



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

RIM BENMAMMAR

Sur le thème

Etude ab initio du dopage du AlGa_N par du Germanium

Soutenu publiquement le 04 juillet 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. BENABADJI Mostafa Kerim	MCA	Université d'Oran	Président
Mr. RERBAL Mohammed Benali	MCA	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr. KARAOUZENE Lotfi Ibrahim	MCA	Université de Tlemcen	Examineur

Remerciements

Cette mémoire de Master a été réalisée dans la division Etude e Prédiction des matériaux (LEPM) au sein du laboratoire URMER, de l'université Abou Bekr Belkaïd Tlemcen.

Tous d'abord je tiens à remercier Allah tout puissant de m'avoir la patience et le courage de terminer ce modeste travail.

Je tiens remercie Mr RERBAL Benali Mohamed maitre de conférences A à l'université de Tlemcen qui a suivi mon sujet de recherche et m'a permis de bénéficier de ces judicieux conseils.

Je présente mon respect à Mr BENABADJI Mostafa Kerim maitre de conférences A à l'université d'Oran, et Mr KARAOUZENE Lotfi Ibrahim maitre de conférences A à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury et d'examiner mon travail.

Je remercie chaleureusement Dr BENAÏSSA Mohamed et Dr DERGAL Malika pour leurs aides précieuses.

Dédicace

A la mémoire de mes parents, mon frère, mes petites sœurs et ma cousine FARES Fatiha sans rien attendre en retour et pour m'avoir soutenu durant mes années d'études.

A la mémoire de ma cousine NEGADI Fouzia (رحمها الله)

Je dédie ce travail à Mr HADJ BOUZIANE Mohamed, mon professeur de Physique au Lycée Bouzidi Mohamed de Sabra.

Ainsi sans oublier mes très chères amies : Litim Saliha, Ayad Wafaa, Zitouni Fatima et Koumichi Nesrine.

Table de matière

Introduction générale.....	1
1 Chapitre 1 Les matériaux à base des semi-conducteurs III-N.....	4
1.1 Introduction	5
1.2 Les propriétés des matériaux III-N.....	6
1.2.1 Les composés binaires (GaN, AlN) :.....	6
1.2.1.1 Propriétés structurales :.....	6
1.2.1.1.1 <i>Structure cristallographique</i> :.....	6
1.2.1.1.2 <i>Polarité</i>	9
1.2.1.2 Propriétés électroniques	10
1.2.2 Alliage Ternaire $Al_xGa_{x-1}N$:	13
1.2.2.1 Propriétés structurales	13
1.2.2.2 Propriétés électroniques	14
1.3 Référence	15
2 Chapitre 2 Le dopage des III-nitrides par le Germanium.....	17
2.1 Introduction :	18
2.2 Les applications du matériau AlGaN :.....	18
2.2.1 Les diodes électroluminescentes LED :.....	18
2.2.2 Les diodes Lasers LD :.....	19
2.2.3 Photo-Détecteur d'UV :	21
2.2.4 La piézoélectrique :	21
2.2.5 Les transistors HEMT :	22
2.3 Le dopage du l'AlGaN par le Germanium :	23
2.3.1 Pour quoi choisir le dopage par le Germanium ?.....	23
2.4 Référence	25
3 Chapitre 3 La méthode de calcul	27
3.1 Introduction :	28

3.2	L'équation de Schrödinger :	29
3.3	Approximation de Born-Oppenheimer :	30
3.4	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	30
3.4.1	La méthodologie de Kohn-Sham :	31
3.4.2	L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :	32
3.4.3	L'Approximation du Gradient Généralisé GGA (non-local) :	33
3.4.3.1	L'Approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) :	33
3.5	Le pseudo-Potentiel :	34
3.6	Le code VASP :	35
3.7	Référence :	35
4	Chapitre4 Résultats et discussions	37
4.1	Introduction	38
4.2	Paramètres de convergence :	39
4.3	Etude du composé Binaire GaN :	40
4.3.1	Propriétés structurales :	40
4.3.1.1	Stabilité structurale :	40
4.3.1.2	Stabilité énergétique :	42
4.3.2	Propriétés électroniques :	43
4.3.2.1	La structure de bande :	43
4.3.2.2	La densité d'état électronique :	45
4.4	Etude du composé Ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ (x=0.0625) :	46
4.4.1	Propriétés structurales :	46
4.4.1.1	Stabilité structurale :	47
4.4.1.2	Stabilité énergétique :	48
4.4.2	Propriétés électroniques :	49
4.4.2.1	La structure de bande :	49
4.4.2.2	La densité d'état électronique :	49
4.5	Étude le dopage du $Al_xGa_{1-x}N$ par du Germanium :	51

4.5.1	Propriétés structurales :.....	51
4.5.1.1	Stabilité structurale :.....	52
4.5.1.2	Stabilité énergétique :.....	53
4.5.2	Propriétés électroniques :.....	53
4.5.2.1	Structure de bande :.....	53
4.5.2.2	Densité d'états électronique :.....	54
4.6	Référence	56
Conclusion.....		58

Liste des tableaux

Tableau 1-1- Propriétés physiques des semi-conducteurs III-Nitrides [2].....	5
Tableau 1-2- Les paramètres de maille du GaN et AlN dans phase de type Wurtzite à température ambiante [6].....	8
Tableau 4-1- Les paramètres de réseau de phase hexagonal, le module de compression B et sa dérivée B' du GaN	42
Tableau -4-2- Les valeurs de l'énergie totale, les énergies par atome et l'enthalpie de formation calculées pour le GaN.....	43
Tableau -4-3- Valeurs d'énergie du gap du GaN.....	45
Tableau -4-4- les paramètres du réseau du composé Al _{0.0625} Ga _{0.9375} N dans la phase hexagonale et la longueur de liaisons cation-N.	47
Tableau -4-5- l'enthalpie de formation du système Al _{0.0625} Ga _{0.9375} N.....	48
Tableau -4-6- Les valeurs des longueurs des liaisons cations-N.....	52
Tableau -4-7- L'énergie de formation du système dopé au Germanium.	53

Liste des figures

Figure 1-1- Gap des nitrides d'éléments III en fonction du paramètre de maille de la structure de phase hexagonale [3].....	6
Figure 1-2- Représentation schématique des structures de (a) Wurtzite et (b) de Zinc Blende. Le rose et les sphères violettes indiquent respectivement les atomes de méta et de N [1].	7
Figure 1-3- Arrangement des atomes dans la maille élémentaire dans la phase hexagonale [4] [5]. ..	8
Figure 1-4- Arrangement des atomes dans la maille élémentaire dans la phase cubique [4, 5].	9
Figure 1-5- Illustration des polarités Ga et N pour la maille Wurtzite [6].	9
Figure 1-6- La structure de bande du GaN et AlN dans la phase de type Wurtzite [8] [9].....	10
Figure 1-7- La structure de bande dans la phase cubique [10].	11
Figure 1-8- Position des niveaux d'énergie au sommet de la bande de valence pour les composés binaires III-N sous l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite [11].	12
Figure 1-9- Structure de bande de valence de GaN et AlN montrant différentes masses effectives le long de k _x et k _z [12].	12
Figure 1-10- Structure d'alliage Al _x Ga _{1-x} N avec x égale à 0.25, 0.50 et 0.75 [13].	13
Figure 1-11- La structure de bande des alliages : AlGa ₃ N ₄ , AlGa ₂ N ₂ et Al ₃ GaN ₄ [13].	14

Figure 2-1-1- Diagramme de bande [3] a) d'un puits quantique d'InGaN standard entouré de barrière de GaN et b) d'un puits quantique d'InGaN avec une couche intermédiaire d'AlGaN.	19
Figure 2-1-2- a) Émission de bande interdite de GaN et d'AlN illustrant que le semi-conducteur ternaire AlGaIn peut couvrir les longueurs d'onde UVA, UVB et UVC. (b) Les applications potentielles des diodes lasers à base d'AlGaIn [5].	19
Figure 2-1-3- Image schématique d'un système de spectroscopie Raman pour détecter les virus [5].	20
Figure 2-1-4- (a) La structure d'un photo-détecteur [1]. (b) Réceptivité spectrale des photoconducteurs en AlGaIn avec différents teneurs en Al [6].	21
Figure 2-1-5- Topologie d'un transistor HEMT AlGaIn/GaN [7].	22
Figure 2-1-6- La Variation de la concentration de porteurs à la température ambiante en fonction de la température de cellule Ge [9].	24
Figure 2-1-7- Évolution de la concentration de porteurs et de la résistivité en fonction de la concentration en Al dans des couches $Al_xGa_{1-x}N$ avec $[Ge] = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [9].	24
Figure 3-1- Représentation schématique de l'utilisation du pseudo potentiel [10].	34
Figure -4-1- La variation de l'énergie totale du GaN en fonction des points spéciaux k dans le type de : (a) Zinc Blende et (b) Wurtzite.	39
Figure -4-2- La variation de l'énergie totale du GaN en fonction de l'énergie de coupure dans : (a) le Zinc Blende et (b) Wurtzite.	39
Figure -4-3- Structure cristalline du GaN en phase Wurtzite (à gauche) et Zinc Blende (à droite).	40
Figure -4-4- La variation de l'énergie totale du GaN en fonction du volume dans les deux structures	41
Figure -4-5- La zone de Brillouin dans la structure de Wurtzite.	44
Figure -4-6- - La structure de bande du GaN	44
Figure -4-7- La densité d'états électronique totale et partielle du GaN.	46
Figure -4-8- La structure cristalline de super cellule contenant 32 atomes du $Al_{0.0625}Ga_{0.9375}N$	47
Figure -4-9- La structure de bande du $Al_xGa_{1-x}N$	49
Figure -4-10- La densité d'états électronique totale et partielle d' $Al_xGa_{1-x}N$	50
Figure 4-11- La densité d'états électronique totale de l'AlGaIn	51
Figure 4-12- La structure cristalline de super cellule contenant 32 atomes du $Al_{0.625}Ga_{0.375}N$: Ge	52
Figure 4-13- la structure de bande du système dopé au Germanium	54
Figure 4-14- La densité d'état électronique totale et partielle du AlGaIn: Ge	55

Introduction générale

Si l'on classe les éléments chimiques solides à la température ambiante en fonction de leurs résistivités qui varient sous l'effet de la pression, de la présence des impuretés (défauts cristaux du réseau, le dopage) etc., on constate que les matériaux peuvent être classés en trois groupes : les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs (s-c). Ce dernier est un matériau qui occupe une place intermédiaire entre les conducteurs et les isolants. Les éléments les plus utilisés généralement pour les semi-conducteurs sont le Silicium (Si), le Germanium (Ge) et le Carbone (C).

Actuellement, le Si est le matériau de base (plus 80%). Il est utilisé dans le domaine de la microélectronique, mais le gap de cet élément le rend moins efficace pour certains cas, notamment pour les dispositifs optoélectroniques [1]. Pour résoudre ce problème, les chercheurs ont fondé une étude très soutenue sur d'autres matériaux, particulièrement les semi-conducteurs III-V, notamment les semi-conducteurs III-N qui sont formés par l'association d'un métal de la colonne III du tableau périodique de Mendeleïev avec l'Azote de la colonne V, comme le GaN, InN, AlN et leurs alliages AlGaN et InGaN.

La recherche sur ces matériaux a été déclenchée en observant leurs propriétés importantes qui leur confèrent une place privilégiée pour un certain nombre de technologies commerciales bien établies : largeur du gap d'énergie direct qui varie entre 0.78 eV et 6.23 eV [2], leur haut champ de claquage, la conductivité thermique élevée et la durée de vie. Ainsi que de nouvelles classes de dispositifs électroniques de pointe et optoélectroniques dont les diodes lasers (LD), diodes électroluminescentes (LEDs) et les photodétecteurs UV [3].

En 1993, les composants à base du GaN ont été réalisés par la société (Nakamura) [1]. Le GaN est un semi-conducteur qui se cristallise généralement dans la phase Wurtzite (phase hexagonal) et dans la phase cubique (Zinc Blende) mais sous certaines conditions de haute pression.

Dans ce contexte, un intérêt particulier est dédié aux AlGaN car l'ajout de quelques pourcentages d'Aluminium (Al) dans le GaN produits une augmentation de l'énergie de

gap, tout en conservant la nature directe du gap (dans la phase Wurtzite). Le rendant un matériau défini comme une barrière de confinement des porteurs de charges dans les LEDs.

Mais les résultats d'efficacités de ces LED sont assez modestes. Les performances sont principalement limitées par de graves problèmes comme la résistivité élevée des couches de contact due aux faibles taux d'activation des dopants dans les alliages à teneur d'Al élevé. Pour remédier à ceci, le codopage au Si est beaucoup étudié car il est de type-n, mais au niveau du dopage élevé, le Si provoque une rugosité de la surface et une contrainte de traction [4]. Pour ces raisons, on peut prendre le Germanium comme un donateur alternatif peu profond dans le site du Gallium du GaN.

Dans notre recherche, nous proposons une étude théorique de type ab initio sur l'effet du dopage au Ge sur les caractéristiques structurales et électroniques du composé $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre regroupe l'état de l'art des matériaux s-c de type III-N, notamment le GaN et leurs alliages, en particulier l'AlGaN et ces différentes propriétés.

Le deuxième chapitre, sera consacré aux applications du AlGaN dopé au Germanium, comme les diodes électroluminescentes LED UV pour l'éclairage, les lasers dans le domaine UV pour le stockage optique (DVD, CD), biomédicales (chirurgie au laser), les détecteurs UV « Solar Blind » qu'on utilise pour la détection d'incendie. Aussi les transistors HEMT pour les moteurs d'automobile et les réacteurs de fusées.

Dans le chapitre 3, on présente le cadre théorique des méthodes ab-initio basées sur la DFT, ayant permis l'étude des propriétés structurales et électroniques de nos matériaux.

Dans le quatrième chapitre, on présentera les résultats obtenus avec l'approximation GGA-PBE implémenté dans le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), et leurs interprétations.

Référence :

[1] : T. Baghdadli, B. BENYOUCEF, N-E. CHABAN.SARI « Etude des propriétés structurales et électroniques de nouveaux matériaux à base d'alliages III-N pour l'optoélectronique », Université Abou Bekr Belkaïd-Tlemcen Autre. Université Paul Verlaine – Metz (2009), 1.

[2] : A. Punya, W. R. Lambrecht, Physical Review B, vol. 85, no. 19 (2012), 195147.

[3] : K. HEBALI « Etude d'une diode électroluminescente à base de GaN/AlGaN en Ultra-Violet et en visible », Université d'Oran (2008), 3.

[4] : A. AJAY, E. MONROY, M. D. HERTOGE « Nanofils de GaN/AlGaN pour les composants quantiques », Université de Grenoble Alpes (2016), 58

1 Chapitre 1

LES MATÉRIEAUX À BASE DES SEMI- CONDUCTEURS III-N

1.1 Introduction

Les semi-conducteurs III-NITRURE (GaN, AlN, InN) sont des matériaux clés pour le développement de l'optoélectronique et des dispositifs électriques au 21^{ème} siècle, grâce à leur bande interdite directe (dans la structure de Wurtzite) et leur capacité de dopage. Ils sont désormais largement utilisés dans les diodes électroluminescentes LEDs, qui ont révolutionné l'éclairage à l'état solide (Solid State Lighting SSL), les émetteurs de lumière à base de nitrures. Ils ont également trouvé des applications dans le stockage optique de données (CD, DVD), feux de signalisation, l'agriculture urbaine en intérieur les radars, les réseaux sans fil, etc....

D'autre part, leur haute mobilité électronique et leur champ de claquage élevé associés à leur force mécanique et thermique, en font de bons candidats dans le domaine de l'électronique de puissance à haute fréquence [1].

Tableau 1-1- Propriétés physiques des semi-conducteurs III-Nitrures [2]

Propriétés	GaN	AlN	InN
Champ de claquage (MV/cm)	3.3	8.4	1.2
Mobilité des électrons (cm ² /V.s)	990	300	4400
Conductivité thermique (W/cm.K)	1.3	2	0.45

Ainsi que la capacité théorique à balayer tout le spectre UV. Comme illustré sur la figure 1-1 [3].

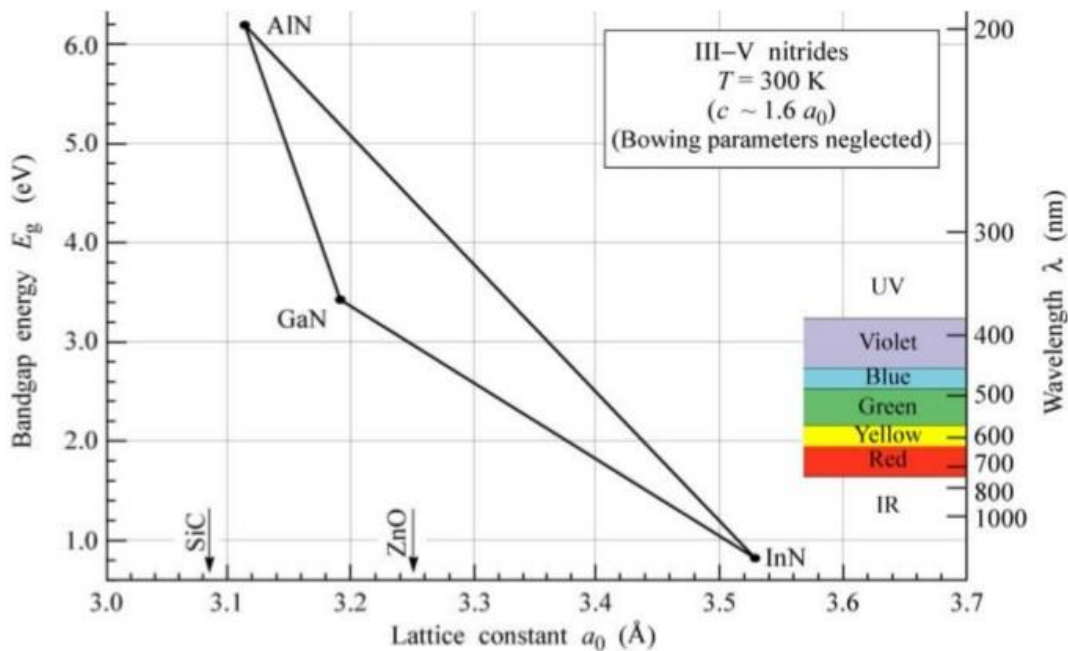


Figure 1-1- Gap des nitrures d'éléments III en fonction du paramètre de maille de la structure de phase hexagonale [3]

1.2 Les propriétés des matériaux III-N :

Les nitrures d'élément III sont formés en combinant un ou plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique, à savoir l'Aluminium (Al), le Gallium (Ga) et l'Indium (In) avec de l'Azote (N) de la colonne V.

1.2.1 Les composés binaires (GaN, AlN) :

1.2.1.1 Propriétés structurales :

1.2.1.1.1 Structure cristallographique :

Les semi-conducteurs III-N tels que (GaN, AlN, InN) peuvent apparaître dans trois formes cristallines, à savoir la structure Wurtzite (phase- α), qui est la forme la plus stable, mais aussi la structure Zinc Blende ou Sphalérite (phase- β) ou Rock Salt que l'on retrouve à des pressions élevées [3].

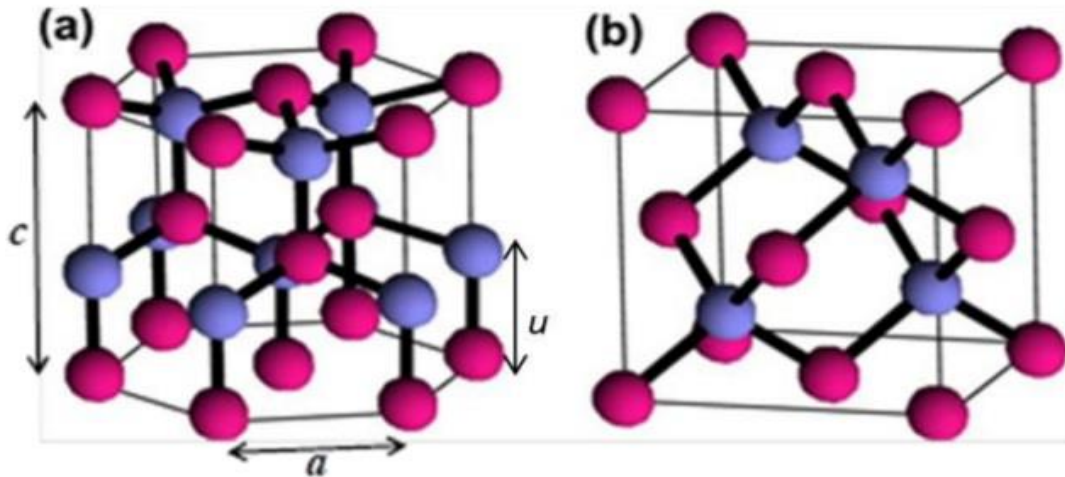


Figure 1-2- Représentation schématique des structures de (a) Wurtzite et (b) de Zinc Blende. Le rose et les sphères violettes indiquent respectivement les atomes de méta et de N [1].

➤ La phase hexagonale :

La structure Wurtzite (WZ) présente une symétrie hexagonale avec deux sous-réseaux hexagonaux compacts formant un empilement de type ABAB... (Figure 1-3). L'un avec du métal du groupe III (Al, Ga) et l'autre occupé par d'Azote N du groupe V. Il y a quatre atomes par cellule unitaire et chaque atome de métal est entouré par quatre atomes de l'autre groupe (V), pour former un tétraèdre. Ils sont décalés l'un de l'autre de $\mu = \frac{3}{8}$ dans la direction [0001].

La structure de WZ appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ et au groupe ponctuel du cristal $\frac{6}{m}mm$. Cette structure est caractérisée par trois constantes : les deux paramètres de maille a et c et aussi μ la coordonnée intérieure le long d'axe c avec $\mu = l/c$, où l est la longueur de la liaison cation-N suivant l'axe Z . Dans cette base, les différents atomes occupent les positions $(0, 0, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$ pour Ga (Al) et $(0, 0, \mu)$, $(1/3, 2/3, 1/2 + \mu)$ pour N.

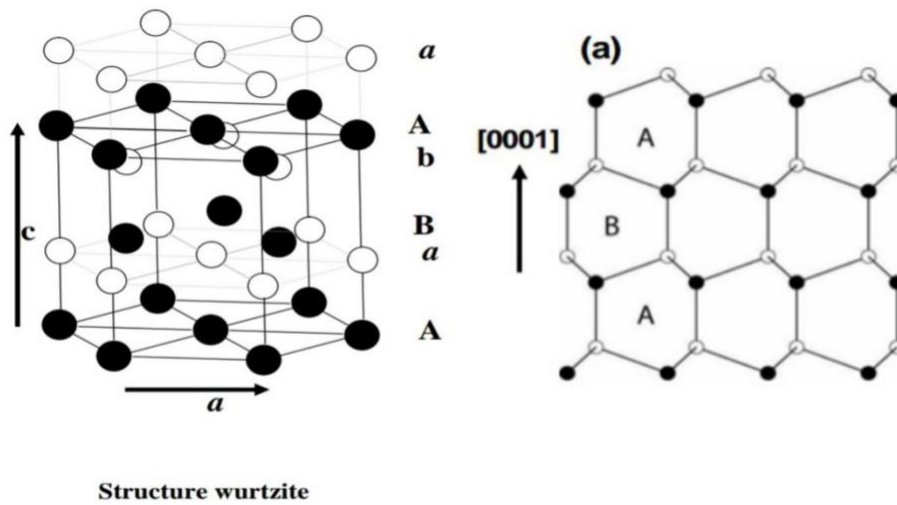


Figure 1-3- Arrangement des atomes dans la maille élémentaire dans la phase hexagonale [4] [5].

Tableau 1-2- Les paramètres de maille du GaN et AlN dans phase de type Wurtzite à température ambiante [6].

paramètre de maille à 300 k	GaN	AlN
$a(\text{Å})$	3.189	3.112
$c(\text{Å})$	5.185	4.982
Rapport c/a	1.626	1.601
Paramètre interne μ	0.377	0.376

➤ **La phase cubique :**

La structure Zinc Blende (Sphalérite) se compose de deux sous réseaux cubiques à face centrées, ces derniers sont décalés l'un de l'autre par 1/4 de la diagonale principale de la maille dans la direction [111]. Ils forment un

empilement de type ABCABC... (Figure 1-4). La structure de Sphalérite de groupe $F\bar{4}3m$ demeure métastable.

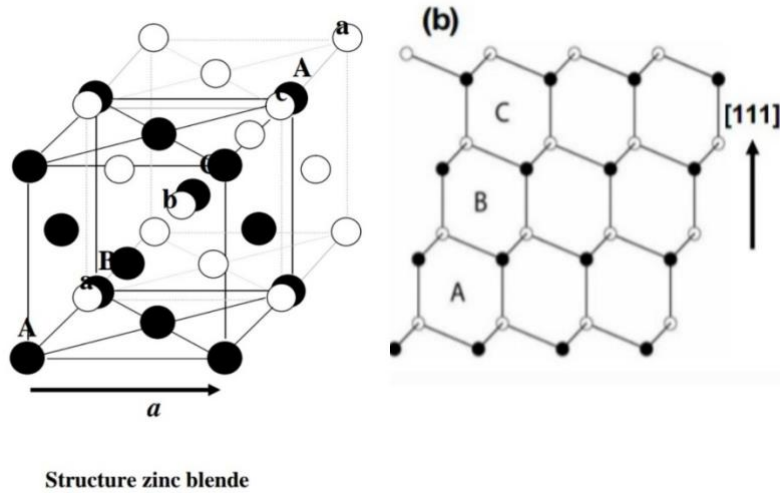


Figure 1-4- Arrangement des atomes dans la maille élémentaire dans la phase cubique [4, 5].

1.2.1.1.2 La polarité :

La polarité est une propriété intrinsèque des structures non-centrosymétriques, elle est différente selon la croissance. La nature asymétrique de la structure de wurtzite rend différentes les directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$.

Si la croissance est faite dans la direction $[0001]$, nous aurons une polarité Ga, dans le cas contraire, on a une polarité Azote. Il est à noter que la polarité d'une couche ne prédit pas les propriétés des atomes [3].

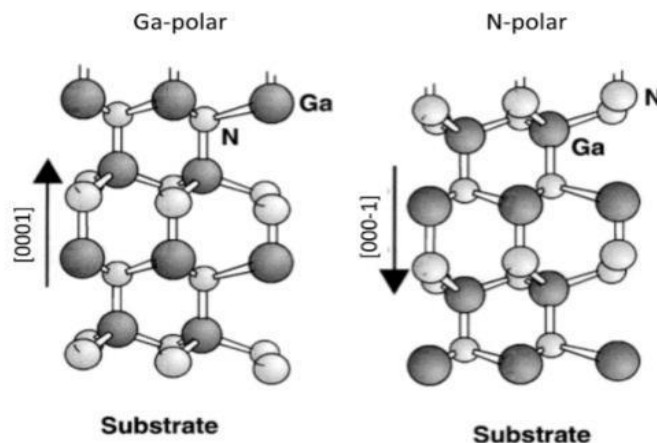


Figure 1-5- Illustration des polarités Ga et N pour la maille Wurtzite [6].

1.2.1.2 Propriétés électroniques :

En rappelle que les structures électroniques de bande d'Azote et du Gallium et Aluminium sont :

$$\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3 = [\text{He}] 2s^2 2p^3$$

$$\text{Ga} : [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$$

$$\text{Al} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^1$$

Les états $2p$ de l'Azote forment la bande de valence et les états $4p$ du Gallium ($3p$ pour l'Aluminium), constituent la zone de conduction du semi-conducteur GaN et AlN.

Dans le cas des nitrures III à structure Wurtzite, leur gap est direct. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au centre de la zone de Brillouin Γ ($k=0$) [3].

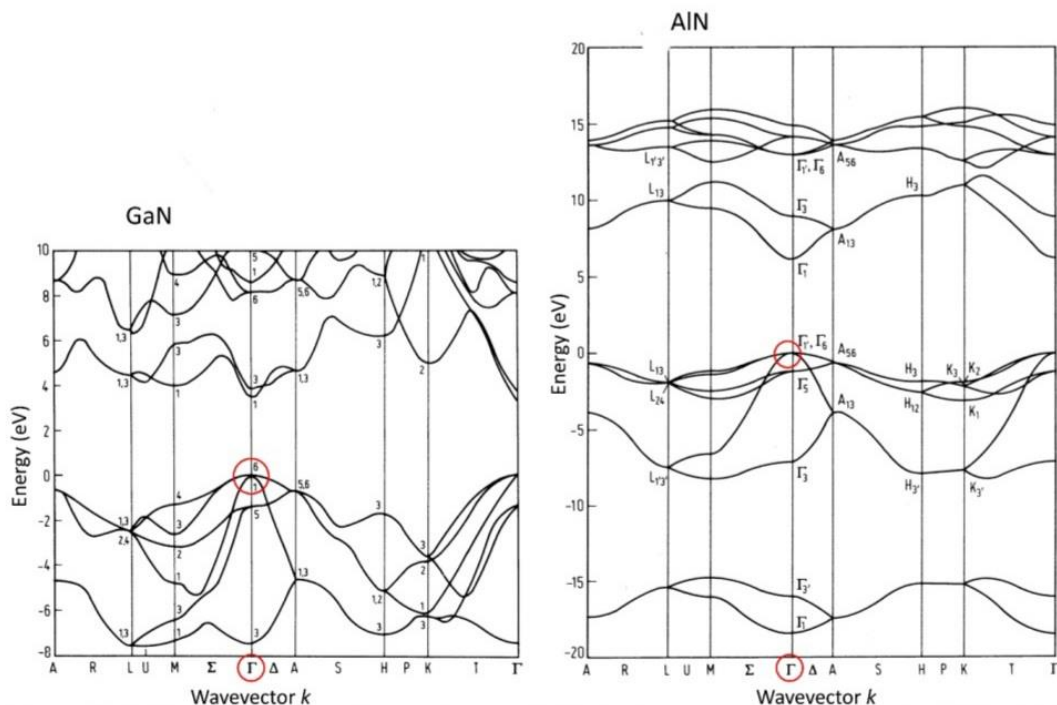


Figure 1-6- La structure de bande du GaN et AlN dans la phase de type Wurtzite [8] [9].

Pour le composé binaire GaN, la valeur du gap est égale à (3.5 eV, 3.38 eV) pour les deux phases hexagonale et cubique, respectivement. Pour le binaire AlN, le gap direct est de l'ordre de 6,23 eV en phase hexagonale [7]. Pour la phase cubique, le gap est indirect, car le minimum absolu de la bande de conduction se situe au point X et le maximum de la bande de valence au point Γ [7].

Avec l'absence de symétrie dans la phase hexagonale, la dégénérescence de la bande de valence est augmentée, ce qui induit un écart entre Γ_5 et Γ_1 due au champ cristallin (CH), et l'interaction spin-orbite provoque un décalage des niveaux Γ_7 et Γ_9 , l'un de bande des trous lourds (HH) et l'autre des trous légers (LH) [1], comme indiqué sur la figure 1-8.

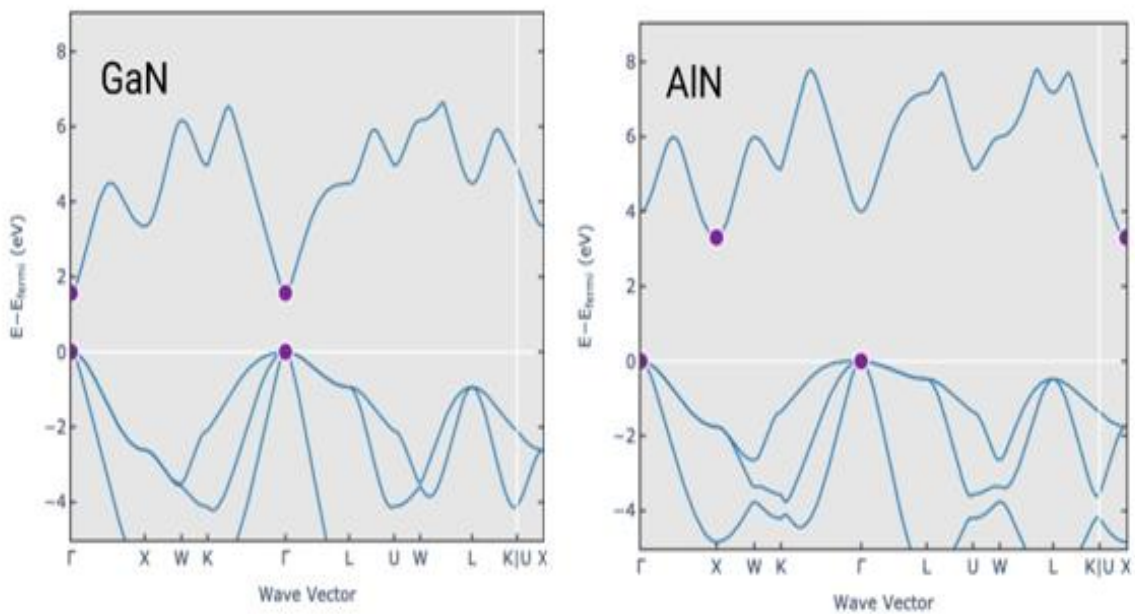
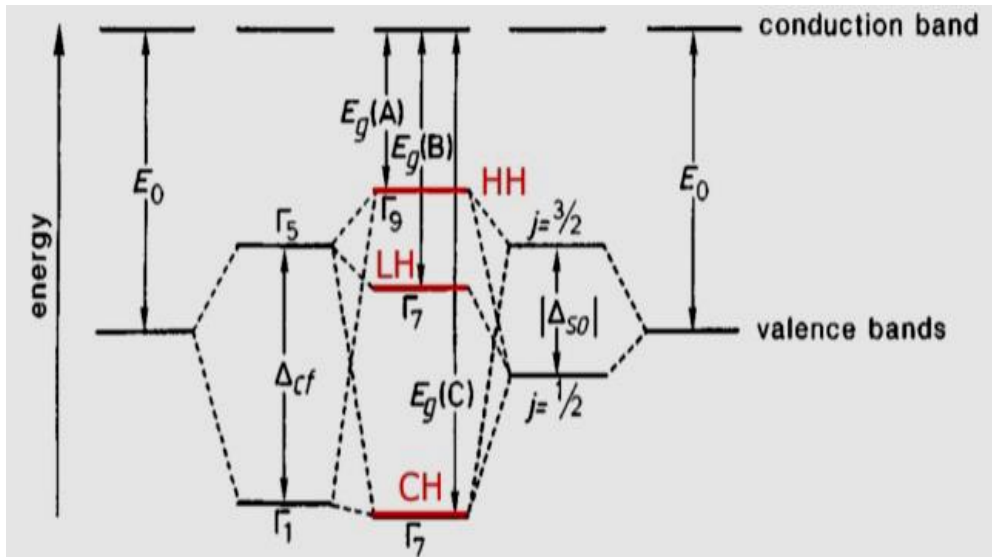


Figure 1-7- La structure de bande dans la phase cubique [10].



T

Figure 1-8- Position des niveaux d'énergie au sommet de la bande de valence pour les composés binaires III-N sous l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite [11].

Le sommet de sous-bandes HH et LH a une énergie plus élevée que la sous bande CH ($\Gamma_5 > \Gamma_1$) pour GaN, cependant dans le cas du AlN, le sommet de sous-bandes CH est supérieur aux sous-bandes HH et LH en énergie ($\Gamma_5 < \Gamma_1$) [12].

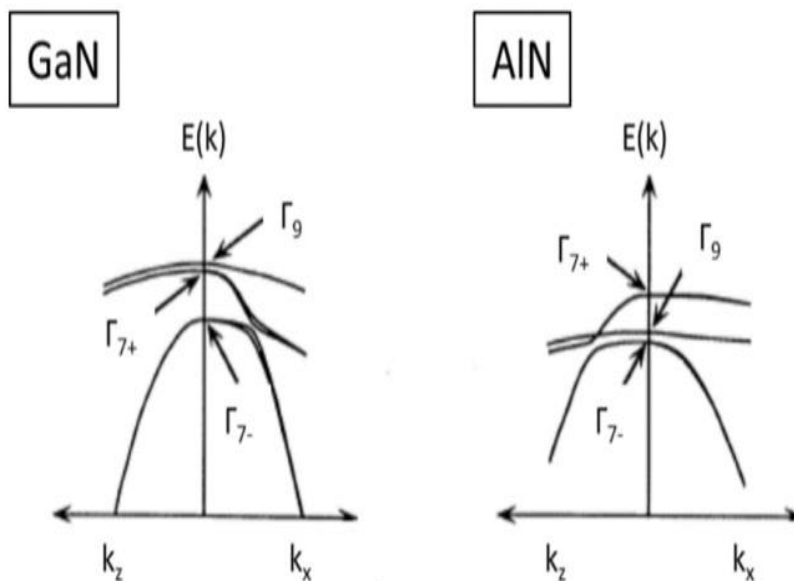


Figure 1-9- Structure de bande de valence de GaN et AlN montrant différentes masses effectives le long de k_x et k_z [12].

1.2.2 Alliage Ternaire $Al_xGa_{1-x}N$:

Maintenant que nous avons établis les connaissances de base sur les semi-conducteurs au nitrures III massif, nous pouvons concentrer sur les caractéristiques structurales et électroniques des leurs alliages.

Le semi-conducteur ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ est un alliage de l'AlN et de GaN, ce gap correspond au rayonnement ultraviolet. Il est indiqué comme une barrière de confinement des électrons et des trous de la zone active dans la structure optoélectroniques à base de nitrures [7]. Le premier rapport d'une solution solide (Al, Ga) N a utilisé en 1976, ce qui donnait un signe pour utiliser l'AlGaN. En 1978, Branov a pu obtenir $Al_xGa_{1-x}N$ avec une concentration d'Al atteignant 45%.

1.2.2.1 Propriétés structurales

Ces paramètres de maille sont obtenus par interpolation linéaire entre les paramètres de maille a et c des deux binaire GaN et AlN, selon la loi de Vegard [1] :

$$\begin{cases} a_{Al_xGa_{1-x}N} = xa_{AlN} + (1-x)a_{GaN} \\ c_{Al_xGa_{1-x}N} = xc_{AlN} + (1-x)c_{GaN} \end{cases}$$

Avec x est la composition en Aluminium dans l'AlGaN, et peut varier entre 0 et 1.

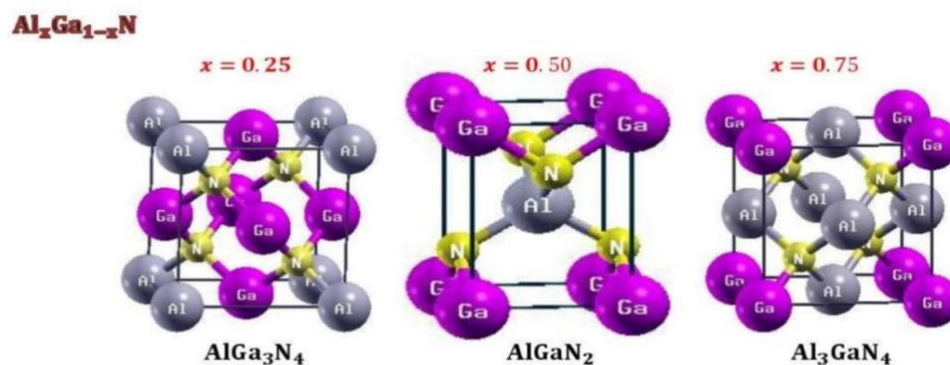


Figure 1-10- Structure d'alliage $Al_xGa_{1-x}N$ avec x égale à 0.25, 0.50 et 0.75 [13].

Il existe trois phases cristallines du semi-conducteur $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ selon la concentration d'Al [13] :

La structure de cubique simple, avec le groupe d'espace $P\bar{4}m3$, elle correspond à une formule en écriture fractionnaire sous la forme $\text{A}0.25\text{B}0.75\text{C}$ ayant une composition $x=0.25$.

- Il se cristallise dans la phase de tétragonal simple de groupe d'espace $P\bar{4}m2$, prend une formule fractionnaire sous forme $\text{A}0.50\text{B}0.50\text{C}$ qui a une fraction molaire $x=0.50$.
- Dans ce cas la structure d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ prend les mêmes propriétés structurales de la première phase, mais l'atome d'Al prend la place du Gallium qui représente une composition d'alliage $x=0.75$.

1.2.2.2 Propriétés électroniques

L'énergie du gap pour les composés ternaires varie régulièrement dans l'intervalle entre les énergies de gap des composés binaires de chaque alliage, par exemple pour l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{x-1}\text{N}$, les valeurs du gap croissent en allant du GaN vers l'AlN [13].

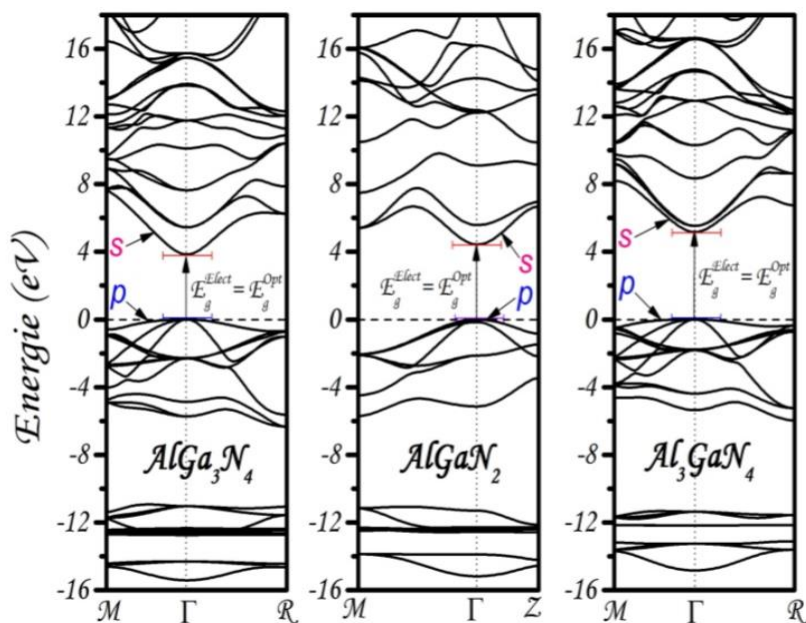


Figure 1-11- La structure de bande des alliages : AlGa_3N_4 , AlGaN_2 et Al_3GaN_4 [13].

1.3 *Références*

- [1] : A. AJAY, E. MONROY, Martien.DEN HERTOOG « Nanofils de GaN/AlGa_N pour les composants quantiques », Université de Grenoble Alpes (2016), 9.
- [2] : S. Rennesson « Développement de nouvelles hétérostructures HEMTs à base de nitrure de gallium pour des applications de puissance en gamme d'ondes millimétriques », Université de Nice, 2013.
- [3] : M. ROLLES, B. Hyot, P. Miska, V. Brien « Etude théorique de la faisabilité des LED à base de ZnGeN₂ », thèse du doctorat, Université de Lorraine (2018), 6-7-8-9.
- [4] : F. ENJALBERT, Doctorat de Physique des Matériaux, Université Joseph Fourier-Grenoble 1(2004), 193.
- [5] : F. Guillot, E. MONROY « Développement de nanostructures A base de semi-conducteurs III-Nitrides Pour l'optoélectronique infrarouge », université Joseph Fourier – Grenoble I (2007), 11.
- [7] : I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L.R.Ram-Mohan « Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys », J. Appl. Phys (2001), 5834-5835-5847.
- [8] : S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, I. B. Ortenburger, « Band Structure and Reflectivity of GaN » Phys. Status Solidi B 66 (1974).
- [9] : A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz, J.D. Dow, 1983 « Semiempirical tight-binding band structures of Wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO » Phys. Rev. B 28 (1983).
- [10] : materials-project.org.
- [11] : L. C. Lew Yan Voon, M. Willatzen, M. Cardona, N. E. Christensen Phys. Rev. B, vol. 53 (1996), 10703.
- [12] : C. B.LIM, E. MONROY, CEA Grenoble « Hétérostructures de GaN/Al(Ga) N pour L'optoélectronique infrarouge : Orientations polaires et Non-polaires », université Grenoble Alpes (2017), 40.

[13] : H. MAIZ HADJ AHED « Exploitation des alliages III-V-Nitrides (AlGaN, BGaN et BAlN) par algorithme évolutionnaire couplé à la théorie de la fonctionnelle de la densité », Université USTO-MB (2020), 59-94.

[14] : Y. P. Varshni *physica*, vol. 34, no. 1, 149–154, 1967.

2 Chapitre 2

LE DOPAGE DES III- NITRURES PAR LE GERMANIUM

2.1 *Introduction :*

Grâce à leurs propriétés physiques, les semi-conducteurs III-N permettent la fabrication de nombreux dispositifs comme les émetteurs de la lumière UV.

Néanmoins, les performances sont principalement limitées par de graves problèmes comme la résistivité élevée des couches de contact due au faible taux d'activation des dopants dans les alliages à haute teneur en aluminium. Le silicium a longtemps été le dopant de type-n le plus étudié. Cependant, au niveau du dopage élevé, le Si induit une contrainte de traction responsable de la fissuration du matériau. Pour remédier à ceci, le dopage avec du germanium est préconisé.

2.2 *Les applications du matériau AlGaN :*

2.2.1 *Les diodes électroluminescentes LED :*

Les LEDs sont une source d'éclairage alternative aux sources classiques. Elles fonctionnent en très basse tension et même sous de basse température, ce qui peut être un avantage pour la sécurité électrique, aussi elles présentent d'autres avantages comme une consommation énergétique plus efficace, et leur durée de vie exceptionnelle, un faible coût de fabrication et une bonne intégration dans les architectures technologique pour des applications d'affichage (TV, μ -display ...).

Les semi-conducteurs à base de nitrure ont dominé l'industrie des diodes électroluminescentes pendant des décennies en raison de leurs propriétés optoélectroniques.

Et comme nous l'avons mentionné ci-dessus, l'AlGaN est utilisé comme une couche de blocage électronique, qui a pour conséquence secondaire une amélioration du confinement des porteurs de la zone active (InGaN) dans les LEDs et ceci de la région du bleu à l'UV. Ainsi des longueurs d'onde jusqu'à 250 nm (UV lointain) ont été atteintes [1]. D'après la figure, on peut remarquer que le taux de recouvrement des fonctions d'onde est augmenté en ajoutant des couches d'AlGaN.

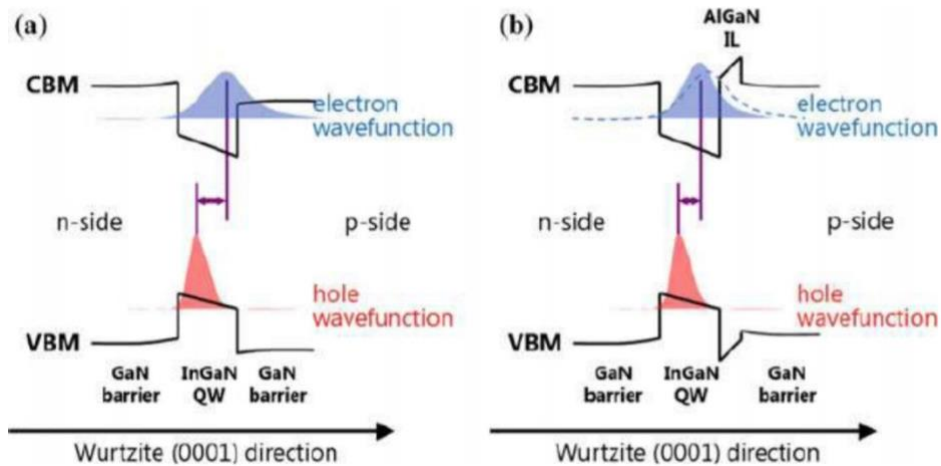


Figure 2-1-1- Diagramme de bande [3] a) d'un puits quantique d'InGaN standard entouré de barrière de GaN et b) d'un puits quantique d'InGaN avec une couche intermédiaire d'AlGaN.

2.2.2 Les diodes Lasers LD :

Les lasers à semi-conducteurs III-Nitrides sont plus compacts et moins chers que les autres types de lasers. La longueur d'onde d'émission dépend du gap du semi-conducteur. Dans la configuration de type Wurtzite, les alliages $Al_xGa_{1-x}N$ couvrent la gamme 3.4 eV-6.2 eV, faisant des nitrides le matériau de choix pour les DLs émettant dans l'UV (figure 13-a) [4].

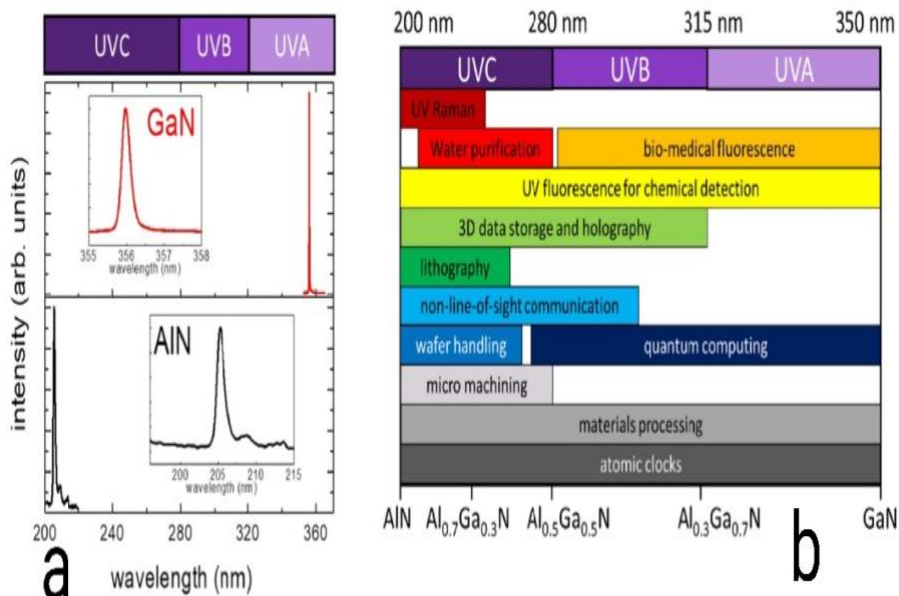


Figure 2-1-2- a) Émission de bande interdite de GaN et d'AlN illustrant que le semi-conducteur ternaire AlGaN peut couvrir les longueurs d'onde UVA, UVB et UVC. (b) Les applications potentielles des diodes lasers à base d'AlGaN [5].

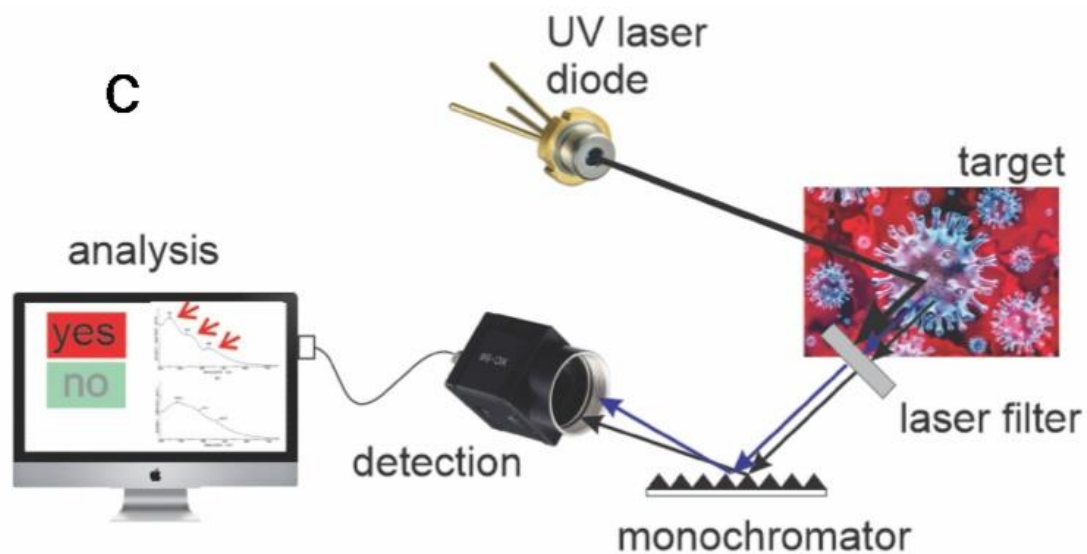


Figure 2-1-3- Image schématique d'un système de spectroscopie Raman pour détecter les virus [5].

D'après la figure 13-b, on peut rappeler l'utilisation principale de ces lasers :

- ✓ La détection des contaminants par la spectroscopie car de nombreux matériaux ont des bandes d'absorption dans le domaine d'UV, comme par exemple, les acides nucléiques et aminés présentent également une absorption très élevée entre 220 nm et 280 nm, aussi le cas de polluants chimiques et organiques qui se présents dans l'atmosphère ou les milieux aqueux.
- ✓ Le stockage optique (CD, DVD).
- ✓ Dans le domaine de la médecine ou de la chirurgie au laser, les points focaux plus petits sont plus précis et moins traumatisants et douloureux.
- ✓ L'utilisation de la fluorescence UV pour la détection des cellules d'une maladie particulière (figure 14) ou pour nommer des molécules biologiques, en particulier l'ADN.

2.2.3 Photo-Détecteur d'UV :

Les nitrures III-V sont stables dans des environnements chimiques ou physiques sévère. Ils sont très importants pour la détection optique, car le gap des alliages AlInGaN varie entre 1.9 eV (absorption à 650 nm) et 6.23 eV (absorption à 200 nm) [1]. La structure des photodétecteurs est constituée d'une couche épitaxie active AlGaN non dopé. Dans ce cas, GaN est absorbe à 365 nm et l'AlN absorbe à 200 nm.

La détection UV comprend des applications civiles comme les dosimètres personnels riches en UV pour l'environnement, et aussi la détection d'incendies.

Aussi des applications militaires telles que le guidage des missiles et l'identification de leur trajectoire [1].

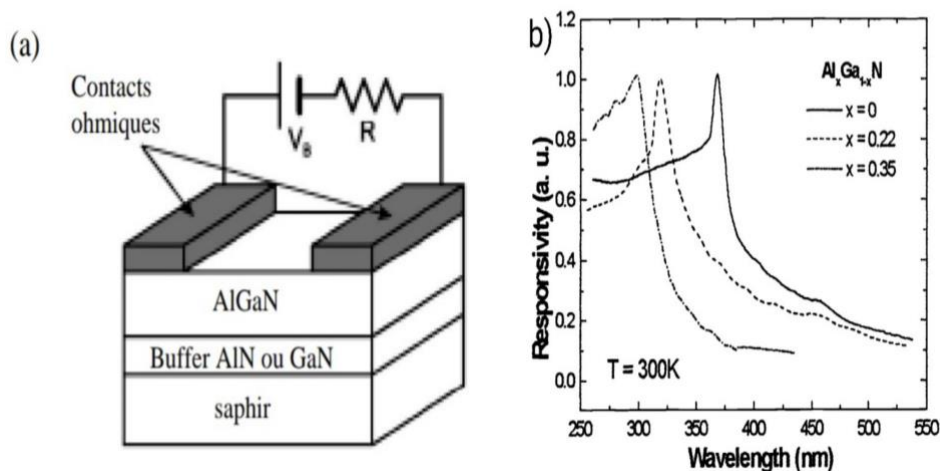


Figure 2-1-4- (a) La structure d'un photo-détecteur [1]. (b) Réceptivité spectrale des photoconducteurs en AlGaN avec différentes teneurs en Al [6].

2.2.4 La piézoélectrique :

Une caractéristique importante des III-Nitrures est la présence d'une forte polarisation appelée la polarisation piézoélectrique qui est un résultat direct de la nature polaire du

cristal de phase Wurtzite. Cette polarisation s'explique par le barycentre des charges positives du métal (Al, Ga) et négative des atomes d'azote, la liaison cation-N peut être estimée comme un dipôle électrostatique dans chaque tétraèdre. L'effet piézoélectrique a été découvert par l'abbé René Just Haüy en 1817, elle peut définir comme la capacité de créer un dipôle électrique lorsqu'un matériau particulier (AlGaN) est soumis à une contrainte mécanique σ , qui va le déformer et donc changer ses paramètres de maille (a_0 , c_0), Elle fera varier aussi la distance entre les barycentres de charge positive et négative dans la maille élémentaire [3].

2.2.5 Les transistors HEMT :

Le transistor HEMT (High Electron Mobility Transistor) a été inventé en 1979, lorsque Dingle et *al.* ont eu l'idée d'utiliser l'hétérostructure de type GaS/AlGaS pour séparer les électrons libres de la couche de semi-conducteur contenant les impuretés, ce qui augmente ainsi la mobilité de ces hétérojonctions de gaz d'électron.

En 1990, S.T. Shepard présente des travaux sur un transistor HEMT GaN, grâce à l'importance de son gap énergétique à son champ de claquage élevé supérieur à 8 fois à celui de GaS (supérieur à 3×10^6 V/cm). Les stabilités thermique et chimique des nitrures font de lui, un bon candidat pour la réalisation de transistors fonctionnant dans des environnements très chauds et corrosifs. Comme les réacteurs de fusées, et dans les moteurs d'automobiles. Les propriétés pyroélectrique et piézoélectrique du GaN permettent de réaliser des transistors HEMT de type GaN/AlGaN non dopés dont la densité électronique à l'interface peut facilement dépasser 10^{13} cm⁻² [4].

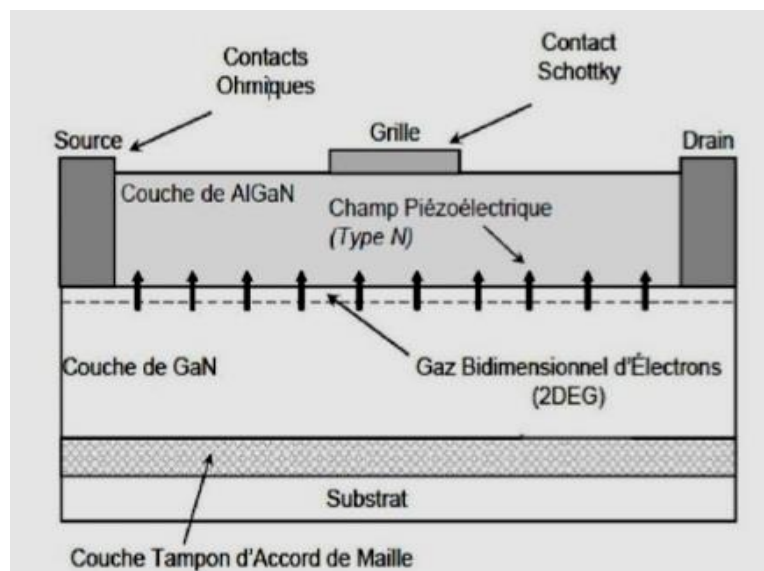


Figure 2-1-5- Topologie d'un transistor HEMT AlGaN/GaN [7].

2.3 Le dopage du l'AlGaN par le Germanium :

L'AlGaN est plus étudié comme une couche du contact sur la conception des LEDs UV et des diodes lasers. Ces applications nécessitent des alliages $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ conducteurs à haute teneur en Al.

Le Silicium est plus étudié pour le dopage de type n, mais l'obtention au niveau du dopage élevé, s'avère difficile, telle que on observe une augmentation élevée de la résistivité et de l'énergie d'activation des donneurs.

En tant que donateurs alternatifs, on peut considérer le carbone et le Germanium dans le site du Gallium. Parmi eux, le dopage au C présente une énergie de formation trop élevée, et d'autre part, le dopage au Ge est un donneur peu profond dans le GaN avec une énergie d'ionisation théorique 31 meV.

2.3.1 Pour quoi choisir le dopage par le Germanium ?

Le Ge et comme le Si est un donneur peu profond de type n dans le GaN, structuralement, la longueur de liaison métal-N ne change que 1.4% avec le Ge ($l_{\text{Ge-N}} \sim 1.89\text{-}2.00 \text{ \AA}$, $l_{\text{Ga-N}} \sim 1.95 \text{ \AA}$ et $l_{\text{Al-N}} \sim 1.89 \text{ \AA}$), par contre, 5.5% avec le Si. Par conséquent, le Ge devrait occuper les sites de réseau Ga devrait induire une faible distorsion du réseau que le Si [8].

- D'après **Ajay et al. [9]** La concentration de porteurs la plus élevée dans le GaN dopé au Ge est de $6.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 300 k atteignant une valeur minimale de $6.9 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$. Ils ont fait croître des films minces $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dopé au Ge d'une épaisseur de 675 nm ont été obtenus par croissance au PAMBE avec une fraction molaire d'Al allant jusqu'à $x=0.6$, on démontré que le dopage avec le Ge n'induit pas de contrainte de traction, ni de rugosité de surface, ni dégradation optique dans les échantillons AlGaN avec $x < 0.4$.

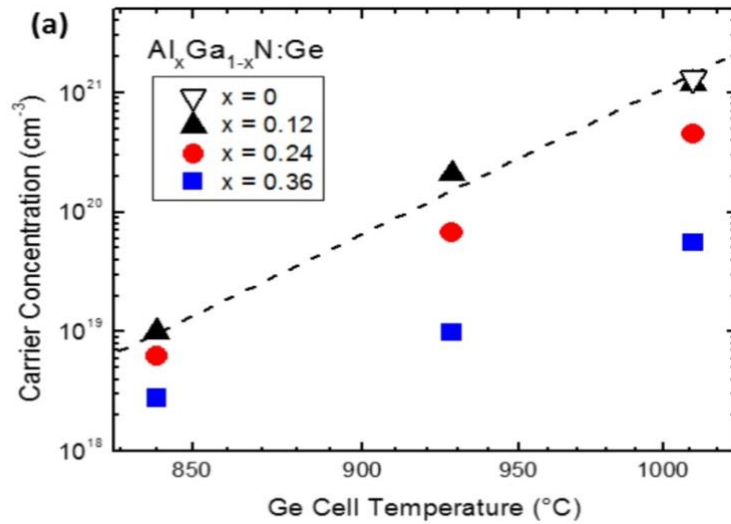


Figure 2-1-6- La Variation de la concentration de porteurs à la température ambiante en fonction de la température de cellule Ge [9].

- **Baghri et al.** [10] Ont pris des mesures de l'effet Hall à température ambiante et ils ont suggéré que le centre de la diffraction des rayons X (DX) correspond à une transition donneuse profonde où l'énergie d'ionisation augmente avec la teneur en Al jusqu'à 160 meV pour $x=0.6$. Au-delà de ce seuil, ils ont conclu qu'une conductivité électrique élevée ($\sigma=0.8-0.3\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ riche en Al dopé au Ge est possible.

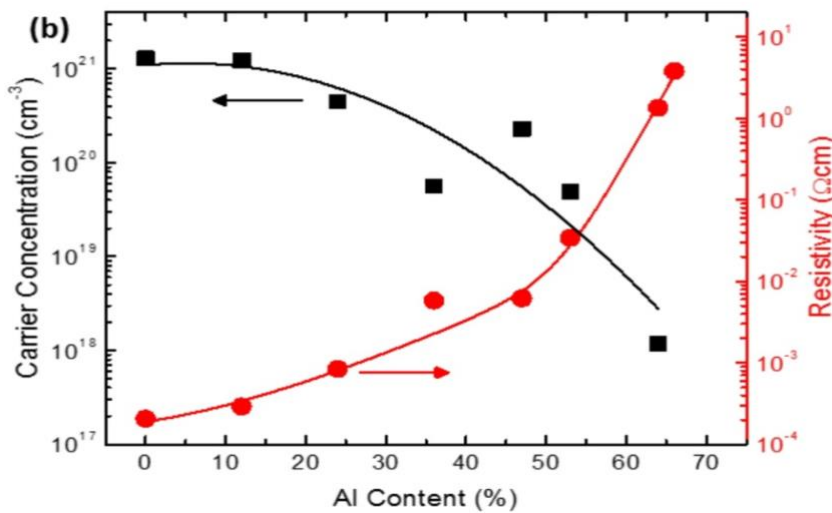


Figure 2-1-7- Évolution de la concentration de porteurs et de la résistivité en fonction de la concentration en Al dans des couches $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ avec $[\text{Ge}] = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [9].

- Dans une autre étude, **Gordan et al.** [11], on montré par des calculs basés sur la fonctionnels hybrides que des hautes concentrations de porteurs soit également

possibles dans l'AlGa_xN par le dopage en Ge. Néanmoins, ils ont observé que y'a une transition DX lorsque la fraction molaire d'Al est supérieure à 0.5, et aussi ils ont indiqué que le Ge ne se comporte comme un donneur peu profond dans la configuration DX, on s'attend à ce que la concentration de porteurs soit significativement inférieur à la concentration de Ge.

- L'étude de **Hageman et al.** [12] Qui ont obtenu les résultats à l'aide de MEB, ils ont observé la formation cristalline qui a été identifiée comme étant du Ge métallique par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse par rayon X à dispersion d'énergie (EDX) dans les échantillons Al_xGa_{1-x}N/Ge avec $x < 0.15$ et de concentration en Ge supérieure à 10^{20} cm^{-3} .
- Dans l'étude de l'auto-compensation, **Blasco et al.** [13] Ont montré que la stabilité DX est beaucoup plus faible pour le Germanium ($x=0.3$) que pour le Silicium ($x=0.6$).

2.4 Références

[1] : A. DENIS « Élaboration, cristallogénèse et caractérisations physico-chimiques des nitrures des éléments de la colonne IIIA et en particulier de GaN », Université Bordeaux I(2003), 18-19-31

[2] : F. ENJALBERT, L. S. Dang « Etude des hétérostructures semi-conductrices III-nitrures et application au laser UV pompé par cathode à micropointes », Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 21-26.

[3] : M. ROLLES, B. Hyot, P. Miska, V. Brien « Etude théorique de la faisabilité des LED `a base de ZnGeN₂ », thèse du doctorat, Université de Lorraine (2018), 17.

[4] : A. MESTARIA, H. ABDELKADER, « Étude et modélisation d'un transistor HEMT AlGa_xN/GaN », Université Abou-Bakr Belkaïd Tlemcen(2012), 80.

[5] : R. Kriste, B. Sarquar, P.Reddy, Q.Guo, R.Collazo, « Status of the Growth and fabrication of AlGa_N-based UV laser diodes for near and mid-UV wavelength », Journal of matériels Research.vol.34 (2021), 4639.

[6] : E.Munõz, E.Monroy, F.Calle, M.A.Sánchez, E.Calleja, F.Omnès, P.Gibart, F.Jaque, Aguirre de cárcer, « AlGa_N-based photodétecteurs for Solar UV applications », spie.vol.3629(1999), 204.

[7] : M. AMINA, A. NORA.AMELE, « Simulation d'un transistor AlGa_N/InGa_N/Ga_N à effet de champ (HEMT) »(2014), 26.

[8] : C. BOUGEROL, E. ROBIN, E. D. RUSSO, E. BELLET-AMALRIC, V. GRENIER, A. AJAY, L. RIGUTTI, E. MONROY, « Solubility Limit of Ge Dopants in AlGa_N: A Chemical and Microstructural Investigation Down to the Nanoscale », ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13.

[9] : A. AJAY, E. MONROY, M. DEN HERTOOG « Nanofils de Ga_N/AlGa_N pour les composants quantiques », Université de Grenoble Alpes (2016), 58-62.

[10] : P. Bagheri, R. Kirste, P.Reddy, S. Washiyama, S. Mita, B. Sarkar, R. Collazo, Z. Sitar, Appl. Phys. Lett. (2020).

[11] : L. Gordon, J. L. Lyons, A. Janotti, C. G. Van de Walle, « Hybrid functional calculations of DX centers in AlN and Ga_N », PHYSICAL REVIEW B 89, 085204 (2014).

[12] : HAGEMAN, P. R. Schaff, W. J. Janinski, J. Liliental-Weber, « N-Type Doping of Wurtzite Ga_N with Germanium Grown with Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy » (2004).

[13] : R. Blasco, A. Ajay, E. Robin, C. Bougerol, K. Lorentz, L.C. Alves, I. Mouton, L. Amichi, A. Grenier, E. Monroy, « Electrical and Optical Properties of Heavily Ge-Doped AlGa_N », J. Phys. D : Appl. Phys. 2019.

3 Chapitre 3

LA MÉTHODE DE CALCUL

3.1 Introduction :

En raison de l'amélioration continue de la puissance de calcul et du développement théorique au cours des dernières décennies. Actuellement, plusieurs techniques permettent d'étudier les propriétés physiques ainsi que d'interpréter des mesures expérimentales sur des matériaux semi-conducteurs formés d'alliages binaires, ternaires et quaternaires. Elles utilisent l'approche découlant de la mécanique quantique et de la physique statistique.

Il s'agit de prédire les propriétés structurales et électroniques d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules qui le composent. Cette modélisation est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle est reliée aux nombreuses méthodes de calculs de structure électronique. On distingue trois grandes catégories, il y a tout d'abord les méthodes empiriques qui utilisent les données expérimentales pour déterminer les paramètres physiques d'un modèle. En Suite il y a les méthodes utilisant les paramètres expérimentaux ainsi que des paramètres atomiques pour prévoir d'autres propriétés à déterminer dites semi-empirique. Enfin, il y a les méthodes de premiers principes ab-initio pour la résolution de l'équation de Schrödinger [1].

L'objectif principal des méthodes ab-initio est la prédiction des propriétés des matériaux, par la résolution de l'Hamiltonien du système. Cependant, la résolution de l'équation de Schrödinger est une tâche très difficile à cause du nombre d'interaction plus élevé.

En utilisant dans la suite de ce manuscrit la méthode de premier principe implémentée dans le code VASP.

3.2 L'équation de Schrödinger :

Un matériau solide est composé de N électrons en mouvement autour de M noyaux et sont liés au comportement de sa structure électronique. Lorsque la mécanique classique n'est pas capable d'étudier leurs propriétés physiques, il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps (état stationnaire).

L'équation de Schrödinger est :

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi \quad 3-1$$

Où : H, Ψ et E sont respectivement, l'opérateur Hamiltonien, la fonction d'onde et l'énergie totale du système. L'Hamiltonien H d'un système à N électrons et M noyaux résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction de répulsion ou d'attraction et est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{H} = T_{\dot{e}} + T_N + V_{N-\dot{e}} + V_{\dot{e}-\dot{e}} + V_{N-N} \quad 3-2$$

Tel que :

$T_{\dot{e}}$ et T_N représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et des noyaux.

$V_{\dot{e}-\dot{e}}$ et V_{N-N} représentent l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et entre les noyaux, respectivement.

$V_{N-\dot{e}}$ représente l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons.

Dans un système possédant plusieurs atomes et électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger conduit à la résolution d'un problème à N corps en interaction. Pour cela, il faut envisager différentes approximations.

3.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [2], appelé aussi l'approximation adiabatique, du fait qu'elle offre la possibilité de traiter séparément le mouvement des électrons de celui des noyaux d'un système réel. On prend compte le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, et par conséquent, on peut négliger le mouvement des noyaux, et donc négliger l'énergie cinétique des noyaux T_N et l'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux V_{N-N} .

L'Hamiltonien devient :

$$H = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad 3-3$$

Le problème est devenu ainsi plus simple, mais la résolution de l'équation de Schrödinger reste toujours difficile. Il existe plusieurs méthodes pour la résolution de l'équation (III.3) dont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte de l'interaction entre les électrons et les états de spin. Mais cette approximation est plus utilisée en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, et elle est moins précise pour les solides [3]. Une autre méthode plus moderne et plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est utilisée.

3.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) consiste à déterminer les propriétés structurales et électroniques de l'état fondamentale d'un système constitué d'un grand nombre d'électrons en interaction. Elle a été établie en 1964 par deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4], qui ont démontré que l'énergie d'un système dans l'état fondamental non dégénéré est complètement déterminée par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde. On peut résumer ces théorèmes comme suit [5] :

- **Premier théorème** : dans un système électronique en interaction, le potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ est rigoureusement déterminé par une fonctionnelle unique

universelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'énergie totale de ce système s'exprime :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}[\rho(\vec{r})] \quad 3-4$$

Avec :

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{r})] = \mathbf{T}_0[\rho(\vec{r})] + \mathbf{V}_{ee}[\rho(\vec{r})] + \mathbf{V}_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad 3-5$$

$\mathbf{T}_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique de l'état fondamental.

$\mathbf{V}_{ee}[\rho(\vec{r})]$: C'est l'énergie de répulsion entre les électrons.

$\mathbf{V}_{ext}[\rho(\vec{r})]$: L'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur.

- **Deuxième théorème** : Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie exacte de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental, et toutes les propriétés sont fonctionnelles de cette densité fondamentale.

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}(\rho_0) = \min \mathbf{E}[\rho(\vec{r})] \quad 3-6$$

3.4.1 La méthodologie de Kohn-Sham :

Comme nous l'avons vu précédemment, les fonctionnelles de Hohenberg-Kohn combinent deux termes, la fonctionnelle d'énergie cinétique et la fonctionnelle de l'énergie d'interaction électronique. Seulement leurs expressions analytiques pour les systèmes à N électrons en interaction sont inconnues. L'idée de Kohn et Sham [6] est de transformer un système d'électrons en interaction à un système électronique fictif sans interactions et de même densité $\rho(r)$ pour résoudre les difficultés du théorème de Hohenberg et Kohn. Ils écrivent la fonctionnelle exacte d'énergie du système sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] \quad 3-7$$

Où $T_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique de l'état fondamental du système fictif, elle est réécrite de la manière suivante :

$$T_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N (\Psi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \Psi_i) \quad 3-8$$

Où la densité de charge électronique s'exprime sous la forme suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad 3-9$$

V_{xc} Est le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation :

$$V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = \frac{E_{\text{xc}}}{\rho(\vec{r})} \quad 3-10$$

Et le potentiel effectif V_{eff} est la somme des trois termes $V_{\text{ee}} + V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}$ qu'on peut qualifier de local.

Donc, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre, le système d'équations :

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad 3-11$$

Le formalisme de K-S reste incomplet puisque l'énergie d'échange et de corrélation ne peut pas être représentée de façon arbitraire. Pour cela, cette énergie doit être approximée. Pour cette raison, y'a plusieurs approximations qui ont été utilisées pour la détermination de la densité de charge.

3.4.2 L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

L'approximation de la LDA (Local Density Approximation) a été proposée par Kohn-Sham pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ sur le modèle d'un gaz électronique faiblement homogène. Cette approximation repose sur deux hypothèses que [7] :

- ✓ Les termes d'échange-corrélation sont dominés par la valeur locale de la densité $\rho(\mathbf{r})$.
- ✓ La densité est une fonction qui varie lentement à l'intérieur de ce système. Cependant, elle varie sensiblement dans l'espace pour le cas des molécules et des solides.

L'expression de l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad 3-12$$

Où $\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogènes de densité $\rho(\mathbf{r})$.

3.4.3 L'Approximation du Gradient Généralisé GGA (non-local) :

La LDA a été utilisée avec beaucoup de succès dans plusieurs systèmes avec une densité électronique uniforme. Mais expérimentalement elle est plus complexe de trouver dans des solides avec une densité électronique uniforme car la densité électronique possède une variation spatiale. Pour cette raison, une autre approximation est utilisée, c'est l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA). Dans celle-ci l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique et de son gradient [7].

Donc l'énergie s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \mathbf{f}_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla(\rho(\vec{r}))|) d\vec{r} \quad 3-13$$

Il existe beaucoup de versions de la GGA comme celle de Perdew.

3.4.3.1 L'Approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) :

L'approximation de Perdew-Burke-Ernzerhof [8] a été développée pour améliorer les propriétés d'équilibre des solides compacts, en particulier pour corriger les défauts de la fonction GGA de surface. Cette version est conçue pour satisfaire les conditions connues de la fonction exacte autant que possible, avec un compromis entre les molécules et les solides.

3.5 Le pseudo-Potentiel :

Les électrons de valence d'un solide sont les seuls qui contribuent aux interactions chimiques et physiques, par conséquent, les électrons de cœur (les états électroniques près des noyaux atomiques ayant peu d'effet sur les électrons des atomes voisins) peuvent être remplacés par un potentiel effectif appelé Pseudo-Potentiel (PP).

Dans la DFT, l'approche du PP utilise une description quantique des interactions électroniques. Elle est basée sur un couplage d'onde planes et de PP, en série de transformées de Fourier.

Techniquement, la méthode des Pseudo-Potentiels compte sur la modification de la forme du potentiel ionique $V_{\text{ext}}(r)$ de chaque atome au voisinage du noyau de manière à éliminer les oscillations des fonctions d'ondes des électrons dans la région du cœur atomique, considérées comme étant des charges gelées participants à l'écrantage du noyau.

Cette approximation peut réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul, et donc permet de réduire grandement le nombre d'équations à résoudre, ainsi cela permet également de s'affranchir des résultats les plus localisés qui ont forcément le plus grand nombre d'ondes planes [9].

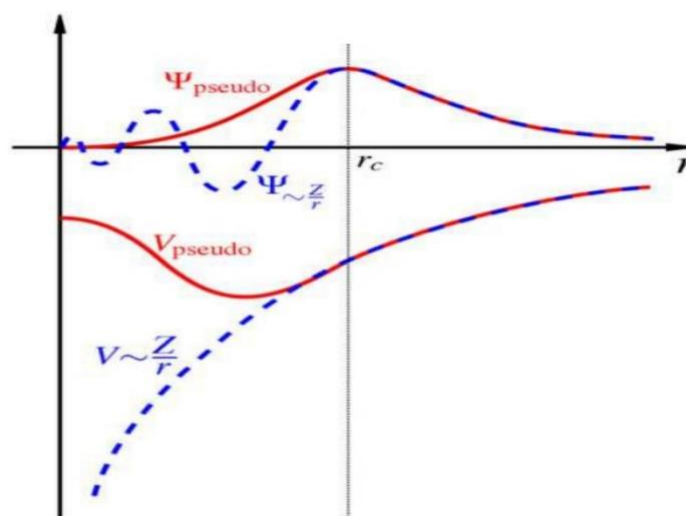


Figure 3-1- Représentation schématique de l'utilisation du pseudo potentiel [10].

3.6 *Le code VASP :*

Il existe plusieurs méthodes pour calculer les caractéristiques physiques des matériaux et qui sont basées sur différentes approximations. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode à base de Pseudo-Potentiel implémentée dans le code VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) [10].

Ce code se base sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) et effectue des calculs quantiques ab-initio de dynamique moléculaire et permet de résoudre les calculs de l'énergie du système, l'optimisation de la structure et aussi les propriétés électroniques (les densités d'état et de charge, la structure de bande) ...etc.

3.7 *Référence :*

[1] : A. ABBAD H, A. Bentounes « Étude et caractérisation des composés binaires, ternaires et quaternaires à base de Zinc et Gallium », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2014), 58.

[2] : M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys (1927), 85.

[3] : Z. N. SEBAA, F. SAIDI « Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des phases de laves de type YMn₂, YFe₂ et YCo₂ : Analyse Datamining », Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen (2017), 14.

[4] : P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 76 (1964), 6062.

[5] : Y. GHALEM, A. BOUKRA « Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs (II-VI) et (III-V) dopés », Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2020), 9.

[6] : W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev (1956), 140, A1133.

[7] : L. I. KARAOUZENE, A. MERAD « Etude ab initio des Propriétés Physiques des Semiconducteurs à Base de Nitrure à Hétéro-interfaces » Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen (2018), 28-29.

[8] : J.P.Perdew, G.I.Csonka, O.A.Vydrov, G.E.Scuseria, L.A. Constantin, X.Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. (2008).

[9] : A. KERDOUCI, H. ZENASNI « Étude des propriétés des alliages Heusler à base de Mn en utilisant les techniques de datamining » Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen (2019), 23.

[10] : C. OUGHERB, A. K. FEROUANI « Etude du premier principe des propriétés électroniques, optiques e mécaniques des matériaux hôtes », Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen (2020), 41.

[11] : A. LARABI, M. GHOUTI « Etude par les méthodes ab initio de l'effet du co-dopage sur les propriétés des semi-conducteurs magnétiques dilués de type $A^N B^{8-N}$ », Université Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen, 28.

.

4 Chapitre4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Introduction

Les semi-conducteurs binaires à base de nitrure les plus souvent utilisés sont : GaN, AlN et InN. Ce sont des semi-conducteurs III-V, constitués par l'association d'un métal de la colonne III de la classification périodique Mendeleïev avec l'azote de la colonne V. Le but de notre étude est d'analyser le changement des propriétés structurales et électroniques du composé GaN, du ternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (dopé par de l'aluminium et le quaternaire $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} : \text{Ge}$ par dopage du Ge).

Les calculs ont été faits en utilisant le code de VASP basé sur la théorie de fonctionnelle de la densité DFT. Les Pseudo-Potentiels PAW (Projector Augmented Waves) ont été utilisés pour décrire les interactions entre les électrons-ions. L'approximation du Perdew-Burke-Ernzerhof PBE est appliquée pour évaluer les énergies d'échange et corrélation pour toutes les structures étudiées.

Le s-c GaN se cristallise dans les deux phases cristallines :

- ✓ La phase Wurtzite (α) dans laquelle les atomes de l'Azote (N) sont disposés suivant une maille conventionnelle de type hexagonale compacte en $(0, 0, \mu)$ et $(2/3, 1/3, 1/2 + \mu)$ avec le paramètre interne μ , qui représente l'emplacement de l'anion par rapport au cation du long de l'axe c . Les atomes de Gallium (Ga) occupent la moitié des sites tétraédriques en $(1/3, 2/3, 0)$ et $(1/3, 2/3, 1/2)$.
- ✓ La phase zinc-blende (β) est représentée par deux cubes à faces centrés décalés l'un de l'autre par un quart de diagonale. Les coordonnées des atomes de Ga dans la maille conventionnelle cubique sont $(0, 0, 0)$, et les coordonnées des atomes N sont $(1/4, 1/4, 1/4)$. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-6} eV.

4.2 Paramètres de convergence :

Les grilles Monkhorst-Pack sont obtenues en optimisant le nombre de points spéciaux «k» pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) sachant que la convergence a été obtenue à partir d'une mèche (9×9×9) pour la phase cubique selon la Figure 4.1 (a) et (9×9×5) pour la phase hexagonale (Figure 4.1 (b)). La convergence des bases d'ondes planes est attendue avec une énergie de coupure de 500 eV pour la structure zinc-blende (Figure 4.2 (a)) et de 450 eV pour la structure Wurtzite (Figure 4.2 (b)).

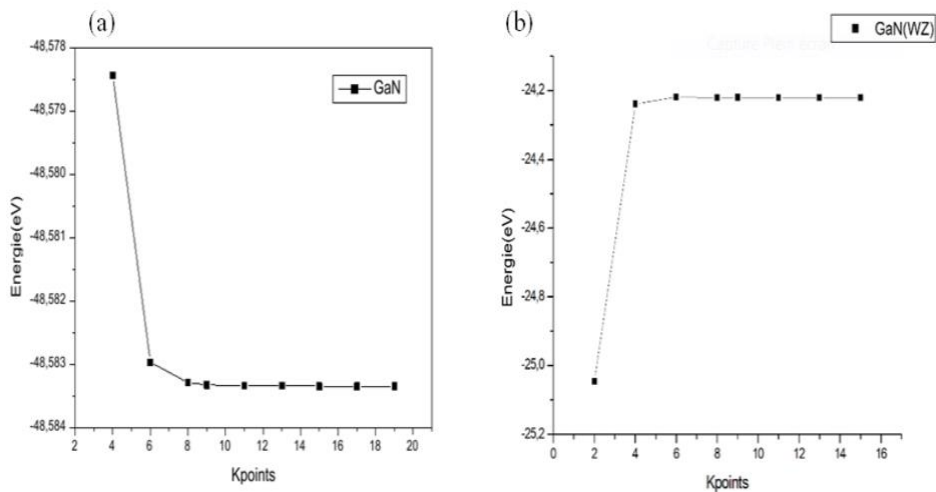


Figure -4-1-La variation de l'énergie totale du GaN en fonction des points spéciaux k dans le type de : (a) Zinc Blende et (b) Wurtzite

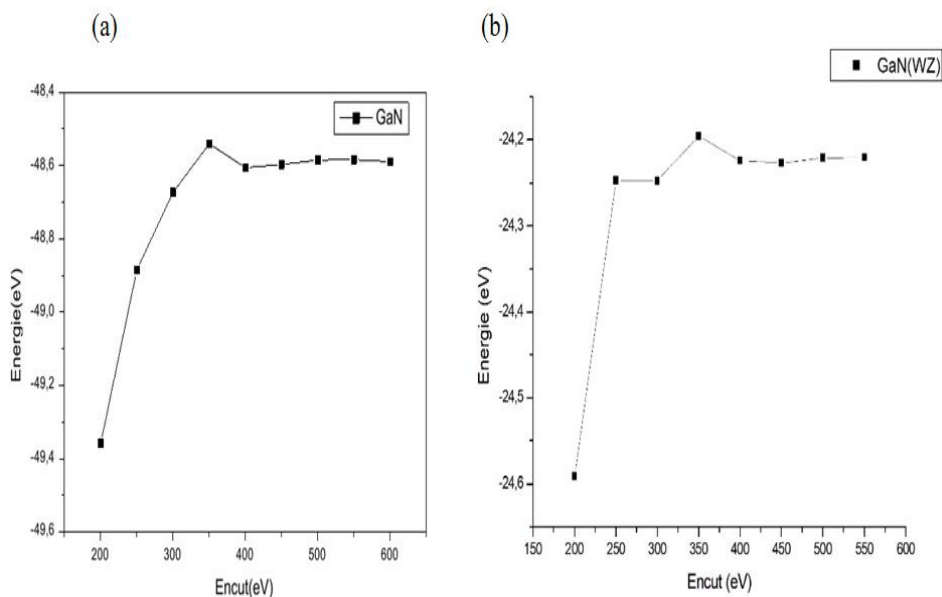


Figure -4-2- La variation de l'énergie totale du GaN en fonction de l'énergie de coupure dans : (a) le Zinc Blende et (b) Wurtzite

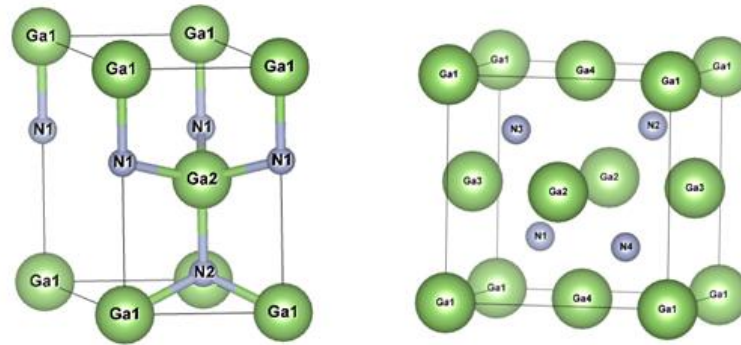


Figure -4-3- Structure cristalline du GaN en phase Wurtzite (à gauche) et Zinc Blende (à droite).

4.3 Etude du composé Binaire GaN :

4.3.1 Propriétés structurales :

4.3.1.1 Stabilité structurale :

Compte tenu de toutes les considérations précédentes, il est judicieux de commencer l'étude par les propriétés physiques du composé binaire.

Afin d'obtenir les propriétés structurales de matériau GaN au voisinage de l'équilibre, on a étudié la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre du réseau et le module de compressibilité.

Ces grandeurs sont obtenues en fin de cycle à l'aide de l'équation empirique de Murnaghan donnée par la formule suivante :

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

Où :

E : l'énergie totale.

E_0 : l'énergie totale à zéro pression ou bien à l'équilibre.

B : le module de compression.

B_0' : la dérivée première du module de compression à l'équilibre.

V : le volume de la maille.

V_0 : le volume de la maille à l'équilibre.

À partir de la figure (4-4) qui présente les courbes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les deux phases cristallines cubique et hexagonal, on peut conclure que la structure la plus stable est la structure de type Wurtzite vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

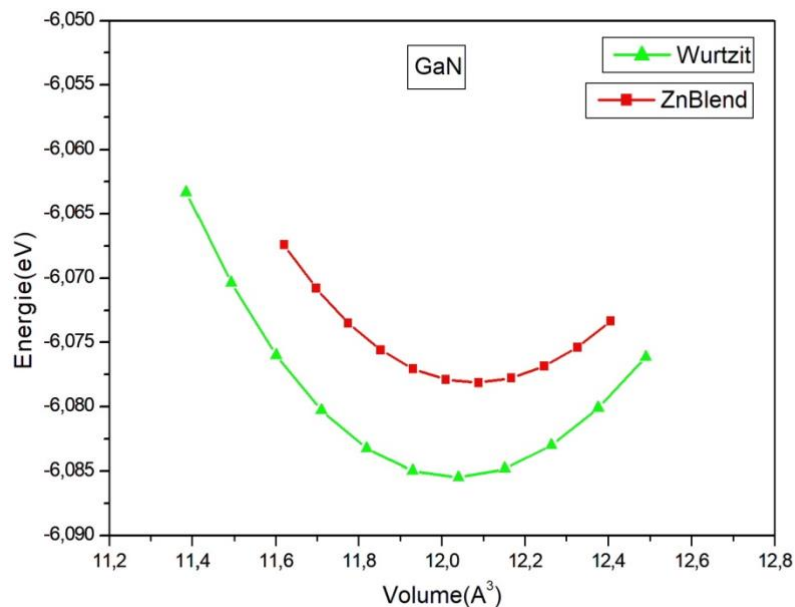


Figure -4-4- La variation de l'énergie totale du GaN en fonction du volume dans les deux structures

L'optimisation structurale s'effectue en calculant la variation de l'énergie en fonction du rapport des paramètres de maille a , c/a et du volume dans la phase de Wurtzite.

Les valeurs du paramètre du réseau d'équilibre pour le GaN, obtenues par la GGA-PBE, ainsi que la valeur du module de compressibilité et sa dérivée B' et le volume minimal V_0 sont représentées dans le tableau (4-1).

Tableau 4-1- Les paramètres de réseau de phase hexagonal, le module de compression B et sa dérivée B' du GaN

	$a_0 \text{ \AA}$	$c_0 \text{ \AA}$	c_0/a_0	μ_0	B'_0	B_0 (GPa)
Nos calculs	3.25	5.26	1.618	0.374	4.769	183.52
Exp [1]	3.255	5.242	/	/	4.750	149.588
GGA-PBE [2]	3.269	5.311	/	/	/	/
GGA [3]	3.22	5.25			4.55	171.2

Dans ce tableau, nos résultats sont comparés aux valeurs expérimentales (Exp) et théoriques. On peut dire que nos résultats sont en très bon accord avec eux.

4.3.1.2 *Stabilité énergétique :*

Afin de vérifier la stabilité énergétique de binaire GaN, nous avons calculé l'enthalpie de formation :

$$\Delta E_{\text{form}}(\text{GaN}) = E_0(\text{GaN}) - [E_0(\text{Ga}) + E_0(\text{N})]$$

Avec :

$E_0(\text{GaN})$, $E_0(\text{Ga})$, $E_0(\text{N})$ sont : l'énergie totale du système, l'énergie par atome du Gallium et d'Azote respectivement.

Le tableau 4-2 présente les valeurs de l'enthalpie de formation du GaN pur et les énergies des éléments dans leurs structures les plus stables.

Tableau -4-2- Les valeurs de l'énergie totale, les énergies par atome et l'enthalpie de formation calculées pour le GaN

	Structure	Nos calculs eV/atome	Expérimental
Ga	Orthorhombique	-3.0415	-3.0281 [4]
N	Cubique	-3.1076	
GaN	Wurtzite	-6.0733	
L'enthalpie de formation		$\Delta E_{\text{form}}(\text{GaN}) = -3.0015$	

Nous avons remarqué que la valeur de l'énergie de formation est négative ce qui explique la stabilité énergétique du système.

4.3.2 Propriétés électroniques :

La compréhension des propriétés électroniques du GaN définit essentiellement le comportement des électrons qui se déplacent constamment dans un potentiel périodique dans le réseau cristallin.

Pour étudier les propriétés électroniques de notre matériau, il faut déterminer la structure de ces bandes d'énergie à l'état fondamental.

4.3.2.1 La structure de bande :

Dans le cadre du présent travail, nous nous sommes intéressés au calcul de la structure de bandes électronique du composé GaN dans le but de déterminer la valeur de l'énergie du gap de ce matériau.

La structure de bande dans la phase Wurtzite a été déterminée par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin [5]. Cette dernière est définie comme étant le plus petit polyèdre dans le réseau réciproque. Elle est l'ensemble des points de l'espace- \mathbf{k} qui peuvent subir une diffraction de Bragg sur le cristal [6].

La première zone de Brillouin de structure de Wurtzite du GaN est bien indiquée dans la figure 4-5[7].

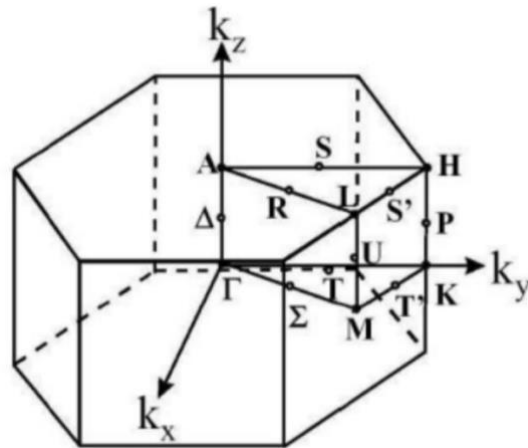


Figure -4-5- La zone de Brillouin dans la structure de Wurtzite

La structure du matériau GaN est illustrée dans la figure 4-6, nous pouvons facilement remarquer que le GaN possède un gap direct au point Γ puisque le maximum de la bande de valence et le minimum de bande de conduction sont au centre de la zone de Brillouin (point Γ). La valeur du gap d'énergie trouvée vaut **1.6124 eV**, elle est comparée avec des résultats expérimentaux et théoriques, listés dans le tableau 4.6

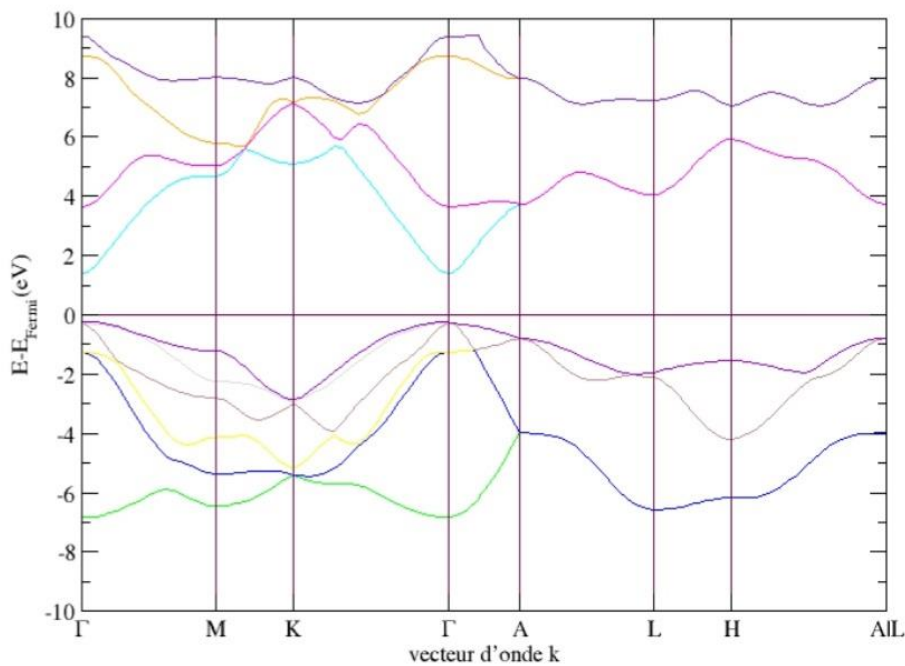


Figure -4-6- - La structure de bande du GaN

Tableau -4-3- Valeurs d'énergie du gap du GaN

	Nos calculs	Réf d	Réf e	Réf c	Exp g
Eg (eV)	1.6124	1.7013	1.74	1.738	3.5
Erreur%		5%	7%	7%	53.9%

Réf d : [8], Réf e : [9], Réf c : [4], Réf g : [10]

On remarque que notre valeur du gap est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale de 53.9%, ce qui est bien connu pour l'approximation GGA-PBE : elle sous-estime la valeur du gap.

4.3.2.2 *La densité d'état électronique :*

On peut définir la densité d'états électronique (DOS : Density of States) comme le nombre d'états par l'unité de l'énergie, elle représente la distribution d'énergie des électrons des bandes de valences et de conduction [11].

Pour examiner ces propriétés, nous pouvons déterminer la densité d'états totale et partielle qui nous permettent de mieux étudier la structure de bande et on peut connaître la nature et les états qui provoquent la liaison. Ainsi elle nous permet de connaître le type d'hybridation des orbitales atomiques et donc l'évaluation de contribution des états électroniques des atomes dans les bandes de valence et conduction [11].

Dans la figure 4-7 est présentée la densité d'états électronique totale et partielle du semi-conducteur GaN.

On observe que la densité d'état électronique totale montre une hybridation entre les états N-2p et les états 4s, 4p et 3d du Ga dans la bande de conduction (BC). La bande de valence (BV) est caractérisée par deux régions :

- La région supérieure qui se trouve dans le domaine de -7 eV à 0 eV est due principalement à l'état 2p de N avec une contribution non négligeable des états (4s, 4p et 3d) du Ga.
- La région inférieure de -16 eV et -12 eV est dominée par les états 2s du l'Azote.

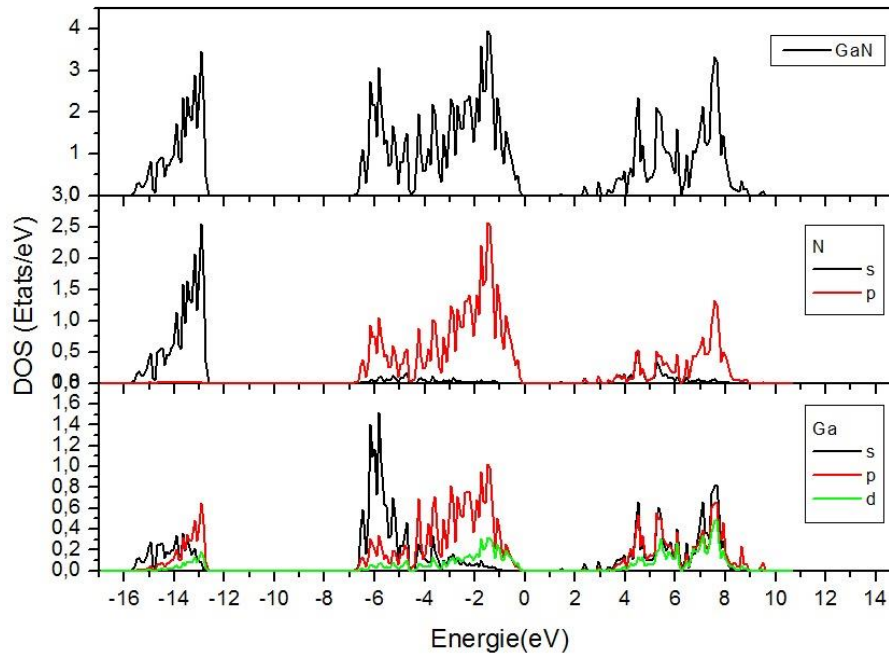


Figure -4-7- La densité d'états électronique totale et partielle du GaN

4.4 Etude du composé Ternaire $Al_xGa_{1-x}N$ ($x=0.0625$) :

4.4.1 Propriétés structurales :

Afin d'étudier les propriétés structurales et électroniques du AlGa_xN nous avons substitué l'atome de Ga par de l'Al. Dans ce cas nous avons utilisé la technique de la super cellule contenant 32 atomes avec une concentration de 6.25% d'Al. On a utilisé la grille de point spéciaux (5×5×3) sachant que l'énergie de coupure optimisée à 450 eV.

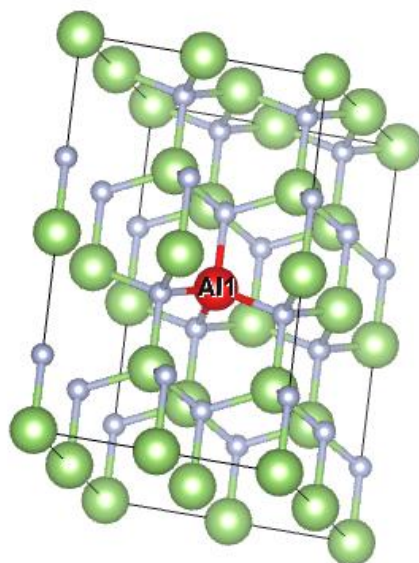


Figure -4-8- La structure cristalline de super cellule contenant 32 atomes du $Al_{0.0625}Ga_{0.9375}N$

4.4.1.1 *Stabilité structurale :*

D’après le tableau 4.4, on peut remarquer les longueurs de liaison cation-N [Al-N (1.917Å), Ga-N (1.978Å)] ne sont pas très différentes. Aussi que le rayon ionique d’Al est presque similaire à celui de rayon ionique de Ga. Ceci peut être expliqué par le fait que l’Aluminium appartient à la même colonne que le Gallium, ils sont isoélectriques. Les électrons de valence d’Al remplacent exactement les électrons de l’atome Ga, ce qui indique que les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées [10].

Tableau -4-4- les paramètres du réseau du composé $Al_{0.0625}Ga_{0.9375}N$ dans la phase hexagonale et la longueur de liaisons cation-N.

$Al_xGa_{1-x}N$						
a_0	c_0	$r_{Al^{3+}} (\text{Å})$	$r_{Ga^{3+}} (\text{Å})$	$r_{N^{3-}} (\text{Å})$	Longueur de liaison (Å)	
3.24	5.265	0.54	0.62	1.46	Al-N	Ga-N
					1.917	1.98

4.4.1.2 *Stabilité énergétique :*

Pour examiner la stabilité énergétique du matériau AlGa_xN, on a déterminé l'enthalpie de formation, selon l'expression suivante :

$$\Delta E_{\text{form}}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = E_0(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) - E_0(\text{GaN}) - [E_0(\text{Al}) - E_0(\text{Ga})]$$

D'où :

$E_0(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$, $E_0(\text{GaN})$ sont des énergies totales du $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et GaN respectivement. $E_0(\text{Ga})$ et $E_0(\text{Al})$ sont les énergies par atome.

D'après les résultats obtenus dans le tableau 4-5, nous avons observé que la valeur de l'énergie de formation du composé AlGa_xN est négative, ce qui explique la stabilité énergétique du système.

Tableau -4-5- l'enthalpie de formation du système $\text{Al}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$

	Structure	Nos calculs eV/atome	Expérimental
Al	CFC	-3.66301	-3.7456 [4]
N	Cubique	-3.1076	
GaN	Wurtzite	-6.0733	
$\text{Al}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}$	Wurtzite	-6.085	
L'enthalpie de formation		$\Delta E_{\text{form}}(\text{Al}_{0.0625}\text{Ga}_{0.9375}\text{N}) = -0.129$	

4.4.2 Propriétés électroniques :

4.4.2.1 La structure de bande :

En observant la figure 4-9, qui décrit la structure de bande du matériau AlGa_xN, on peut remarquer que le maximum de bande de valence BV et le minimum de bande de conduction BC se trouvent dans même zone au point Γ , avec une énergie du gap de **1.7955 eV** (expérimentalement est **3.82 eV** [12].) On peut conclure que l'incorporation d'Al augmente d'une manière significative l'énergie du gap du GaN.

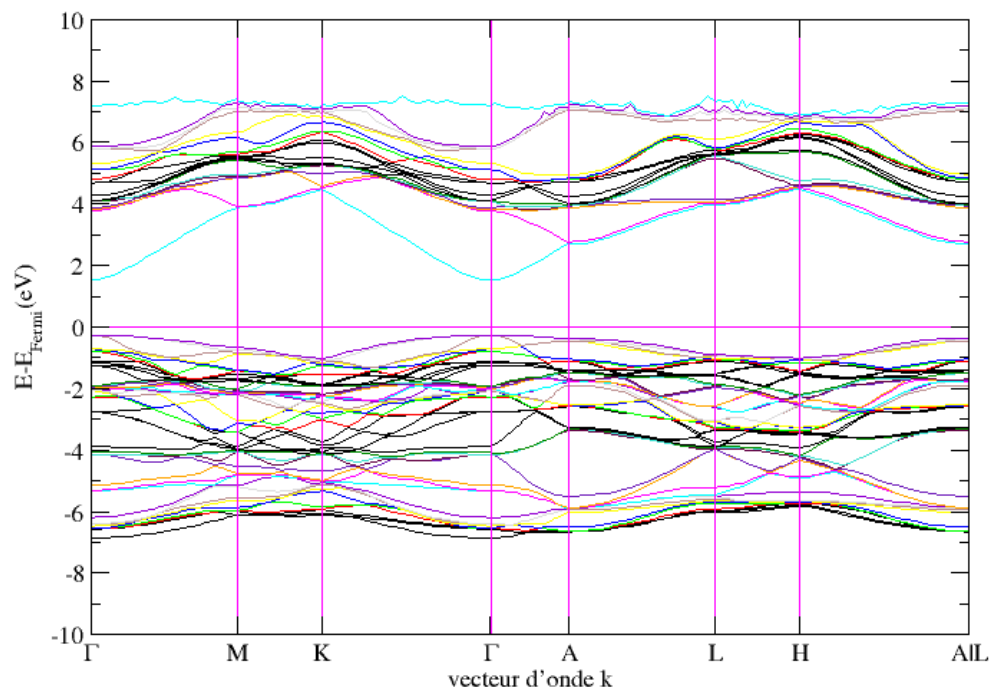


Figure -4-9- La structure de bande du Al_xGa_{1-x}N

4.4.2.2 La densité d'état électronique :

La densité d'états totale et partielle de l'Al_xGa_{1-x}N est présentée dans la figure 4-10 .

Nous observons que la bande de valence est distinguée en deux régions :

- La bande la plus basse énergie entre -16eV et -12 eV est dominée par les états $2s$ du l'Azote avec une faible contribution des états $4p$ du Gallium et $3p$ d'Aluminium.
- La région suivante entre -7 eV jusqu'au niveau de Fermi, contient les états $2p$ du N et Ga- $4s$, Ga- $4p$ et faible contribution des états s et p d'Al et les états d du Ga.
- La bande de conduction est caractérisée par l'hybridation des états Ga- $4s$, Ga- $4p$ et Ga- $3d$ et les états $2s$ et $2p$ du N et les états $3p$ d'Al. Ceci qui explique l'augmentation du gap d'énergie à cause du dopage du GaN par de l'Al. l'Al augmente le gap sans altérer la structure.

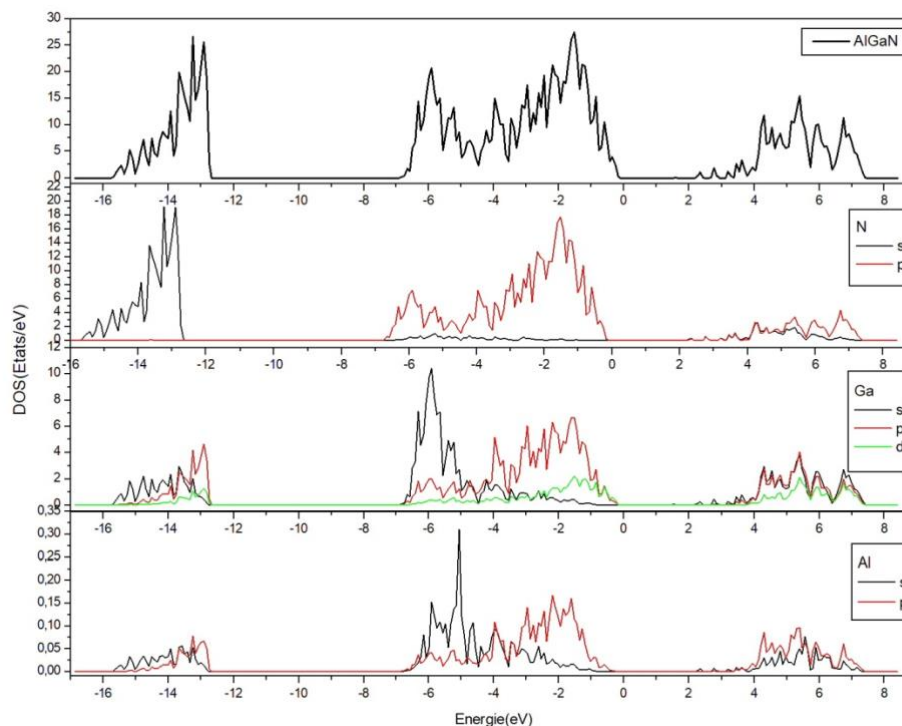


Figure -4-10- La densité d'états électronique totale et partielle d' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$

La densité d'états totale de l' $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ est aussi présentée dans la figure 4-11 (2). Une remarque une symétrie entre les densités d'état du Ga et du N, mais avec un décalage entre eux. Ceci prouve que les liaisons entre le Ga et le N restent covalentes mais fortement ionique, ce qui est bien connu pour le type de liaisons dans le GaN [2].

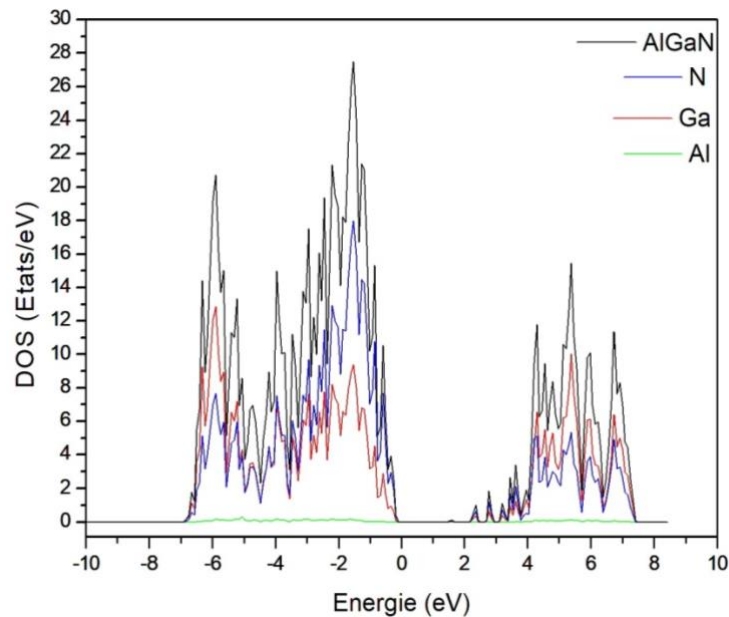


Figure 4-11- La densité d'états électronique totale de l'AlGaN

4.5 Étude le dopage du $Al_xGa_{1-x}N$ par du Germanium :

Après avoir établi les connaissances de base sur le semi-conducteur $Al_xGa_{1-x}N$, on peut étudier l'effet du dopage de ce matériau par du Germanium.

Le Ge est un semi-conducteur se cristallise dans la phase cubique (Zinc Blende), sa structure électronique est $[Ar] 3d^{10}4s^24p^2$.

On choisit le dopage par le Germanium car il est un donneur peu profond de type n comme le Silicium dans le GaN. Son rayon ionique (0.53\AA) est similaire à celui de Ga (0.62\AA), et inférieur que celui de l'Azote (1.46\AA), ce qui implique que le Ge devrait occuper les sites du Gallium.

4.5.1 Propriétés structurales :

En substituant un seul atome du Ga par un atome du Ge, avec une concentration 6.25% d'Al.

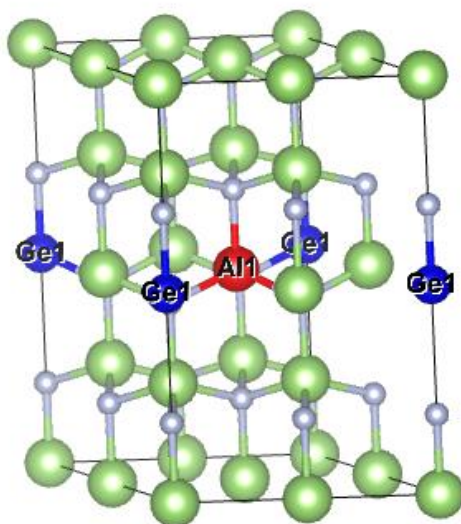


Figure 4-12- La structure cristalline de super cellule contenant 32 atomes du $\text{Al}_{0.625}\text{Ga}_{0.937}\text{N}$: Ge

4.5.1.1 Stabilité structurale :

Le tableau 4-6 présente les longueurs de liaison cation-N, on remarque que la longueur de liaison du Al-N (1.906Å) ne change que **1.1%**, et pour Ga-N ne change que **1%** (expérimentalement les longueurs de liaisons cation-N ne change que **1.4%** [13]).

Tableau -4-6- Les valeurs des longueurs des liaisons cations-N

a (Å)	c (Å)	Longueur de liaison (Å)		
		Al-N	Ga-N	Ge-N
3.24	5.265			
Nos calculs		1.906-1.947	1.97	1.95-1.975
Réf [13]		1.89	1.95	1.89-2.00

Pour ces raisons, l'occupation du Ge des sites du Ga dans $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ne provoque aucune distorsion du réseau. Ainsi nous pouvons conclure que le Ge peut remplacer

les sites d'Aluminium (l'Aluminium est entouré par quatre atomes d'Azote avec une longueur de liaison **1.91 Å**. Après le dopage par le Germanium, on a trouvé qu'il y'a un seul atome de N de ce polyèdre a été déplacé de loin de distance Al-N égale à **1.94 Å** qui est similaire à celui de longueur de liaison Ge-N (**1.95 Å**)).

4.5.1.2 *Stabilité énergétique :*

La stabilité énergétique du semi-conducteur $Al_xGa_{1-x}N$ dopé au Germanium est étudiée par le calcul de l'enthalpie de formation de l'équation :

$$\Delta E_{\text{form}}(Al_xGa_{1-x}N: Ge) = E_0(Al_xGa_{1-x}N: Ge) - E_0(GaN) - [E_0(Al) + E_0(Ge) - 2E_0(Ga)]$$

Sur le tableau 4-7, on remarque que l'enthalpie de formation est négative, et donc la stabilité du système est maintenue.

Tableau -4-7- L'énergie de formation du système dopé au Germanium.

	Structure	Nos calculs eV/atome	Expérimental
Ge	Zinc Blende	-4.4635	-4.6178 [4]
AlGa _N : Ge	Wurtzite	-6.15	
L'enthalpie de formation	$\Delta E_{\text{form}}(Al_{0.0625}Ga_{0.9375}N: Ge) = -0.00353$		

4.5.2 *Propriétés électroniques :*

4.5.2.1 *Structure de bande :*

L'effet du dopage par le Germanium sur la structure de bande d' $Al_xGa_{1-x}N$ est présenté dans la figure 4-13. On peut voir facilement que le niveau de Fermi soit proche de bord de la bande de conduction à cause de la création de niveaux énergétiques intermédiaires, ce qui indique que le semi-conducteur AlGa_N: Ge est devenu de type n.

Aussi on remarque que le gap du $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ dopé reste directe et que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent dans même zone au point Γ , avec $E_g = 0.219 \text{ eV}$. Ceci pourra être mieux étudié avec les densités d'état.

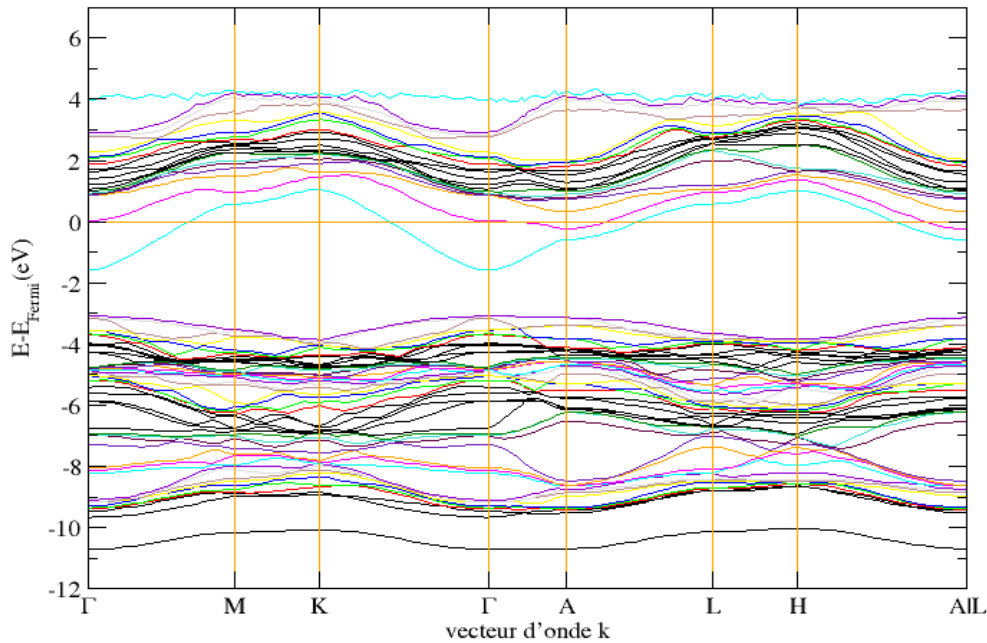


Figure 4-13- la structure de bande du système dopé au Germanium

4.5.2.2 Densité d'états électronique :

Pour bien lire et comprendre la structure de bande du $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Ge}$, nous avons établi la densité d'états électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS), illustrées dans la figure 4-14.

Comme nous l'avons vu précédemment, la bande de valence dans la région comprise entre -19 eV et -16 eV est dominée par les états N-2s. Par contre, dans la région entre -11 eV et -3 eV, on peut remarquer l'hybridation entre les états N-2p et les états Ga-4p occupés aux états Ge-4p et Al-3p.

Au-delà du minimum de la bande de conduction est présente une hybridation des états (4s, 4p, 3d) du Ga ainsi que les états Ge-4s et Al-3p ce qui a provoqué le basculement vers un dopage de type-n avec l'ajout du germanium. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux [13].

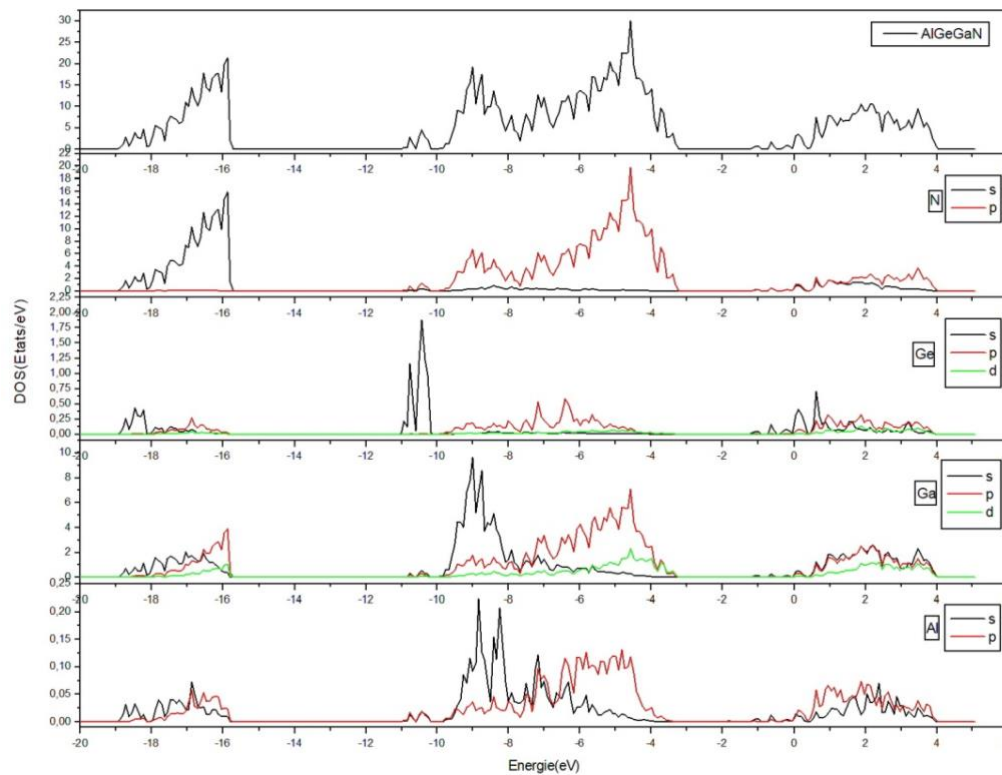


Figure 4-14- La densité d'état électronique totale et partielle du AlGa_xN: Ge

Sur la figure 4-15, on peut reprendre les mêmes remarques de la figure 4-11. Une remarque une symétrie entre les densités d'état du Ga et du N, mais avec un décalage entre eux. Ceci prouve que les liaisons entre le Ga et le N restent covalentes mais fortement ionique, sans aucune influence des atomes de Ge. Ceci confirme encore une fois que l'occupation du Ge des sites du Ga dans Al_xGa_{1-x}N ne provoque donc aucune distorsion du réseau.

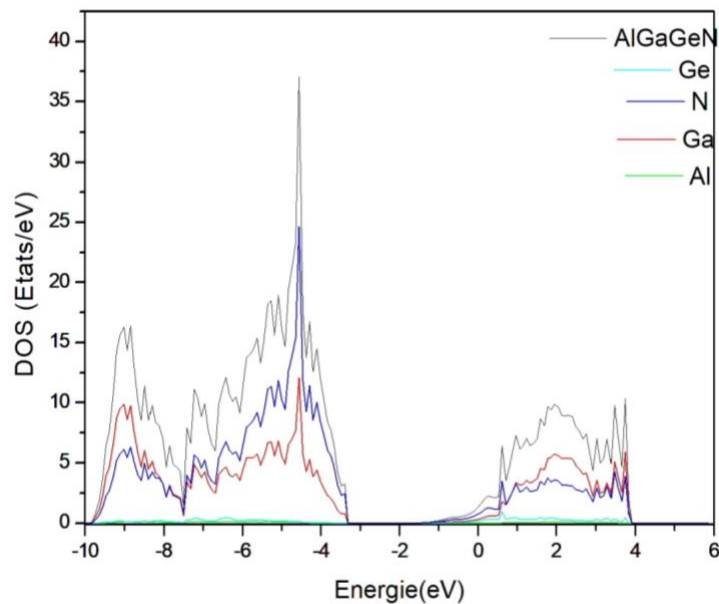


Figure 4-15- - La densité d'état électronique totale de l'AlGaN: Ge

4.6 Références

[1] : R. BOUFATEH, A. MERAD « Etude ab-initio des propriétés structurales élastique et électroniques de l'Oxydo-Nitride GaZnO », Université du Abou-Bekr Belkaïd-Tlemcen (2018), 33.

[2]: C. DI.VALENTIN « Electronic structure of $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ photocatalyst for water splitting by Hybrid Hartree-Fock Density Functional theory methodes », Journal.Phys. Chemistry C, (2010), 114(15): 7054-7062.

[3] : Y. GHALEM, A. BOUKRA « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques et magnétiques du semi-conducteurs (II-IV) et (III-V) dopé », Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem (2020), 40.

[4] : Materials Projects.

- [5] : W. OUADAH, G. MERAD « Etude comparative des effets de dopage et co-dopage (Al, Ga) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO », Université du Abou-Bekr Belkaïd-Tlemcen (2017), 52.
- [6] : P. JUNOD « Zone de Brillouin, liaisons chimiques et mode de conduction de Ag₂S et Ag₂Se », Helvetica Physica Acta, group.32 (1959).
- [7]: M. Suzuki, T. Uenouama, A.Yanase « First principals calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN », Phys.Rev.B52.
- [8]: N. BOUTELDJA « Etude ab-initio des propriétés électroniques de GaN/InN/AlN Effets de polarisation », Université-Oran (2014), 30.
- [9]: Q.Yan, P. Rinke, M.Scheffler et Chris G. Van de Wall « Strain effects in group-III nitrides: deformation potentials for AlN, GaN, and InN », (2009).
- [10]: I.Vurgaftman, J.R.Meyer, L.R.Ram-Mohan « Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys », J. Appl. Phys, Vol. 89(2001), 5835.
- [11] : MAIZ HADJ AHMED. Hamza « Exploitation des alliages III-V-Nitrides (AlGa_N, B Ga_N et B Al_N) par algorithme évolutionnaire couplé à la théorie de la fonctionnelle de la densité », Université USTO-MB (2020), 99.
- [12] : O. CHIHANI « Etude de la fiabilité de composants GaN en conversion d'énergie », Université de Bordeaux(2018), 30.
- [13]: C. BOUGEROL, E. ROBIN, E. DI-RUSSO, E. B. AMALRIC, V. GRENIER, A. AJAY, L. RIGUTTI, E. MONROY, « Solubility Limit of Ge Dopants in AlGa_N: A Chemical and Microstructural Investigation Down to the Nanoscale », ACS Appl. Mater.Interfaces (2021), 13.
- [14]: P. Boguslawski, J. Bernholc « Doping properties of C, Si and Ge impurities in GaN and AlN », 56 (1997), 9497.

Conclusions et perspectives :

Les semi-conducteurs à base de nitrures sont les matériaux clés pour le développement de l'optoélectronique et des dispositifs électriques.

On a procédé dans ce travail une étude ab-initio implémentés dans le code VASP, sur le dopage du GaN par l'Al et le Ge, afin d'améliorer les propriétés électroniques du système à l'aide de l'approche PBE.

Dans la première partie, nous avons étudié caractéristiques structurales du GaN dans les deux phases, cubique de type Zinc Blende (F-43m) et hexagonal type Wurtzite (P₆3mc) dans le but de trouver la phase la plus stable. On a ainsi calculé les paramètres de maille optimisés, le module de compressibilité et sa dérivée. On a également étudié leurs propriétés électroniques dont la structure de bandes afin de déterminer l'énergie du gap de nature directe et sa densité d'état électronique, pour comprendre le type de liaison de notre matériau. Ces dernières sont covalentes fortement ioniques entre les atomes du Ga et N.

Dans la deuxième partie, on a étudié l'effet du dopage avec l'Al sur les propriétés structurales et électroniques, on a trouvé que l'énergie du gap augmente.

Dans la troisième partie, on a ajouté des impuretés dans les couches d'AlGa_{1-x}N_x, où on a dopé l'atome du Gallium par le Germanium. Aucune distorsion du réseau n'a été observée, en accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, pour les propriétés électroniques la structure de bande et la densité d'état montrent un décalage du niveau de Fermi vers la bande de conduction grâce aux les interactions entre les états 4s du Ge et 4p du Ga, ce qui indique que le Ge est un donneur peu profond de type n dans le système. Ce résultat est aussi en accord avec les résultats expérimentaux.

Néanmoins, les calculs des gaps d'énergie obtenus par l'approximation GGA-PBE sont sous-estimés par rapport aux données expérimentales, ce qui est bien connu de cette dernière, car cette approche ne traite pas bien les interactions des états d.

Conclusions et perspectives

Pour cela comme perspectives, on propose une étude des propriétés électroniques avec des autres approximations qui donnent des valeurs bien estimées par rapport des résultats expérimentaux (HSE, MBJ). Aussi, notre travail peut être enrichi par l'étude des propriétés optiques.

D'autre part, il serait intéressant d'étudier l'effet du dopage par le Germanium avec des différentes concentrations d'Aluminium.

Résumé :

Le développement de LED à base de nitrure représente un enjeu important sur le plan industriel et sociétal. Grâce à leur large bande interdite, les semi-conducteurs III-N tels que le GaN et ses alliages, en particulier AlGaN sont de très bons candidats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques. Cependant, ces systèmes montrent un bon nombre de limitations, principalement dues à l'évolution des propriétés de matériau AlGaN lorsque la teneur d'Aluminium augmente. Les effets de contrainte affectent la qualité du matériau, et donc l'émission spontanée des LEDs en général. Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales et électroniques du composé AlGaN dopé par le Germanium, théoriquement par la méthode ab-initio implémentée dans le code VASP basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. On a utilisé l'approximation GGA-PBE afin de calculer les paramètres structuraux.

Mots clés : LED UV, les semi-conducteurs III-N, AlGaN, dopage des nitrures par Ge, VASP.

Abstract :

Nitride LEDs development presents significant scientific and societal issues. Due to their large band gap, III-N materials, as GaN and alloys, are still used for LEDs development. Nevertheless, they present several huge limitations mainly due to the evolution of AlGaN properties for higher Aluminium concentrations. Strain effects affect then the LED quality through the reduction of the spontaneous emission. Purpose of this work is to study, theoretically by the ab-initio method implemented in the VASP code based on the density functional theory, the structural and electronic properties of the Germanium-doped AlGaN compound. The GGA-PBE approximation was used to calculate the structural parameters.

Keywords: UV LED, III-N semiconductors, AlGaN, Ge doping of III-nitrides, VASP.

ملخص:

يمثل تطوير الثنائيات الباعثة للضوء القائمة على النتريد تحديًا صناعيًا ومجتمعياً مهماً. بفضل النطاق الكبير الممنوع، فإن أشباه الموصلات لا سيما نتريد الجاليوم و سبائكها هي مرشحة جيدة جدًا لإنتاج الأجهزة الإلكترونية الضوئية. ومع ذلك، تظهر هذه الأنظمة عددا من القيود، و يرجع ذلك أساسا إلى تطور خصائص مادة نتريد الالمنيوم-جليوم عندما يزداد محتوى الالمنيوم. تؤثر تأثيرات الاجهاد على جودة المادة و بالتالي الانبعاث التلقائي للمصابيح بشكل عام. . الغرض من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية و الالكترونية لمادة الالچان مضاف اليه شوائب من الجرمانيوم، بواسطة برنامج الفاسب المتركزة في الكثافة الوظيفية.

الكلمات المفتاحية:

الثنائيات الباعثة للضوء

سبيكة نيتريد الالمنيوم و الجاليوم

Ge doping of III-nitrides, (الفاسب)