Relaxation de la contrainte dans les hétérostructures Al(Ga)InN/GaN pour applications électroniques : modélisation des propriétés physiques et rôle de l'indium dans la dégradation des couches épitaxiales

Ranim Mohamad

▶ **To cite this version:**

Ranim Mohamad. Relaxation de la contrainte dans les hétérostructures Al(Ga)InN/GaN pour applications électroniques : modélisation des propriétés physiques et rôle de l'indium dans la dégradation des couches épitaxiales. Physique [physics]. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC229 . tel-01943769

HAL Id: tel-01943769
https://theses.hal.science/tel-01943769

Submitted on 4 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Relaxation de la contrainte dans les hétérostructures Al(Ga)InN/GaN pour applications électroniques: modélisation des propriétés physiques et rôle de l'indium dans la dégradation des couches épitaxiales

Présentée et soutenue par
Ranim MOHAMAD

Thèse soutenue publiquement le 05/10/2018 devant le jury composé de		
M. CHRISTOPHE DELERUE	Directeur de recherche au CNRS, UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOG	Rapporteur du jury
M. LAURENT PIZZAGALLI	Directeur de recherche au CNRS, UNIVERSITE POITIERS	Rapporteur du jury
M. SYLVAIN DELAGE	Ingénieur, III-V Lab, campus Polytechnique	Membre du jury
Mme FRANCESCA GULMINELLI	Professeur des universités, 14 ENSI de Caen	Président du jury
M. PIERRE RUTERANA	Directeur de recherche au CNRS, 14 ENSI de Caen	Directeur de thèse
M. JUN CHEN	Professeur des universités, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par PIERRE RUTERANA et JUN CHEN, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)

UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

ENSI CAEN
ÉCOLE PUBLIQUE D'INGÉNIEURS
CENTRE DE RECHERCHE

ED 591 PSIME

CIMAP

Remerciement

Ce travail de thèse présenté a été réalisé durant 3 années au sein du laboratoire de recherche CIMAP (Centre de recherche sur les Matériaux, les Ions et la Photonique). Je remercie le directeur du laboratoire Monsieur Amine CASSIMI de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier Pierre RUTERANA pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour m'avoir conseillée et soutenue tout au long de ce travail; ces mêmes remerciements vont autant à Jun CHEN mon co-directeur pour son aide précieuse dans mon apprentissage de la modélisation et la confiance qu'il m'accorde depuis le début de cette thèse.

Je remercie nos collaborateurs qui m'ont apporté leur aide toujours bienveillante dans le cadre de ces travaux: Antoine Béré, Huaping Lei et Imad Belabbas, pour leur grande expertise dans la modélisation.

Mes remerciements vont particulièrement à Messieurs Christophe DELERUE et Laurent PIZZAGALI et qui ont accepté de référer mon manuscrit et de faire partie du jury. Je suis reconnaissante à Mme Francesca GULMINELLI et M. Sylvain DELAGE d'avoir accepté de juger mon travail en tant que membre du jury.

Je remercie le CRIANN (Centre Régional Informatique et d'Applications Numériques de Normandie) pour l'utilisation des ressources de calcul dans le cadre du présent travail.

J'adresse mes remerciements aux collègues du laboratoire, informaticiens et doctorants pour leur aide toujours bienveillante face aux démarches administratifs, financiers et humains toujours nombreux.

Trois années de thèse ne sont pas toujours faciles à vivre, mais j'ai eu la chance de partager tous les bons et mauvais moments avec une personne très chère. Merci Hassan, mon fiancé, pour ton soutien et ton optimisme motivants. J'ai de la chance de t'avoir à mes côtés.

Enfin, j'exprime ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à mes parents, mes frères, ma sœur, ainsi qu'à tous mes amis pour leur soutien et leurs encouragements. Je leur dédie ce travail.

Table des matières

Introduction 5

Chapitre 1 9

Les Semi-conducteurs nitrures 9

1.1 Propriétés 9

1.2 Structure de bande 11

1.3 Effets de polarisation dans la structure Wurtzite 12

1.4 Gaz d'électrons à deux dimensions (2DEG - 2 dimensional electron gas) 14

1.5 Croissance des alliages InAlN et InAlGaN 16

Chapitre 2 19

Méthodes de simulation 19

2.1 Méthodes ab-initio 19

2.1.1 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation 20

2.1.1.1 Approximation de la densité locale (LDA) 21

2.1.1.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) 22

2.1.1.3 Fonctionnelle Hybride HSE - Heyd Scuseria Ernzerhof 23

2.1.2 Les Pseudo-potentiels 23

2.1.3 Intégration dans la zone Brillouin 25

2.1.4 Code VASP (Vienna ab-initio simulation package) 26

2.1.5 La fonction de localisation électronique 27

2.2 Méthodes de dynamiques moléculaires avec potentiels empiriques 28

2.2.1 Le potentiel Tersoff 29

2.2.2 Le potentiel Stillinger-Weber (SW) 30

2.3 Conclusion 31

Chapitre 3 33

Comportement thermodynamique des alliages III-N 33

3.1 Procédures 33

3.2 Le paramètre d'interaction 35
3.3 Diagramme de phase 39
3.3.1 Les alliages ternaires 40
3.3.2 L'alliage quaternaire (InAlGaN) 42
3.3.2.1 Description énergétique d'un système quaternaire 42
3.3.2.2 La représentation du diagramme de phase 43
3.4 Les propriétés 46
3.4.1 Longueurs de liaison 46
3.4.2 Angles entre les liaisons 48
3.3.2 Diagramme de phase sous contrainte 51
3.6 Formation de cluster d'In-N 53
3.6.1 Stabilité énergétique 54
3.6.2 Déformation locale 55
3.6.3 Structure électronique 56
3.6.3.1 Procédure 56
3.6.3.2 AlN pur et $In_{0.17}Al_{0.83}N$ aléatoire 59
3.6.3.3 Cluster In-N dans InAlN 60
3.7 Discussion et conclusion 63
Chapitre 4 67
Défauts et relaxation des contraintes dans les couches InAlN 67
4.1 Introduction 67
4.2 La lacune d'azote et l'indium dans l'alliage $In_{0.18}Al0.82N$ 67
4.2.1 Démarche de modélisation 67
4.2.2 Stabilité 69
4.2.3 Longueurs de liaison In-N dans la zone de cluster InN 69
4.2.4 Cluster sous contrainte 72
4.2.5 Environnement et taille du cluster 73
4.2.6 Structure électronique 74
4.2.6.1 Lacune d'azote 75
4.2.6.2 Distribution des électrons sur les sites atomiques (ELF) 80

4.3 Dislocations traversantes et les atomes In dans l'alliage InAlN 80
4.3.1 Procédure de simulation 81
4.3.3 Dislocation coin 83
5.3.2 Dislocation vis 85
5.3.3 Dislocation mixte 87
4.4 Discussion et conclusion 90
5 Conclusion 93
Références 97
Résumé 106
Abstract 106

Introduction

Les semi-conducteurs III-N possèdent des propriétés intéressantes. De par leurs bandes interdites directes AlN (6.2 eV), GaN (3.4 eV) et InN (0.67 eV), ils pourraient couvrir, avec leurs alliages, le plus large spectre de longueur d'onde du lointain ultra-violet (UV) au proche infrarouge (IR) pour une seule famille de semiconducteurs. D'autre part, les liaisons chimiques de ces composés leur confèrent une bonne stabilité thermique. Ainsi, les dispositifs à base de ces matériaux sont susceptibles de fonctionner dans des conditions extrêmes telles que les hautes températures ou forts courants. Et comme ils cristallisent dans la structure wurtzite, ils présentent une polarité naturelle. Ces propriétés font de ces matériaux des candidats de choix pour des composants avec de nombreuses applications dans les domaines civil et militaire. Ils sont déjà en production dans l'éclairage à la base des diodes électroluminescentes (ou LED pour « light emitting diodes ») et en développement pour l'électronique de haute fréquence et puissance. Pour la microélectronique, le dispositif en question est le transistor à haute mobilité électronique (ou HEMT pour high electron mobility transistor). Son fonctionnement est basé sur le gaz d'électrons à deux dimensions (2DEG pour 2 Dimensions electron gas) généré à l'interface barrière/GaN. Les barrières utilisées sont les alliages AlGaN, AlInN et plus récemment Al(Ga)InN. Parmi les alliages (Al, Ga, In)-N, $Al_{1-x}In_xN$ voit son paramètre a s'accordé à celui du GaN pour un taux d'indium de 18 %. De plus, une étude théorique a montré que des HEMTs basé sur AlInN devraient présenter des performances meilleures que ceux utilisant des barrières AlGaN. Ceci grâce à la charge induite par une plus forte polarisation spontanée dans AlInN conduisant à une densité plus grande de 2DEG. Une autre propriété intéressante est la différence entre les indices de réfraction entre AlInN et GaN (environ 7 %), ainsi des miroirs de Bragg (DBR pour distributed Bragg reflectors) avec une réflectivité presque de 100 % ont été fabriqués. Ceci a constitué un pas important vers la fabrication de lasers de surface à cavité verticale (VCSEL pour vertical cavity surface emitting laser).

En comparaison à l'AlInN, l'alliage quaternaire AlGaInN offre des degrés de liberté supplémentaires. En effet par rapport au GaN, on peut 1) accorder séparément les bandes

interdites et les paramètres de maille et 2) ajuster, si nécessaire, séparément les polarisations spontanée et piézoélectrique.

Cependant, pour une fabrication de dispositifs aux performances optimales, des verrous restent encore à lever. En effet, les éléments à la base de tous ces dispositifs sont des hétérostructures entre les composés binaires et les alliages. Dans cette famille, les composés ont des propriétés physiques (paramètres de maille, coefficients de dilatation thermique, etc,…) différentes, mais aussi les températures de croissance par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques pour AlN, GaN et InN qui sont environ $1200\,°C$, $800\,°C$ et $600\,°C$, respectivement. Beaucoup de travaux ont montré que les surfaces de couches épitaxiales de ces alliages sont parsemées de pyramides inversée dénommées 'pinhole' dont la formation a été longtemps reliée à la présence des dislocations traversantes dans les couches sous-jacentes. Cependant, plus récemment, ce type de défauts a été aussi rapporté après une croissance d'InAlN sur du GaN avec taux de défauts très faible ($< 10^5\ cm^{-2}$), il a alors été proposé qu'il devait y avoir un mécanisme intrinsèque de dégradation cristalline des couches InAlN durant la croissance.

Aussi le but de ce travail de thèse a été d'essayer de déterminer, grâce à la modélisation, les mécanismes qui sont susceptibles de conduire au comportement de ces alliages durant la croissance.

Ce manuscrit est organisé en 4 chapitres : Dans le premier chapitre, nous présentons les matériaux semiconducteurs III-N, leurs propriétés physiques et leurs principales applications. Nous introduisons leurs hétérojonctions et nous discutons de polarisation (spontanée et piézoélectriques) qui est la source de la forte densité des gaz d'électron bidimensionnelle à la base des transistors à haute mobilité électronique (HEMT : pour high electron mobility transistor). Les problèmes liés à la dégradation des couches InAlN ou InAlGaN épitaxiées sont mentionnés à la fin de ce chapitre.

Les méthodes théoriques utilisées dans notre travail sont détaillées dans le chapitre 2. Une attention particulière est mise sur la description de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que la fonctionnelle de corrélation et d'échange par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et la fonctionnelle hybride (HSE) qui sont utilisé dans ce travail à travers le code de calcul utilisé (VASP). Nous donnons aussi un aperçu de notre démarche de

dynamique moléculaire utilisant le potentiel empirique Stillinger-Weber (SW) pour traiter efficacement des systèmes comportant un nombre élevé d'atomes.

Au chapitre 3, nous analysons la stabilité des alliages ternaires et quaternaires III-N à travers leurs diagrammes de phase. Les résultats montrent qu'ils présentent de larges zones d'immiscibilité. Cette dernière pourrait être supprimée ou atténuée par la présence des contraintes en compression ou en traction. Dans la séparation de phase, s'il y a formation de cluster sphérique InN dans InAlN, leur taille devrait être extrêmement petite. Les propriétés structurales et électroniques de ces clusters avec différentes compositions chimiques ont été déterminées.

Le quatrième chapitre est consacré à une analyse approfondie de deux éléments importants qui pourraient être à la base de la relaxation des contraintes internes dans l'alliage InAlN. Nous avons essayé d'expliquer les résultats du chapitre 3 et les données expérimentales qui montrent qu'il y a une dégradation de la qualité cristalline durant la croissance même à la composition In de 18 % où l'on n'a pas de différence de paramètre de maille pour une hétérostructure InAlN/GaN. Dans un premier temps, nous avons analysé l'effet possible de l'interaction entre les défauts ponctuels, en particulier la lacune d'azote, avec les atomes de l'alliage InAlN. Nos calculs montrent qu'il doit y avoir une forte interaction entre les lacunes d'azote et les atomes de métal, en particulier l'indium qui va pouvoir y précipiter pour former des clusters InN. Il est clairement montré que la formation d'un cluster InN fait diminuer l'énergie du système pour des rayons qui peuvent atteindre 14 Å avec une stabilité plus grande entre 6 et 8 Å. De plus, le système lacune d'azote-cluster InN modifie aussi bien les propriétés structurales qu'électronique de l'alliage de façon importante. Dans une deuxième partie, nous mettons en évidence que la dégradation cristallographique rapportées en relation avec les dislocations traversantes peut être expliquée par l'attrait que les trois types de dislocations présentent pour l'indium afin de diminuer leur énergie.

Chapitre 1

Les Semi-conducteurs nitrures

Ces dernières années, la recherche sur les matériaux III-N de structure wurtzite a acquis une position significative dans la science et la technologie des semi-conducteurs en raison d'un grand nombre d'applications. Dans ce chapitre, nous décrivons les propriétés physiques qui ont amenés les deux principales applications que sont l'optoélectronique pour les diodes électroluminescentes et les diodes lasers et la microélectronique qui utilise les transistors hyperfréquences et de puissance.

1.1 Propriétés

Les semi-conducteurs (Al, Ga, In)N cristallisent principalement dans la structure wurtzite où chaque atome est disposé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de l'autre espèce comme illustré dans la figure 1.1, par convention la direction [0001] pointe d'un atome de métal vers l'azote le long de l'axe c.

En raison des grandes différences d'électronégativité des deux constituants (dans l'échelle de Pauling, 1.81 (Ga), 1.61 (Al), 1.78 (In) et 3.04 (N)), il y a une contribution ionique à la liaison, qui détermine la stabilité de ces composés. Par exemple le GaN possède une énergie de liaison de $9.12\,eV$ [1]. En effet, cette liaison est forte comparée aux autres semi-conducteurs III-V typiques tels que GaAs ($6.5\,eV$) [1]. En raison de cette forte liaison chimique, les semi-conducteurs III-N ont un point de fusion élevé, une forte résistance mécanique et une grande stabilité chimique. Ces matériaux possèdent également une bonne conductivité thermique (Tableau 1.1). Ces caractéristiques permettent aux semi-conducteurs III-N d'être candidats pour la réalisation de dispositifs photoniques et électronique fonctionnant en haute puissance et haute température.

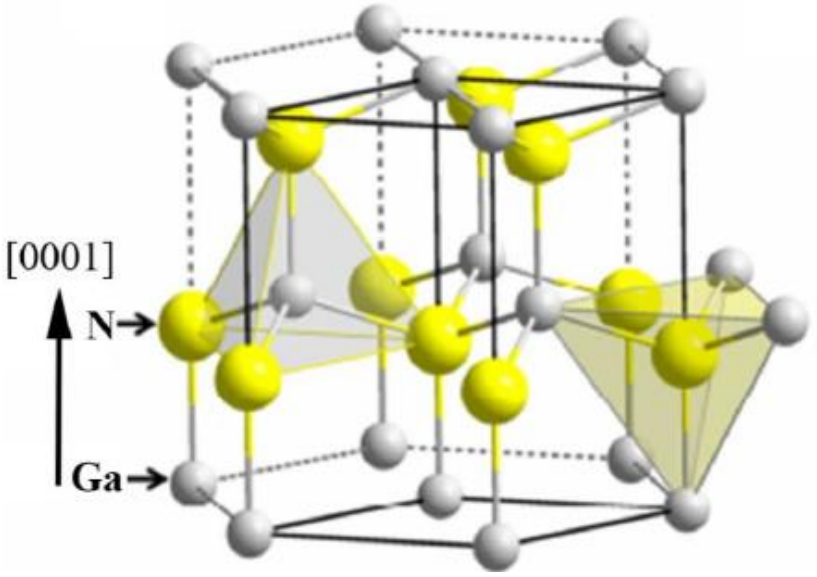

Figure 1.1 : *Structure hexagonale wurtzite. La flèche indique la direction [0001].*

Tableau 1.1 : *Propriétés des composés III-N.* [2]–[9]

Propriétés	**AlN**	**GaN**	**InN**
Coefficient de dilatation thermique à 300 K ($\times 10^{-6}\ K^{-1}$)	a : 4.20 c : 5.30	a : 5.59 c : 3.17	a : 5.70 c : 3.70
Point de fusion (°C)	> 3000	> 2500	> 1100
Conductivité thermique à 300 K ($W/cm \cdot K$)	2.00	1.30	0.80
Mobilité électronique ($cm^2/V \cdot s$)	300	1000	14000
Concentration d'électrons (cm^{-3})	$< 10^{16}$	$\sim 10^{17}$	$> 10^{19}$
Masse électronique effective (m_e)	0.48	0.20	0.14
Bande interdite (eV)	6.20	3.39	0.67
Paramètre de maille (Å)	$a = 3.11$ $c = 4.97$	$a = 3.18$ $c = 5.18$	$a = 3.54$ $c = 5.71$
Désaccord, a, par rapport à InN (%)	13.71	11.32	0.00
Longueur de liaison (Å)	1.89	1.94	2.15
P_{sp} (C/m^2)	-0.090	-0.034	-0.042
Coefficient piézoélectrique (C/m^2)	$e_{33} = 1.55$ $e_{31} = -0.58$	$e_{33} = 0.65$ $e_{31} = -0.33$	$e_{33} = 0.97$ $e_{31} = -0.57$

1.2 Structure de bande

Les composés (Ga, Al, In) N et leurs alliages ont une largeur de bande interdite directe qui varie entre $0.67\,eV$ et $6.2\,eV$, ils peuvent dont émettre de l'UV lointain au proche infrarouge (Figure 1.2). Bien que ces matériaux aient été étudiés depuis le début du 20^{e} siècle, le développement des applications n'a pu aboutir qu'à la fin des années 1980 avec la résolution de deux principaux obstacles qui avaient jusque-là constitué des verrous. En effet en 1986, l'équipe de l'université de Meijo à Nagoya [10] a démontré que l'utilisation de couches tampons déposées à basse température conduisait à une amélioration considérable de la qualité cristalline des couches actives épitaxiées ensuite à plus haute température. Aussi décisif, la même équipe a réalisé le dopage p de ces composés en utilisant du Mg [11]. Cette très nette amélioration de la qualité des matériaux a permis à Nakamura de la société Nichia de mettre au point les premières diodes électroluminescentes émettant dans le proche UV à base de puits quantiques InGaN/GaN [12]. Ainsi, au cours des 20 dernières années ce domaine a été sujet d'un développement considérable au niveau mondial jusqu'à placer les nitrures au deuxième rang des applications de matériaux semi-conducteurs après le silicium (Si) avec des applications qui vont actuellement des affichages à l'éclairage public.

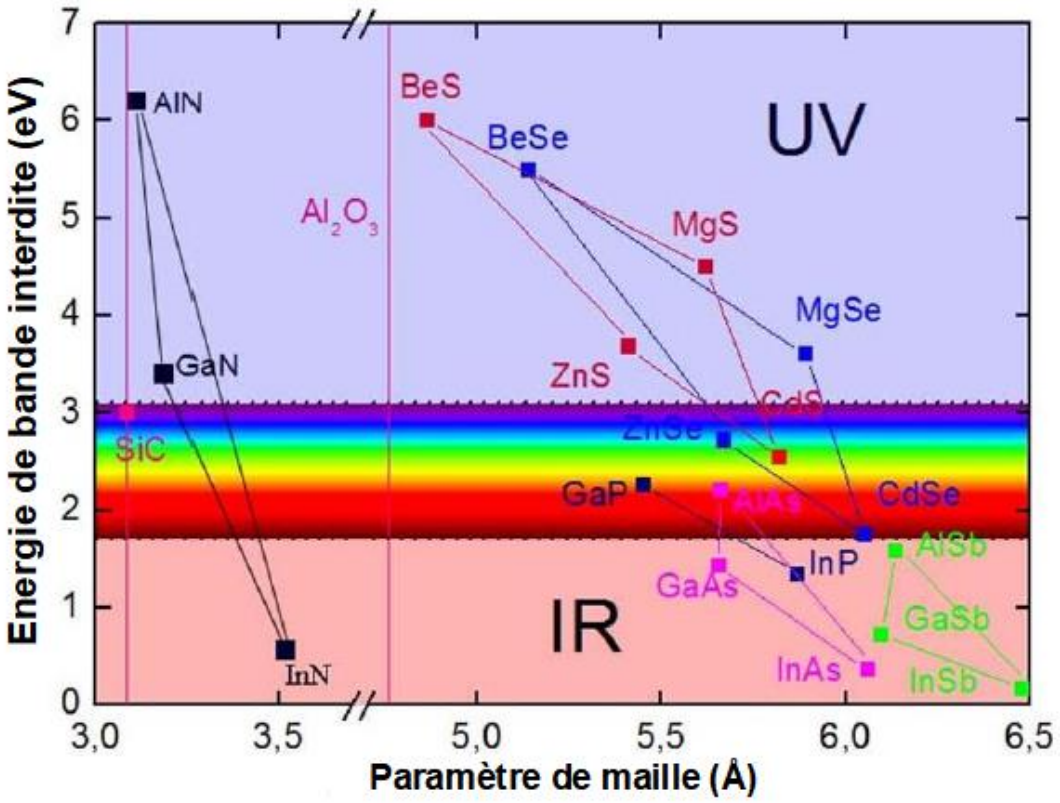

Figure 1.2 : *Largeur de bande interdite en fonction du paramètre de maille à température ambiante.*

1.3 Effets de polarisation dans la structure Wurtzite

Dans cette structure, la longueur de liaison le long de l'axe [0001] entre l'atome métallique et l'azote est définie par le paramètre u (Figure 1.3) qui relie les deux sous réseaux hexagonaux compacts (métal-N) de la wurtzite. Elle est donc différente des trois liaisons dans le plan c. Ainsi l'axe [0001] est un axe polaire le long duquel il se produit une polarisation spontanée. Décrite par le vecteur P_{sp}, elle est négative pour les trois matériaux AlN, GaN et InN (voir le Tableau 1.1) et orientée dans le sens opposé à la direction [0001] (Figure 1.3).

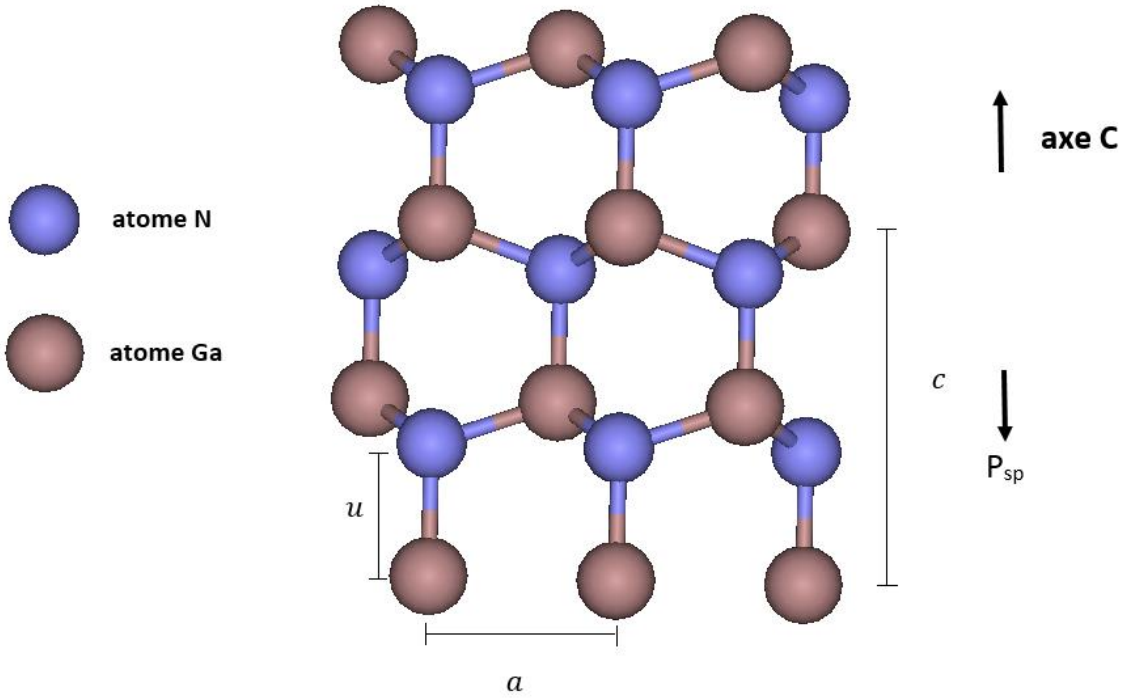

Figure 1.3 : *Direction de la polarisation spontanée dans la structure Wurtzite, cas du GaN.*

En première approximation, on peut utiliser la loi de Végard corrigée pour calculer la polarisation d'un alliage [7], [8], soit par exemple pour InAlN :

$$P_{sp}(Al_xIn_{1-x}N) = -0.090 \cdot x - 0.034 \cdot (1-x) + 0.070 \cdot x \cdot (1-x) \qquad C/m^2 \qquad 1.1$$

De même, pour l'alliage AlGaN :

$$P_{sp}(Al_xGa_{1-x}N) = -0.090 \cdot x - 0.034 \cdot (1-x) + 0.021 \cdot x \cdot (1-x) \qquad C/m^2 \qquad 1.2$$

Les deux premiers termes sont les paramètres d'interpolation linéaire entre le composé binaire, et le troisième terme est une correction d'écart à la linéarité.

Dans une hétérostructure, en plus de la polarisation spontanée, la déformation qui provient du désaccord de maille avec le substrat et du coefficient de dilatation thermique couche-substrat comme montre dans la Figure 1.4, introduit une polarisation supplémentaire qu'on appelle la polarisation piézoélectrique, soit P_{pz} selon l'axe z [0001] [13] :

$$P_{pz,z} = e_{33} \cdot \varepsilon_z + e_{31} \cdot (\varepsilon_x + \varepsilon_y) \qquad 1.3$$

où ε_x, ε_y et ε_z représentent respectivement les déformation suivant les axes x, y, et z. e_{31} et e_{33} sont les éléments du tenseur piézoélectrique.

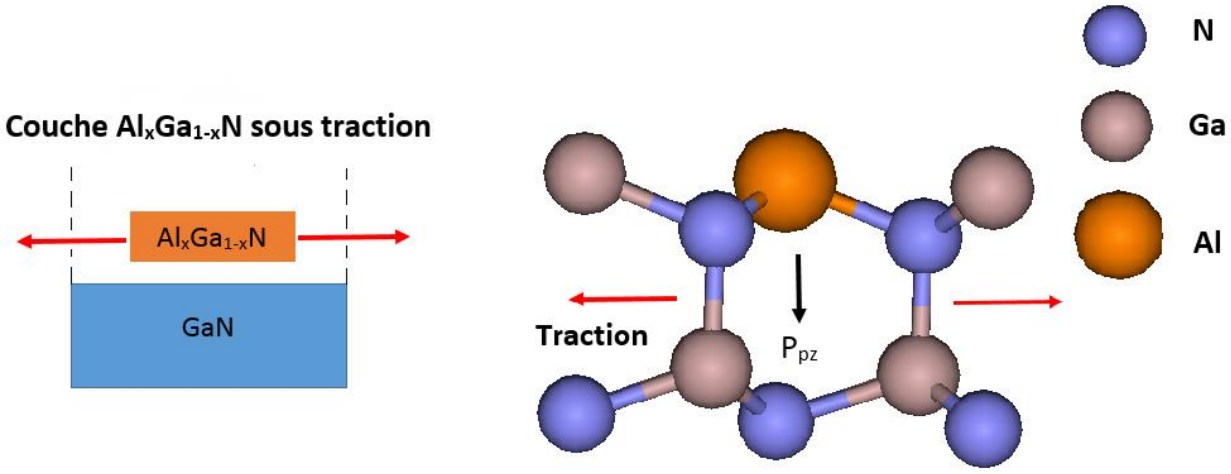

Figure 1.4 : *Croissance d'AlGaN sur GaN, entraînant une contrainte de traction et une polarisation piézoélectrique.*

Lorsque cette contrainte est biaxiale ce qui est le cas pour une couche très mince sur un substrat, $\varepsilon_x = \varepsilon_y$ et

$$\varepsilon_z = -2 \cdot {}^{C_{13}}/_{C_{33}} \cdot \varepsilon_x \qquad 1.4$$

avec C_{13} et C_{33}, les constantes élastiques de la couche sous contrainte, l'expression de la polarisation piézoélectrique le long de l'axe c peut s'exprimer comme suit :

$$P_{pz,z} = 2 \cdot \varepsilon_x \cdot \left(e_{31} - e_{33} \cdot {}^{C_{13}}/_{C_{33}}\right) \quad 1.5$$

La polarisation piézoélectrique est déterminée en fonction de la composition x dans la couche contrainte [14].

Pour l'hétérostructure AlGaN/GaN :

$$P_{pz}(Al_xGa_{1-x}N/GaN) = -0.0525 \cdot x + 0.0282 \cdot x \cdot (1-x) \quad 1.6$$

Et pour InAlN/GaN :

$$P_{pz}(Al_xIn_{1-x}N/GaN) = -0.0525 \cdot x + 0.148 \cdot (1-x) + 0.0938 \cdot x \cdot (1-x) \quad 1.7$$

La polarisation piézoélectrique est négative pour toute la gamme de composition Al (x) dans l'alliage AlGaN. Dans le cas de l'alliage InAlN, il est en compression entre 18 % et 100 % d'indium et donc la polarisation piézoélectrique est positive. A 18 % d'indium on a l'accord paramétrique, la polarisation spontanée est de $-0.071\ C/m^2$, elle est supérieure par exemple à celle d'une hétérostructure $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$/GaN ($-0.056\ C/m^2$).

1.4 Gaz d'électrons à deux dimensions (2DEG - 2 dimensional electron gas)

Pour créer un gaz bidimensionnel d'électrons, on va utiliser cet effet piézoélectrique inhérent aux matériaux III-N. Il faut donc fabriquer une hétérostructure par exemple InAlN/GaN où la bande interdite de la couche mince de surface est plus large que celle du substrat. Dans le cas de $In_{0.18}Al_{0.82}N$/GaN, la différence dans la largeur de bande interdite est de 1.8 eV.

La figure 1.5 montre le schéma de polarisation correspondant. La discontinuité des bandes associée aux effets de polarisation (Figure 1.6) génère un puits de potentiel à l'interface dans lequel les électrons libres issus des donneurs en surface sont attirés par la polarisation positive à l'interface : c'est le gaz d'électrons bidimensionnel. Contrairement aux systèmes cubiques, le gaz d'électrons bidimensionnel à l'interface est formé sans besoin de dopage de la barrière InAlN.

Dans le cas de $In_{0.18}Al_{0.82}N$/GaN, seule la polarisation spontanée à l'interface opère :

$$P(In_{0.18}Al_{0.82}N/GaN) = P_{sp}(In_{0.18}Al_{0.82}N) - P_{sp}(GaN) \quad 1.8$$

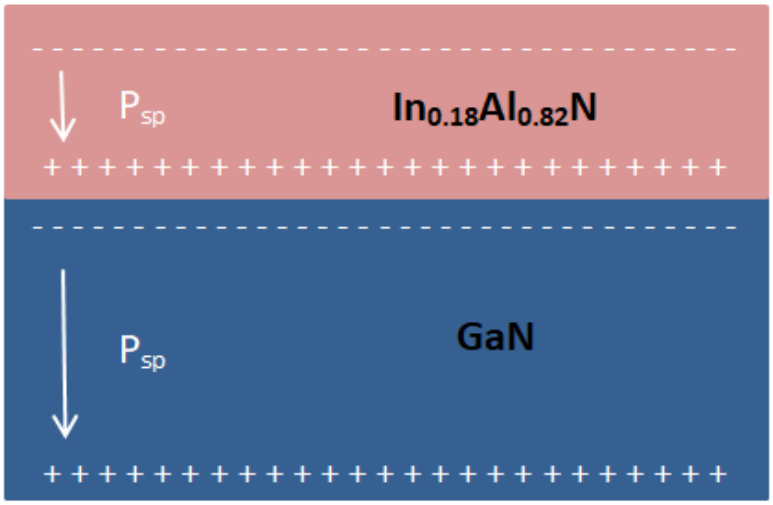

Figure 1.5 : *Polarisation spontanée dans l'hétérostructure $In_{0.18}Al_{0.82}N/GaN$.*

Les structures HEMT basés sur $In_{0.18}Al_{0.82}N/GaN$ affichent une densité de gaz d'électrons 2D entre 2.6 et $3 \times 10^{13}\ cm^{-2}$, alors que pour AlGaN/GaN des densités sont de l'ordre de $1.5 \times 10^{13}\ cm^{-2}$ [15]. De plus, il a été montré que les transistors de haute mobilité électronique ayant cette composition d'alliage peuvent fonctionner à très haute fréquence ($\sim 300\ GHz$) et supporte des températures de $1000\ °C$ [16].

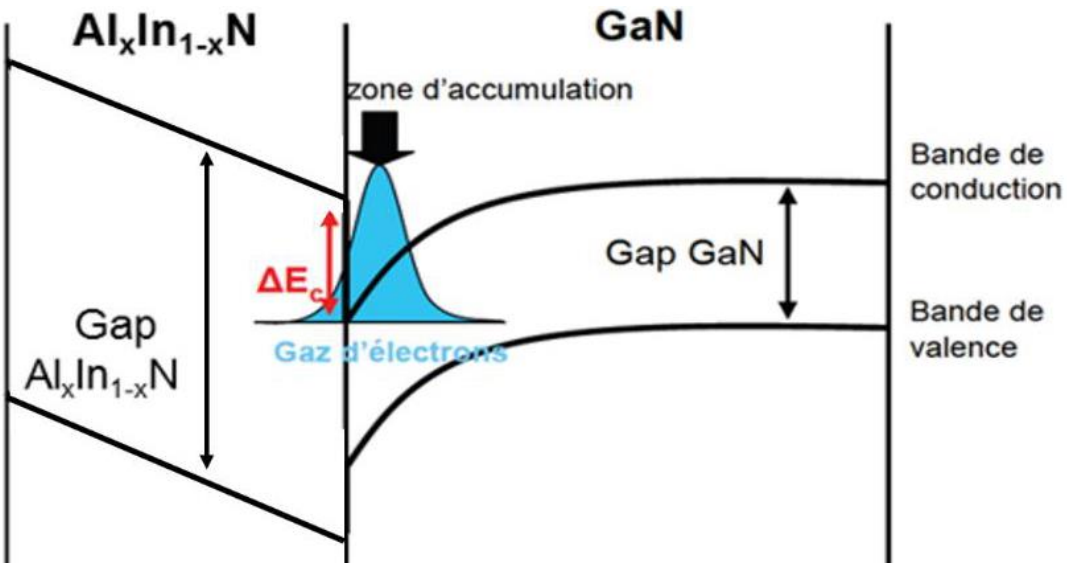

Figure 1.6 : *Diagramme de bandes pour un transistor HEMT InAlN/GaN* [17].

1.5 Croissance des alliages InAlN et InAlGaN

Pour fabriquer un transistor à haute mobilité électronique il faut déposer une dizaine de nm d'InAlN - AlGaInN. Par contre pour des dispositifs comme les miroirs de Bragg, des épaisseurs de cet alliage supérieures à $100\ nm$ sont nécessaires. On utilise comme substrat du GaN déposé sur saphir (Al_2O_3) ou carbure de silicium (SiC) par la technique d'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques entre 800 et 900 °C. Cependant il est connu que la croissance de ces alliages n'est pas simple. En effet on cherche à allier InN, AlN, ou GaN dont les températures de croissances sont ~ 500 °C, ≥ 1200 °C et >1000 °C respectivement. Ainsi aux températures de croissance de cet alliage ~ 875 °C, il a été montré que l'augmentation de l'épaisseur conduit à une dégradation caractéristique (voir la Figure 1.7) la couche perd sa cristallinité [18]. Cette dégradation a été attribuée au rôle des dislocations qui s'ouvriraient lorsque l'épaisseur augmente et finiraient par perturber complètement la croissance [18]. Plus récemment, Perillat-Merceroz et al. [19] ont montré que cette dégradation se fait indépendamment des dislocations traversantes et serait due au mode spécifique de croissance de ces alliages qui est de trois dimensions. Ainsi la dégradation cristallographique viendrait de la coalescence des différents îlots. Encore plus récemment [20], nous avons montré que cette dégradation cristalline advenait tout au long de la couche sans épaisseur critique (Figure 1.8).

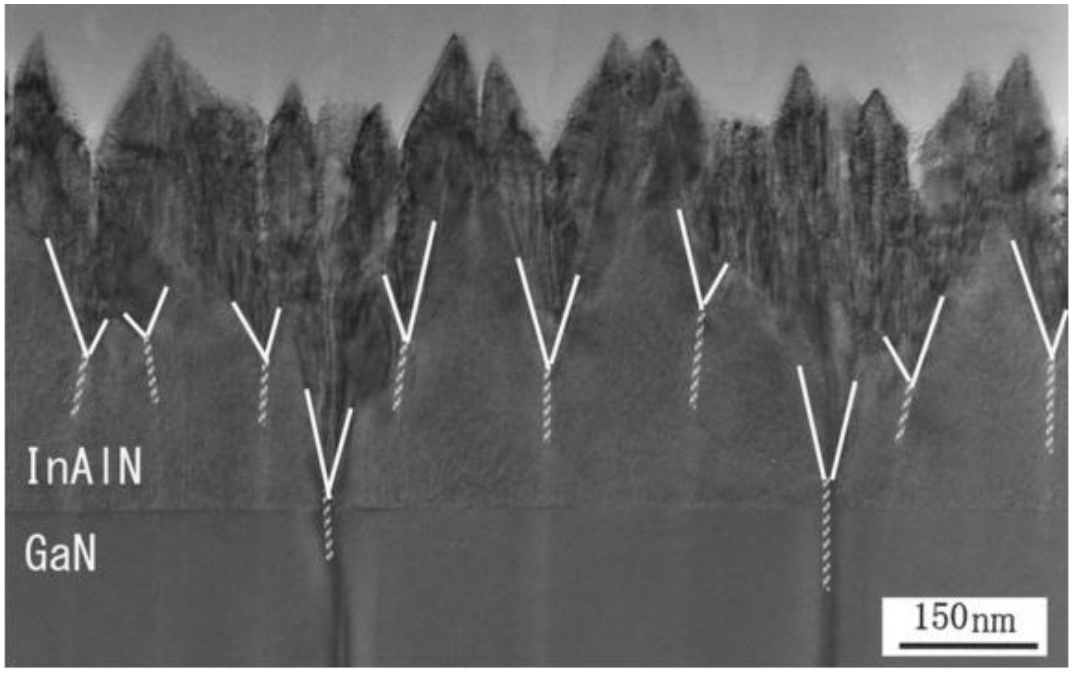

Figure 1.7 : *Image de microscopie électronique en transmission (MET) d'un échantillon, montrant la relation entre la dégradation et les dislocations traversantes issues du GaN* [18].

D'autres résultats montrent qu'il peut y avoir séparations de phase [21] dans les couches d'InAlN par recuit à 600 ℃ pendant une heure. Il est donc important de comprendre la source de cette dégradation par une analyse du diagramme de phase de ces alliages qui est particulièrement utile pour déterminer les régions de stabilité et l'influence des différents défauts comme les lacunes, et les dislocations sur les propriétés structurales et électroniques de l'alliage.

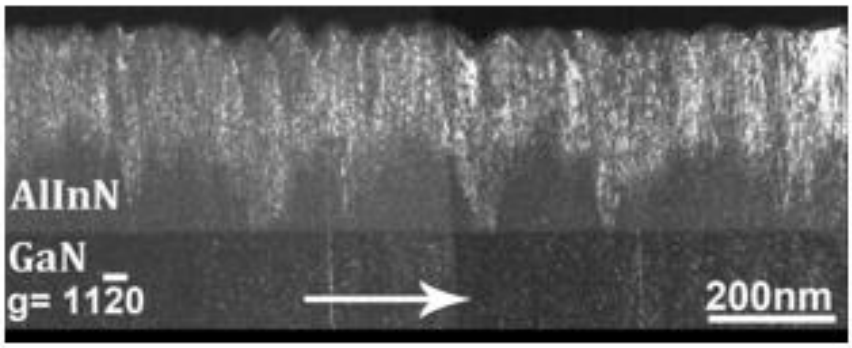

Figure 1.8 : *Image MET montrant que l'apparition de la dégradation peut commencer à n'importe quelle profondeur le long de la direction de croissance.*

Chapitre 2

Méthodes de simulation

Dans ce travail, nous avons fait appel à deux méthodes de calcul pour modéliser la séparation des phases, les défauts et leur interaction avec les atomes de l'alliage.

La première est une approche quantique ab initio qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Comme deuxième technique, nous avons utilisé la dynamique moléculaire et mis en jeu des potentiels empiriques. La minimisation de l'énergie totale du système étudié par rapport aux positions atomiques permet d'obtenir la stabilité et d'extraire les propriétés physiques recherchées.

2.1 Méthodes ab-initio

Dans cette démarche les méthodes quantiques n'utilisent pas de paramètre ajustable, d'où le nom ab initio. Le point de départ est l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H \cdot \varphi_i = E_i \cdot \varphi_i \qquad 2.1$$

où H est l'hamiltonien du système, qui agit sur la fonction d'onde du système dans un état déterminé i, φ_i, et donne l'énergie du système à cet état E_i.

De manière à alléger les notations, on le représentera comme :

$$H \cdot \varphi_i = [T + V_{ext} + V_{e-e}] \cdot \varphi_i = E_i \cdot \varphi_i \qquad 2.2$$

avec T est l'opérateur énergie cinétique, V_{ext} est le potentiel ressenti par les électrons et V_{e-e} représente le potentiel d'interaction électron-électron.

Le principe des calculs repose sur la résolution simplifiée de l'équation de Schrödinger. Ce type d'étude correspond à un problème à plusieurs corps. Par conséquent, si on considère un solide qui est constitué de N noyaux et des électrons, il y aura $(N + Z \times N)$ particules en interaction. Les valeurs propres de l'équation 2.1 ne peuvent pas être calculées exactement. Afin de remédier à cette situation, il faut trouver des approximations pour réduire la

complexité. La première approximation a été introduite par Born-Oppenheimer [22]. Elle part du fait que la masse d'un noyau est de 10^3 à 10^5 fois plus grande que celle d'un électron, et que l'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires est différente, et fait l'hypothèse que les mouvements des électrons et des noyaux peuvent être découplés. Ainsi la fonction d'onde d'un système est séparée en deux termes qui sont étudiés séparément. Avec cette approximation on résout l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène. Pour des systèmes avec plus d'un électron, ceux-ci ne sont pas indépendants, et le problème à plusieurs électrons ne peut être résolu analytiquement. Pour surmonter cette difficulté, Hartree a proposé de rendre les particules indépendantes et de diviser la fonction d'onde en produit de fonctions d'onde à un électron [23].

L'amélioration suivante [24] utilise le fait que la densité électronique est le carré de la fonction d'onde intégrée sur tout l'espace pour N électrons, N étant le nombre total d'électrons du système. Ainsi Hohenberg et Kohn [24] ont montré que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par sa densité électronique. Le problème a donc été reformulé de manière à traiter les électrons indépendamment les uns des autres avec chaque électron placé dans un potentiel effectif qui dépend uniquement de la densité électronique. Ceci a conduit à un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques connues sous le nom d'équations de Kohn et Sham [25] :

$$\left[-{}^{\Delta}/_{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r)\right] \cdot \varphi_i = \varepsilon_i \cdot \varphi_i \qquad 2.3$$

avec ε_i les énergies correspondantes aux orbitales φ_i, ${}^{\Delta}/_{2}$ représente la valeur moyenne de l'énergie cinétique du système, V_H correspond à l'interaction coulombienne de Hartree, et $V_{xc}(r)$ est appelé le potentiel d'échange-corrélation et est donné par la dérivée de la fonctionnelle E_{xc} par rapport à la densité ρ :

$$V_{xc}(r) = {}^{\partial E_{xc}[\rho(r)]}/_{\partial \rho} \qquad 2.4$$

C'est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en anglais) qui devient utilisable dès que l'on connaît la fonctionnelle E_{xc}.

2.1.1 Approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Plusieurs approximations de E_{xc} ont été proposées telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que les méthodes dérivées comme l'hybride (HSE).

2.1.1.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale, est fondée sur la considération que les électrons du système forment un gaz dont la densité est la même par tout (homogène). La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est calculée en intégrant la densité d'énergie d'échange-corrélation sur l'ensemble de l'espace :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \cdot \varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(r)) \cdot dr \qquad 2.5$$

Où ε_{xc}^{homo} est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz homogène d'électrons avec la même densité d'électrons $\rho(r)$. Il a une composante d'échange ε_x^{homo} connue qui provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac :

$$\varepsilon_x^{homo} = -{}^{3}/_{4} \cdot \left({}^{3}/_{\pi}\right)^{1/3} \cdot \rho^{1/3} = -{}^{0.482}/_{r_s} \quad u.a. \qquad 2.6$$

Où

$$r_s = \left({}^{3}/_{4\pi\rho}\right)^{1/3} \qquad 2.7$$

r_s est la distance interélectronique moyenne dans le gaz homogène d'électrons. La composante de corrélation ε_{xc}^{homo} est basée sur des calculs Monte Carlo (MC) quantique pour un gaz d'électrons homogène de différentes densités. Perdew et Zunger ont ajusté les résultats numériques de la simulation Monte Carlo rapportés par Ceperley et Alder [26] et ont donné une forme paramétrée des termes d'échange et de corrélation [27] :

$$\varepsilon_x^{homo}(r_s) = -{}^{0.9164}/_{r_s} \qquad 2.8$$

$$\varepsilon_c^{homo} = f_2(r) = \begin{cases} -0.2849/\left(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 \cdot r_s\right) & r_s > 1 \\ -0.096 + 0.0622 \cdot \ln(r_s) - 0.0232 \cdot r_s + 0.004 \cdot r_s \cdot \ln(r_s) & r_s \leq 1 \end{cases} \qquad 2.9$$

Comme la densité électronique est supposée localement uniforme et qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'approximation du gradient généralisé (GGA) a été proposée pour avoir des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient.

2.1.1.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Ainsi dans l'approximation de gradient généralisée (GGA), l'énergie d'échange-corrélation dépend aussi des dérivés de la densité [28]. Elle permet de générer plus de formes de fonctionnelles que la LDA. Les formes les plus utilisées ont été proposées par Perdew, Burke et Enzerhof (PBE) [28], Perdew et Wang (PW91) [29], Becke-Lee-Yang et Parr (BLYP) [30].

L'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation prend la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \cdot \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla|_\rho) \cdot dr \qquad 2.10$$

Le terme d'échange est exprimé comme :

$$E_x^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \cdot \varepsilon_x^{homo}(\rho) \cdot F_x(t) \cdot dr \qquad 2.11$$

Où

$$F_x(t) = 1 + b_1 - \frac{b_1}{1 + \frac{b_2 \cdot t^2}{b_1}} \qquad 2.12$$

Avec $b_1 = 0.804$ et $b_2 = a_2 \cdot \pi/3$.

Le terme de corrélation est exprimé :

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int \rho \cdot [\varepsilon_c(r_s,) + H_c(s, r_s, \xi)] \cdot dr \qquad 2.13$$

avec

$$s = \frac{|\nabla_\rho|}{2 \cdot g \cdot k_s \cdot \rho}, g = \left[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}/2\right], k_s = \left(\frac{4 \cdot k_F}{\pi}\right)^{1/2} et\ k_F = (3\pi^2 \cdot \rho)^{1/3}$$

Ici s est un gradient de densité sans dimension.

$$H_c(s, r_s, \xi) = \frac{a_2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot ln\left[1 + \frac{a_1}{a_2} \cdot s^2 \left(\frac{1 + A \cdot s^2}{1 + A \cdot s^2 + A^2 \cdot s^4}\right)\right] \qquad 2.14$$

et

$$A = \frac{a_1}{a_2} \cdot \frac{1}{exp[-\varepsilon_c^{homo}/(a_2 \cdot m/\hbar^2)] - 1} \qquad 2.15$$

Avec $a_1 = 0.066725$ et $a_2 = (1 - ln2)/\pi^2$.

En comparaison avec la LDA, la GGA tendent à améliorer les énergies totales, les énergies d'atomisation [31] et les volumes à l'équilibre [32]. Cependant comme en LDA la bande interdite en GGA est encore la moitié de la valeur expérimentale, c'est pour cette raison que la fonctionnelle hybride a été proposée [33].

2.1.1.3 Fonctionnelle Hybride HSE - Heyd Scuseria Ernzerhof

La DFT conduit à une sous-estimation de bande interdite et la méthode HF la surestime, ce constat a conduit au développement des fonctionnelles hybrides qui combinent les deux approximations dans une nouvelle fonctionnelle d'échange. Nous avons utilisé la fonction de densité hybride Heyd Scuseria Ernzerhof [33] implémentée dans le code VASP.

La HSE est construite comme une combinaison linéaire avec 25 % de la fonctionnelle d'échange de HF à courte portée ($E_x^{HF,CP}$), et 75 % du celle de GGA-PBE à courte portée ($E_x^{PBE,CP}$). En ce qui concerne la corrélation, la fonctionnelle GGA-PBE est utilisé ($E_c^{PBE,CP}$), mais aussi pour l'échange à longue portée ($E_x^{PBE,LP}$). Les fonctionnelles d'échange sont affectées par un paramètre d'écrantage qui définit l'intervalle de séparation entre les interactions à longue et courte portée. L'expression qui en résulte pour l'énergie d'échange-corrélation est donnée par :

$$E_{xc}^{HSE} = \frac{1}{4} \cdot E_x^{HF,CP}(\omega) + \frac{3}{4} \cdot E_x^{PBE,CP}(\omega) + E_x^{PBE,LP} + E_c^{PBE} \qquad 2.16$$

Le paramètre d'écrantage ω doit être compris entre 0.2 et 0.3 $Å^{-1}$ [33]. Cependant, Krukau et al [34] ont publié récemment que la valeur optimale est $\omega = 0.2$ $Å^{-1}$. Ces auteurs ont analysé l'effet du paramètre ω sur les performances de la fonction hybride de HSE. Ils ont montré que la variation du paramètre ω a une grande influence sur la largeur de la bande interdite.

2.1.2 Les Pseudo-potentiels

Pour résoudre les équations de Khon-Sham, il faut choisir une base de fonctions d'onde pour les électrons et les potentiels qui régissent leurs mouvements et interaction. En pratique, le potentiel atomique est remplacé par un pseudo-potentiel. Ainsi l'interaction

coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur fortement liés, sont-ils remplacés par un potentiel effectif agissant uniquement sur les électrons de valence (Figure 2.1). Cette approximation constitue un gain appréciable sur les ressources informatiques nécessaires aux calculs.

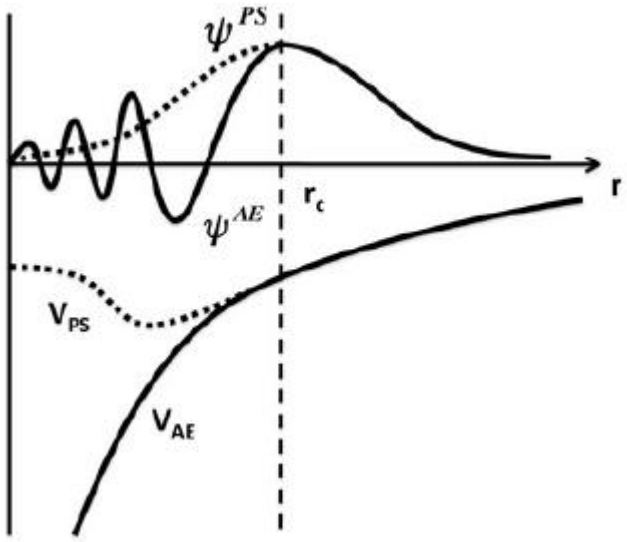

Figure 2.1 : *Illustration schématique de potentiels tous électrons (lignes pleines) et pseudo (lignes pointillées) et des fonctions d'onde correspondantes. Au-delà du rayon de coupure r_c, la fonction d'onde tous électrons et pseudo coïncident ainsi que les potentiels* [35].

Dans cette optique, Blöchl en 1994 [36] a proposé la méthode des ondes projetées augmentées (PAW) en combinant le principe des méthodes à base de pseudo-potentiels d'une part et à base d'onde plane augmentée linéarisée (linear augmented plane wave - LAPW) d'autre part. Cette méthode permet de générer des pseudo-potentiels ultra-doux (USPP) pour lesquels la grille pour reconstituer la fonction d'onde autour de chaque atome est radiale [37]. Elle est très efficace du fait que la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudo-potentiels PAW est exacte, avec tous les nœuds dans la région de cœur et ceci pour de faibles rayons de coupure. La fonction d'onde est écrite sous la forme suivante :

$$|\varphi^{AE}\rangle = |\varphi^{PS}\rangle - \sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle \cdot c_i + \sum_i |\varphi_i^{AE}\rangle \cdot c_i \qquad 2.17$$

Où $\sum_i |\varphi_i^{PS}\rangle \cdot c_i$ est le développement du $|\varphi^{PS}\rangle$ sur une base de pseudo ondes partielles et $\sum_i |\varphi_i^{AE}\rangle \cdot c_i$ est le développement du $|\varphi^{AE}\rangle$ sur une base d'ondes partielles, à l'intérieur des sphères de volume Ω_R autour des sites atomiques. Les coefficients c_i sont des produits scalaires des pseudo-fonctions d'onde et de fonctions de projection localisées dans la région Ω_R :

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{PS} \rangle \qquad 2.18$$

Par conséquent, la fonction d'onde exacte $|\varphi^{AE}\rangle$ est exprimée en fonction de la pseudo-fonction $|\varphi^{PS}\rangle$ comme suit :

$$|\varphi^{AE}\rangle = |\varphi^{PS}\rangle - \sum_i (|\phi_i^{AE}\rangle - |\phi_i^{PS}\rangle)\langle p_i | \phi_i^{PS}\rangle \qquad 2.19$$

On travaille donc avec trois objets :

1. Les ondes partielles $|\phi_i\rangle$ obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies εi et qui sont orthogonales aux fonctions du cœur.

2. La pseudo onde partielle $|\phi_i^{PS}\rangle$ qui coïncide avec l'onde partielle exacte $|\phi_i^{AE}\rangle$ à l'extérieur de la région du cœur.

3. La fonction de projection $|p_i\rangle$ de chaque onde partielle, localisée dans la région Ω_R et qui satisfait à la relation $\langle p_i | \phi_i^{PS}\rangle = \delta_{ij}$.

2.1.3 Intégration dans la zone Brillouin

Pour un système périodique, les intégrales dans l'espace réel sont remplacées par des intégrales dans la première zone de Brillouin en un nombre fini de points appelés maille k-points :

$$\rho(r) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_\lambda \int f(\varepsilon_{k\lambda} - \varepsilon_F) \cdot |\varphi_{k\lambda}(r,k)|^2 \cdot dk \qquad 2.20$$

Où Ω_{BZ} est le volume de zone de Brillouin (BZ), ε_F l'énergie de Fermi et $f(\varepsilon_{k\lambda} - \varepsilon_F)$ la fonction de distribution de Fermi :

$$f(\varepsilon_{k\lambda} - \varepsilon_F) = \frac{1}{exp[(\varepsilon_{k\lambda} - \varepsilon_F)/k_B \cdot T] + 1} \qquad 2.21$$

Le choix d'un maillage de points d'intégration suffisamment dense est crucial pour les résultats. Il est déterminé durant les tests de convergence. Le démarche de Monkhorst et Pack [38] de construction du maillage des k-points de calcul à l'intérieur de la zone de Brillouin a

été suivi pour réaliser nos calculs ab-initio. Le nombre de k-points peut être réduit en prenant en compte les opérations de symétrie du système sous étude.

2.1.4 Code VASP (Vienna ab-initio simulation package)

Le code de calcul VASP développé à l'Université de Vienne par G. Kresse, J. Furthmüller et J. Hafner [37], [39], [40] est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul pour des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. Il est basé sur un formalisme d'ondes planes adapté aux calculs périodiques et présente l'avantage d'être facilement mis en œuvre avec des calculs utilisant les USPP de Vanderbilt [41] et ceux de PAW [37], qui sont fournie dans la bibliothèque. La grille de points k dans VASP est généré par la méthode de Monkhorst et Pack [38]. Les forces agissant sur les ions sont calculées par le théorème de Hellmann-Feynman [42] comme les dérivées de l'énergie libre par rapport aux positions atomiques. A partir de ces forces, l'optimisation de la géométrie se fait par une méthode de minimisation utilisant les algorithmes de gradient conjugué et hybride jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome deviennent inférieures à $1 \times 10^{-7}\ eV \cdot Å^{-1}$ dans le cas de la GGA et à $0.02\ eV \cdot Å^{-1}$ dans le cas de la HSE. Le code VASP fait appel aux différents types de fonctionnelle échange-corrélation la LDA, la GGA et la HSE. Comme on peut voir dans le Tableau 2.1, la LDA sous-estime les paramètres de maille jusqu'à 1.5 % dans les nitrures tandis que le GGA le surestime de 1 %.

Le meilleur accord avec les résultats expérimentaux est obtenu en utilisant la fonctionnelle hybride HSE. L'erreur est inférieure à 0.3 %. Pour le rapport c/a, l'erreur est inférieure à 1 %. Les largeurs de bande interdite sont sous-estimées par la LDA et la GGA. Dans l'InN, ces calculs donnent un état métallique. L'approximation HSE montre un accord plus raisonnable avec les mesures expérimentales (AlN : 7 %, GaN : 4 %, InN : 13 %). HSE donne un bon accord de la largeur de bande interdite avec les résultats expérimentaux.

Tableau 2.1 : a, c/a et la largeur de bande interdite pour les composées III-N avec les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation [43], [44] et mesures expérimentales [44].

$\boldsymbol{a}$ (Å)				
	Exp.	**LDA**	**GGA**	**HSE**
AlN	3.110	3.090	3.130	3.103
GaN	3.190	3.153	3.213	3.180
InN	3.533	3.502	3.581	3.542
$\boldsymbol{c/a}$				
AlN	1.601	1.601	1.601	1.601
GaN	1.627	1.631	1.631	1.624
InN	1.611	1.616	1.616	1.609
$\boldsymbol{E_g}$ $\boldsymbol{(eV)}$				
AlN	6.190	4.410	4.095	5.714
GaN	3.500	2.140	1.774	3.348
InN	0.67	-0.180	-0.160	0.772

2.1.5 La fonction de localisation électronique

La fonction de localisation électronique (ELF : electron localisation function) a été proposée pour permettre une mesure de la localisation des électrons dans les systèmes atomiques et moléculaires [45]. Elle se base sur le principe d'exclusion de Pauli pour déterminer d'abord la probabilité de trouver un électron de même spin à une distance r d'un électron X pris comme référence à un point donné P avec une densité $D(r)$. L'ELF s'exprime comme suit :

$$ELF(r) = 1/\big(1 + [D(r)/D_g(r)]\big) \qquad 2.22$$

où

$$D_g(r) = \frac{3}{10} \cdot (3\pi^2)^{3/2} \rho(r)^{5/3} \qquad 2.23$$

avec

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(r)^2| \qquad 2.24$$

$D_g(r)$ est la densité d'un gaz d'électrons uniforme en fonction de la distribution électronique ρ(r). Le rapport $D(r)/D_g(r)$ est un indice de localisation sans dimension, et comme on peut voir, il est normalisé par rapport au gaz d'électrons de densité uniforme. Cette fonction ELF

est donc une mesure relative de la localisation électronique. Des valeurs d'ELF élevées proches de 1 montrent une localisation importante et la valeur $ELF = 1/2$ correspond à une paire d'électrons d'un gaz uniforme ($D(r) = D_h(r)$). L'équation (A.1) a été conçue pour limiter les valeurs possibles de la fonction de localisation dans la gamme $0 \leq ELF \leq 1$. Ainsi, plus la valeur de l'ELF est petite, plus l'électron de référence X est localisé.

2.2 Méthodes de dynamiques moléculaires avec potentiels empiriques

Bien que les techniques ab initio soient précis, ils sont coûteux en heures de calcul et permettent de traiter seulement une centaine d'atomes, de façon courante. Pour aborder des systèmes plus volumineux (plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'atomes), on recourt à la dynamique moléculaire avec des potentiels empiriques pour résoudre les équations de mécanique classique des mouvements du système étudié (2.25).

$$m_i \cdot \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\nabla_i V(\{r_i\}) = F_i \qquad 2.25$$

Ici, m_i est la masse atomique $d^2 r_i / dt^2$ son accélération, et F_i la force agissant sur l'atome i en raison des interactions avec d'autres atomes.

Le potentiel V doit capturer autant que possible les caractéristiques physiques et chimiques dans les matériaux réels. Les fonctions des potentiels empiriques peuvent être écrites comme une somme de termes à un, deux et trois corps, etc. [46].

$$V(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i^N v_1(r_i) + \sum_i^N v_2(r_i, r_j) + \sum_i^N v_3(r_i, r_j, r_k) + \cdots + \sum_i^N v_N(r_i, r_j, r_k, \dots, r_k) \qquad 2.26$$

Le terme d'un corps v_1 correspond aux forces externes agissant sur le système. Le terme à deux corps v_2 est l'interaction le long de la direction radiale des liaisons entre les noyaux, et le terme à trois corps v_3 décrit les liaisons angulaires dans un triplet d'atomes.

Dans ce type de potentiel, les paramètres qui décrivent chaque terme sont obtenus par ajustement sur des grandeurs connues, comme les paramètres de maille et les constantes élastiques en se référant sur les données expérimentales et aux calculs ab-initio. Il existe différents types de potentiels empiriques pour modéliser les interactions atomiques dont le

potentiel Keating [47], le potentiel Tersoff [48] et le potentiel Stillinger-Weber [49]. La propriété la plus importante d'un potentiel est la transférabilité, c'est-à-dire l'applicabilité du potentiel à des environnements de liaison variés. Un critère supplémentaire important est sa capacité à prédire une large gamme de propriétés sans avoir à modifier les paramètres.

Pour les matériaux semi-conducteurs, les potentiels Stillinger et Weber [49] et Tersoff [48] ont été les plus utilisés dans la littérature, nous en présentons les grandes lignes.

2.2.1 Le potentiel Tersoff

Le concept introduit par ce modèle était que la tendance de deux atomes à maintenir une liaison est obstruée par les autres atomes les plus proches qui exercent une force angulaire sur la liaison. Le potentiel Tersoff a été adapté aux semi-conducteurs du groupe IV et à un certain nombre de composés III-V [50]–[52].

Il a la forme :

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})\left[V_R(r_{ij}) - b_{ij} \cdot V_A(r_{ij})\right] \qquad 2.27$$

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D_e}{S-1} \cdot exp\left(-\beta\sqrt{2 \cdot S}\right) \cdot (r_{ij} - R_e) \qquad 2.28$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{S \cdot D_e}{S-1} \cdot exp\left(-\beta\sqrt{\frac{2}{S}}\right) \cdot (r_{ij} - R_e) \qquad 2.29$$

Où r_{ij} est la distance entre les atomes liés i et j, $V_R\,(r_{ij})$ et $V_A\,(r_{ij})$ sont les potentiels répulsifs et attractifs de la paire $i\ et\ j$ respectivement, $f_c\,(r_{ij})$ est une fonction de coupure et b_{ij} est l'ordre de liaison qui introduit une dépendance à l'environnement local donné par :

$$b_{ij} = \left[1 + \left(\gamma \cdot \xi_{ij}\right)^n\right]^{-1/2n} \qquad 2.30$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) \cdot g(\theta_{ijk}) \cdot exp\left(\lambda^3 \cdot \left(r_{ij} - r_{ik}\right)^3\right) \qquad 2.31$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \left(\frac{C}{D}\right)^2 - \frac{C^2}{D^2 + \left(H - \cos\theta_{ijk}\right)^2} \qquad 2.32$$

$g(\theta_{ijk})$ est une fonction de l'angle de liaison. Ce modèle a 10 degrés de liberté autant que le nombre de paramètres $(D_e, S, R_e, \beta, \gamma, n, \lambda, D, C, H)$ qui doivent être ajustés pour décrire correctement la force de liaison et le comportement des matériaux. Il peut s'appliquer à un large éventail de matériaux, cependant, des dizaines de paramètres doivent être déterminés et la procédure d'adaptation peut être très longue.

2.2.2 Le potentiel Stillinger-Weber (SW)

Face à la complexité du potentiel Tersoff, Stillinger et Weber ont proposé un potentiel avec moins de paramètres [49]. Il est constitué de deux termes : terme à deux corps et à trois corps. Le terme à deux corps est donné par :

$$V_2(r_{ij}) = \varepsilon \cdot f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right) \qquad 2.33$$

$$f_2(r) = \begin{cases} A \cdot (B \cdot r^{-p} - r^{-q}) \cdot exp\{(r-a)^{-1}\} & r < a \\ 0 & r \geq a \end{cases} \qquad 2.34$$

Le terme pseudo-multiple-corps est limité à une interaction du terme à trois corps qui est une bonne description de distorsion angulaire dans ces composés. Le terme à trois corps correspond à l'énergie de distorsion de l'angle et est donné par :

$$V_3(r_i, r_j, r_k) = \varepsilon \cdot f_3\left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma}\right) \qquad 2.35$$

$$f_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \qquad 2.36$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda . exp\left\{\gamma(r_{ij} - a)^{-1}\right\} \cdot \left(\cos\theta_{jik} + \frac{1}{3}\right)^2 \qquad 2.37$$

Où r_{ij} est la longueur de la liaison entre les atomes i et j, ε est l'énergie cohésion par liaison. a est la distance de coupure de l'interaction, il est choisi entre le premier et le deuxième voisin. θ_{ijk} est l'angle entre le deux liaisons ij et jk de l'atome j. $A, B, \lambda, \sigma\ et\ \gamma$ sont des paramètres ajustables du potentiel. Ce potentiel est par conséquent limité aux premiers voisins soit quatre pour les semi-conducteurs tétraédriques. Cette forme générique se coupe automatiquement à $r = a$ sans discontinuités pour toutes les dérivées de r, ce qui constitue un avantage dans toute application de simulation de dynamique moléculaire. Le terme

d'interaction par paires d'atomes V_2 décrit le rétrécissement et l'étirement des liaisons en fonction de la distance r_{ij}, et atteint le minimum lorsque la distance entre deux atomes est égale à la longueur de la liaison d'équilibre. Le terme à trois corps V_3 décrit l'effet de flexion de la liaison et est exprimé comme le produit séparable des deux fonctions radiales et la fonction angulaire avec la même distance de coupure de l'interaction à deux corps. Les deux fonctions radiales, représentant la force d'adhérence des vecteurs formant l'angle θ_{ijk}, ont la même expression exponentielle et s'annulent lorsque la distance r_{ij} ou r_{jk} est au-delà de la distance de coupure a. Selon les caractéristiques des liaisons d'hybridation sp^3 dans les semi-conducteurs tétraédriques, le potentiel Stillinger-Weber définit directement la configuration la plus stable de l'angle de liaison comme $cos\,\theta = -1/3$ avec l'énergie minimale égale à zéro. Tout écart par rapport à la valeur parfaite signifie une courbure de la liaison et entraine une augmentation de l'énergie du système.

Pour adapter ce potentiel au composés nitrures, les différents paramètres ont été optimisé, par exemple pour Ga-N, Ga-Ga et N-N, les paramètres de maille à l'équilibre ont été reproduit et les constantes élastiques expérimentales, ainsi que les énergies du domaine d'inversion calculées par des techniques ab initio. Le potentiel SW donne systématiquement une valeur c/a de 1.633 pour la structure hexagonale. Par conséquent, les énergies des défauts comme les fautes d'empilement basales de la structure hexagonale ne seront pas obtenues dans cette procédure, les configurations atomiques de ces défauts changent au deuxième niveau du plus proche voisin. Cependant, des défauts beaucoup plus compliqués tels que les fautes d'empilement prismatiques, les joints de grains et les clusters, où les liaisons sont déformées au niveau du plus proche voisin, ont été traités et les résultats sont en accord avec les observations expérimentales [53], [54].

De nos jours, il est reconnu que le potentiel SW peut décrire la structure et la stabilité relative des défauts étendus des nitrures III, tels que les dislocations [55] et les joints de macle [56], et même jusqu'à leur déformation mécanique [57]. Pour nos calculs, une boite de taille de 21296 atomes a été utilisée pour tous les calculs SW, pour décrire les structures atomiques des alliages ternaires (InGaN, InAlN et AlGaN) et quaternaires (InGaAlN) et pour calculer l'enthalpie libre de mélange.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre la méthodologie suivie tout au long de ce travail a été présenté. Les bases de la DFT et les différentes approximations nécessaire pour le calcul de l'énergie et de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été rappelés. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent pour résoudre l'équation de Schrödinger dans l'état fondamental. Dans ce travail, les calculs DFT ont été effectués en utilisant une approche pseudo-potentielle à l'aide du code VASP pour déterminer les

propriétés de nos systèmes. Pour traiter des systèmes plus grands nous avons utilisé la dynamique moléculaire qui met en œuvre des potentiels empiriques. Pour nos matériaux semi-conducteurs, les deux potentiels S-W et Tersoff, qui sont le plus utilisés pour en décrire les propriétés, ont été présentés.

Chapitre 3

Comportement thermodynamique des alliages III-N

Les composés III-N (AlN, GaN et InN) constituent l'unique famille de matériaux semi-conducteurs dont les alliages pourraient couvrir la plus grande extension d'émission en longueur d'onde. Comme il a déjà été rappelé au chapitre 1, ils ont des propriétés assez différentes (longueur de liaison, paramètres de maille, température de croissance, …). Il n'est donc pas étonnant que les dispositifs, fabriquées par croissance épitaxiale de leurs alliages et hétérostructures ne soient pas faciles à mettre au point. Ainsi il a été souvent rapporté qu'ils ont une forte tendance à la séparation de phases [21], [58]–[65], ce qui peut affecter défavorablement les propriétés électroniques et optiques de l'alliage [66]. Le but de ce chapitre est donc de mener une analyse fine de diagrammes de phase des alliages ternaires et quaternaires dans le but de cerner les possibles conditions pour leur croissance optimisée.

3.1 Procédures

On va considérer des distributions aléatoires pour les alliages ternaires ($In_xAl_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$, $Al_xGa_{1-x}N$) de structure wurtzite. Cependant, la réalité doit être différente, en effet, il y a par exemple une grande différence (13 %) entre les longueurs des liaisons $Al-N$ et $In-N$, on peut donc envisager que les positions des atomes fluctuent à partir des sites dans la maille parfaite, engendrant des distorsions de longueur et/ou d'angle de liaison dans l'alliage ce qui constitue l'enthalpie du mélange. Pour modéliser l'alliage uniforme, nous plaçons les atomes In (ou Al) et Al (ou Ga) d'une manière aléatoire sur les sites cationiques avec les compositions x et $1-x$, respectivement, et les atomes N sont placés sur les sites anioniques. Ainsi, la condition initiale est que tous les atomes occupent les sites de la structure wurtzite parfaite. Nous avons d'abord cherché le meilleur compromis entre la précision et le temps de calcul en déterminant la plus petite taille de boîte (nombre de molécules, Al-N, Ga-N ou In-N) à partir de laquelle la dispersion de l'enthalpie de mélange n'est plus fortement affectée. Les calculs ont été faits par dynamique moléculaire (DM) en utilisant le potentiel Stillinger-Weber (SW) modifié [67], [68] pour des systèmes de taille croissant de quelques atomes jusqu'à 54000 atomes.

L'expression de l'enthalpie de mélange se met sous la forme :

$$\Delta H(x) = E - x \cdot E_A - (1-x) \cdot E_B \qquad 3.1$$

où E est l'énergie moyenne de liaison par atome calculée de l'alliage considéré. E_A et E_B représentent l'énergie de liaison par atome des composés A et B, soit pour le trois composés AlN, GaN et InN : $E_{AlN} = -5.834\ eV$ $E_{GaN} = -4.529\ eV$ et $E_{InN} = -3.985\ eV$.

Prenons l'exemple de l'$In_{0.5}Al_{0.5}N$, avec un pas de 500 atomes par boîte, nous avons calculé, à chaque fois, l'enthalpie pour 100 configurations différentes générées de façon aléatoire*. Pour chaque nombre de molécules, l'enthalpie des configurations se présente sous forme d'une courbe proche d'une distribution Gaussienne. La figure 3.1 montre le résultat pour trois tailles de systèmes choisis : 1728, 8000 et 10648 molécules.

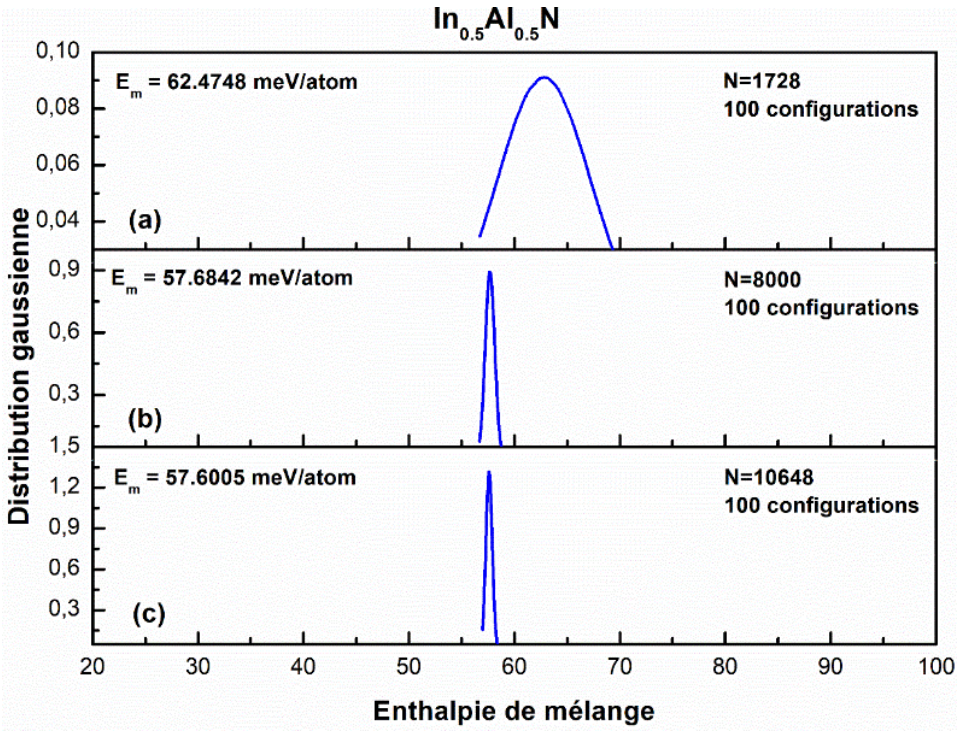

Figure 3.1 : *Distribution de l'enthalpie pour trois tailles de boîte (molécules) de calcul dans un alliage $Al_{.5}In_{.5}N$: (a) 1728, (b) 8000 et (c) 10648. Em : l'enthalpie moyenne.*

On remarquer nettement que la génération de 100 configurations aléatoires par taille de boîte de calcul conduit à une enthalpie de l'alliage de composition x qui présente une dispersion mesurable. Cette dispersion, que nous avons pris comme la largeur à mi-hauteur de chaque courbe varie de 10.31, 1.05 à 0.71 pour 1728, 8000 et 10648. On peut donc noter que dans

* La bibliothèque de la génération aléatoire 'RANLIB' est utilisé pour générer la distribution aléatoire des atomes.

notre modélisation de la formation d'un alliage (Figure 3.1 (a)-(c)), la valeur de l'enthalpie tend à se stabiliser lorsque le nombre de molécules augmente. Cette stabilité de l'enthalpie avec la taille du système se voit encore mieux si on en calcule la moyenne, comme on peut voir sur la figure 3.2 où nous avons reporté l'enthalpie moyenne E_m pour les alliages $In_{0.5}Al_{0.5}N$ (Figure 3.2 (a)) et $In_{0.5}Ga_{0.5}N$ (Figure 3.2 (b)) avec des barres d'erreur correspondant à la largeur à mi-hauteur de courbe gaussienne correspondante. Pour les deux alliages, on constate que la valeur de l'enthalpie est devenue très stable au-delà de 8000 molécules, soit 16000 atomes. Pour la suite, nos calculs ont été systématiquement menés avec des systèmes de plus de 10000 molécules (exactement 10648 pour respecter la symétrie de la structure wurtzite).

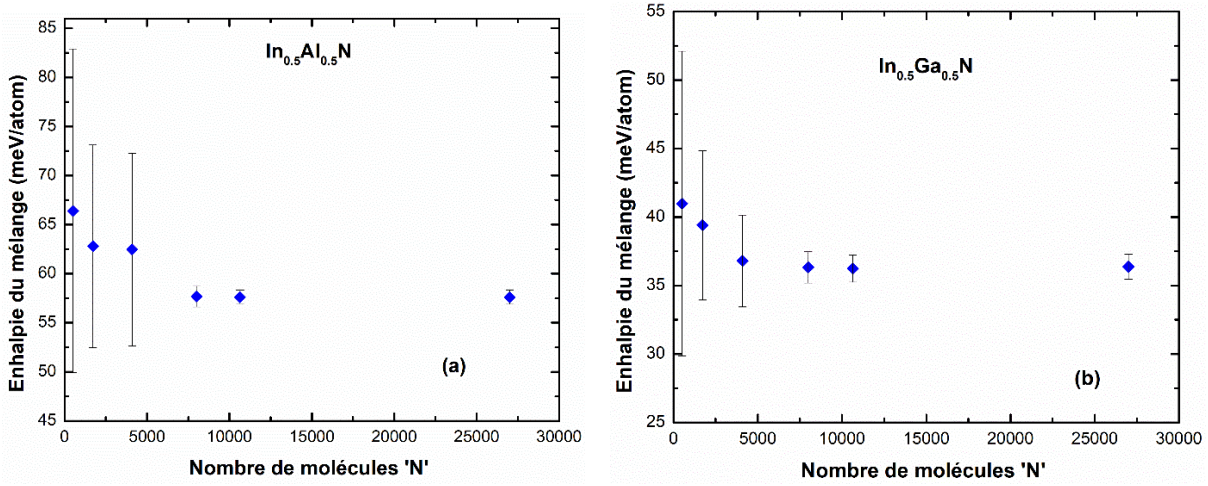

Figure 3.2 : *L'enthalpie de mélange pour $In_{0.5}Al_{0.5}N$ (a) et $In_{0.5}Ga_{0.5}N$ (b) ; on a porté les valeurs moyennes Em, les barres d'erreur sont les largeurs à mi-hauteur des distributions d'énergie.*

3.2 Le paramètre d'interaction

Dans une solution solide, chaque atome est entouré d'un même nombre V de voisins immédiats. La réaction de formation d'un alliage consistera à substituer certains atomes par d'autres de nature différente. Ceci est régit par le paramètre d'interaction W qui est une fonction de l'énergie de liaison entre les différentes paires d'atomes qui constituent l'alliage [69]. Il dépend du matériau, par exemple pour un alliage ternaire qui est suit la loi de Végard il est directement relié à l'enthalpie de formation ΔH :

$$\Delta H(x) = W(x) \cdot x \cdot (1 - x) \qquad 3.2$$

Ainsi, en prenant comme hypothèse que nos alliages suivent cette loi, nous calculons l'énergie de nos systèmes par dynamique moléculaire et nous en déduire un paramètre W en fonction de la composition x :

$$W(x) = {\Delta H(x)}\Big/{x \cdot (1-x)} \qquad 3.3$$

Aussi, nous avons donc calculé l'énergie des alliages étudiés avec une bonne précision en prenant en compte de grandes tailles de supercellules grâce à la dynamique moléculaire qui nous permet de modéliser des systèmes avec suffisamment d'atomes. Nous avons ainsi pu extraire le paramètre W, comme on peut voir sur la figure 3.3, il varie avec la composition des alliages considérés.

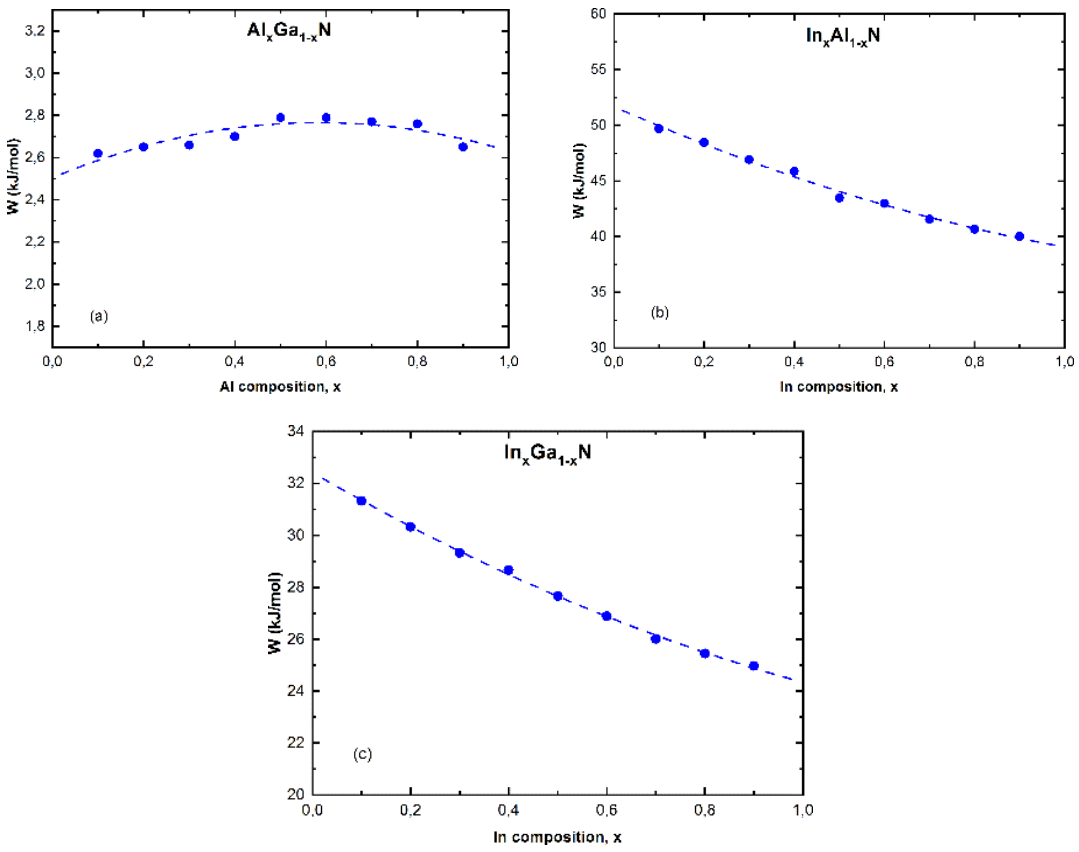

Figure 3.3 : *Paramètre d'interaction, W, en fonction de la composition x calculé par MD(S-W). La ligne pointillée correspond au fit polynomial pour les trois alliages : $Al_xGa_{1-x}N$ (a), $In_xAl_{1-x}N$ (b) et $In_xGa_{1-x}N$ (c).*

Comme il représente une énergie de mélange, on peut essayer de comprendre sa variation en fonction de la composition d'un alliage en relation avec les longueurs de liaison des

molécules qui sont interchangées dans cette formation. Ainsi, dans AlGaN, la liaison Ga-N mesure 1.94 Å, alors que dans Al-N, elle de 1.89 Å, soit une variation de 2.6 % sur toute la gamme de composition. Comme l'on peut voir sur la figure 3.3 (a), le paramètre W part de 2.5 $Kcal/mol$ pour GaN, passe par un léger maximum autour de 2.7 $Kcal/mol$ à la composition de 50 %, et revient à 2.6 $Kcal/mol$ dans AlN, soit un comportement quasiment constant. Dans InGaN, et InAlN, il y a une variation de longueur de liaison de 9.8 % et 12 %, respectivement, et comme l'on peut voir dans les figures 3.3 (b) et (c), le paramètre W décroit de façon presque linéaire de 52 à 40 $Kcal/mol$ dans InAlN (Figure 3.3 (b)) et de 32.5 à 24.5 $Kcal/mol$ pour la formation de l'InGaN (Figure3.3c). Cependant, dans les trois alliages, la dépendance de W avec x n'est ni constante, ni totalement linéaire, elle peut être plutôt bien approchée par des fonctions du second ordre de type $Ax^2 + Bx + C$, comme on peut voir par les lignes en pointillées dans la figure 3.3 les facteurs des polynômes correspondants sont reportés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : *Facteurs de fit polynomial du paramètre d'interaction dans les alliages ternaires*

	A	B	C
AlGaN	-0.74	0.87	2.51
InAlN	5.22	-17.85	51.68
InGaN	2.88	-10.97	32.42

Tableau 3.2 : *Les paramètres d'interaction calculés pour les alliages ternaires (x=0.5) avec celles d'autres travaux.*

Système	$W(Kcal/mol)$			
	Ce travail	[70]	[71]	[72]
GaN-AlN	0.677	0.672	9.082	0.720
InN-AlN	10.523	11.366	21.988	13.500
InN-GaN	6.605	6.559	12.189	7.810

Comme on peut voir dans le tableau 3.2, il y a une certaine dispersion dans les résultats publiés, l'écart le plus important avec nos résultats est celui estimé à partir des énergies de déformation interne calculées dans le modèle du champ de force de valence [71], [72]. Nos paramètres sont proches de ceux de Matsuoka qui a adapté le modèle d'incrément du paramètre de réseau (DLP pour delta lattice parameter) à la structure wurtzite pour alliages ternaires nitrures [70]. Nos paramètres d'interaction calculés pour $x = 0.5$ sont en bon accord avec le modèle de DLP améliorés pour les alliages nitrures.

Pour calculer les diagrammes de phase des alliages, il faut utiliser l'énergie libre du mélange, ΔG pour l'alliage aléatoire, et comme l'on peut voir dans l'équation 3.4, le paramètre d'interaction y intervient directement :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = W(x) \cdot x \cdot (1 - x) - T \cdot \Delta S \qquad 3.4$$

T est la température absolue ΔS est l'entropie de l'alliage :

$$\Delta S = -R\,(x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)) \qquad 3.5$$

Où R est la constante des gaz parfaits.

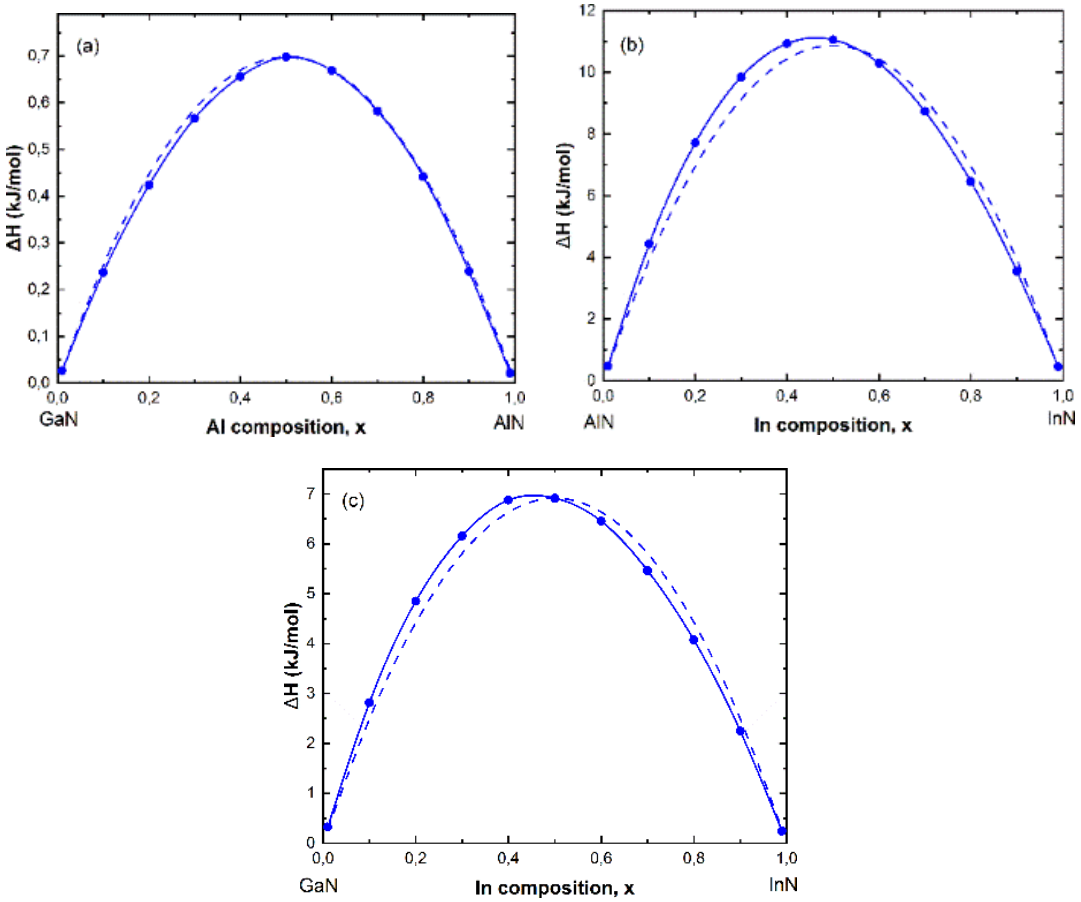

Figure 3.4 : *Enthalpie de mélange ΔH, en fonction de la composition x dans les trois alliages aléatoires : $Al_xGa_{1-x}N$ (a), $In_xAl_{1-x}N$ (b), et $In_xGa_{1-x}N$ (c). Les courbes continues et pointillées représentent ΔH ajusté selon l'équation 3.2 avec W dépendant et indépendant de x, respectivement.*

Dans des travaux antérieurs [73], [74], les auteurs utilisaient des paramètres constants (W ($x = 0.5$)) pour calculer les diagrammes de phase. De notre côté, nous avons calculé ΔH systématiquement par DM comme le montrent les points dans les courbes de la figure 3.4, les courbes correspondantes ne sont pas symétriques par rapport à $x = 0.5$. Comme on peut voir cette dissymétrie est quasiment inexistante dans AlGaN, alors qu'elle est clairement visible dans les deux alliages contenant l'indium. Aussi, nos calculs reproduisent les résultats de la littérature si on calcule les diagrammes de phase en utilisant la valeur de W pour $x = 0.5$ (courbes pointillées).

3.3 Diagramme de phase

Le diagramme de phase d'un alliage consiste à représenter en fonction de la température des points bien particuliers de la fonctionnelle ΔG (équation 3.4), l'évolution de l'énergie libre du système. A une température donnée T' (Figure 3.5 (a)), la courbe représentative peut avoir plusieurs extrema et points d'inflexion. Ainsi, le lieu des extrema, points où la dérivée de l'énergie libre s'annule constitue la courbe binodale.

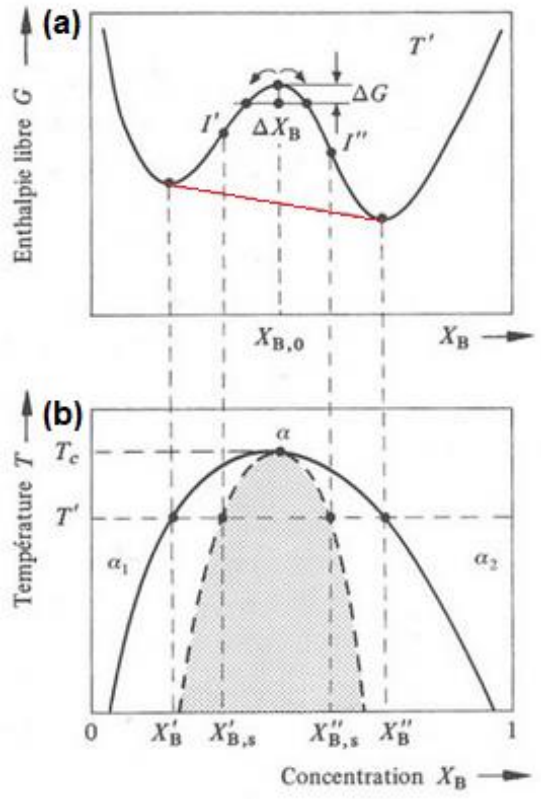

Figure 3.5 : *Courbe d'énergie libre (a) et le diagramme de phase associé à la décomposition spinodale, en continue : courbe binodale et pointillé : courbe spinodale (b).*

Son maximum correspond à la température critique T_c au-dessus de laquelle le mélange des deux phases forme toujours une solution homogène stable. La deuxième courbe type du diagramme de phase d'un alliage simple est constituée par le lieu des points d'inflexion entre les deux extrema externes de ΔG, c'est la courbe spinodale, la dérivée seconde de la fonctionnelle ΔG y est donc nulle (I', I''). Il faut noter que T_c correspond au maximum pour les deux courbes caractéristiques de tout alliage simple. Si on se réfère à ΔG, avec le comportement sur la figure 3.5, les minima X'_B et X''_B sont les compositions d'équilibre. A la température T', un mélange ayant une composition entre ces deux points se séparera en deux phases dont les compositions correspondront à X'_B et X''_B. Il y a donc trois régions importantes dans un diagramme de phase d'un alliage qui sont clairement visible sur la figure 3.5 (b). Ainsi, la partie grisée en dessous de la courbe spinodale en pointillé constitue la zone d'instabilité de l'alliage, alors que pour des températures et mélanges de formation au-dessus la courbe binodale (en continue), on obtient des alliages uniformes. La région entre les deux courbes constitue la zone où la composition de l'alliage est métastable. Dans cette région, des fluctuations microscopiques peuvent suffire à déclencher une réaction en chaîne qui conduit à une décomposition en phases (Figure 3.5 (b)).

3.3.1 Les alliages ternaires

Ainsi en utilisant la procédure ci-dessus, nous avons déterminé les diagrammes de phase pour les trois alliages AlGaN, InAlN et InGaN comme on peut voir sur la figure 3.6 où nous présentons aussi le résultat de calcul en utilisant les paramètres d'interaction fixes pour $x = 0.5$. Il faut noter deux points en comparant les deux séries de courbes, ainsi nous obtenons une température critique T_c légèrement supérieure de 2 (AlGaN) à 9 % (InGaN) en utilisant des paramètres W variables avec la composition de l'alliage. Le deuxième point est que cette T_c se déplace systématiquement vers une composition plus faible en élément de Z plus élevé soit In pour InAlN et InGaN, et Ga pour AlGaN conduisant à une courbe non symétrique par rapport à $x = 0.5$. Ce déplacement et l'asymétrie sont faibles pour AlGaN (0.03), et bien plus important pour InAlN (0.13) et InGaN (0.11). Certains auteurs ont attribué ce comportement à la rigidité de l'alliage qui est fonction de celle des composés binaires ($203\ GPa$ (AlN), $201\ GPa$ (GaN) et $139\ GPa$ (InN), elle varie donc avec la composition et cette variation s'écarte de la linéarité dans les alliages InGaN et InAlN [75]. Avec les diagrammes de phase calculés, nous pouvons considérer les températures de croissance des trois alliages par épitaxie aux organométalliques que nos partenaires industriels utilisent pour fabriquer des composants soit $1400\ K$ pour AlGaN $1100 - 1200\ K$ pour InAlN et $1000 - 1100\ K$ pour InGaN. Ainsi avec une température critique de $177\ K$ pour l'AlGaN (Figure 3.6 (a)), la croissance est toujours réalisée dans le domaine de stabilité et cet alliage devrait toujours être un matériau parfaitement homogène quelle que soit la composition voulue.

L'alliage $In_xAl_{1-x}N$ présente la T_c la plus élevée de $2717\ K$, de plus la courbe binodale croise l'axe des températures à 1200K (ligne rouge sur la Figure 3.6 (b)) à $x = 0.08$ pour les faibles

valeurs d'Indium, et $x = 0.82$ aux fortes concentrations. Par conséquent, les croissances menées vont se faire toujours en dehors de la zone de stabilité thermodynamique de l'alliage InAlN. Ainsi de $x < 0.08$ et $x > 0.82$, l'InAlN on se situera dans la zone métastable et pour les compositions intermédiaires, on sera toujours dans la zone de séparation de phase (Figure 3.6 (b)).

L'alliage InGaN (Figure 3.6 (c)) dont la T_c est de $1000\,K$ de moins que l'InAlN est intermédiaire, il présente aussi une large zone d'instabilité. Cependant, en deçà de 4 % de composition en indium et au-delà de 90 %, l'alliage est thermodynamiquement stable et donc les couches de composition correspondantes devraient être homogènes. Il est métastable entre 4 – 14 % et 73 – 90 %, et la zone d'instabilité se situe entre 14 et 73 % de composition en indium.

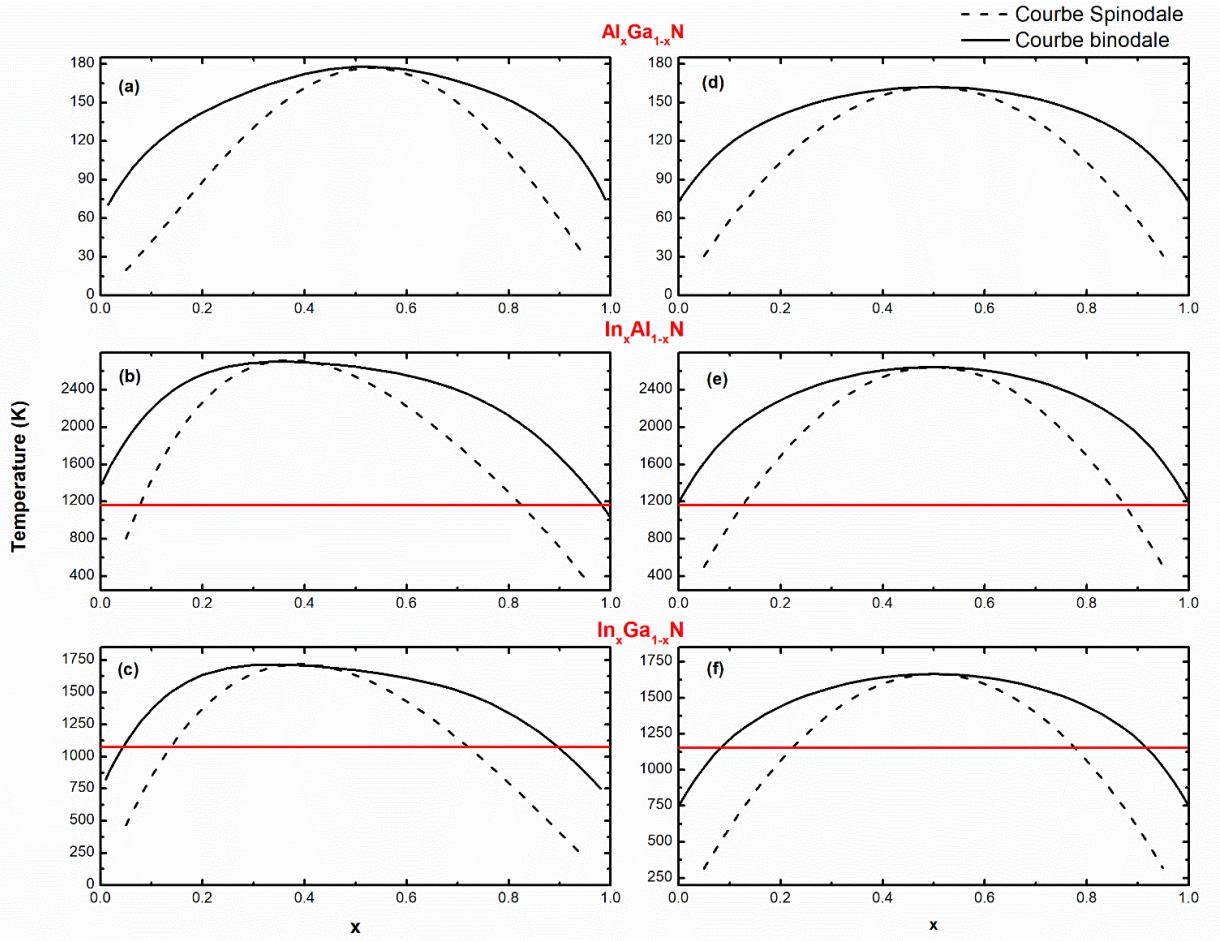

Figure 3.6 : *Diagrammes de phase des alliages ternaires calculés avec les paramètres d'interaction dépendant W(x) (a-c) et ceux correspondant à x=0.5 W=constante (d-f).*

3.3.2 L'alliage quaternaire (InAlGaN)

Les zones actives des dispositifs à base de composés et alliages nitrures sont formés par des hétérostructures, ainsi ils sont déposés sur une couche épaisse de GaN, par exemple, pour des transistors à haute mobilité électronique. Pour des barrières en AlGaN, il y a toujours une contrainte de traction, et pour InAlN, on a un seul point d'accord paramétrique autour de 18 %, autrement, on passe de l'extension pour les faibles teneurs en In, à la compression pour la plus large gamme. On imagine donc que l'utilisation d'alliages quaternaires (InGaAlN) pourrait être un moyen intéressant de réduire la densité des défauts dans les couches minces permettant plus de gamme de composition pour lesquelles le désaccord de maille est minimisé dans les hétérostructures [76]. De plus il été récemment rapporté que la croissance dans certains bâtis de l'alliage InAlN sur buffer de GaN pouvait résulter systématiquement en la formation d'une couche quaternaire [77]. Il est donc clair que la détermination du diagramme de phase de l'alliage est utile pour mettre en évidence les régions de stabilité (en fonction de composition de chaque composé), en effet ceci constitue une information importante pour les personnes qui fabriquent les hétérostructures. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser les paramètres d'interaction calculés dans le cas des alliages ternaires à $x = 0.5$, ceci dans le but de simplifier les calculs dans un premier temps.

3.3.2.1 Description énergétique d'un système quaternaire

Pour ces alliages, on utilise la même procédure de calcul que dans le cas des alliages ternaires. L'enthalpie de mélange et l'énergie libre de Gibbs pour $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$, peuvent alors être approximées comme suit [78] :

$$\Delta H(x,y) = W(InAlN)\cdot x\cdot y + W(InGaN)\cdot x\cdot(1-x-y) + W(AlGaN)\cdot y\cdot(1-x-y) \quad 3.6$$

$$\Delta G = W(InAlN)\cdot x\cdot y + W(InGaN)\cdot x\cdot(1-x-y) + W(AlGaN)\cdot y\cdot(1-x-y) + R\cdot T\{x\cdot lnx + y\cdot lny + (1-x-y)\cdot ln\,(1-x-y) \quad 3.7$$

La région instable pour l'alliage quaternaire est donnée par la courbe spinodale fonction de x et y qui satisfait à :

$$\left(\partial^2\Delta G/\partial x^2\right)\cdot\left(\partial^2\Delta G/\partial y^2\right) = \left(\partial^2\Delta G/\partial x\partial y\right)^2 \quad 3.8$$

Cette équation (3.8) est équivalente à :

$$F_W\cdot x\cdot y\cdot(1-x-y) + \{2\cdot W(AlGaN)\cdot x\cdot y + 2\cdot W(InGaN)\cdot x\cdot(1-x-y) + 2\cdot W(InAlN)\cdot y\cdot(1-x-y)\}\cdot R\cdot T = (R\cdot T)^2 \quad 3.9$$

avec

$$F_W = W^2(AlGaN) + W^2(InGaN) + W^2(InAlN) - 2 \cdot W(AlGaN) \cdot W(InGaN) - 2 \cdot W(AlGaN) \cdot W(InAlN) - 2 \cdot W(InGaN) \cdot W(InAlN) \quad 3.10$$

A partir de l'équation (3.9), on construit le diagramme de phase et on détermine la région instable pour une température donnée.

3.3.2.2 La représentation du diagramme de phase

L'utilisation de l'équation (3.9) donne le diagramme de phase d'un alliage quaternaire qui se présente sous forme d'une surface spinodale à trois dimensions dont les bases sont les trois composés binaires dont on forme l'alliage et l'ordonné est la température (figure 3.7). Comme on peut voir, il est plus complexe que pour le système binaire et montre plusieurs points critiques de stabilité que l'on nomme les eutectiques qui donne les domaines de stabilité soit des solutions binaires, et le point critique de l'alliage ternaire. En prenant A, B, C comme AlN, GaN et InN, ces points critiques correspondent bien évidement aux solutions ternaires et quaternaires, respectivement. Dans ce diagramme, les lignes d'égale température vont couper la surface à plusieurs niveaux et peuvent se projeter sur le plan de la base A, B, C pour permettre de définir les zones de stabilité de l'alliage.

Ainsi pour la formation d'un alliage quaternaire (AlN, GaN, et InN), la projection du diagramme de phase dans le plan est présentée dans le triangle équilatéral dont les sommets sont les trois constituants à leur composition maximale. A chaque point, la composition pour chacun des constituants du mélange quaternaire est lue en suivant les segments de droites parallèles aux bases et opposés aux sommets. Les courbes spinodales isothermes calculées pour InGaAlN entre $500\ °C$ et $2300\ °C$ sont montrées sur la Figure 3.8. La zone entourée par la courbe isotherme constitue la région instable correspondante. Comme on peut voir, avec l'augmentation de la température, la zone de séparation de phase se rétrécit (la zone située au-dessous des courbes isothermes). Comme nos paramètres d'interaction obtenus par les calculs atomistiques SW sont en accord avec les autres résultats rapportés dans la littérature comme DLP adaptés aux composés nitrurés [70]. On peut considérer que nos diagrammes de phase sont également représentatifs des phénomènes physiques et peuvent aider à interpréter les observations expérimentales. On peut remarquer que la courbe isotherme spinodale est parallèle à la ligne GaN-AlN pour les faibles teneurs en In, ce qui signifie qu'il n'y a pas de séparation de phase pour l'alliage InAlGaN à très faible contenu d'In, ce qui en accord avec le diagramme de phase du ternaire d'AlGaN dont l'uniformité est attendu pour toute concentration comme nous avons vu avant.

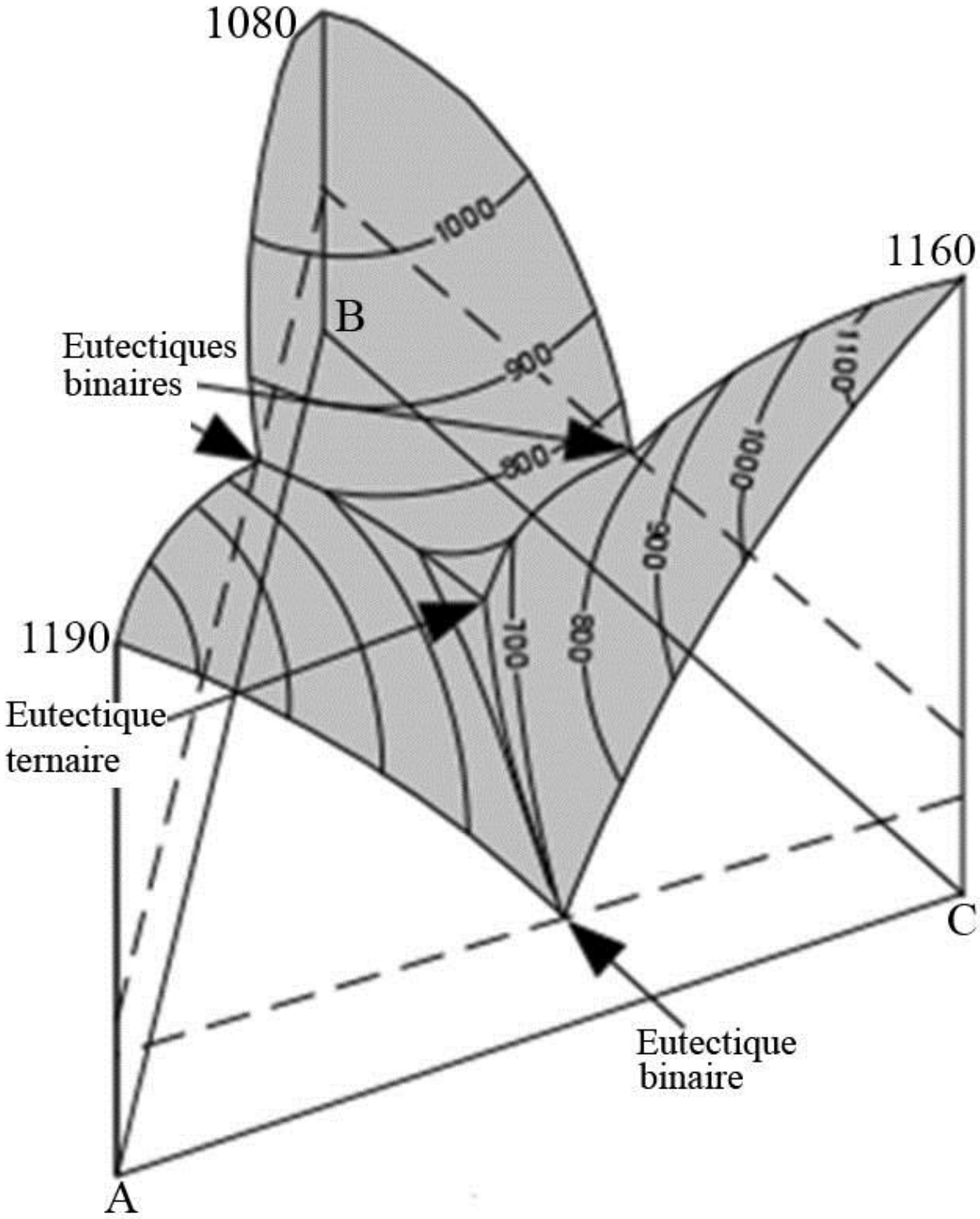

Figure 3.7 : *Schéma d'un diagramme de formation d'un alliage à trois éléments (AxByC1-x-y), A, B, C sont des éléments ou alors des composés binaires par exemple AlN, GaN, InN.*

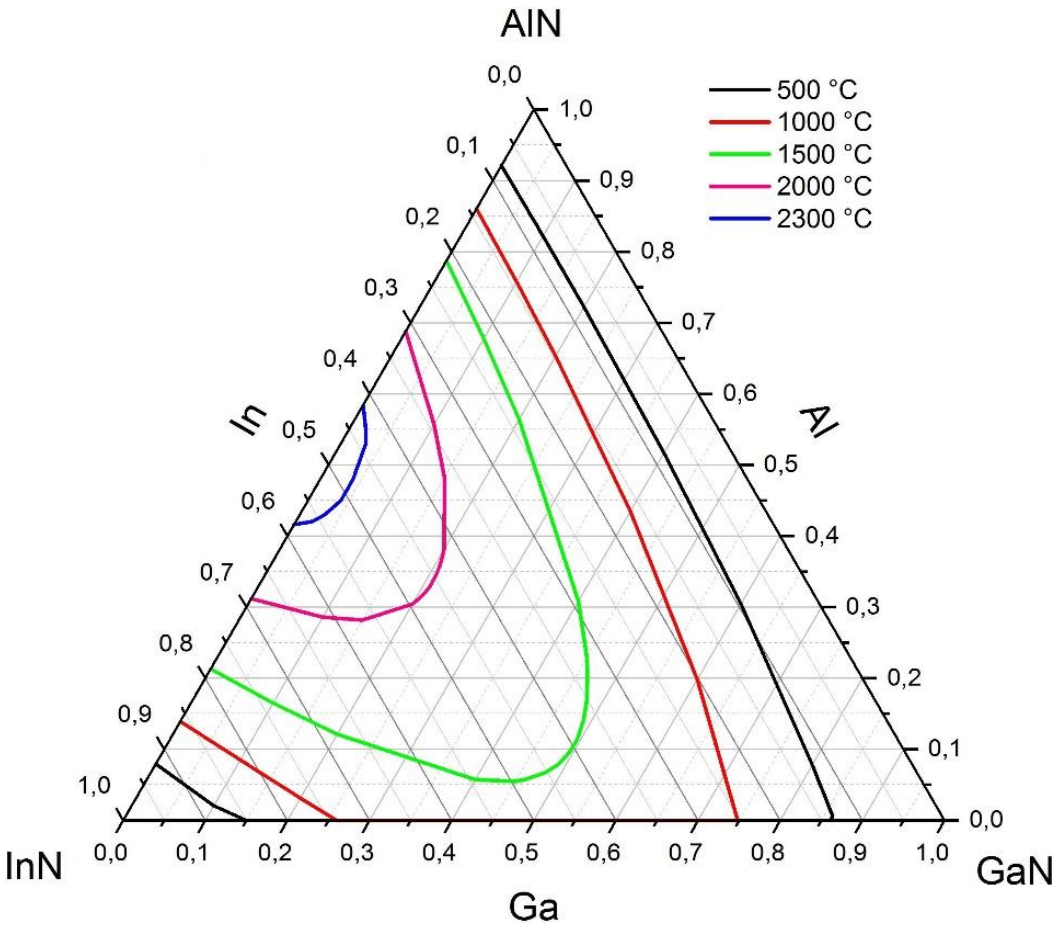

Figure 3.8 : *Coupe du diagramme de phase du quaternaire InAlGaN.*

Il est important de comprendre l'influence du contenu en indium sur la décomposition spinodale en déterminant les régions d'instabilité et les compositions à partir desquelles l'alliage quaternaire est thermodynamiquement stable. Ainsi, nous avons examiné la stabilité des alliages quaternaires pour des concentrations fixes d'indium (x= 0.06, 0.07, 0.09, 0.094, 0.1, 0.12, 0.14, 016, 0.18, 0.2) tout en faisant varier la concentration d'aluminium de 0 à $1 - x$. Dans ce cas l'équation (3.9) devient une équation d'ordre 2 qui dépend seulement de la température. Comme on peut voir sur la figure 3.9, à des concentrations en In inférieures à 9.4 % (bleu, vert, rouge et noir), l'alliage quaternaire est miscible quelles que soient les compositions en Al et Ga pour une température de croissance de 900 $°C$ (ligne horizontale en noire). Cependant la zone de stabilité diminue fortement lorsque la concentration en indium augmente, par exemple pour une composition In de 10 %, l'alliage est immiscible pour un teneur d'Al entre 0 % à 33 % d'Al (cyan dans la Figure 3.9) à $900°C$. Pour une concentration de 14 % d'In la zone d'instabilité s'étend entre 0 % d'Al et 69 % d'Al à $900°C$, à 20 % de composition d'In, l'alliage est immiscible pour toutes compositions en Al et en Ga. Il faut souligner que la température de séparation de phase augmente avec la concentration en indium.

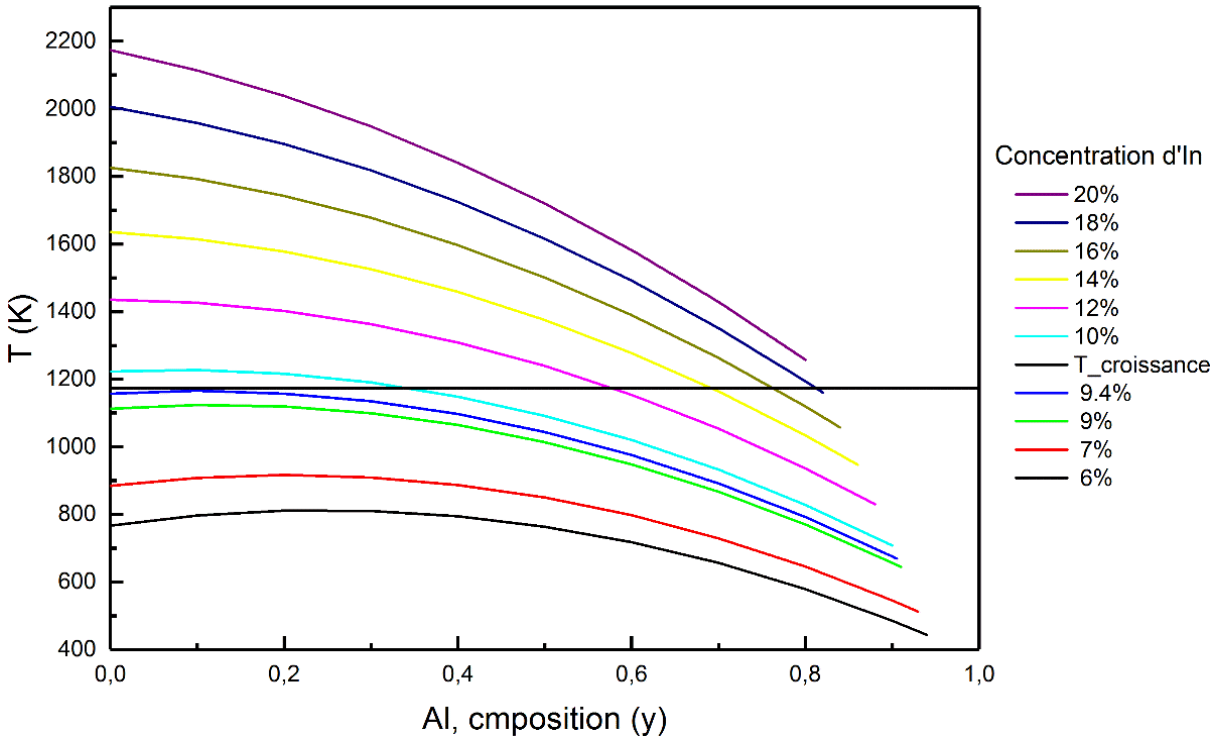

Figure 3.9 : *Courbes spinodales de l'alliage InAlGaN avec différentes compositions à plusieurs températures.*

3.4 Les propriétés

3.4.1 Longueurs de liaison

Pour examiner les longueurs de liaison, prenons le cas de l'alliage InAlN dont la croissance s'effectue dans la zone métastable à instable. Comme on peut voir sur la figure 3.10 où les données sont présentées entre 0 et 99 % In pour la liaison Al-N, et 1 à 100 % pour la liaison In-N, on constate deux longueurs de liaison bien distinctes Al-N et In-N. L'enrichissement en indium fait que les deux types de liaison augmentent de longueur de façon parallèle. Cependant, la longueur des liaisons In-N tout en augmentant avec la composition en In, reste inférieure à la valeur d'équilibre dans InN (2.15 Å). Plus étrange, la liaison Al-N dont la valeur d'équilibre dans AlN est de 1.89 Å va être de plus en plus étirée pour atteindre quasiment 1.94 Å à 99 % In de composition de l'alliage ternaire. Dans la zone de séparation de phase l'étirement des liaisons Al-N passe de 0.4 % à une composition de 10 % d'indium à 2.4 % pour 80 % In, alors que la compression des liaisons In-N passe de -2.7 % à 10 % à -0.4 % à 80 % In.

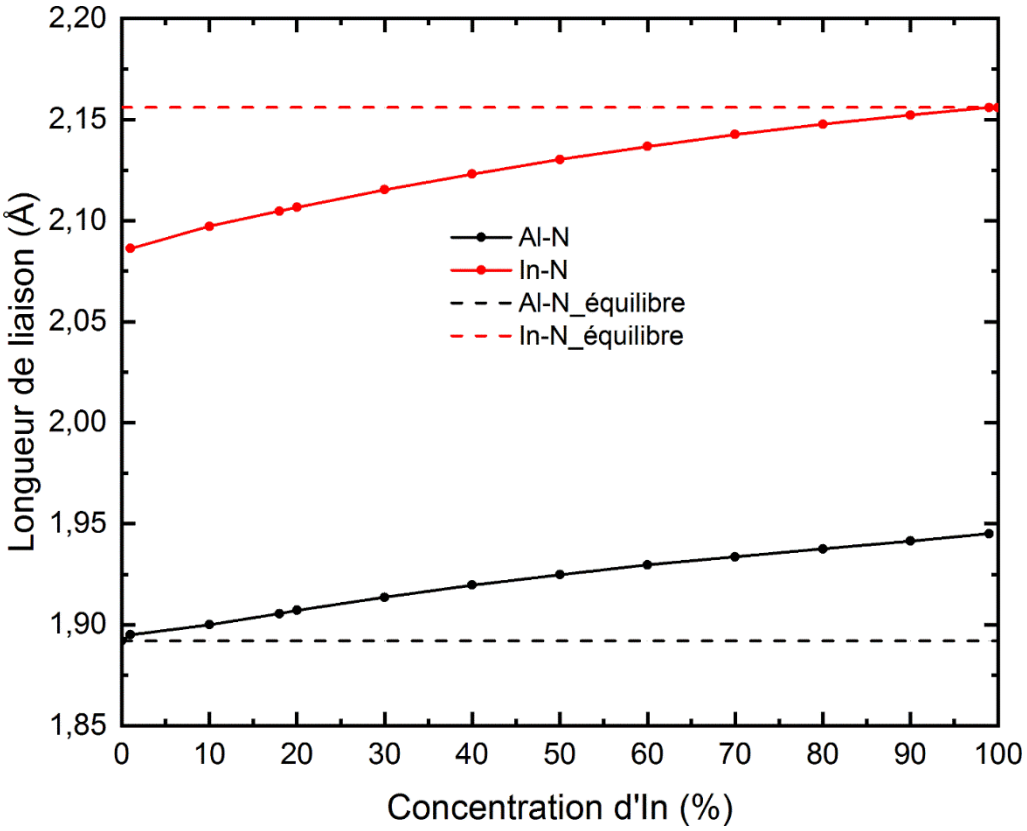

Figure 3.10 : *Les longueurs de liaisons Al-N (noirs) et In-N (rouges) dans les alliages aléatoires InAlN. Les lignes pointillées (noir : Al-N et rouge : In-N) indiquent la valeur à l'équilibre dans les composés binaires.*

Dans l'alliage quaternaire, la variation des longueurs de liaison métal-N se présente sous forme d'une courbe 2D, dans l'espace $X - Y - Z$ où X, qui sont la composition en Al Ga, et In respectivement, l'ordonnée est la déformation sur les longueurs de liaison en %. La figure 3.11 montre l'évolution des trois liaisons métal-N (In-N, Ga-N et Al-N) en fonction des trois compositions In, Ga et Al pour les alliages quaternaires. Dans cette figure, un plan de 0 % de déformation a été dessiné en gris, la déformation des liaisons Al-N en rouge a toujours des valeurs positives, elles sont donc étirées quel que soit la composition. Les liaisons Ga-N (bleu) passent d'état compressif pour de faible teneur en In inférieur à 20 % avec celui d'Al supérieur à 75 % à l'état extensif avec l'augmentation d'In et la diminution d'Al. Il faut noter que la compression sur les liaisons In-N est importante pour une faible teneur d'In et peut atteindre le -2.7 % pour 8 % In et 82 % Al, ce qui est en accord avec le cas d'un alliage ternaire (la déformation sur In-N est de -2.7 % pour un pourcentage de 10 % In). Dans la zone d'immiscibilité ($In >$ 9.4 %), la déformation moyenne sur les liaisons Al-N et Ga-N est plus prononcée que dans la zone de miscibilité. Par exemple, pour un pourcentage de 8 % d'In, la déformation moyenne de la liaison Al-N est de 0.7 % et de 0.07 % pour la liaison Ga-N. A l'intérieur de la zone de séparation des phases ($In >$ 9.4 %), dans le cas de 50 % In, la déformation est plus importante avec 1.9 % pour Al-N et 1.1 % pour Ga-N et peut atteindre les 2.6 % et 1.8 % pour les liaisons Al-N et GaN, respectivement à 90 % In. On peut donc

noter que les longueurs des liaisons Al-N et Ga-N s'écartent de leurs valeurs d'équilibre et que la longueur de la liaison In-N tendra à se rapprocher de la valeur dans le nitrure d'indium quand on augmente la composition en In.

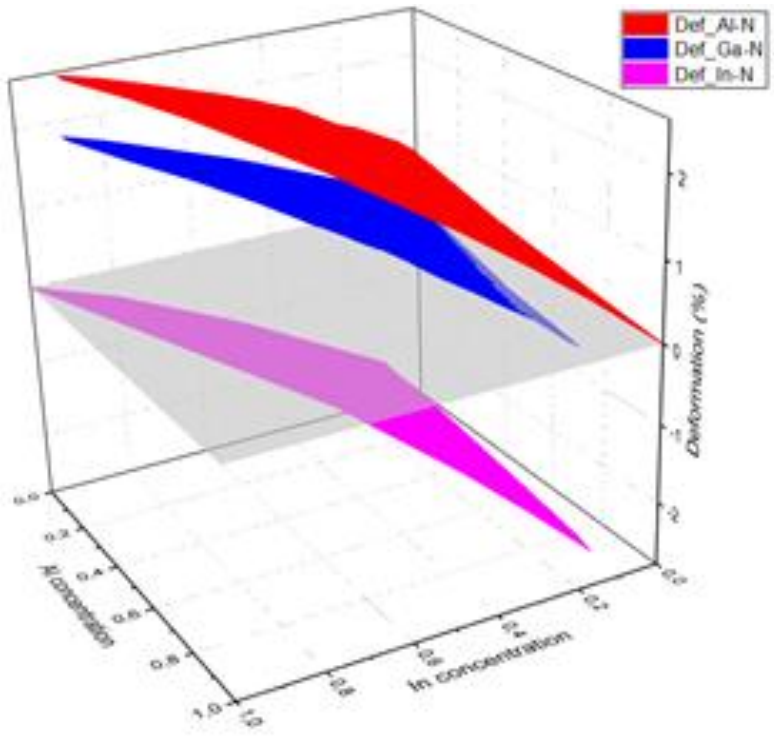

Figure 3.11: *Le pourcentage de déformation de la longueur des trois liaisons Al-N(rouge), GaN(bleu) et InN(magenta).*

3.4.2 Angles entre les liaisons

Etant donnée la différence entre les longueurs de liaison entre Al-N, Ga-N et In-N dans l'alliage quaternaire et ternaire, on a voulu obtenir une statistique de leur distribution angulaire dans l'alliage. Nous présentons le résultat pour trois compositions : a) faible en indium (10 %), b) à égal composition (50 %), et c) riche en indium (70 %) pour InAlN et de 6 % In, 25 % In et 50 % In pour le quaternaire, on vise à comprendre la variation sur les liaisons angulaires dans la zone de séparation de phase. Comme on peut voir dans la figure 3.12 pour InAlN, on constate une dispersion notable par rapport à l'angle d'équilibre d'un système tétraédrique parfait (109.47 °).

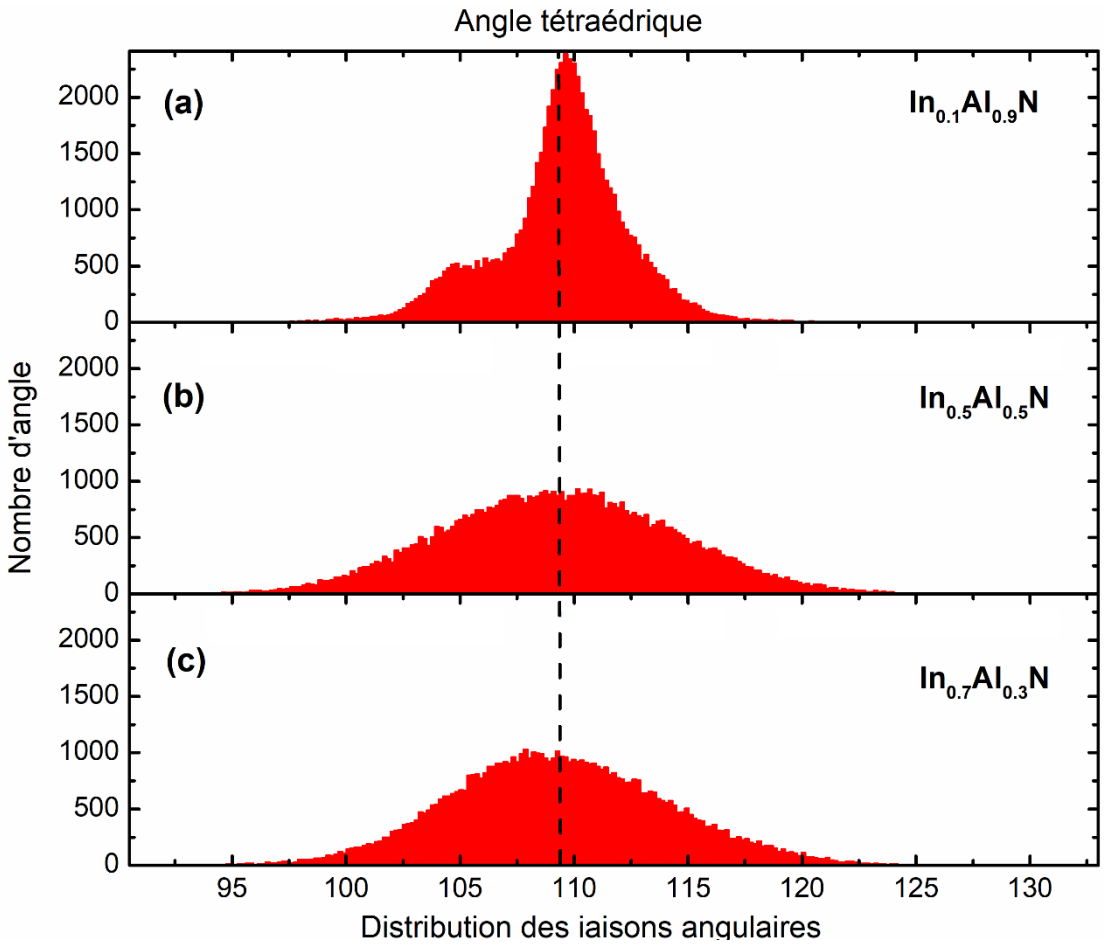

Figure 3.12 : *Distributions des angles des liaisons dans les alliages InAlN avec In% = 10% (a), 50% (b) et 70% (c). La ligne pointillée indique l'angle tétraédrique (109.47°).*

Comme on peut s'y attendre, la distribution est symétrique dans InAlN 50 %, cependant elle s'étire de 93 à 126 ° soit sur 33 ° autour de l'angle d'équilibre de la structure tétraédrique. Dans le cas de l'InAlN à 70 % d'indium, la distribution angulaire se réduit très légèrement, elle est de 29 °, par contre le maximum de cette distribution diminue à 108 °. La distribution angulaire dans le cas du système riche en Al, est bien différente des deux autres, comme l'on peut voir sur la figure 3.12, elle plus resserrée autour d'un maximum légèrement décalé vers les grands angles par rapport à l'angle tétraédrique d'équilibre et elle présente un maximum secondaire à 104 °. L'examen du type d'angles qui contribuent au pic secondaire montre qu'ils correspondent aux liaisons metal1-N-metal2, alors que le pic majoritaire est dominé par les liaisons metal1-N-metal1 et metal2-N-metal2. Cependant, on peut noter que pour toutes ces compositions les valeurs moyennes sont 109.36 °, 109.27 ° et 109.34 ° pour $In_{0.1}Al_{0.9}N$, $In_{0.5}Al_{0.5}N$ et $In_{0.7}Al_{0.3}N$, respectivement, ce qui reste assez voisin de l'angle d'équilibre d'une structure tétraédrique.

Pour analyser la distribution angulaire dans l'InAlGaN nous avons choisi trois compositions, a) très faible en In ($In_{0.08}Al_{0.62}Ga_{0.3}N$) ; b) faiblement riche en In ($In_{0.25}Ga_{0.3}Al_{0.45}N$), c) 50 %

In, où nous avons maintenu la concentration en Ga constante à 30 %. Comme l'on peut voir sur la figure 3.13, comme dans les alliages ternaires, la distribution autour de 109,47 ± 19 ° est dissymétrique pour les faibles teneurs en indium vers les angles plus grands (In : 0.08 et 0.25).

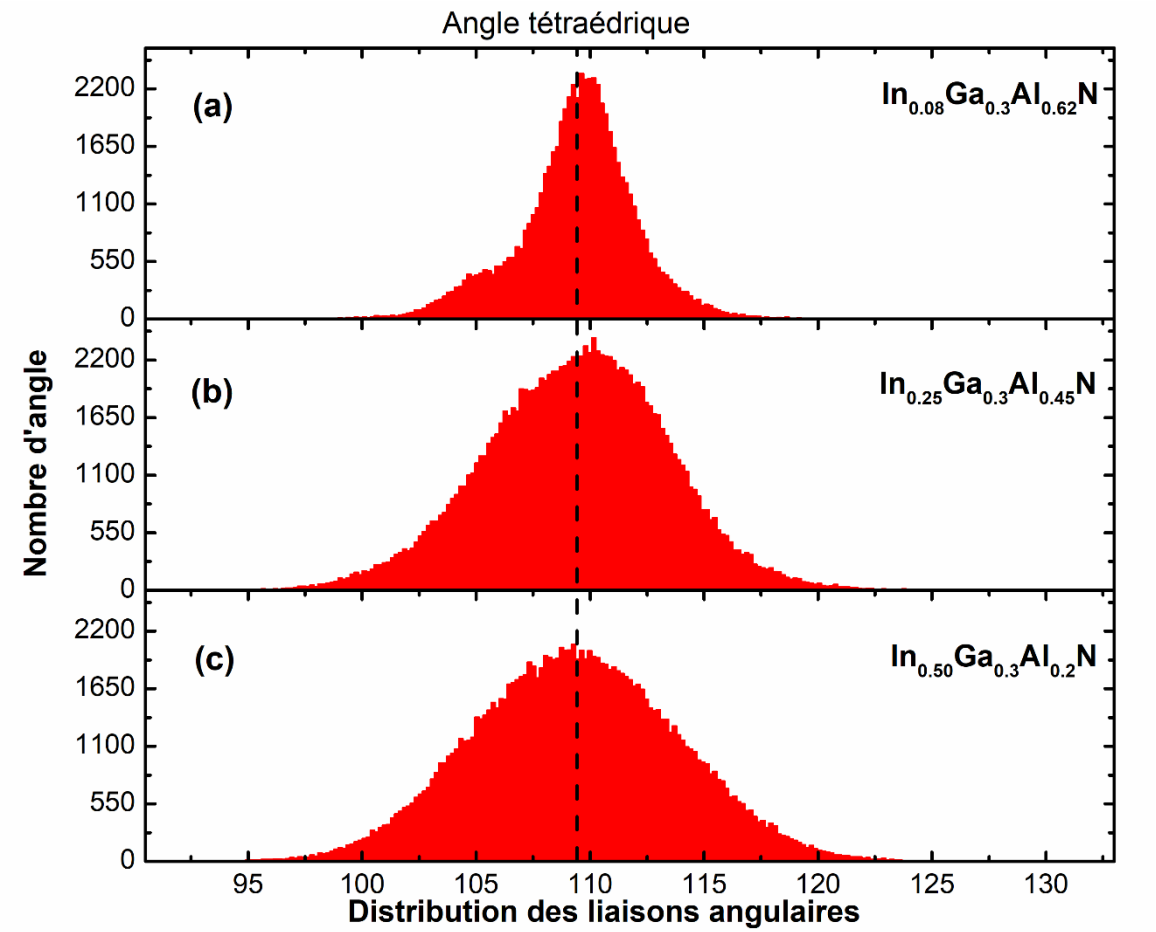

Figure 3.13 : *Distribution de liaison angulaire dans InAlGaN avec différentes compositions. La ligne verticale pointillée indique l'angle tétraédrique parfait.*

Il y a aussi un léger pic pour la plus faible teneur en indium autour de 103 − 4° dans l'alliage $In_{0.08}Ga_{0.3}Al_{0.62}N$ qui a la même origine que pour les alliages ternaires. La distribution est symétrie seulement pour $In_{0.5}Ga_{0.3}Al_{0.2}N$ par rapport à l'angle tétraédrique (109.47 °). Cette dispersion est la moins étendue autour de l'angle tétraédrique pour la plus faible composition en In considéré, entre 100 et 115 °, alors que les deux autres cas elle peut s'étaler de 95 à 125 °.

Cependant, comme dans l'alliage ternaire, les moyennes des liaisons angulaires sont 109.42 °, 109.37 ° et 109.35 ° pour 8 % In, 25 % In et 50 % In, respectivement. On peut donc conclure que même dans l'alliage quaternaire, l'angle de liaison n'est que faiblement affecté

par le changement de composition des constituants, ceci signifie que le matériau conserve toujours une structure tétraédrique même dans la zone de séparation de phase.

3.3.2 Diagramme de phase sous contrainte

Les composés III-N sont obtenus par croissance sur des substrats, et les dispositifs correspondant sont fabriqués dans des hétérostructures. Dans le cas de l'InAlN, qui est déposé sur GaN, comme on peut voir sur la figure 3.14, selon la composition en indium, la couche va se trouver soit en extension ($In < 18\,\%$), soit en compression pour toutes les autres concentrations jusqu'à une compression supérieure à 11 % pour InN/GaN.

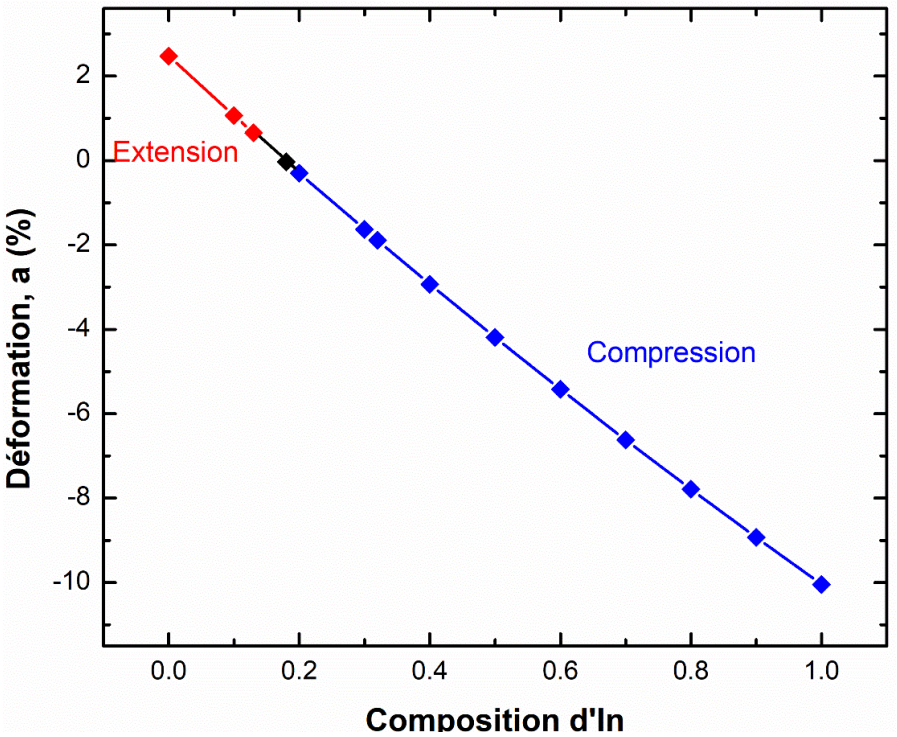

Figure 3.14 : *La déformation ($\Delta a/a$ en %) en fonction de la composition en indium. Dans la partie rouge InAlN est en extension par rapport au GaN, il et en compression dans partie bleue et en accord paramétrique au point noir.*

Il est donc important d'essayer de comprendre l'influence de la contrainte surtout sur la courbe spinodale des alliages car elle visualise directement le domaine d'instabilité. Pour ce faire, nous avons appliqué, au système InAlN, une contrainte adiabatique par paliers, allant de 0 à 3 % soit en compression, soit en extension. Il en découle que pour des déformations relativement faibles, la compression et l'extension ont le même effet sur l'étendue de la zone d'instabilité du digramme de phase. Comme on peut voir sur la figure 3.15, en dessous d'une déformation de 1.5 %, les courbes de compression et d'extension sont quasiment superposées. Plus important, la température critique diminue et la zone dans laquelle le mélange est

instable rétrécit et dans le même temps se décale vers des compositions en indium plus élevées.

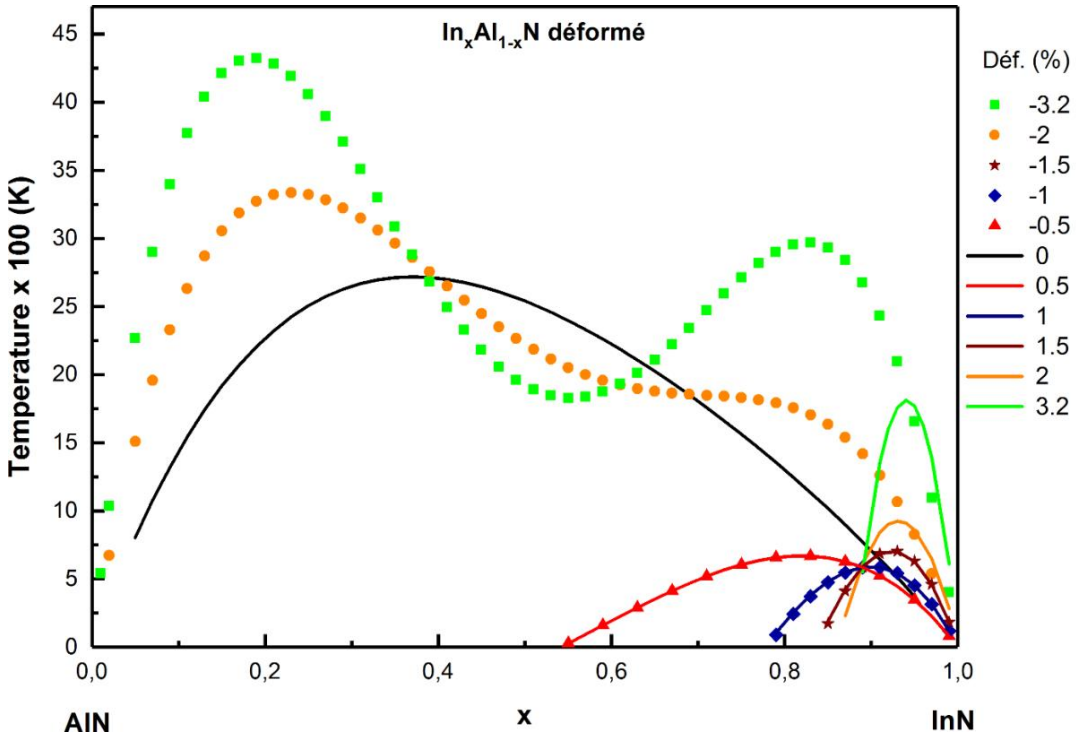

Figure 3.15 : *Courbe spinodale calculée pour différents états de déformation de l'alliage InAlN (compression : "négatif", traction : "positif"). La température critique diminue et passe à une composition d'indium élevée, pour une déformation de 1%* $T_c = 586\ K$ *(traction) –* $587\ K$ *(compression).*

Entre 1.5 et 2 % de déformation, il y a un changement de comportement entre les états de compression et d'extension. Ainsi, lorsque la compression est portée à 2 %, T_c augmente brusquement pour atteindre $3336\ K$. En revanche, l'application d'une traction de 2 % continue de diminuer la température critique T_c pour atteindre $925\ K$. Par conséquent, quelle que soit le sens de la déformation (compression ou extension), pour un pourcentage inférieur à 1.5 %, la région d'instabilité de l'alliage peut être réduite de façon significative et la température critique diminuer de $1717\ K$ hors contrainte jusqu'à $586\ K$ (déformation de 1 %). Cependant, au-delà de 2 %, on peut voir qu'une compression entraîne l'augmentation brutale de la température critique T_c (les points orange et vert dans la Figure 3.15). Pour une traction de même taux, la région de stabilité reste largement étendue (la ligne orange et vert en continue).

Ces résultats sont accord avec les données de Hums et al. [79] qui ont réalisé la croissance des couches de InAlN sur GaN sur toute la gamme de composition en indium. Ils ont pu montrer que pour une teneur en In entre 0.13 et 0.32, soit une déformation entre 0.65 % en traction et -1.89 % en compression (Figure 3.13), ils ont rapporté que leurs couches étaient uniformes avec des épaisseurs allant jusqu'à plus de $100\ nm$, ce qui correspond à la zone de stabilité comme on peut voir sur les courbes spinodales (Figure 3.15). Pour des teneurs plus

importantes en indium, les couches obtenues présentaient une séparation de phase selon leurs analyses par diffraction aux rayons X.

3.6 Formation de cluster d'In-N

Dans la partie précédente, nous avons vu que la croissance de l'alliage InAlN est toujours effectuée dans la zone de séparation de phase. De plus, l'examen des longueurs de liaison montre clairement l'existence de déformation sur les liaisons In-N et Al-N dans l'alliage quelle que soit la composition. Il est donc intéressant de voir dans quelle mesure des séparations de phase en forme de cluster pourraient se mettre en place spontanément. Pour ce faire nous allons discuter de la stabilité énergétique des clusters InN dans un alliage InAlN, en substituant les atomes d'Al par In, sur un rayon croissant à partir du centre du système. Et pour comparaison, nous allons aussi considérer le cas d'une matrice AIN. Le système a une configuration atomique de 21296 atomes. En particulier pour AlN, nous avons effectué les calculs pour deux boîtes d'AlN de tailles différentes (21296 et 54000 atomes) où le cluster d'InN était de 18 Å rayon. Si on considère par exemple les longueurs des liaisons pour In-N et Al-N, les résultats montrent qu'il n'y pas d'évolution notable entre les deux tailles de système, la différence est de l'ordre de 0.32 %. On peut donc dire que pour une taille de boîte de 21296 atomes, il n'y a pas d'effet de bord et que nos résultats de calcul présentent une précision suffisante. En dessous, nous présentons les résultats pour les deux cas de cluster en fonction de la matrice soit :

(1) Cas A, un cluster riche en In est incorporé dans l'alliage ternaire InAlN avec une concentration d'indium de 18 % et une distribution aléatoire des atomes en dehors de cluster.

(2) Cas B, un cluster riche en In est intégré dans la matrice AlN.

Pour analyser les deux cas, nous avons effectué les calculs en prenant plusieurs tailles de cluster d'InN de $2, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12\ et\ 14$ Å. Les structures atomiques des supercellules avec le cluster d'InN ($Rc = 14$ Å) positionné au milieu sont visibles sur la Figure. 3.16 dans InAlN (a) et AlN (b).

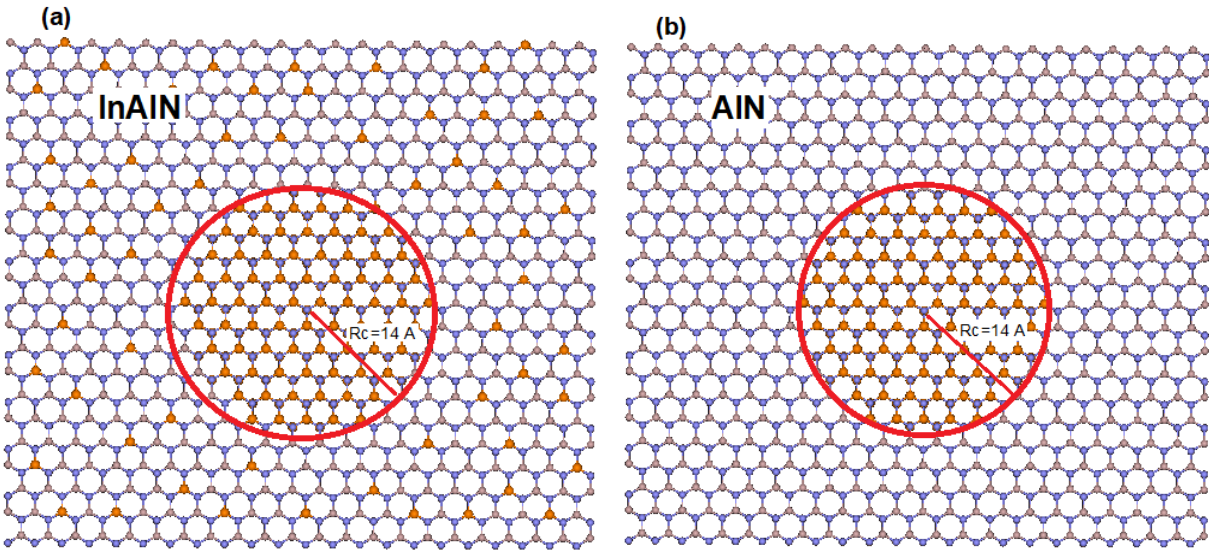

Figure 3.16 : *Supercellule avec un cluster InN de rayon 14 Å incorporé dans (a) InAlN et AlN (Al : beige, N : bleu, In : orange).*

3.6.1 Stabilité énergétique

Les supercellules sont relaxées sous la condition aux limites périodiques pour obtenir les géométries d'équilibre. Afin de déterminer l'arrangement atomique le plus stable, l'excès d'énergie ΔE est calculé comme suit :

$$\Delta E(x) = E_{alliage}(x) - E_{ref} \qquad 3.11$$

Où $E_{alliage}$ est l'énergie totale d'alliage obtenue après la relaxation totale par MD (S-W) avec une concentration d'indium x. E_{ref} représente l'énergie totale soit dans l'alliage ternaire InAlN où les In sont distribués aléatoirement (sans cluster), ou alors d'AlN. Dans le cas de cluster InN dans InAlN (Figure 3.17 (a)), ΔE augmente d'une façon monotone avec le rayon de cluster (Rc) il y a une première pente (0.5) jusqu'à $Rc\sim$ 6 Å, et ensuite la croissance et plus brutale. Pour InN dans une matrice d'AlN (Figure 3.17 (b)), ΔE est presque constante jusqu'à Rc de 6 Å, dans ce cas, on peut supposer qu'en présence d'indium, la croissance conduirait à la formation de petits clusters. On peut donc considérer que dans l'alliage ternaire InAlN, il ne va pas spécialement se former de clusters riches en In, étant donné que l'excès d'énergie de formation positive croît beaucoup toujours avec la taille du cluster.

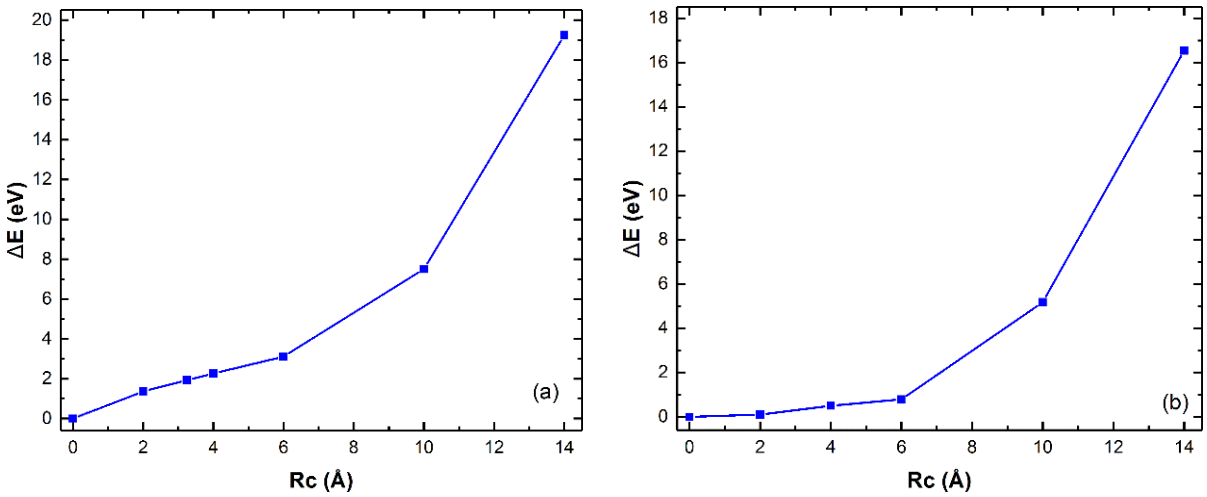

Figure 3.17 : *L'excès d'énergie ΔE en fonction du rayon de cluster InN dans InAlN (a) et AlN (b).*

3.6.2 Déformation locale

Dans le cas InAlN, le profil des longueurs de liaisons In-N en fonction de la distance au centre de cluster riche en In est représenté sur la figure 3.18 pour des clusters de différents rayons $2, 4, 6, 10$ *et* 14 Å. Ce profil peut être divisé en trois zones différentes, qui correspondent respectivement aux liaisons In-N à l'intérieur, la zone interfaciale et à l'extérieur de cluster riche en In.

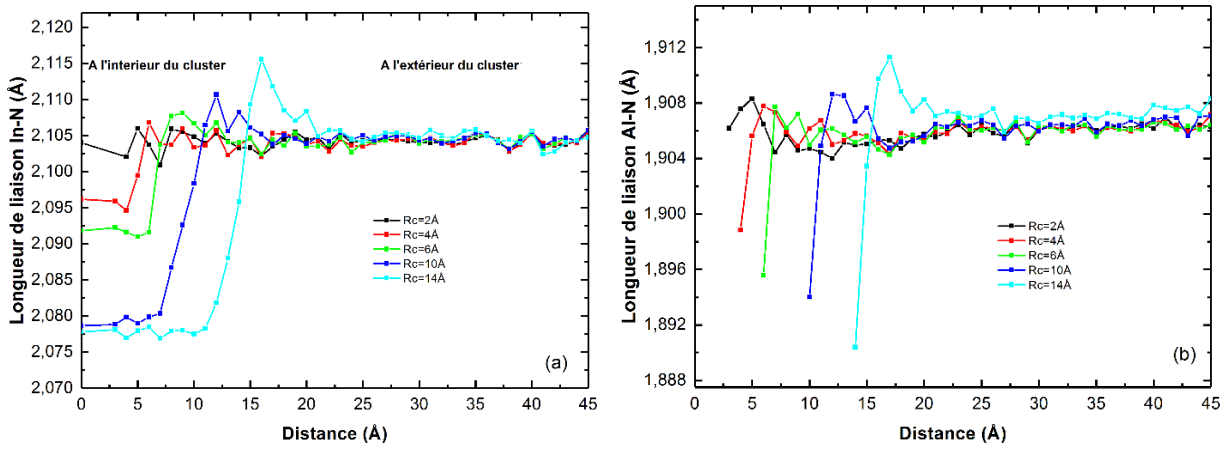

Figure 3.18 : *Profil des longueurs des liaisons In-N et Al-N en fonction de la distance du centre de cluster avec le rayon 2 (ligne noire), 4 (ligne rouge), 6 (ligne verte), 10 (ligne bleue) et 14 (ligne cyan), respectivement.*

Les longueurs de liaisons In-N à l'intérieur du cluster sont presque constantes (Figure 3.18 (a)), ceci devient plus visible lorsque la taille du cluster augmente. La compression augmente

avec la taille du cluster et se stabilise aux environs de $3.5 - 3.6\ \%$ aux plus grandes tailles considérés (18 Å, non représenté). Cette compression est donc imposée par la matrice d'InAlN qui finit par avoir moins d'effet sur les plus grandes tailles de cluster pour lesquels, il y a un début de saturation (voir $Rc = 10\ et\ 14$ Å). Par contre, plus la taille du cluster est importante, plus la zone d'interface s'étend avant que la longueur de liaison ne devienne identique à celle dans la matrice c'est à dire comprimées à environ de $2.3\ \% - 2.4\ \%$ par rapport au nitrure d'indium (2.156 Å). Pour les liaisons Al-N, les atomes les plus affectés sont ceux qui ont leur liaison au niveau de l'interface et dans la zone interfaciale qui augmente avec la taille du cluster (Figure 3.18 (b)). Les longueurs des liaisons Al-N sont comprimées par rapport à l'alliage, elles se rapprochent progressivement de celle du nitrure d'aluminium jusqu'à une légère compression ($-0.10\ \%$ pour $Rc = 14$ Å).

3.6.3 Structure électronique

Dans ce qui suit, on va s'intéresser à la structure électronique de l'alliage InAlN avec ou sans cluster d'indium. En effet, il a été proposé que les fluctuations de composition dans InGaN pouvaient expliquer l'efficacité de l'émission lumineuse des diodes électroluminescentes fabriqués dans les hétérostructures contenant de fortes densités de dislocations [80]. Cependant, l'influence de formation de clusters riches en In dans l'environnement InAlN sur les propriétés électroniques et surtout sur la bande interdite n'a pas encore été documentée. Pour ce faire, on va d'abord calculer les propriétés de l'AlN pour vérifier la robustesse de nos procédures en comparant les résultats de calculs avec les données expérimentales qui sont connues. Ensuite, nous aborderons l'analyse des propriétés du ternaire InAlN (17 % In) avec ou sans cluster d'indium, le cluster est simulé pour trois tailles différentes : 3, 4, 6 atomes d'In. Le but est de déterminer l'effet de l'agrégation d'atomes d'In sur les propriétés électroniques. On considère un nombre d'atomes limité à 128 afin de pouvoir utiliser le code VASP et on utilise des conditions aux limites périodiques dans les trois directions.

3.6.3.1 Procédure

La méthode ab initio utilisant des potentiels PAW (Projected Augmented Wave) [36] telle qu'implantée dans le code VASP [40] nous a servi avec des supercellules de 128 atomes et les calculs ont été faits en deux étapes. Dans la première, avec l'approximation GGA-PBE, nous avons d'abord déterminé l'énergie de coupure en relaxant le système. Pour ce faire, les relaxations de géométrie ont été effectuées jusqu'à ce que les forces résiduelles et l'énergie sur chaque ion deviennent systématiquement être inférieures à $1 \times 10^{-7}\ eV$ et $1 \times 10^{-6}\ eV$, respectivement. Dans notre cas, un minimum a été obtenu pour $900\ eV$ (Figure 3.19). Cette valeur permet de définir une base d'ondes planes suffisantes pour obtenir des résultats convergents. Ensuite, il faut aussi faire les tests de convergence pour un maillage optimal des points d'intégration dans l'espace réciproque, dans notre cas, cette convergence était obtenue avec $4 \times 4 \times 4$ k-points de Monkhorst-Pack [38].

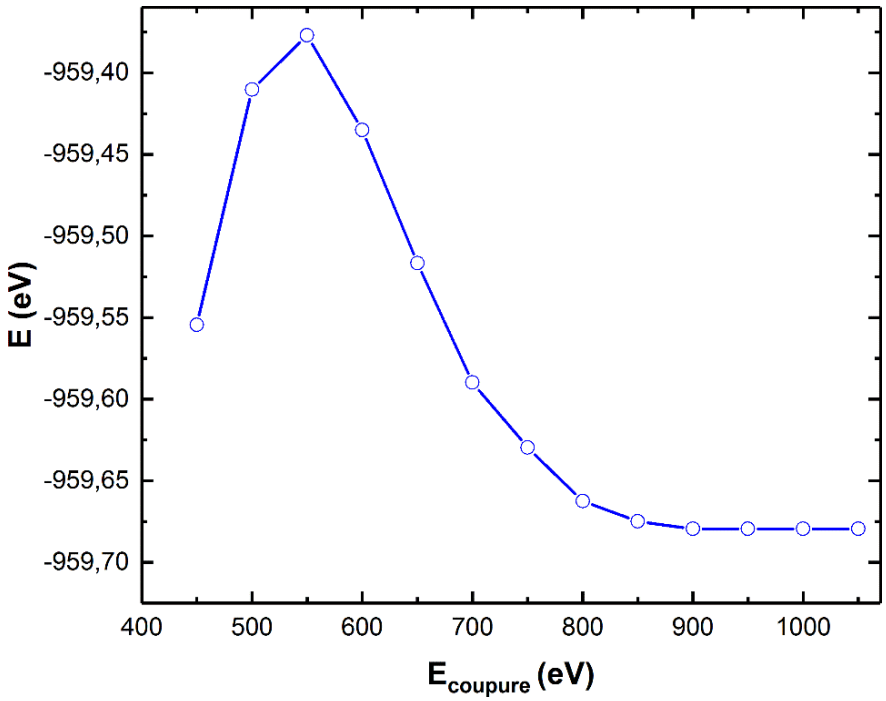

Figure 3.19 : *Convergence de l'énergie de coupure.*

A partir de là, nous avons des résultats pour les systèmes considérés dans l'approximation GGA-PBE, dont il faut améliorer la précision comme montré dans le chapitre 2 en mettant en œuvre la fonctionnelle HSE06 pour corriger la largeur de bande interdite dans une seconde étape. Dans notre étude, nous avons utilisé les paramètres α et ω ont été fixés à 25 % et $0.2\ \text{Å}^{-1}$ respectivement comme montré par Krukau et al [34]. Cette seconde étape utilise les résultats de la première étape pour amener la précision nécessaire sur le calcul de la largeur de bande interdite. Cependant, il n'est plus indispensable d'échantillonner l'espace réciproque de façon très fine, ceci est appréciable car les temps de calculs avec la fonctionnelle HSE sont beaucoup plus long qu'avec la GGA. Ainsi nous avons fait des tests et trouvé que, pour des forces et l'énergie inférieures à $0.02\ eV.\text{Å}^{-1}$ et à $1 \times 10^{-4}\ eV$, ainsi qu'un maillage d'intégration de $2 \times 2 \times 2$ k-points de Monkhorst-Pack, les résultats précis étaient obtenus en des temps raisonnables (120 h pour $2 \times 2 \times 2$ au lieu bien plus de 1000 h sans résultat dans le cas de $4 \times 4 \times 4$ k-points). Afin d'accéder aux propriétés électroniques, la structure wurtzite stable doit être d'abord déterminée. Pour ce faire, l'énergie totale a été calculée en faisant varier les paramètres de maille a (Figure 3.20 (a)) et c (Figure 3.20 (b)). Le paramètre de maille optimisée pour le binaire AlN est de 3.117 Å qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales de 3.110 Å [81] et théoriques [43] de 3.103 Å (calculé par ab-initio utilisant la fonctionnelle hybride), respectivement.

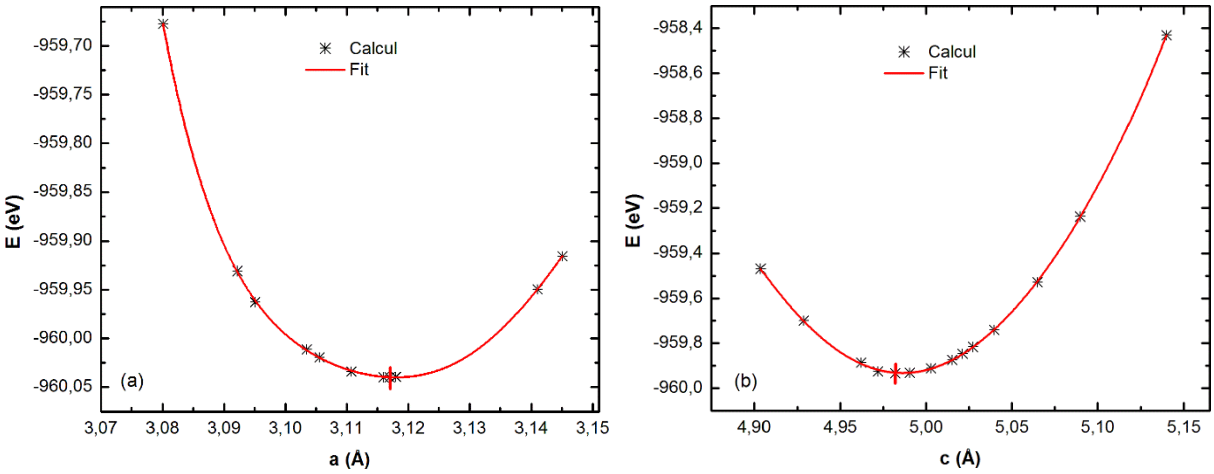

Figure 3.20 : *Convergence du paramètre de maille a (a) et c (b) avec HSE06. La position des minima est dénotée par une barre verticale.*

Ces valeurs sont très proches de celles obtenues par de Carvallo et al. [82] qui ont utilisé l'approximation AM05 [83] pour la relaxation géométrie dans un première étape et puis la fonctionnelle HSE dans le deuxième. L'idée de l'approximation AM05 est de créer des fonctionnelles séparées à partir de différents systèmes modèles (volume, surface) et de les fusionner grâce un indice fonctionnel de densité qui détermine localement la nature du système. La différence entre nos résultats et ceux de l'AM05 est de l'ordre de 0.2 % (tableau 3.3). En plus, nos résultats sont très proches des valeurs expérimentales, déterminés par la diffraction des rayons-X [81] avec une différence de 0.22 % pour le paramètre a et de 0.08 % pour le paramètre c. En conclusion, nos résultats sur AlN sont d'une précision suffisante, ils nous assurent une robustesse suffisante pour qu'on l'on puisse utiliser la même procédure pour analyser les propriétés électroniques de l'alliage InAlN.

Tableau 3.3 : *Les paramètres de maille a et c, c/a, paramètre interne u de wurtzite AlN obtenu dans ce travail, un autre calcul théorique et expérimental.*

Paramètre	Présent calcul	AM05 [82]	Exp. [81]
a(Å)	3.117	3.112	3.110
c(Å)	4.982	4.976	4.978
c/a	1.599	1.599	1.601
u	0.388	0.380	0.382

Pour l'alliage ternaire d'$In_{0.17}Al_{0.83}N$, la distribution aléatoire donne un In sur quatre cations dans chaque couche hexagonale, donc chaque atome N a un In et trois Al comme plus proches voisins. Notre optimisation donne comme paramètres de maille : $a = 3.165$ Å et $c = 5.073$Å, ils sont proches aux valeurs rapportées par Gorczyca et al. avec a (3.16 Å) et c (5.06 Å), suite

à leurs calculs ab initio utilisant le code VASP avec la fonctionnelle LDA-LMTO sur un système de 32 atomes [84].

3.6.3.2 AlN pur et $In_{0.17}Al_{0.83}N$ aléatoire

A partir de la courbe de la densité d'états (Figure 3.21 (a)), la largeur de la bande interdite est de 6.35 eV soit 2.4 % plus grande que celle mesurée expérimentalement (6.2 eV). Elle est plus proche à la valeur expérimentale que celle calculée avec la méthode LDA-LMTO (6 eV), utilisée dans la référence [84] où la différence est de 3.2 %, en Figure 3.21 (b), on peut voir la cartographie de la fonction de localisation des électrons (ELF) correspondante dont le maximum est clairement autour des atomes d'azote.

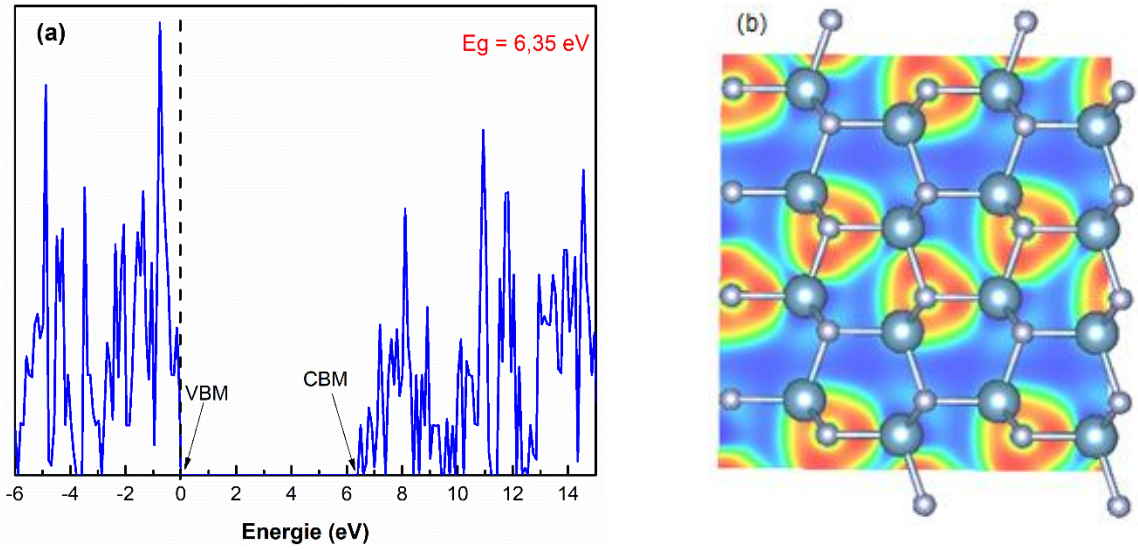

Figure 3.21 : *Densité d'états (DOS) de wurtzite AlN pure et la ligne pointillée représente le niveau de Fermi (a) et la cartographie des densités électronique en AlN (b).*

Pour l'alliage aléatoire d'$In_{0.17}Al_{0.83}N$, notre calcul donne une largeur de bande interdite de 5.11 eV (Figure 3.22 (a)). Elle plus large que la valeur expérimentale trouvée obtenues par Photoluminescence [85] de 4.25 eV, mais aussi de celle calculée par la méthode LDA-LMTO de 3 eV [84]. Cependant on peut noter sur la courbe de densité d'états qu'il y a un niveau de faible intensité dans le haut de la bande interdite à 4.43 eV à partir du haut de la bande de valence. Pour trouver l'origine de cette bande, on peut regarder les contributions de chaque élément en reportant les densités d'états partielles, ainsi comme on peut voir sur la figure 3.22 (b), la plus forte contribution à cette petite bande vient des atomes d'indium. Étant donné qu'on n'est pas en présence d'un état de défaut extrinsèque, la question qui se pose est si cette petite bande est véritablement un état séparé dans la bande interdite, ou alors une queue de la bande de conduction due à l'introduction des atomes d'indium dans l'alliage.

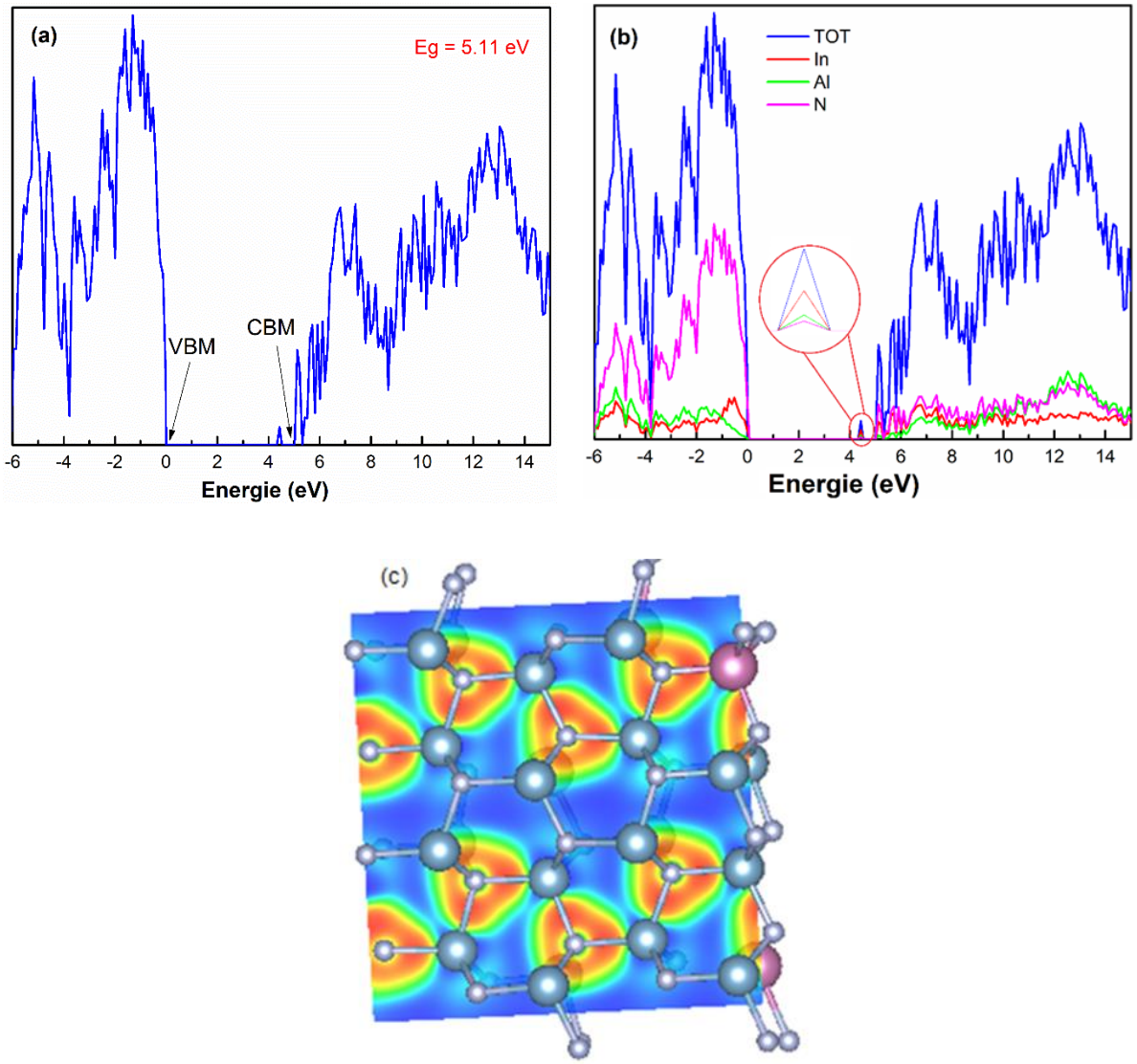

Figure 3.22 : *Densité d'états (DOS) de l'$In_{0.17}Al_{0.83}N$, (a), les PDOS pour chaque type d'atome In, Al et N, (b), Fonction de distribution électronique (ELF) (c).*

Dans le cas d'une queue de bande, on mesurerait une largeur de bande interdite de 4.43 eV, ce qui serait plus proche des résultats de photoluminescence [85]. Comme dans le cas de l'AlN, dans cette structure relaxée, la distribution des électrons montre une localisation prépondérante sur les atomes d'azote (Figure 3.21 (c)), ceci peut être expliqué par le fait que l'électronégativité de N (3.04) et plus grande que celle d'Al (1.61) ou In (1.78).

3.6.3.3 Cluster In-N dans $In_{0.17}Al_{0.83}N$

Dans le présent travail, la mise en place du cluster InN dans la supercellule a été réalisée des deux façons : 1) pour un cluster de trois atomes In dans InAlN, la démarche utilisée a été de remplacer les trois cations dans un cycle hexagonal Al par des In. 2) L'autre

façon fut d'avoir trois atomes In en tant que voisins d'un même atome N qui va avoir trois liaison In et une liaison Al. Dans chaque supercellule d'alliage, nous avons généré des clusters InN de taille différente dans après une relaxation totale en conservant toujours le même pourcentage d'In (17 %). Le but était de déterminer l'influence de la taille du cluster sur les propriétés électronique (bande interdite, distribution des électrons (ELF), évolution de la largeur de bande,... Pour trois et quatre atomes d'In dans le cluster, nous avons choisi de mettre ces atomes autour d'un azote au centre du cluster (Figure 3.23 (a)). Alors que pour le cluster avec plus de 6 atomes, il a été plus simple de remplacer les Al d'un même hexagonal par des In (Figure 3.23 (b)).

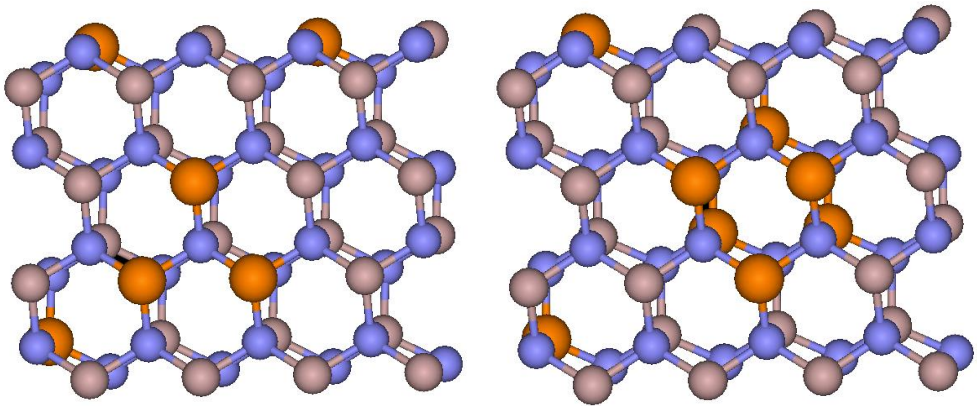

Figure 3.23 : *Cluster de 3 atomes d'indium dans l'alliage InAlN, In : orange, Al : beige, N : bleu, b) Alliage InAlN contenant un cluster de 6 atomes d'indium.*

Bien que nous ayons gardé une composition identique de 17 % en indium dans ces systèmes de 128 atomes, le fait de regrouper des atomes semble jour un rôle non négligeable même sur les paramètres de maille moyen calculé pour la supercellule totale. Ainsi, après avoir optimisé la structure par la minimisation de l'énergie totale pour les différentes tailles, les valeurs de deux paramètres a et c à l'équilibre obtenus sont présentés sur les Figure 3.24 (a) et (b), où ces paramètres sont tracés en fonction de nombre d'In dans le cluster.

La variation ces deux paramètres avec le nombre d'In (à l'intérieur du cluster) sont assez dispersés avec un écart de l'ordre de 0.24 % pour c et 0.2 % pour le paramètre a. On peut donc conclure que les paramètres de maille varient avec l'arrangement des atomes ou la taille du cluster riche en In dans l'alliage InAlN même avec une composition d'In constante de 17 % et ils sont légèrement plus grands que dans le cas d'une distribution aléatoire.

Pour cette même composition dans l'InAlN (17 % d'In), la mise en cluster des atomes d'indium s'accompagne d'un changement notable dans le haut de la bande interdite. Nos calculs HSE donnent un niveau de Fermi juste au sommet de la bande de valence comme on peut voir sur la figure 3.25 (a). Par contre juste au bas de la bande de conduction deux niveaux se dégagent dont on peut se demander comme dans le cas d'une distribution uniforme, où l'on a une bande peu intense si ce sont des niveaux dans la bande interdite. On va donc considérer les deux cas, si ce sont des niveaux dans la bande interdite, la formation d'un cluster d'InN conduirait à une légère diminution de la largeur de la bande interdite de 5.11 à 5.02 eV, avec apparition de deux niveaux donneurs à 4.41 eV et 4.92 eV du bas de la

bande de conduction. Une analyse des densités d'états partielles (figure 3.25 (c)) montre que la contribution principale sur ces états vient des atomes d'azote reliés aux indiums qui constituent le cluster (N_1 vert) dans la figure 3.25 (c).

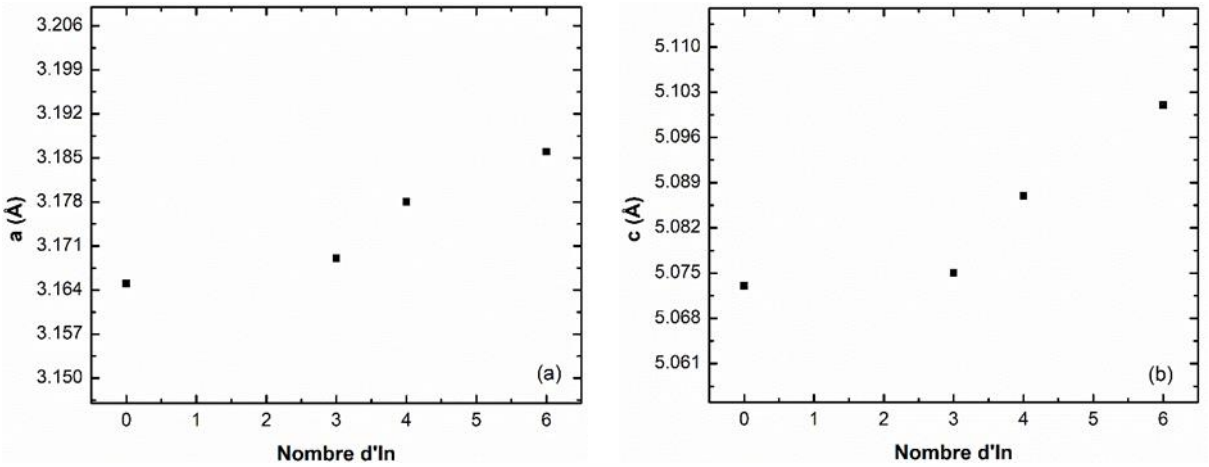

Figure 3.24 : *Paramètres de maille d'équilibre théorique (a) a et (b) c pour InAlN en fonction du nombre d'In dans le cluster. Les calculs sont effectués pour deux modèles de distribution In dans la supercellule : uniforme (Nb d'In = 0) et clusters (Nb d'In >0).*

On peut constater que ces deux niveaux sont bien détachés de la bande de conduction. Il se pose alors la question de savoir si ce sont des états qui vont constituer des niveaux pièges pour électrons dans la bande interdite, ou alors des queues de la bande de conduction générées par la formation du cluster [86]. Si on se base sur les analyses de Photoluminescence [85], mentionnés au- dessus, ainsi que d'autre études théoriques qui on rapportés une certaine réduction de la bande interdite par agrégation des atomes d'indium [84] il est pour l'instant raisonnable de conclure à de possibles queues de bandes. Comme l'on peut voir sur la figure 2.25 (c) qui montre les densités partielles au niveau de ces queues de bande, la majeure contribution à ces bandes vient des atomes d'azote (N_1) voisins des atomes d'In dans le cluster et non de ceux qui sont les plus proches voisins des atomes d'Al (N_2).

Il est aussi important de constater que la fonction de distribution (ELF) n'est presque pas perturbée par la formation du cluster InN, les électrons restent autour des atomes d'azote quelle que soit leur position intérieure, ou extérieur au cluster (figure 3.25 (d)).

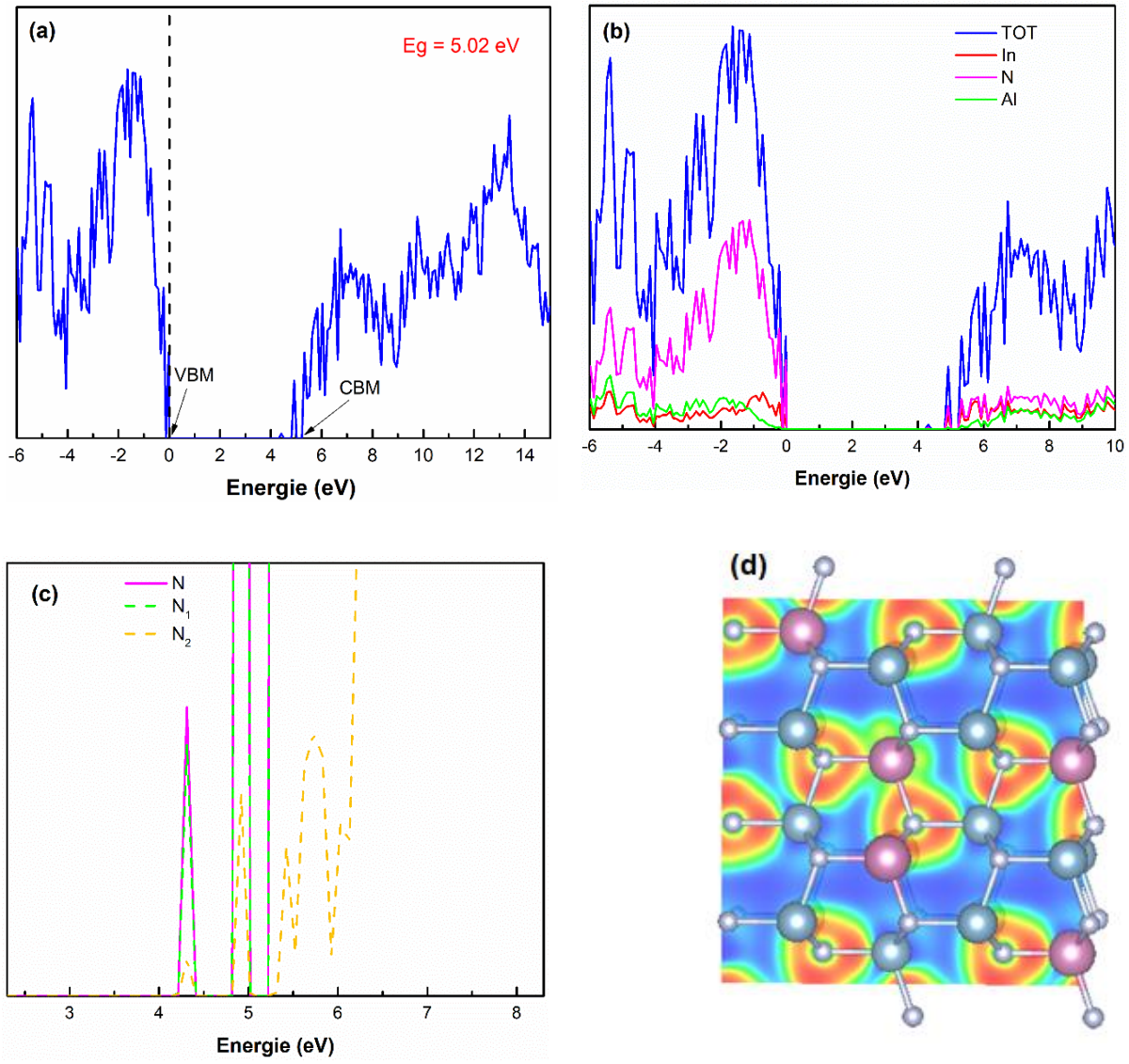

Figure 3.25 : *Structure electronique de l'alliage In0.17Al0.83N avec un cluster InN de 3 atomes In : (a) Densité d'états totale, (b) Densité d'états partielle (PDOS) pour les trois types d'atomes de l'alliage In(rouge), N(bleu) et Al(vert) (c) Image agrandie du bas de la bande de conduction avec les contributions des différents atomes d'azote N_1 vert (liés aux indiums) et N_2 jaune (liés aux aluminiums), d) Cartographie de la distribution des électrons.*

3.7 Discussion et conclusion

Tout en restant dans le cadre de la solution régulière [87] nous avons utilisé la dynamique moléculaire basée sur les potentiels de Stillinger-Waber adapté aux semiconducteurs nitrures [67], [68] pour analyser la stabilité des alliages. Les diagrammes de phase des alliages ternaires ont été calculés en utilisant des paramètres d'interaction dépendant de la composition contrairement aux travaux antérieurs [73], [74]. Nos paramètres

d'interaction $W(x)$ sont en bon accord avec ceux à $x = 0.5$ qui ont été obtenus par la méthode d'incrément du paramètre de réseaux adaptée à la structure wurtzite par Matsuoka [88]. Comme on pouvait s'y attendre l'analyse des diagrammes montre des zones de séparation de phase étendues pour InAlN et InGaN, alors que l'AlGaN peut former un alliage homogène sur toute la gamme de composition. Ceci est en accord avec les différences entre les propriétés physiques des composés binaires qui interviennent dans la formation de chaque alliage. Nous avons aussi abordé l'analyse de la stabilité de l'alliage quaternaire AlGaInN, pour ce faire les énergies ont été calculées en utilisant les paramètres d'interaction des alliages ternaires à $x = 0.5$. Il en découle que la zone de stabilité se réduit considérablement lorsque la composition en indium va au-delà de 20 %.

Il a été aussi important d'examiner l'évolution de quelques propriétés de ces alliages en fonction de la composition. Ainsi, dans l'alliage InAlN, il a été clairement montré que typiquement deux longueurs différentes de liaison coexistent dans l'alliage : 1) la liaison In-N qui va tendre vers sa longueur dans le nitrure d'indium quand la concentration en In augmente, et vice versa pour la liaison Al-N. En ce qui concerne l'angle des liaisons, nous avons étudié trois cas types de composition en indium (10 %, 50 %, 70 %) pour l'alliage InAlN, et (8 %, 25 %, 50 %) pour AlGaInN en gardant la concentration de Ga à 30 %. Il en découle, dans ces alliages, que même si les valeurs moyenne de l'angle des liaisons restent voisines de l'angle tétraédrique idéal de 109.45 °, il y a une forte dispersion autour et la distribution angulaire peut s'étendre à quelques 30 °. De ces résultats, on pourrait déduire que ces alliages sont susceptibles de présenter des inhomogénéités locales, et rendre compte par exemple des observations de séparation de phase dans AlInN qui ont été rapportés [21].

Il a été montré que dans le cas de InGaN déposé sur GaN et donc systématiquement en compression, on supprimait la séparation de phase aux températures normale de croissance [89], [90]. Nous avons, dès lors, cherché à déterminer le comportement de l'alliage InAlN sous contrainte, et nous montrons que cet alliage est assez différent de l'InGaN. En effet, lorsqu'on lui applique une contrainte de traction, la zone de non miscibilité rétrécit lorsque cette contrainte augmente. Par contre dans le cas d'une compression, on étend la zone de miscibilité jusqu'à une contrainte de 1.5%, au-delà, l'alliage devient instable ce qui contraste avec le comportement rapporté pour InGaN.

Ainsi, puisque la croissance de l'alliage $In_{0.18}Al_{0.82}N$ autour de $850 - 900\ °C$ s'effectue dans la zone de non miscibilité d'après notre digramme de phase, il est important de voir dans quelle mesure la séparation de phase pouvait être initiée. Pour ce faire, nous avons analysé la stabilité des clusters à commencer par la possible formation d'InN. Les résultats montrent que l'agrégation des atomes d'In pour former de l'InN en cluster conduit à un accroissement systématique de l'énergie du système. Ceci se fait d'abord lentement jusqu'à un rayon de l'ordre de 6 Å, et ensuite l'énergie augmente de façon plus brutale. Il est donc peu probable que les séparations de phase rapportées dans la littérature résultent de la pure ségrégation d'InN en état équilibré.

Il a été aussi montré par des études théoriques que l'agrégation des atomes d'indium pouvait conduire à une réduction notable de la largeur de bande interdite dans l'alliage InAlN. Nous avons aussi voulu comprendre quelle pouvait être l'origine de cette réduction. Ceci nous d'abord permis de mettre en évidence que notre technique de calcul ab initio sous VASP donnait des résultats assez précis par rapport aux autres approximations qui avaient été utilisée auparavant sur cet alliage [84]. Ensuite nous avons mis en évidence que le changement de la structure électronique de l'alliage InAlN par introduction de cluster In-N ne

modifie pas les états de la bande de valence, par contre il y une modification notable des états au démarrage de la bande de conduction. Avec le nombre d'atomes d'indium qui augmente dans le cluster InN, des niveaux se détachent bien de la bande principale de conduction vers l'intérieur de la bande interdite. Cependant, comme le niveau de Fermi se retrouve au sommet de la bande de valence, nous avons admis de qualifier ces niveaux de queue de la bande de conduction dus aux atomes d'azote liés aux indiums du cluster et en accord avec la littérature [84], on peut dire que ces états entrainent une réduction de la largeur de cette bande.

En résumé, l'alliage ternaire InAlN et quaternaire AlGaInN devraient présenter une instabilité intrinsèque. Par contre le cluster InN ne devrait pas être l'élément majeur qui déclenche la possible séparation de phase. Bien que son énergie de formation augmente lentement au début de la ségrégation, des tailles de plus de quelques atomes ne devraient pas être stables. Il faut donc trouver d'autres possibles moteurs pour cette instabilité que l'on constate dans les diagrammes de phase.

Chapitre 4

Défauts et relaxation des contraintes dans les couches InAlN

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent il été montré que des clusters InN n'auraient pas tendance à se former naturellement dans InAlN. La croissance étant faite principalement sur des couches de GaN pour essayer de bénéficier de l'accord paramétrique au taux d'indium voisin de 18%, il y aura un minimum de contrainte subie durant le processus. Selon les diagrammes de phase, cette croissance se fait donc dans la zone de métastabilité. Aussi, si la séparation de phase ne se fait pas naturellement, il faut essayer de comprendre le rôle que peuvent jouer les défauts. Ainsi, il été montré que les lacunes ont une énergie de formation assez basse [91] et qu'ils constituent des défauts ponctuels stables. Aussi, il nous a paru important d'étudier l'effet de la présence des lacunes, et particulièrement la lacune d'azote sur la stabilité de l'alliage ternaire InAlN. Comme déjà mentionné, d'autres travaux ont montré que les dislocations traversantes pouvaient constituer des sources pour la dégradation des couches épitaxiales d'InAlN [18]. Dans ce chapitre, nous allons discuter du rôle de la lacune d'azote et des dislocations sur la stabilité de l'alliage InAlN.

4.2 La lacune d'azote et l'indium dans l'alliage $In_{0.18}Al0.82N$

4.2.1 Démarche de modélisation

Afin de comprendre l'effet de la lacune N sur les atomes métalliques voisins, il faut déterminer la stabilité des systèmes ayant une taille minimale pour assurer un minimum de dispersion dans les résultats. Ceci ne peut pas être réalisé par un calcul ab-initio, par contre il faut s'assurer de la tendance des résultats sur des petits systèmes en suivant en parallèles le comportement par les techniques ab initio. Pour ce faire, nous avons effectué les calculs sur des systèmes de 128 atomes de composition $In_{0.18}Al_{0.82}N$ en enlevant un atome d'azote au centre, et y substituant de plus en plus d'atomes autour par des indiums et en calculant l'énergie totale du système résultant par ab initio et simultanément par dynamique moléculaire. Comme l'on peut voir sur la figure 4.1, l'excès énergie ΔE (4.1) décroit de façon monotone et similaire par les deux techniques de calcul. Avec $E_{alliage}$ l'énergie de l'alliage

InAlN avec un cluster InN et une lacune d'azote, E_{ref} est l'énergie de référence est celle d'un alliage InAlN avec lacune d'azote mais les In sont distribués aléatoirement dans l'alliage.

$$\Delta E = E_{alliage} - E_{ref} \qquad 4.1$$

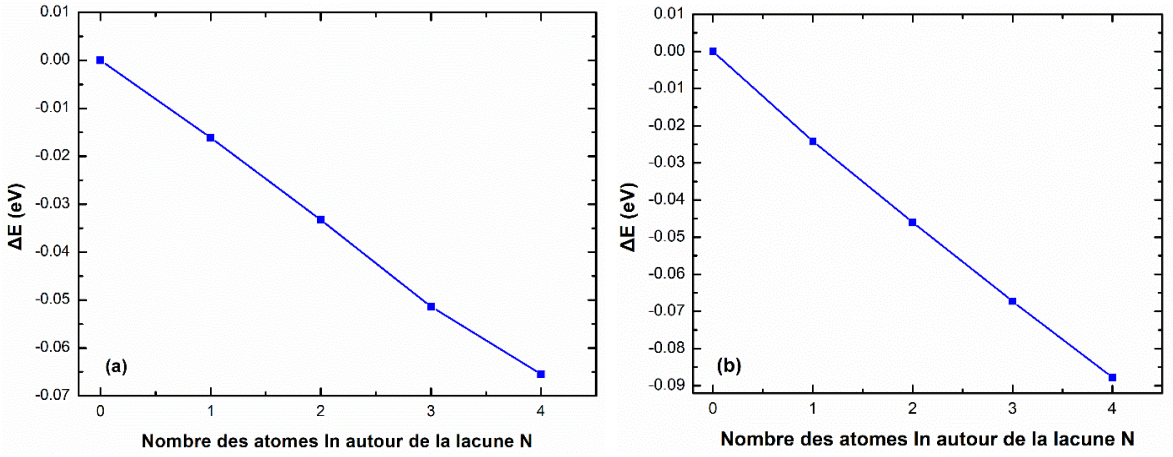

Figure 4.1 : *L'excès d'énergie en fonction du nombre d'In autour de la lacune N calculé par la dynamique moléculaire (potentiel SW) (a) et ab-initio (VASP) (b) pour une supercellule de 128 atomes.*

Ainsi notre calcul qui met en œuvre la dynamique moléculaire décrit correctement le comportement des systèmes sous investigation, nous pouvons donc l'utiliser pour étudier de gros systèmes (21 296 atomes) qui ne peuvent être traités par les techniques ab initio (Figure 4.2).

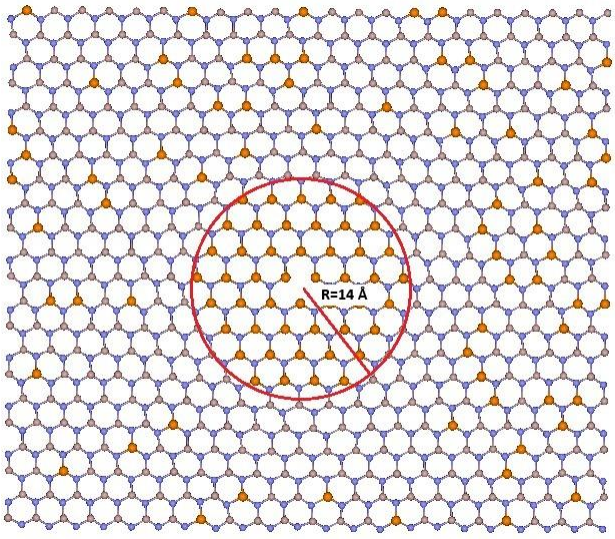

Figure 4.2 : *Cluster riche en In de rayon* $Rc = 14\text{Å}$ *dans une matrice* $In_{0.18}Al_{0.82}N$*, N : bleu, In : orange, Al : beige.*

4.2.2 Stabilité

Pour étudier l'effet d'une lacune N sur les atomes d'indium qui peuvent se retrouver dans un voisinage immédiat, nous avons considéré une supercellule de 21296 atomes de composition moyenne à $In_{.18}Al_{.82}N$ avec la lacune en son centre. Ensuite, sur un rayon Rc autour de cette lacune, nous avons substitué tous les atomes d'Al par des In. Ainsi par exemple, pour un rayon de 14 Å quelques 480 atomes d'In pour réaliser le cluster riche en indium.

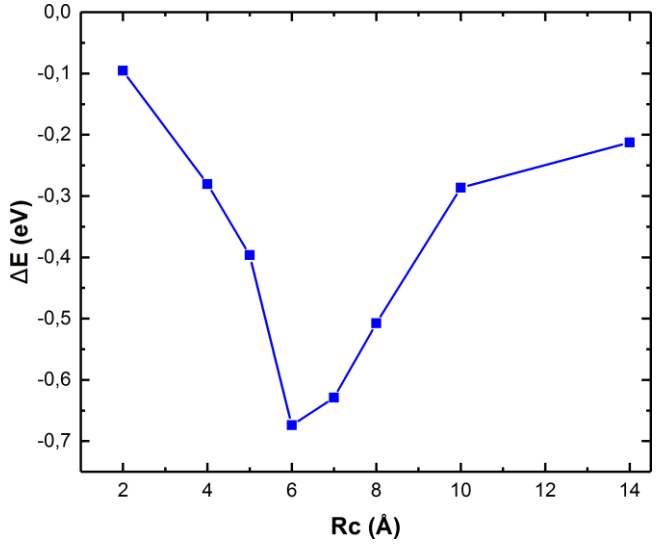

Figure 4.3 : *L'excès d'énergie ΔE en fonction du rayon du cluster riche en In en présence de la lacune N dans l'alliage $In_{0.18}Al_{0.82}N$.*

Pour des rayons de 2 à 14 Å nous avons minimisé l'énergie des systèmes par dynamique moléculaire, comme on peut voir sur la figure 4.3, lorsque la taille du cluster InN autour de la lacune augmente en rayon, l'excès d'énergie (ΔE) décroit pour atteindre un minimum pour un rayon de 6 Å. Ensuite il augmente de façon continue, avec la substitution de plus d'atomes par l'indium. De façon intéressante, on peut remarquer sur la Figure 4.3 que ΔE est négative pour les tailles de clusters InN considérés. Ceci pourrait être une indication que lors de la croissance de ce type d'alliage, des atomes d'In puissent venir s'agréger autour de lacune d'azote.

4.2.3 Longueurs de liaison In-N dans la zone de cluster InN

Pour essayer d'expliquer ce minimum d'énergie qui advient lorsque la taille d'un cluster d'InN augmente de taille, on peut examiner l'évolution des longueurs de liaison In-N. Comme l'on peut voir sur la figure 4.4, pour les plus petites tailles de clusters, la longueur de

liaison In-N s'étire lorsque la taille du cluster va de 2 à 6 Å par rapport à celle dans l'alliage InAlN à l'extérieur du cluster. Le minimum d'énergie est obtenu lorsque la longueur de liaison est de 2.13 Å, ceci est le plus proche de la longueur de liaison dans le nitrure d'indium qui est de 2.156 Å et ça correspond à 39 atomes d'In dans un volume de ~ 905 $Å^3$. Cet effet d'étirement et de compression se retrouve sur la distance entre les atomes In-In (Tableau 4.1).

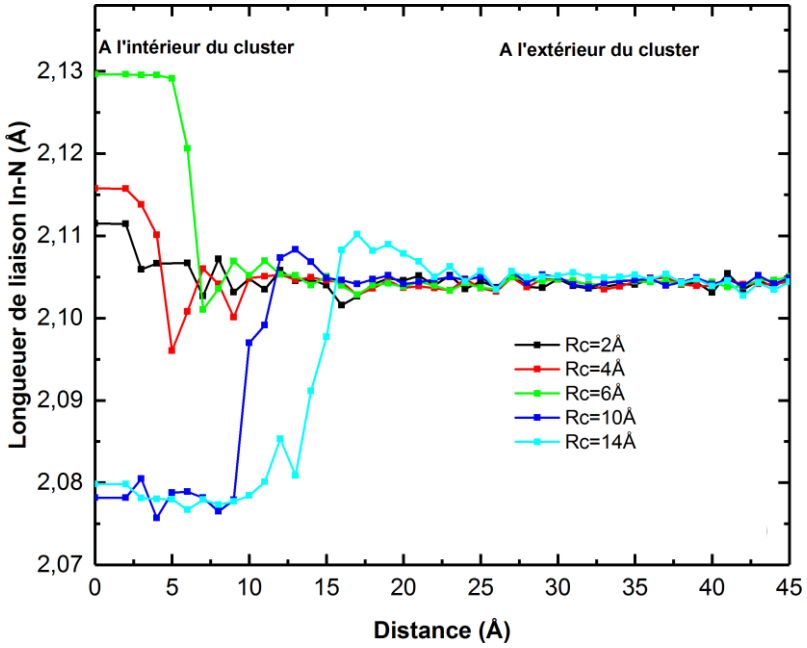

Figure 4.4 : *Profil des longueurs des liaisons In-N et Al-N en fonction de la distance du centre de cluster avec le rayon 2 (noir), 4 (rouge), 6 (verte), 10 (bleu) et 14 (cyan).*

Ainsi, autour de la lacune, pour les petits clusters, la distance In-In est supérieure à celle d'équilibre dans InN (3.25 Å), il y a donc de la place pour que les liaisons In-N se relaxent et que leur longueur essaye de se rapprocher de celle du nitrure d'indium. Ainsi, dans cette espace encore propice à la relaxation de la contrainte locale instaurée par la présence de la lacune N, la déformation sur ces liaisons diminue de 2.07 % pour un rayon de 2 Å à 1.31 % pour un cluster de rayon de 6 Å. Quand la taille du cluster passe au-delà, comme on peut voir dans la figure 4.4, la longueur de liaison In-N devient de nouveau comprimée et s'établit à 2.08 Å pour les clusters de rayon 10 Å et 14 Å, nous avons alors 159 et 480 atomes d'In dans un volume de 4189 et 11494 $Å^3$ respectivement. Dans le même temps la distance entre les atomes In-In se remet à augmenter (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : *La distance In-In autour de la lacune N et la déformation sur les liaisons In-N à l'intérieur du cluster en fonction du rayon de cluster (ou nombre d'In dans le cluster) dans l'alliage* $In_{0.18}Al_{0.82}N$.

Rc (Å)	Nb d'In à l'intérieur du cluster	Déformation In-N (%)	Distance In-In (Å)
2	1	2.07	-
3	8	2.03	3.68
4	13	1.98	3.65
6	39	1.31	3.25
7	57	2.55	3.34
8	87	3.25	3.41
10	159	3.52	3.52
14	480	3.53	3.53

On peut calculer la déformation locale sur le paramètre de maille a dans la zone du cluster et la lacune N pour les différentes tailles du cluster en utilisant l'équation suivante :

$$\varepsilon = (a - a_0)/a_0 \qquad 4.2$$

Où a et a_0 sont les paramètres de maille de la zone du cluster riche en In contenant une lacune N au centre et celui de l'alliage aléatoire $In_{0.18}Al_{0.82}N$ sans défauts, respectivement, ε représente la déformation dans la zone qui entoure le cluster In. Cette zone est sous forme cubique et est centrée à la lacune N, sa dimension est de $16\,Å \times 16\,Å \times 16\,Å$ soit ~5500 atomes. La présence d'une lacune N entraine une déformation locale de 0.8 % (figure 4.5 pour $Rc = 0\,Å$), par la suite, l'arrivée d'atomes d'In réduit cette déformation jusqu'à une relaxation presque complète de cette déformation $\varepsilon = 0.07$ % quand leur nombre atteint 39 ($Rc = 6\,Å$). Dans cette zone entourant la lacune, durant la formation de clusters InN de rayon $Rc \leq 6\,Å$, la contrainte est positive, on évolue donc en mode extensif par rapport à la matrice InAlN. Au-delà de 6 Å de rayon de cluster, on passe en zone compressive et la déformation monte jusqu'à 1.4 % pour un rayon de 14 Å, ce qui se reflète sur les longueurs de liaison In-N qui raccourcissent (Figure 4.4). Ainsi, $Rc = 6\,Å$ représente un rayon critique qui divise la déformation en régions : en dessous, le cluster InN dans l'alliage $In_{0.18}Al_{0.82}N$ est en extension par rapport à une distribution aléatoire, au-delà, il passe en compression. Par conséquent ce rayon de cluster InN est un point de transition et le système y présente le minimum d'énergie. La présence d'une lacune N génère donc une contrainte locale et les atomes d'In sont attirés vers cette lacune pour apporter une relaxation de cet état de contrainte.

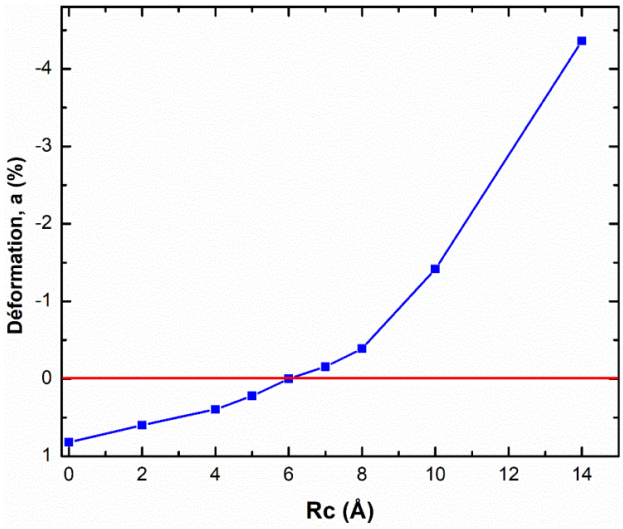

Figure 4.5 : *La déformation locale en fonction du rayon de cluster autour d'une lacune N.*

4.2.4 Cluster sous contrainte

Comme les alliages sont fabriqués par croissance sur substrat, il est clair que tout le système est sous contrainte. Nous considérons donc l'effet de la contrainte sur la stabilité des clusters qui vont pouvoir se former autour des lacunes. Il faut considérer le comportement en compression et en traction. Ainsi pour une faible compression de 1 %, on peut voir que le rayon de 6 Å de formation avec maximum de probabilité existe toujours (Figure 4.6 (a)). Cependant lorsque on passe à 2 %, le système semble devenir instable (Figure 4.6 (b)).

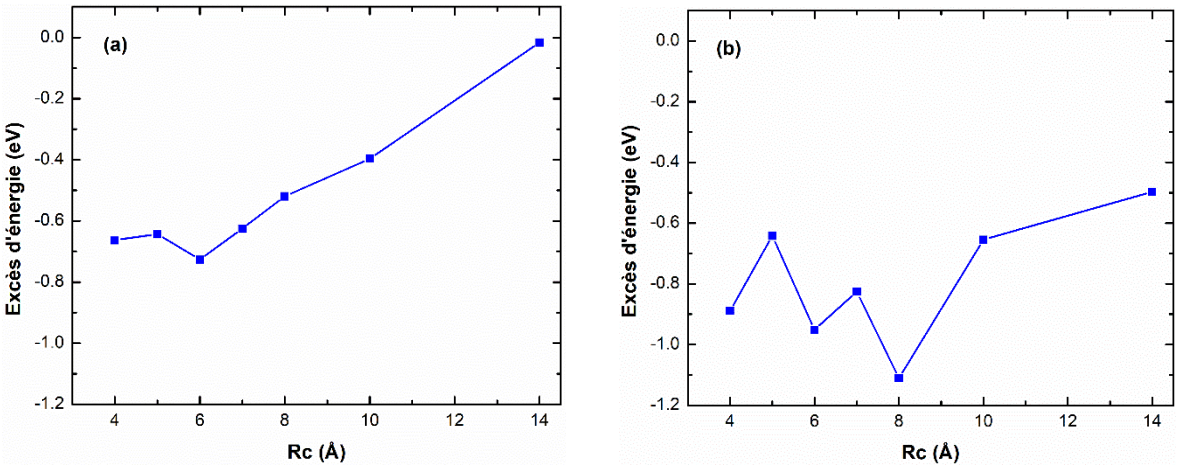

Figure 4.6 : L'excès d'énergie en fonction du rayon du cluster InN en présence de la lacune N dans l'alliage $In_{0.18}Al_{0.82}N$ sous compression de 1 % (a) et 2 % (b).

Dans le cas d'une traction sur le système le rayon *Rc* de cluster InN d'énergie minimum passe de 6 à 8 Å comme montre la figure 4.7 (a) et (b) pour une contrainte de 2 et 3 %

respectivement. Il se pourrait que ce comportement corresponde à un relâchement de la compression.

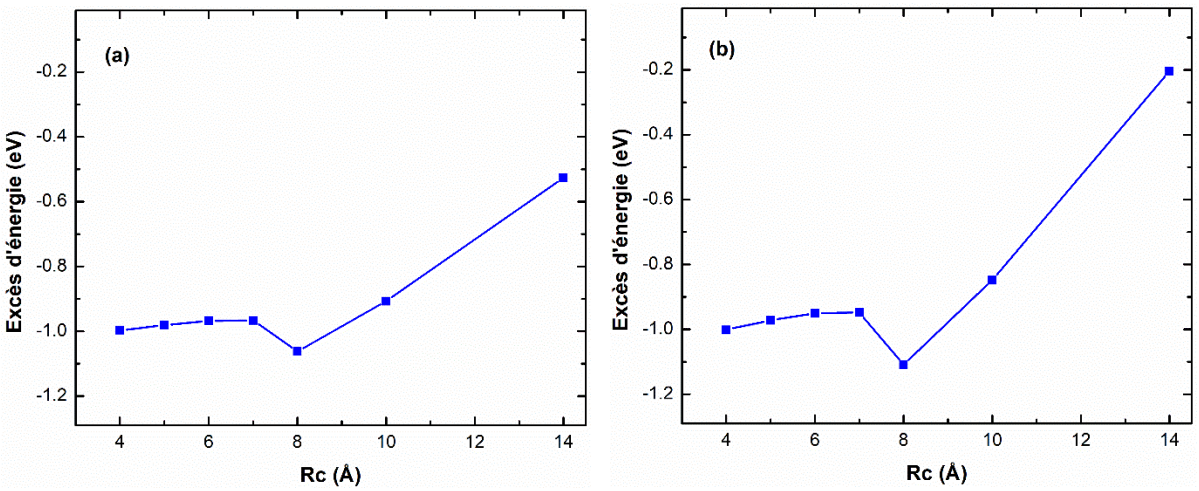

Figure 4.7 : L'excès d'énergie en fonction du rayon du cluster InN en présence de la lacune N dans l'alliage $In_{0.18}Al_{0.82}N$ sous extension de 2 % (a) et 3 % (b).

4.2.5 Environnement et taille du cluster

Afin d'essayer de comprendre l'influence de l'environnement sur la taille du cluster, nous avons analysé la stabilité des clusters InN dans d'autres matrices nitrures, dans ce paragraphe nous discutons les cas dans $In_{.18}Ga_{.82}N$, $In_{0.4}Al_{0.6}N$ et $In_{0.82}Al_{0.18}N$ avec une lacune N.

Lorsque l'on observe le comportement de l'alliage $In_{0.4}Al_{0.6}N$ avec le rayon d'un cluster InN autour d'une lacune d'azote, le maximum de stabilité est obtenu à $Rc = 7$ Å et l'excès d'énergie correspondante est de $-0.71\ eV$ (Figure 4.8 (a)). Dans le cas d'une composition plus important en indium (82 %), nous obtenons le minimum d'énergie à $Rc = 8$ Å et un excès d'énergie de $-0.69\ eV$ (Figure 4.8 (b)), on a donc un rayon de cluster autour de la lacune d'azote qui augmente de 6 à 8 Å, quand la matrice InAlN devient plus riche en indium. Nous avons aussi examiné la stabilité des clusters InN dans l'alliage InGaN (18 % In), comme on peut voir dans la figure 4.8 (c), on obtient une tendance similaire que dans le cas d'InAlN. Ainsi la taille du cluster est à $Rc = 6$ Å et l'excès d'énergie est aussi de ~0.75 eV. On peut donc conclure que dans ces alliages (InAlN, InGaN), la formation de clusters InN aura une grande probabilité et que la matrice aura une influence sur leur taille.

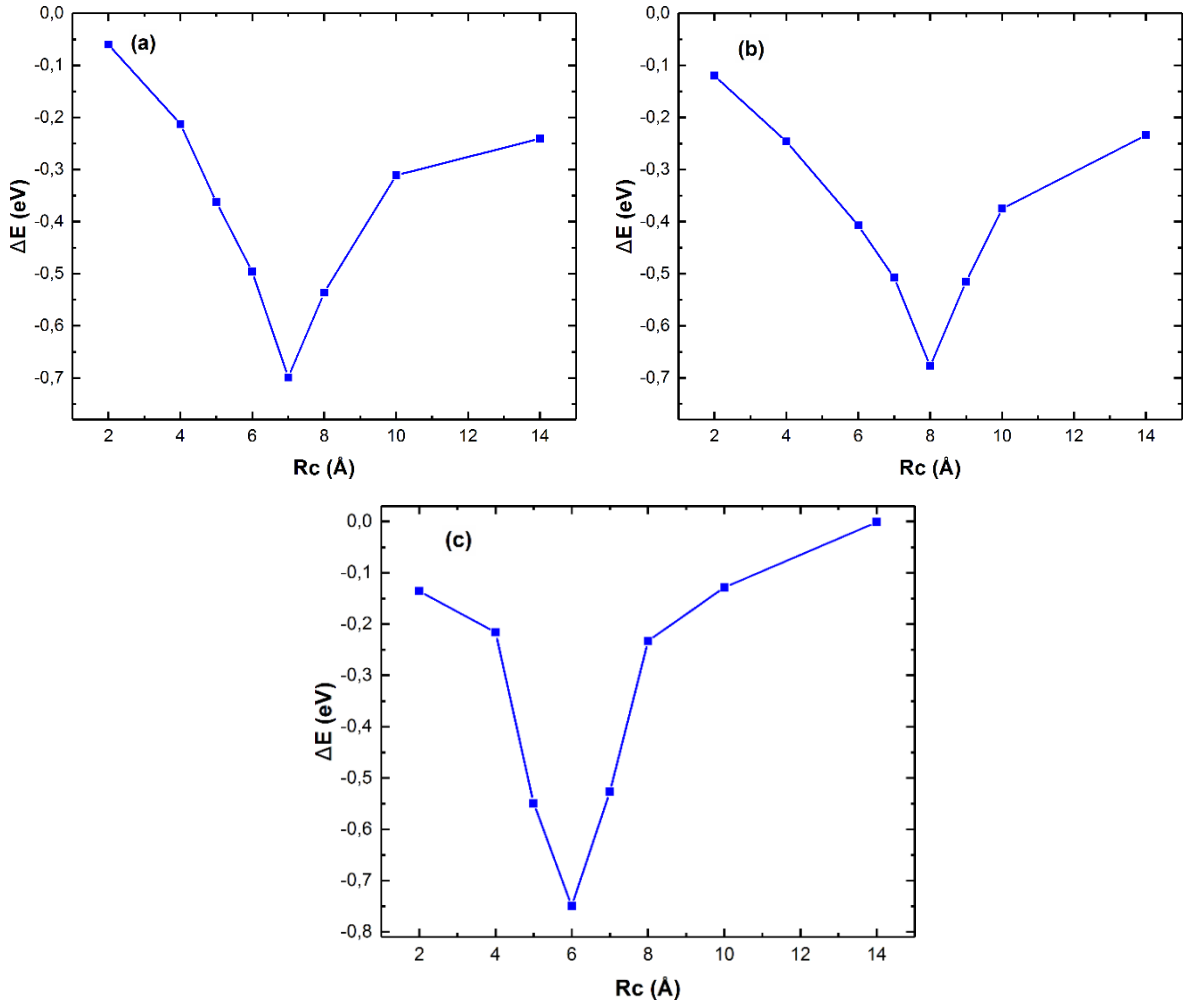

Figure 4.8 : *L'excès d'énergie en fonction de rayon du cluster (a) cluster InN dans* $In_{0.4}Al_{0.6}N$ *; (b) cluster AlN dans* $Al_{0.18}In_{0.82}N$ *et (c) cluster InN dans* $In_{0.18}Ga_{0.82}N$.

4.2.6 Structure électronique

La connaissance sur les propriétés électroniques des phases « dégradées » dû aux présences des lacunes est importante pour les applications de ces matériaux. Avec la même technique utilisée précédemment, le code VASP, nous allons étudier les DOS, les PDOS et les ELF des alliages InAlN à 17 % d'Indium avec une lacune N et des atomes Indium qui se substituent des atomes Aluminium au cœur de la lacune. Tous les calculs sont faits avec une boite de 128 atomes sans défaut ou 127 atomes avec une lacune.

4.2.6.1 Lacune d'azote

a) Lacune dans AlN

Avec la présence d'une lacune d'azote on peut maintenant regarder l'effet sur la structure électronique de l'alliage InAlN à 17 % d'indium. Pour tester la robustesse de la démarche, nous avons d'abord fait les calculs sur l'AlN qui nous sert de référence, comme on peut voir sur la densité d'états (fig. 4.9), 1) la largeur de la bande interdite est 6.0 eV qui s'est réduite par rapport l'AlN sans lacune de 6.35 eV (voir Figure 3.21 du Chapitre 3). 2) il y a apparition de plusieurs niveaux dans cette bande interdite. Ainsi, à 0.4 eV au-dessus du maximum de la bande de valence (VBM), il se forme un niveau accepteur. Ce niveau a été déjà rapporté dans une position similaire et il a été prénommé a_1 dans [92], et nous l'appelons A_1.

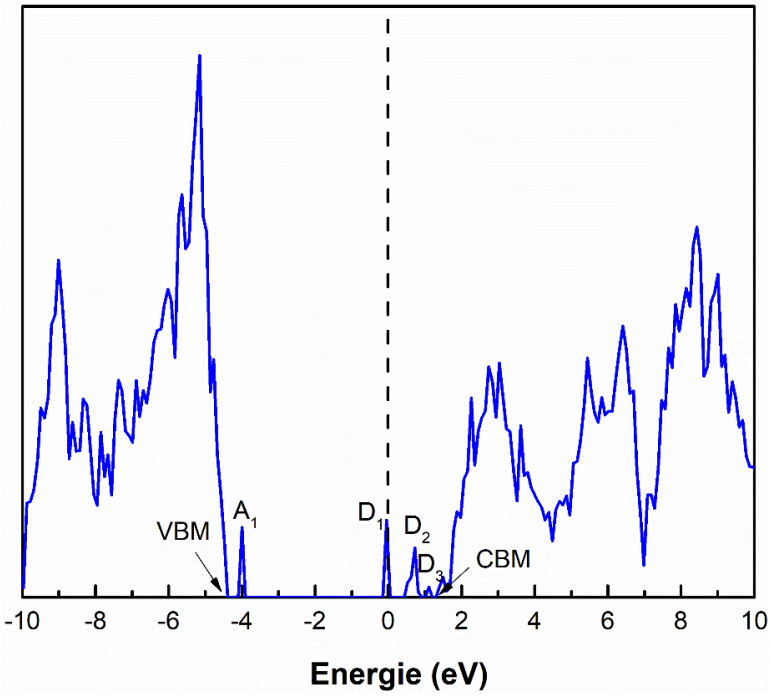

Figure 4.9 : *Densités d'états (DOS) d'AlN avec une lacune N.*

Par contre, le dessous de la bande de conduction devient plus complexe et plusieurs niveaux donneurs apparaissent. Le premier (D_1) se trouve à 4.2 eV du sommet de la bande de valence, à 1.3 eV. C'est donc un piège « donneur » profond. Un deuxième niveau (D_2) se trouve à 5 eV en dessus de la bande de valence, le troisième (D_3) de plus faible amplitude est à 0.2 eV du bas de la bande de conduction (CBM). Nous avons donc dans AlN de nombreux niveaux localisés qui sont générés par la formation d'une lacune.

Selon la densité d'états partielle des atomes Al et N, on peut voir (figure 4.10 (a)), qu'il s'agit essentiellement de la contribution des atomes d'Al qui sont juste autour de la lacune (Al_1, figure 4.10 (b)).

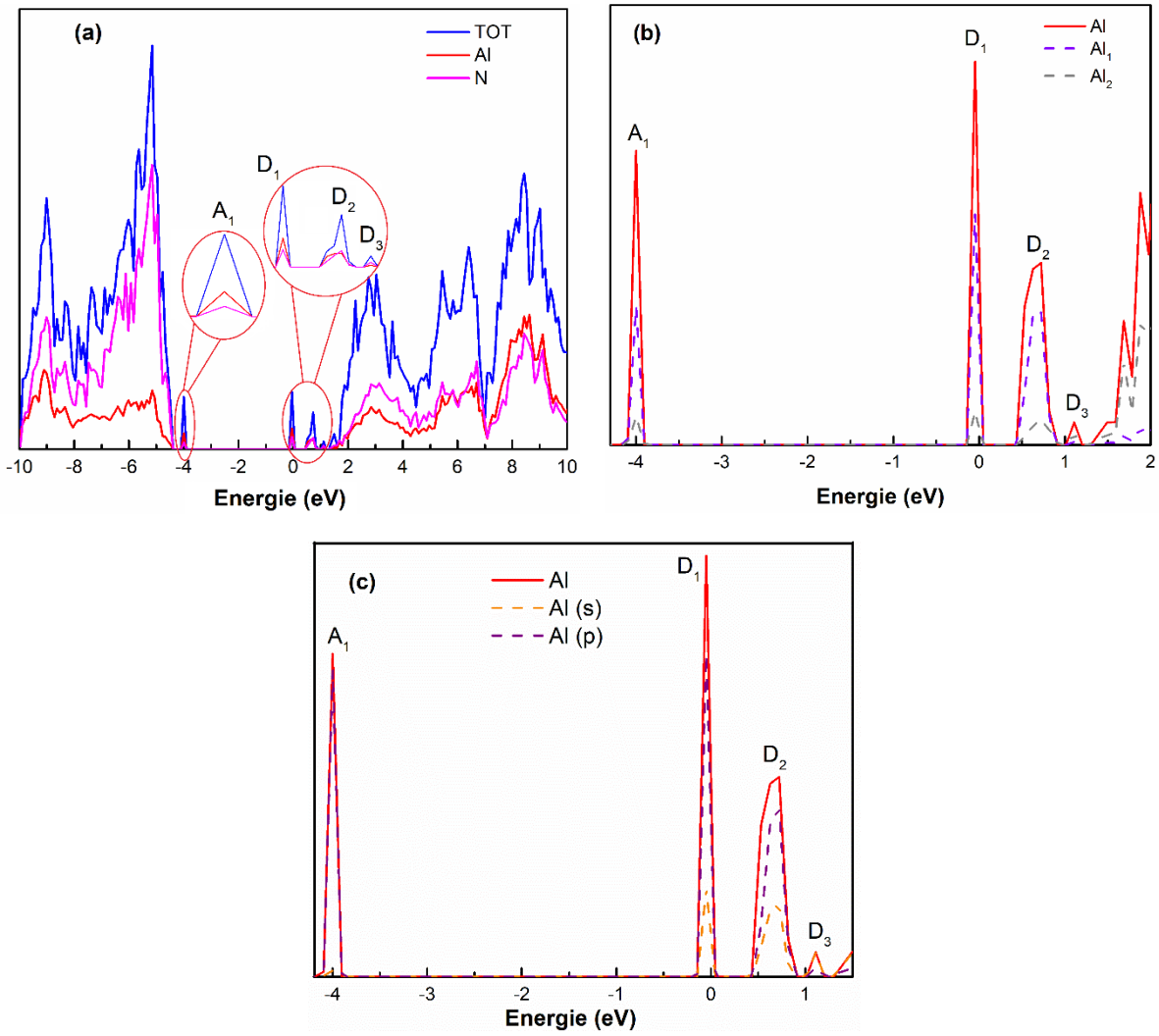

Figure 4.10 : *Densité d'états totale (DOS) de l'AlN avec une lacune N et les densités partielles (PDOS) pour chaque type d'atome dans l'alliage (a). Les PDOS pour les 2 type d'Al Al_1 et Al_2 (b) et (c) contribution des orbitales s et p.*

Ainsi, pour AlN, les états introduits dans la bande de conduction proviennent essentiellement des couches s et p des 4 atomes d'Al autour (Figure 4.10 (c)), et particulièrement de la couche p qui fournit plus d'électrons. Il y a deux niveaux particulièrement intenses A_1 : accepteur et D_1, le plus intense donneur profond au niveau de Fermi. La contribution des orbitales s est négligeable dans le niveau A_1 qui paraît exclusivement dériver des orbitales p, ensuite cette contribution augmente dans les niveaux D_1 et D_2, tout en restant inférieure à celle des orbitales p. la contribution de l'orbitale s prédomine dans le niveau de faible intensité D_3, juste sous la bande de conduction.

b) Lacune d'azote dans InAlN à 17% d'In)

Dans le cas de l'InAlN (17 %) la densité d'états est très différente de celle de l'AlN avec lacune d'azote. La bande interdite est très bien définie: le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction se terminent de façon très abrupte, on mesure une largeur est de 4.90 eV (Figure 4.11 (a)) donc légèrement plus étroite que la valeur obtenue dans le même alliage sans lacune (5.11 eV).

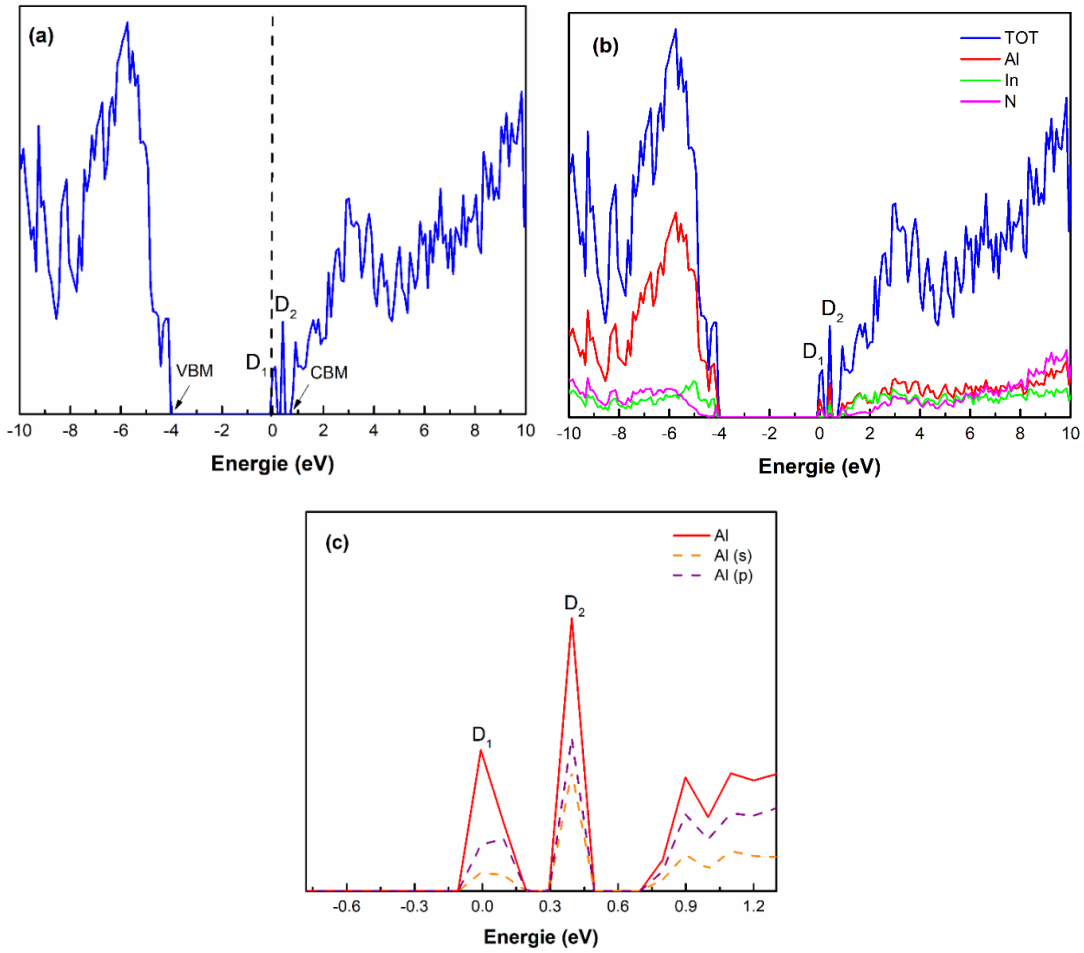

Figure 4.11 : *Densité d'états totale (DOS) de l'InAlN (*17 % *In) avec une lacune N (a) et les dos partiel (PDOS) pour chaque type d'atome dans l'alliage (b), et Contribution des orbitales s et p des atomes Al autour de la lacune (c).*

Juste au niveau de Fermi, sous la bande de conduction, se sont mis en place deux niveaux donneurs à D_1 : 0.33 eV et D_2 : 0.67 eV. Ces deux niveaux proviennent de la contribution des orbitales s et p des atomes d'Al localisés autour de la lacune (Figure 4.11 (c)). Le niveau D_1 se trouve juste au niveau de Fermi, il est formé principalement de la contribution des orbitales p, certain des orbitale s qui sont plus faibles. Le niveau D_2 est plus intense, et les deux types d'orbitales y contribuent de façon quasiment équivalente.

c) Lacune d'azote et cluster InN dans InAlN

Afin de déterminer l'effet d'un enrichissement en indium sur la structure électronique de l'alliage, et étant donné que nous utilisons les techniques ab initio, nous avons considéré deux clusters à 3 et 4 atomes In autour d'une lacune N dans des systèmes de 128 atomes. Comme dans le cas précédent d'une lacune seule sans substitution des Al par In, le maximum de la bande de valence est toujours abrupt et la bande interdite ne présente pas de niveau accepteur dans les deux cas (Figure 4.12 (a) et (b).

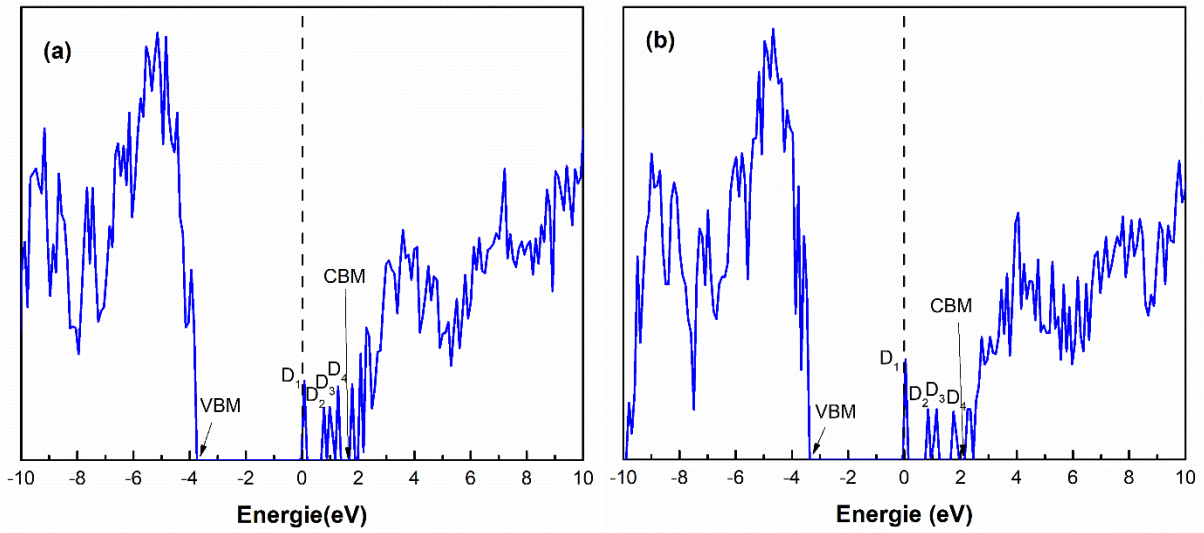

Figure 4.12 : *Densité d'états totale de l'InAlN (*17 % *In) avec une lacune N et un cluster de 3 In (a) et 4 In (b).*

La partie haute de la bande interdite, près de la bande de conduction est devenue plus complexe que dans le cas d'une lacune seule quatre états donneurs bien intenses. Dans les deux cas, l'état profond (D_1) le plus intense se retrouve à plus de 3 *eV* du haut de la bande de valence et c'est sur ce niveau que se localise le niveau de Fermi du système. Les largeurs de la bande interdite sont assez bien définies (BVM et BCM dans les figures 4.12 (a) et (b), soit ~ 5.72 *eV* dans le cas de cluster de 3 In et 5.62 *eV* dans le cas de 4 In. Ces états se regroupent de façon différente dans le cas de 3 et 4 atomes d'indium autour de la lacune. Dans les deux cas, D_1 est tout seul, et D_2, D_3 et D_4 sont regroupés dans le système avec 3 In autour de la lacune. Pour quatre atomes d'indium D_2 et D_3 restent regroupés et D_4 se rapproche du bas de la bande de conduction. En tenant compte que nous avons encore un atome d'Al autour de la lacune lorsqu'on y positionne 3 In, on peut remarquer que dans ce cas la contribution des orbitales de cet atome d'Al est négligeable sur les états qui apparaissent dans la bande interdite, la contribution dominante est celle des atomes d'In (Figure 4.13 (a) et (c). Si maintenant on les divise en deux parties, In_1 (autour de la lacune : cluster) et In_2 (les autres), on peut voir que la contribution des In_2 est prédominante dans la bande de conduction, alors que celle des In_1 y est inférieure (Figure 4.13 (b) et (d)). Plus précisément, en ce qui concerne les 4 niveaux dans la bande interdite, on constate une très forte contribution des atomes In1 sur D_1-D_3 et une prédominance des In_2 sur l'état D_4. Ceci pourrait peut-être expliquer pourquoi cet état se rapproche du bas de la bande de conduction lorsque nous avons 4 atomes

d'In. En se focalisant sur les deux états dont la contribution vient exclusivement des In_1, on voit que pour les trois niveaux les plus profonds $D_{1\text{-}3}$, il y a une participation quasiment équivalente pour les orbitales s, p et d, ensuite l'orbitale s prédomine sur le niveau D_4, et aussi sur les niveaux du bas de la bande de conduction (Figure. 4.13 (e)).

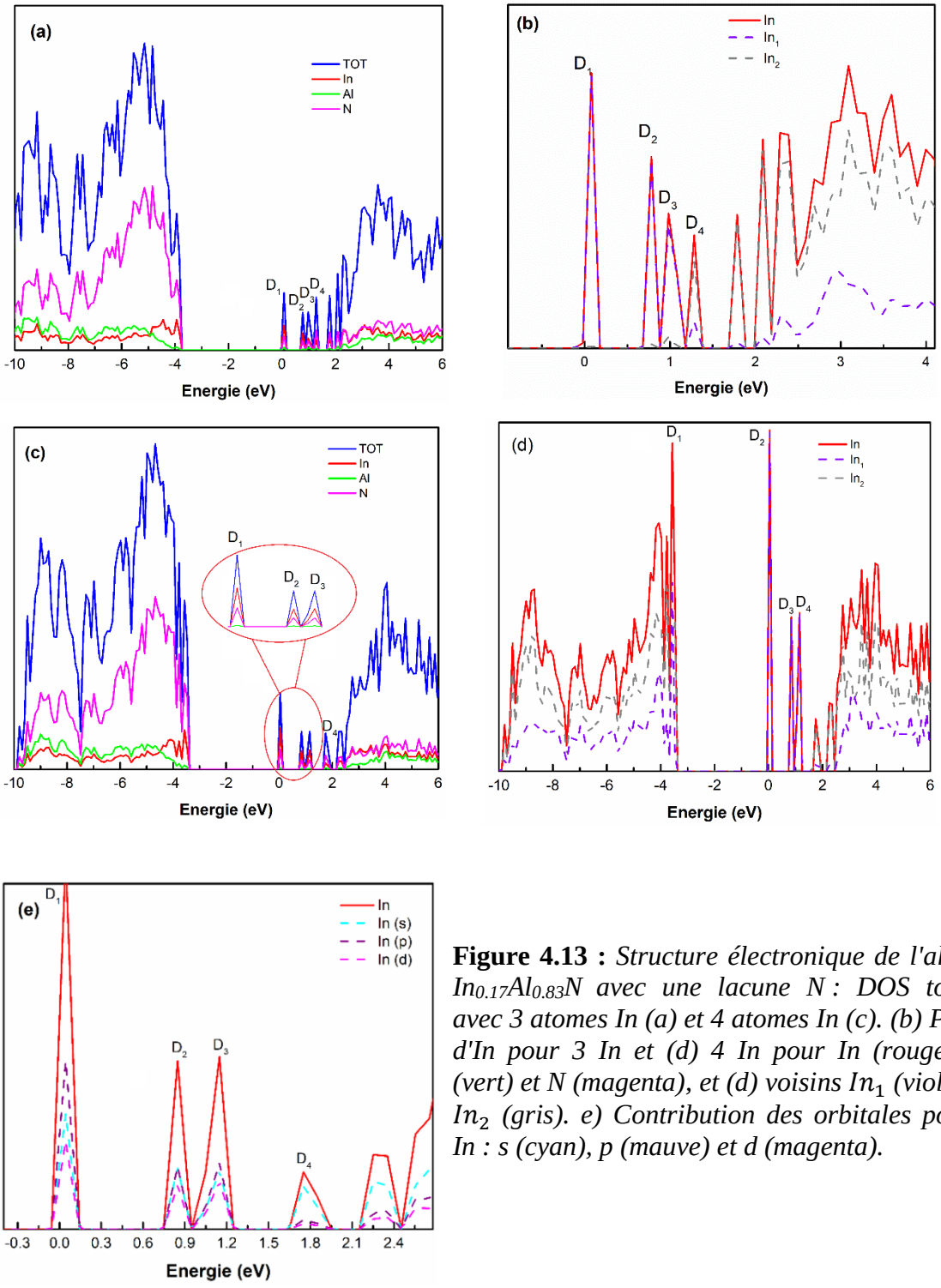

Figure 4.13 : *Structure électronique de l'alliage $In_{0.17}Al_{0.83}N$ avec une lacune N : DOS totales avec 3 atomes In (a) et 4 atomes In (c). (b) PDOS d'In pour 3 In et (d) 4 In pour In (rouge), Al (vert) et N (magenta), et (d) voisins In_1 (violet) et In_2 (gris). e) Contribution des orbitales pour 4 In : s (cyan), p (mauve) et d (magenta).*

4.2.6.2 Distribution des électrons sur les sites atomiques (ELF)

Il est important de savoir comment sont distribués les électrons de façon spatiale dans le système. Pour cela, nous avons extrait des coupes de la fonction de distribution électronique. Dans le cas d'une lacune dans un alliage uniforme InAlN, on peut voir sur la figure 4.14 (a) que la distribution des électrons qui est centrée sur les atomes d'azote se localise aussi principalement autour de V_N, tout en donner l'impression de perdre un peu de symétrie si on compare à l'allure de cette fonction autour des atomes N.

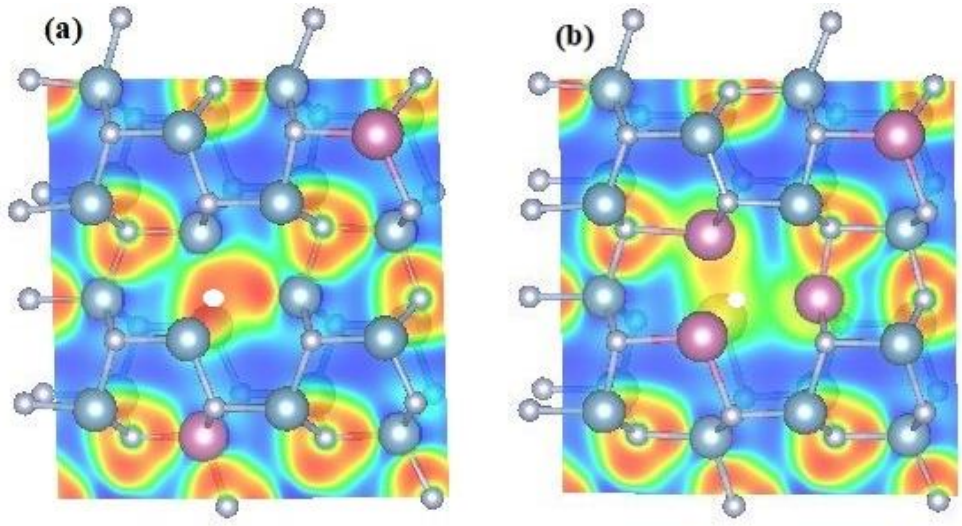

Figure 4.14 : *Fonction de localisation électronique (ELF) projetée sur le plan (11-20), Al : bleu, In : rouge, N : gris (la position de la lacune N a été marqué en blanc).*

Par contre, lorsque 3 atomes In sont introduits autour, il y a un effet important de ces atomes sur la distribution des électrons comme on peut voir sur la figure 4.14 (b). En effet la lacune ne joue presque plus de rôle dans la localisation des électrons. Il est très probable que la présence de ces atomes d'indium autour de la lacune sert à une redistribution de cette charge comme on peut remarquer sur la figure où la couleur rouge bien visible autour des atomes d'azote est maintenant bien atténuée.

4.3 Dislocations traversantes et les atomes In dans l'alliage InAlN

Dans un premier temps, la dégradation constatée dans les couches d'InAlN de croissance épitaxiale sur GaN en fonction de l'épaisseur croissante a été attribuée à l'action des dislocations traversantes issues de l'interface GaN/saphir [18]. Comme nous avons vu dans le chapitre 1, les dislocations traversantes s'ouvrent systématiquement en traversant la couche de surface d'InAlN et pourraient contribuer de façon importante à la dégradation de la partie superficielle de la couche. Même si des résultats expérimentaux ont été publiés sur ce

sujet [20], [93], [94], il n'y a pas beaucoup de travaux théoriques qui aient tenté d'analyser le rôle des dislocations sur la relaxation de la contrainte dans cet alliage, et leurs contributions sur la dégradation des couches InAlN. Dans la suite, nous allons examiner l'action que peut exercer le champ de contrainte de ces dislocations sur la distribution des atomes dans l'alliage, en particulier les atomes d'indium.

Pour mieux cerner le problème de ségrégation de phase dans les dislocations, nous proposons d'étudier le cas d'un alliage InAlN à 18 % d'Indium. Pour chaque dislocation considérée, son énergie de cœur sera évaluée avec différentes configurations : un cœur rempli à 100 % AlN, ou à 50 % InN ou à 100 % InN, en comparant avec les deux matériaux purs en AlN et InN.

4.3.1 Procédure de simulation

Dans la structure wurtzite de l'alliage InAlN dont la croissance des couches est effectuée selon la direction [0001], les trois dislocations [0001], 1/3[11-20] et 1/3[11-23] se retrouvent en configuration vis, coin et mixte, respectivement ; en effet, leurs lignes se propagent dans la direction de croissance. Une dislocation étant caractérisée par un champ de déformation à longue portée, la modélisation se doit de prendre en compte de gros systèmes et c'est pour cette raison que nous utilisons la dynamique moléculaire avec un potentiel empirique. Les systèmes modélisés sont définis dans un parallélépipède rectangulaire dont les côtés sont le long des directions [1-210] (x), [10-10] (y) et [0001] (z). La taille du parallélépipède est de $108\,a\;64\sqrt{3}a \times 2c$ (a et c sont les paramètres d'équilibre) soit un nombre total de 110 592 atomes. Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées le long de la direction de la ligne de dislocation (z) et des limites flexibles ont été imposées le long des deux autres directions (x, y). Chaque dislocation a été introduite en imposant les déplacements sur tous les atomes selon la théorie de l'élasticité isotrope [95]. Ensuite, le système est relaxé par dynamique moléculaire avec le potentiel S-W sous la condition aux limites flexible (Figure 4.15)) qui consiste à diviser en trois régions dans les deux directions (x, y), perpendiculaires à la ligne de dislocation.

Les régions I, II sont les cylindres coaxiaux centrés sur la ligne de dislocation. La structure atomique est relaxée dans la région I et II, mais seule l'énergie de déformation dans la région I est comptée. Les atomes de la région III sont fixés. L'épaisseur des régions I et II doit être suffisamment grande pour relaxer la contrainte de la région du cœur de dislocation, et l'épaisseur de la région III doit assurer que tous les atomes à l'intérieur ont un voisinage complet dans la gamme des potentiels interatomiques. Le calcul de la configuration de l'énergie minimale est effectué en utilisant la méthode dite de dynamique moléculaire à basse température. Dans notre cas, les régions I et II font 73 Å et 87 Å [96]. Une température thermodynamique est calculée à chaque étape et la relaxation se termine lorsque cette température est inférieure à $10^{-7}\,K$.

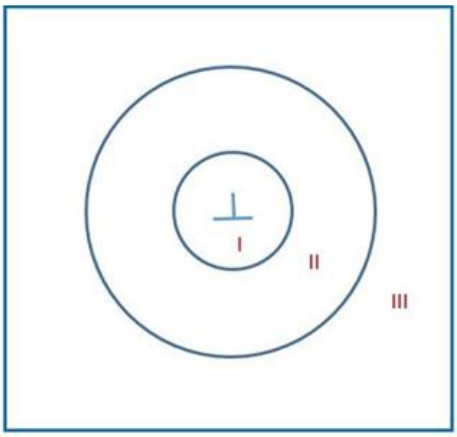

Figure 4.15 : *Arrangement concentrique de régions pour un modèle de condition aux limites flexibles. Le système est décomposé en trois régions.*

Tableau 4.2: *Facteur prélogarithmique A en fonction des constantes élastiques Cij pour les dislocations traversantes dans la structure wurtzite. b est la valeur du vecteur de Burgers* [95].

Type	A
$a - coin$	$\frac{b^2}{4\pi} \cdot \left(\frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{2C_{11}}\right)$
$c - vis$	$\frac{b^2}{4\pi} \cdot C_{44}$
$(a + c) - mixte$	$\frac{1}{4\pi} \cdot \left(\frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{2C_{11}} \cdot b_{coin}^2 + C_{44} \cdot b_{vis}^2\right)$

La détermination des cœurs de dislocation a été menée en combinant la dynamique moléculaire à base du potentiel de Stillinger Weber pour décrire la zone du cœur et la théorie de l'élasticité pour prendre en compte le comportement asymptotique de la dislocation loin de la ligne. Cette procédure permet d'obtenir à la fois les énergies et les rayons du cœur des dislocations considérées. L'énergie de déformation (E_{totale}) associée à une dislocation est la somme des contributions élastiques ($E_{\text{élastique}}$) et de cœur ($E_{\text{cœur}}$) :

$$E_{totale} = E_{\text{élastique}} + E_{\text{cœur}} \qquad 4.3$$

Dans l'élasticité linéaire, l'énergie de déformation élastique par unité de longueur stockée dans un cylindre de rayon R autour de la dislocation est donnée par la relation [95] :

$$E_{\text{élastique}} = A \cdot ln\,(R/Rc)\,, \quad R > Rc \qquad 4.4$$

avec

$$A = (b^2/4\pi) \cdot ((C_{11}^2 - C_{12}^2)/2 \cdot C_{11}) \qquad 4.5$$

Rappelons que Rc est rayon du cœur de dislocation, b est la valeur du vecteur de Burger et C_{ij} sont des constantes élastiques. Le facteur prélogarithmique A est donné dans le Tableau 4.2 pour différents types de dislocations, coin a, vis c et mixte $a + c$.

Dans les calculs atomistiques, on peut définir l'excès d'énergie lié à un seul atome comme sa différence d'énergie entre le système contenant le défaut et celui avec le matériau parfait. Ainsi, l'énergie de déformation totale contenue dans un cylindre de rayon R autour de la dislocation est évaluée en additionnant l'excès d'énergie lié aux atomes individuels à l'intérieur de cette zone.

4.3.3 Dislocation coin

La dislocation prismatique a-coin est caractérisée par le vecteur de burgers b = a/3 [1-210] avec la ligne de dislocation l selon la direction [0001]. Pour ce type de dislocation, nous avons considéré trois configurations obtenues en plaçant la ligne de dislocation, c'est-à-dire l'origine du champ de déplacement, aux points P1, P2 et P3 comme on peut voir sur la figure 4.16 (a).

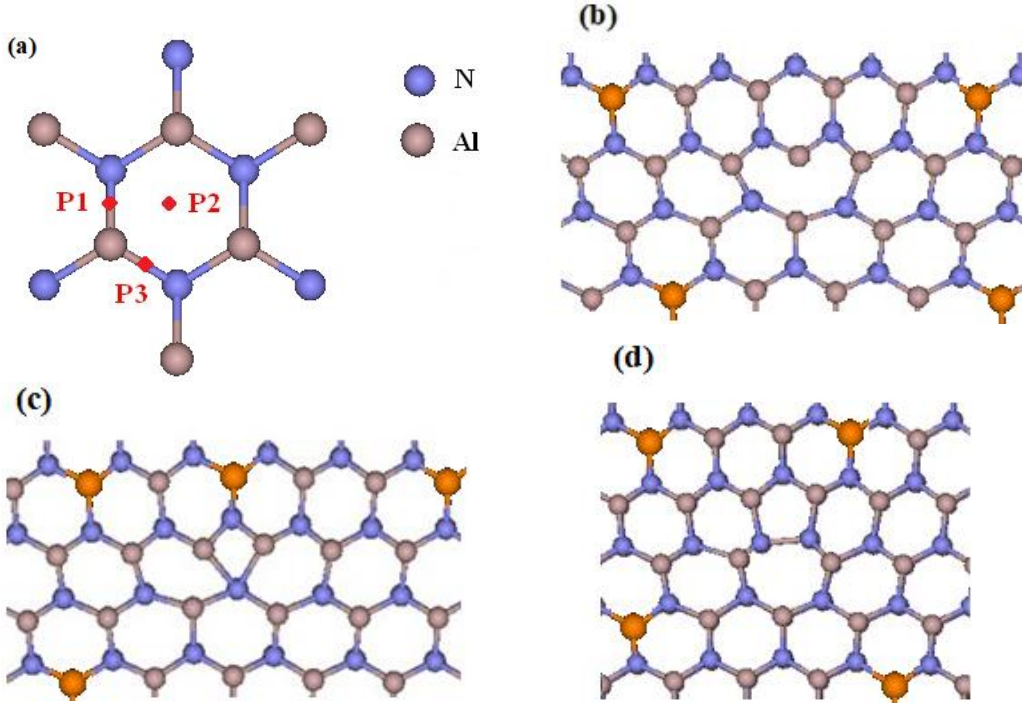

Figure 4.16 : *a) Origines des champs de déplacement pour générer des cycles de 4, 8 et 5/7 atomes de dislocations. Les configurations correspondantes vues le long de [0001]. (b) cœur de 8 atomes, (c) cœur de 4 atomes et (d) cœur de 5/7 atomes. In : orange, Al : beige, N : bleu.*

En pratique, l'énergie et le rayon du cœur sont déterminés en ajustant le segment linéaire de l'énergie totale $E_{totale}(R)$ stocké dans le cylindre de rayon R à la valeur logarithmique $ln(R)$. La pente ajustée correspond à A. Le point à partir duquel la courbe d'énergie totale dévie de la relation linéaire définit le rayon de cœur Rc, et l'énergie correspondante est l'énergie de cœur E_c. Les figues 4.17 (a), (b) et (c) montrent l'énergie totale $E_{totale}(R)$ stockée dans un cylindre de rayon R en fonction de $ln(R)$ pour des cœurs de 4, 5/7 et 8 atomes d'une dislocation a-coin dans l'alliage InAlN à 18 % d'Indium pour différentes configurations des cœurs constitués entièrement d'AlN, InN et de InAlN (50 % d'Indium) respectivement. Dans ces figures on voit clairement que l'énergie totale est la plus faible dans le cas où les cœurs sont formés entièrement d'InN et les cœurs composés totalement d'AlN sont le plus énergétiques, et la courbe intermédiaire correspond à l'alliage au cœur InAlN avec une composition de 50 % d'In. Ces observations sont similaires pour les 3 configurations 4, 8 et 5/7 atomes (Figures 4.17 (a)-(b) et (c) respectivement).

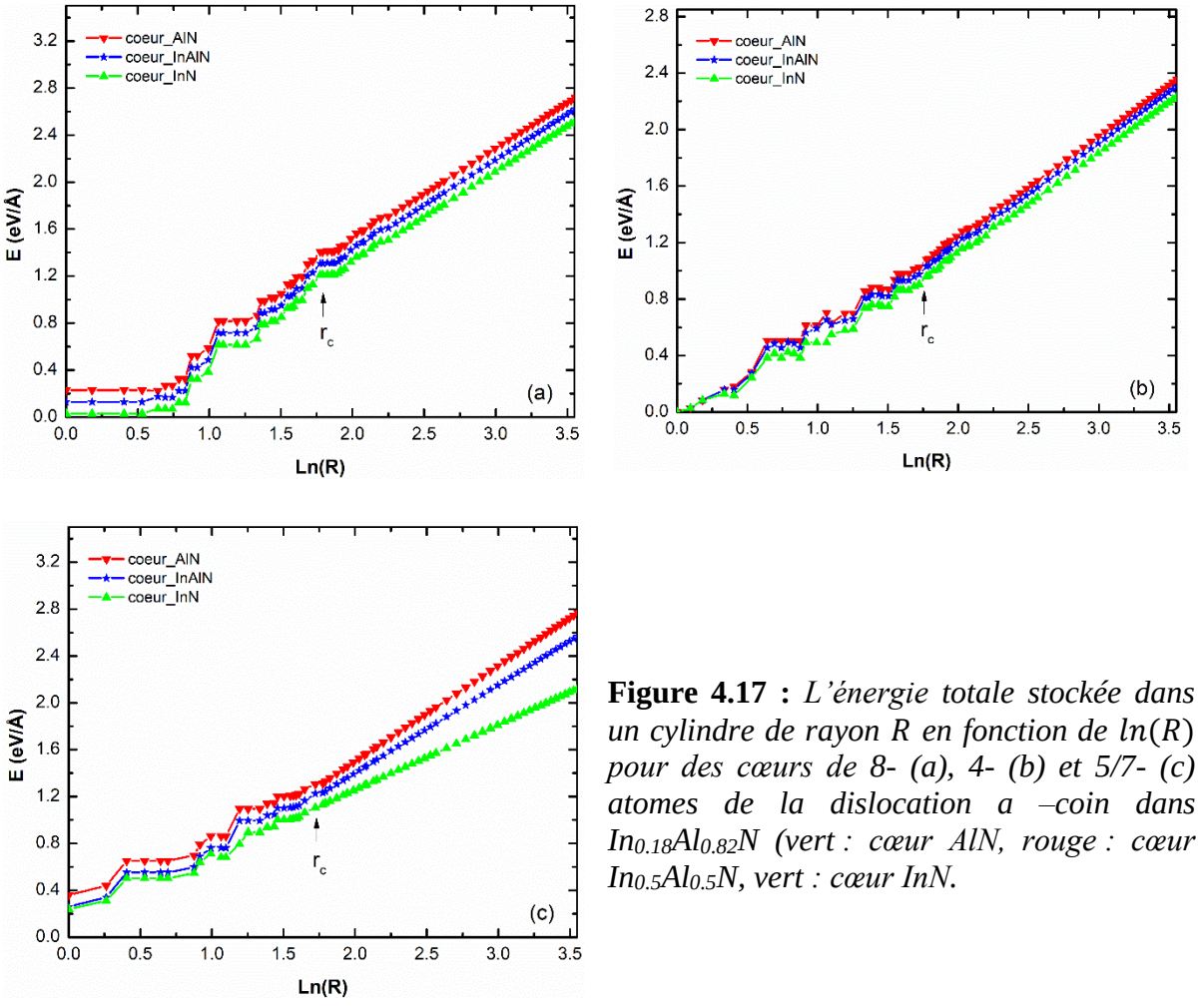

Figure 4.17 : *L'énergie totale stockée dans un cylindre de rayon R en fonction de $ln(R)$ pour des cœurs de 8- (a), 4- (b) et 5/7- (c) atomes de la dislocation a –coin dans $In_{0.18}Al_{0.82}N$ (vert : cœur AlN, rouge : cœur $In_{0.5}Al_{0.5}N$, vert : cœur InN.*

Indépendamment des configurations de cœur, le rayon du cœur prend la valeur de 5.9 Å pour AIN et InAlN, et 8.6 Å pour InN (Tableau 4.3). La stabilité énergétique des dislocations avec les différentes configurations de cœur est déterminée par l'énergie de cœur correspondante, de sorte que le cœur à 4 atomes est la configuration la plus stable dans InAlN. Le même résultat est obtenu pour les composés binaires AlN (1.18 $eV/$Å) et InN (0.94 $eV/$Å) avec une énergie de cœur minimum de 0.96 $eV/$Å (cœur InN) dans InAlN au lieu de 1.08 eV (cœur AlN), 1.03 eV (cœur InAlN).

Tableau 4.3 : *Les rayons du cœur Rc et les énergies du cœur Ec pour les cycles 4- , 5/7- et 8-atomes des dislocations a- coin dans AlN, InN et InAlN, respectivement.*

Dislocation a-coin	Paramètres	AlN	InN	InAlN à 18 % In		
				cœur AlN	cœur $In_{0.5}Al_{0.5}N$	cœur InN
4-atomes	Rc (Å)	5.90	8.60	5.90	5.90	5.90
5/7-atomes		5.90	8.60	5.90	5.90	5.90
8-atomes		5.90	8.60	5.90	5.90	5.90
4-atomes	Ec ($eV/$Å)	1.18	0.94	1.08	1.03	0.96
5/7-atomes		1.51	1.03	1.31	1.23	1.13
8-atomes		1.61	1.14	1.41	1.31	1.20

5.3.2 Dislocation vis

Pour la dislocation c-vis, on a étudié le cœur présenté sur la figure 4.18 (b), il peut être obtenus en plaçant la ligne de dislocation au point T (Figure 4.18 (a)).

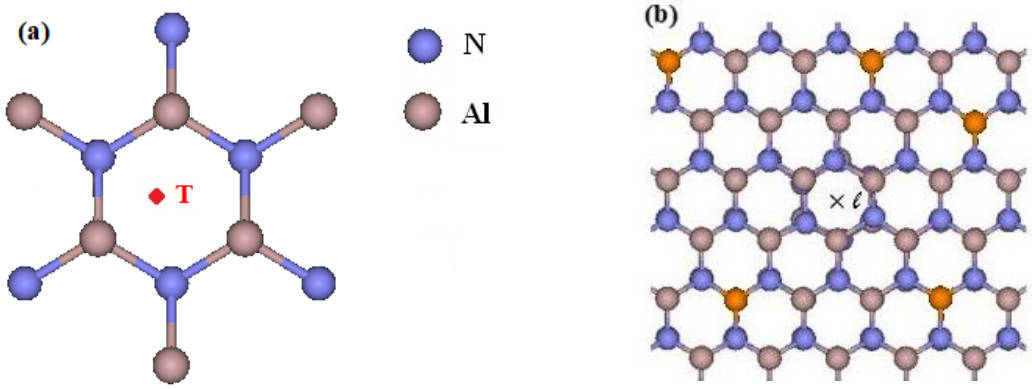

Figure 4.18 : a) *Origine des champs de déplacement pour générer la dislocation* ***c-vis*** *avec ligne le long de [0001], (b) Structure atomique obtenue avec origine du champ des déplacements en T.*

Comme pour la génération des autres structures des dislocations, c'est l'origine du champ de déplacement imposé aux atomes dans la structure initiale parfaite. Dans ce cas, la rotation vis

se fait autour de la ligne l de la dislocation centre sur un hexagone. Cette configuration atomique est dénommée cœur plein (full core) par opposition à la configuration cœur ouvert qui caractérise les défauts comme les nanopores (nanopipes) avec un caractère de dislocation qui peut avoir un contenu en vecteur de Burgers qui ira d'un à plusieurs paramètres c [97]. La structure atomique correspondante relaxée est illustrée à la figure 4.18 (b).

L'énergie totale E_{totale} stockée dans un cylindre de rayon R en fonction de $ln\,(R)$ est représentée sur la Figure 4.19 pour les 3 trois compositions du cœur de dislocation dans l'alliage d'InAlN. On peut remarquer que l'énergie totale a la même tendance dans le cas des dislocations coin, elle est le plus élevé pour le cœur à AlN et le plus faible pour celle d'InN, et l'énergie totale du cœur InAlN est intermédiaire. On peut donc conclure que la dislocation vis de cœur InN dans l'alliage InAlN a la plus basse énergie et va présenter une plus grande stabilité que les deux autres.

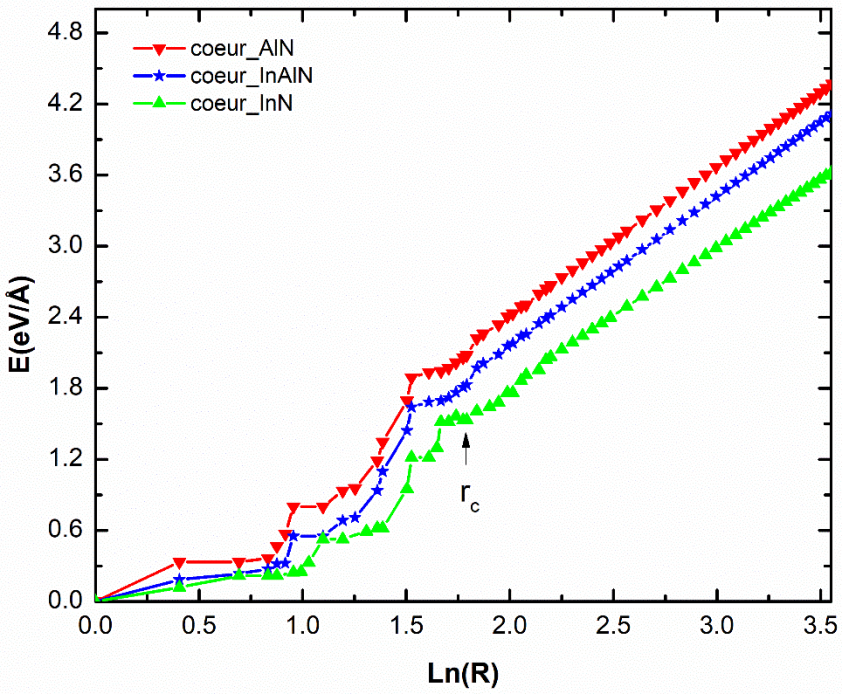

Figure 4.19 : *Énergie totale $E_{totale}(R)$ stockée dans un cylindre de rayon R en fonction de ln(R) pour la dislocation c- vis pour l'$In_{0.18}Al_{0.82}N$ avec trois compositions différentes dans le cœur (*100 % *AlN : rouge,* 50 % *d'InN : bleu et* 100 % *InN : vert).*

Ces résultats se retrouvent en chiffres dans le Tableau 4.4, où nous avons rapporté les rayons Rc et les énergies de cœur E_c pour cette dislocation vis dans AlN, InN et InAlN, le rayon Rc est 6 Å pour les dislocations remplies de InAlN à 50 % In.

Tableau 4.4 : *Rayon Rc et énergie de cœur E_c pour cœur plein de dislocations c-vis pour AlN, InN et InAlN, respectivement*

	Paramètres	AlN	InN	InAlN à 18 % In		
				cœur AlN	cœur $In_{0.5}Al_{0.5}N$	cœur InN
Dislocation c-vis	Rc (Å)	6.00	7.80	6.00	6.00	6.00
	$Ec\ (eV/Å)$	2.28	1.61	2.08	1.83	1.53

5.3.3 Dislocation mixte

Dans les couches de nitrure conventionnelles, la dislocation traversante $(a + c)$ se propage le long de l'axe de croissance [0001] avec un vecteur Burgers 1/3 [11-23]. Les modèles ont été construits comme suit : à partir d'une cellule initiale de structure wurtzite parfaite de AlN, on introduit une simple dislocation droite en déplaçant les atomes de leurs positions initiales selon les relations du champ de déplacement donné par l'élasticité isotrope linéaire [95]. A cet effet, les expressions proposées par De Wit [98] ont été adoptées. Suivant Béré et al [99], différentes configurations de cœur de départ de la dislocation ont été obtenues en changeant la position de l'origine du champ de déplacement de la composante coin, correspondant au centre de la dislocation, dans les deux plans prismatiques différemment espacés {10-10} (voir Figure 4.20 (a)).

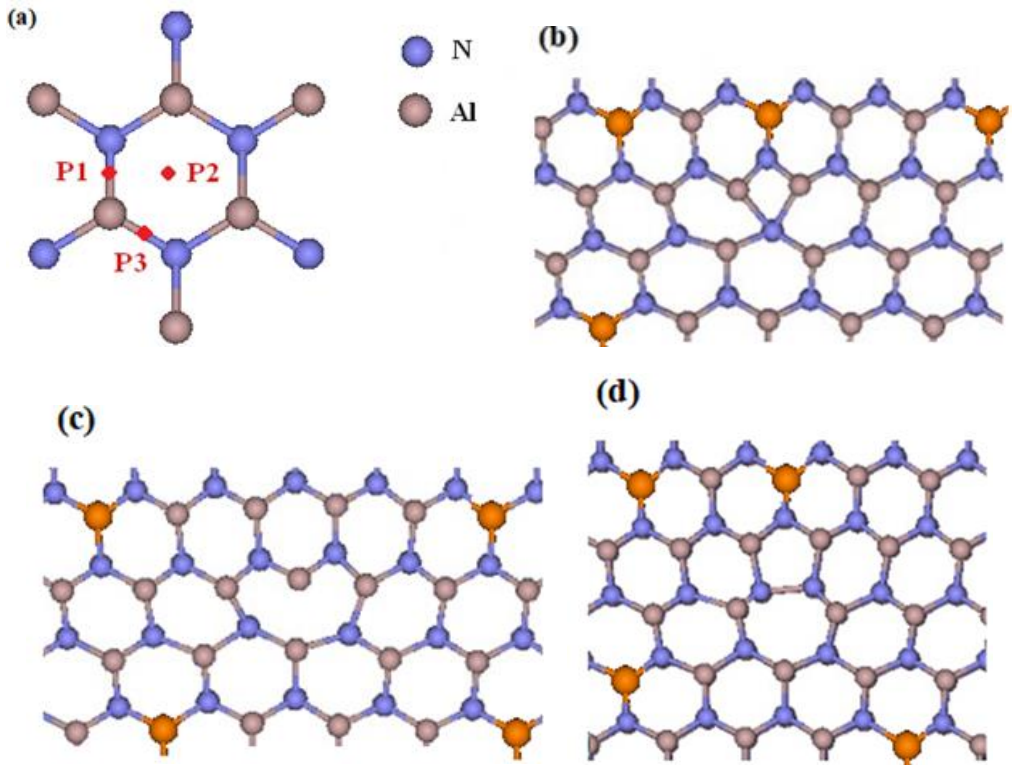

Figure 4.20 : *Dislocation mixte $(a + c)$. (a) : origines possibles du champ de déplacement (P1, P2, P3). (b), (c) et (d): Configurations du cœur de départ : 4 atomes, 8 atomes et 5/7 atomes, correspondant aux origines: P1, P2 et P3.*

La composante vis a été ajoutée aux dislocations coins en conservant la même origine du champ de déplacement. Comme pour les dislocations coins, nous avons obtenu par cette procédure trois configurations initiales de la dislocation mixte ($a + c$). Le long de [0001], ces structures de cœur sont des cycles à 4, 8 et 5/7 atomes (figures 4.20 (b) - 4.20 (d)), lorsque l'emplacement du centre de dislocation est fixé à : P1, P2 et P3 (figure 4.20 (a)), respectivement.

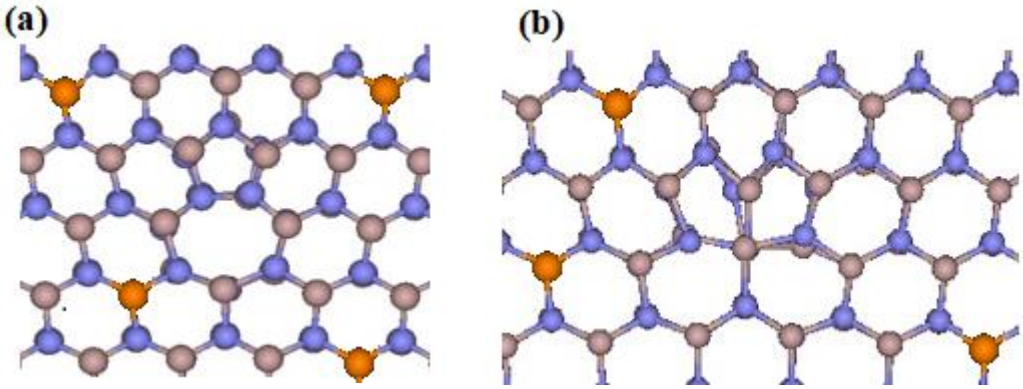

Figure 4.21 : *Structures relaxées le cœur 5/7- atomes (a) et doubles 5/6-(b).*

À partir de modèles générés dans le cadre de la théorie de l'élasticité isotrope linéaire (Figures 4.20 (b) – 4.20 (d)), les relaxations par dynamique moléculaire basées sur le potentiel SW ont donné deux structures de cœur différents pour la dislocation mixte ($a + c$) à partir des trois de départ (Figure 4.21). Ainsi, la configuration avec cycles 5/7 atomes est conservée durant la relaxation (Figure 4.21 (a)). Dans cette configuration, il n'y a pas de mauvaise liaison de type métal-métal, ou azote-azote comme dans la configuration similaire dans le cas d'une dislocation coin, où l'on trouve systématiquement des liaisons N-N et métal-métal dans le cœur[100]. Pour les deux autres configurations de départ cycle à 4 et 8 atomes, nous obtenons la configuration avec deux cycles 5 et 6 atomes assez déformés, nous appelleront cette configuration « double 5/6 » (Figure 4.21 (b)). Pour le cycle à 8 atomes de départ, la transformation se fait directement durant les premiers pas de la relaxation, et ensuite la géométrie est optimisée jusqu'à la relaxation complète quand le système atteint son minimum d'énergie. Par contre, le cycle à 4 atomes se transforme d'abord en cycle de 8 atomes pour finalement donner naissance à la même structure en double cycle à 5/6 atomes. Cette structure complexe en cycles 5/6 atomes (Figure 4.21 (b)) peut être vue comme le résultat d'un couplage fort entre les composants coin et vis à l'intérieur du cœur de la dislocation mixte. Pour cette dislocation mixte, les deux configurations relaxées 5/7 et double 5/6 cycles d'atomes présentent un rayon de cœur identique de $6.20\,\text{Å}$, on peut voir aussi qu'ils conservent la même tendance en énergie en fonction de la composition chimique dans le cœur. Ainsi la hiérarchie cœur AlN ($2.41\ eV$) $>$ InAlN ($2.11\ eV$) $>$ InN ($1.76\ eV$) est encore reproduite (tableau 4.5). On peut aussi noter que la configuration 5/7 devrait être toujours plus stable avec par exemple une énergie de $0.45\ eV/\text{Å}$ plus faible dans le cas d'un cœur InN.

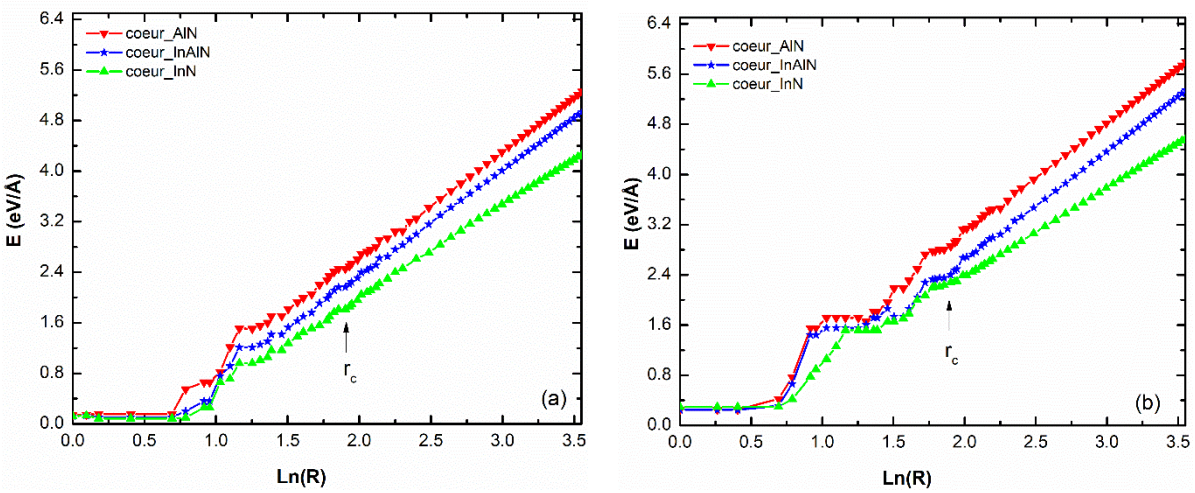

Figure 4.22 : *L'énergie de déformation totale par unité de longueur stockée dans un cylindre de rayon R en fonction de ln(R) pour différentes configurations de noyau de la dislocation mixte (a+c) : l'anneau à 5/7 atomes (a) et e double 'anneau à 5/6 (b) pour l'*$In_{0.18}Al_{0.82}N$ *pour les trois configurations de cœur 100 % AlN : rouge, 50 % d'InN : bleu et 100 % InN : vert.*

Tableau 4.6 : *Les rayons du cœur Rc et les énergies du coeur* E_c *pour les deux configurations, double 5/6 et 5/7 des dislocations* $(a + c)$*-mixte dans AlN, InN et InAlN, respectivement.*

Dislocation (a+c)-mixte	Paramètres	AlN	InN	InAlN à 18 % In		
				cœur AlN	cœur $In_{0.5}Al_{0.5}N$	cœur InN
Double 5/6-atomes	Rc (Å)	6.20	10.00	6.20	6.20	6.20
5/7-atomes		6.20	10.00	6.20	6.20	6.20
Double 5/6-atomes	$Ec\ (eV/Å)$	3.10	2.55	2.80	2.35	2.21
5/7-atomes		2.59	1.93	2.41	2.11	1.76

Ainsi quel que soit vecteur de Burger, on voit clairement que ces dislocations, dont la ligne va se propager le long de la direction de la croissance des couches d'InAlN, pourraient avoir tendance à attirer des atomes d'indium pour essayer de diminue leur énergie.

4.4 Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons limité notre investigation théorique à deux types de défauts. Le défaut ponctuel type que constitue la lacune d'azote et les dislocations qui peuvent être prépondérant dans les hétérostructures de couches de nitrures. Comme déjà annoncé en introduction ce choix a été fait pour des raisons évidentes. D'une part la lacune d'azote est le défaut ponctuel par excellence très stable [92], [101]. D'autre part la croissance épitaxiale des couches sous investigations est réalisée sur des substrats divers (saphir, carbure de silicium, silicium) avec lesquels il y a des larges décalages paramétriques. Elles contiennent donc obligatoirement des fortes densités de dislocations traversantes ($10^{-7} - 10^{-9}\ cm^{-2}$).

En ce qui concerne la lacune d'azote, nous avons montré que l'espace mise en place semble naturellement propice pour une agrégation des atomes d'In dans l'alliage InAlN. En effet, l'énergie du système « lacune-cluster InN-Alliage InAlN » diminue pour être minimale lorsque le rayon du cluster InN atteint 6 Å dans $In_{0.18}Al_{0.82}N$ et même 8 Å dans $Al_{0.18}In_{0.82}N$. Cette possible formation de clusters peut être rapprochée aux récentes observations expérimentales, en effet Palisiatis et al. [21] qui ont synthétisé des couches de InAlN sur une large gamme de composition en indium à basse température ont effectué des séquences de recuit à $600\ °C$ et des observations par microscopie électronique en transmission en imagerie avec sensibilité chimique (STEM-ADF : scanning transmission electron microscopy in annular dark field) dans un alliage InAlN avec 72 % indium. Ils ont rapporté que la séparation de phase dans cet alliage se mettait en place par formation de zones riche en indium ou en aluminium sur des diamètres de $2 - 6\ nm$. Ceci qui n'est pas très éloigné de notre alliage de 82% In où le système atteint la plus basse énergie pour des clusters InN de $1.6\ nm$ de diamètre. De notre côté [20], nous avons observé par la même technique STEM-ADF) des agrégats riches en indium de diamètre allant de 1 à $5\ nm$ dans un alliage obtenu par croissance par épitaxie en phase vapeurs aux organométallique à plus haute température ($790\ °C$) avec une composition nominale en indium de 32 %. Comme ces observations ne sont en aucune manière corrélées à une présence de dislocations ou autre défauts étendus. Elles peuvent donc conforter nos résultats sur un rôle prépondérant de ces lacunes d'azote sur la formation des clusters d'InN dans cet alliage comme base de dégradation par séparation de phase.

Dans la littérature, un certain nombre de travaux ont analysé l'effet de la formation des clusters InN sur les propriétés électroniques de l'alliage par des techniques ab initio et sur des systèmes de 32 atomes, avec des conclusions sur une certaine réduction de la bande interdite [102]. Dans ce travail, nous avons exploité les possibilités du code VASP et mené les calculs sur des systèmes de 128 atomes, ce qui nous a permis de réaliser des concentrations en indium de 17 % assez proches de l'accord de paramètre avec GaN ($17 - 18$ %) pour essayer de mettre en évidence les possibles effets sur les dispositifs. Ainsi, nous mettons en évidence que la formation des clusters InN autour de lacunes d'azote va perturber de façon importante le haut de la bande interdite en y introduisant des niveaux donneurs profonds et en remontant le niveau de Fermi au-delà de $3\ eV$ au-dessus de la bande de valence. Quatre niveaux sont bien formés dès l'introduction de 3 atomes d'indium autour de la lacune d'azote et le niveau de Fermi est positionné sur le niveau le plus intense localisé à $3.7\ eV$ et $3.4\ eV$ du haut de la

bande de valence pour 3 et 4 atomes d'indium, respectivement. La plus grande contribution sur les trois états les plus intenses vient des atomes d'In localisés autour de la lacune d'azote.

Comme dans le cas de la lacune qui semble constituer une déformation locale que les atomes d'indium tendront à venir relaxer, une ligne de dislocation concentre aussi localement une forte déformation. En considérant les trois types de dislocations, nos calculs énergétiques montrent que dans l'alliage InAlN, leur rayon a une valeur d'équilibre à $5.9\,\text{Å}$ (coin), $6\,\text{Å}$ (vis) et $6.2\,\text{Å}$ (mixte) qui est indépendant de la configuration donc c'est cet endroit qui encaisse la plus grande déformation. Aussi, lorsque nous modifions la composition dans cette zone et que nous calculons l'énergie du système, il en ressort systématiquement qu'elle est minimisée lorsque ce cœur de la dislocation a la composition InN, bien évidement avec une hiérarchie selon la structure atomique, soit la topologie du défaut. Ainsi la dislocation coin avec un cœur à cycles 4 de composition aura-t-elle l'énergie la plus faible de $0.96\,eV/\text{Å}$ le long de la ligne [0001]. La dislocation vis a bien évidemment une énergie plus élevée que toutes les dislocations coins, par contre elle sera aussi minimisée à $1.53\,eV/\text{Å}$, pour une composition de cœur en InN. Il en est de même pour la dislocation mixte qui combine un caractère coin et vis, avec bien évidemment un plus grand vecteur de Burger. Elle va de même pouvoir minimiser son énergie en absorbant des atomes d'In pour atteindre $1.76\,eV/\text{Å}$ dans la configuration 5/7 sans mauvaises liaisons. On peut donc conclure que les trois types de dislocations traversantes devraient pouvoir attirer les atomes d'indium pour minimiser leur énergie. Il serait intéressant d'avoir des résultats expérimentaux pour vérifier ces analyses. En effet les résultats disponibles dans la littérature ont simplement montré que les dislocations qui traversent la couche d'InAlN participaient à la dégradation de sa cristallinité. Cependant, rien n'a encore été publié sur la possible variation dans l'activité pour les différents types de dislocations[18]. Plus récemment, il a été montré que l'augmentation de l'épaisseur des couches d'InAlN, même à la composition nominale de $18\,\%$ In sur du GaN avec très faible densité de dislocations [103] donne des couches InAlN aussi dégradées. Ainsi, cette dégradation intrinsèque pourrait constituer un bon argument pour conforter le rôle prépondérant des défauts ponctuels dans cette dégradation en étant sous-jacent à la séparation de phase.

5 Conclusion

Pour initier ce travail, nous sommes partis du fait que l'Alliage InAlN s'est révélé comme prometteur pour la réalisation de barrière performante pour transistors hyperfréquences de puissance avec bonne tenue à haute température ($1000\ °C$). Cependant, il y avait aussi des observations qui avaient montré que cet alliage, qui constitue la barrière, élément de base du transistor dans l'hétérostructure avec GaN, présente une dégradation cristalline à l'accroissement de son épaisseur durant la croissance. Une hypothèse de départ fut que cette dégradation pouvait découler du relâchement d'une certaine contrainte interne. De plus, plusieurs observations ont montré que la dégradation cristalline pouvait advenir avec autant d'ampleur dans les couches durant la croissance sur des substrats de GaN sans dislocations traversantes. Notre objectif a donc été d'essayer de déterminer les possibles causes de ce comportement.

La réalisation de cet objectif est passé par un certain nombre d'étapes pour ce travail de modélisation dont la première fut l'analyse des diagrammes de phase des alliages ternaires (AlGaN, InAlN, InGaN) et quaternaire AlGaInN pour mettre en évidence qu'à part AlGaN, ces autre ternaires présentent un large domaine d'instabilité. L'analyse des diagrammes de phase sous contrainte a permis de montrer que l'InAlN a un comportement très différent de l'InGaN. En effet, la zone de stabilité de l'InGaN augmente toujours lorsqu'il est sous contrainte. L'InAlN est stable sous traction et compression en dessous de 2% de sollicitation. Lorsqu'on cherche à le comprimer d'avantage, il devient instable, alors qu'il reste stable sous traction.

Ainsi pour les hétérostructures mises en place par croissance en phase vapeur aux organométalliques autour de $850\ °C$, on va toujours se trouver dans la zone d'instabilité surtout autour de $18\ \%$ sans décalage paramétrique avec GaN.

Notre analyse des propriétés structurales a permis de montrer plus spécifiquement que dans l'alliage InAlN, il y a une coexistence de deux longueurs de liaisons distinctes qui évoluent en fonction de la composition en indium. Il y a aussi une dispersion de la distribution angulaire atour de l'angle tétraédrique, ces deux éléments peuvent faire penser qu'il peut localement exister des contraintes internes et donc des distributions de phases non uniformes.

Nos calculs de possibles ségrégations, par exemple, de l'indium montrent que ce type de phénomènes ne conduit pas particulièrement à de systèmes tendant vers un équilibre énergétique. Par contre, en prenant en compte la présence de lacunes d'azote, nous avons pu mettre en évidence que leur interaction avec des atomes d'indium conduisait systématiquement à de clusters stables de rayon pouvant aller jusqu'à $8\ Å$. Ce rayon d'équilibre est atteint lorsque la liaison In-N se rapproche le plus de sa longueur dans le

composé InN, c'est à dire lorsque l'on a le plus de relaxation de la contrainte imposée par la matrice InAlN.

Aussi intéressant, grâce à l'exploitation du code de calcul ab initio VASP, nous avons pu aborder l'analyse de la structure électronique de systèmes suffisamment grands (128 atomes). Dans ces supercellules, la composition est représentative de l'alliage avec paramètre de maille voisin de celui du GaN comme dans un transistor. Ainsi, il été possible de mettre en évidence que la formation d'un cluster InN autour d'une lacune d'azote modifie de façon importante les propriétés électroniques de l'alliage en introduisant des niveaux donneurs dans le haut de la bande de conduction et en plaçant le niveau de Fermi au-delà de 3 eV, au-dessus de la bande de valence dès 3 atomes d'indium.

De la même façon que les lacunes constituent de zones de déformation locale dans l'alliage, les lignes de dislocations traversantes sont aussi des lieux de forte déformation, ainsi nous avons pu montrer que quelques soit le type de dislocation, son interaction avec les atomes d'indium conduisait systématiquement à une minimisation de son énergie de ligne lorsque son cœur se transformait en InN. De plus nous avons mis en évidence que systématiquement les rayons de cœurs de ces dislocations dont la ligne est le long de la direction de croissance [0001] étaient autour de 6 Å indépendamment de leur type. Il parait donc très probable que dans cet alliage InAlN, les défauts ponctuels comme la lacune d'azote, et étendus comme les dislocations traversantes puissent être à l'origine de la dégradation cristalline des couches, car par réciprocité, une migration de l'indium dans un cluster devait induire un enrichissement en aluminium dans le voisinage.

Perspectives

A la fin de ce travail de thèse, bien que nous pensions avoir montré la possible source des dégradations dans les couches d'InAlN, il reste beaucoup de points que nous n'avons pas pu aborder par manque de temps. Dans le cas de la lacune, nous avons pu faire l'analyse des propriétés électroniques. Il faudrait faire la même chose dans le cas des dislocations. Cependant, il faut savoir que la tâche est différente car nous avons abordé l'influence de l'agrégation d'indium autour de la lacune en y introduisant 3 et 4 atomes dans un système de 128 atomes au total. Ceci va être plus difficile pour les cœurs de dislocations, en effet, ce sont de bien gros systèmes qui vont être nécessaires si on veut être réaliste.

Les résultats que nous avons obtenus permettent d'indiquer les sources probables de la dégradation des couches d'InAlN, cependant le cheminement jusqu'à la structure finale de la couche dégradée reste encore long. Ainsi, les observations ont montré qu'au départ d'un cluster de taille comparable à ceux de nos calculs, la dégradation se met en place sous forme

de zones longitudinales plus ou moins riches en indium ou Al. Ces zones peuvent aussi pouvant subir des désorientations par rapport à la direction de croissance. Il faut maintenant imaginer comment tous ces phénomènes pourraient être modélisés.

Bien évidemment nous avons choisi d'analyser les possibles effets de deux types de défauts, il est clair que ce sont peut-être les plus fréquents, mais on y gagnera en étudiant aussi les autres défauts ponctuels, par exemple ceux de lacunes des atomes métalliques. En effet, il est bien connu qu'il n'est pas facile d'incorporer l'indium surtout à ces températures assez élevées de croissance. Bien évidemment, les effets de défauts comme les domaines d'inversion et fautes d'empilement pourraient aussi présenter un intérêt à analyser.

Références

[1] I. Grzegory, S. Krukowski, M. Leszczynski, P. Perlin, T. Suski, and S. Porowski, "The Application of High Pressure in Physics and Technology of III-V Nitrides," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 100, pp. 57–109, 2001.

[2] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 6, pp. 3675–3696, 2003.

[3] S. Nakamura and F. C. Shigefusa, *Introduction to nitride semiconductor blue lasers and light emitting diodes*. London and New York, 2000.

[4] S. . Mohammad and H. Morkoç, "Progress and prospects of group-III nitride semiconductors," *Prog. Quantum Electron.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 361–525, 1996.

[5] K. Matsubara and T. Takagi, "Film Growth of GaN on a c-Axis Oriented ZnO Film Using Reactive Ionized-Cluster Beam Technique and Its Application to Thin Film Devices," *Japanese J. Applide Phys.*, vol. 22, pp. 511–514, 1982.

[6] A. S. Barker and M. Ilegems, "Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN," *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 2, pp. 743–750, 1973.

[7] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides," vol. 56, no. 16, pp. 24–27, 1997.

[8] O. Ambacher *et al.*, "Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaN/GaN heterostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233, 1999.

[9] A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont, and M. S. Shur, "Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 9, pp. 6332–6338, 1997.

[10] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 5, pp. 353–355, 1986.

[11] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)\n," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. Part 2, No. 12, pp. L2112–L2114, 1989.

[12] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, "High-Brightness InGaN Blue , Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, p. L 797-L 799, 1995.

[13] N. Sarazin, "HEMTs à base de nitrure de gallium : Evolution vers un nouveau système de matériaux , une nouvelle génération de composants," Université de Lille 1, 2007.

[14] O. Ambacher *et al.*, “Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, pp. 3399–3434, 2002.

[15] T. Palacios *et al.*, “Influence of the Dynamic Access Resistance in the gm and fT Linearity of AlGaN/GaN HEMTs,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 52, no. 10, pp. 2117–2123, 2005.

[16] F. Medjdoub and J. Carlin, “Status of the emerging InAlN/GaN power HEMT technology,” *Open Electr. ...*, no. 1, pp. 1–7, 2008.

[17] Z. H. Zaidi, K. B. Lee, I. Guiney, H. Qian, S. Jiang, and D. J. Wallis, “Enhancement mode operation in AlInN / GaN (MIS) HEMTs on Si substrates using a fl uorine implant,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 10, p. 105007, 2015.

[18] Z. T. Chen, K. Fujita, J. Ichikawa, and T. Egawa, “Threading dislocation-governed degradation in crystal quality of heteroepitaxial materials: The case of InAlN nearly lattice-matched to GaN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 5, 2012.

[19] G. Perillat-Merceroz, G. Cosendey, J. F. Carlin, R. Butté, and N. Grandjean, “Intrinsic degradation mechanism of nearly lattice-matched InAlN layers grown on GaN substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 6, 2013.

[20] H. Ben Ammar, “Analyse d’alliages ternaire AlInN et quaternaire AlGaInN pour application aux transistors à haute mobilité électronique par microscopie électronique en transmission,” Université de Caen Normandie, 2017.

[21] J. Palisaitis, C. Hsiao, L. Hultman, J. Birch, and P. O. Å. Persson, “Direct observation of spinodal decomposition phenomena in InAlN alloys during in-situ STEM heating,” *Nat. Publ. Gr.*, no. March, pp. 1–8, 2017.

[22] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.

[23] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion,” 1927.

[24] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 136, no. 3 B, 1964.

[25] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, 1965.

[26] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980.

[27] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981.

[28] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made

simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.

[29] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, pp. 244–249, 1992.

[30] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, 1988.

[31] J. Perdew *et al.*, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, 1992.

[32] A. Zupan, J. P. Perdew, K. Burke, and M. Causa, "Density-gradient analysis for density functional theory: application to atoms," *Int. J. …*, vol. 61, pp. 835–845, 1997.

[33] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential," *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, 2003.

[34] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals," *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 22, 2006.

[35] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1045–1097, 1992.

[36] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.

[37] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.

[38] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, "'special points for Brillouin-zone integrations'-a reply," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 4, pp. 1748–1749, 1977.

[39] G. Kresse and J. Hafner, "Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 6, no. 40, pp. 8245–8257, 1994.

[40] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.

[41] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892–7895, 1990.

[42] R. P. Feynman, "Forces in molecules," *Phys. Rev.*, vol. 56, no. 4, pp. 340–343, 1939.

[43] J. Kaczkowski, "Electronic structure of some wurtzite semiconductors: Hybrid

functionals vs. Ab initio many body calculations," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 121, no. 5–6, pp. 1142–1144, 2012.

[44] A. Janotti, D. Segev, and C. G. Van De Walle, "Effects of cation d states on the structural and electronic properties of III-nitride and II-oxide wide-band-gap semiconductors," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 4, pp. 1–9, 2006.

[45] A. D. Becke and K. E. Edgecombe, "A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems," *J. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 9, pp. 5397–5403, 1990.

[46] Ş. Erkoç, "Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties," *Phys. Rep.*, vol. 278, no. 2, pp. 79–105, 1997.

[47] P. N. Keating, "Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure," *Phys. Rev.*, vol. 145, no. 2, pp. 637–645, 1966.

[48] J. Tersoff, "New empirical model for the structural properties of silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 6, pp. 632–635, 1986.

[49] F. H. Stillinger and T. A. Weber, "Computer simulation of local order in condensed phases of silicon," *Phys. Rev. B*, vol. 31, no. 8, pp. 5262–5271, 1985.

[50] J. Tersoff, "Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 8, pp. 5566–5568, 1989.

[51] R. Smith, "A semi-empirical many-body interatomic potential for modelling dynamical processes in gallium arsenide," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 67, no. 1–4, pp. 335–339, 1992.

[52] P. A. Ashu, J. H. Jefferson, A. G. Cullis, W. E. Hagston, and C. R. Whitehouse, "Molecular dynamics simulation of (100)InGaAs/GaAs strained-layer relaxation processes," *J. Cryst. Growth*, vol. 150, pp. 176–179, 1995.

[53] P. Ruterana, A. Béré, and G. Nouet, "Formation and stability of the {11-20} stacking fault atomic configurations in wurtzite (Al,Ga,In) nitrides," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 24, 1999.

[54] J. Chen, P. Ruterana, and G. Nouet, "Structural units and low-energy configurations of [0001] tilt grain boundaries in GaN," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 20, pp. 1–7, 2003.

[55] L. Lymperakis, J. Neugebauer, M. Albrecht, T. Remmele, and H. P. Strunk, "Strain induced deep electronic states around threading dislocations in GaN," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 19, pp. 1–4, 2004.

[56] A. Béré and A. Serra, "On the atomic structures, mobility and interactions of extended defects in GaN: Dislocations, tilt and twin boundaries," *Philos. Mag.*, vol. 86, no. 15,

pp. 2159–2192, 2006.

[57] H. Xiang, H. Li, T. Fu, C. Huang, and X. Peng, “Formation of prismatic loops in AlN and GaN under nanoindentation Acta Materialia Formation of prismatic loops in AlN and GaN under nanoindentation,” *Acta Mater.*, vol. 138, no. November, pp. 131–139, 2017.

[58] K. Osamura, N. Shigehisa, and Y. Murakami, “Preparation and optical properties of Ga1x In x N thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 3432, 1975.

[59] R. Mohamad, A. Béré, J. Chen, and P. Ruterana, “Investigation of strain effects on phase diagrams in the ternary nitride alloys (InAlN, AlGaN, InGaN),” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 214, no. 9, 2017.

[60] R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, and L. T. Romano, “Phase separation in InGaN thick films and formation of InGaN/GaN double heterostructures in the entire alloy composition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 9, pp. 1089–1091, 1997.

[61] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, and S. M. Bedair, “Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 1, pp. 40–42, 1998.

[62] P. Ruterana, G. Nouet, W. Van Der Stricht, I. Moerman, and L. Considine, “Chemical ordering in wurtzite InxGa1-xN layers grown on (0001) sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 14, pp. 1742–1744, 1998.

[63] F. A. Ponce *et al.*, “Microstructure and electronic properties of InGaN alloys,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 240, no. 2, pp. 273–284, 2003.

[64] S. Y. Karpov, N. I. Podolskaya, I. A. Zhmakin, and A. I. Zhmakin, “Statistical model of ternary group-III nitrides,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 23, pp. 1–10, 2004.

[65] N. I. Podol’skaya, S. Y. Karpov, and A. I. Zhmakin, “Energy of mixing of Al x In y Ga1 − x − y N compounds,” *Tech. Phys. Lett.*, vol. 34, no. 5, pp. 370–372, 2008.

[66] N. Wieser, O. Ambacher, H. P. Felsl, L. Görgens, and M. Stutzmann, “Compositional fluctuations in GaInN/GaN double heterostructures investigated by selectively excited photoluminescence and Raman spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 26, pp. 3981–3983, 1999.

[67] N. Aïchoune, V. Potin, P. Ruterana, A. Hairie, G. Nouet, and E. Paumier, “An empirical potential for the calculation of the atomic structure of extended defects in wurtzite GaN,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 2–4, pp. 380–383, 2000.

[68] H. Lei, J. Chen, X. Jiang, and G. Nouet, “Microstructure analysis in strained-InGaN/GaN multiple quantum wells,” *Microelectronics J.*, vol. 40, no. 2, pp. 342–345, 2009.

[69] A. Joullié *et al.*, “Diagramme de phases et croissance par épitaxie en phase liquide du

GaxIn1-xSb To cite this version : HAL Id : jpa-00243802," 1974.

[70] T. Matsuoka, "Unstable mixing region in wurtzite In1-x-yGaxAlyN," vol. 190, pp. 19–23, 1998.

[71] S. F. Diaw Albarran and P. Peralta, Rodriguez, "Unstable states of InxAlyGa1-x-yN quaternary alloys," vol. 56, no. 2, pp. 132–134, 2010.

[72] T. Takayama, M. Yuri, K. Itoh, T. Baba, and J. S. Harris, "Analysis of phase-separation region in wurtzite group III nitride quaternary material system using modified valence force field model," *J. Cryst. Growth*, vol. 222, no. 1–2, pp. 29–37, 2001.

[73] I. Ho and G. Stringfellow, "Solid phase immiscibility in GaInN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. October, p. 2701, 1996.

[74] M. Ferhat and F. Bechstedt, "First-principles calculations of gap bowing in InxGa1-xN and InxAl1-xN qlloys: Relation to structural and thermodynamic properties," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 7, p. 75213, 2002.

[75] L. Teles, J. Furthmüller, L. Scolfaro, J. Leite, and F. Bechstedt, "First-principles calculations of the thermodynamic and structural properties of strained InxGa1-xN and AlxGa1-xN alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 4, pp. 2475–2485, 2000.

[76] H. Hirayama *et al.*, "Marked enhancement of 320-360 nm ultraviolet emission in quaternary In xAlyGa1-x-yN with In-segregation effect," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 2, pp. 207–209, 2002.

[77] J. J. Zhu *et al.*, "Contribution of GaN template to the unexpected Ga atoms incorporated into AlInN epilayers grown under an indium-very-rich condition by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)," *J. Cryst. Growth*, vol. 348, no. 1, pp. 25–30, 2012.

[78] J. L. Meijering, "Segregation in Regular Ternary Solutions Part II," *Philips Res. Reports*, vol. 6, no. 29, pp. 183–210, 1951.

[79] C. Hums *et al.*, "Metal-organic vapor phase epitaxy and properties of AlInN in the whole compositional range," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 2, 2007.

[80] K. Kazlauskas *et al.*, "Exciton hopping in In xGa 1-xN multiple quantum wells," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 71, no. 8, pp. 1–5, 2005.

[81] H. Schulz and K. H. Thiemann, "Crystal structure refinement of AlN and GaN," *Solid State Commun.*, vol. 23, no. 11, pp. 815–819, 1977.

[82] L. C. de Carvalho, A. Schleife, and F. Bechstedt, "Influence of exchange and correlation on structural and electronic properties of AlN, GaN, and InN polytypes," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 19, p. 195105, 2011.

[83] A. E. Mattsson *et al.*, "The AM05 density functional applied to solids The AM05

density functional applied to solids," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 84714, 2008.

[84] I. Gorczyca, S. P. Lepkowski, T. Suski, N. E. Christensen, and A. Svane, "Influence of indium clustering on the band structure of semiconducting ternary and quaternary nitride alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 7, pp. 1–11, 2009.

[85] K. Wang *et al.*, "Optical energies of AlInN epilayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, pp. 2008–2010, 2008.

[86] F. L. Zheng, J. M. Zhang, Y. Zhang, and V. Ji, "First-principles study of the perfect and vacancy defect AlN nanoribbon," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 17, pp. 3775–3781, 2010.

[87] A. Laugier, "Statistique des solutions solides quaternaires régulières dans les structures à deux sous-réseaux identiques," *J. Phys.*, vol. 36, no. 6, p. pp.555-558, 1975.

[88] T. Matsuoka, "Calculation of unstable mixing region in wurtzite In1-x-yGaxAlyN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 1, pp. 105–106, 1997.

[89] W. S. Karpov S Yun, "Suppression of phase separation in lnGaN due to elastic strain," *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 3, no. June, pp. 11–16, 1998.

[90] C. J. Humphreys, "Does In form In-rich clusters in InGaN quantum wells ?," *Philos. Mag.*, vol. 87, no. 13, p. pp.1971-1982., 2007.

[91] C. Stampfl and C. G. Van de Walle, "Theoretical investigation of native defects, impurities, and complexes in aluminum nitride," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 15, pp. 1552121–15521210, 2002.

[92] I. Gorczyca, A. Svane, and N. E. Christensen, "Theory of point defects in GaN, AlN, and BN: Relaxation and pressure effects," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 60, no. 11, pp. 8147–8157, 1999.

[93] Z. L. Miao *et al.*, "The origin and evolution of V-defects in In[sub x]Al[sub 1−x]N epilayers grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 2009, p. 231909, 2009.

[94] Q. Y. Wei *et al.*, "Compositional instability in InAlN/GaN lattice-matched epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 9, 2012.

[95] J. P. Hirth, J. Lothe, and S. Lehmann, *Theory of Dislocation*, vol. 30, no. 8. 1992.

[96] H. LEI, "Dislocations et puits quantiques dans les nitrures semiconducteurs III-V par des méthodes de dynamique moléculaire et du premier principe," 2009.

[97] I. Belabbas, J. Chen, and G. Nouet, "Electronic structure and metallization effects at threading dislocation cores in GaN," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 71–81, 2014.

[98] R. deWit, "Theory of disclinations: IV. Straight disclinations," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 77A, no. 5, p. 607, 1973.

[99] A. Béré and A. Serra, "Structure of [0001] tilt boundaries in GaN obtained by simulation with empirical potentials," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 66, no. 8, pp. 1–7, 2002.

[100] J. Chen, P. Ruterana, and G. Nouet, "Multiple atomic configurations of the a edge threading dislocation in GaN," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 82, no. 1–3, pp. 117–119, 2001.

[101] A. Fara, F. Bernardini, and V. Fiorentini, "Theoretical evidence for the semi-insulating character of AlN," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 3, pp. 2001–2003, 1999.

[102] I. Gorczyca *et al.*, "In-clustering effects in InAlN and InGaN revealed by high pressure studies," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 207, no. 6, pp. 1369–1371, 2010.

[103] G. Perillat-merceroz, G. Cosendey, J. Carlin, R. Butté, and N. Grandjean, "Intrinsic degradation mechanism of nearly lattice-matched InAlN layers grown on GaN substrates Intrinsic degradation mechanism of nearly lattice-matched InAlN layers grown on GaN substrates," *J. Appl. Phys.*, p. 63506, 2013.

Résumé

Pour la fabrication des transistors hyperfréquences de puissance à base de nitrures, l'alliage InAlN est considéré comme une meilleure barrière qu'AlGaN grâce à l'accord de maille pour une composition en indium voisine de 18 %. Ainsi le gaz d'électrons à deux dimensions (2DEG) est-il généré seulement par la polarisation spontanée dans une hétérointerface InAlN/GaN sans contrainte résiduelle pour une fabrication de transistors aux performances optimales. Cependant, durant sa croissance sur GaN, sa qualité cristalline se dégrade avec l'épaisseur et il se forme des défauts V au niveau de l'interface. Afin de déterminer les sources de ce comportement, nous avons mené une étude théorique par dynamique moléculaire et techniques ab initio pour analyser la stabilité et les propriétés des alliages des composés nitrures en nous focalisant particulièrement sur InAlN. L'analyse des diagrammes de phase a permis de montrer que cet alliage présente une large gamme d'instabilité en composition d'indium et un comportement différent d'InGaN sous compression avec une instabilité amplifiée sous forte pression. En déterminant la stabilité énergétique de la lacune d'azote en interaction avec l'indium, nous avons montré que ce défaut ponctuel autour duquel des atomes d'indium tendent à retrouver une longueur de liaison voisine de celle dans InN pouvait être un catalyseur pour la formation de clusters dans cet alliage. Ces clusters d'InN introduisent des niveaux donneurs profonds dans la bande interdite. En ce qui concerne les dislocations traversantes, nos résultats montrent qu'elles auront aussi tendance à capturer des atomes d'indium dans leur cœur pour minimiser leur énergie. Ainsi nous avons pu apporter les bases théoriques qui montrent que la lacune d'azote participe à la dégradation spontanée des couches d'InAlN et que les dislocations traversantes sont amenées à y participer en attirant les atomes d'indium et donc en renforçant la séparation de phase en leur voisinage.

Mots clés : Semi-conducteur nitrures, InAlN, InGaAlN, Séparation de phases, Dégradation d'InAlN, Dislocations, Lacune d'azote, Cluster InN, Dynamique moléculaire, Théorie de la fonctionnelle de la densité.

Abstract

For the fabrication of nitride-based power microwave transistors, the InAlN alloy is considered to be a better barrier than AlGaN thanks to the lattice match with GaN for an indium composition around 18%. Thus the two-dimensional electron gas (2DEG) is generated only by the spontaneous polarization at the AlInN/GaN heterointerface for a production of highest performance transistors. However, during its growth on GaN, its crystalline quality deteriorates with the thickness and V-defects are formed at the layer surface. To determine the sources of this behavior, we carried out a theoretical study by molecular dynamics and ab initio techniques to analyze the stability and the properties of alloys of nitride compounds, focusing particularly on InAlN. The analysis of the phase diagrams showed that this alloy has a wide zone of instability versus the indium composition and a different behavior with InGaN with amplified instability under high compressive strain. By determining the energetic stability of the nitrogen vacancy could be catalyst for forming clusters in this alloy. These InN clusters introduce deep donor levels inside the band gap. With regard to treading dislocations, our results show that they will also tend to capture indium atoms in their cores in order to minimize their energy. Thus, we have been able to provide a theoretical basis that show that the nitrogen vacancy participates in the spontaneous degradation of the AlInN layers and that the threading dislocations participate by attracting the indium atoms and thus reinforcing the separation of phase in their vicinity.

Keywords: Nitride semiconductors, InAlN, InGaAlN, Phases separation, InAlN degradation, Dislocations, N-vacancy, Clustering, Molecular dynamics, Density functional theory.