. Charfi, J.C. Harmand, G. Ungaro, et L. Largeau, Effect of nitrogen and temperature on the electronic band structure of GaAs_{1-x}N_x, Appl. Phys. Lett. 80, 2075 (2002).
35. H. Yaguchi, S. Kikuchi, Y. Hijikata, S. Yoshida, D. Aoki, et K. Onabe, Photoluminescence study on temperature dependence of band gap energy of GaAsN alloys, Phys. Status Solidi B 228, 273 (2001).
36. W.G. Breiland, A.A. Allerman, J.F. Klem, et K.E. Waldrip, Distributed Bragg reflectors for vertical-cavity surface-emitting lasers, MRS Bull. 27, 520 (2002).
37. P. Salet, F. Gaborit, P. Pagnod-Rossiaux, A. Plais, E. Derouin, J. Pasquier, et J. Jacquet, Room-temperature pulsed operation of 1.3 μm vertical-cavity lasers including bottom InGaAsP/InP multilayer Bragg mirrors, Electron. Lett. 33, 2048 (1997).

38. K. Nakahara, K. Kondow, T. Kitatani, Y. Yazawa, et K. Uomi, Continuous-wave operation of long-wavelength GaInNAs/GaAs quantum well laser, Electron. Lett. 32, 1585 (1996).
39. O. Malis, W.K. Liu, C. Gmachl, J.M. Fastenau, A. Joel, P. Pong, S.W. Bland, et N. Moshegov, MBE development of dilute nitrides for commercial long-wavelength laser applications, J. Cryst. Growth 251, 432 (2003).
40. H. Riechert, GaInNAs/GaAs based long-wavelength edge emitters and VCSELs, 14th Indium Phosphide and Related Materials Conference, May 12-16, 2002, p. 19. IEEE.
41. A. W. Jackson, R. L. Naone, L. M. Chirovsky, S. A. Feld, D. Galt, M. J. Dalberth, J. M. Smith, L. R. Thompson, M. D. Lange, et D. W. Kisker, 1.3 micron InGaAsN VCSELs for telecom and datacom applications, Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering: Semiconductor Lasers for Lightwave Communication Systems, 2001, p. 12. The International Society for Optical Engineering.
42. J.E. Parrott, Choice of an equivalent black body solar temperature, Sol. Energy 51, 195 (1993).
43. D.J. Friedman, J.F. Geisz, S.R. Kurtz, et J.M. Olson, 1-eV solar cells with GaInNAs active layer, J. Cryst. Growth 195, 409 (1998).
44. W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, et S.R. Kurtz, Effect of nitrogen on the band structure of GaInNAs alloys, J. Appl. Phys. 86, 2349 (1999).
45. I. Vurgaftman et J.R. Meyer, Band parameters for nitrogen-containing semiconductors, J. Appl. Phys. 94, 3675 (2003).
46. A. Lindsay et E.P. O'Reilly, Unification of the band anticrossing and cluster-State models of dilute nitride semiconductor alloys, Phys. Rev. Lett. 93, 196402 (2004).
47. F. Masia, G. Pettinari, A. Polimeni, M. Felici, A. Miriametro, M. Capizzi, A. Lindsay, S.B. Healy, E.P. O'Reilly, A. Cristofoli, G. Bais, M. Piccin, S. Rubini, F. Martelli, A. Franciosi, P.J. Klar, K. Volz, et W. Stolz, Interaction between conduction band edge and nitrogen states probed by carrier effective-mass measurements in GaAs_{1-x}N_x, Phys. Rev. B 73, 73201 (2006).
48. C. Skierbiszewski, Experimental studies of the conduction-band structure of GaInNAs alloys, Semicond. Sci. Technol. 17, 803 (2002).

49. X. Yang, J.B. Heroux, M.J. Jurkovic, et W.I. Wang, Photoluminescence of as-grown and thermally annealed InGaAsN/GaAs quantum wells grown by molecular beam epitaxy, J. Vac. Sci. Technol. B 17, 1144 (1999).
50. G. Bentoumi, V. Timoshevskii, N. Madini, M. Cote, R. Leonelli, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, et R.A. Masut, Evidence for large configuration-induced band-gap fluctuations in GaAs_{1-x}N_x alloys, Phys. Rev. B 70, 35315 (2004).
51. I.A. Buyanova, G. Pozina, P.N. Hai, W.M. Chen, H.P. Xin, et C.W. Tu, Type I band alignment in the GaN_xAs_{1-x}/GaAs quantum wells, Phys. Rev. B 63, 033303 (2001).
52. B.Q. Sun, D.S. Jiang, X.D. Luo, Z.Y. Xu, Z. Pan, L.H. Li, et R.H. Wu, Interband luminescence and absorption of GaNAs/GaAs single-quantum-well structures, Appl. Phys. Lett. 76, 2862 (2000).
53. N. Shtinkov, P. Desjardins, et R.A. Masut, Empirical tight-binding model for the electronic structure of dilute GaNAs alloys, Phys. Rev. B 67, 81202 (2003).
54. P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties* (Springer-Verlag, New York, 2001), Chap. 2, p. 22.
55. P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties* (Springer-Verlag, New York, 2001), Chap. 2, p. 65.
56. O. Madelung et M. Schulz, *Semiconductors* (Springer, New York, 1987), Chap. 2, p. 101.
57. S. Zollner, Optical constants and critical-point parameters of GaAs from 0.73 to 6.60 eV, J. Appl. Phys. 90, 515 (2001).
58. M.A. Herman et H. Sitter, MBE growth physics: application to device technology, Microelectron. J. 27, 257 (1996).
59. M. Behet, R. Hoevel, A. Kohl, A. Mesquida Kuesters, B. Opitz, et K. Heime, MOVPE growth of III-V compounds for optoelectronic and electronic applications, Microelectron. J. 27, 297 (1996).
60. M. Weyers et M. Sato, Growth of GaAsN alloys by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition using plasma-cracked NH₃, Appl. Phys. Lett. 62, 1396 (1993).
61. X. Liu, S.G. Bishop, J.N. Baillargeon, et K.Y. Cheng, Band gap bowing in GaP_{1-x}N_x alloys, Appl. Phys. Lett. 63, 208 (1993).

62. J.A. Gupta, W.R. McKinnon, J. Noad, D. Coulas, R.L. Williams, R. Driad, et S.P. McAlister, Thermodynamics of GaN_yAs_{1-y} growth by metalorganic vapor phase epitaxy, J. Cryst. Growth 231, 48 (2001).
63. D. Schlenker, T. Miyamoto, Z. Pan, F. Koyama, et K. Iga, Miscibility gap calculation for Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y} including strain effects, 559 (1999).
64. T. Taliercio, R. Intartaglia, B. Gil, P. Lefebvre, T. Bretagnon, U. Tisch, E. Finkman, J. Salzman, M.-A. Pinault, M. Laugt, et E. Tournie, From GaAs:N to oversaturated GaAsN: analysis of the band-gap reduction, Phys. Rev. B 69, 73303 (2004).
65. P.R.C. Kent, L. Bellaiche, et A. Zunger, Pseudopotential theory of dilute III-V nitrides, Semicond. Sci. Technol. 17, 851 (2002).
66. P.R.C. Kent et A. Zunger, Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys, Phys. Rev. B 64, 115208 (2001).
67. X. Liu, M.-E. Pistol, L. Samuelson, S. Schwetlick, et W. Seifert, Nitrogen pair luminescence in GaAs, Appl. Phys. Lett. 56, 1451 (1990).
68. Y. Zhang, B. Fluegel, M.C. Hanna, J.F. Geisz, L.-W. Wang, et A. Mascarenhas, Effects of heavy nitrogen doping in III-V semiconductors - How well does the conventional wisdom hold for the dilute nitrogen "III-V-N alloys"?, Phys. Status Solidi B 240, 396 (2003).
69. T. Makimoto, H. Saito, T. Nishida, et N. Kobayashi, Excitonic luminescence and absorption in dilute GaAs_{1-x}N_x alloy (x<0.3%), Appl. Phys. Lett. 70, 2984 (1997).
70. I.A. Buyanova, W.M. Chen, et B. Monemar, Electronic properties of Ga(In)NAs alloys, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 6, 1 (2001).
71. X.D. Luo, P.H. Tan, Z.Y. Xu, et W.K. Ge, Selectively excited photoluminescence of GaAs_{1-x}N_x single quantum wells, J. Appl. Phys. 94, 4863 (2003).
72. P. Wei, M. Chicoine, S. Gujrahi, F. Schiettekatte, J.-N. Beaudry, R.A. Masut, et P. Desjardins, Characterization of GaAs_{1-x}N_x epitaxial layers by ion beam analysis, J. Vac. Sci. Technol. A 22, 908 (2004).
73. C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, W. Knap, T. Suski, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, et J.M. Olson, Large, nitrogen-induced increase of the electron effective mass in In_yGa_{1-y}N_xAs_{1-x}, Appl. Phys. Lett. 76, 2409 (2000).

74. Z. Pan, L.H. Li, Y.W. Lin, B.Q. Sun, D.S. Jiang, et W.K. Ge, Conduction band offset and electron effective mass in GaInNAs/GaAs quantum-well structures with low nitrogen concentration, Appl. Phys. Lett. 78, 2217 (2001).
75. E.P. O'Reilly, A. Lindsay, et S. Fahy, Theory of the electronic structure of dilute nitride alloys: beyond the band-anti-crossing model, J. Phys. Condens. Matter. 16, 3257 (2004).
76. P.N. Hai, W.M. Chen, I.A. Buyanova, H.P. Xin, et C.W. Tu, Direct determination of electron effective mass in GaNAs/GaAs quantum wells, Appl. Phys. Lett. 77, 1843 (2000).
77. D.L. Young, J.F. Geisz, et T.J. Coutts, Nitrogen-induced decrease of the electron effective mass in GaAs_{1-x}N_x thin films measured by thermomagnetic transport phenomena, Appl. Phys. Lett. 82, 1236 (2003).
78. Y. Zhang, A. Mascarenhas, H.P. Xin, et C.W. Tu, Formation of an impurity band and its quantum confinement in heavily doped GaAs:N, Phys. Rev. B 61, 7479 (2000).
79. E.P. O'Reilly, A. Lindsay, S. Tomic, et P.J. Klar, Theory of electron confinement and electron effective mass in dilute nitride alloys and heterostructures, Phys. Status Solidi B 241, 3099 (2004).
80. P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties* (Springer-Verlag, New York, 2001), Chap. 2, p. 71.
81. S. Fahy et E.P. O'Reilly, Intrinsic limits on electron mobility in dilute nitride semiconductors, Appl. Phys. Lett. 83, 3731 (2003).
82. I. Buyanova et W. Chen, *Physics and Applications of Dilute Nitrides* (Taylor & Francis, New York, 2004), Chap. 2, p. 23.
83. E. P. O'Reilly, A. Lindsay, S. Fahy, S. Tomic, et P. J. Klar, *Dilute nitride semiconductors* (Elsevier, Amsterdam, 2005), Chap. 11, p. 361.
84. S.R. Kurtz, N.A. Modine, E.D. Jones, A.A. Allerman, et J.F. Klem, Insights into the electronic properties of InGaAsN: the effect of nitrogen from band structure to devices, Semicond. Sci. Technol. 17, 843 (2002).
85. M. R. Brozel et G. E. Stillman, *Properties of Gallium Arsenide* (Institution of Engineering and Technology, 1996), Chap. 2, p. 42.

86. M. Kozhevnikov, V. Narayanamurti, C.V. Reddy, H.P. Xin, C.W. Tu, A. Mascarenhas, et Y. Zhang, Evolution of GaAs/sub 1-x/N/sub x/ conduction states and giant Au/GaAs_{1-x}N_x Schottky barrier reduction studied by ballistic electron emission spectroscopy, Phys. Rev. B 61, 7861 (2000).
87. G. Leibiger, V. Gottschalch, B. Rheinlander, J. Sik, et M. Schubert, Nitrogen dependence of the GaAsN interband critical points E_1 and $E_1 + \Delta_1$ determined by spectroscopic ellipsometry, Appl. Phys. Lett. 77, 1650 (2000).
88. P.J. Klar, H. Gruning, W. Heimbrod, J. Koch, F. Hohnsdorf, W. Stolz, P.M.A. Vicente, et J. Camassel, From N isoelectronic impurities to N-induced bands in the GaN_xAs_{1-x} alloy, Appl. Phys. Lett. 76, 3439 (2000).
89. W. Shan, W. Walukiewicz, J.W.I. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, et S.R. Kurtz, Band anticrossing in GaInNAs alloys, Phys. Rev. Lett. 82, 1221 (1999).
90. S. Francoeur, M.J. Seong, M.C. Hanna, J.F. Geisz, A. Mascarenhas, H.P. Xin, et C.W. Tu, Origin of the nitrogen-induced optical transitions in GaAs_{1-x}N_x, Phys. Rev. B 68, 75207 (2003).
91. J. Endicott, A. Patane, J. Ibanez, L. Eaves, M. Bissiri, M. Hopkinson, R. Airey, et G. Hill, Magnetotunneling spectroscopy of dilute Ga(AsN) quantum wells, Phys. Rev. Lett. 91, 126802 (2003).
92. C. Skierbiszewski, P. Perlin, P. Wisniewski, T. Suski, J.F. Geisz, K. Hingerl, W. Jantsch, D.E. Mars, et W. Walukiewicz, Band structure and optical properties of In_yGa_{1-y}As_{1-x}N_x alloys, Phys. Rev. B 65, 035207 (2002).
93. W.K. Hung, M.Y. Chern, Y.F. Chen, Z.L. Yang, et Y.S. Huang, Optical properties of GaAs_{1-x}N_x on GaAs, Phys. Rev. B 62, 13028 (2000).
94. S. Matsumoto, H. Yaguchi, S. Kashiwase, T. Hashimoto, S. Yoshida, D. Aoki, et K. Onabe, Optical characterization of metalorganic vapor-phase epitaxy-grown GaAs_{1-x}N_x alloys using spectroscopic ellipsometry, J. Cryst. Growth 221, 481 (2000).
95. W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J. Wu, J.W.I. Ager, H.P. Xin, et C.W. Tu, Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys, Appl. Phys. Lett. 76, 3251 (2000).
96. J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, Y.G. Hong, H.P. Xin, et C.W. Tu, Band anticrossing in GaP_{1-x}N_x alloys, Phys. Rev. B 65, 241303-4 (2002).

97. J. Wu, W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H.P. Xin, et C.W. Tu, Effect of band anticrossing on the optical transitions in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ multiple quantum wells, Phys. Rev. B 64, 085320 (2001).
98. R. Kudrawiec, G. Sek, J. Misiewicz, L.H. Li, et J.C. Harmand, Experimental investigation of the C_{MN} matrix element in the band anticrossing model for GaAsN and GaInAsN layers, Solid State Commun. 129, 353 (2004).
99. N.G. Szewacki et P. Boguslawski, GaAs:N vs GaAs:B alloys: Symmetry-induced effects, Phys. Rev. B 64, 161201 (2001).
100. Y. Zhang, S. Francoeur, A. Mascarenhas, H.P. Xin, et C.W. Tu, Electronic structure of heavily and randomly nitrogen doped GaAs near the fundamental band gap, Phys. Status Solidi B 228, 287 (2001).
101. Y. Zhang, A. Mascarenhas, H.P. Xin, et C.W. Tu, Scaling of band-gap reduction in heavily nitrogen doped GaAs, Phys. Rev. B 63, 161303 (2001).
102. H.M. Cheong, Y. Zhang, A. Mascarenhas, et J.F. Geisz, Nitrogen-induced levels in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x/\text{GaAs}$ studied with resonant Raman scattering, Phys. Rev. B 61, 13687 (2000).
103. B. Fluegel, A. Mascarenhas, A.J. Ptak, S. Tixier, E.C. Young, et T. Tiedje, E_{+} transition in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ and $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}$ due to isoelectronic-impurity-induced perturbation of the conduction band, Phys. Rev. B 76, 155209 (2007).
104. A. Lindsay, S. Tomic, et E.P. O'Reilly, Derivation of a 10-band k.p model for dilute nitride semiconductors, Solid-State Electron. 47, 443 (2003).
105. E.P. O'Reilly, A. Lindsay, S. Tomic, et M. Kamal-Saadi, Tight-binding and k.p models for the electronic structure of Ga(In)NAs and related alloys, Semicond. Sci. Technol. 17, 870 (2002).
106. P. R. C. Kent, *Dilute nitride semiconductors* (Elsevier, Amsterdam, 2005), Chap. 12, p. 406.
107. J.D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, et S.R. Kurtz, Nitrogen-activated transitions, level repulsion, and band gap reduction in $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ with $x < 0.03$, Phys. Rev. Lett. 82, 3312 (1999).
108. R.S. Goldman, R.M. Feenstra, B.G. Briner, M.L. O'Steen, et R.J. Hauenstein, Atomic-scale structure and electronic properties of GaN/GaAs superlattices, Appl. Phys. Lett. 69, 3698 (1996).

109. Y. Zhang, A. Mascarenhas, H.P. Xin, et C.W. Tu, Valence-band splitting and shear deformation potential of dilute GaAs_{1-x}N_x, Phys. Rev. B 61, 4433 (2000).
110. M.H. Ya, Y.F. Chen, et Y.S. Huang, Nonlinear behaviors of valence-band splitting and deformation potential in dilute GaAs_{1-x}N_x alloys, J. Appl. Phys. 92, 1446 (2002).
111. G. Leibiger, V. Gottschalch, B. Rheinlander, J. Sik, et M. Schubert, Nitrogen dependence of the GaAsN interband critical points E₁ and E₁+Δ₁ determined by spectroscopic ellipsometry, Appl. Phys. Lett. 77, 1650 (2000).
112. J.D. Perkins, A. Mascarenhas, Y. Zhang, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, et S.R. Kurtz, Nitrogen-activated transitions, level repulsion, and band gap reduction in GaAs_{1-x}N_x with x<0.03, Phys. Rev. Lett. 82, 3312 (1999).
113. V. Timoshevskii, M. Côté, G. Gilbert, R. Leonelli, S. Turcotte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, S. Larouche, L. Martinu, et R.A. Masut, Experimental and theoretical studies of the E₊ optical transition in GaAsN alloys, Phys. Rev. B 74, 165120 (2006).
114. A. Mascarenhas, S. Francoeur, et S. Yoon, *Dilute nitride semiconductors* (Elsevier, Amsterdam, 2005), Chap. 6, p. 188.
115. G. Ciatto, F. Boscherini, F. D'Acapito, D. De Salvador, D. Batchelor, R. Carboni, L. Grenouillet, H. Mariette, et S. Mobilio, Lattice location of N in In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y dilute nitrogen alloys, Phys. Scr. T115, 356 (2005).
116. K. Uno, M. Yamada, I. Tanaka, O. Ohtsuki, et T. Takizawa, Thermal annealing effects and local atomic configurations in GaInNAs thin films, J. Cryst. Growth 278, 214 (2005).
117. V. Lordi, V. Gambin, S. Friedrich, T. Funk, T. Takizawa, K. Uno, et J.S. Harris, Nearest-neighbor configuration in (GaIn)(NAs) probed by x-ray absorption spectroscopy, Phys. Rev. Lett. 90, 145505 (2003).
118. G. Ciatto, F. Boscherini, F. D'Acapito, S. Mobilio, H.V.H.G. Baldassarri, A. Polimeni, M. Capizzi, D. Gollub, et A. Forchel, Atomic ordering in (InGa)(AsN) quantum wells: An In K-edge X-ray absorption investigation, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 200, 34 (2003).
119. Y.L. Soo, S. Huang, Y.H. Kao, J.G. Chen, S.L. Hulbert, J.F. Geisz, S. Kurtz, J.M. Olson, S.R. Kurtz, E.D. Jones, et A.A. Allerman, Local structures and interface morphology of In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y thin films grown on GaAs, Phys. Rev. B 60, 13605 (1999).

120. J.-N. Beaudry, R.A. Masut, P. Desjardins, P. Wei, M. Chicoine, G. Bentoumi, R. Leonelli, F. Schiettekatte, et S. Guillon, Organometallic vapor phase epitaxy of GaAs_{1-x}N_x alloy layers on GaAs(001): nitrogen incorporation and lattice parameter variation, J. Vac. Sci. Technol. A 22, 771 (2004).
121. L. Bellaiche, Band gaps of lattice-matched (Ga,In)(As,N) alloys, Appl. Phys. Lett. 75, 2578 (1999).
122. K. Momose, H. Yonezu, Y. Fujimoto, Y. Furukawa, Y. Motomura, et K. Aiki, Dislocation-free and lattice-matched Si/GaP_{1-x}N_x/Si structure for photo-electronic integrated systems, Appl. Phys. Lett. 79, 4151 (2001).
123. S. Turcotte, N. Shtinkov, P. Desjardins, R.A. Masut, et R. Leonelli, Empirical tight-binding calculations of the electronic structure of dilute III-V-N semiconductor alloys, J. Vac. Sci. Technol. A 22, 776 (2004).
124. I.A. Buyanova, W.M. Chen, C.W. Tu, A. Polimeni, et M. Capizzi, Electronic structure of GaNP: Insights from optical studies, 11, 390 (2003).
125. J.-Y. Yeh, N. Tansu, et L.J. Mawst, Long wavelength MOCVD grown InGaAsN-GaAsN quantum well lasers emitting at 1.378-1.41 micron, Electron. Lett. 40, 739 (2004).
126. A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, A.E. Botchkarev, N.N. Nelson, M.M.E. Fahmi, J.A. Griffin, A. Khan, S. Noor Mohammad, D.K. Johnstone, V.T. Bublik, K.D. Chsherbachev, M.I. Voronova, et V.S. Kasatochkin, Optical properties and defects in GaAsN and InGaAsN films and quantum well structures, Solid-State Electron. 46, 2147 (2002).
127. I.A. Buyanova, G. Pozina, P.N. Hai, N.Q. Thinh, J.P. Bergman, W.M. Chen, H.P. Xin, et C.W. Tu, Mechanism for rapid thermal annealing improvements in undoped GaN_xAs_{1-x}/GaAs structures grown by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. 77, 2325 (2000).
128. E.V.K. Rao, A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, et M. Juhel, Optical properties of low band gap GaAs_{1-x}N_x layers: influence of post-growth treatments, Appl. Phys. Lett. 72, 1409 (1998).
129. S.G. Spruytte, C.W. Coldren, J.S. Harris, W. Wampler, P. Krispin, K. Ploog, et M.C. Larson, Incorporation of nitrogen in nitride-arsenides: Origin of improved luminescence efficiency after anneal, J. Appl. Phys. 89, 4401 (2001).

130. L. Wei, M. Pessa, T. Ahlgren, et J. Dekker, Origin of improved luminescence efficiency after annealing of Ga(In)NAs materials grown by molecular beam epitaxy, Photodetector Materials and Devices VII, 21-23 Jan. 2002: Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2002, p. 207. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.
131. V. Gambin, W. Ha, M. Wistey, S. Kim, et J. S. Harris, GaInNAs material properties for long wavelength opto-electronic devices, Progress in Semiconductor Materials for Optoelectronic Applications, 2002, p. 333. Materials Research Society.
132. H.P. Xin, K.L. Kavanagh, M. Kondow, et C.W. Tu, Effects of rapid thermal annealing on GaInNAs/GaAs multiple quantum wells, J. Cryst. Growth 201-202, 419 (1999).
133. N. Balkan, S. Mazzucato, A. Erol, C.J. Hepburn, R.J. Potter, A. Boland-Thoms, A.J. Vickers, P.R. Chalker, T.B. Joyce, et T.J. Bullough, Effect of fast thermal annealing on the optical spectroscopy in MBE- and CBE-grown GaInNAs/GaAs QWs: Blue shift versus red shift, IEE Proc., Optoelectron. 151, 284 (2004).
134. H. Yonezu, Control of structural defects in group III-V-N alloys grown on Si, Semicond. Sci. Technol. 17, 762 (2002).
135. D.A. Livshits, A.Yu. Egorov, et H. Riechert, 8 W continuous wave operation of InGaAsN lasers at 1.3 micron, Electron. Lett. 36, 1381 (2000).
136. K.D. Choquette, J.F. Klem, A.J. Fischer, O. Blum, A.A. Allerman, I.J. Fritz, S.R. Kurtz, W.G. Breiland, R. Sieg, K.M. Geib, J.W. Scott, et R.L. Naone, Room temperature continuous wave InGaAsN quantum well vertical-cavity lasers emitting at 1.3 micron, Electron. Lett. 36, 1388 (2000).
137. M. Fischer, M. Reinhardt, et A. Forchel, GaInAsN/GaAs laser diodes operating at 1.52 micron, Electron. Lett. 36, 1208 (2000).
138. L. Bellaiche, S.-H. Wei, et A. Zunger, Localization and percolation in semiconductor alloys: GaAsN vs. GaAsP, Phys. Rev. B 54, 17568 (1996).
139. L. Bellaiche, S.-H. Wei, et A. Zunger, Band gaps of GaPN and GaAsN alloys, Appl. Phys. Lett. 70, 3558 (1997).
140. A. Lindsay et E.P. O'Reilly, Theory of enhanced bandgap non-parabolicity in GaN_xAs_{1-x} and related alloys, Solid State Commun. 112, 443 (1999).

141. P. Krispin, S.G. Spruytte, J.S. Harris, et K.H. Ploog, Electrical depth profile of p-type GaAs/Ga(As, N)/GaAs heterostructures determined by capacitance-voltage measurements, J. Appl. Phys. 88, 4153 (2000).
142. P.J. Klar, H. Gruning, W. Heimbrod, J. Koch, W. Stolz, P.M.A. Vicente, A.M.K. Saadi, A. Lindsay, et E.P. O'Reilly, Pressure and temperature dependent studies of GaN_xAs_{1-x}/GaAs quantum well structures, Phys. Status Solidi B 223, 163 (2001).
143. H. Dumont, L. Auvray, Y. Monteil, F. Saidi, F. Hassen, et H. Maaref, Radiative N-localized recombination and confinement in GaAsN/GaAs epilayers and quantum well structures, Opt. Mater. 24, 303 (2003).
144. B. Gil et P. Bigenwald, Exciton binding energies and oscillator strengths in GaAsN-GaAs quantum wells, Phys. Status Solidi A 183, 111 (2001).
145. P.J. Klar, H. Gruning, W. Heimbrod, G. Weiser, J. Koch, K. Volz, W. Stolz, S.W. Koch, S. Tomic, S.A. Choulis, T.J.C. Hosea, E.P. O'Reilly, M. Hofmann, J. Hader, et J.V. Moloney, Interband transitions of quantum wells and device structures containing Ga(N, As) and (Ga, In)(N, As), Semicond. Sci. Technol. 17, 830 (2002).
146. S. Sakai, Y. Ueta, et Y. Terauchi, Band gap energy and band lineup of III-V alloy semiconductors incorporating nitrogen and boron, Japan. J. of Appl. Phys. Part 1, 32, 4413 (1993).
147. T. Kitatani, M. Kondow, T. Kikawa, Y. Yazawa, M. Okai, et K. Uomi, Analysis of band offset in GaNAs/GaAs by X-ray photoelectron spectroscopy, Japan. J. of Appl. Phys. Part 1, 38, 5003 (1999).
148. N. Shtinkov, S. Turcotte, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, et R.A. Masut, Electronic and optical properties of GaAsN/GaAs quantum wells: a tight-binding study, J. Vac. Sci. Technol. A 22, 1606 (2004).
149. A.Yu. Egorov, V.A. Odnoblyudov, N.V. Krizhanovskaya, V.V. Mamutin, et V.M. Ustinov, Band-edge line-up in GaAs/GaAsN/InGaAs heterostructures, Fiz. Tekh. Poluprovdn. 36, (2002).
150. A.Yu. Egorov, V.A. Odnoblyudov, V.V. Mamutin, A.E. Zhukov, A.F. Tsatsul'nikov, N.V. Krizhanovskaya, V.M. Ustinov, Y.G. Hong, et C.W. Tu, Valence band structure of GaAsN compounds and band-edge lineup in GaAs/GaAsN/InGaAs heterostructures, J. Cryst. Growth 251, 417 (2003).

151. A. Ougazzaden, Y. Le Bellego, E.V.K. Rao, J.L. Leprince, et G. Patriarche, Metal organic vapor phase epitaxy growth of GaAsN on GaAs using dimethylhydrazine and tertiarybutylarsine, Appl. Phys. Lett. 70, 2861 (1997).
152. T. Schmidtling, M. Klein, U.W. Pohl, et W. Richter, Metal organic vapor phase epitaxy of GaAsN/GaAs quantum wells using tertiarybutylhydrazine, GaN and Related Alloys 3 (2000).
153. A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, V.M. Ustinov, V.V. Mamutin, S.V. Ivanov, V.N. Zhmerik, A.F. Tsatsulinikov, D.A. Bedarev, et P.S. Kop'ev, GaAsN/GaAs and InGaAsN/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy, Pis'ma Zh. Tekh. Fiz. 24, 81 (1998).
154. G. Pozina, I.G. Ivanov, B. Monemar, J.V. Thordson, et T.G. Andersson, Optical properties of GaNAs grown by MBE, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 3, 1 (1998).
155. H.P. Xin et C.W. Tu, GaInNAs/GaAs multiple quantum wells grown by gas-source molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. 72, 2442 (1998).
156. A.R. Kovsh, J.S. Wang, L. Wei, R.S. Shiao, J.Y. Chi, B.V. Volovik, A.F. Tsatsul'nikov, et V.M. Ustinov, Molecular beam epitaxy growth of GaAsN layers with high luminescence efficiency, J. Vac. Sci. Technol. B 20, 1158 (2002).
157. J.S. Wang, A.R. Kovsh, L. Wei, J.Y. Chi, Y.T. Wu, P.Y. Wang, et V.M. Ustinov, MBE growth of high-quality GaAsN bulk layers, Nanotechnology 12, 430 (2001).
158. I. Suemune, K. Uesugi, et T.-Y. Seong, Growth and structural characterization of III-N-V semiconductor alloys, Semicond. Sci. and Technol. 17, 755 (2002).
159. Y.W. Lin, Z. Pan, L.H. Li, Z.Q. Zhou, H. Wang, et W. Zhang, Epitaxial growth of GaNAs/GaAs heterostructure materials, Thin Solid Films 368, 249 (2000).
160. S. Dhar, N. Halder, J. Kumar, et B.M. Arora, Observation of a 0.7 eV electron trap in dilute GaAsN layers grown by liquid phase epitaxy, Appl. Phys. Lett. 85, 964 (2004).
161. S. Dhar, N. Halder, A. Mondal, B. Bansal, et B.M. Arora, Detailed studies on the origin of nitrogen-related electron traps in dilute GaAsN layers grown by liquid phase epitaxy, Semicond. Sci. and Technol. 20, 1168 (2005).
162. G. Bentoumi, Z. Yaiche, R. Leonelli, J.-N. Beaudry, P. Desjardins, et R.A. Masut, Low temperature emission in dilute GaAsN alloys grown by metalorganic vapor phase epitaxy, J. Appl. Phys. 103, 063526 (2008).

163. S. Takagi, Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion, Acta Crystallogr. 15, 1311 (1962).
164. D. Taupin, The dynamic theory of the diffraction of X-rays by deformed crystals, Bull. Soc. Franc. Mineral. et de Cristall. 88, 469 (1964).
165. X.Q. Zhang, S. Ganapathy, I. Suemune, H. Kumano, K. Uesugi, Y. Nabetani, et T. Matsumoto, Improvement of InAs quantum-dot optical properties by strain compensation with GaNAs capping layers, Appl. Phys. Lett. 83, 4524 (2003).
166. P. Vogl, P. Hjalmarsen, et J.D. Dow, A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductor, J. Phys. Chem. Solids 44, 365 (1983).
167. J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, et F. Bassani, Empirical spds* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters, Phys. Rev. B 57, 6493 (1998).
168. J.C. Slater et G.F. Koster, Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, Phys. Rev. 94, 1498(1954).
169. Ren S. Y., X. Chen, et J.D. Dow, Tight-binding sp^3d^5 hamiltonian for Si, J. Phys. Chem. Solids 59, 403 (1998).
170. D. J. Chadi, Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors. Phys. Rev. B 16, 790 (1977).
171. AT&T, Bell Laboratories, University of Tennessee, et Oak Ridge National Laboratory, Librairie LAPACK [en ligne] Disponible :
<http://www.netlib.org/lapack/>,
172. F. Garcia-Moliner et V. R. Velasco, *Theory of single and multiple interfaces* (World Scientific, Singapore, 1992), Chap. 2, p. 29.
173. W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (W. H. Freeman & Company, San Francisco, 1980), Chap. 2, p. 31.
174. W. Shan, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz, D.J. Friedman, J.M. Olson, S.R. Kurtz, et C. Nauka, Effect of nitrogen on the electronic band structure of group III-N-V alloys, Phys. Rev. B 62, 4211 (2000).
175. G. Leibiger, V. Gottschalch, V. Riede, M. Schubert, J.N. Hilfiker, et T.E. Tiwald, Interband transitions and phonon modes in $B_xGa_{1-x}As$ ($0 \leq x \leq 0.03$) and GaN_yAs_{1-y} ($0 \leq y \leq 0.037$): a comparison, Phys. Rev. B 67, 195205 (2003).

176. J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors* (Dover Publications, Inc., New York, 1971), Chap. 3, p. 34.
177. A.T. Collins, Errors in the measurement of optical absorption coefficients, J. Phys. E 15, 1000 (1982).
178. M. Cardona, *Solid State Physics : Supplement 11. Modulation spectroscopy* (Academic Press, Inc., New York, 1969).
179. D.E. Aspnes, Third-derivative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance, Surf. Sci. 37, 418 (1973).
180. J.A.N.T. Soares, D. Beliaev, R. Enderlein, L.M.R. Scolfaro, M. Saito, et J.R. Leite, Photorefectance investigations of semiconductor device structures, Mat. Sci. and Eng. B 35, 267 (1995).
181. L. Long et J. Schreiber, Application of photorefectance spectroscopy to optoelectronic materials and devices, Thin Solid Films 450, 60 (2004).
182. R. Wang et D. Jiang, Photorefectance spectroscopy of semi-insulating GaAs, J. Appl. Phys. 72, 3826 (1992).
183. R.E. Nahory et J.L. Shay, Reflectance modulation by the surface field in GaAs, Phys. Rev. Lett. 21, 1569 (1968).
184. J. Misiewicz, P. Sitarek, G. Sek, et R. Kudrawiec, Semiconductor heterostructures and device structures investigated by photorefectance spectroscopy, Mater. Sci. 21, 263 (2003).
185. K. Vedam, Spectroscopic ellipsometry: a historical overview, 2nd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, 12-15 May 1997: Thin Solid Films, 1998, p. 1. Elsevier.
186. R. W. Collins, I. An, H. Fujiwara, J. Lee, Lu Yiwei, J. Koh, et P. I. Rovira, Advances in multichannel spectroscopic ellipsometry, 2nd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, 12-15 May 1997: Thin Solid Films, 1998, p. 18. Elsevier.
187. D.E. Aspnes, W.E. Quinn, et S. Gregory, Application of ellipsometry to crystal growth by organometallic molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. 56, 2569 (1990).
188. D.E. Aspnes, Characterization of materials by spectroscopic ellipsometry, Spectroscopic Characterization Techniques for Semiconductor Technology, 1984, p. 60. SPIE.

189. D.E. Aspnes, Interface ellipsometry: an overview, Proceedings of an International Conference on Non-Traditional Approaches to the Study of the Solid-Electrolyte Interface, 24-27 Sept. 1979: Surface Science, 1980, p. 84. Elsevier.
190. D.E. Aspnes, *Spectroscopic ellipsometry of solids in Optical properties of solids-new developments* (ed. B. O. Seraphin, Amsterdam, 1975), pp. 799-840 .
191. J. A. Woollam, *Ellipsometry, variable angle spectroscopic in Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1999), p. 109.
192. J.A. Woollam, B. Johs, C.M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, et C.L. Bungay, Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part I: Basic Theory and Typical Applications., Crit. Rev. of Opt. Sci. and Techn. CR72, 1 (1999).
193. B. Johs, J.A. Woollam, C.M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, et C.L. Bungay, Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part II: Advanced Applications., Crit. Rev. of Opt. Sci. and Techn. CR72, 29 (1999).
194. H. G. Tompkins et I. A. Eugene, *Handbook of ellipsometry* (William Andrew Publishing/Noyes , New York, 2005).
195. J.W. Garland, C.C. Kim, H. Abad, et P.M. Raccah, Determination of accurate critical-point energies, linewidths and line shapes from spectroscopic ellipsometry data, Thin Solid Films 233, 148 (1993).
196. C.C. Kim, J.W. Garland, H. Abad, et P.M. Raccah, Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation, Phys. Rev. B 45, 11749 (1992).
197. S. Adachi, Model dielectric constants of GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb, Phys. Rev. B 35, 7454 (1987).
198. C.K. Kim et Y.H. Lee, Thermal characteristics of optical gain for GaInNAs quantum wells at 1.3 μ m, Appl. Phys. Lett. 79, 3038 (2001).
199. S.R. Kurtz, N.A. Modine, E.D. Jones, A.A. Allerman, et J.F. Klem, Insights into the electronic properties of ingaasn: The effect of nitrogen from band structure to devices, Semicond. Sci. Technol. 17, 843 (2002).
200. L. Bellaiche, S.-H. Wei, et A. Zunger, Band gaps of GaPN and GaAsN alloys, Appl. Phys. Lett. 70, 3558 (1997).

201. L. Bellaiche, S.-H. Wei, et A. Zunger, Composition dependence of interband transition intensities in GaPN, GaAsN, and GaPAs alloys, Phys. Rev. B 56, 10233 (1997).
202. S. Nakajima, H. Ohshiba, Tao Yang, et S. Sakai, Electronic structure of GaP_{1-x}N_x alloys determined using pseudopotentials and Gaussian orbitals, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 35, 5602 (1996).
203. K. Kassali et N. Bouarissa, Effect of nitrogen concentration on electronic energy bands of Ga_{1-x}In_xN_yAs_{1-y} alloys, Microelectron. Eng. 54, 277 (2000).
204. P.R.C. Kent et A. Zunger, Evolution of III-V nitride alloy electronic structure: the localized to delocalized transition, Phys. Rev. Lett. 86, 2613 (2001).
205. J. Wu, W. Walukiewicz, et E.E. Haller, Band structure of highly mismatched semiconductor alloys: Coherent potential approximation, Phys. Rev. B 65, 233210 (2002).
206. R. Scholz, J.-M. Jancu, F. Beltram, et F. Bassani, Calculation of electronic states in semiconductor heterostructures with an empirical spds* tight-binding model, Phys. Status Solidi B 217, 449 (2000).
207. A.Y. Egorov, D. Bernklau, B. Borchert, S. Illek, D. Livshits, A. Rucki, M. Schuster, A. Kaschner, A. Hoffmann, Gh. Dumitras, M.C. Amann, et H. Riechert, Growth of high quality InGaAsN heterostructures and their laser application, J. of Cryst. Growth 227-228, 545 (2001).
208. R.J. Kaplar, A.R. Arehart, S.A. Ringel, A.A. Allerman, R.M. Sieg, et S.R. Kurtz, Deep levels and their impact on generation current in Sn-doped InGaAsN, J. Appl. Phys. 90, 3405 (2001).
209. A.E. Botchkarev, N.N. Nelson, J.A. Griffin, A. Khan, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, M.M.E. Fahmi, S. Noor Mohammad, D.K. Johnstone, V.T. Bublik, K.D. Chsherbachev, et M.I. Voronova, Interface properties and deep levels in InGaAsN/GaAs and GaAsN/GaAs heterojunctions, Solid-State Electron. 46, 2141 (2002).
210. G. Leibiger, V. Gottschalch, M. Schubert, G. Benndorf, et R. Schwabe, Evolution of the optical properties of III-V nitride alloys: Direct band-to-band transitions in GaN_yP_{1-y} (0 ≤ y ≤ 0.029), Phys. Rev. B 65, 245207-6 (2002).
211. J. Wu, W. Shan, et W. Walukiewicz, Band anticrossing in highly mismatched III-V semiconductor alloys, Semicond. Sci. Technol. 17, 860 (2002).

212. G.Y. Rudko, I.A. Buyanova, W.M. Chen, H.P. Xin, et C.W. Tu, Temperature dependence of the $\text{GaN}_x\text{P}_{1-x}$ band gap and effect of band crossover, Appl. Phys. Lett. 81, 3984 (2002).
213. A. Mascarenhas et Y. Zhang, Dilute nitride based III-V alloys for laser and solar cell applications, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5, 253 (2001).
214. M. Kondow, T. Kitatani, S. Nakatsuka, Y. Yazawa, et M. Okai, GaInNAs laser diode for high temperature operation, Proceedings of the 2nd Optoelectronics and Communications Conference, 1998, p. 168. OECC '97 Organizing Committee.
215. A. Mascarenhas, S. Francoeur, et S. Yoon, *Dilute nitride semiconductors* (Elsevier, Amsterdam, 2005), Chap. 6, p. 179.
216. G. Leibiger, V. Gottschalch, B. Rheinlander, J. Sik, et M. Schubert, Model dielectric function spectra of GaAsN for far-infrared and near-infrared to ultraviolet wavelengths, J. Appl. Phys. 89, 4927 (2001).
217. P. Cova, R.A. Masut, J.F. Currie, A. Bensaada, R. Leonelli, et C.A. Tran, Effet des paramètres de croissance sur les couches épitaxiales d'InP obtenues par MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) à basse pression, Can. J. Phys. 69, 412 (1991).
218. J.-N. Beaudry, N. Shtinkov, R.A. Masut, P. Desjardins, et R.J.J. Rioboo, Compositional dependence of the elastic constants of dilute $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ alloys, J. Appl. Phys. 101, 113507 (2007).
219. E. B. Brown, *Modern Optics* (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1965), Chap. 3, p. 114.
220. D.E. Aspnes et J.E. Rowe, Asymptotic convolution integral for electric field effects on the interband dielectric function, Solid State Commun. 8, 1145 (1970).
221. P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, et M. Cardona, Interband critical points of GaAs and their temperature dependence, Phys. Rev. B 35, 9174 (1987).
222. J.W. Garland, C.C. Kim, H. Abad, et P.M. Raccach, Determination of accurate critical-point energies, linewidths and line shapes from spectroscopic ellipsometry data, Thin Solid Films 233, 148 (1993).
223. S. Zollner, Model dielectric functions for native oxides on compound semiconductors, Appl. Phys. Lett. 63, 2523 (1993).

224. The starting values for the fitting process are selected in the following way: energies are taken from the results of PR fits for the three CPs, widths and amplitudes of the E_- and $E_- + \Delta_{so}$ CPs are those of GaAs (WVase32 software, University Nebraska-Lincoln (UNL) database); the starting parameters of the split-off transition also serve as the starting parameters for the E_+ CP (except the energy). Unless the VASE fits can be improved by letting the energy parameter to vary for a given transition, this parameter is fixed to that obtained from the corresponding PR fit, due to the very good agreement between the transition energies found for both experimental techniques. This again allows the reduction of VASE fitting parameters.
225. U. Tisch, E. Finkman, et J. Salzman, Fine structure of the $E_1 + \Delta_1$ critical point in GaAsN, Phys. Rev. B 65, 153204 (2002).
226. M.D. Sturge, Optical absorption of gallium arsenide between 0.6 and 2.75 eV, Phys. Rev. 127, 768 (1962).
227. R. Kudrawiec, G. Sek, K. Ryczko, J. Misiewicz, et J.C. Harmand, Photoreflectance investigations of oscillator strength and broadening of optical transitions for GaAsSb-GaInAs/GaAs bilayer quantum wells, App. Phys. Lett. 84, 3453 (2004).
228. J.A. Woollam Co. WVASEW32 software.
229. B. Johs, C.M. Herzinger, J.H. Dinan, A. Cornfeld, et J.D. Benson, Development of a parametric optical constant model for $Hg_{1-x}Cd_xTe$ for control of composition by spectroscopic ellipsometry during MBE growth, Thin Solid Films 313-314, 137 (1998).
230. A. Mascarenhas, S. Francoeur, et S. Yoon, *Dilute nitride semiconductors* (Elsevier, Amsterdam, 2005), Chap. 6, p. 198.
231. S. Adachi, *Physical properties of III-V semiconductor compounds InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs, and InGaAsP* (Wiley, New York, 1992), Chap. 8, p. 147.
232. P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties* (Springer-Verlag, New York, 2001), Chap. 2, p. 75.
233. G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1988), Chap. 2, p. 46.
234. M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, et Y. Yazawa, GaInNAs: a novel material for long-wavelength-range laser diodes with excellent high-temperature performance, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 35, 1273 (1996).

235. G. Jaschke, R. Averbek, L. Geelhaar, et H. Riechert, Low threshold InGaAsN/GaAs lasers beyond 1500 nm, J. Cryst. Growth 278, 224 (2005).
236. E.P. O'Reilly et A. Lindsay, k.P Model of Ordered GaN_xAs_{1-x}, Phys. Status Solidi B 216, 131 (1999).
237. S. Tomic, E.P. O'Reilly, P.J. Klar, Heiko Gruning, W. Heimbrodt, W.M. Chen, et I.A. Buyanova, Influence of conduction-band nonparabolicity on electron confinement and effective mass in GaN_xAs_{1-x}/GaAs quantum wells, Phys. Rev. B 69, 245305 (2004).
238. S.T. Ng, W.J. Fan, Y.X. Dang, et S.F. Yoon, Comparison of electronic band structure and optical transparency conditions of In_xGa_{1-x}As_{1-y}N_y/GaAs quantum wells calculated by 10-band, 8-band, and 6-band k.p models, Phys. Rev. B 72, 115341 (2005).
239. G. Leibiger, V. Gottschalch, et M. Schubert, Optical functions, phonon properties, and composition of InGaAsN single layers derived from far- and near-infrared spectroscopic ellipsometry, J. Appl. Phys. 90, 5951 (2001).
240. J. N. Beaudry, Thèse, École Polytechnique de Montréal, 2006.
241. P.F. Fewster et C.J. Curling, Composition and lattice-mismatch measurement of thin semiconductor layers by x-ray diffraction, J. Appl. Phys. 62, 4154 (1987).
242. S. Turcotte, S. Larouche, J.-N. Beaudry, L. Martinu, R.A. Masut, P. Desjardins, et R. Leonelli, arXiv:0805.2212v1, (2008).
243. For all GaInAsN samples, multiple periodicities in the interference pattern are observed on the rocking curves. They correspond to the combination of the thickness fringes of the GaAs buffer layer and of the Ga_{1-y}In_yAs_{1-x}N_x layer. This phenomenon is likely to be due to a memory effect where In acts as a contaminant at the substrate-buffer interface, thus providing an additional interface detected by the x-rays. Traces of TMI_n remaining from the precedent growth can indeed contribute to the deposition of some In contaminant on the substrate surface during the 10-minute anneal preceding the growth.
244. A. Baldereschi et N.C. Lipari, Energy Levels of Direct Excitons in Semiconductors with Degenerate Bands*, Phys. Rev. B 3, 439 (1971).
245. B. Monemar, K.K. Shih, et G.D. Pettit, Some optical properties of the Al_xGa_{1-x}As alloy system, J. Appl. Phys. 47, 2604 (1976).
246. A.R. Goni, A. Cantarero, K. Syassen, et M. Cardona, Effect of pressure on the low-temperature exciton absorption in GaAs, Phys. Rev. B 41, 10111 (1990).

247. E. Zielinski, H. Schweizer, K. Streubel, H. Eisele, et G. Weimann, Excitonic transitions and exciton damping processes in InGaAs/InP, J. Appl. Phys. 59, 2196 (1986).
248. P.J. Klar, H. Grüning, J. Koch, S. Schäfer, K. Volz, W. Stolz, W. Heimbrod, A.M.K. Saadi, A. Lindsay, et E.P. O'Reilly, (Ga, In)(N, As)-fine structure of the band gap due to nearest-neighbor configurations of the isovalent nitrogen, Phys. Rev. B 64, 121203 (2001).
249. V.N. Strocov, P.O. Nilsson, T. Schmitt, A. Augustsson, L. Gridneva, D. Debowska-Nilsson, R. Claessen, A.Yu. Egorov, V.M. Ustinov, et Z.I. Alferov, Nitrogen local electronic structure in Ga(In)AsN alloys by soft-x-ray absorption and emission: implications for optical properties, Phys. Rev. B 69, 035206 (2004).
250. G. Bisognin, D. De Salvador, C. Mattevi, M. Berti, A.V. Drigo, G. Ciatto, L. Grenouillet, P. Duvaut, P. Gilet, et H. Mariette, Determination of lattice parameter and of N lattice location in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ and $\text{GaN}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ epilayers, J. Appl. Phys. 95, 48 (2004).
251. K. Kim et A. Zunger, Spatial correlations in GaInAsN alloys and their effects on band-gap enhancement and electron localization, Phys. Rev. Lett. 86, 2609 (2001).
252. J.-Y. Duboz, J.A. Gupta, M. Byloss, G.C. Aers, H.C. Liu, et Z.R. Wasilewski, Intersubband transitions in InGaNAs/GaAs quantum wells, Appl. Phys. Lett. 81, 1836 (2002).
253. T. Miyamoto, K. Takeuchi, T. Kageyama, F. Koyama, et K. Iga, Chemical beam epitaxy of GaInNAs/GaAs quantum wells and its optical absorption property, J. Cryst. Growth 197, 67 (1999).
254. C. Reith, S.J. White, M. Mazilu, A. Miller, J. Konttinen, M. Guina, et M. Pessa, Room temperature electron spin relaxation in GaInNAs multiple quantum wells at 1.3 μm , Appl. Phys. Lett. 89, 211122 (2006).
255. S.B. Bouzid, F. Bousbih, R. Chtourou, J.C. Harmand, et P. Voisin, Effect of nitrogen in the electronic structure of GaAsN and GaInAs(N) compounds grown by molecular beam epitaxy, Mat. Sci. and Eng. B 112, 64 (2004).
256. E.W. Williams, Evidence for self-activated luminescence in GaAs: the gallium vacancy-donor center, Phys. Rev. 168, 922 (1968).

- 257. M. Shinada et S. Sugano, Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors. I. Bound and Unbound Exciton Absorption, J. of the Phys. Society of Japan 21, (1966).
- 258. E.F. Schubert, E.O. Göbel, Y. Horikoshi, K. Ploog, et H.J. Queisser, Alloy broadening in photoluminescence spectra of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, Phys. Rev. B 30, 813 (1984).
- 259. W. Stolz, J.C. Maan, M. Altarelli, L. Tapfer, et K. Ploog, Absorption spectroscopy on $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ multi-quantum-well heterostructures. I. Excitonic transitions, Phys. Rev. B 36, 4301 (1987).