

Etude de la relaxation de contraintes dans la dégradation spontanée des couches d'InAlN par les calculs atomistiques des interactions entre des défauts ponctuels

Rofka Ramdani

▶ **To cite this version:**

Rofka Ramdani. Etude de la relaxation de contraintes dans la dégradation spontanée des couches d'InAlN par les calculs atomistiques des interactions entre des défauts ponctuels. Physique [physics]. Normandie Université, 2022. Français. NNT : 2022NORMC235 . tel-03865198

HAL Id: tel-03865198
https://theses.hal.science/tel-03865198

Submitted on 22 Nov 2022

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

Etude de la relaxation de contraintes dans la dégradation spontanée des couches d'InAlN par les calculs atomistiques des interactions entre des défauts ponctuels

Présentée et soutenue par
ROFKA RAMDANI

Thèse soutenue le 27/09/2022 devant le jury composé de		
M. OLIVIER HARDOUIN DUPARC	Chargé de recherche HDR, ECOLE POLYTECHNIQUE	Rapporteur du jury
MME MAYLISE NASTAR	Directeur de recherche, CEA Paris-Saclay	Rapporteur du jury
MME CHARLOTTE BECQUART	Professeur des universités, UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIE	Membre du jury
MME NOËLLE GOGNEAU	Directeur de recherche, Université Paris Saclay	Membre du jury
M. VIWANOU HOUNKPATI	, Université de Caen Normandie	Membre du jury
M. PIERRE RUTERANA	Directeur de recherche au CNRS, ENSICAEN	Président du jury
M. JUN CHEN	Professeur des universités, Université de Caen Normandie	Directeur de thèse

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

UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

ED 591 PSIME

CIMAP

Remerciements

Pendant de nombreuses années, j'ai fait un long voyage dans le monde de la recherche, et cette annexe du manuscrit me donne l'occasion d'exprimer mes remerciements à de nombreuses personnes que j'ai rencontrées au cours de ce voyage jusqu'à la rédaction de ma thèse de doctorat. Mon travail de thèse a été effectué au sein du laboratoire de recherche CIMAP (Centre de recherche sur les Ions, les MAtériaux et la Photonique). Je remercie la directrice du laboratoire, Isabelle MONNET pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire entre 2018 et 2022.

De nombreuses personnes ont contribué à la réussite de cette thèse et je tiens à toutes les remercier.

Tout d'abord, je voudrais remercier mon directeur de thèse, Jun CHEN, pour son implication, ses conseils tout au long de ma thèse, son soutien et son aide précieuse dans mon apprentissage de la modélisation, et ses encouragements lors du développement de ma recherche doctorale. Je le remercie pour sa sympathie et son accueil chaleureux quand j'ai eu besoin de son aide.

Une bonne thèse implique un bon encadrement. Cependant il y a par ailleurs beaucoup de personnes qui ont apporté leur expertise technique indispensable à l'aboutissement de mes travaux de thèse et à d'excellents résultats. Je suis très reconnaissante à Pierre RUTERANA de ses conseils au long de ma thèse, son savoir de longue date dans le monde de la croissance des nitrures III-V, son implication dans mon travail. Je tiens à remercier Viwanou HOUNKPATI, pour son aide pendant ma rédaction de thèse et tout au long de mes recherches, son implication quotidienne dans mon travail et sa grande sympathie. Je remercie nos collaborateurs qui m'ont apporté leur aide toujours bienveillante dans le cadre de ces travaux : Antoine BERE, et Imad BELABBAS, pour leur grande connaissance dans la modélisation. Je remercie également Quentin FOURREAUX pour son expertise en programmation et système.

J'ai été vraiment heureuse et plein d'enthousiasme par la qualité de mon jury de thèse.

Je transmets mes remerciements sincères aux membres de jury de thèse, les rapporteurs : Olivier HARDOUIN DUPARC, Maylise NASTAR ; les examinateurs : Charlotte BECQUART, Noëlle GOGNEAU, Pierre RUTERANA et Viwanou HOUNKPATI, pour avoir gentiment accepté de juger mon travail malgré leur emploi du temps chargé. Je les remercie d'avoir pris le temps de lire en détails mon manuscrit de thèse et d'avoir fait un rapport détaillé pour les rapporteurs.

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

Mes remerciements particuliers à tous les amis et collègues du laboratoire que j'ai rencontrés au cours de mon chemin de thèse, et doctorants pour leur écoute à toutes mes questions, leur aide toujours bienveillante face aux nombreuses démarches administratives, financières et humaines. J'ai également apprécié la compagnie des membres du groupe PM2E au CIMAP pour les journées du laboratoire et l'heure des pauses-café avec eux.

Merci, enfin, aux membres de ma famille, pour avoir consacré tant de temps et d'efforts à mon éducation et pour m'avoir toujours soutenue par leur amour et leur confiance tout au long de ma thèse, à commencer par mes parents Fatiha et Salah pour leur amour inconditionnel et leur générosité, mon mari avec lequel j'ai eu la chance de partager tous les bons et mauvais moments, et qui m'a patiemment écoutée et gardée fort à ses coté, mais surtout, d'avoir partagé son aide et son soutien effectif et un amour incomparable, mon frère Adam avec qui j'ai toujours eu une grande complicité, et tout le reste de ma famille qui m'ont inspiré les valeurs du travail, de l'amour et du respect, si importantes pour moi, je leur dédie ce travail. C'est une petite récompense après tant de temps.

Table des matières

Remerciements 1

Introduction générale 6

Chapitre I. Matériaux InAlN et la famille des III-N 9

I.1. Historique de la technologie des nitrures 9

I.2. Propriétés des matériaux III-V 10

I.2.1. Propriétés cristallines 11

I.2.2. Propriétés élastiques 13

I.2.3. Propriétés optoélectroniques 13

I.2.4. Effet de polarisation 15

I.2.4.1. Polarisation spontanée 16

I.2.4.2. Polarisation piézoélectrique 16

I.2.5. Propriétés des alliages InAlN 17

I.2.5.1. Paramètre de maille 17

I.2.5.2. Energie de la bande interdite 18

I.2.5.3. Polarisation spontanée et piézoélectrique 18

I.3. Problèmes de croissance et défauts structuraux 19

I.3.1. Défauts ponctuels 21

I.3.2. Défauts étendus 22

Chapitre II. Méthodes de simulation 25

II.1. Introduction 25

II.2. Modélisation moléculaire 26

II.2.1. Algorithme d'intégration 27

II.2.2. Conditions aux limites périodiques 28

II.2.3. Potentiels semi-empiriques : Stillinger-Weber (SW) 28

II.2.4. Paramètres du potentiel de Stillinger-Weber pour l'AlN, GaN et InN 31

II.3. Méthodes *ab initio* d'étude de la structure électronique 32

II.3.1. Equation de Schrödinger 33

II.3.2. Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation 34

II.3.2.1. Approximation de la densité locale (LDA) 34

II.3.2.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) 34

II.3.3. Pseudopotentiels 35

II.3.4. Calculs effectués dans le cadre de la thèse 36

II.4. Positionnement de l'étude et définition de l'énergie d'interaction 36

II.5. Conclusion 38

Chapitre III. Interaction entre deux défauts ponctuels dans les matériaux III-V 39
III.1. Méthode de modélisation 40
III.2. Interaction indium - indium dans l'alliage InAlN 42
III.2.1. Energie d'interaction pour In_In-AlN 42
III.2.1.1. Energie d'interaction par DFT (SIESTA) 42
III.2.1.2. Energie d'interaction par le potentiel Stillinger-Weber 43
III.2.2. Energie d'Interaction dans les autres nitrures III-N 47
III.2.3. Relaxation des contraintes 50
III.2.3.1. Analyse des longueurs de liaisons 51
III.2.3.2. Analyse des angles de liaisons 54
III.3. Interaction entre une lacune d'azote et un atome d'indium dans un alliage InAlN ..... .56
III.3.1. Interaction entre une lacune d'azote et un atome d'indium dans une matrice AlN 56
III.3.1.1. Energie d'interaction : code SIESTA 56
III.3.1.2. Energie d'interaction : potentiel Stillinger-Weber 58
III.3.2. Interaction entre une lacune d'azote et un atome d'aluminium dans une matrice InN ..... .60
III.3.3. Energie d'interaction dans les autres nitrures III-N 61
III.3.4. Positions favorables 63
III.3.5. Relaxation des contraintes 65
III.3.5.1. Longueurs de liaisons 65
III.3.5.2. Angles des liaisons 68
III.4. Discussion et conclusion 70
Chapitre IV. Formation et croissance des clusters InN dans InAlN 72
IV.1. Procédure de simulation 72
IV.2. Formation des petits clusters 75
IV.2.1. Interaction d'un cluster de deux atomes d'indium avec un troisième atome d'indium 75
IV.2.2. Interaction de l'atome In_S avec un cluster formé par une lacune Nv entourée par quatre atomes métalliques (C_{2InN_Nv}) 76
IV.2.2.1. Energie d'interaction du cluster C_{2MN_Nv} avec l'atome métallique 76
IV.2.2.2. Identification des positions favorables et non favorables 78
IV.2.3. Répartition de l'excès d'énergie des atomes dans une supercellule 81
IV.3. Effet de taille et de la concentration d'indium de cluster 83
IV.3.1. Energie d'interaction du C_{8AlN_Nv} et Al_S dans un matériau InN 87

IV.3.2. Identification des positions favorables et non favorables 88
IV.3.3. Répartition de l'excès d'énergie potentielle 91
IV.3.3.1. Répartition de l'excès d'énergie d'un cluster C_{8InN_Nv} seul.....92
IV.3.3.2. Répartition de l'excès d'énergie d'un atome d'indium seul dans AlN...93
IV.3.3.3. Répartition de l'excès d'énergie de C_{8InN_Nv}_In-AlN : cas de la position de l'énergie minimum (T_{C1}).....94
IV.3.3.4. Répartition de l'excès d'énergie de C_{8InN_Nv}_In-AlN : cas de la position de l'énergie maximale (T_{C2}).....96
IV.3.3.5. Répartition de l'excès d'énergie de C_{8InN_Nv}_In-AlN : cas de la position de l'énergie d'interaction nulle (T_{C3}) 98
IV.3.4. Cas d'un cluster InN sans lacune d'azote 99
IV.4. Conclusion.....100
Conclusion générale.....101
Perspectives.....104
Références 105
Résumé 119

Introduction générale

Depuis les années 50 (1), les avancées technologiques dans le domaine des semi-conducteurs (SC) sont devenues un élément indispensable de la vie courante, en raison de développements scientifiques importants. Le progrès de la technologie des semi-conducteurs a conduit à la mise au point d'une multitude d'applications, principalement dans les domaines de l'électronique, des télécommunications, de la défense et du spatial qui demandent de fortes densités de puissance à des fréquences élevées.

Depuis sa création, le marché de l'électronique de puissance a été largement tiré par les technologies à base de silicium (Si), en raison de leur maturité, de leur faible coût et de leur abondance. Néanmoins, les limitations physiques de cette technique ne lui donnent pas la possibilité de répondre à tous les nouveaux besoins. Ainsi, la communauté scientifique a prévu ces problèmes et s'est affairée à mettre sur le marché de nouveaux matériaux semi-conducteurs plus efficaces et performants pour l'électronique de puissance.

Parmi ces matériaux, les semi-conducteurs nitrures de l'élément III-V, AlN, GaN et InN ont une grande largeur de bande interdite directe à respectivement 6.2 eV, 3.3 eV et 0.7 eV (2), qui a permis d'obtenir un gain de performance important pour les applications microélectroniques et optoélectroniques. En effet, leurs propriétés remarquables et réfractaires permettent leur application dans des environnements difficiles (températures élevées, fortes puissances, ...). En raison de leurs gaps directs et leurs alliages AlGaN, InGaN et AlInN associés qui couvrent théoriquement tout le spectre de longueur d'onde visible et même au-delà (de l'ultra-violet (UV) lointain au proche infrarouge (IR)), ces matériaux sont de bons candidats pour des composants dans le domaine de l'optoélectronique en tant qu'émetteurs (LED bleue) ou détecteurs de lumières. En comparaison, d'autres semi-conducteurs tels que III-As et III-P ne couvrent que le spectre du jaune à l'IR.

D'autre part, les courtes longueurs de liaison des composés binaires (AlN, GaN et InN) conduisent à une énergie de liaison élevée. Par conséquent, les nitrures III ont une grande stabilité thermique et chimique. Ils peuvent donc supporter des conditions de travail difficiles telles que des hautes températures ainsi que des tensions et des courants élevés. Ces propriétés les destinent à de nombreuses applications dans les domaines civils et militaires : électronique de puissance, LEDs, ... Par exmple, les LEDs et lasers bleus sont maintenant disponibles dans le commerce et pour divers types d'éclairages.

Plus particulièrement, il reste quelques défis technologiques à relever, comme la fabrication de sources de lumière blanche sans avoir recours à l'utilisation d'un phosphore convertisseur, ou bien la fabrication de transistors à effet de champ, appelés aussi Transistors à Haute Mobilité Electronique (HEMT pour « High Electron Mobility Transistor ») à base de barrière AlInN épitaxié sur GaN, pouvant travailler avec de fortes densités de puissance à très haute fréquence.

Le principal inconvénient du III-N est qu'il n'existe pas de substrat natif approprié pour la croissance des dispositifs actifs ; ceci est à l'origine d'une forte déformation et d'une forte densité de défauts cristallographiques dans les hétérostructures qui dégradent la qualité des dispositifs.

De nos jours, le nitrure d'aluminium AlN est utilisé dans différents domaines de l'industrie des semi-conducteurs. Il est employé en combinaison avec le nitrure de gallium. Il est souvent utilisé comme couche tampon pour réduire les contraintes pendant la croissance du GaN (3) (4) (5) (6) (7). Son gap de 6.2 eV s'avère actuellement être un frein au développement et à la mise sur le marché de la technologie AlN dans le secteur de l'optoélectronique. Très peu d'études par photoluminescence (8) (9) (10) (11) existent en tenant compte de la difficulté technologique à réaliser des lasers présentant des énergies voisines du gap de AlN. En 2001, une étude théorique (12) a montré que des HEMTs basés sur InAlN devraient avoir de meilleures performances que ceux utilisant des barrières AlGaN, et ce grâce à la charge induite par une polarisation spontanée plus forte dans AlInN conduisant à une densité plus élevée du 2DEG. Ainsi, la seule utilisation de AlN reste principalement limitée au domaine de la recherche. Par ailleurs, de nombreuses études ont été focalisées sur l'amélioration de sa qualité cristalline. En effet, les films minces épitaxiés possèdent généralement une densité importante de défauts structurels qui portent atteinte à leurs propriétés physiques : défauts ponctuels, dislocations... Ces défauts représentent la cause principale de dégradation des matériaux III-V : apparition de défauts macroscopiques, augmentation de la rugosité de surface, diminution des performances optiques.

La croissance de l'alliage $In_xAl_{1-x}N$ sur un substrat de GaN peut avoir un accord de maille parfait avec $x=0.18$, limitant ainsi la quantité de dislocations traversantes. Cependant pendant et après la croissaince des couches InAlN, la qualité des couches se dégrade. Plusieurs pistes ont été envisagées pour comprendre les mécanismes de cette dégradation. Nous avons proposé de suivre celle de la dégradation par ségrégation de phases due à la relaxation de contraintes, en présence des défauts dans InAlN. En étudiant les interactions entre les éléments d'alliages et les défauts ponctuels, nous allons tenter de montrer, avec la simulation numérique en utilisant le potentiel Stillinger-Weber, que la relaxation de contraintes générée par cette interaction pourrait être à l'origine de la séparation de phases. Ce même principe est appliqué aux autres matériaux InGaN et AlGaN, et également au phénomène de croissance des clusters InN dans InAlN.

La présentation de ce travail est organisée en quatre chapitres :

Le Chapitre I présente les propriétés structurelles (structure wurtzite), physiques et élastiques des nitrures III-N et leurs domaines d'applications. Nous discutons des propriétés optoélectroniques et de polarisation, les origines de la polarisation spontanée et piézoélectrique. Nous nous sommes ensuite intéressés aux alliages notamment l'alliage InAlN pour lesquels nous avons récapitulé les principales propriétés structurelles. Finalement, nous avons mentionné les problèmes liés à la dégradation des couches InAlN pendant la croissance, notamment les défauts cristallographiques rencontrés dans la structure wurtzite à la fin de ce chapitre.

Le Chapitre II concerne les deux méthodes théoriques utilisées durant ce travail. Nous détaillons notre investigation théorique en commençant d'abord par une attention particulière sur la définition de la dynamique moléculaire « statique » utilisant le potentiel empirique Stillinger-Weber (SW) pour traiter efficacement des systèmes de grandes tailles. Nous avons ensuite présenté d'autres potentiels utilisés dans l'étude des semi-conducteurs. Cependant, on cherche également à accéder aux propriétés électroniques, et à valider notre modèle et dans ce cas, une modélisation ab initio doit être réalisée. Le calcul du premier

principe a été implémenté afin d'obtenir des résultats plus précis. Nous donnons un aperçu de notre démarche qui suit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette dernière approximation est utilisée dans cette thèse à travers le code de calcul (SIESTA). Enfin l'énergie d'interaction est définie.

Le Chapitre III est consacré à une analyse approfondie des interactions de deux types de défauts ponctuels importants et différents : 1) deux défauts métalliques de substitution et 2) une lacune d'azote et un défaut métallique de substitution. Ces interactions pourraient être à la base de la relaxation des contraintes internes dans les matériaux III-N (AlN, GaN et InN). Nous avons calculé l'énergie d'interaction de ces défauts dans ces matériaux. Les distributions des longueurs de liaisons et des angles de liaisons des atomes sont analysées dans AlN, GaN et InN. Ces résultats sont utilisés pour expliquer le comportement énergétique prédit par le potentiel *(SW)*.

Le Chapitre IV présente une étude détaillée de la formation d'un cluster AlN ou InN et son interaction avec un atome d'indium ou un atome d'aluminium respectivement. Nos calculs montrent que le cluster InN dans un matériau AlN est le cas le plus favorable à la ségrégation et qu'on peut avoir des positions relaxées. Nous avons étudié l'effet de taille du cluster en commençant par un petit cluster de 2 Å jusqu'à 18 Å. Nous avons analysé le rôle de la lacune en faisant des études d'interaction entre un atome de substitution et un cluster avec ou sans lacune. Nous avons constaté que la lacune et la taille de cluster ont peu d'effet sur le comportement et la relaxation des positions des atomes.

Enfin, une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives viendront clôturer ce travail de thèse.

Chapitre I. Matériaux InAlN et la famille des III-N

Nous avons vu, au cours des dernières années, l'émergence d'une nouvelle catégorie de dispositifs à base de nitrures destinée aux applications de puissance et à haute fréquence. Avec le nitrure d'aluminium (AlN) et ses alliages, il a été possible de réaliser des transistors à haute mobilité électronique (HEMTs) permettant d'atteindre des performances en puissance hyperfréquence plus élevées qu'avec les technologies courantes comme le silicium-germanium (SiGe), le silicium (Si), le nitrure de gallium (GaN), l'arséniure de gallium (GaAs), ou encore le phosphure d'indium (InP). Les matériaux nitrures (III-N) ont atteint ces performances grâce aux spécificités des structures cristallographiques qui leur confèrent des propriétés en adéquation avec les applications visées.

Ce chapitre introductif commence par un rappel des différentes technologies de composants hyperfréquences de puissance et la description de leurs domaines d'application. Ensuite seront présentées quelques propriétés des nitrures III-V (matérielles, optiques, électriques et mécaniques) ainsi que l'alliage InAlN qui est un matériau peu étudié par rapport aux autres composés nitrures. Enfin, nous présenterons les défauts cristallographiques rencontrés dans la structure wurtzite qui provoquent la dégradation des couches pendant la croissance d'InAlN.

I.1. Historique de la technologie des nitrures

La progression des composés III-V (AlN, GaN et InN) a été très spectaculaire. En 1862, le premier échantillon de nitrure d'aluminium (AlN) a été élaboré par Briegleb et Geuther lors d'une association directe de l'aluminium avec l'azote à 700°C (13).

Plus tard ont été trouvé d'autres techniques de synthèse qui ont abouti à l'obtention de poudres d'AlN. Aujourd'hui, nous nous intéressons aux procédés de production de couches épitaxiales d'AlN qui sont utilisées en microélectronique (14).

Le premier échantillon nitrure de gallium (GaN) a été synthétisé avec un mélange de gaz ammoniac condensé et de tribromure de gallium, par Johnson et al. (15) en 1932, et par Juza et Hahn (16) qui déterminent en 1938 que la structure cristalline était wurtzite dans des conditions standard de pression et de température. Les toutes premières applications de GaN sont apparues en optoélectronique avec le modèle de diode électroluminescente par Pankove et al. (17).

Néanmoins, les obstacles rencontrés, tels que la disposition d'un substrat adéquat et la croissance de couches de qualité optimale indispensables au développement de ses composants, ont retardé les travaux de recherche dans le domaine du GaN. Il faudra attendre les années 1970 pour que le développement du premier transistor soit mis au point, et 1993 pour voir le premier transistor AlGaN/GaN de Khan et al. (18). Ce retard est expliqué par la difficulté rencontrée dans la synthèse du AlN massif, qui n'a pas encore trouvé de solution satisfaisante.

La qualité du GaN a été optimisée par la technique MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) sur un substrat de saphir en employant une couche tampon d'AlN. En 1986,

Amano et al. ont réussi à faire croître une couche de GaN avec des propriétés morphologiques, optiques et électriques fortement améliorées par une croissance MOCVD sur un substrat de saphir et par le biais d'une couche de nucléation d'AlN au début de la période de croissance pour permettre de fabriquer des couches de bien plus haute qualité (19).

La technologie GaN a été remplacée au début des années 1980 par celle du magnésium (20) (21), ce qui a naturellement conduit à la réalisation de diodes électroluminescentes (LED) telles que les LED UV (22) (23), les LED violettes (24) et les lasers (25).

L'histoire de l'InN a été plus tourmentée. En 1910 (26), l'InN a été synthétisé pour la première fois. Plus tard en 1972, il a été élaboré à l'aide d'un procédé de pulvérisation par radio-fréquence (27).

En 2001, Kuzmík (28) a suggéré de remplacer l'AlGaN par de l'InAlN ternaire afin d'améliorer la fiabilité des HEMTs. Les systèmes InAlN/GaN offrent en effet plusieurs avantages prévisibles par rapport aux hétérostructures AlGaN/GaN. Plus particulièrement, en variant le rapport Al sur In, on peut faire varier la déformation, en préservant une densité de feuillets électroniques élevée, et en réduisant la dégradation du dispositif liée à la relaxation de la déformation observée dans les HEMTs AlGaN/GaN. Cette déformation peut être totalement supprimée par la croissance d'hétérostructures à réseau apparié InAlN/GaN. On peut trouver beaucoup plus d'autres détails dans les revues de Jan et al. (29), Bhuiyan et al. (30), et Vurgaftman et al. (31).

A présent, la recherche sur ces matériaux nitrurés, notamment l'alliage InAlN, a connu des avancées notables, encourageant la production et la commercialisation de composants optoélectroniques et électroniques de haute performance. Cependant, malgré les efforts de recherche intenses déployés dans le monde entier, il reste encore beaucoup à faire pour améliorer la qualité des dispositifs à base de nitrure. En particulier, pour les matériaux AlN et leurs alliages InAlN, ils souffrent de déséquilibres de réseau et du manque de substrats adaptés, ce qui engendre des contraintes internes importantes et des séparations de phase, ou des défauts préjudiciables aux propriétés structurelles et physiques.

I.2. **Propriétés des matériaux III-V**

Les matériaux nitrures se distinguent par plusieurs caractéristiques. Le Tableau I-1 rassemble les principales propriétés électriques et physiques de ces divers matériaux semi-conducteurs. Une forte énergie de bande interdite entraîne un champ de claquage important, ce que l'on peut considérer comme un atout pour les applications de puissance. Selon le Tableau I-1, l'AlN et le GaN ont des propriétés plus intéressantes que GaAs, InN et 4H-SiC. L'AlN est un excellent candidat et offre de nombreuses opportunités. Seulement, la disponibilité en taille raisonnable avec des propriétés électriques bien maîtrisées paraît être délicate, ce qui limite son élaboration. En outre, l'AlN a une haute vitesse de saturation, idéale pour les utilisations à haute fréquence. En effet, même si la valeur de la mobilité de AlN est relativement inférieure à celle de GaN, elle est suffisante pour un fonctionnement à haute puissance. De plus, la conductivité thermique est un critère important pour définir la chaleur susceptible d'être dissipée par le composant. L'augmentation de la chaleur rend difficile le fonctionnement à très haute température, il est par conséquent indispensable que les dispositifs aient une très bonne conductivité thermique. La valeur de la conductivité thermique de l'AlN est plus élevée que celle de l'InN et du GaN.

Propriétés	GaN	GaAs	4H-SiC	AlN	InN
Energie de bande interdite Eg (eV)	3.4	1.42	3.25	6.2	0.7
Champ de claquage E_{br} (MV/cm)	3.3	0.4	3	8.4	1.2
Vitesse de saturation v_{sat} (x 10^7cm/s)	2.5	1.3	2	2.1	1.8
Mobilité des électrons μ_e (cm^2/V. s)	900 2000*	8500	800	300	3.6
Conductivité thermique K (W/cm. K)	1.7	0.5	4.5	2	1.8
Permittivité relative ε_r	9.5	11.5	10	9.14	15.3

Tableau I-1 : Propriétés intrinsèques des différents matériaux semi-conducteurs à 300K (32)

** Hétérostructure AlGaN/GaN*

I.2.1. Propriétés cristallines

Les matériaux semi-conducteurs à base de nitrure binaires se cristallisent sous deux formes : la structure type zinc-blende (phase cubique) et la structure type wurtzite (phase hexagonale). L'obtention d'une structure cristalline est liée aux conditions de croissance ainsi qu'à la symétrie de surface du substrat. La structure cubique zinc-blende thermodynamiquement métastable qui peut être obtenue par croissance dans des conditions hors équilibre thermodynamique (basse température) ne sera pas abordée.

La structure de la wurtzite est la forme cristalline utilisée de préférence pour la production de composants électroniques car elle est la plus stable sur le plan thermodynamique et dispose de propriétés physiques intéressantes, telles que la présence de champs de polarisation piézoélectrique et spontanée. Le caractère ionique de la liaison III-N offre une stabilité élevée à la structure, en raison de la forte électronégativité de l'atome d'azote.

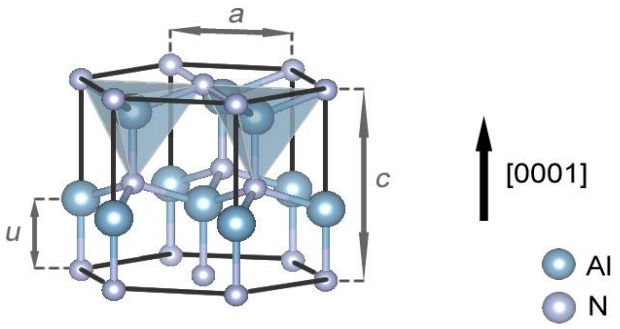


Figure I-1 : Structure cristallographique wurtzite (phase hexagonale) du AlN

La Figure I-1 montre la maille élémentaire d'une structure wurtzite définie par les trois paramètres de maille : a (côté de l'hexagone de base de même longueur), c (hauteur de la maille élémentaire) qui est la distance entre deux atomes de nature identique suivant la direction [0001], et u le paramètre interne (longueur de la liaison entre les deux atomes III et N les plus proches suivant [0001]).

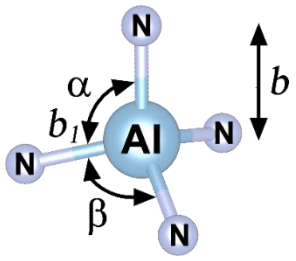


Figure I-2 : Tétraèdre formé par les liaisons entre l'atome métallique Al et les atomes d'azote N

Selon la théorie des groupes, la structure wurtzite fait partie du groupe de symétrie $P6_3mc$ (C_{6v}^4). Elle est composée de deux sous réseaux hexagonaux compacts, l'un constitué d'éléments III et l'autre d'atomes d'azote (N), enchevêtrés et décalés suivant l'axe [0001] de 5/8 de la maille élémentaire. Dans un cristal wurtzite idéal, la relation entre ces trois paramètres devrait être $u = \frac{3}{8} = 0.375$ et $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$ ce qui donne des tétraèdres régulièrement répartis (chaque atome est attaché à quatre atomes voisins, dont trois sont dans le même plan cristallographique perpendiculaire à l'axe c). Pour les angles entre ces liaisons $\beta = \alpha$.

Cependant, la structure III-N de la wurtzite s'écarte légèrement de la structure parfaite. De ce fait, les atomes des éléments III se trouvent dans un environnement tétraédrique légèrement déformé. En conséquence, la somme des moments dipolaires est non nulle étant donné que l'atome d'azote, plus électronégatif, présente une charge négative et que l'atome de l'élément III moins électronégatif a une charge positive.

La croissance du matériau se fait selon l'axe c. La structure cristalline d'un semi-conducteur III-N est schématisée sur la Figure I-1.

Les paramètres de maille sont indiqués dans le Tableau I-2.

Paramètre de maille à 300K	**AlN**	**GaN**	**InN**
A (Å)	3.111	3.189	3.544
C (Å)	4.978	5.185	5.718
***u* (Å)**	0.380	0.376	0.377
c/a	1.601	1.626	1.609
***b*, b_1 (Å)**	1.959	1.904	2.195
α, β (°)	109.47	109.47	109.47
(α_a) ($10^{-6}K^{-1}$)	3.0	4.3	3.0
(α_c) ($10^{-6}K^{-1}$)	2.2	3.8	4.0
Longueur des liaisons (Å)	1.89	1.94	2.15

Tableau I-2 : Les paramètre de maille (en Å) des structures cristallines de type wurtzite et leurs coefficients de variation thermique (α_a et α_c) sont présentés pour le GaN, l'AlN et l'InN à 300K (33) (34) (35) (36)

A noter que ces valeurs sont celles de matériaux massifs et qu'elles peuvent différer pour des couches épitaxiées à cause, notamment, de contraintes, de défauts et d'impuretés.

I.2.2. **Propriétés élastiques**

Les performances des composants optoélectroniques dépendent fortement de la technique de croissance des couches épitaxiées et du choix du substrat.

La croissance en hétéroépitaxie d'un matériau sur un substrat en désaccord de maille entraîne nécessairement l'apparition de contraintes élastiques dans le plan de croissance. Les déformations et les contraintes du matériau qui en résultent sont déterminées par les lois de l'élasticité linéaire (loi de Hooke) :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \qquad \textit{I-1}$$

où σ_{ij} et ϵ_{kl} sont respectivement des tenseurs de contraintes et de déformation d'ordre 2 dans la couche, k représente le plan considéré, alors que l représente la direction de la déformation, et C_{ijkl} est le tenseur de module élastique d'ordre 4.

On peut simplifier les écritures tensorielles, sous la forme d'une matrice 6×6 en remplaçant les indices *xx*, *yy*, *yz*, *zx*, *xy* par {1, 2, 3, 4, 5, 6} (simplifiée dans l'équation I-2 pour prendre en compte les symétries d'une structure hexagonale), les tenseurs des contraintes et des déformations devenant alors des vecteurs à 6 composantes.

Dans un repère orthonormé (*x*, *y*, *z*), avec *x* et *y* compris dans le plan de croissance (*x*=*y*) et *z* perpendiculaire au plan de croissance, les tenseurs des coefficients élastiques s'écrivent de la manière suivante (37) :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \qquad \textit{I-2}$$

I.2.3. **Propriétés optoélectroniques**

Les propriétés optiques et électroniques sont gouvernées par la structure de bandes électroniques, qui est le paramètre essentiel pour la réalisation de dispositifs. Un des points importants de la structure de bande est la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande valence et le minimum de la bande de conduction, qui nous donne la valeur de la bande interdite (ou gap du semi-conducteur).

L'énergie de bande interdite directe des nitrures d'éléments III varie de 0.7 eV pour InN (38) à 3.4 eV pour GaN (39) et atteint 6.2 eV pour AlN (40) (à température ambiante $T = 300K$). Ce qui permet de former facilement des alliages qui couvrent un très large spectre de

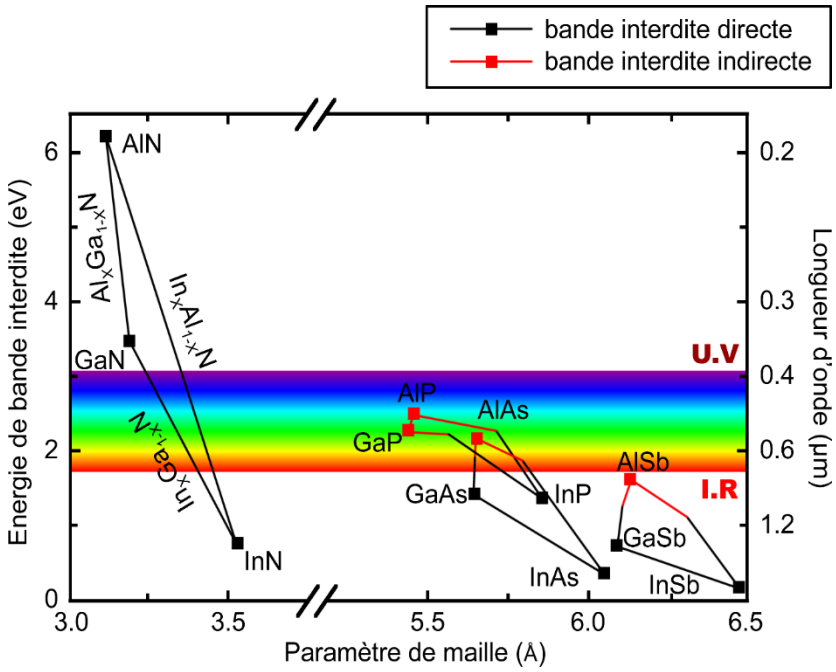


Figure I-3 : Bande interdite et longueurs d'onde correspondantes pour les alliages ternaires dans matériaux nitrures III-V en fonction de leur paramètre de maille

longueurs d'onde allant de l'infrarouge (1.55 µm) jusqu'à l'ultraviolet profond (200 nm) en passant par toute la gamme visible (voir Figure I-3).

La Figure I-4 montre les structures des bandes de GaN, AlN et InN dans la phase cristalline wurtzite. Ces structures de bandes ont été déterminées par Goano et al. à partir de la méthode empirique du pseudo-potentiel pour le GaN et l'AlN (41) et par Janotti et al. à partir de calculs de paramètres hybrides pour l'InN (42). On remarque que l'allure générale des structures de bandes est la même pour les trois semi-conducteurs, mis à part pour les hautes énergies. Ceux-ci ont un gap direct car leur maximum de bande de valence et leur minimum de bande de conduction sont tous deux alignés dans « l'espace des K » au centre de la zone de Brillouin.

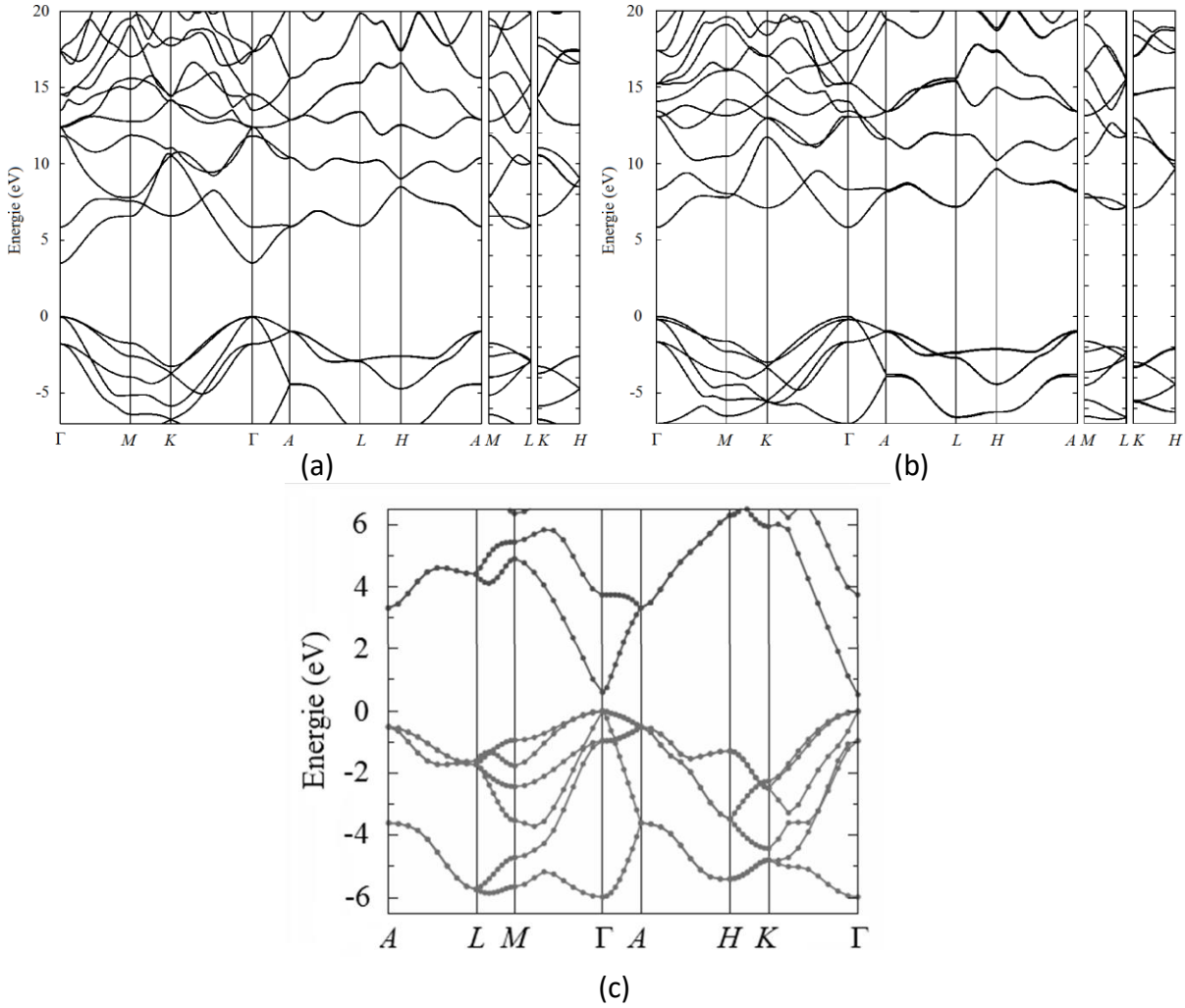


Figure I-4 : Structures de bandes du GaN (a) (43) de l'AlN (b) (43) et de l'InN (c) (44)

Outre les propriétés optiques intéressantes des nitrures d'éléments III citées précédemment, les propriétés de transport d'AlN en font un matériau propice à la réalisation de dispositifs fonctionnant à haute fréquence et avec des puissances de travail importantes. En effet, AlN possède une bande interdite très importante et une forte énergie de liaison (11.5 eV) (45), ce qui conditionne une bonne tenue en température ainsi qu'une forte capacité à supporter des tensions de polarisation élevées. L'utilisation de matériaux à grande bande interdite permet aussi d'accroître considérablement la discontinuité des bandes. Ainsi la densité de porteurs du gaz d'électrons bidimensionnel devient très importante (>>2000 cm^{-2}), ce qui entraîne un courant de sortie très élevé. D'autre part, la polarisation spontanée couplée à la réalisation d'hétérojonctions de type (Al, Ga) N/GaN permet l'obtention de gaz bidimensionnel d'électrons à haute mobilité et ayant une densité de charges pouvant aller jusqu'à $2x10^{13}$ cm^{-2} soit 5 à 10 fois plus que dans les semi-conducteurs classiques comme le GaAs, ...

I.2.4. **Effet de polarisation**

La structure wurtzite est le siège de polarisations spontanées et piézoélectriques qui influent sur le fonctionnement des dispositifs à base de matériaux nitrures.

I.2.4.1. Polarisation spontanée

Dans le cas de semi-conducteurs de type wurtzite fortement ioniques, la distribution des densités électroniques autour des différents atomes chargés négativement et positivement fait que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. La somme vectorielle des moments dipolaires $\vec{P_i}$ de chaque liaison Al-N forme un moment dipolaire $\vec{P}$ parallèle à l'axe c (Figure I-5). Cela donne lieu dans le cristal à un ensemble de dipôles orientés suivant le même axe qui sont à l'origine d'une polarisation macroscopique non nulle. Cette polarisation est appelée polarisation spontanée car ce phénomène existe en l'absence de toute contrainte extérieure. L'effet de cette polarisation spontanée dans l'AlN se traduira par la création d'une succession de dipôles électriques suivant la direction [0001] qui sont à l'origine d'un champ électrique $\vec{E}$ dans le sens opposé à cette polarisation. En volume, la symétrie suivant l'axe c fait que le gradient de la polarisation et la densité de charges liées au volume sont nuls. Par contre la discontinuité de cette polarisation spontanée va entraîner la création de charges surfaciques (Figure I-5).

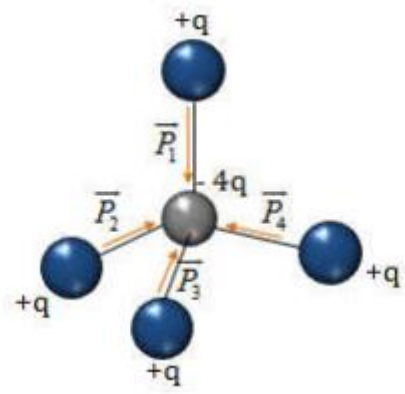


Figure I-5 : Polarisation spontanée et répartition des charges dans une structure wurtzite de III-N (32)

I.2.4.2. Polarisation piézoélectrique

Dans les semi-conducteurs nitrures d'éléments III à phase wurtzite, et sous l'effet d'une contrainte mécanique extérieure orientée suivant l'axe [0001], une polarisation piézoélectrique P_{PE} est induite. Cette polarisation est due à la déformation des liaisons covalentes entre les atomes d'indium ou d'aluminium et leurs voisins d'azote, et vient s'ajouter à la polarisation spontanée déjà existante à l'état relaxé du matériau. La polarisation piézoélectrique des alliages ternaires InAlN, est calculée selon la loi de Hooke (46).

L'équation I-3 permet de calculer directement cette composante en utilisant les coefficients élastiques définis dans le paragraphe précédent.

$$P_{PE} = 2\frac{a - a_0}{a_0}\left(e_{31} - e_{33}\frac{C_{13}}{C_{33}}\right) \qquad I\text{-}3$$

où le terme $\frac{a-a_0}{a_0}$ représente la déformation interne, a_0 est le paramètre de maille intrinsèque du matériau et a est la constante de maille induite par la contrainte appliquée. Les paramètres C_{13} et C_{33} représentent les constantes élastiques du matériau et e_{31}, e_{33} représentent les coefficients piézoélectriques.

En résumant, la polarisation totale d'un semi-conducteur III-V nitruré est obtenue à partir de deux composantes : spontanée et piézoélectrique, toutes deux orientées parallèlement à l'axe c, et leur direction est dépendante de l'orientation du cristal. La polarisation totale se définit par la relation suivante :

$$\vec{P} = \overrightarrow{P_{SP}} + \overrightarrow{P_{PE}} \qquad I\text{-}4$$

où $\overrightarrow{P_{SP}}$ est une constante propre à chaque matériau et $\overrightarrow{P_{PE}}$ est fonction de a_0.

I.2.5. Propriétés des alliages InAlN

En raison de ses conditions de croissance instables, l'InAlN est l'alliage de nitrure ternaire le moins bien caractérisé : ses propriétés sont beaucoup moins connues que celles de l'AlGaN et de l'InGaN. Les principales caractéristiques de l'InAlN sont sa large bande interdite de 0.7 eV à 6.2 eV et l'adaptation du réseau de l'$In_{0.18}Al_{0.82}N$ au GaN (47). Cet alliage possède un indice de réfraction élevé, ce qui n'est pas le cas du GaN, et une bande interdite directe d'environ 5 eV, qui est plus importante que celle du GaN (3.5 eV).

Le gaz d'électrons bidimensionnel (2DEG) d'où provient le nom de ces dispositifs (transistor à haute mobilité électronique ou HEMT) est attribuable à la charge plus élevée induite par la polarisation dans l'AlInN et aux champs piézoélectriques. Toutefois, le décalage de réseau entre l'AlGaN et le GaN dans ces hétérostructures provoque une déformation qui entraîne la dégradation du dispositif par la génération de défauts.

Le fait que l'on puisse faire croître de l'InAlN/GaN à réseau adapté supprime la dégradation provoquée par la déformation des HEMT à base de GaN et la piézopolarisation, ce qui améliore éventuellement la stabilité de l'hétérostrucure (48). Outre les HEMT, des couches ultrafines d'InAlN sont employées dans les réflecteurs de Bragg distribués (DBR) (43), (49), (50). Ces hétérostructures constituent des éléments indispensables pour les dispositifs optoélectroniques avancés (c'est-à-dire Diode laser à cavité verticale émettant par la surface (VCSEL)).

Il existe d'autres applications de l'InAlN consistant à réaliser des prototypes comme les dispositifs thermoélectriques, (51) et des photodiodes ultraviolettes. (52)

I.2.5.1. Paramètre de maille

Dans le cas des alliages, les paramètres du réseau de ces composants ternaires peuvent être calculés en utilisant une combinaison linéaire des composés parents (les composants binaires), et ceci est connu comme la loi empirique de Vegard (53). En considérant que a_1 et a_0 sont les binaires avec x la fraction molaire de a_1. A titre d'illustration, le paramètre de maille dans le plan pour un film d'$In_xAl_{1-x}N$ vaut :

$$a(x) = xa_1 + (1-x)a_0 \qquad I\text{-}5$$

où a_0 et a_1 sont les paramètres de maille dans le plan du AlN et de l'InN, et x la fraction molaire d'indium.

I.2.5.2. Energie de la bande interdite

La possibilité de former des alliages ternaires à partir des matériaux GaN, AlN et InN est un grand avantage par rapport à d'autres matériaux à grand gap comme le SiC permettant des applications de puissance. Cette possibilité offre de nombreuses solutions pour la fabrication de composants électroniques et optoélectroniques. En effet, la formation d'alliages ternaires permet de créer des matériaux semi-conducteurs avec une largeur de bande interdite comprise entre deux extrêmes correspondant aux gaps des semi-conducteurs binaires utilisés. La valeur de l'énergie de la bande interdite d'un alliage ternaire $A_xB_{1-x}N$ est calculée à partir de la formule de la loi de Vegard (16) :

$$E_g(A_xB_{1-x}N) = xE_g(AN) + (1-x)E_g(BN) - x(1-x)b(ABN) \qquad I\text{-}6$$

où $E_g(AN)$ et $E_g(BN)$ sont respectivement les valeurs de bande interdite de AN et BN ; x est la concentration atomique de l'élément A et $b(ABN)$ est un coefficient de courbure (bowning) qui dépend de l'alliage. Les valeurs du paramètre de courbure sont respectivement de 1 eV (54), 3 eV (55) et 2.5 eV (56) pour l'AlGaN, l'InAlN et l'InGaN.

I.2.5.3. Polarisation spontanée et piézoélectrique

La polarisation spontanée s'écrit donc à partir des valeurs connues pour GaN, AlN et InN par les relations empiriques suivantes :

Pour les trois binaires AlN, GaN et InN, cette polarisation est négative, soit respectivement -0.090 C.m^{-2}, -0.034 C.m^{-2} et -0.042 C.m^{-2} (57). Cependant, le signe négatif indique une polarisation dans la direction opposée à la direction de croissance [0001].

La loi de Vegard corrigée peut être utilisée en première approximation pour déterminer la polarisation de l'alliage (58) (59), comme par exemple pour InAlN :

$$P_{SP}(Al_xIn_{1-x}N) = -0.090 * x - 0.034 * (1-x) + 0.070 * x * (1-x) \qquad I\text{-}7$$

La Figure I-6, représente l'évolution de la polarisation totale (spontanée et piézoélectrique) en fonction de x dans les alliages l'$In_{1-x}Al_xN$, l'$Ga_{1-x}In_xN$ et l'$Ga_{1-x}Al_xN$.

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

Dans le cas particulier de l'InAlN, la fraction molaire d'aluminium détermine la nature de la contrainte. Si cette fraction est supérieure à 0.82, alors la contrainte est en extension, si elle est inférieure à 0.82, il s'agit d'une compression. Si la fraction est de 0.82 ($In_{0.18}Al_{0.82}N$), la croissance se fait en accord de maille et la polarisation piézoélectrique disparaît (46).

Il est à noter que la couche subissant la contrainte biaxiale doit être suffisamment fine pour ne pas se libérer de cette contrainte (par exemple par création de défauts comme des dislocations). On remarque également que pour l'hétérostructure $In_xAl_{1-x}N$/GaN, la polarisation piézoélectrique est nulle pour un taux d'indium d'environ 17%. Cela signifie que l'$In_{0.17}Al_{0.83}N$ n'est pas contraint mécaniquement sur GaN, et donc que ces deux matériaux ont le même paramètre de maille c (60).

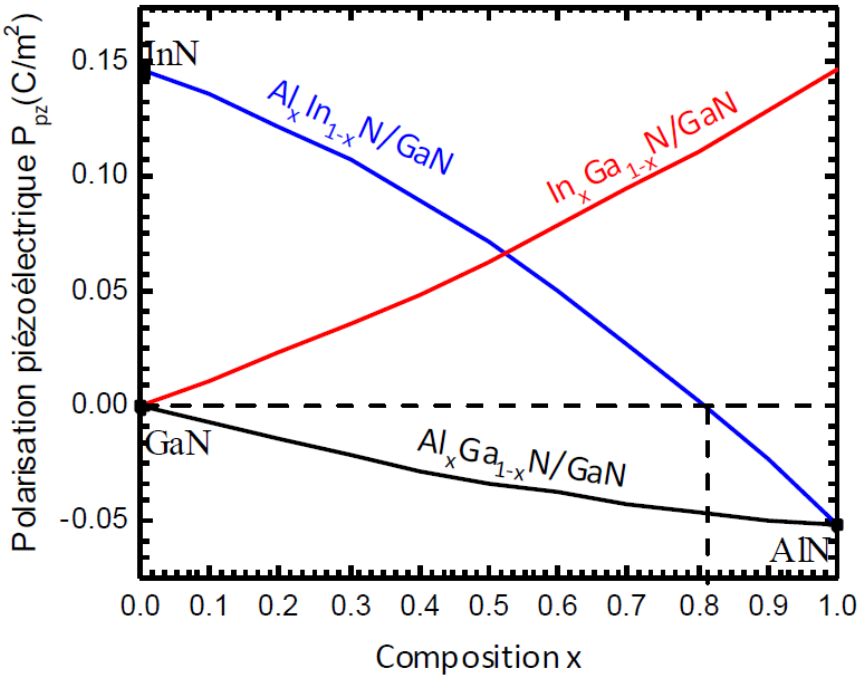


Figure I-6 : Evolution de la polarisation totale (spontanée et piézoélectrique) en fonction de x dans l'$In_{1-x}Al_xN$ (32)

I.3. **Problèmes de croissance et défauts structuraux**

La croissance de l'InAlN est un défi pour le développement de ce matériau. En effet, il n'est pas possible de le fabriquer de manière massive. Il est donc déposé en film fin sur des substrats de GaN, en raison de son accord de maille avec ce substrat à une composition d'indium de 18% lors de la croissance le long du [0001].

Le substrat GaN est déposé sur du saphir (Al_2O_3) ou du carbure de silicium (SiC) par la technique d'épitaxie en phase vapeur à des organométalliques à des températures comprises entre 800 et 900°C. On cherche à réaliser en effet un alliage à base d'InN et AlN, dont les températures de croissance respectivement de ≈500°C et 1300°C, la température de croissance de l'alliage InAlN valant ≈875°C. On cherche à réaliser en effet un alliage à base d'InN et AlN, dont les températures de croissance sont de ≈500°C, 1300°C respectivement, la température de croissance de l'alliage InAlN valant ≈875°C. Néanmoins la croissance de ces alliages n'est pas évidente, même à cette composition, une dégradation de la qualité de ses cristaux se produit avec l'augmentation de l'épaisseur au cours de la croissance (61).

Il est clair que de nombreuses raisons rendent difficile la croissance d'hétérostructures InAlN sur des substrats GaN déposés sur du saphir (62) (12), du silicium (63) ou du SiC (64). Premièrement, les composés binaires (InN, AlN) possèdent des propriétés physiques très diverses (le paramètre de réseau, les longueurs et énergies de liaison, les propriétés élastiques, les températures de croissance, le coefficient de dilatation thermique, …) (40) (65). Par conséquent, la séparation des phases et l'inhomogénéité de la composition sont attendues (66).

Deuxièmement, l'utilisation de substrats étrangers conduit à la formation d'une grande variété de défauts étendus qui sont causés par la différence de paramètre de maille (dislocations traversantes (67), défauts d'empilement (68) (69) et domaines d'inversion (70))

à l'intérieur des couches du modèle qui peuvent être multipliés dans les couches supérieures actives. Bien sûr, des défauts ponctuels seront également présents et ils auront un impact négatif sur la stabilité et la performance des composants (71) (72) (73).

Par ailleurs, d'autres travaux ont montré que des séparations de phases peuvent se produire (74). Ce qui a été observé par microscopie électronique à transmission (MET) dans des alliages riches en indium, sur des couches d'$In_{0.72}Al_{0.28}N$, par recuit à 600°C où les clusters appairaissent et croissent en fonction du temps (voir Figure I-7). La séparation de phases et l'inhomogénéité de composition dans l'InAlN ont été aussi rapportées dans plusieurs travaux, normalement liés aux processus de relaxation pendant la croissance (75) (76) (43). Redondo-Cubero et al. (44) ont rapporté l'inhomogénéité de composition de l'InAlN/GaN cultivé dans des conditions proches de l'appariement des réseaux par RBS/C et XRD. Peu d'études TEM de InAlN à réseau apparié au GaN, obtenues par MBE, ont révélé une microstructure indiquant une séparation de phase. Zhou et al. (77) ont observé des non-uniformités latérales dans la composition des couches empilées d'InAlN avec une composition en In comprise entre $x = 0.128$ et 0.175.

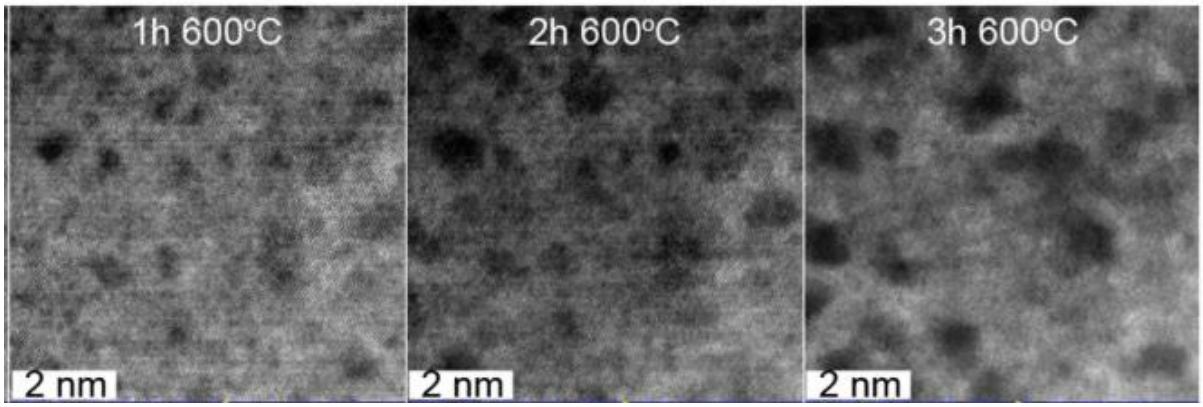


Figure I-7 : Des images HRSTEM-HAADF en vue de dessus d'une couche de $In_{0.72}Al_{0.28}N$ (74)

Dans une étude ultérieure d'un matériau similaire obtenu par MBE, Sahonta et al. (78) ont observé des structures en alvéoles similaires. Les auteurs ne sont pas d'accord avec le mécanisme de formation proposé par Zhou et al. (77) et suggèrent plutôt que les modulations de la composition en In pourraient être attribuées à la formation initiale de plaquettes riches en Al, en raison des coefficients d'adhérence élevés de l'Al sur le GaN à des températures de croissance plus basses. Pour les couches MOVPE InAlN, Kret et al. (79) ont rapporté que, dans une couche de 190 nm d'épaisseur, il s'est formé des colonnes de même orientation, mais de composition non uniforme. Dans ce cas, la teneur maximale en Al a été observée dans la partie centrale des colonnes et avec une concentration maximale en In vers la surface de la couche. Kehagias et al. (80) ont rapporté une ségrégation d'indium sur les sommets des pyramides de défauts en V dans $In_xAl_{1-x}N$ et ont expliqué son origine par une relaxation de la déformation le long des lignes de dislocation et une migration plus rapide de l'In par rapport à l'Al.

Il est évident que les défauts structuraux jouent un rôle important dans la dégradation des couches pendant la croissance de ces alliages. Par conséquent, il est essentiel de mieux connaître le comportement de ces défauts pendant et leur rôle dans la ségrégation de phases ou dégradation de couches dans ces alliages. La compréhension du mécanisme de ségrégation de phases passe donc par une meilleure connaissance de ces défauts. Leur étude est donc

primordiale pour comprendre les propriétés structurelles de l'alliage, sa chimie et ses mécanismes de formation, et éventuellement de contribuer à la croissance de matériaux de qualité optimale afin d'améliorer les performances des dispositifs.

On peut classer les défauts fréquemment observés dans les films de nitrure III en trois types : ponctuels, linéaires et planaires (81) Les défauts ponctuels sont les lacunes, les impuretés interstitielles et substitutives, les défauts linéaires sont les dislocations, et les défauts planaires sont les défauts d'empilement, les domaines d'inversion, ...

I.3.1. **Défauts ponctuels**

Les défauts ponctuels dans un cristal semi-conducteur se produisent lorsqu'un site atomique ne peut pas être occupé (atome manquant sur les sites du réseau) ce qui donne lieu à des lacunes, ou lorsqu'un atome peut également être situé en-dehors d'un site cristallographique, devenant ainsi une impureté interstitielle. Par ailleurs, les matériaux ne sont jamais purs à 100%, des impuretés étrangères sont incorporées lors de la synthèse, et celles-ci sont susceptibles soit d'occuper des sites atomiques spécifiques du matériau, on parle alors d'impuretés substituantes (cation sur site anionique ou vice versa), soit d'être placées sur des sites interstitiels.

Pour InN, les défauts ponctuels isolés et complexes de In (82) et de N ont été étudiés (83) (84). Zhao et al. (85) ont étudié la formation de défauts structurels dans InN sous différentes conditions de croissance. Ils ont trouvé que dans des conditions ordinaires neutres, le complexe antisite InN-NIn selon l'axe c, est le défaut le plus stable, ce qui implique un échange de place entre deux atomes voisins de N et In.

Dans le cas de milieux riches en N, Zhao et al. (85) ont déterminé que l'atome d'azote interstitiel, N_i, possède l'énergie de formation la plus basse. Cela est dû au petit rayon de l'atome d'azote qui crée peu de contraintes.

Finalement, en milieu riche en In, la lacune d'azote, V_N, a une énergie de formation beaucoup plus faible que celle des autres défauts (85). Le même résultat a été trouvé par Stampfl et al. (86) qui ont également travaillé sur l'énergie de formation des impuretés O, Si et Mg dans l'InN.

Les énergies de formation des défauts natifs dans AlN et GaN ont été rapportées par Mattila et Nieminen (87), Gorczyca et al. (88), Fara et al. (89), et Stampfl et Van de Walle (90) (91) par des calculs des premiers principes. La principale conclusion de ces recherches était que les auto-interstitiels et les antisites sont considérablement moins favorables sur le plan énergétique dans l'AlN wurtzite. Ils sont donc théoriquement plus rares dans le AlN (88). Cette caractéristique différencie ce matériau des autres semi-conducteurs traditionnels tels que le Si, le GaAs ou le ZnSe, où les antisites et les défauts interstitiels jouent un rôle majeur. Ceci peut être expliqué par le fait que les atomes d'aluminium et d'azote ont des rayons covalents très différents ($r_{Al}= 1.43\ Å$ et $r_N=0.75\ Å$). La création d'un antisite peut donc entraîner une forte déformation du réseau, tandis que les lacunes possèdent des énergies les plus basses, y compris pour les défauts chargés (92) (93) (94). De même, Yinlu et al. (95) ont montré que la lacune N se révèle être le défaut le plus stable par rapport aux autres défauts ponctuels dans les nitrures de wurtzite. Lorsque le matériau est riche en N, la lacune V_N est le défaut le plus probable pour l'AlN de type p, tandis que les lacunes cationiques (V_{Ga}, V_{Al}) sont les plus

favorables dans le type n. La lacune d'azote possède la plus faible énergie de formation et resterait le défaut le plus probable dans l'InN de type n et de type p (95).

Comme pour l'AlN, la lacune d'azote a une influence importante sur les défauts natifs de l'InN. Cependant, l'origine de la ségrégation de phase n'est pas encore totalement déterminée. D'après ces études, les impuretés du matériau jouent également un rôle. Sur la base de ces travaux de recherche, on peut supposer que l'InAlN présente les mêmes types de défauts que l'AlN et l'InN.

D'autre part, les propriétés structurelles du matériau sont influencées par la densité de défauts, et par conséquent par la dégradation de la qualité cristalline des couches épitaxiales. C'est pourquoi une étude théorique des effets possibles de ces défauts ponctuels et de leurs interactions est très importante, en particulier la lacune d'azote qui est l'une des plus stables dans cet alliage, ainsi que les défauts de substitutions qui se sont avérés importants dans les nitrures III-V. Ceci devrait nous permettre de mieux comprendre leur influence sur les propriétés du matériau ainsi que le mécanisme de dégradation cristallographique de ces couches dans le but d'améliorer la qualité de ces dispositifs à base de nitrure.

I.3.2. **Défauts étendus**

Si on ajoute un désaccord paramétrique à des structures cristallographiques différentes (structure wurtzite de l'InAlN et substrat GaN), l'alliage subit une relaxation de la déformation par dégradation cristallographique et génère immédiatement des défauts étendus à l'interface entre la couche et son substrat en cours de croissance ; il peut générer des dégradations cristallographiques typiques.

La nature de ces défauts étendus dépend à la fois des matériaux et de la façon dont l'interface est établie (nucléation), mais on peut observer des défauts d'empilement, des dislocations d'interface, des dislocations traversantes, des macles ou des domaines d'inversions.

Chen et al. (96) ont rapporté que les dislocations traversantes (TD) se propageant à partir de la couche de GaN sous-jacente peuvent être à l'origine d'une perturbation et dégradation de la croissance régie par ces dislocations traversantes, qui s'ouvriront lorsque l'épaisseur des couches d'InAlN augmente et finiraient par la formation des pinholes ou des défauts en V (96) (Figure I-8). Néanmoins, certains travaux ont prouvé que la densité de ces pinholes était supérieure à celle des dislocations et par conséquent ils n'étaient pas tous liés à l'ouverture des dislocations traversantes. De plus, Johnson et al. (97) ont confirmé que les pinholes n'étaient pas seulement associés aux dislocations mais qu'ils étaient bien présents dans des zones libres de dislocations. En outre, la formation des pinholes est également provoquée par la présence d'autres types de défauts tels que les fautes d'empilement (98) ou de domaines d'inversion (99).

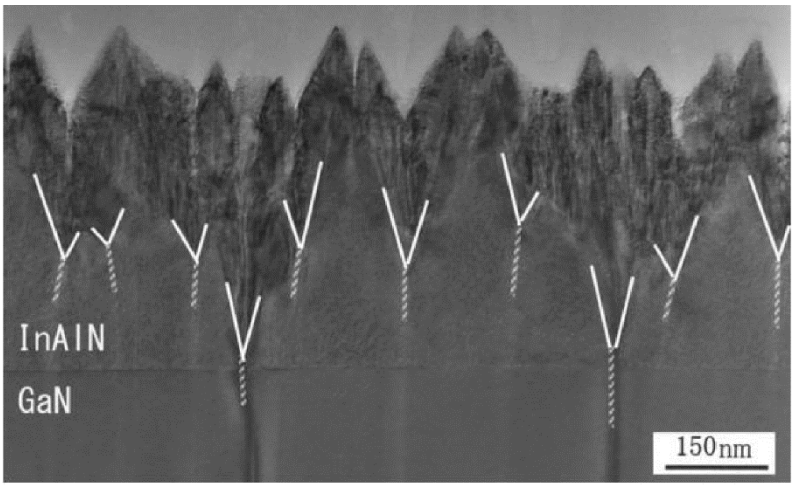


Figure I-8 : Image de microscopie électronique en transmission (MET) d'un échantillon, montrant la relation entre la dégradation et les dislocations traversantes issues du GaN (96)

Cependant, les travaux de Perillat-Merceroz et al. (61) ont montré que le rôle des défauts de dislocation traversante (TD) ne peut être considéré comme le mécanisme majoritaire en raison de leur faible densité. Ces derniers auteurs proposent d'expliquer la dégradation des couches d'InAlN par le mode spécifique de croissance tridimensionnelle de l'alliage InAlN [(Voir Figure I-9).

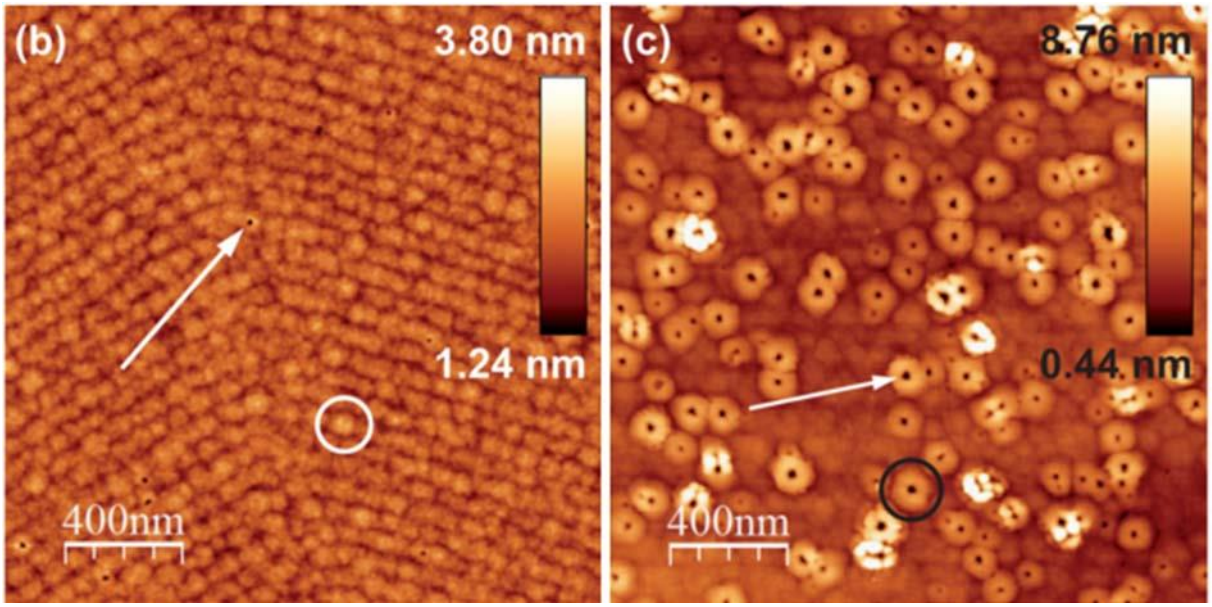


Figure I-9 : Images AFM 2 µm × 2 µm de couches $In_xAl_{1-x}N$ avec une teneur en indium de 19.7% ± 0.8%, cultivées sur des substrats en GaN pour des épaisseurs de : (b) 50 nm, (c) 100 nm. Deux défauts en V sont indiqués par des flèches blanches dans (b) et (c). Un hillock est entouré en blanc en (b). Un anneau est entouré en noir en (c)

Cette dégradation cristallographique proviendrait donc de la coalescence des différents îlots. Plus récemment encore (100), on a démontré que cette dégradation cristalline se produit sur toute la couche sans qu'il y ait d'épaisseur critique (voir Figure I-10).

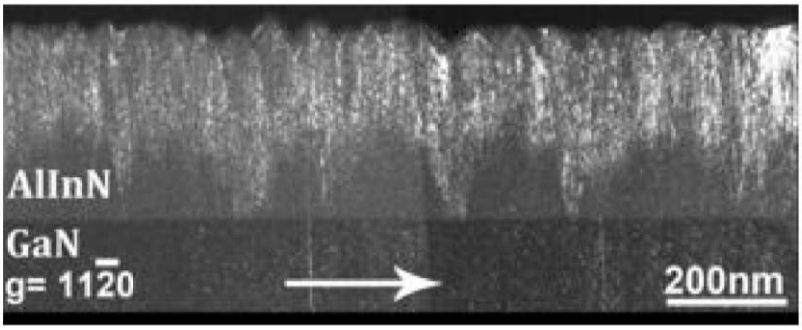


Figure I-10 : Image MET montrant que l'apparition de la dégradation peut commencer à n'importe quelle profondeur le long de la direction de croissance (100)

Plusieurs études ont déjà été réalisées sur les domaines d'inversion dans le GaN par Sanchez et al. (101) qui ont observé des domaines d'inversion d'environ 2 nm délimités par les plans [10-10] dans la direction de croissance [0001] lors de la croissance du GaN sur substrat de silicium.

Chapitre II. Méthodes de simulation

II.1. Introduction

Aujourd'hui, la science des matériaux est à la source de nombreuses applications technologiques, et a connu un grand essor avec le développement d'outils numériques de plus en plus puissants et sophistiqués. Dans cette discipline, il est bien connu que les diverses propriétés d'un matériau sont abordées par des méthodes de simulation numérique adaptées, qui permettent de s'affranchir de certains paramètres non maîtrisables expérimentalement et d'avoir accès à des informations difficilement mesurables expérimentalement. Un large éventail de méthodes est disponible.

Or, chacune de ces méthodes repose sur un principe différent et se partitionne à des échelles spatiales (simulation de quelques atomes ou de systèmes macroscopiques) et temporelles spécifiques (le temps de l'expérience simulée peut varier de l'ordre du picoseconde à l'ordre de l'heure).

Le temps de calcul requis pour la simulation numérique est directement lié au degré de précision recherché. Il existe donc toujours un compromis entre le temps de calcul et la précision du résultat.

La croissance par l'épitaxie des matériaux se fait à l'échelle atomique. La modélisation des processus de la croissance et des mécanismes de ségrégation des phases doit être faite à l'échelle microscopique. La fiabilité des résultats des simulations à l'échelle atomique dépend du potentiel interatomique, qui doit être correctement choisi ou corrigé. Pour ce faire, le potentiel doit être préalablement testé et validé.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux méthodes différents : d'abord, la dynamique moléculaire « statique » qui permet d'accéder à l'évolution temporelle de toutes les positions atomiques de manière individuelle, et qui s'appuient sur des potentiels empiriques qui sont devenus, aujourd'hui, un outil de base pour l'étude des propriétés structurelles, mécaniques et thermodynamiques des matériaux, permettant ainsi de compléter l'expérience pour la caractérisation et la compréhension du comportement des matériaux à l'échelle atomique. Ensuite, la méthode dite ab initio qui permettent d'accéder aux propriétés électroniques et pour valider notre potentiel empirique. Dans le cas des nitrures III-V, en raison de la complexité et du coût des essais expérimentaux, ces études théoriques permettent de compléter les travaux expérimentaux et également d'interpréter les phénomènes de ségrégation de phase et d'interaction entre défauts. Nous allons par la suite présenter les techniques de simulation utilisées dans ce travail et justifier leur choix. Les méthodes semi-empiriques classiques permettent de représenter les interactions entre atomes par des potentiels que nous allons détailler. Ces potentiels peuvent être obtenus de différentes façons, notamment par des approches phénoménologiques et/ou théoriques, et sont ajustés à partir de données expérimentales.

II.2. Modélisation moléculaire

Basée sur les principes de la mécanique classique de Newton, l'application de la mécanique moléculaire permet de représenter un système à l'échelle atomique et d'en calculer l'énergie. Cette énergie peut être calculée par des méthodes semi-empiriques. Pour faciliter les calculs, on considère généralement que le terme variable de cette énergie dépend de la construction de la molécule et de l'arrangement de ses atomes : c'est le principe des méthodes empiriques. Pour simuler ce type de calcul, on peut employer la dynamique moléculaire avec le temps et la température ou bien sans, en utilisant la minimisation de l'énergie.

L'étape de minimisation de l'énergie potentielle d'un système est cruciale dans le cadre de notre travail, celle-ci étant un processus dans lequel chaque point est décorrélé du suivant, aucune notion temporelle ou de température ne sont ici considérées.

Nous utilisons la minimisation d'énergie afin de trouver les configurations de plus basse énergie d'un système et identifier les configurations les plus stables. En utilisant des potentiels empiriques, nous pouvons atteindre un nombre important d'atomes, ce qui est nécessaire dans le cas de la relaxation des matériaux contenant des défauts cristallins ou dans le cas de l'étude des alliages à l'échelle atomique.

Le principe de la dynamique moléculaire consiste à considérer, dans le cadre de la mécanique classique newtonienne, un système d'atomes interagissant et de suivre progressivement leurs mouvements par discrétisation temporelle. Pour ce faire, nous nous basons sur la résolution des équations de Newton (principe fondamental de la dynamique) pour chaque atome i de masse ponctuelle m_i. Nous résolvons donc en même temps, pour tous les atomes i d'un système, l'équation classique du mouvement s'écrit :

$$\vec{f_i} = m_i \vec{a_i} = -\vec{\nabla} U_i(\vec{r_i}) \qquad \textit{II-1}$$

où m_i la masse atomique de l'atome i, $\vec{a_i} = \frac{d^2\vec{r_i}}{dt^2}$ son accélération et $\vec{r_i}$ sa position. La somme des forces s'exerçant par l'ensemble des atomes sur l'atome i est notée $\vec{f_i}$ et $U_i(\vec{r_i})$ est le potentiel d'interaction de l'atome i avec tous les autres atomes. Nous reviendrons sur la forme du potentiel dans le paragraphe suivant.

Nous supposons que les atomes du système, considérés comme des masses ponctuelles en interactions mutuelles, obéissent aux équations de Newton par rapport au temps. L'ensemble des équations différentielles qui régissent le mouvement des atomes sont discrétisées dans le temps (pas de temps δt) et ainsi transformées en équations algébriques qui sont résolues numériquement de manière itérative. A chacune des itérations, les nouvelles positions, forces et vitesses de chaque atome sont calculées en admettant que les forces sont constantes dans l'intervalle de temps δt.

Le mouvement réel des atomes est alors obtenu par une trajectoire atomique (positions) et quelques grandeurs macroscopiques sont ainsi déterminées à chaque pas (température, pression, contraintes, …).

II.2.1. **Algorithme d'intégration**

La minimisation d'énergie constitue néanmoins la première étape d'un protocole de modélisation moléculaire, car elle assure de partir d'une configuration de basse énergie, après application des différents paramètres du champ de forces. Les algorithmes de minimisation utilisent selon les cas les dérivées de premier ou de second ordre de la fonction d'énergie potentielle.

Il existe de nombreuses méthodes d'intégration utilisées pour résoudre numériquement les équations du mouvement (102). Des algorithmes de résolution différents sont disponibles, offrant une plus ou moins bonne précision de la valeur des forces et dont le choix est important. L'estimation des forces d'interaction est néanmoins la partie la plus onéreuse en termes de temps de calcul. Il est donc essentiel de faire le choix d'un algorithme d'intégration qui minimise les erreurs cumulées.

La stabilité et la précision d'un algorithme aussi simple que celui de Verlet (103) sont bonnes tout en maintenant un temps de calcul raisonnable (les forces ne sont estimées qu'une fois par pas de temps) (104). C'est pour ces raisons qu'il est le plus souvent employé en dynamique moléculaire après minimisation (ce sera le cas dans ce travail) (103).

La réalisation de cet algorithme nécessite de connaître toutes les positions aux deux instants précédents. Nous devons donc nous attribuer des conditions initiales à deux périodes successives. L'utilisation d'un programme de dynamique moléculaire permet également d'effectuer de la « statique moléculaire ». C'est une minimisation de l'énergie potentielle d'un système cristallin présentant un défaut (lacune, surface, …). La configuration d'équilibre (positions atomiques) du système considéré, à $T = 0K$, est le résultat recherché (105).

Nous pouvons déduire l'algorithme de Verlet (103) de la combinaison de deux développements (Eq.II-2 et Eq. II-3) en série de Taylor au 3e ordre, par exemple, pour la coordonnée de la position de l'atome $i \cdot x(t)$ en fonction du temps, à des instants $t - \Delta t$ et $t + \Delta t$ sont écrites :

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \cdot v_x(t) + \frac{1}{2} a_x(t) \cdot \Delta t^2 + \frac{1}{6} b_x(t) \cdot \Delta t^3 + O_{erreur}(\Delta t^4) \qquad \textit{II-2}$$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \Delta t \cdot v_x(t) + \frac{1}{2} a_x(t) \cdot \Delta t^2 - \frac{1}{6} b_x(t) \cdot \Delta t^3 + O_{erreur}(\Delta t^4) \qquad \textit{II-3}$$

avec $v_x(t)$, $a_x(t)$ respectivement la vitesse et l'accélération, $b_x(t)$ est la dérivée troisième de $x(t)$ par rapport au temps, et Δt le pas de temps. En faisant la somme des deux équations ci-dessous, nous obtenons l'équation II-4 qui constitue la base de l'algorithme de Verlet :

$$x(t + \Delta t) = 2 \cdot x(t) - x(t - \Delta t) + a_x(t) \cdot \Delta t^2 + O_{erreur}(\Delta t^4) \qquad \textit{II-4}$$

Le terme $O(\Delta t^n)$ désigne les erreurs numériques. Il s'agit de la version simple ; d'autres formulations de cet algorithme sont également existantes, telles que le Verlet vitesse ou le leap-frog Verlet qui sont équivalentes mais proposent une meilleure précision et efficacité supérieure.

Le pas de temps Δt qui sert à l'intégration des équations de Newton est très petit, de l'ordre de la femtoseconde ($1fs = 10^{-15}s$), (inférieure à une vibration atomique) et n'autorise, de fait, que des simulations sur des périodes de temps n'excédant pas quelques nanosecondes.

II.2.2. **Conditions aux limites périodiques**

Lors de la modélisation moléculaire, les atomes sont amenés à se déplacer dans une boîte de dimension finie. Cela soulève évidemment le problème des limites du système.

Les atomes proches de la bordure possèdent moins de voisins que ceux de l'intérieur. Autrement dit, le système est cerné de surfaces. Cette situation n'est évidemment pas réaliste, dans la limite où nous n'étudions qu'un seul groupe d'atomes (cluster), cette approche n'a pas de conséquences significatives. Afin de palier à cela, ou pour éventuellement supprimer des effets de bord indésirables (106), nous appliquons des conditions périodiques, qui permettent de simuler des matériaux massifs avec des systèmes contenant quelques milliers d'atomes (dans notre cas, de 3456 à 21296 atomes). De manière concrète, ces conditions aux limites permettent la mise en œuvre d'un système sans bords. Il ne faut évidemment pas confondre un système sans bord avec un système infini. Les effets de bord sont donc très influents et importants dans ces petits systèmes et peuvent fortement modifier les propriétés étudiées du matériau massif.

Il faut toutefois limiter le rayon de coupure du potentiel interatomique, afin de ne pas comptabiliser deux fois les mêmes atomes. De cette façon, il est possible de simuler aisément des matériaux ayant une ou plusieurs dimensions semi-infinies. La convention de l'image minimale exige de prendre un rayon de coupure du potentiel qui soit au plus égal à la moitié de la longueur de la boîte, de façon à contourner ce problème. La détermination d'un rayon de coupure est également nécessaire pour réduire le nombre d'interactions à calculer, ce qui accélère considérablement les simulations, car l'évaluation des forces est la phase la plus longue de la dynamique moléculaire. Ainsi, deux atomes séparés par une distance supérieure au rayon de coupure ne peuvent pas interagir l'un avec l'autre.

II.2.3. **Potentiels semi-empiriques : Stillinger-Weber (SW)**

Comme défini au paragraphe précèdent, pour déterminer les trajectoires des atomes, il faut connaître les forces ou les énergies potentielles d'interaction du système entre eux. Le choix du potentiel est primordial dans la modélisation de la dynamique moléculaire : il faut le choisir de manière à simuler le plus efficacement possible les matériaux à étudier, en veillant à limiter le temps de calcul. Par ailleurs, les potentiels et leurs validités révèlent les limites de la dynamique moléculaire.

Dans ce paragraphe, le potentiel utilisé pour les semi-conducteurs nitrures III-V sera défini. Les paramètres de ce potentiel peuvent être obtenus de différentes manières, notamment par des approches phénoménologiques et/ou théoriques, et ajustés à partir de données expérimentales.

Il convient que le potentiel V capture au maximum les caractéristiques chimiques et physiques dans les matériaux réels. Nous pouvons écrire les fonctions des potentiels empiriques comme étant une somme de termes à un, deux, trois, …, N corps en fonction de la distance r entre deux atomes (107).

$$V(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i^N v_1(r_i) + \sum_i^N v_2(r_i, r_j) + \sum_i^N v_3(r_i, r_j, r_k) + \cdots + \sum_i^N v_N(r_i, r_j, r_k, \dots, r_N) \quad \text{II-5}$$

En général, les contributions d'ordre v_N convergent rapidement vers zéro lorsque N croît, de sorte que la prise en compte se focalise sur les conditions d'ordre faible (108). Le terme d'un corps v_1 est lié aux forces externes exercées sur le système et peut être éliminé. Le terme à deux corps v_2 représente 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.

Les paramètres qui décrivent chaque terme de ce genre de potentiel sont déterminés par ajustement sur des grandeurs connues, telles que les paramètres du réseau et les constantes élastiques, en se basant sur des données expérimentales et des calculs ab initio. Différents types de potentiels empiriques permettent de modéliser les interactions atomiques, notamment le potentiel de Stillinger-Weber (109). La plus importante propriété d'un potentiel est la transférabilité, c'est-à-dire la possibilité d'appliquer le potentiel à des environnements de liaison variables. La capacité de prédire une large gamme de propriétés sans avoir à modifier les paramètres est un autre critère important.

A ce jour, de nombreux potentiels empiriques à corps multiples ont été utilisés pour décrire les semi-conducteurs tétraédriques des nitrures III-V. Par exemple, le modèle de Keating (110), le potentiel de Tersoff (111) (112) (113) (114) et le potentiel de Stillinger-Weber (109) sont les plus utilisés dans la littérature ; nous en présentons les grandes lignes du potentiel utilisé.

Stillinger et Weber ont conçu un nouveau potentiel avec moins de paramètres (109) afin de modéliser les matériaux ayant une liaison covalente. A l'origine, le potentiel de Stillinger-Weber a introduit l'interaction de dépendance angulaire en tant que terme triplet dans l'équation pour l'étude des phases du silicium liquide (109) pour contraindre les angles de liaisons.

Il se compose de deux termes : terme radial à deux corps qui décrit l'étirement de la liaison, et un terme angulaire à trois corps qui contient la répulsion entre les liaisons. Le terme à deux corps $V_2(r_{ij})$ ne dépend que de la position relative entre les deux atomes i et j. Il est utilisé pour ajuster la longueur de la liaison entre deux atomes voisins. Il est exprimé par l'expression :

$$V_2(r_{ij}) = \varepsilon \cdot f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right) \quad \text{II-6}$$

$$f_2(r) = \begin{cases} A \cdot (B \cdot r^{-p} - r^{-q}) \cdot exp\{(r-a)^{-1}\}, & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad \text{II-7}$$

Le terme pseudo-multi-corps se limite à une interaction du terme à trois corps qui décrit bien la distorsion d'angle dans ces constituants. Ce terme à trois corps correspond à l'énergie de distorsion de l'angle est représenté par :

$$V_3(r_i, r_j, r_k) = \varepsilon \cdot f_3\left(\frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma}\right) \quad \text{II-8}$$

$$f_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad \text{II-9}$$

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \cdot exp\left\{\gamma(r_{ij} - a)^{-1}\right\} \cdot \left(cos\theta_{jik} + \frac{1}{3}\right)^2 \quad \text{II-10}$$

où r_{ij} et r_{ik} représentent les distances entre les atomes *i, j* et *K*, ε représente l'énergie cohésion par liaison ; *a* correspond à la distance de coupure de l'interaction et définit la portée d'interaction du potentiel de Stillinger-Weber, le choix se fait entre le premier et le deuxième voisin le plus proche en fonction des caractéristiques du terme angulaire dans l'interaction à trois corps. θ_{ijk} correspond à l'angle que forment les trois atomes *i, j, k*, de sommet l'atome *j*. *A*, *B*, λ, σ et γ constituent des paramètres réglables du potentiel. Par conséquent, ce potentiel est limité aux premiers voisins, soit quatre pour les semi-conducteurs tétraédriques. Cette forme générique coupe systématiquement à $r = a$ sans interruption pour toutes les dérivées de *r*, ce qui est un avantage dans toute application de simulation de dynamique moléculaire. Le terme 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 quand la distance entre deux atomes devient égale à la longueur de la liaison d'équilibre. Quant au terme à trois corps v_3, il décrit l'effet de flexion des liaisons et s'exprime sous la forme du produit séparable des deux fonctions radiales et la fonction angulaire ayant la même distance de coupure de l'interaction à deux corps. Les deux fonctions radiales, représentant la force de liaison des vecteurs qui forment l'angle θ_{ijk}, possèdent la même expression exponentielle et s'annulent lorsque la distance r_{ij} ou r_{ik} est au-dessus de la distance de coupure a. Compte tenu des propriétés des liaisons d'hybridation sp3 dans les semi-conducteurs tétraédriques, la configuration la plus stable de l'angle de liaison est directement définie par le potentiel de Stillinger-Weber comme $cos\ \theta = -1/3$ avec une énergie minimale égale à zéro. Tout écart par rapport à la valeur optimale signifie une flexion de la liaison et conduit à augmenter l'énergie du système. Le dessin du potentiel de Stillinger-Weber est présentée à la Figure II-1, l'interaction par paires.

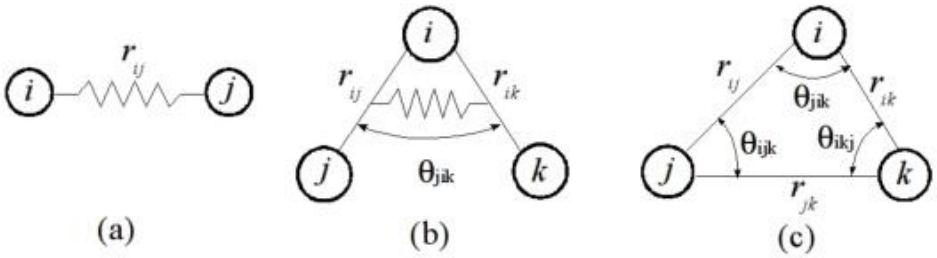


Figure II-1 : Croquis du potentiel de Stillinger-Weber. (a) Interaction par paires indiquant l'étirement de la liaison. (b) Flexion de la liaison. (c) Triplet d'atomes dans l'interaction à trois corps. (115)

Pour rendre ce potentiel adapté aux composés nitrures (AlN, InN et GaN), nous avons optimisé les différents paramètres, par exemple pour Al-N, Al-Al et N-N dans le cas de AlN. Les paramètres de maille à l'équilibre ont été reproduits, ainsi que les constantes élastiques obtenues expérimentalement par Lei (115). Le potentiel (*SW*) donne de manière systématique une valeur *c/a* de 1.633 pour la structure hexagonale. Il a été utilisé pour traiter des défauts beaucoup plus compliqués comme les défauts d'empilement prismatiques et les clusters, où

les liaisons sont déformées au niveau du plus proche voisin, et les résultats sont en accord avec les observations expérimentales (116) (117).

Actuellement, le potentiel (SW) a été largement utilisé pour la description de la structure et de la stabilité relative des défauts étendus des nitrures III-V, tels que les dislocations (118) et les joints de grains (119), et même jusqu'à leur déformation mécanique (120).

II.2.4. Paramètres du potentiel de Stillinger-Weber pour l'AlN, GaN et InN

Les paramètres du potentiel de Stillinger-Weber pour AlN, GaN et InN sont ajustés d'une façon similaire à celle utilisée dans la littérature (121).

Indépendamment du type de liaison, les paramètres a, γ, p et q prennent les valeurs proposées pour Si (109) : $a = 1.8, \gamma = 1.2, p = 4$ et $q = 0$ en Eq. II-7 et Eq. II-9. Les valeurs initiales des paramètres restants prennent les valeurs converties à partir du modèle de Keating (115), puis elles sont ajustées pour reproduire la longueur de la liaison, les constantes de réseau (122), les constantes élastiques (123) (124) (125) les énergies de défaut ponctuel (126) (127) (128), … qui sont obtenues à partir des mesures expérimentales ou d'autres calculs théoriques. Les paramètres modifiés du potentiel de Stillinger-Weber pour les interactions N-Al, N-Ga, N-In, Al-Al, Ga-Ga, In-In et N-N sont présentés dans le Tableau II-1 (115).

Paramètres (SW)	**Al-N**	**Ga-N**	**In-N**	**Al-Al**	**Ga-Ga**	**In-In**	**N-N**
A	5.98742	7.71825	7.75465	5.98742	7.71825	7.75465	7.71825
B	0.4495	0.69375	0.69863	0.4495	0.69375	0.69863	0.69375
$\boldsymbol{\lambda}$	11.5	28.5	18.5	11.5	28.5	18.5	28.5
ε (eV)	-2.9173	-2.2645	-1.9925	-1.4	-1.4	-1.4	-1.24
σ (Å)	1.7616	1.7001	1.8786	2.1760	2.11	2.43	1.330

Tableau II-1 : Paramètres du potentiel de Stillinger-Weber pour les liaisons N-Al, N-Ga, N-In, Al-Al, Ga-Ga, In-In et N-N (115)

Les paramètres des structures wurtzites AlN, GaN et InN reproduits par le potentiel de Stillinger-Weber sont présentés dans le Tableau II-2 (115). Ces paramètres permettent d'obtenir de bonnes valeurs de la longueur de liaison *R* et du paramètre de maille *a*, mais le rapport c/a et le paramètre interne u s'écartent des valeurs expérimentales, car le potentiel de Stillinger-Weber est localisé à une distance inférieure à celle des seconds voisins les plus proches et est insensible aux structures tétraédriques non idéales.

Matériaux		a (Å)	c (Å)	c/a (Å)	u
AlN	SW (115)	3.090	5.046	1.633	0.375
	DFT (115)	3.178	5.093	1.603	0.381
	Expt (129) (130)	3.111	4.979	1.6008	0.3821
GaN	SW (115)	3.183	5.198	1.633	0.375
	DFT (115)	3.275	5.326	1.626	0.377
	Expt (130)	3.189	5.186	1.6263	0.377
InN	SW (115)	3.521	5.749	1.633	0.375
	DFT (115)	3.628	5.840	1.610	0.379
	Expt (131) (132)	3.538	5.718	1.6119	0.375

Tableau II-2 : Paramètres de réseau de la wurtzite AlN, GaN et InN calculés par le potentiel de Stillinger-Weber (115), les valeurs des calculs ab initio (115) et les valeurs expérimentales (129) (130) (131) (132)

Les constantes élastiques C_{ij} et le module de compressibilité B de la structure wurtzite des matériaux AlN, GaN et InN calculés par les potentiels de Stillinger-Weber (115) sont donnés dans le Tableau II-3. Les valeurs de référence (résultats expérimentaux (129) (130) (131) (132) ou calculs DFT (115)) y sont également indiquées.

Matériaux		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{44} (GPa)	B_0 (GPa)
AlN	SW (115)	382	129	98	413	96	203
	Calcul DFT (133)	397	143	112	372	116	210
	Expt. (134)	394	134	95	402	121	204
GaN	SW (115)	395	134	109	419	106	213
	Calcul DFT (135)	356	146	115	82	91	205
	Expt. (124)	390	145	106	398	105	210
InN	SW (115)	206	109	101	214	41	139
	Calcul DFT (135)	232	119	102	231	51	149
	Expt. (136)	190	104	121	182	10	-

Tableau II-3 : Constantes élastiques Cij (en GPa) et module de compressibilité B (en GPa) de l'AlN, du GaN et de l'InN de la structure wurtzite calculés par le potentiel de Stillinger-Weber (115), les valeurs des calculs ab initio et les valeurs expérimentales

Les résultats calculés par les potentiels de Stillinger-Weber (115) concordent assez bien avec les premiers calculs de principe (133) (135) et les valeurs expérimentales (134) (136). Par conséquent, les potentiels de Stillinger-Weber définis par les paramètres du Tableau II-3 peuvent décrire les propriétés mécaniques de l'AlN, du GaN et de l'InN.

II.3. Méthodes *ab initio* d'étude de la structure électronique

Dans cette discipline, il est bien connu que les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont étroitement liées aux interactions gouvernant les électrons de valence autour des atomes, et pour étudier ce genre de système de manière exacte (ou le plus possible), on doit résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui est difficile voire impossible sans recourir à certaines approximations. Nous nous intéressons ici aux méthodes dites *ab initio*, basées sur la théorie quantique, qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, mécaniques et optiques des matériaux.

Dans le cas des nitrures III-N, du fait de la complexité et du coût des essais expérimentaux, ces études théoriques permettent de compléter les études expérimentales.

Les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger sont implémentées dans des logiciels spécialisés. Ces logiciels sont généralement gourmands en termes de ressources informatiques et les calculs s'effectuent donc à l'échelle nanométrique pour quelques dizaines, voire centaines d'atomes. Dans cette thèse, le code SIESTA sera principalement utilisé. Les paramètres utilisés seront donnés à la fin de ce chapitre.

Dans notre étude, on s'est intéressé aux calculs d'énergie potentielle et de structure électronique pour étudier l'interaction entre deux défauts ponctuels dans le matériau AlN, afin de comprendre le mécanisme de relaxation des contraintes qui est une cause de ségrégation de phase dans les nitrures III-V.

II.3.1. **Equation de Schrödinger**

L'outil le plus adéquat pour l'étude d'un système en physique de l'état solide est la mécanique quantique, en résolvant l'équation de Schrödinger. Mais les physiciens se sont rapidement confrontés à l'un des problèmes les plus complexes de la science moderne et qui persiste jusqu'à nos jours.

Le problème à N-corps est un système constitué de N corps en interaction et fortement corrélés, ce qui rend la résolution analytique des équations qui décrivent le système très difficile voire impossible. Celui-ci a poussé les théoriciens à procéder par approximation en construisant des modèles qui approchent au mieux le système à étudier. Mais la grande diversité des systèmes rend la tâche délicate, car il y a différentes interactions qui se produisent entres ces différents constituants (coulombienne, corrélation, échange, spin-orbite...). En effet, pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de particules en interaction, il est indispensable de réduire ce dernier à un système d'équations indépendantes, de tel manière à décomposer l'équation de Schrödinger en un système d'équations dont chacune d'entre elles décrit le mouvement d'une seule particule.

La description quantique d'un système physique (particules en interaction, cristal,) est donc basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$\hat{\mathrm{H}}\Psi = E\Psi \qquad \textit{II-11}$$

avec :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{N-e} \qquad \textit{II-12}$$

où :

- T_e : Opérateur énergie cinétique des électrons
- T_N : Opérateur énergie cinétique des noyaux
- V_{e-e} : Interaction répulsive entre électrons
- V_{N-N} : Interaction répulsive entre noyaux
- V_{N-e} : Interaction attractive noyaux-électrons

L'hamiltonien du système peut être réécrit en négligeant l'énergie cinétique des noyaux T_N (par rapport au mouvement des électrons) et leur énergie de répulsion $V_{N\text{-}N}$ devient une constante (noyaux fixes) tel que :

$$H = H_e + V_{N-N} \qquad \textit{II-13}$$

avec :

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \qquad \textit{II-14}$$

En 1927, Thomas et Fermi (137) ont réalisé une avancée dans ce domaine, car ils ont réussi à calculer l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique comme une fonction de sa densité électronique ; c'est ainsi que la DFT (Density Functional Theory) est née. L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T, d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et électrons-électrons V_{ee}, toutes fonctionnelles de r.

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \qquad \textit{II-15}$$

Seul le deuxième terme peut s'exprimer aisément et les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Ces termes inconnus contiennent ce qu'on appelle une énergie d'échange-corrélation qu'on évalue par des approximations.

II.3.2. **Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation**

Nous décrivons dans ce chapitre deux des approximations les plus utilisées : l'approximation de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA).

II.3.2.1. **Approximation de la densité locale (LDA)**

Une façon simple, mais étonnamment efficace, est de considérer un système dans lequel la densité d'électrons serait uniforme (138). Une densité uniforme est un cas simple et qui peut être traité analytiquement. On calcule l'hamiltonien du cas uniforme et on lui soustrait les composantes connues de l'énergie de Kohn Sham. On obtient ainsi une valeur pour le terme d'échange et de corrélation utilisable dans les calculs Monté-Carlo quantique par Ceperley et Alder (139). On doit calculer cette énergie pour chaque densité d'électron rencontrée. En pratique les fonctions d'échanges et de corrélations sont précalculées. Cette approximation fonctionne et donne des bons résultats pour des systèmes dont la densité électronique varie lentement dans l'espace.

II.3.2.2. **Approximation du gradient généralisé (GGA)**

Dans de très nombreux cas la LDA donne de bons résultats et une bonne description des propriétés de l'état fondamental mais elle échoue dans l'estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs. Une autre formulation de l'énergie d'échange et corrélation est celle proposée par l'approximation du gradient généralisé GGA. Cette fois, la fonctionnelle échange et corrélation dépend de la densité électronique et de son gradient, pour combler un peu les insuffisances de la LDA dans la description de certains systèmes.

Dans cette approximation l'expression de l'énergie d'échange-corrélation est donnée par (140) :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})d\vec{r}] \qquad \textit{II-16}$$

Les formes les plus utilisées ont été proposées par Perdew-Burke et Enzerhof (PBE) (141), Perdew et Wang (PW91) (142), Becke-Lee-Yang et Parr (BLYP) (143). Dans ce travail, on a utilisé le formalisme GGA proposé par Perdew-Burke et Enzerhof (PBE) (141) puisqu'il était important pour nous d'avoir un gap représentatif de conditions réelles.

II.3.3. **Pseudopotentiels**

Après avoir défini d'une manière générale la majorité des concepts conduisant à la résolution numérique des équations de Kohn et Sham, il faut maintenant savoir comment contourner le problème du temps très long nécessaire à la résolution de systèmes contenant un grand nombre d'électrons. En effet, les équations de Khon et Sham prennent en compte tous les électrons du système étudié (ce qui est appelé un calcul « tous-électrons ») et le caractère localisé de certaines orbitales comme les orbitales (d) des métaux de transition rend les calculs très lourds.

Mais comme les électrons de valence sont les seuls qui interviennent dans la majorité des propriétés physico-chimiques des matériaux, les électrons de cœur peuvent être regroupés avec le noyau pour former des ions rigides ; cette approximation est appelée « approximation du cœur gelé » (144).

On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble noyau et électrons de cœur par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel crée par le noyau avec tous les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudopotentiel.

Ces pseudopotentiels doivent reproduire le même comportement que le potentiel réel en incluant l'ensemble des interactions qui gouvernent ces systèmes comme l'interaction du noyau avec les électrons du cœur, l'échange - corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence. Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur et enfin la prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

Ces pseudopotentiels sont regroupés en trois familles différentes. Ainsi on trouve des pseudopotentiels à norme conservée (145) (146) (147), des pseudopotentiels à norme relâchée ou US (Ultras Soft) (148) et enfin des pseudopotentiels projetées PAW (Projector Augmented Waves en anglais) (149; 150) avec lequel on a réalisé nos calculs dans ce travail.

Sur la Figure II-2 est représenté un schéma de comparaison entre une pseudo fonction d'onde et une vraie fonction d'onde ainsi qu'un vrai potentiel et un pseudo potentiel.

L'idée de la méthode PAW (« Projected Augmented Waves ») consiste à décrire les fonctions d'onde de valence qui oscillent beaucoup par une fonction d'onde beaucoup plus lisse, permettant d'accélérer le calcul (149) (150).

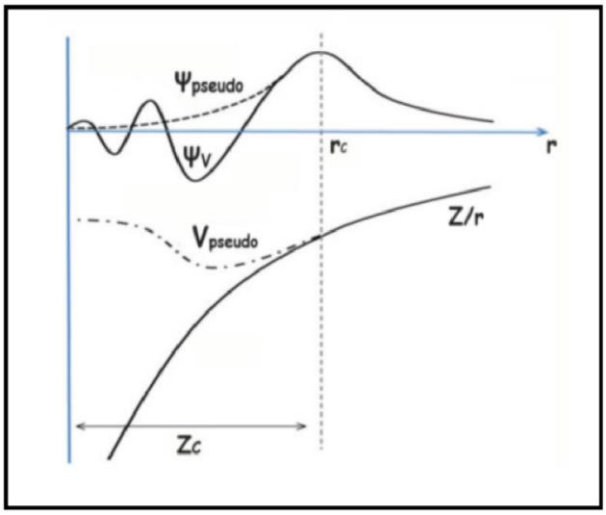


Figure II-2 : Schéma de comparaison entre une vrai fonction d'onde et une pseudo fonction en haut et entre un vrai potentiel et un pseudopotentiel en bas

II.3.4. **Calculs effectués dans le cadre de la thèse**

Pour réaliser nos calculs, le Centre Régional Informatique et d'Applications Numériques de Normandie (CRIANN) nous a autorisé l'accès à son supercalculateur. Nous avons utilisé le logiciel SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) (151), dans sa version 3.2 en considérant des pseudopotentiels de type PAW sur une base d'ondes orbitales. Le package SIESTA sera utilisé pour valider les paramètres du potentiel empirique de Stillinger-Weber pour les matériaux III-Nitrures dans le chapitre 3. Avant d'entamer les calculs, il est nécessaire d'effectuer différents tests de convergence pour les configurations des électrons de valence, la qualité des pseudopotentiels et les méthodes d'approximation utilisées dans le calcul SIESTA pour les atomes de N, Al et In, afin de déterminer les valeurs appropriées.

Nos calculs ont été réalisés avec une énergie de coupure (MESH CUTOFF) de 300 Ry pour assurer une bonne convergence du calcul d'énergie. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est basé sur une grille de 4×4×4 points k pour bien décrire la densité d'états. Pour limiter la durée des calculs, nous avons utilisé la base standard optimisée DZP. Le critère de convergence de l'énergie a été fixé à 10^{-3} eV.

L'énergie d'échange-corrélation est décrite par la fonctionnelle PBE (141) qui appartient à la classe des fonctionnelles de l'approximation des gradients généralises (GGA). Nos calculs ont été effectués à une température de 0 K. La supercellule est relaxée sous les conditions périodiques. Les autres paramètres non mentionnés ici prennent les valeurs par défaut du logiciel SIESTA.

Nous avons utilisé les pseudopotentiels pour les atomes (N, Al et In) générés à l'aide du code ATOM fourni avec le code SIESTA. Ces paramètres ont été testés dans des travaux antérieurs (115).

II.4. **Positionnement de l'étude et définition de l'énergie d'interaction**

Après construction de notre supercellule parfaite III-N, nous y avons introduit des défauts (lacune d'azote N_V, atome de substitution M_S (M=In, Al ou Ga)) ou cluster, et avons étudié les

interactions entre ces derniers. L'objectif est d'étudier le mécanisme de ségrégation de phases en identifiant les différents sites atomiques favorables contribuant à ce mécanisme. Des interactions entre différents types de défauts ont été étudiées par calculs DFT et le potentiel empirique (SW).

Pour mener cette étude, nous avons calculé l'énergie totale E pour chaque supercellule contenant deux défauts dont nous avons fait varier les positions atomiques afin d'identifier les sites favorables à la ségrégation des phases ou à la relaxation de contraintes.

Afin d'évaluer l'interaction entre deux défauts contenus dans une supercellule, nous avons utilisé l'énergie d'interaction ΔE_{1-2} entre 1 et 2, définie par la relation (152) :

$$\Delta E_{1-2} = E_{1,2} - (E_1 + E_2) \qquad \textit{II-17}$$

où $E_{1,2}$ est l'énergie totale de la supercellule contenant les défauts 1 et 2, E_1 l'énergie totale de la supercellule contenant uniquement le défauts 1 et E_2 l'énergie totale de la supercellule contenant uniquement le défauts 2.

La Figure II-3 montre un exemple de modèles contenant deux défauts ponctuels proches et éloignés (une lacune d'azote N_V et un atome de substitution M_S). Lorsque les deux défauts sont suffisamment éloignés, les énergies totales des configurations correspondantes seront constantes car l'interaction est négligeable. Nous prendrons cette valeur d'énergie totale constante comme référence (E_{ref}). Par conséquent, dans notre étude, nous utiliserons la différence d'énergie d'interaction entre les deux modèles (défauts proches et éloignés) pour faciliter l'analyse des résultats :

$$\Delta E = \Delta E_{1-2}(i) - \Delta E_{1-2}(ref) = E_i - E_{ref} \qquad \textit{II-18}$$

Elle correspond à la différence entre l'énergie totale E_i de la supercellule contenant les défauts N_V et M_S et celle de la supercellule de référence E_{ref} où les deux défauts sont plus éloignés (distance supérieure à 10 Å dans le cas de deux défauts ponctuels).

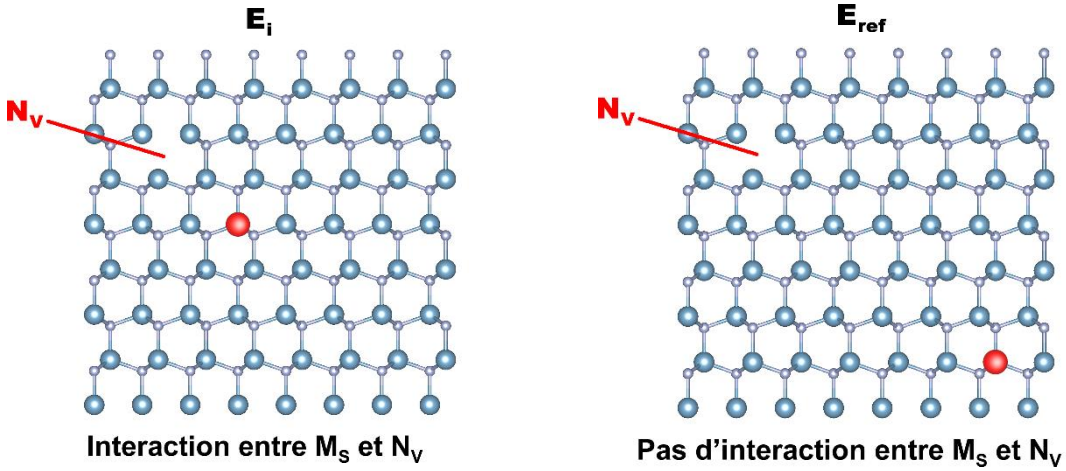


Figure II-3 : Modèle énergie d'interaction

II.5. **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons résumé les méthodes de simulation qui seront utilisées dans nos études. La méthode principale est la dynamique moléculaire « statique » avec un potentiel empirique du type Stillinger-Weber. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir traiter des systèmes de grandes tailles allant jusqu'à une centaines milliers d'atomes tout en restant sur une approximation ou une restriction importante car la transférabilité de ce potentiel est assez faible. L'avantage de ce potentiel, à part sa simplicité de formulation permettant un calcul rapide, est un compromis entre la bonne reproduction des constantes élastiques et des fréquences de phonon. Les méthodes ab initio beaucoup plus précis, mais ne pouvant modéliser que de petits systèmes pour des raisons de coût en temps de calcul, seront utilisés pour appuyer certains résultats et aussi pour étudier la structure électronique.

Chapitre III. Interaction entre deux défauts ponctuels dans les matériaux III-V

Pendant la croissance des hétérostructures de nitrures III-V, l'apparition des défauts cristallins, notamment des défauts ponctuels est inévitable. Ces défauts ponctuels jouent un rôle important sur les mécanismes de dégradation, apparaissent à la surface des couches minces et peuvent persister dans le volume. Ils diminuent la mobilité des porteurs en agissant comme des centres de diffusion et peuvent déclencher la formation de défauts étendus (153). Il existe plusieurs études théoriques des défauts ponctuels dans GaN (95) (154) mais aussi pour l'AlN et l'InN (95) (154). Bien que les propriétés des défauts natifs dans la structure wurtzite III-N aient été étudiées (92) (93) (90), on sait peu de choses sur leur réaction en interaction entre eux qui est cruciale pour de nombreuses propriétés physiques et de nombreux phénomènes dans les matériaux, tels que la ségrégation des phases dans InAlN. Nombreuses études ont été faites sur les interactions entre les défauts ponctuels pour les métaux (155) (156) (157) (158) (159) (160) (161) (162) (163) (164) (165), mais peu de travaux ont été réalisés sur l'interaction des nitrures (115) (152) (166).

Cette étude est motivée par la compréhension des phénomènes de ségrégation de phases dans les alliages InAlN où des clusters (regroupement des atomes) InN ou AlN ont été observés expérimentalement dans des couches épaisses après la croissance (100) ou par le recuit (74). Un des mécanismes de la séparation des phases dans InAlN est la relaxation de contraintes due à la présence des défauts (167). Les défauts peuvent être des défauts ponctuels comme des lacunes, des interstitiels, des atomes de substitution, ou des défauts structuraux comme des dislocations, des fautes d'empilement, des domaines d'inversions, …

Notre hypothèse d'étude est que la formation des clusters, donc la séparation de phases, serait liée à la relaxation de contraintes de l'atome d'indium introduit dans InAlN. La capacité de relaxation de contraintes est différente pour les atomes métalliques Al, Ga ou In dans différents binaires comme AlN, GaN et InN. L'objectif principal de cette étude est focalisé sur les interactions de l'atome de substitution In_S avec deux types de défauts ponctuels dans InAlN : (1) un autre atome d'indium ; (2) une lacune d'azote. Nous allons voir que ce mécanisme de relaxation de contraintes de l'atome In_S pourrait être à l'origine du début de ségrégation de phase InN dans InAlN et nous allons aussi voir les faibles capacités de ségrégation de phase dans InGaN et GaAlN.

En se basant sur un modèle simple contenant deux défauts ponctuels, un est In_S et l'autre soit un atome d'indium In_0 soit une lacune d'azote N_V, on calcule l'énergie d'interaction pour chaque configuration (supercellule). Une analyse de la déformation structurale des longueurs et des angles de liaisons sera faite pour mieux appréhender ce phénomène de relaxation de contraintes. Ces calculs sont réalisés en utilisant le potentiel empirique Stillinger-Weber modifié, en raison du traitement des structures de tailles importantes (des milliers voire une centaine de milliers d'atomes), et validés par un calcul DFT ab initio basé sur le code SIESTA pour une boîte de faible taille.

III.1. Méthode de modélisation

Rappelons que l'objectif de nos calculs est d'étudier les interactions des défauts ponctuels (lacune ou atome de substitution). Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de dynamique moléculaire « statique » basée sur le potentiel (SW) et la méthode ab initio avec le code SIESTA. Les détails de ces deux méthodes et les conditions de calcul sont donnés au Chapitre II.

Les boîtes contenant des atomes sont construites pour une application de conditions aux limites périodiques dans tous nos calculs. La taille de la supercellule doit être choisie suffisamment grande pour que l'effet de taille soit négligeable, sachant que les structures étudiées peuvent contenir un défaut ponctuel et un regroupement d'atomes (cluster) d'un diamètre supérieur à 30 Å. Un compromis sur cette taille doit être trouvé en intégrant les contraintes de temps de calcul et de précision sur les résultats obtenus. Dans ce chapitre, nous restons sur des cas à deux défauts ponctuels, le choix de la taille sera une supercellule de 3456 atomes (12x12x12) avec de façon à obtenir des distances suffisamment éloignées entre les deux défauts ponctuels. Nous avons effectué une comparaison avec des boîtes de tailles plus importantes allant jusqu'à 21296 atomes, mais la différence sur les énergies pour une même configuration reste faible. En ce qui concerne nos calculs ab initio (DFT), nous avons utilisé une supercellule de 288 atomes (6x6x6).

Partons sur le fait que dans AlN, un atome d'indium nommé In_S remplace un atome d'aluminium Al. Les liaisons In-N de cet atome In_S seront compressées à cause de la différence des longueurs de liaison entre Al-N et In-N, qui ont des longueurs de liaisons à l'équilibre respectivement de 1.89 et 2.15 Å. Dans ce chapitre, nous traitons deux cas d'interaction : 1) In_S avec un autre atome d'indium appelé In_0 ; 2) In_S avec une lacune d'azote (notée N_V) ; Plus généralement, cet atome de substitution peut aussi être Ga ou Al, dans les binaires GaN, InN et AlN, c'est-à-dire que les cas des matériaux InGaN et GaAlN, dans un souci de compréhension du mécanisme proposé et de comparaison avec d'autres structures, seront aussi étudiés. On note par la suite M qui est un atome métallique Al, Ga ou In, M_S est l'atome de substitution et M_0 un autre atome de substitution considéré comme un défaut ponctuel.

La Figure III-1 est un exemple du modèle avec deux atomes d'indium In_S et In_0 dans AlN. Les deux atomes d'indium In_S et In_0 forment une paire de défauts ponctuels dans la supercellule AlN. Cette configuration est appelée In_In-AlN. La procédure de calcul est la suivante : l'atome In_0 est fixé, l'atome In_S remplace des atomes d'aluminium un par un constituant ainsi différentes configurations avec différentes distances entre In_0 et In_S. Pour la boîte de 3456 atomes, les paires d'indium peuvent se trouver dans 1727 différentes configurations. Nous pouvons construire de la même manière toutes les configurations In_In-AlN, In_In-GaN, Ga_Ga-AlN, Ga_Ga-InN, Al_Al-GaN et Al_Al-InN.

De même, pour le deuxième cas d'étude, en présence d'une lacune d'azote N_V, In_S est introduit dans la boîte (Figure III-2) et pour un cas général, nous remplaçons un atome métallique dans une matrice III-N par un métal de substitution M_S, par exemple un atome d'aluminium est remplacé par un atome d'indium In_S dans la matrice AlN en présence d'une lacune. Nous pouvons construire de la même manière toutes les configurations In_N_V-AlN, In_N_V-GaN, Al_N_V-InN, Al_N_V-GaN, Ga_N_V-AlN, Ga_N_V-InN contenant une lacune N_V et des distances variables entre N_V et M_S.

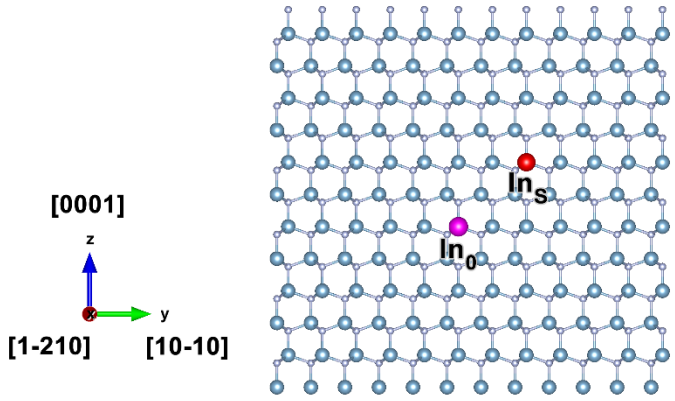


Figure III-1 : Modèle de supercellule contenant un atome d'indium In_S (en rouge) et un atome In_0 (en rose) dans un matériau AlN : système In_In-AlN

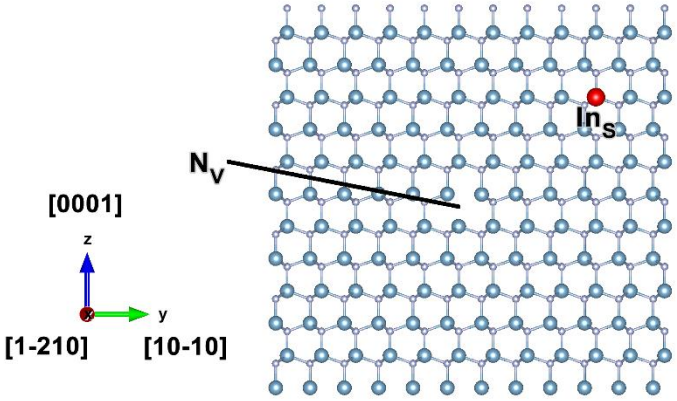


Figure III-2 : Modèle de supercellule contenant une lacune d'azote N_V et un atome d'indium In_S (couleur rouge) dans un matériau AlN : système N_V_In-AlN

Les études sur les interactions entre les défauts notamment en présence d'un cluster d'atomes nous obligent à considérer des structures de tailles importantes, allant jusqu'à une centaine de milliers d'atomes. Il est donc impossible d'utiliser des méthodes coûteuses en temps de calcul comme des méthodes ab initio. Mais dans les cas où les défauts sont relativement petits, par exemple pour les configurations In_In-AlN et In_N_V-AlN, nous pouvons utiliser un code ab initio à la fois pour décrire les comportements de ces défauts et également pour tester la validation de notre potentiel empirique (SW) dans ce contexte. Le choix du code s'est porté sur SIESTA, présenté au chapitre II. Le principal objectif étant le calcul d'énergie d'interaction entre défauts, les structures électroniques et les autres propriétés ne sont pas prioritaires, même si on a présenté les DOS de ces configurations. Pour la même raison, la sous-estimation de largeur de bande interdite par SIESTA (pour la méthode DFT avec GGA ou LDA) n'est pas corrigée.

Les configurations relaxées par SIESTA l'ont également été avec le potentiel Stillinger-Weber (SW) modifié (voir chapitre 2) (168) (121), et les mêmes configurations ont été relaxées dans une boîte plus grande définie précédemment. Le critère de relaxation sur les forces interatomiques est fixé pour qu'elles soient inférieures à 10^{-5} eV/Å. La procédure de relaxation est effectuée en général via l'algorithme de Verlet (103) (voir Chapitre II) avec la condition limite périodique. Il s'agit d'une minimisation de l'énergie potentielle des supercellules contenant.

Par la suite, les résultats sur les interactions In_In-AlN et sur les autres configurations M_S_M_0 dans AlN, InN et GaN seront présentés, puis seront donnés les résultats sur l'interaction des atomes de substitution avec une lacune d'azote.

III.2. Interaction indium - indium dans l'alliage InAlN

Considérons les configurations In_In-AlN, l'énergie d'interaction entre In_S et In_0 peut décrire leur stabilité relative. La conséquence de cette interaction est la déformation locale (déformation des longueurs et des angles de liaisons). L'analyse de ces déformations nous permettra de comprendre comment la relaxation de contraintes se fait.

III.2.1. Energie d'interaction pour In_In-AlN

Considérons le système In_In-AlN dans lequel deux atomes d'aluminium sont substitués par deux atomes d'indium (l'atome In_S et l'atome In_0). Nous avons calculé l'énergie d'interaction ΔE pour différentes positions de In_S autour de In_0. Ce calcul est fait avec le potentiel Stillinger-Weber et également avec le code SIESTA pour une boîte de 288 atomes. Ce premier calcul nous permettra également de valider le potentiel empirique dans cette étude.

III.2.1.1. Energie d'interaction par DFT (SIESTA)

Nous avons calculé l'énergie d'interaction ΔE pour chaque position In_S autour de In_0 avec le code SIESTA. La Figure III-3 montre l'évolution de l'énergie d'interaction en fonction de la distance entre In_0 et In_S. Chaque point représente une valeur moyenne d'énergie pour une distance donnée. Par ailleurs, pour une distance In_0-In_S donnée, plusieurs positions atomiques sont considérées, d'où l'introduction de la notion de groupe dans la suite, pour désigner tous les atomes In_S situés à une même distance de In_0. La Figure III-3 montre bien une variation non linéaire de l'énergie d'interaction ΔE jusqu'à une distance de 7 Å. Pour distinguer à chaque distance les différents sites, nous avons défini six groupes par rapport à leurs positions géographiques : G1, G2, G3, G4, G5 et G6 (Figure III-3). Les groupes G1, G5 et G6 ont des énergies d'interaction ΔE positives donc non favorables à une substitution par In_S. Les groupes G2 et G4 ont des ΔE presque nulles, tandis que le groupe G3 a une énergie d'interaction ΔE de -144 meV qui correspond aux sites favorables à une substitution d'Al par In.

Il est possible d'avoir une vue rapide sur les conséquences sur les structures électroniques de deux atomes d'indium qui interagissent dans AlN. Nous avons calculé avec le code SIESTA les DOS des différents groupes d'atomes G1 à G6 représentés dans la Figure III-4**.** Nous y avons représenté également le DOS d'un cristal parfait d'AlN et celui d'une boîte AlN contenant un seul atome d'indium.

Nous remarquons que la substitution d'un atome d'aluminium par un atome d'indium dans AlN n'a pas d'effet sur son DOS. La présence de deux atomes d'indium, c'est-à-dire le cas des groupes G1 à G6, n'a pas non plus d'effet notable sur le DOS. L'interaction entre deux atomes d'indium dans AlN n'affecte donc pas la structure électronique du matériau.

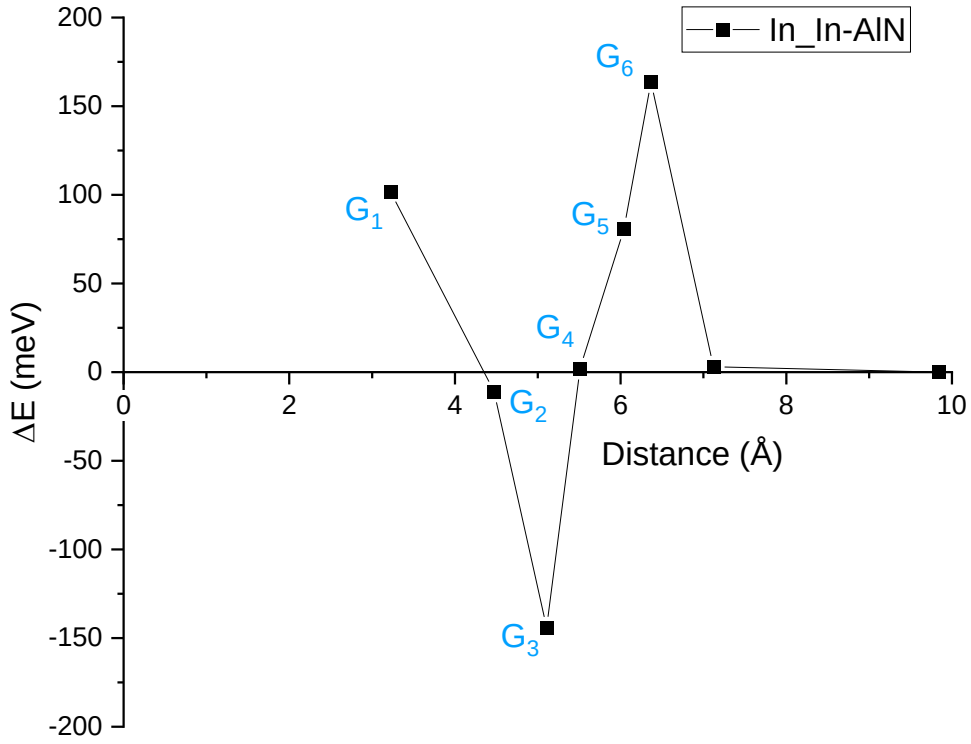


Figure III-3 : Energie d'interaction de deux atomes d'indium In_0 et In_S en fonction de leur distance, dans un matériau AlN par calculs ab initio

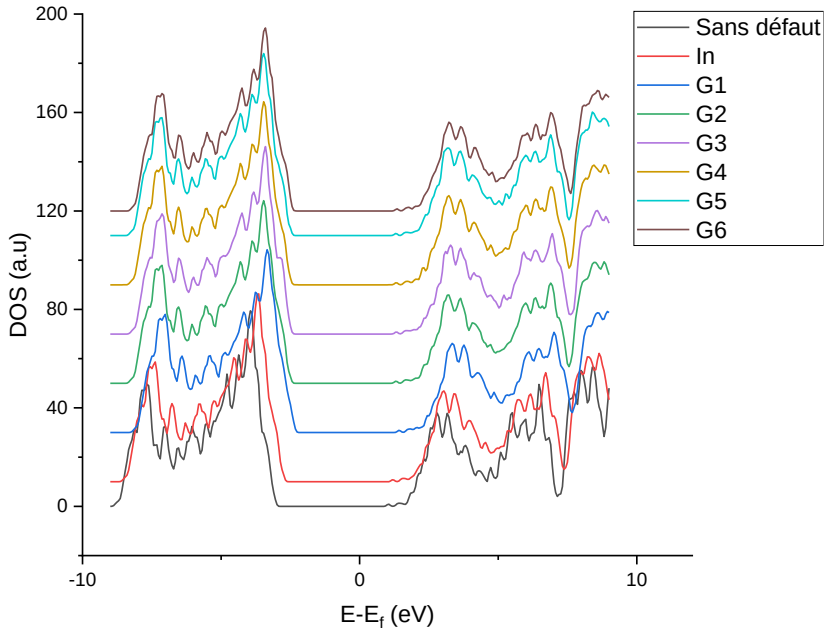


Figure III-4 : Le DOS de différentes positions In_S (groupes G1 à G6) ; les cas du cristal parfait (sans défaut) et d'un seul atome d'indium (In) sont également représentés

III.2.1.2. Energie d'interaction par le potentiel Stillinger-Weber

L'énergie d'interaction de ces mêmes configurations avec les mêmes supercellules de 288 atomes est calculée avec le potentiel empirique Stillinger-Weber (Figure III-6). La variation de l'énergie d'interaction ΔE en fonction de la distance entre les deux atomes d'indium a pratiquement la même allure que celle obtenue par SIESTA, hormis une différence

d'amplitude. Le potentiel (SW) sous-évalue l'énergie d'interaction, mais les deux méthodes produisent la même tendance pour l'énergie d'interaction ΔE dans les mêmes conditions de calcul. Ce résultat est important pour la suite de nos études car il prouve que le potentiel (SW) peut être utilisé dans ce genre d'étude. Ceci nous permettra d'étudier des tailles de boîtes plus importantes où un nombre d'atomes allant jusqu'à une centaine de milliers.

Par conséquent, nous utiliserons par la suite le potentiel empirique (SW) pour étudier les interactions entre un atome métallique (indium, gallium ou aluminium) avec une lacune d'azote, ou avec des clusters d'InN d'un diamètre allant de quelques angströms à une vingtaines d'angströms.

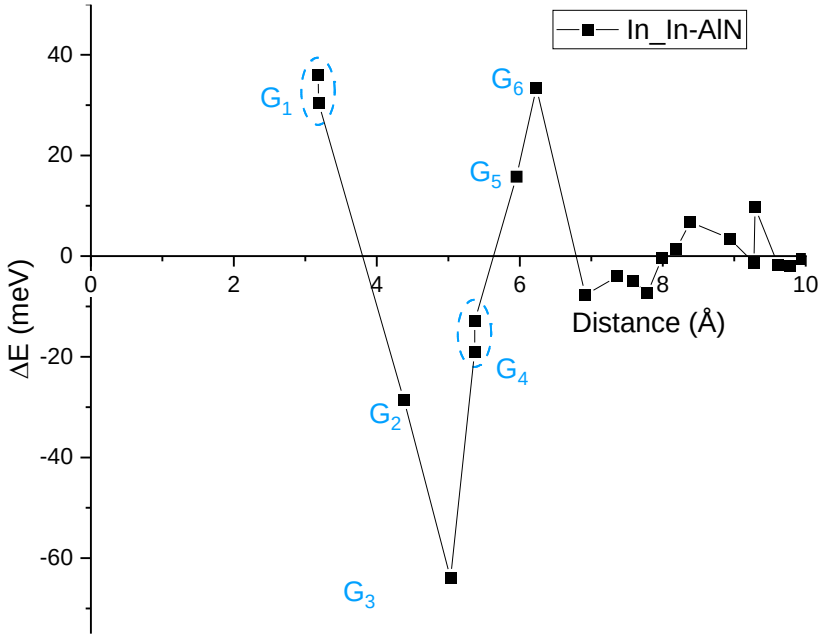


Figure III-5 : Energie d'interaction de deux atomes d'indium In_0 et In_S en fonction de leur distance dans un matériau AlN (288 atomes)

Par la suite, les calculs sont effectués avec une boîte de taille plus grande (3456 atomes, soit 12x12x12), afin de réduire les problèmes d'effets de bords et permettre une étude du mécanisme de formation de clusters de tailles plus importantes. Ainsi, la distance entre les deux défauts peut aller au-delà de 15 Å au lieu de 10 Å dans le cas de 288 atomes. En effet, si on regarde la variation de ΔE en fonction de la distance entre les deux atomes d'indium avec cette structure plus grande (Figure III-6), cette zone de perturbation s'arrête vers 10 Å.

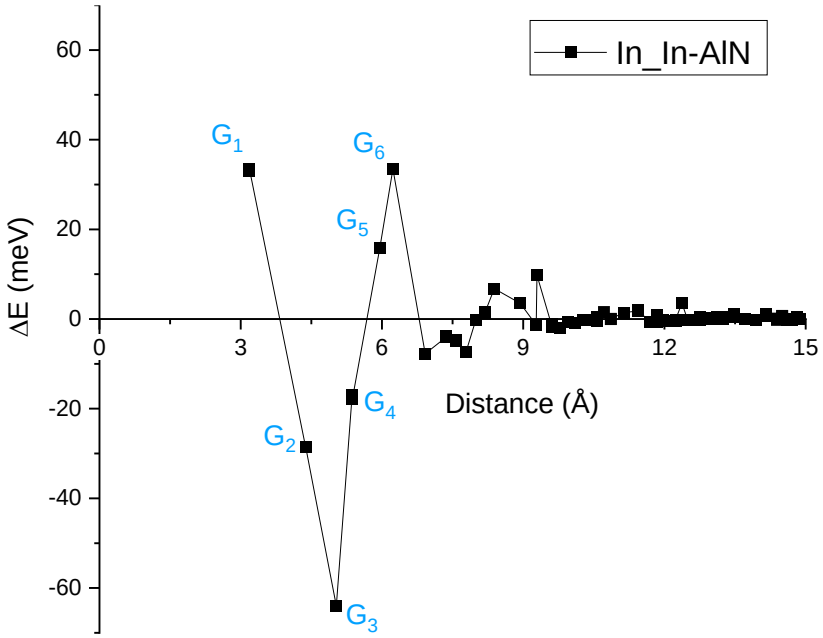


Figure III-6 : Energie d'interaction entre In_0 et In_S en fonction de leur distance dans une matrice AlN (3456 atomes)

La Figure III-7 reprend les positions numérotées en G1 à G6. Les couleurs de chaque position In_S dépendent de son énergie d'interaction, l'échelle d'énergie étant donnée en bas de la figure. Les positions favorables G3 sont en bleu et les non favorables G1, G5 et G6 sont en rouge. La boule rose est toujours la position de l'atome d'indium In_0.

Pour mieux situer ces positions, nous avons représenté séparément les différentes couches ou plans cristallographiques, de normale l'axe c, contenant les atomes métalliques. Ces couches sont montrées sur la Figure III-8 et numérotées L1, L2, L3, L4 et L5.

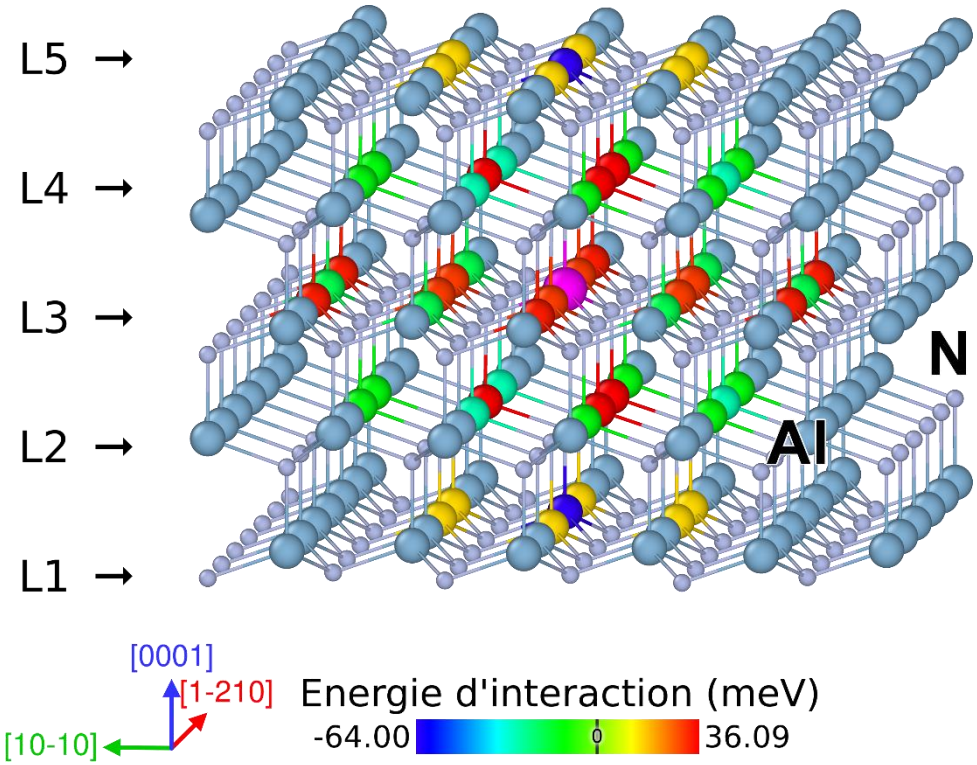


Figure III-7 : Représentation de l'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables des atomes d'indium In_S autour de l'atome d'indium fixe In_0 (en rose), dans le matériau AlN

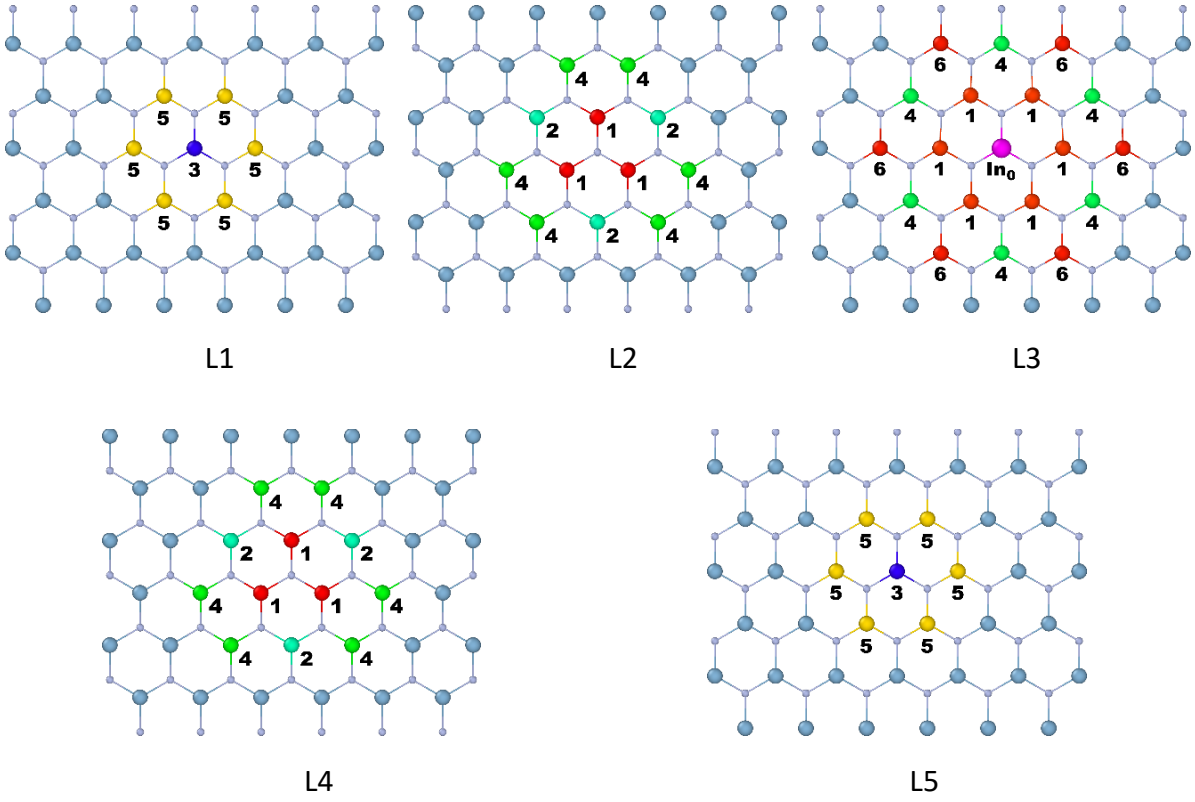


Figure III-8 : Identification des positions favorables et défavorables des atomes d'indium In_S autour de l'atome d'indium fixe In_0 (en rose) sur les différentes couches L1 à L5, dans le matériau AlN. Les numéros correspondent aux groupes G1 à G6 auxquels appartient chaque atome

Nous constatons que le groupe G1 constitué par les positions des premiers voisins métalliques, situés à une distance de 3.14 Å, sont des positions non favorables. Les positions atomiques de ce groupe sont situées sur le même plan L3 que l'atome In_0 et sur les couches voisines L2 et L4. Un atome d'indium ne pourrait pas occuper les sites situés au voisinage immédiat de In_0. Les positions bleues qui sont peu énergétiques sont à 4.4 Å de l'atome In_0 sur les plans L2 et L4. Les positions vertes, à une distance de 5 Å, situées sur les plans L1 et L5 ont une énergie d'interaction négative signifiant qu'elles sont des sites préférentiels pouvant accueillir un atome d'indium.

III.2.2.Energie d'Interaction dans les autres nitrures III-N

En utilisant la procédure ci-dessus, nous avons effectué des calculs d'énergie d'interaction ΔE en fonction de la distance entre deux défauts de substitution pour les cas suivants : Al_Al-InN, Ga_Ga-InN, In_In-GaN, Al_Al-GaN, Ga_Ga-AlN (où M_S_M_S-MiN désigne l'interaction entre deux atomes métalliques M_S en substitution dans un matériau MiN). Les résultats sont représentés sur la Figure III-9.

Le comportement énergétique est similaire pour toutes ces configurations, c'est un phénomène général dû à la structure de ces matériaux. Dans tous les cas, les positions du groupe G3 sont des positions énergétiquement favorables, les sites voisins de M_0, le groupe G1, ne sont pas favorables. Les différents groupes ou positions atomiques identifés dans ces matériaux sont les mêmes que ceux représentés sur la Figure III-8. Les interactions sont plus fortes dans les cas In_In-AlN, In_In-GaN, Al_Al-InN et Ga_Ga-InN. Pour les cas de Al_Al-GaN et Ga_Ga-AlN, les interactions sont quasiment nulles. Nous remarquons que le regroupement des atomes métalliques est probable (1) lorsque les deux atomes de substitution sont des In ou (2) lorsque la matrice est InN. On notera cependant que le cas le plus probable est In_In-AlN, où on observe une énergie d'interaction plus faible, essentiellement pour le groupe G3.

Les groupes G2 et G4 sont également favorables avec une amplitude d'énergie moins importante. Ceci est vrai pour toutes les configurations. Si on admet que les groupes G2, G3 et G4 peuvent recevoir des atomes en substitution, on peut former ainsi un « cluster », par exemple un cluster InN dans AlN. La taille de ce cluster pourrait être d'à peu près 6 Å, ce qui correspond à la taille optimale des clusters estimée par le calcul de l'énergie de formation (169). On peut donc penser que dans ces alliages (InAlN, InGaN), la formation de clusters InN dilués (les premiers voisins métalliques n'étant pas remplaçables) est assez probable, notamment le cluster InN dans InAlN. D'autres auteurs ont observé une séparation de phases par Microscopie Electronique à Transmission (MET) dans les alliages riches en indium tels que $In_{0.72}Al_{0.28}N$ (74). Par ailleurs, une dégradation cristallographique a aussi été rapportée principalement dans l'alliage riche en Al ($In_{0.18}Al_{0.82}N$) (100).

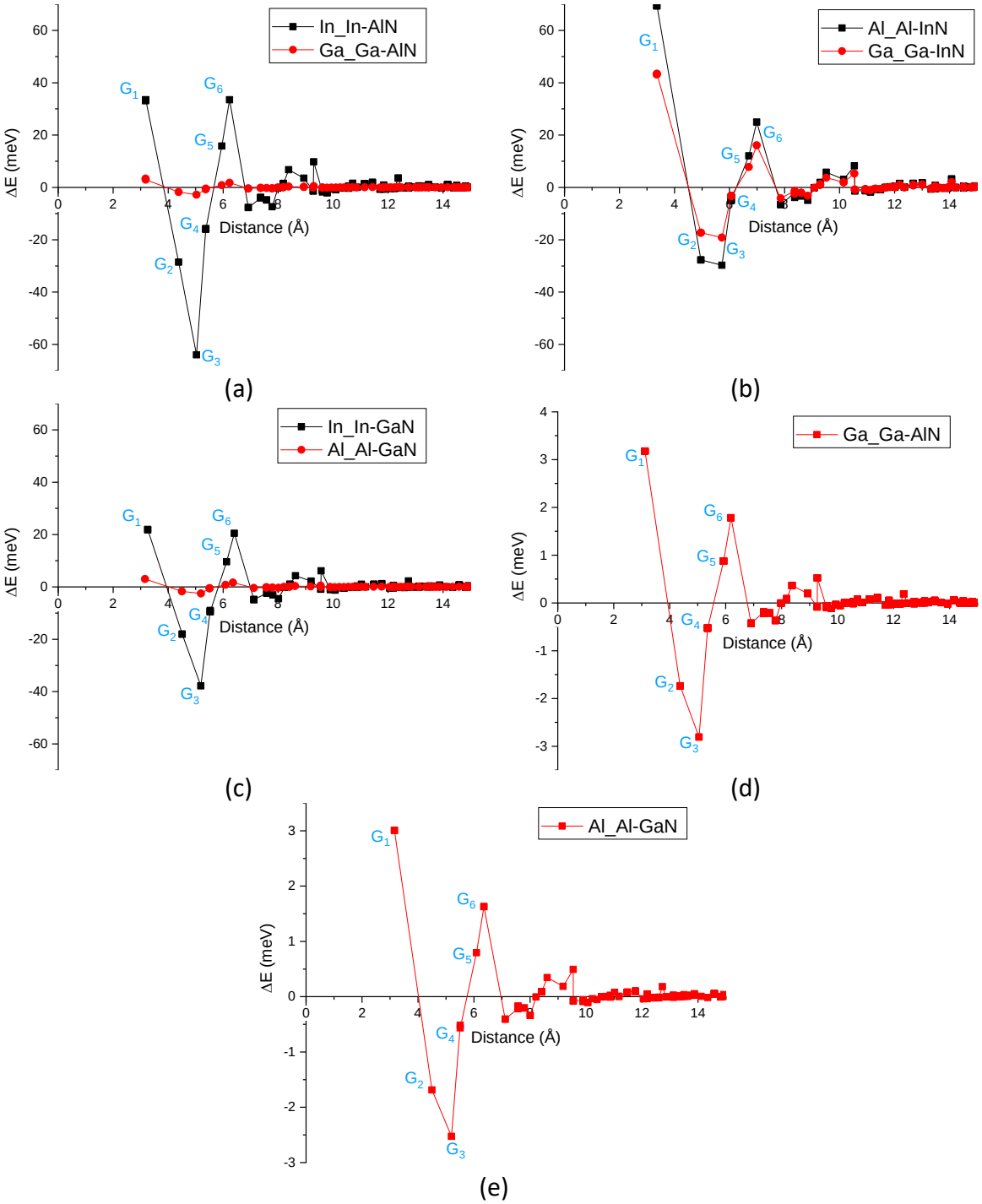
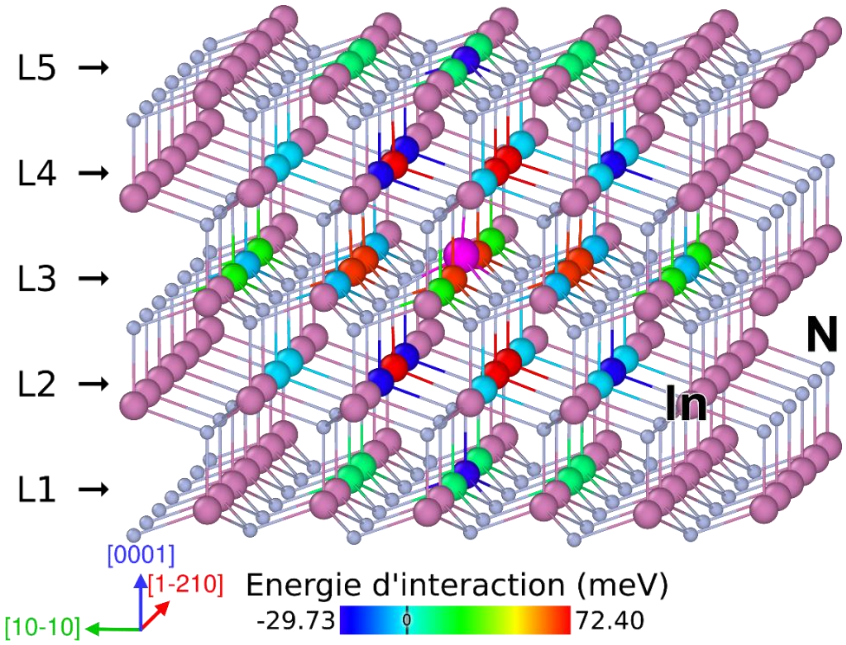
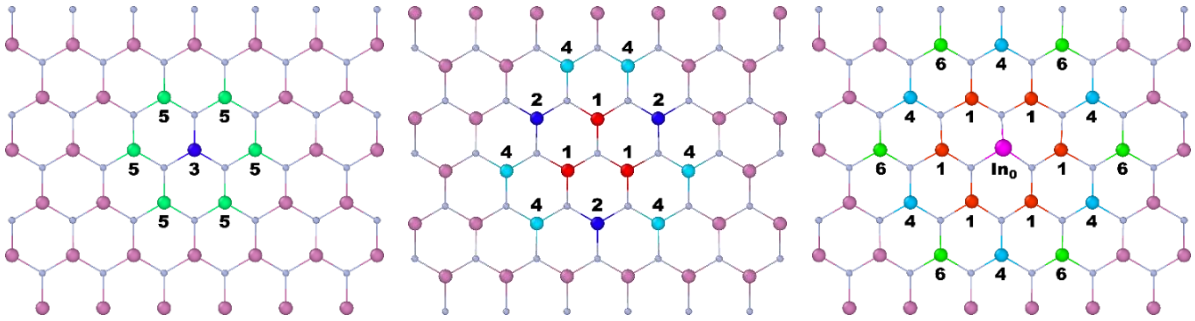


Figure III-9 : Energie d'interaction en fonction de la distance entre deux défauts M_0 et M_S : (a) In_In-AlN et Ga_Ga-AlN ; (b) Al_Al-InN et Ga_Ga-InN ; (c) In_In-GaN et Al_Al-GaN ; les figures (d) et (e) sont des agrandissements de Ga_Ga-AlN et Al_Al-GaN



(a)

Figure III-10 : Représentation de l'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables des atomes d'aluminium Al_S dans le matériau InN. L'atome rose correspond à l'atome fixe In_0



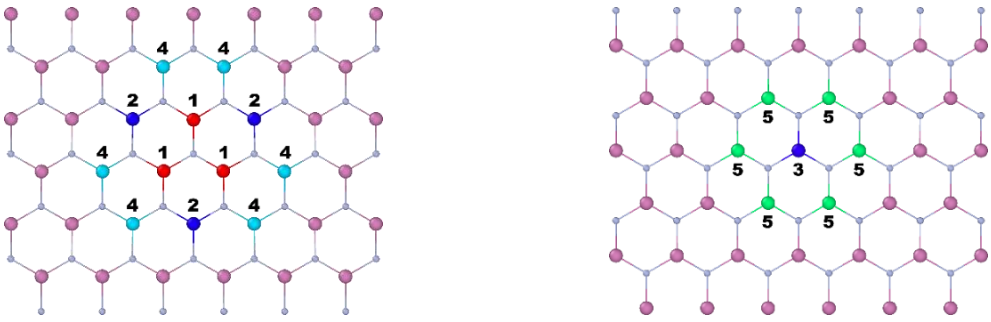


Figure III-11 : Identification des positions favorables et défavorables des atomes d'aluminium Al_S autour de l'atome d'aluminium fixe Al_0 (en rose) sur les différentes couches L1 à L5, dans le matériau InN. Les numéros correspondent aux groupes G1 à G6 auxquels appartient chaque atome

Nous avons étudié le comportement, en termes d'énergie d'interaction, des différentes positions atomiques de chaque groupe identifié. Nous présenterons ici les résultats obtenus dans le cas de Al_Al-InN. Les Figure III-11 montrent schématiquement les positions des Al ainsi

que les énergies d'interaction correspondantes, qui varient de -29.73 meV (couleur bleu) à 72.40 meV (couleur rouge). La position de l'atome Al_0 est représentée par une sphère rose. Les différentes couches L1, L2, L3, L4 et L5 y sont également représentées. Nous retrouvons que les positions les plus favorables G2 et G3, représentés en couleur bleue, sont sur les couches L1, L2, L4 et L5 à une distance c dans la direction [0001]. Avec leur énergie négative également, mais moins importante, le groupe G4 se trouve sur les trois couches L2, L3 et L4. Ayant une énergie positive maximale, le groupe G1 s'installe sur les couches L2, L3 et L4, les positions les plus proches de Al_0.

Les énergies d'interaction des atomes métalliques M_S dans les autres cas étudiés (Al_Al-GaN, Ga_Ga-InN, Ga_Ga-AlN et In_In-GaN) sont montrées sur la Figure III-12, où nous avons bien constaté une différence d'amplitude de l'énergie d'interaction, mais la tendance et le positionnement des groupes G1 à G6 présents dans la zone de perturbation restent simillaires aux cas In_In-AlN et Al_Al-InN.

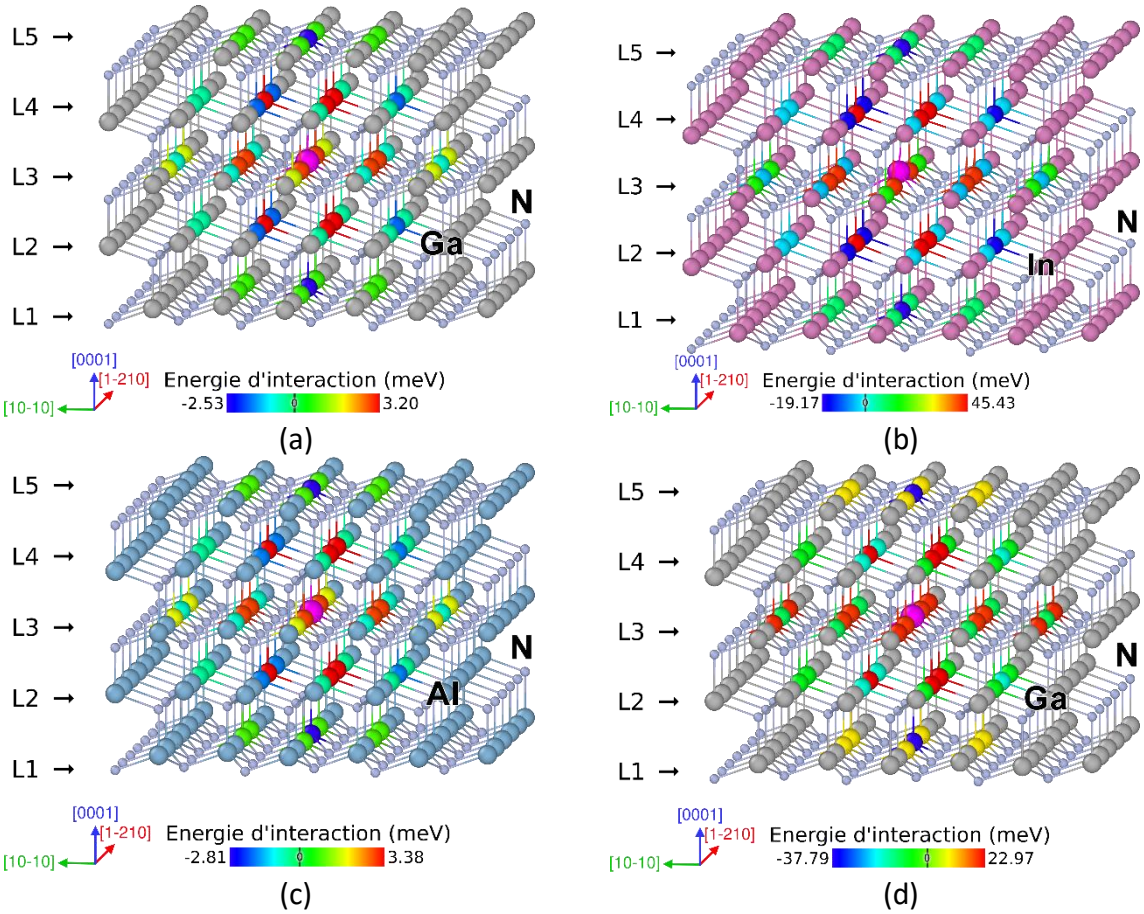


Figure III-12 : L'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables des atomes métalliques M_S dans les matériaux III-N. a) Al_Al-GaN b) Ga_Ga-InN c) Ga_Ga-AlN d) In_In-GaN L'atome rose correspond à l'atome fixe M_0

III.2.3.**Relaxation des contraintes**

Afin de mieux comprendre ce phénomène de regroupement des atomes dû à l'interaction entre eux, une étude approfondie du comportement de ces atomes est nécessaire. Quand un atome d'indium In_S remplace un atome d'aluminium dans une matrice AlN par exemple, les liaisons In-N sont compressées car la longueur de liaison In-N à l'équilibre est de 2.15 Å, plus

grande que celle d'une liaison Al-N de 1.89 Å. Cette compression des liaisons In-N dans AlN provoque une déformation locale du réseau cristallin. En présence d'un autre défaut, un autre atome d'indium dans AlN, l'interaction entre les deux atomes, plus précisément l'interaction entre les deux champs de déformation, peut générer une relaxation de contraintes de compression permettant d'avoir une énergie potentielle du système plus faible que l'état où les liaisons étaient initialement compressées. L'analyse des longueurs et des angles de liaisons peut nous donner des informations plus précises sur cette relaxation de contraintes.

III.2.3.1. Analyse des longueurs de liaisons

Comme mentionné ci-dessus, l'introduction d'un atome de métal M_S (Al, Ga ou In) dans un composé III-N binaire (InN, AlN et GaN), conduit à une déformation locale de la longueur de liaison, en compression ou en extension, selon la combinaison entre les atomes de substitution M_S et ceux de la matrice binaire III-N. Par exemple, la substitution d'un atome d'aluminium par un atome d'indium In_S dans AlN engendre une compression des liaisons In-N de l'atome In_S et également des liaisons Al-N autour de cet atome d'indium In_S. Par contre, un atome d'aluminium Al_S dans une matrice InN provoque plutôt une extension des liaisons Al-N. La déformation locale telle que subie par l'atome M_S est définie comme suit :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_1}{l_i} = \frac{l_s - l_i}{l_i} \qquad \text{III-1}$$

où l_i est la longueur de liaison à l'équilibre du M_S dans son composé binaire dans un cristal parfait (Tableau III-1), tandis que l_s est la longueur de liaison déformée dans la matrice III-N sans interaction avec M_0 (Figure III-13).

Les calculs ont été effectués avec le potentiel Stillinger-Weber. Les valeurs moyennes des déformations locales initiales sont données dans le Tableau III-1 pour AlN, InN et GaN.

Par exemple, une liaison de In-N est comprimée de -3.24% dans AlN et la liaison Al-N est tendue de 2.44% dans InN. A noter également que les liaisons In-N se déforment plus que celles de Al-N et Ga-N. Cette dernière (liaison Ga-N) est plus difficile à déformer. En effet, les atomes Al_S et Ga_S voient leurs liaisons déformées de 2.44% et 1.73% dans une matrice InN ; les In_S et Ga_S ont une compression de -3.23% et de seulement -0.71% dans AlN ; dans une matrice GaN, les In_S sont compressés de -2.62% et la déformation de Al_S est de 0.81%.

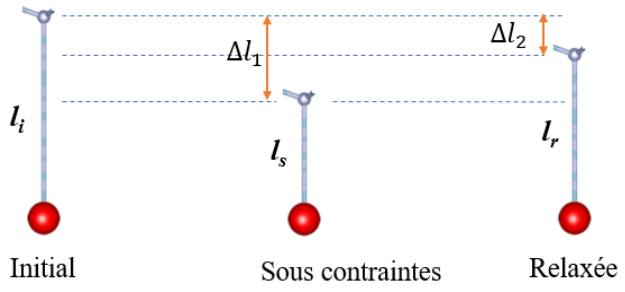


Figure III-13 : Définition des longueurs de liaisons après déformation et relaxtion : l_i la longueur à l'équilibre dans un cristal parfait ; l_s la longueur après la substitution d'un atome M_S et l_r la longueur relaxée après interaction entre défauts

Type de liaison	In-N		Al-N		Ga-N	
Matrice III-N	**AlN**	**GaN**	**InN**	**GaN**	**AlN**	**InN**
Longueur à l'équilibre l_i (Å)	2.156	2.156	1.892	1.892	1.949	1.949
Longueur déformée l_s (Å)	2.086	2.100	1.938	1.907	1.935	1.982
Déformation initiale ε (%)	-3.233	-2.615	2.440	0.805	-0.708	1.727

Tableau III-1 : Déformations locales initiales ε des longueurs de liaisons des atomes M_S

Prenons le cas de In_In-AlN où deux atomes d'indium In_0 et In_S sont en interaction. Après relaxation des contraintes, à la suite de l'interaction entre ces deux atomes, les longueurs des liaisons In-N de l'atome In_S seraient modifiées par rapport à son état compressif initial de longueur l_s. En notant l_r la longueur de liaison In-N après interaction, la déformation de longueur de liaison après interaction, notée γ, est définie comme suit (Figure III-13) :

$$\gamma = \frac{\Delta l_2}{l_i} = \frac{l_r - l_i}{l_i} \qquad \text{III-2}$$

On définit alors le taux de relaxation τ, qui est l'écart relatif de la variation de la longueur de liaison après relaxation, par la relation suivante :

$$\tau = \frac{\Delta l_2 - \Delta l_1}{\Delta l_1} = \frac{\gamma - \varepsilon}{\varepsilon} \qquad \text{III-3}$$

La Figure III-14(a) montre la moyenne des quatre longueurs de liaisons In-N de l'atome In_S en fonction de la distance entre In_S et un deuxième atome d'indium In_0 dans la matrice AlN (In_In-AlN). On remarque que, par rapport à son état compressé avec une longueur de liaison moyenne de 2.086 Å, les liaisons des atomes des groupes G2, G3 et G4 se retrouvent plus tendues avec une augmentation plus importante pour les liaisons des atomes du groupe G3, tandis que les groupes G1, G5 et G6 ont leurs liaisons In-N réduites, donc compressées davantage. Mais la plus grande relaxation de contraintes du groupe G3 est loin de compenser la compression initiale : la compression de la liaison passe de $\varepsilon = -3.23\%$ à $\gamma = -3.01\%$ (Tableau III-2), soit un taux de relaxation de -6.77%. Notons qu'un taux de relaxation négatif signifie qu'il y a une diminution en valeur absolue de la déformation ε après relaxation, alors qu'un taux de relaxation positif indique que la liaison s'est déformée davantage. Les groupes G2 et G4 qui ont la même tendance que G3 ont un taux de relaxation plus faible, respectivement à -2.51% et -1.89%. Les groupes G1, G5 et G6 ont un taux de relaxation positif, donc une augmentation de la déformation ε après relaxation : 1.30%, 1.02% et 2.60% respectivement. La même tendance est observée, avec cependant des taux de relaxation plus faibles, pour les liaisons In-N d'un In_S dans GaN (In_In-GaN, Figure III-14 (b)) et les liaisons Ga-N d'un Ga_S dans AlN (Ga_Ga-AlN, Figure III-14(e)).

Pour la configuration Al_Al-InN, c'est-à-dire l'interaction d'un atome d'aluminium Al_S avec un autre Al_0 dans la matrice InN, les énergies d'interaction ont la même tendance que In_In-AlN mais avec une amplitude plus faible (Figure III-9 (b)). Cependant, sa relaxation de contraintes est l'inverse de celle de In_In-AlN. Les liaisons Al-N d'un Al_S dans InN étaient plus longues que celles en état sans déformation (1.89 Å) : une déformation de 2.44% en extension. Les groupes G2, G3 et G4 ont un taux de relaxation respectivement de -4.55%, -4.10% et -0.82, correspondant à la relaxation de contraintes ; les positions G1, G5 et G6 ont leur taux de

relaxation de 11.97%, 1.39% et 3.16% respectivement, signifiant une extension plus forte, notamment pour G1.

Dans les autres cas (Figure III-14 (c) - (f) et Tableau III-2), In_In-GaN et Ga_Ga-AlN ressemblent au cas In_In-AlN, avec des taux de relaxation différents. Les groupes G2, G3 et G4 ont une augmentation de longueur de liaison et G1, G5 et G6 ont des longueurs de liaisons diminuées. Les configurations Al_Al-GaN et Ga_Ga-In ressemblent elles au cas Al_Al-InN. Les groupes G2, G3 et G4 ont une diminution de longueur de liaison et G1, G5 et G6 ont leurs longueurs de liaisons augmentées.

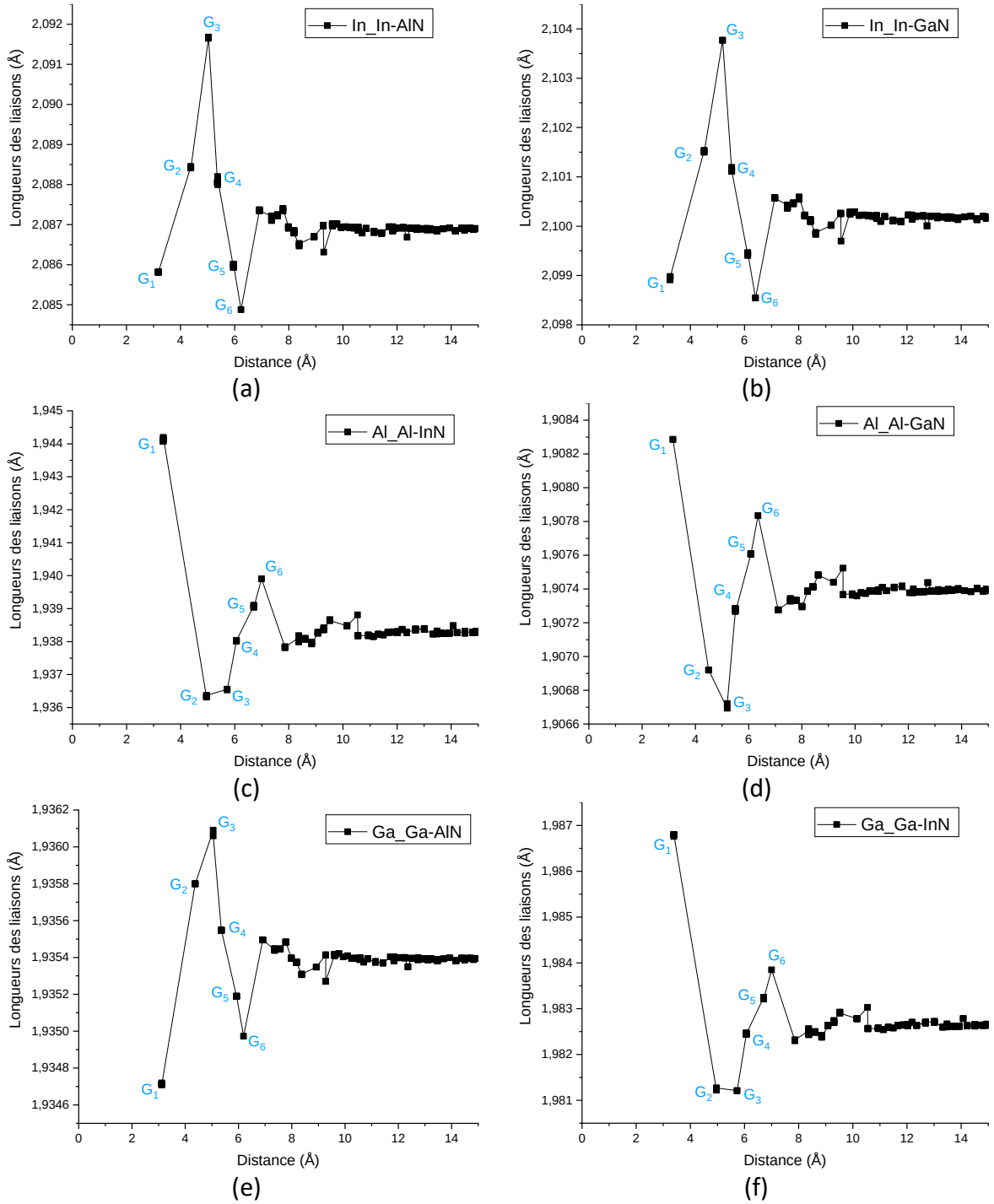


Figure III-14 : Variation des longueurs de liaisons : a) In_In-AlN, b) In_In-GaN, c) Al_Al-InN, d) Al_Al-GaN, e) Ga_Ga-AlN, f) Ga_Ga-InN

Type de liaison M_S		In-N		Al-N		Ga-N	
Matrice III-N		**In-AlN**	**In-GaN**	**Al-InN**	**Al-GaN**	**Ga-AlN**	**Ga-InN**
Déformation initiale ε (%)		-3.233	-2.615	2.440	0.805	-0.708	1.727
G1	γ	-3.275	-2.663	2.732	0.847	-0.738	1.926
	τ	1.299	1.836	11.967	5.217	4.237	11.523
G2	γ	-3.152	-2.545	2.329	0.774	-0.682	1.649
	τ	-2.505	-2.677	-4.549	-3.851	-3.672	-4.517
G3	γ	-3.014	-2.448	2.340	0.763	-0.668	1.654
	τ	-6.774	-6.386	-4.098	-5.217	-5.650	-4.227
G4	γ	-3.172	-2.569	2.420	0.792	-0.696	1.712
	τ	-1.887	-1.759	-0.820	-1.615	-1.695	-0.869
G5	γ	-3.266	-2.642	2.474	0.811	- 0.714	1.751
	τ	1.021	1.033	1.393	0.745	0.847	1.390
G6	γ	-3.317	-2.683	2.517	0.823	-0.725	1.783
	τ	2.598	2.600	3.156	2.236	2.401	3.243

Tableau III-2 : Déformation et taux de relaxation des longueurs de liaisons des atomes M_S dans les positions G1 à G6

En résumant, toutes les positions G2, G3 et G4 ont subi une relaxation de déformation introduite initialement par le remplacement d'un atome du réseau. La position G3, située à une distance de $1c$ dans la direction [0001] par rapport à l'atome M_0, est la plus favorable dans tous les cas. Ces positions G2, G3 et G4 forment une zone d'interaction favorable à l'accueil d'un atome étranger du réseau (en substitution) à cause de la relaxation de contraintes observée sur ces sites. Les positions G1 qui sont les voisines immédiates de l'atome M_0, sont déformées davantage par rapport à leur état sous contrainte ; les autres positions G5 et G6, plus loin de G4, ont le même comportement que G1. Les G1, G5 et G6 forment des zones non favorables à la substitution des atomes de III-N binaires par un atome M_S.

Si on regarde la position G3, la capacité de relaxation des six configurations suit l'ordre suivant : In_In-AlN > In_In-GaN > Ga_Ga-AlN > Al_Al-GaN > Ga_Ga-InN > Al_Al-InN.

III.2.3.2. Analyse des angles de liaisons

Une des conséquences de l'interaction entre deux atomes d'indium dans In_In-AlN est la déformation des angles entre les liaisons atomiques par rapport à l'angle d'une structure wurtzite parfaite de 109.63°. Pour illustrer cette déformation angulaire, nous montrons, pour chaque atome In_S, la valeur minimale MIN et maximale MAX de ses six angles. Les résultats sont montrés sur la Figure III-15(a). La différence entre $MAX = 112.75°$ et $MIN = 103.68°$ est de 9.07°, elle est nettement plus grande pour le groupe G1 par rapport aux autres positions ou groupes qui sont entre 1.19° et 2.11°. La déformation des angles de liaisons de la position G1 de In_In-AlN contribue fortement à l'énergie potentielle calculée, les autres groupes, y compris G5 et G6, ont une faible dépendance à la déformation angulaire.

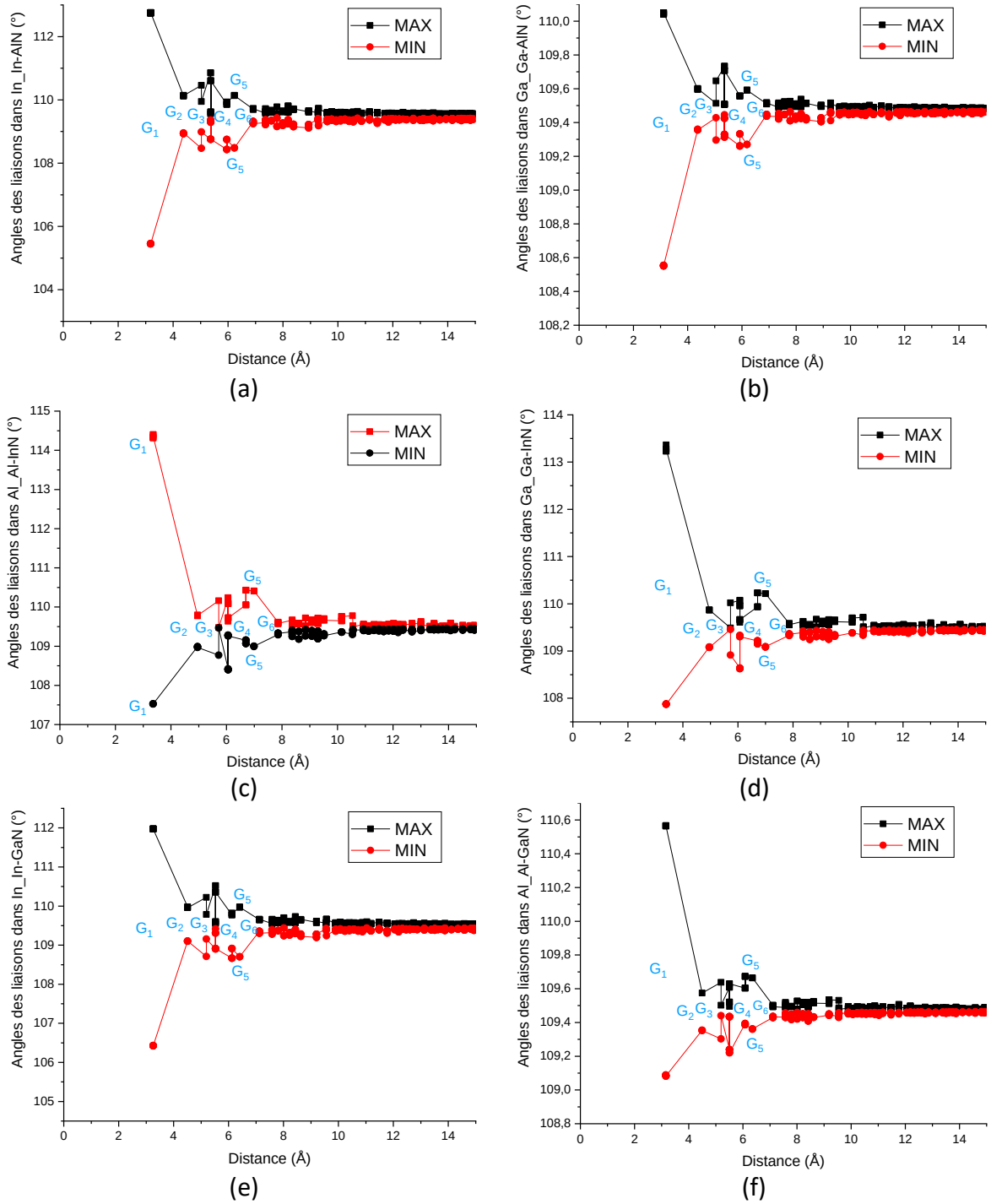


Figure III-15 : Variation des angles de liaisons des atomes métalliques M_S introduits dans les matériaux III-N, en fonction de la distance entre les deux défauts : a) In_In-AlN, b) Ga_Ga-AlN, c) Al_Al-InN, d) Ga_Ga-InN, e) In_In-GaN, f) Al_Al-GaN

Comme on peut s'y attendre, les autres configurations (Figure III-15(b) - (f)), Ga_Ga-AlN, Al_Al-InN, Ga_Ga-InN, In_In-GaN et Al_Al-GaN ont pratiquement le même comportement que celle de In_In-AlN, mais avec des écarts entre MAX et MIN différents. Les écarts de toutes les configurations étudiées sont donnés dans le Tableau III-3, ils suivent la même règle : G1 > G4 > G3 > G6 > G5 > G2, sauf pour Al_Al-InN où G6 > G3 mais avec peu de différence. La capacité de déformation angulaire de ces six configurations suit cet ordre : In_In-AlN > Al_Al-InN > In_In-GaN > Al_Al-InN > Ga_Ga-AlN > Al_Al-GaN.

Type de liaison		In-N		Al-N		Ga-N	
Matrice III-N		**In-AlN**	**In-GaN**	**Al-InN**	**Al-GaN**	**Ga-AlN**	**Ga-InN**
MAX-MIN (°)	**G1**	7.25	5.55	6.79	1.48	1.49	5.35
	G2	1.19	0.87	0.99	0.22	0.24	0.79
	G3	1.99	1.51	1.39	0.34	0.35	1.11
	G4	2.11	1.62	1.83	0.41	0.42	1.44
	G5	1.50	1.15	1.36	0.29	0.30	1.08
	G6	1.66	1.28	1.42	0.30	0.32	1.13

Tableau III-3 : Amplitudes MAX-MIN des angles de liaisons des atomes dans les positions G1 à G6

III.3. Interaction entre une lacune d'azote et un atome d'indium dans un alliage InAlN

Nous venons de voir que l'interaction entre deux atomes d'indium en position de substitution dans AlN perturbe le système et génère une relaxation de contraintes permettant une baisse de l'énergie potentielle pour certaines positions. Les lacunes d'azote, notées N_V, étant considérées stables même à l'état chargé (90) (92) (93) (94), il est important d'étudier leur interaction avec des atomes métalliques en substitution. Les études précédentes (167) ont montré que ces lacunes jouent un rôle important dans le mécanisme de ségrégation des phases InN ou AlN dans un alliage InAlN. Les interactions entre une lacune et un autre défaut ponctuel ou un groupe d'atomes (cluster) pourraient être à l'origine de certains phénomènes physiques par le mécanisme de relaxation de contraintes. Un calcul d'énergie d'interaction entre une lacune d'azote et un atome de substitution peut nous permettre de mieux comprendre ce mécanisme de relaxation de contraintes.

III.3.1. Interaction entre une lacune d'azote et un atome d'indium dans une matrice AlN

A partir du modèle défini au début de ce chapitre (Figure III-2), c'est-à-dire pour un atome d'indium In_S sous contrainte dans AlN en présence d'une lacune d'azote N_V, nous pouvons calculer l'énergie d'interaction de différentes positions de In_S autour de N_V. Une lacune d'azote N_V est créée dans une supercellule AlN et un des atomes d'aluminium est remplacé par un atome d'indium In_S. Les énergies d'interaction sont tracées en fonction de la distance entre la lacune N_V et l'atome In_S.

III.3.1.1. Energie d'interaction : code SIESTA

Les boîtes contenant N_V et différentes positions d'In_S dans N_V_In-AlN ont été relaxées d'abord avec le code SIESTA. Deux tailles de boîtes, 287 et 447 atomes, ont été testées. Pour une même position In_S, nous avons obtenu plusieurs valeurs d'énergie d'interaction avec une certaine dispersion mais les tendances sont les mêmes et les valeurs d'énergie d'interaction ne sont pas très différentes pour les deux boîtes. La moyenne de l'énergie d'interaction ΔE de chaque groupe de positions est représenté sur la Figure III-16 en fonction de la distance entre In_S et le centre de la lacune N_V. Nous constatons simplement que ΔE a un minimum vers 4.79 Å. Le détail d'analyse sera fait dans la section suivante par des calculs avec le potentiel empirique Stillinger-Weber.

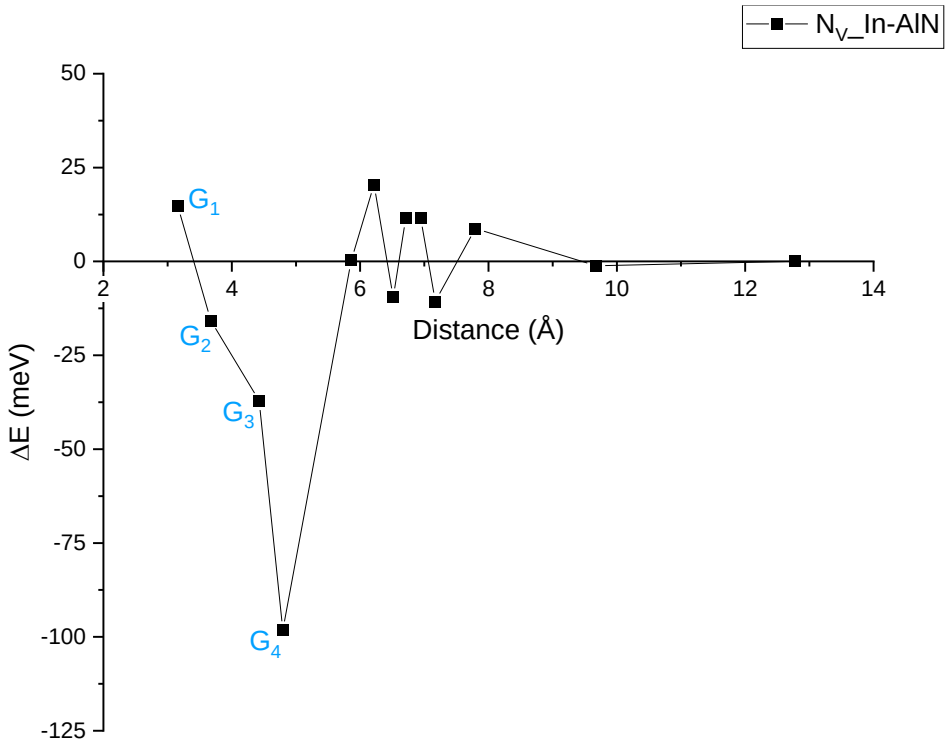


Figure III-16 : Energie d'interaction entre une lacune N_V et un atome d'indium In_S en fonction de leur distance dans un matériau AlN avec des calculs ab initio

De la même façon que dans le paragraphe III.2.1.1, nous avons tracé les DOS de ces différentes configurations (Figure III-17) : la structure AlN parfaite, AlN avec un atome d'indium en position de substitution, AlN avec une lacune d'azote, et puis les quatre groupes G1, G2, G3 et G4 contenant une lacune d'azote et un atome d'indium en substitution.

Nous avons observé précédemment que la présence d'un atome d'indium en position de substitution n'a pas d'influence sur la structure électronique autour du niveau de Fermi. Cependant, la présence d'une lacune d'azote introduit des niveaux dans la bande interdite, comme le montre la Figure III-17. Le premier est au niveau de Fermi et le deuxième est près de la bande de conduction. Les groupes G1 et G2, qui sont les positions les plus proches de la lacune, ont quasiment le même comportement que dans le cas d'une lacune seule sans atome d'indium. Au niveau des groupes G3 et G4, plus éloignés de la lacune, on remarque une séparation du niveau près de la bande de conduction.

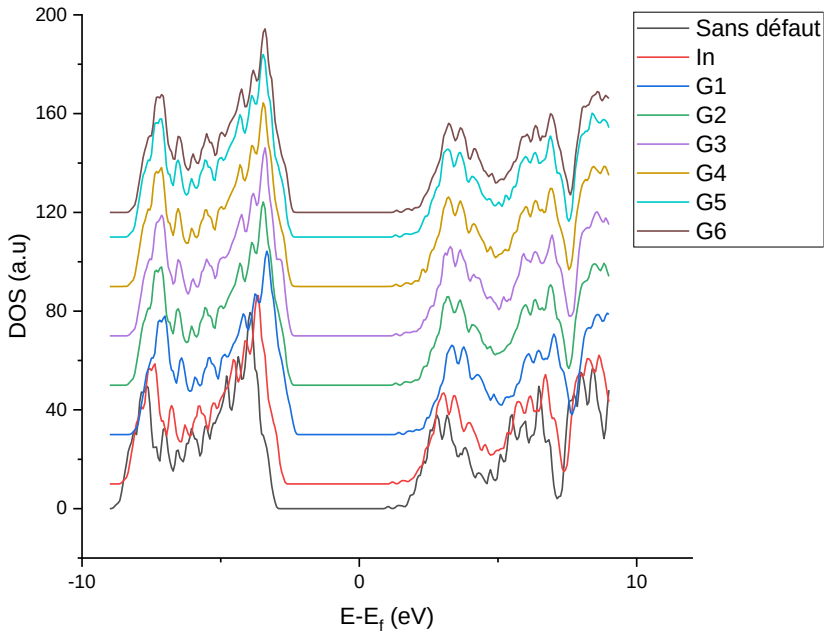


Figure III-17 : Représentation DOS de différentes positions In_S (groupes G1 à G4) dans le matériau AlN. Les cas du cristal parfait (sans défaut), la lacune (N_V) et d'un seul atome d'indium (In) sont également représentés

III.3.1.2. Energie d'interaction : potentiel Stillinger-Weber

Dans un premier temps, nous avons relaxé les mêmes boîtes utilisées pour les calculs SIESTA, et puis avec une boîte plus grande, de 3456 atomes. Toutes les boîtes (petites et grandes) donnent à peu près le même résultat en énergie d'interaction, résumé sur la Figure III-18. Cette courbe de variation de ΔE en fonction de la distance entre N_V et In_S a la même tendance que celle faite avec SIESTA sauf pour le groupe G1 qui se comporte différemment suivant les deux méthodes de calcul. Par ailleurs, le potentiel (SW) sous-évalue l'énergie d'interaction par rapport à la méthode DFT avec SIESTA, mais reproduit la même tendance pour les groupes G2, G3 et G4.

Par la suite, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus par (SW) qui ne présentent pas de dispersion en termes d'énergie potentielle et qui nous permettent également d'étudier des interactions entre In_S et N_V sur une distance plus importante couvrant plusieurs positions ou sites cristallographiques.

En analysant ces résultats (Figure III-18), nous remarquons que l'énergie est négative jusqu'à une valeur maximale de -24 meV pour les positions des groupes G1 et G4. Les groupes G2 et G3 ont également une énergie d'interaction négative mais plus faible. Cela signifie que les quatre groupes de positions In_S sont attractifs avec des capacités différentes, à une distance du centre de la lacune inférieure à 6 Å. Ceci est en accord avec nos récents travaux sur le rôle possible des lacunes d'azote dans la formation de zones riches en indium à l'intérieur de InAlN, ainsi qu'avec les observations MET qui ont rapporté un amas de taille similaire (170). Nous remarquons aussi que trois zones peuvent être mises en évidence : une première zone, la zone I, à environ 6 Å du centre de la lacune où l'interaction entre les deux défauts est la plus forte. On peut noter que ce rayon de 6 Å correspond à la taille du cluster riche en indium dans InAlN, observée dans les travaux précédents (169). Ensuite, la deuxième zone, la zone II, de 6 Å à 9 Å lorsque l'atome d'indium occupe entre la 5ème et la 12ème position

voisine de N_V, où l'énergie d'interaction présente de faibles fluctuations et diminue progressivement jusqu'à zéro aux alentours de 9 Å, ce qui peut être fixé comme la plage limite d'interaction entre les deux défauts ponctuels. Au-delà de 9 Å, la zone III, l'interaction entre N_V et In_S peut être considérée comme nulle.

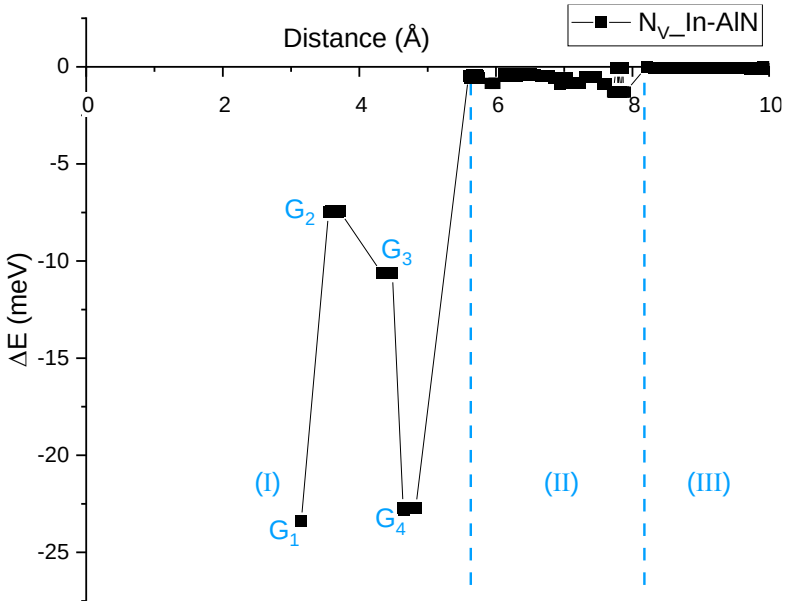


Figure III-18 : Energie d'interaction entre N_V et In_S en fonction de leur distance dans une matrice AlN (3456 atomes)

La Figure III-19 illustre schématiquement les sites des différents groupes, où la position de la lacune est représentée par une sphère colorée en noir, les positions en couleur beige représentent les quatre voisins de la lacune et les autres positions sont colorées en fonction de leur énergie d'interaction (voir légende). Les différentes couches selon l'axe *c* L1, L2, L3 et L4 sont représentées sur la Figure III-20. Ces couches sont montrées séparément sur la Figure III-20 afin de mieux illustrer les différentes positions sur les plans.

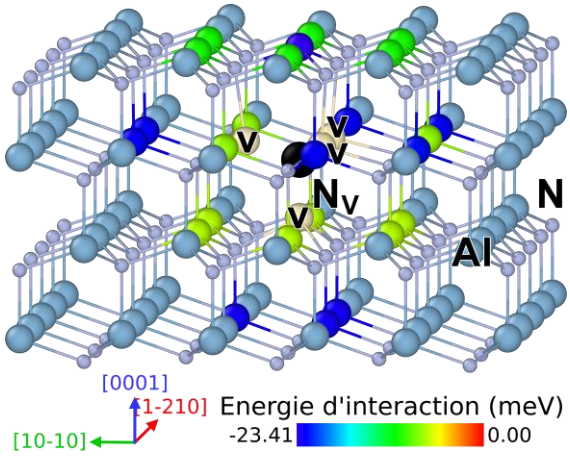


Figure III-19 : Représentation de l'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables des atomes indium In_S dans le matériau AlN. L'atome en noir correspond à la lacune N_V et les quatre atomes en beige représentent les premiers voisins au cœur de N_V

Les positions favorables en énergie sont G1 et G4. La position atomique du G1 est située sur la couche L4, au-dessus de la lacune, à une distance de *c* dans la direction [0001] et

représentée en bleu sur la Figure III-20 (L4). Celles du groupe G4, en bleu sur la Figure III-20 (L1 et L3), un peu plus loin du voisinage de la lacune et se situent respectivement sur les couches L1 et L3. Avec des énergies négatives mais moins importantes, le groupe G2 se trouve sur L2, L3 (positions en vert clair sur les Figure III-20 (L2 et L3)) et G3 sur la couche L4 (positions en vert foncé sur la Figure III-20 (L4)).

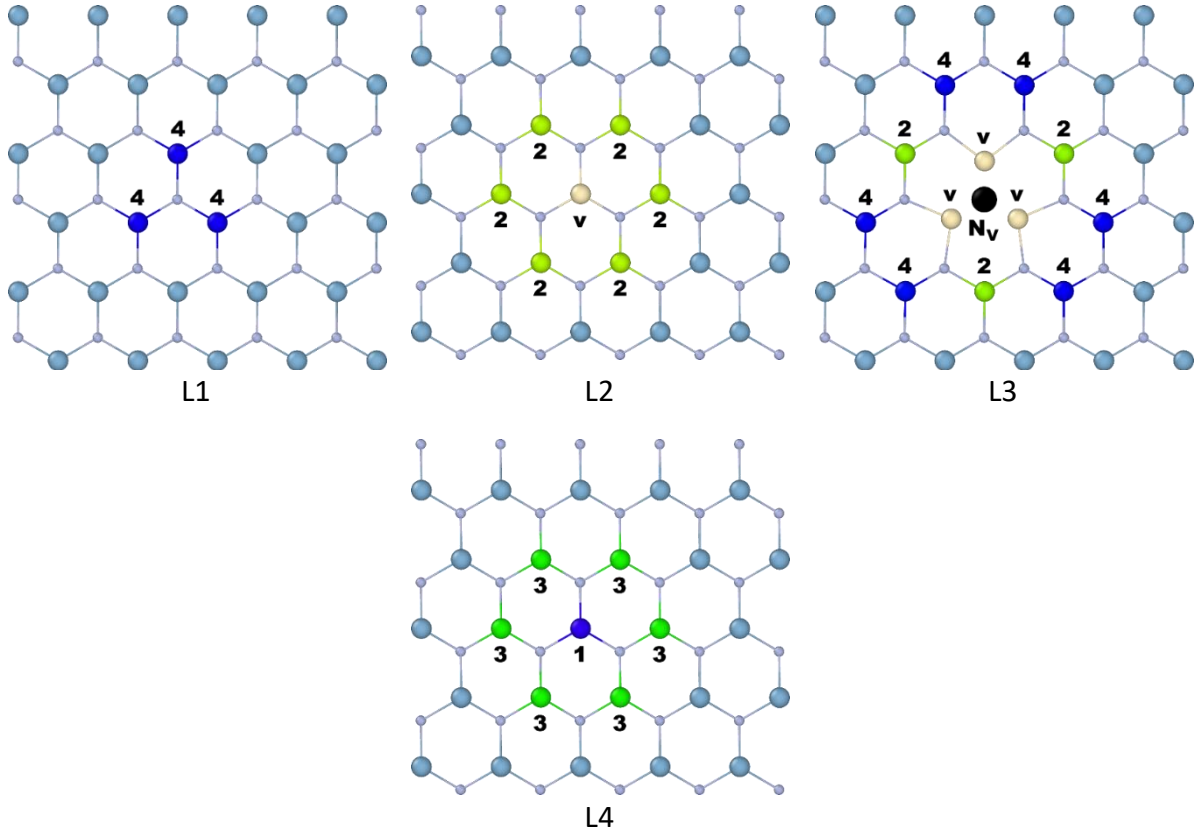


Figure III-20 : Identification des positions favorables et défavorables des atomes d'indium In_S autour de la lacune N_V (en noir) sur les différentes couches L1 à L4, dans le matériau AlN. Les numéros correspondent aux groupes G1 à G4 auxquelles appartient chaque atome

III.3.2. Interaction entre une lacune d'azote et un atome d'aluminium dans une matrice InN

Dans ce qui suit, on va s'intéresser au cas de N_V_Al-InN, c'est-à-dire à l'atome d'aluminium Al_S dans une matrice InN au voisinage de la lacune N_V. Les énergies d'interaction de différentes positions d'Al_S en fonction de la distance entre Al_S et N_V sont tracées sur la Figure III-21, qui a une allure similaire au cas N_V_InAlN (Figure III-18). Les énergies d'interaction minimales sont respectivement de -16 meV et -15 meV pour les groupes G1 et G4, plus faibles que dans N_V_In-AlN où elles sont de -25 meV environ.

Ces résultats montrent la présence de trois zones, comme identfiées dans le cas de N_V_In-AlN : une forte perturbation jusqu'à 6 Å dans la zone I, une zone II à faible perturbation jusqu'à une distance de 9 Å, et une zone sans interaction entre N_V et Al_S au-delà de 9 Å, la zone III.

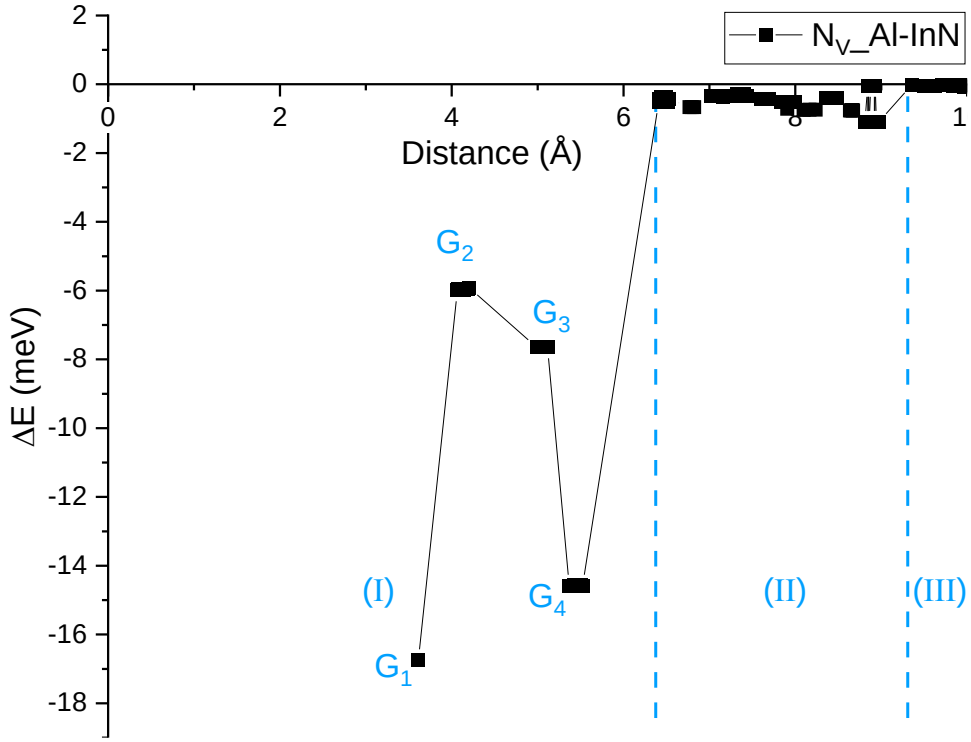


Figure III-21 : Energie d'interaction entre N_V et Al_0 en fonction de leur distance dans une matrice InN (3456 atomes)

Les positions atomiques des groupes G1, G2, G3 et G4 dans N_V_Al-InN, sont les mêmes que celles dans N_V_In-AlN, comme le montre la Figure III-21, hormis les amplitudes de l'énergie d'interaction qui diffèrent.

III.3.3. Energie d'interaction dans les autres nitrures III-N

Afin de mieux comprendre l'interaction de ces deux défauts ponctuels (N_V et M_S) dans les autres nitrures, nous avons complété notre étude avec les systèmes N_V_In-GaN, N_V_Ga-InN, N_V_Al-GaN et N_V_Ga-AlN. Les résultats sont montrés sur la Figure III-22.

Par comparaison, on peut voir que le comportement des atomes In_S dans le cas de N_V_In-GaN est similaire au cas de N_V_In-AlN, mais avec une amplitude d'énergie d'interaction plus faible (ΔE minimal est -14 meV). Les comportements des atomes Ga_S et Al_S ont la même tendance dans une matrice InN (Figure III-22 (b et c)), avec N_V_Al-InN plus stable et ayant des valeurs de ΔE légèrement plus grandes (-18 meV) que le cas N_V_Ga-InN qui a une valeur d'énergie d'interaction jusqu'à -11 meV. D'autre part, l'énergie d'interaction de Al_S avec N_V dans une matrice GaN et celle de Ga_S avec N_V dans une matrice AlN (Figure III-22 (b et c)) sont très faibles, proches de zéro.

Dans N_V_In-AlN, l'effet de l'interaction entre les deux défauts ponctuels est plus prononcé, suivi dans l'ordre par N_V_Al-InN, N_V_In-GaN, N_V_Ga-InN, N_V_Al-GaN et N_V_Ga-AlN. Par conséquent, N_V_In-AlN est le plus favorable à la ségrégation de phase, puis N_V_Al-InN, suivi de N_V_In-GaN et éventuellement N_V_Ga-InN, alors que les atomes métalliques d'Al et de Ga ont un comportement similaire et ne sont pas favorables à la ségrégation de phases dans GaN et AlN respectivement, en présence des N_V.

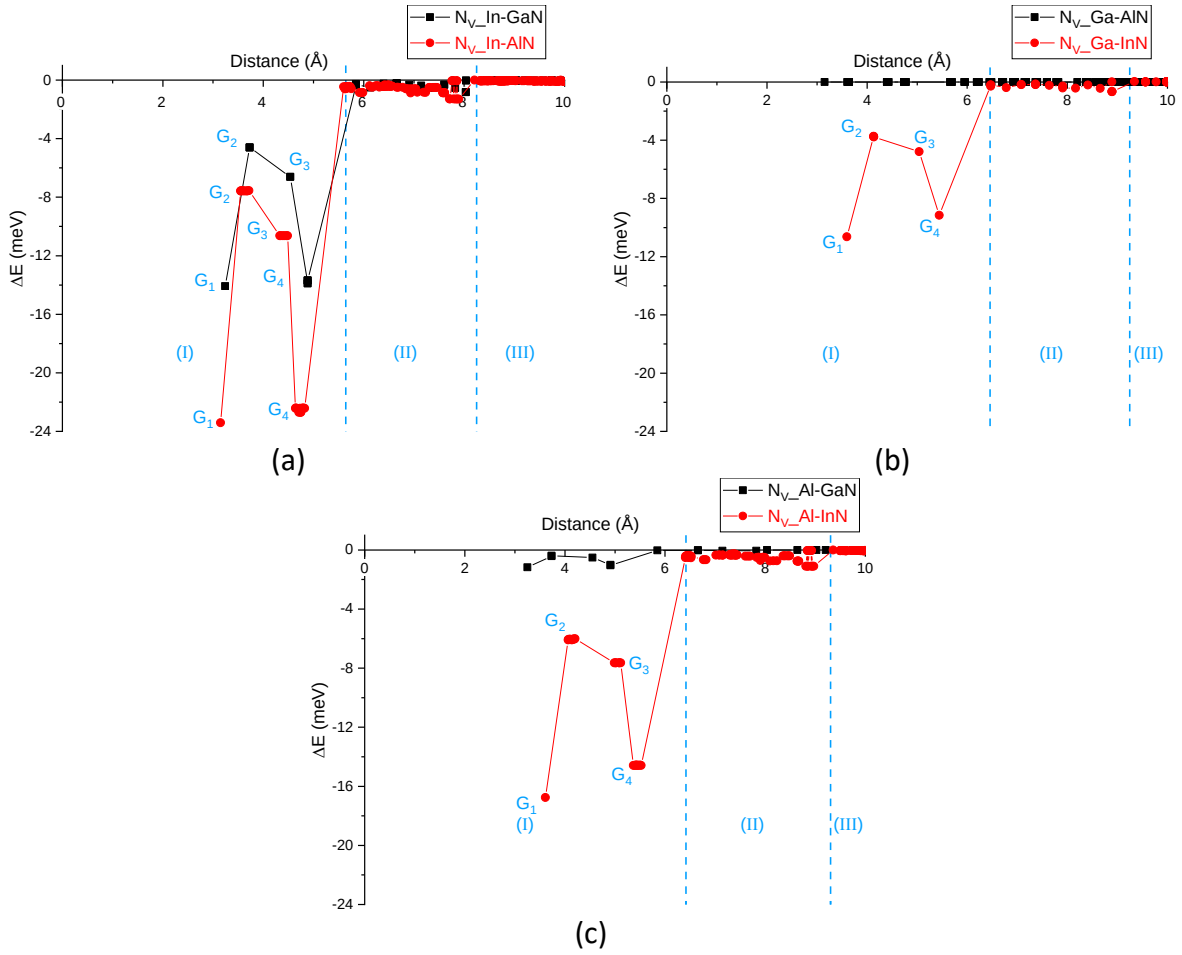


Figure III-22 : Energie d'interaction en fonction de la distance entre deux défauts. (a). In dans AlN et GaN ; (b). Ga dans InN et AlN ; (c). Al dans GaN et InN

L'étude ci-dessus de l'interaction entre un atome métallique substitutif (M_S) et la lacune d'azote (N_V) dans le système III-N (AlN, GaN ou InN) montre qu'un atome métallique pourrait prendre une place stable au voisinage de la lacune dans un rayon de 6 Å (zone I) où l'on obtient la plus grande énergie d'interaction (-24 meV pour l'atome d'indium dans AlN). Ces résultats pourraient être une explication possible des problèmes de dégradation ou de ségrégation de phase observés lors de la production de ces matériaux. En effet, lors de la croissance de InAlN à 18% d'In, une dégradation de la qualité des couches déposées a été observée (30) (171) (172). Des études précédentes mettent en évidence le rôle des défauts natifs générés lors de la croissance de couches d'InAlN à 18% d'In (169). D'autres auteurs (74) montrent la séparation de phase lors du traitement de recuit d'un InAlN à 72% d'In, on peut clairement voir que des tâches riches en indium s'agrandissent à 600°C en fonction du temps. On peut noter également que la taille de cluster InN la plus favorable dans InAlN est d'un rayon de 6 Å (169).

Dans le calcul d'énergie de formation, la grande stabilité des atomes d'indium autour de la lacune d'azote indique que celle-ci pourrait avoir un rôle de centre de ségrégation dans ce type de matériau (169). Nous avons fait des calculs de même type d'énergie d'interaction et nous avons trouvé que l'énergie d'interaction de la lacune avec ses voisins est de l'ordre de -1.2 eV. Nous constatons que l'énergie d'interaction entre la lacune N_V et son premier voisin métallique est très importante par rapport à -25 meV, la valeur que nous avons obtenue pour G4.

III.3.4.**Positions favorables**

Les positions G1, G2, G3 et G4 de N_V_In-AlN sont indiquées sur l'image de la Figure III-23. La lacune N_V est indiquée en noir avec ses quatre voisins en couleur beige notés v, G1 en bleu foncé, G4 en bleu plus clair, G3 en vert foncé, G2 en vert clair. Ces groupes sont bien identifiés sur les quatre couches illustrées dans La Figure III-24. Ces positions restent les mêmes pour les autres systèmes N_V_In-AlN, N_V_In-GaN, N_V_Ga-InN, N_V_Al-GaN et N_V_Ga-AlN, à la différence des énergies qui diffèrent d'un système à l'autre (voir Figure III-25).

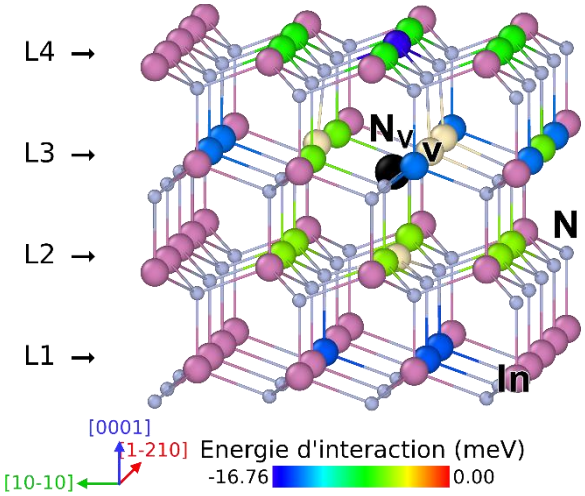


Figure III-23 : Représentation de l'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables des atomes d'aluminium Al_S dans le matériau AlN. L'atome en noir correspond à la lacune N_V et les quatre atomes en beige représentent les premiers voisins au cœur de N_V

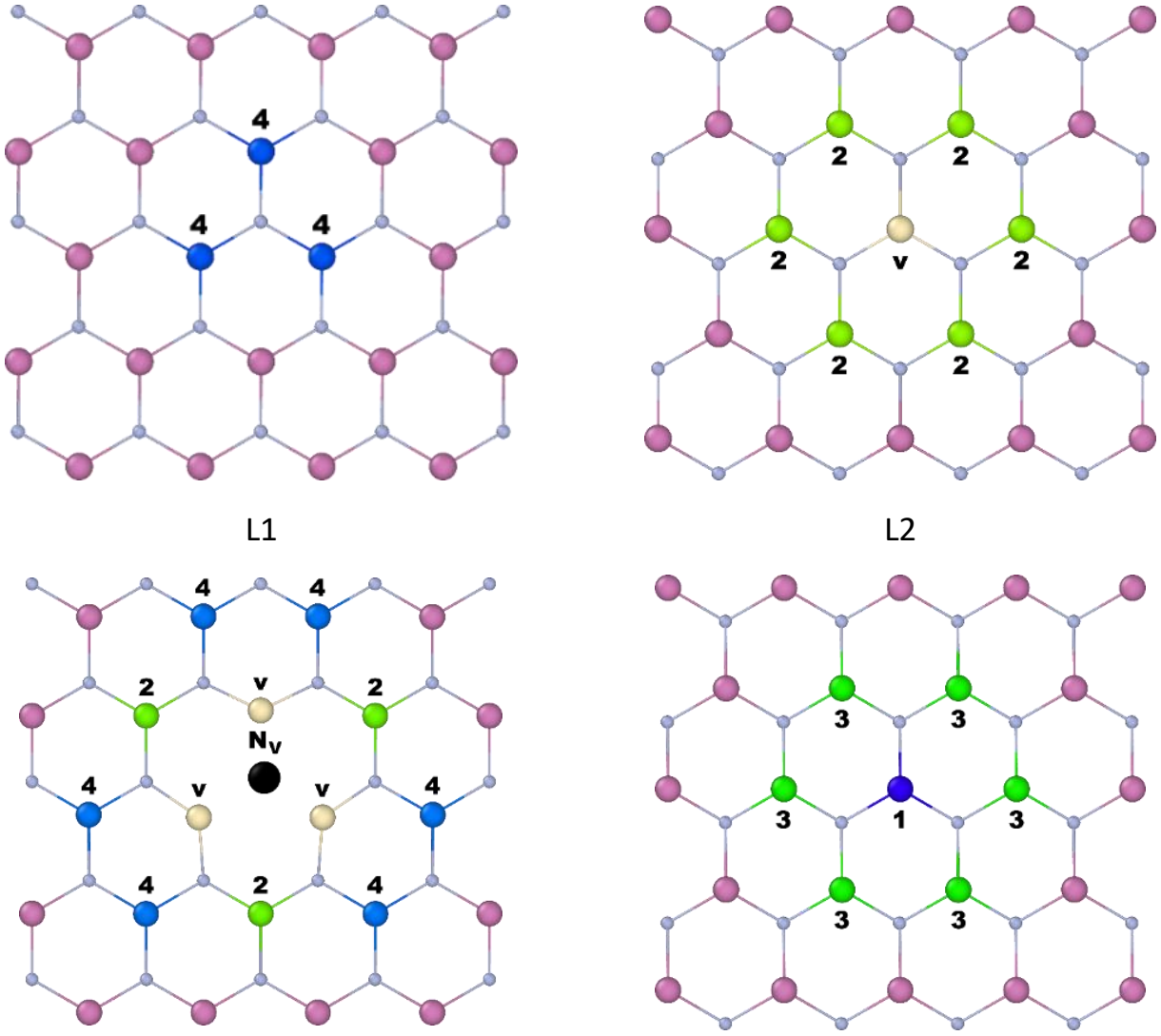


Figure III-24 : Identification des positions favorables et défavorables des atomes d'aluminium Al_S autour de N_V (en noir) sur les différentes couches L1 à L4, dans le matériau InN. Les numéros correspondent aux groupes G1 à G4 auxquels appartient chaque atome

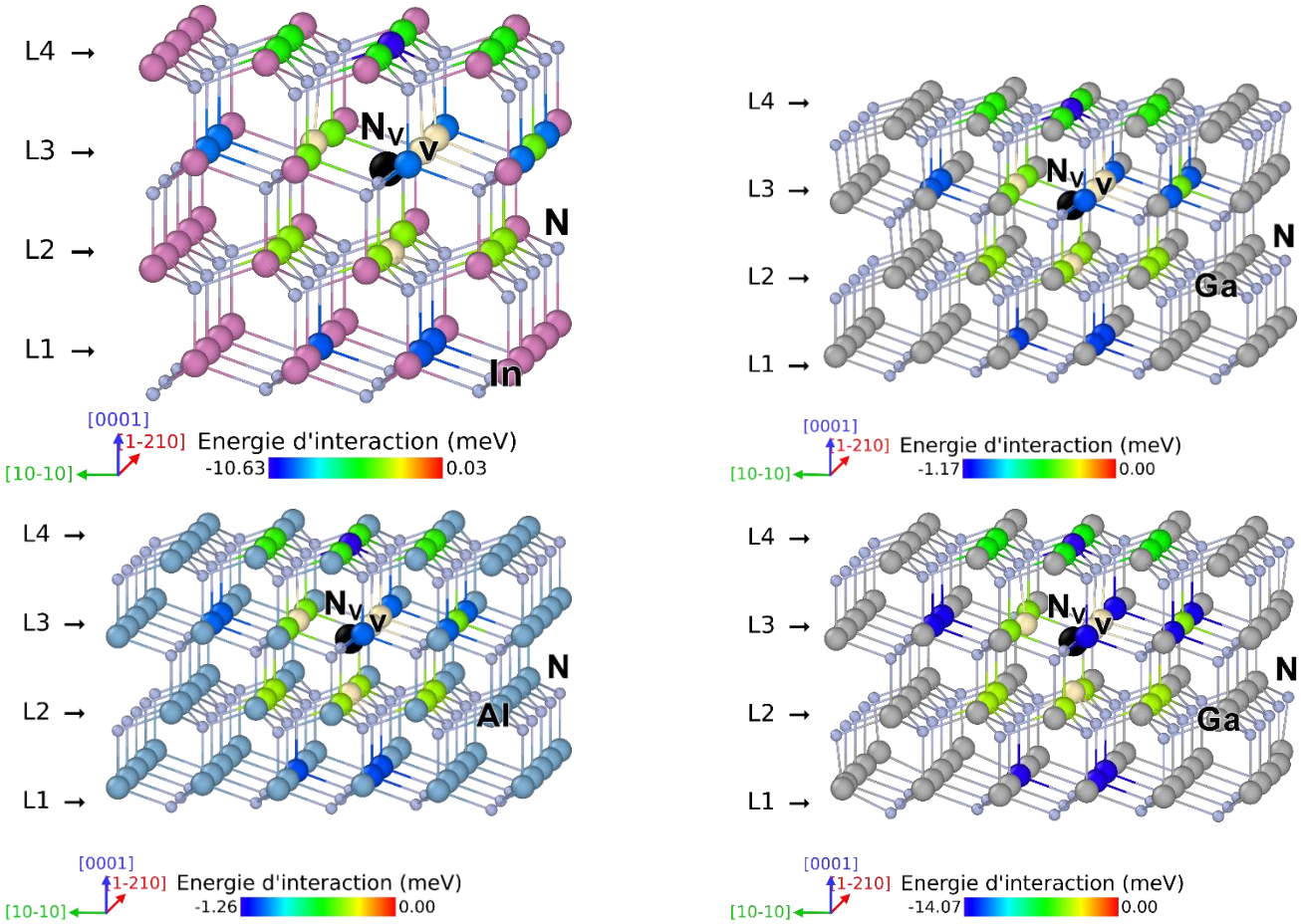


Figure III-25 : Représentation des energies d'interaction pour les positions favorables et les positions défavorables : a) N_V_Ga_InN, b) N_V_Al-GaN, c) N_V_Ga-AlN et d) N_V_In-GaN

III.3.5.Relaxation des contraintes

Le potentiel empirique de Stillinger-Weber utilisé dans cette étude, avec des conditions périodiques, ne décrit pas l'état de charge de la lacune d'azote. Le résultat de ce calcul relève donc plutôt d'une approche par champ de déformation mécanique, c'est-à-dire que l'énergie d'interaction provient de la déformation des liaisons. Lorsqu'un métal substitutif (In, Ga ou Al) est introduit dans une matrice III-N (InN, GaN ou AlN), les liaisons sont d'abord déformées, créant un champ de contraintes autour de lui. Si cet atome métallique est proche d'une lacune d'azote, l'interaction des deux défauts peut générer une relaxation de contraintes, ce qui sera démontré par la suite.

Afin de tenter d'expliquer le comportement énergétique de ces atomes métalliques à l'intérieur du cristal des matériaux III-V (AlN, GaN et InN) contenant N_V, il est nécessaire d'analyser les longueurs de liaisons In-N, Ga-N et Al-N, leurs comportements et leurs déformations en présence d'une lacune N ainsi que les angles entre liaisons.

III.3.5.1. Longueurs de liaisons

Comme signalé précédemment (voir le Tableau III-1), l'introduction d'un atome en substitution M_S (Al, In ou Ga) dans un composé III-N (AlN, InN et GaN), conduit à une déformation locale de la longueur de liaison, en compression ou en extension, car la taille du nouvel atome est différente de celle des atomes du réseau III-N. Lorsque la lacune d'azote N_V

est présente, après interaction entre M_S et N_V, la longueur de la liaison serait modifiée. Les longueurs moyennes des liaisons des atomes M_S pour différentes positions autour de N_V sont tracées sur les Figure III-26 (a à f) en fonction de la distance entre les deux défauts pour différents cas : (a) N_V_In-AlN, (b) N_V_In-GaN, (c) N_V_Al-InN, (d) N_V_Al-GaN, (e) N_V_Ga-InN et (f) N_V_Ga-AlN. Les valeurs de la déformation γ (Eq III-2) et le taux de relaxation τ (Eq III-3) sont données dans le Tableau III-4.

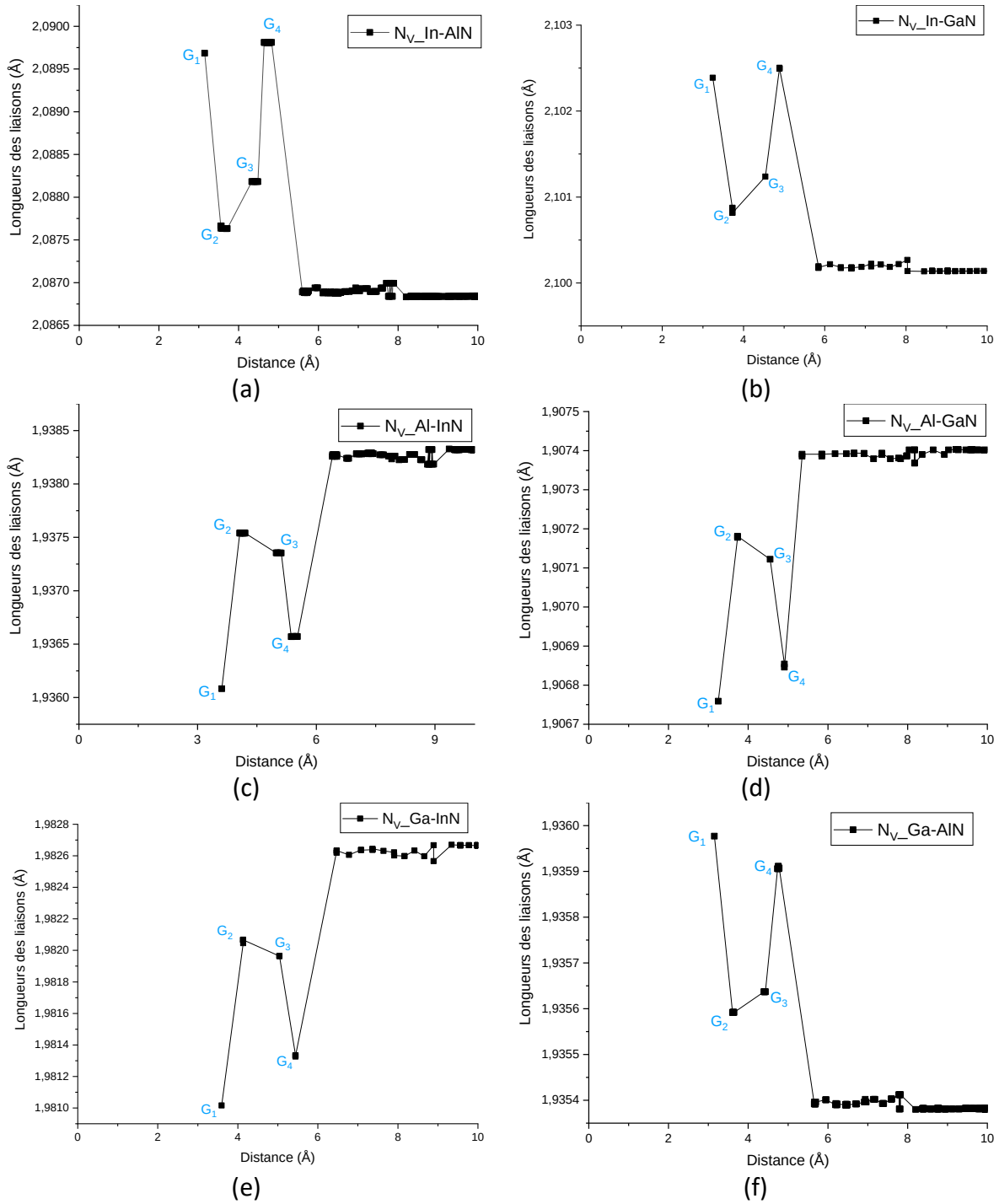


Figure III-26 : Variation de la déformation des longueurs de liaisons a) N_V_In-AlN, b) N_V_In-GaN, c) N_V_Al-InN, d) N_V_Al-GaN, e) N_V_Ga-InN, f) N_V_Ga-AlN

Dans les cas N_V_In-AlN, N_V_In-GaN et N_V_Ga_AlN, les liaisons In-N, Ga-N sont compressées initialement de -3.24%, -2.62% et -0.71% respectivement. Si on regarde le groupe G4 qui peut être considéré comme le cas le plus favorable dans toutes les configurations, l'interaction de ces atomes avec une lacune N_V provoque une réduction de cette compression. Leurs taux de relaxation sont respectivement -4.49%, -4.44% et -4.52%. Pour les cas N_V_Al-InN, N_V_Al-GaN et N_V_Ga-InN, les liaisons Al-N et Ga-N sont étirées avec les taux de déformation initiale de 2.44%, 0.81% et 1.73%. Les taux de relaxation du groupe G4 sont alors respectivement de -4.10%, -4.35% et -4.17%. Les autres groupes G1, G2 et G3 ont la même tendance au niveau du taux de relaxation que le groupe G4. Les capacités de relaxation de contraintes du groupe G4 sont quasi identiques pour les six systèmes N_V_In-AlN, N_V_In-GaN, N_V_Ga_AlN, N_V_Al-InN, N_V_Al-GaN et N_V_Ga-InN.

Prenons l'exemple de N_V_In-AlN, cette compression se réduit à -3.09%, -3.19%, -3.16% et -3.09% pour les groupes G1, G2, G3 et G4 respectivement. Les taux de relaxation correspondants sont -4.30%, -1.45%, -2.13% et -4.89% respectivement. Ce résultat est similaire avec les énergies d'interaction qui suivent le même ordre. On remarque également que lorsqu'un atome d'indium occupe un site d'atome d'aluminium au-delà de 6 Å, le taux de relaxation est presque constant. Pour les autres liaisons Ga-N et Al-N les courbes ont la même allure ; on remarque qu'au-dessus de 6 Å la variation des longueurs de liaisons est constante. En-dessous de 6 Å on se rend compte qu'il y a une zone de perturbation et une relaxation de contraintes ou une compression autour de la lacune d'azote (Figure III-26).

Type de liaison		**In-N**		**Al-N**		**Ga-N**	
Matrice III-N		**In-AlN**	**In-GaN**	**Al-InN**	**Al-GaN**	**Ga-AlN**	**Ga-InN**
Déformation initiale ε (%)		-3.233	-2.615	2.440	0.805	-0.708	1.727
G1	γ	-3.094	-2.504	2.316	0.765	-0.672	1.638
	τ	-4.299	-4.245	-5.082	-4.969	-5.085	-5.153
G2	γ	-3.186	-2.576	2.392	0.788	-0.693	1.692
	τ	-1.454	-1.491	-1.967	-2.112	-2.119	-2.027
G3	γ	-3.164	-2.558	2.383	0.785	-0.690	1.686
	τ	-2.134	-2.180	-2.336	-2.484	-2.542	-2.374
G4	γ	-3.088	-2.499	2.340	0.770	-0.676	1.655
	τ	-4.485	-4.436	-4.098	-4.348	-4.520	-4.169

Tableau III-4 : Déformation des longueurs de liaisons des atomes sur M_S dans les positions G1 à G4

L'interaction N_V-In_S provoque la modification des distances entre les quatre atomes d'In entourant la lacune dans N_V_In-AlN. Le taux de relaxation de la lacune N_V dépend de deux paramètres : la déformation initiale ε et le taux de déformation γ avec les différents matériaux III-N. Les résultats sont donnés dans le Tableau III-4. Notons que le signe négatif signifie que les liaisons subissent une compression, le signe positif correspond à une extension.

Pour compléter notre analyse sur la relaxation de contraintes par la modification des longueurs de liaisons, nous avons déterminé le taux de relaxation de la lacune. Pour N_V_In-AlN, les quatre atomes d'aluminium entourant la lacune N_V ont une distance entre eux de $l_i = 2.86$ Å dans un cristal parfait d'atome d'aluminium. La formation de N_V fait augmenter cette distance qui devient $l_s = 3.09$ Å. Les valeurs l_i et l_s des Al dans AlN et des Ga dans GaN sont

données dans le Tableau III-5. La création des N_V dans AlN, InN et GaN font augmenter les distances Al-Al, In-In et Ga-Ga de 7.89%, 8.35% et 30.45% respectivement.

Distance interatomique	**Al-Al**	**In-In**	**Ga-Ga**
Matrice III-N	**N_V_AlN**	**N_V_InN**	**N_V_GaN**
***l_i* (Å)**	2.864	3.250	2.440
***l_s* (Å)**	3.090	3.521	3.182
Déformation initiale ε (%)	7.893	8.351	30.445

Tableau III-5 : Déformation initiale ε des distances des quatre atomes métalliques entourant N_V

L'interaction entre In_S et N_V provoque une déformation de N_V. Pour quantifier cette déformation, nous prenons les définitions de ε, γ et τ utilisées dans le cas des longueurs de liaisons. Les moyennes de γ et τ des différentes configurations sont données dans le Tableau III-6 pour les quatre groupes G1, G2, G3 et G4.

Dans le cas de N_V_In-AlN, les taux de relaxation des distances Al-Al des 4 atomes entourant N_V en présence d'un atome In_S des groupes G1, G2, G3 et G4 dans AlN sont respectivement de 20.40%, 5.50%, -3.19% et -6.70%. Le groupe G1 provoque une plus grande déformation de la lacune N_V.

Dans les cas N_V_Ga-AlN et N_V_Al-InN, on retrouve le même comportement mais avec l'effet de relaxation nettement plus faible. Dans le cas de N_V_Al-InN, les taux de relaxation des distances In-In au cœur de N_V en présence d'un atome Al_S des groupes G1, G2, G3 et G4 dans InN sont de -21.91%, -6.43%, 3.45% et 8.69% respectivement. Le groupe G1 provoque toujours une plus grande déformation de la lacune N_V.

Dans les cas N_V_Ga-InN et N_V_Al-GaN, le même comportement est constaté mais le dernier cas N_V_Al-GaN a un taux de relaxation très faible.

Atomes formant N_V		**In**		**Al**		**Ga**	
Matrice III-N		**Al-InN**	**Ga-InN**	**In-AlN**	**Ga-AlN**	**Al-GaN**	**In-GaN**
Déformation initiale ε (%)		8.351	8.351	7.893	7.893	30.445	30.445
G1	γ	6.521	7.789	9.503	8.312	29.992	31.870
	τ	-21.914	-6.730	20.398	5.309	-1.488	4.681
G2	γ	7.814	8.001	8.327	8.016	30.315	30.825
	τ	-6.430	-4.191	5.499	1.558	-0.427	1.248
G3	γ	8.639	8.635	7.641	7.833	30.516	30.210
	τ	3.449	3.401	-3.193	-0.760	0.233	-0.772
G4	γ	9.077	8.819	7.364	7.755	30.609	29.943
	τ	8.694	5.604	-6.702	-1.748	0.539	-1.649

Tableau III-6 : Déformation des longueurs de liaisons des atomes sur N_V dans les positions G1 à G4

III.3.5.2. Angles des liaisons

Concernant la déformation des angles des liaisons, dans N_V_In-AlN, une analyse similaire à celle des interactions métal métal a été faite. La Figure III-27 (a) montre les angles maximale MAX et minimale MIN de six angles d'In_S en fonction de la distance entre N_V et In_S. On constate

que le groupe G4 a une différence entre MAX et MIN beaucoup plus importante que les autres groupes. La différence MAX-MIN est donnée dans le tableau III.6, elle est de 0.90°, 0.64°, 0.90° et 1.67° pour G1, G2, G3 et G4 respectivement. Les autres configurations, N_V_In-GaN, N_V_Al-InN, N_V_Al-GaN, N_V_Ga-AlN et N_V_Ga-AlN ont à peu près le même comportement que N_V_In-AlN, avec dans l'ordre des angles du plus déformé au moins déformé : G4 > G3 > G1 > G2.

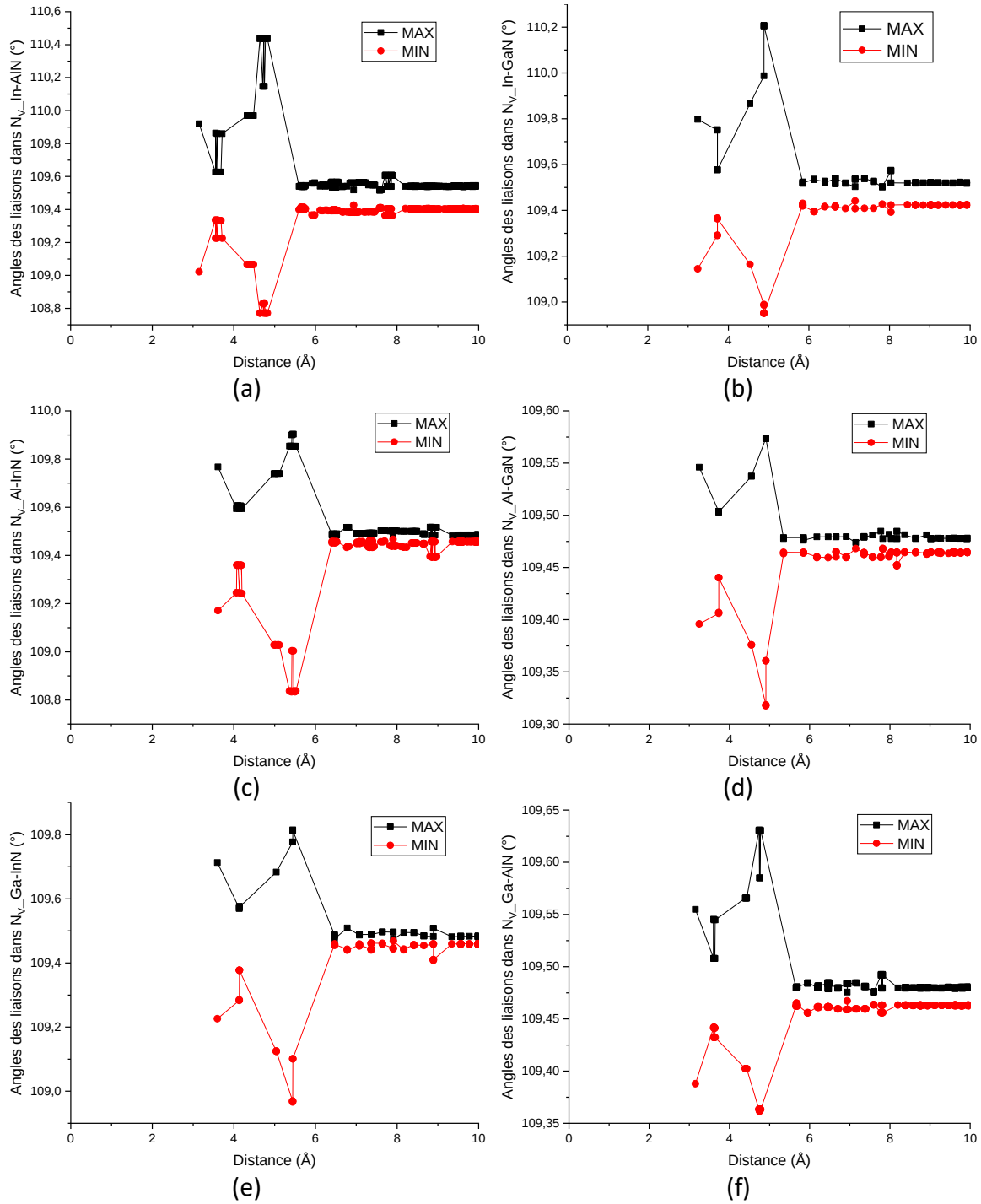


Figure III-27 : Variation des angles de liaisons des atomes métalliques M_S introduits dans les matériaux III-N, en fonction de la distance entre les deux défauts : a) In-AlN, b) In- GaN, c) Al-InN, d) Al-GaN, e) Ga-InN, f) Ga-AlN

Type de liaison		In-N		Al-N		Ga-N	
Matrice III-N		**In-AlN**	**In-GaN**	**Al-InN**	**Al-GaN**	**Ga-AlN**	**Ga-InN**
MAX-MIN (°)	**G1**	0.90	0.65	0.42	0.11	0.17	0.34
	G2	0.64	0.46	0.36	0.10	0.11	0.29
	G3	0.90	0.70	0.71	0.16	0.16	0.56
	G4	1.67	1.26	1.07	0.26	0.27	0.85

Tableau III-7 : Déformation des angles entre liaisons des atomes dans les positions G1 à G4

Nos résultats indiquent que l'énergie d'interaction est la plus élevée pour In-AlN et In-GaN, moyenne pour Al-InN et Ga-InN et la plus faible pour Al-GaN et Ga-AlN, indépendamment des positions atomiques. Parallèlement, les Tableau III-2, Tableau III-3, Tableau III-4 présentent la séquence de déformation de la longueur de liaison et la déformation angulaire des atomes métalliques : InN > AlN > GaN, tandis que la déformation des longueurs de liaisons de la lacune est presque similaire (Tableau III-6). Cette séquence coïncide avec leur module des constantes élastiques apparent (voir chapitre II) (115) avec GaN le plus dur, AlN moyen et In-N le plus mou, i.e c'est la faible rigidité des liaisons In-N qui fait que leurs déformations sont beaucoup plus importantes. Alors que les liaisons Ga-N dans AlN ou Al-N dans GaN sont les moins influencées. On constate que la lacune absorbe à la fois la déformation angulaire et relaxe les longueurs de liaisons, on peut déduire que les atomes métalliques sont à l'origine de la ségrégation de phase. Il est possible de former un petit cluster dans le cas d'interaction métal-métal dans la position G3 qui se trouve au-dessus du défaut suivant l'axe c. D'après nos résultats on peut supposer que le début de la ségrégation des phases se fait favorablement selon l'axe c.

III.4. Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une investigation théorique de deux types d'interaction entre deux défauts ponctuels : l'interaction entre une lacune d'azote N_V et un atome en substitution métallique M_0 (M étant un Al, un In ou un Ga) en position de substitution et l'interaction entre deux atomes en substitution identiques M_0 et M_S en position de substitution. Les lacunes d'azote sont le type de défaut ponctuel abondant et stable (115) (88) dans ces matériaux, et les éléments M_0 et M_S sont des constituants naturels des alliages (InAlN ou InGaN).

Les interactions entre ces défauts ponctuels ont pour conséquence la création des relaxations des contraintes pour les atomes en substitution, permettant un regroupement possible de ces atomes.

En ce qui concerne la lacune d'azote, nous avons montré que l'espace mis en place semble naturellement propice pour une agrégation des atomes d'indium dans l'alliage InAlN. En effet, le système N_V_In-AlN voit une minimisation de l'énergie potentielle par rapport à son état initial sans interaction avec une lacune d'azote N_V, ceci jusqu'à une distance entre les deux défauts de l'ordre de 6 Å. Cette valeur peut être jusqu'à 8 Å dans un alliage AlInN riche en In. Toutes les positions jusqu'à 6 Å en présence d'une lacune d'azote sont énergétiquement favorables par l'effet de relaxation de contraintes dû à l'interaction entre eux. Cela dit, il serait possible de former un cluster InN autour de la lacune d'azote. La formation d'un cluster InN dans InAlN est encore possible si on prend en compte les positions voisines de la lacune d'azote, c'est-à-dire les quatre positions d'aluminium entourant la lacune, car l'énergie de

formation (167) et l'énergie d'interaction calculées pour ces positions sont très importantes, de l'ordre de -1.2 eV.

Pour le deuxième type d'interaction, In_In-AlN, nous avons établi que la position de G3, c'est-à-dire le 3ème voisin métallique d'un atome d'indium est une position énergétiquement favorable, mais cet atome d'indium empêche le deuxième atome d'indium de venir dans son voisinage immédiat. La zone d'interaction effective est elle aussi à une distance d'environ 6 Å. On peut donc penser que la formation d'un cluster InN dilué dans InAlN d'un rayon optimal de 6 Å serait possible.

D'après cette étude énergétique, nous pouvons constater que la formation des clusters est plus favorable dans le cas de InAlN. Ceci l'est moins dans InGaN et encore moins dans AlGaN.

D'autres études théoriques ont montré (100), que lors de l'interaction entre les atomes d'indium ou les atomes d'aluminium et la dislocation dans la matrice de GaN, les atomes d'indium et les atomes d'aluminium préfèrent se regrouper autour de la dislocation vis à cœur plein (100). Cela signifie que ce regroupement d'atomes dû à l'interaction entre les défauts pourrait être à l'origine de certains phénomènes pendant la croissance des couches minces dans InAlGaN.

Il paraît donc très probable que dans cet alliage InAlN, l'interaction des défauts ponctuels comme la lacune d'azote, les impuretés comme les défauts de substitution, et les défauts étendus comme les dislocations (100), puissent être à l'origine de la dégradation cristalline des couches, car par réciprocité, une migration de l'atome d'indium dans un cluster devrait induire un enrichissement en aluminium dans le voisinage.

Chapitre IV. Formation et croissance des clusters InN dans InAlN

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la relaxation de contraintes par l'interaction entre deux défauts ponctuels pourrait être à l'origine d'un regroupement des atomes en position de substitution. Ce mécanisme peut-il être appliqué dans le cas d'une interaction d'un atome de substitution avec un cluster ? Quel sera le comportement de cet atome à proximité d'un cluster InN dans une matrice AlN ?

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude théorique détaillée en utilisant la dynamique moléculaire « statique » avec le potentiel empirique Stillinger-Weber, afin d'analyser l'interaction des atomes métalliques en position de substitution avec un cluster de différentes natures (InN ou AlN) dans un alliage InAlN. Différentes tailles de cluster d'InN (ou AlN) seront considérées et nous ferons uniquement des analyses avec les énergies d'interaction sans entrer dans le détail des longueurs et des angles de liaisons. Le rôle de la lacune d'azote sur la stabilité de cet alliage sera aussi discuté.

IV.1. Procédure de simulation

Dans la partie précédente, nous avons vu que l'interaction entre les deux défauts ponctuels dans l'alliage InAlN est toujours effectuée dans la zone de perturbation inférieure à 6 Å où un regroupement d'atomes pourrait se faire. De plus, l'examen des longueurs et des angles de liaisons montre l'existence de déformations dans cette zone. Il est donc intéressant de voir dans quelle mesure des séparations de phase sous forme de cluster InN pourraient se mettre en place spontanément. Dans ce travail, l'objectif était d'abord d'estimer l'interaction possible de l'atome d'indium en position de substitution noté In_S (*S* pour substitution) avec le cluster InN noté C_{InN}, et de l'atome d'aluminium noté Al_S avec le cluster AlN noté C_{AlN} dans un alliage InAlN. Deux types de clusters seront abordés : avec et sans lacune d'azote N_V. Comme cette interaction dépend de la distance entre l'atome de substitution et le cluster, nous avons étudié leurs interactions jusqu'à une distance de 50 Å.

Pour cette étude, une supercellule contenant 21296 atomes (21x21x21, soit 67.98 Å en x, 58.87 Å en y et 55.51 Å en z) est utilisée. Un compromis a été choisi entre la taille des clusters et la lourdeur de calcul. Le cluster est placé au centre de la boîte, et l'atome de substitution remplace les atomes de la matrice (AlN ou InN) à différentes positions. N_V-C_{InN} signifie Cluster InN avec une lacune d'azote au centre ; N_V-C_{InN}-In_AlN signifie le type d'atome de substitution est l'atome d'indium dans une matrice AlN. C_{InN}-In_AlN est le cas sans lacune d'azote. Ainsi on peut définir N_V-C_{AlN}-Al_InN et C_{AlN}-Al_InN.

Plusieurs cas seront étudiés par la suite :

a) Cas d'un plus petit cluster formé de deux atomes d'indium, noté C_{2In}, dans AlN. Le rayon du cluster est de l'ordre de 2 Å (voir Figure IV-1). Cette configuration est basée sur le résultat du chapitre III où la position favorable d'un atome d'indium près d'un autre atome d'indium est à 1c dans [0001]. L'atome de substitution (en rouge) prend différentes positions autour du cluster.

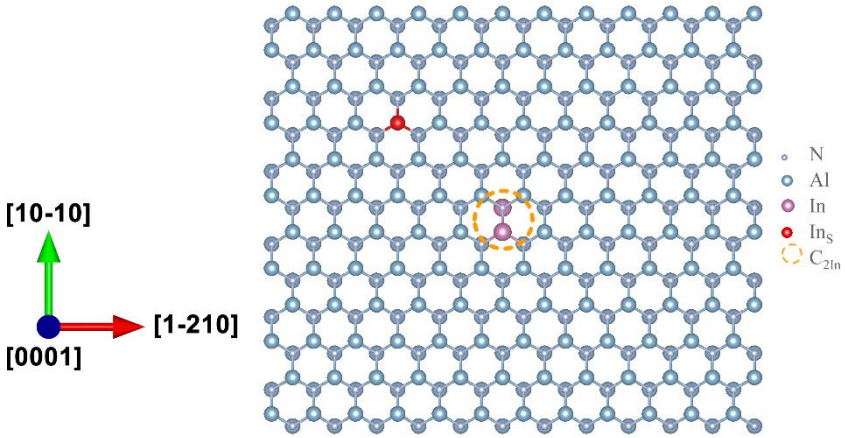


Figure IV-1 : Modèle de supercellule contenant un cluster de deux atomes d'indium C_{2In} en interaction avec un 3ème atome d'indium In_S (en rouge) dans un matériau AlN

b) La formation d'un cluster InN avec une lacune d'azote a été considérée possible dans le chapitre III. Le plus petit cluster d'indium avec une lacune formée avec quatre atomes d'indium voisins à la lacune. Ce cluster peut être noté C_{2InN_Nv}. Idem pour les atomes d'aluminium dans InN. Les Figure IV-2 et Figure IV-3 illustrent le cas d'un cluster InN C_{2InN_Nv}_In-AlN, soit d'un atome d'indium (en rouge) qui se positionne autour d'un cluster de quatre atomes d'indium contenant une lacune d'azote dans AlN. La même configuration peut être construite pour C_{2AlN_Nv}_Al-InN.

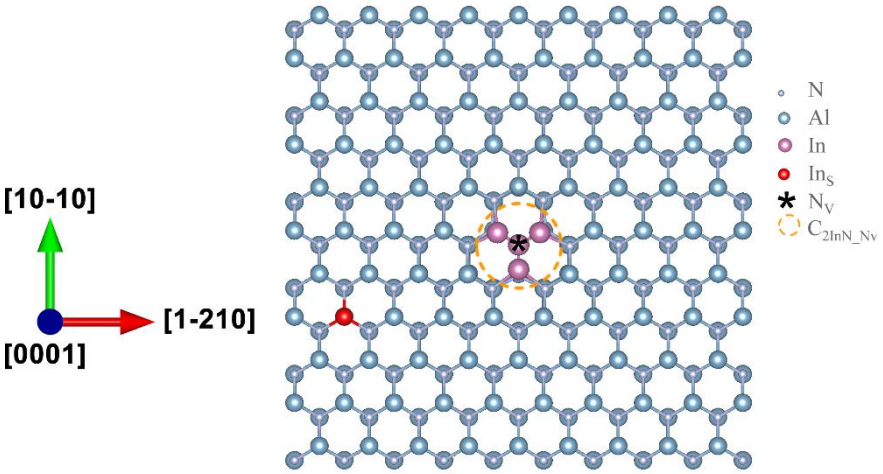


Figure IV-2 : Modèle de supercellule contenant un cluster C_{2InN_Nv} avec une lacune N_V et ses quatre voisins d'indium en interaction avec un atome d'indium In_S (en rouge) dans un matériau AlN

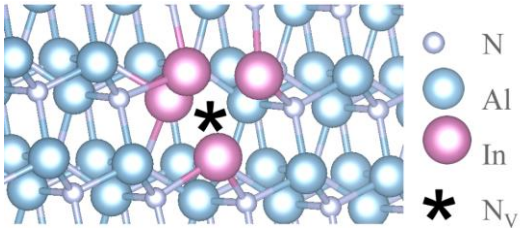


Figure IV-3 : Zoom sur la lacune N et ses quatre voisins d'indium

c) Ensuite, nous avons étudié l'effet de la taille des clusters InN et AlN comportant des lacunes, en faisant croître le rayon des clusters de 6 Å à 18 Å dans des matériaux AlN et InN respectivement. La Figure IV-4 montre un exemple d'un cluster 100% InN d'un rayon 8 Å, avec une lacune d'azote N_V au centre dans une matrice AlN et l'atome d'indium (en rouge) qui interagit avec le cluster.

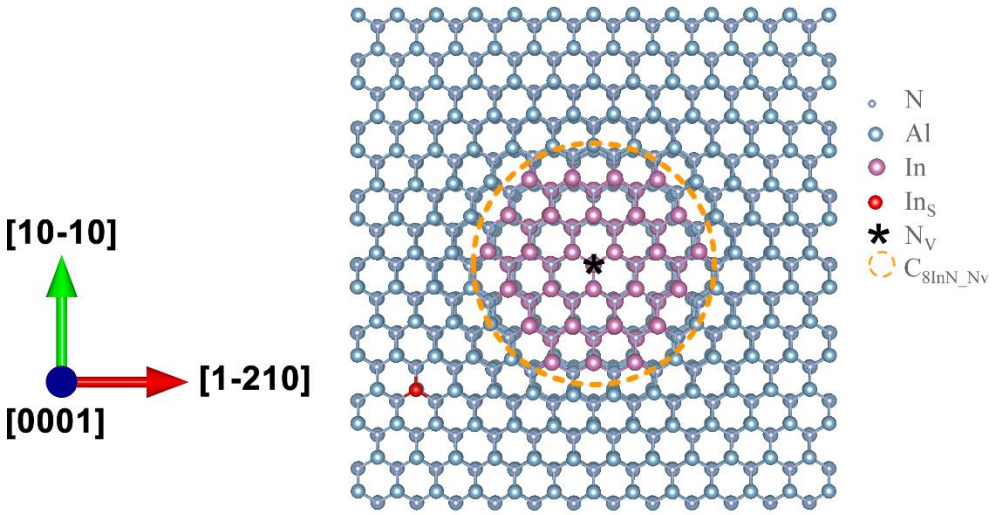


Figure IV-4 : Modèle représentant l'interaction d'un cluster C_{8InN_Nv} de rayon 8 Å contenant une lacune avec un In_S (en rouge) dans un matériau AlN

d) Finalement, nous avons cherché à identifier le rôle de la lacune d'azote dans la formation du cluster, en faisant les études d'interaction des clusters InN sans lacune N avec un atome d'indium. La Figure IV-5 représente un exemple d'un cluster 100% InN d'un rayon de 8 Å dans AlN en interaction avec un atome d'indium.

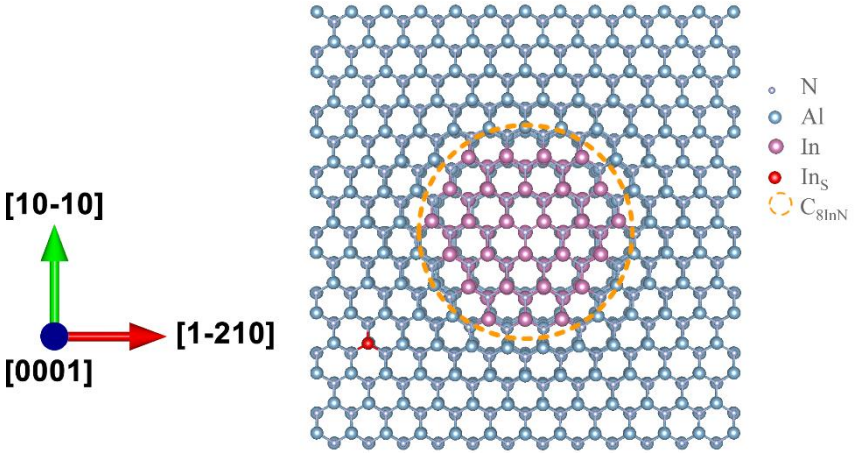


Figure IV-5 : Modèle d'interaction d'un cluster C_{8InN} d'un rayon de 8 Å avec un In_S (en rouge) dans un matériau AlN

IV.2. Formation des petits clusters

IV.2.1. Interaction d'un cluster de deux atomes d'indium avec un troisième atome d'indium

L'interaction entre deux atomes d'indium montre que l'agrégation des atomes d'In pour former un cluster d'InN ne commence pas au voisinage immédiat et se situe au deuxième voisin suivant la direction c [0001]. Pour mieux comprendre la formation et la croissance du cluster, nous avons étudié Figure IV-1 l'interaction entre un cluster contenant déjà deux atomes d'indium suivant l'axe c avec un troisième atome d'indium. L'énergie d'interaction des différentes positions d'In_S a été obtenue après la relaxation de ces supercellules.

Sur la Figure IV-6, nous avons représenté l'énergie d'interaction pour chaque position du troisième atome d'indium In_S en interaction avec les deux atomes d'indium noté C_{2In} (couleur rose), dans un rayon d'environ 7 Å. Pour bien mettre en évidence ces positions et en faciliter la compréhension, nous avons représenté séparément les différentes couches sur lesquelles L1 à L6 se situent ces positions (voir Figure IV-7). Lorsque le troisième atome d'indium In_S est placé sur les couches L1 ou L6, l'interaction est plus importante (-75.43 meV). Ces deux positions sur les couches L1 et L6 correspondent donc à des positions favorables dans le processus de formation du cluster. D'autres positions sont également favorables mais légèrement moins que les deux précédentes : les positions bleu clair (-46 meV), bleu ciel (-29 meV). Cependant, les 4 positions en rouge (92 meV) réparties sur les couches L3 et L4 ne sont pas des positions favorables, quand bien même elles sont plus proches des deux atomes d'indium C_{2In}. De même que les positions qui sont en couleur verte (35 meV) qui sont situées sur les couches L2, L4 et L5.

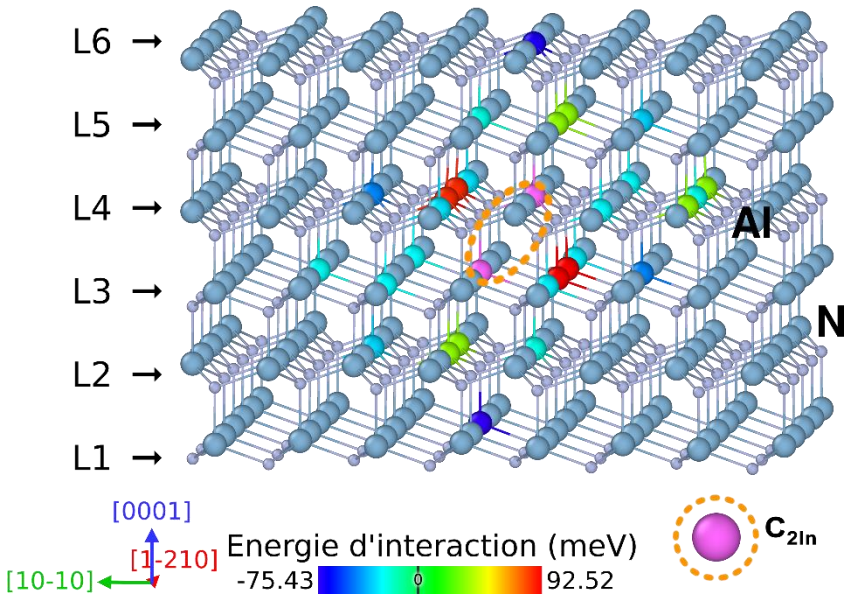


Figure IV-6 : Représentation de l'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables du troisième atome d'indium In_S en interaction avec le C_{2In}, dans un matériau AlN. Les deux atomes colorés en rose correspondent aux deux atomes d'indium formant le cluster C_{2In}

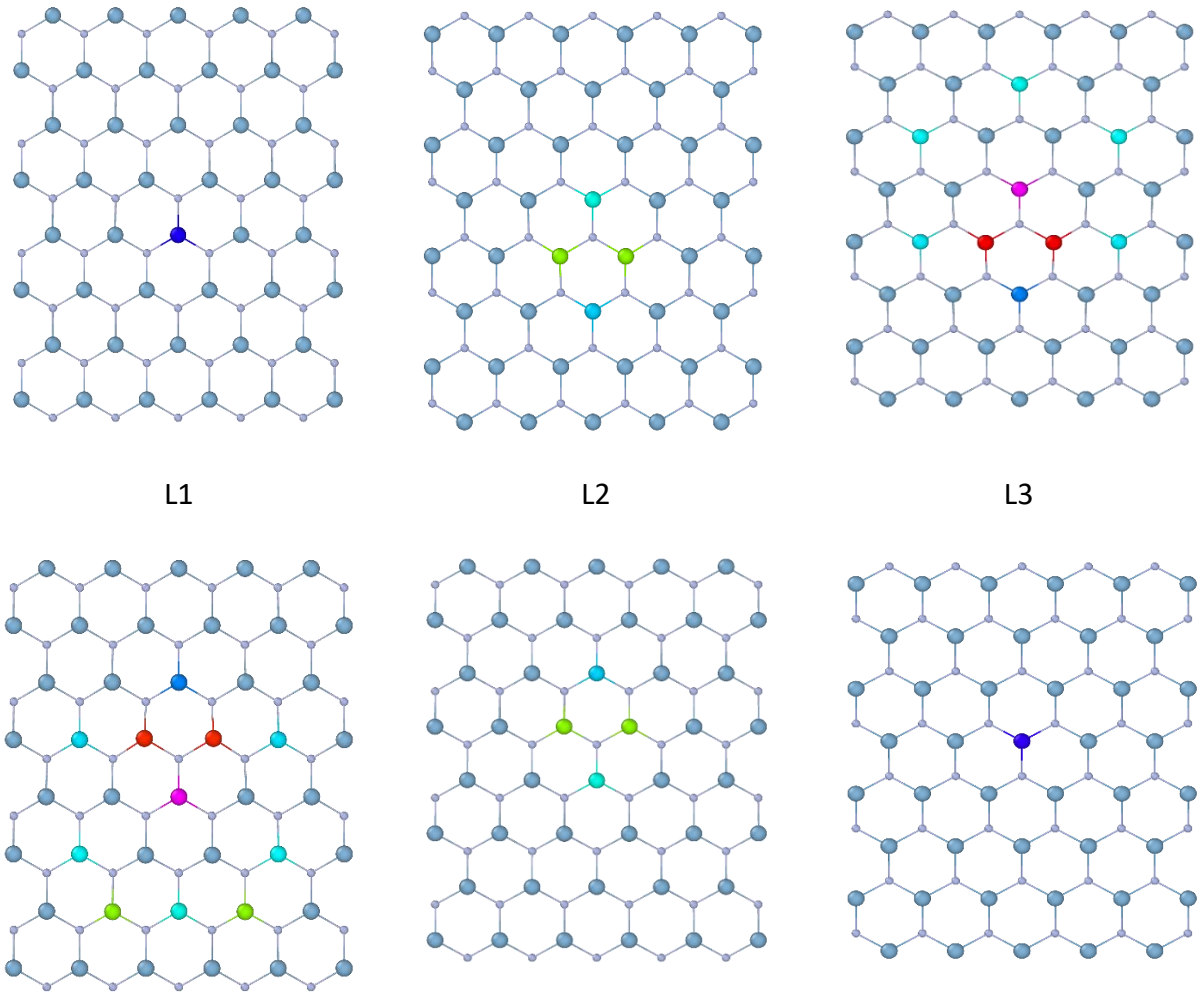


Figure IV-7 : Identification des positions favorables et défavorables des atomes d'indium In_S autour du cluster C_{2In} (en rose) sur les différentes couches L1 à L6, dans le matériau AlN

IV.2.2. Interaction de l'atome In_S avec un cluster formé par une lacune Nv entourée par quatre atomes métalliques (C_{2InN_Nv})

Nous avons montré, dans le chapitre précédent, que la lacune pourrait jouer le rôle de centre de germination dans le processus de formation du cluster à travers l'interaction avec les atomes métalliques jusqu'à une distance de 6 Å (166). On s'intéressera donc au plus petit cluster pouvant contenir une lacune d'azote (d'une taille de 2 Å), en commençant par le cœur de la lacune noté C_{2InN_Nv}, où les quatre premiers atomes voisins aluminium sont remplacés par des atomes d'indium dans une matrice AlN. Inversement, dans un matériau InN les quatre atomes d'indium seront remplacés par des atomes d'aluminium (Figure IV-2). Nous avons examiné deux cas de figure : C_{2InN_Nv}_In-AlN et C_{2AlN_Nv} _Al-InN.

IV.2.2.1. Energie d'interaction du cluster C_{2MN_Nv} avec l'atome métallique

En première approche, nous avons quantifié l'énergie d'interaction de nos systèmes composés d'une lacune au centre d'un cluster C_{2InN_Nv} de rayon 2 Å et un atome d'indium In_S, par dynamique moléculaire « statique » en utilisant le potentiel Stillinger-Weber. La courbe

des énergies d'interaction dans ce système C_{2InN_Nv}_In-AlN en fonction de la distance entre In_S et le centre du cluster est montrée sur la Figure III-9 et 9).

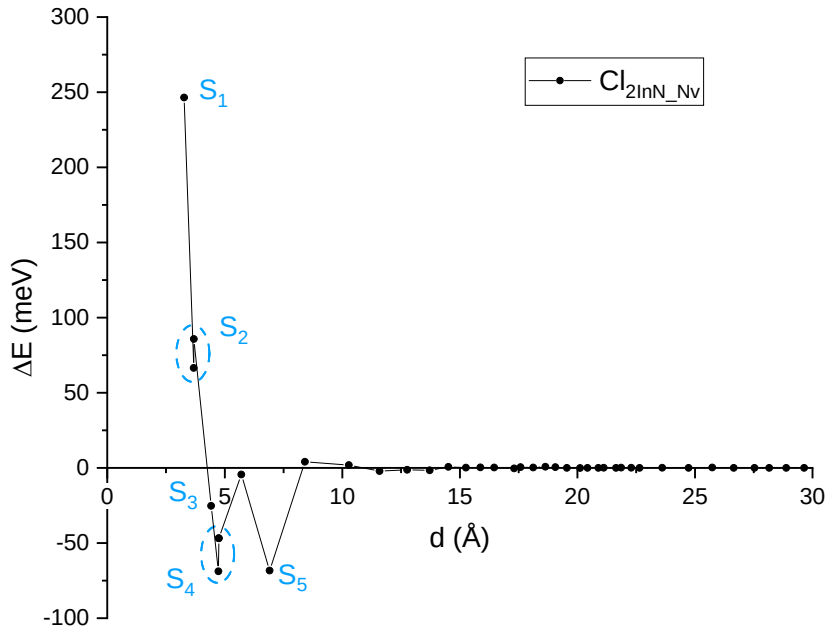


Figure IV-8 : Energie d'interaction en fonction de la distance entre le C_{2InN_Nv} et l'In_S dans un matériau AlN

Du point de vue de l'énergie d'interaction, les sites proches du cluster, S1 et S2, ont une énergie positive jusqu'à près de 250 meV, donc non favorables pour accueillir un atome d'indium. S1 est la position juste au-dessus du cluster (atome rouge sur la couche L5 de la Figure IV-11). Les positions S2 sont les atomes en vert sur les couches L3 et L4 (Figure IV-11). Par contre, les sites S4 et S5 énergétiquement favorables correspondent aux positions bleues, respectivement sur L2, L4 et sur L5 (Figure IV-11). Leurs énergies peuvent descendre jusqu'à -66 meV. Ce résultat montre que l'atome d'indium peut se rapprocher du cœur de la lacune mais pas plus près que les sites S4, qui sont les sites de relaxation qui se situent à environ 5 Å. Les sites S5 sont également des sites de relaxation avec une énergie de -66 meV, à une distance de 8 Å. Cependant, nous constatons que le cluster peut interagir avec le cluster jusqu'à une distance de 10 Å. Lorsque l'atome d'indium In_S est plus éloigné de la lacune (au-delà de 10 Å), aucune interaction n'est observée, $\Delta E = 0$.

Les mêmes calculs ont été effectués en substituant l'atome d'indium par l'atome d'aluminium dans un matériau InN, comme on peut le voir dans la Figure IV-9.

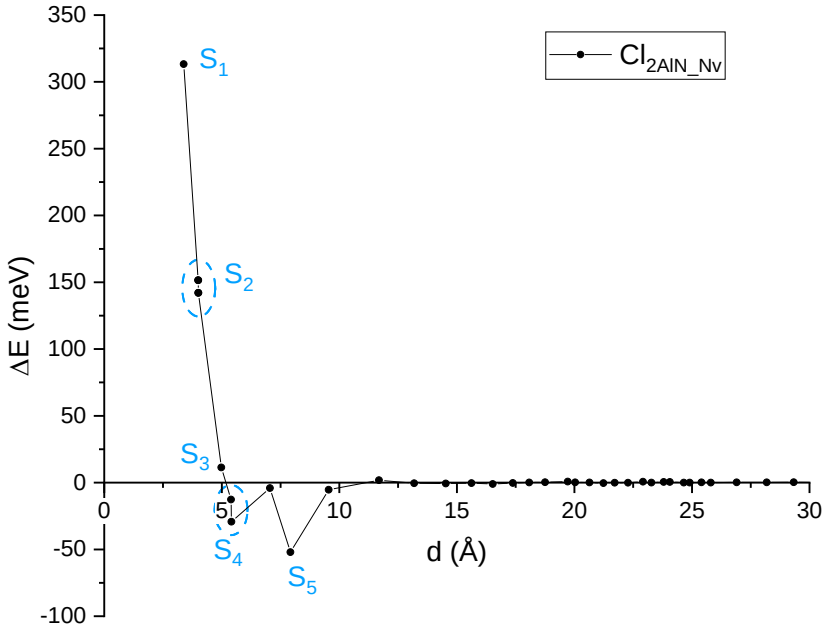


Figure IV-9 : Energie d'interaction en fonction de la distance entre le C_{2AlN_Nv} et l'Al_S dans un matériau InN

Cette courbe montre la même tendance que le cas d'une interaction entre un C_{2AlN_Nv} et un atome d'aluminium dans InN. Les sites S1 et S2 sont plus énergétiques que le cas de C_{2InN_Nv} _In-AlN, les sites S3 sont aussi positifs. Le cas le plus favorable est S5 à 8 Å du centre du cluster avec une énergie de -50 meV. Globalement, la croissance du cluster C_{2AlN_Nv}_Al-InN est moins probable que celle de C_{2InN_Nv} _In-AlN. L'atome d'aluminium Al_S ne peut pas se rapprocher et interagir facilement avec un cluster C_{2AlN_Nv} dans un matériau riche en InN. Des travaux antérieurs ont montré que l'espace vide généré par la lacune semble naturellement propice pour une agrégation des atomes d'In dans l'alliage InAlN. L'énergie d'un alliage InAlN contenant un cluster avec une lacune 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 $Al_{0.18}In_{0.82}N$ (167).

Nous essayons de comprendre ces différences en examinant en détail l'identification des positions favorables et les positions non favorables dans les deux cas étudiés : interaction C_{2InN_Nv} et In_S ainsi qu'interaction C_{2AlN_Nv} et Al_S.

IV.2.2.2. Identification des positions favorables et non favorables

Afin de mieux caractériser l'interaction entre le cluster C_{2MN_Nv} et l'atome M_S, nous avons représenté les boîtes avec le logiciel OVITO, sous forme de couches atomiques sur lesquelles les atomes sont colorés en fonction de leur énergie d'interaction, comme dans les précédentes études. Le cœur de la lacune est représenté en noir et centré dans le cluster C_{2MN_Nv} en rose (Figure IV-10 et Figure IV-12). Les sites les plus favorables à la ségrégation sont les positions atomiques colorées en bleu et les moins favorables sont les atomes colorés en rouge et qui sont les plus énergétiques.

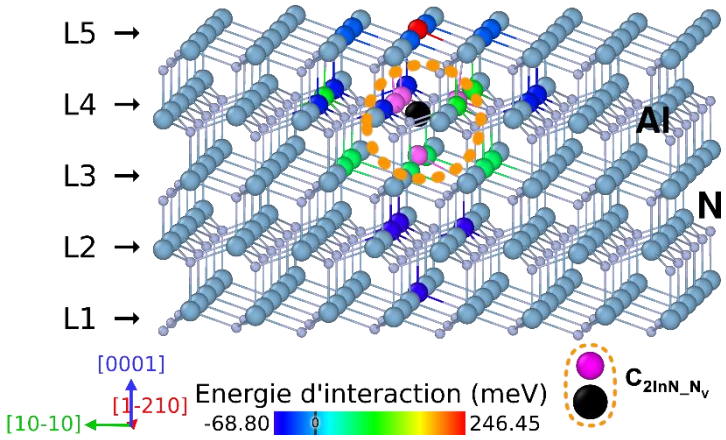


Figure IV-10 : Représentation de l'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables des atomes d'indium In_S en interaction avec le C_{2InN_Nv}, dans un matériau AlN. Les atomes en rose et noir représentent la lacune N_V et ses quatre atomes voisins d'indium

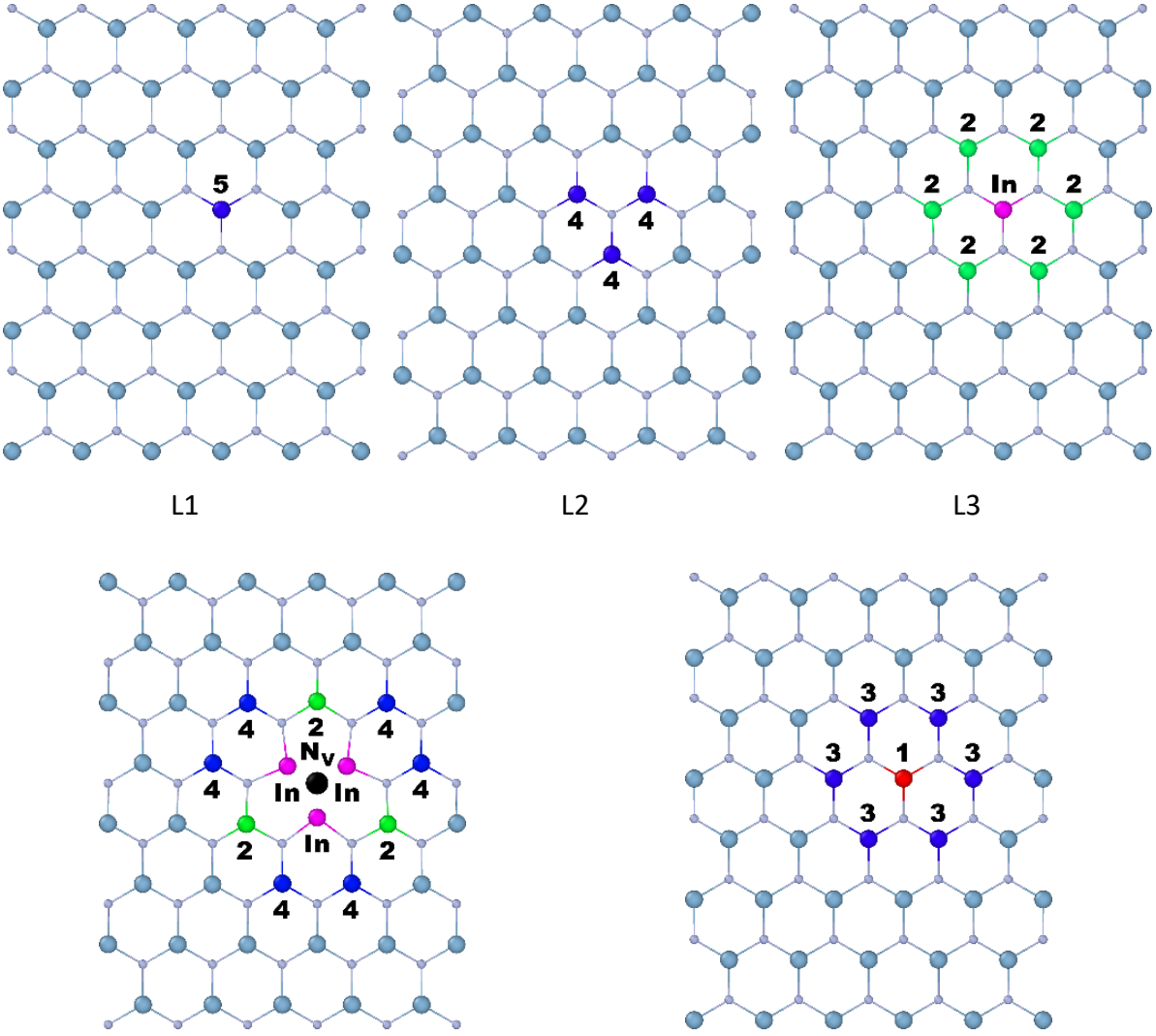


Figure IV-11 : Identification des positions favorables et défavorables des In_S autour de C_{2InN_Nv} sur les différentes couches L1 à L5, dans le matériau AlN

Nous retrouvons que les premières positions les plus énergétiquement favorables pour introduire un atome d'indium dans un matériau AlN (voir les atomes colorés en bleu Figure IV-10 et Figure IV-11) se situent à des distancesentree 4.8 et 6.9 Å du cluster, ce qui correspond respectivement aux sites S4 et S5. Une position énergétiquement non favorable (couleur rouge) est située au-dessus immédiat du cluster (site S1) à une distance de 3.2 Å du centre de la lacune. Un atome dans cette position pourrait appliquer une pression sur le cluster et une extension du cluster d'aluminium dans cette direction ne serait pas possible. Les autres positions S2 et S3 se situent à des distances du centre du cluster de respectivement 3.6 et 4.4 Å. Si le cluster C_{2InN_Nv} est amené à s'agrandir, cette croissance se fera suivant les positions favorables identifiées.

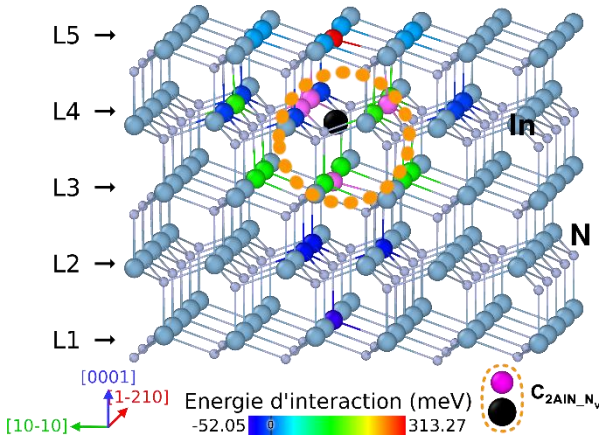
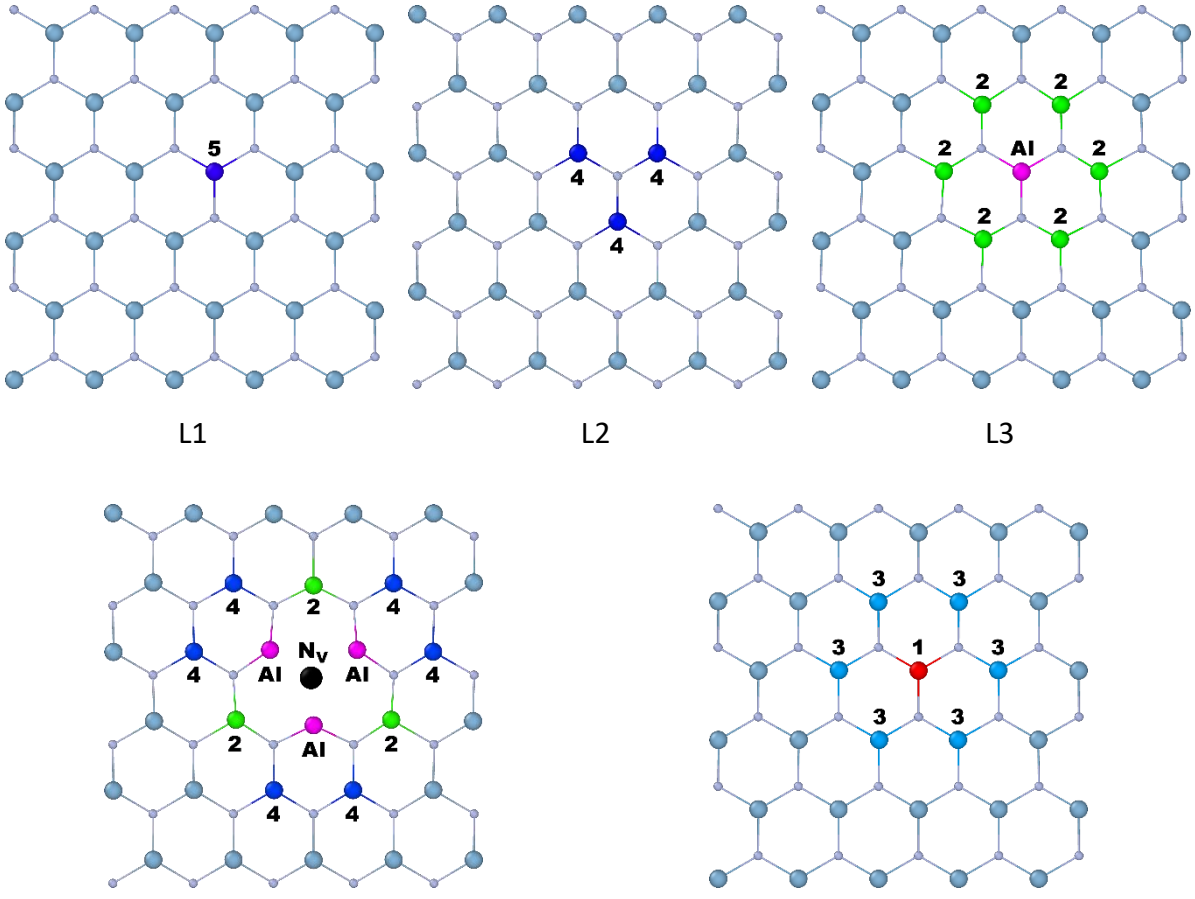


Figure IV-12 : Représentation de l'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables des atomes d'aluminium Al_S en interaction avec le C_{2AlN_Nv} dans un matériau InN. Les atomes en noir et en rose représentent respectivement la lacune N_V et ses quatre atomes voisins d'aluminium



L1 L2 L3

L4 L5

Figure IV-13 : Identification des positions favorables et défavorables des Al_S autour de C_{2AlN_Nv} sur les différentes couches L1 à L5, dans le matériau InN

Dans le cas de l'interaction Al_S et C_{AlN_Nv}, la répartition des énergies est un peu différente (Figure IV-12 et Figure IV-13). Les positions énergétiquement favorables (couleur bleu foncé) sont situées à une distance de 7.9 Å (sites S5), loin du cluster. En revanche, le site non favorable énergétiquement (couleur rouge) est tout proche du cluster (site S1) à une distance de 3.4 Å (voir Figure IV-12). Par ailleurs, d'autres positions favorables (sites S4) existent, réparties sur les couches L2 et L3, à une distance de 5.4 Å (voir Figure IV-13). Ce qui signifie que la relaxation de contraintes se fait de manière hétérogène autour du cluster. Ce résultat montre qu'il est peu probable d'avoir des clusters 100% InN ou AlN de grande taille. En effet, plus la taille du cluster est grande, plus la concentration de l'atome métallique va diminuer à cause des sites non favorables. On obtient donc des clusters dilués.

Pour mieux comprendre le comportement des interactions entre le C_{InN_Nv} et l'atome de substitution M_S (In ou Al) dans leur environnement, on se propose d'étudier plus spécifiquement deux configurations : a) le site S1 énergétiquement non favorable et b) le site S4 le plus favorable, pour les deux types d'études In-AlN et Al-InN.

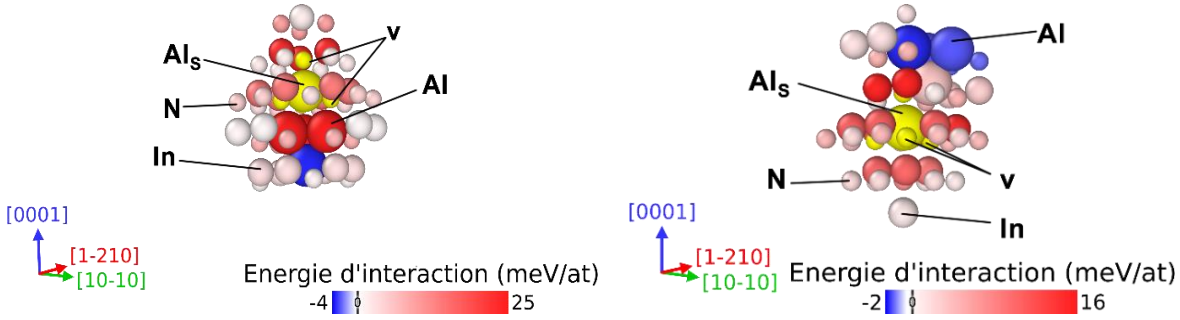
IV.2.3. Répartition de l'excès d'énergie des atomes dans une supercellule

L'excès d'énergie ΔE_{ex} est la différence d'énergie potentielle par atome obtenue en soustrayant l'énergie potentielle E_a d'une boîte contenant un cluster avec lacune et un atome

In_S ou Al_S et l'énergie potentielle E_c d'une boîte contenant seulement un cluster avec lacune. Elle est définie par l'équation IV-1 :

$$\Delta E_{ex} = E_a - E_c \qquad \textit{IV-1}$$

Nous avons analysé l'excès d'énergie potentielle pour chaque atome dans une supercellule AlN contenant un cluster C_{2InN_Nv} et un atome d'indium de substitution In_S. L'excès d'énergie d'interaction pour chaque atome est calculé et reporté sur la Figure IV-14.



(a) (b)

Figure IV-14 : Excès d'énergie par atome pour a) le site S1 non favorable, b) le site S4 favorable. Chaque type d'élément est représenté par une taille différente : les atomes les plus gros sont les atomes d'indium, suivis des atomes d'aluminium et puis les atomes d'azote, les plus petits atomes. La couleur jaune représente une valeur d'énergie importante pour l'atome In_S et ses quatre atomes voisins d'azote

Les figures ci-dessus (Figure IV-14) montrent la répartition des excès d'énergie des atomes autour de l'atome de substitutin In_S pour les sites S1 (Figure IV-14(a)) et S4 (Figure IV-14(b)). Les atomes en couleur jaune représentent l'atome In_S et ses quatre premiers atomes voisins d'azote. Nous avons montré qu'il existe une position pour laquelle l'interaction avec le cluster C_{2InN_Nv} est non favorable. Celui-ci est soumis à des contraintes (les couleurs en rouge). Seul un atome d'indium de la configuration C_{2InN_Nv}, loin de l'atome In_S est relaxé, comme on peut le voir sur la Figure IV-14(a). Ensuite, nous avons cherché à bien identifier la position la plus favorable, qui s'est révélée un peu plus loin du cluster C_{2InN_Nv}. En suivant ce critère énergétique, nos calculs ont montré que le cluster C_{2InN_Nv} s'est relaxé avec cette position (voir les couleurs bleus en Figure IV-14(b)). Une différence d'énergie entre les deux configurations a été observée. Cependant, ce calcul nous permet tout de même d'avoir une idée de la zone dans laquelle le cluster se formera.

Nous avons ensuite étudié le cas d'une interaction entre un cluster C_{AlN_Nv} et un atome d'aluminium dans la matrice InN pour les deux configurations S1 et S4. Nos résultats ne montrent pas de différence par rapport au cluster C_{InN_Nv} dans AlN. Des tendances similaires ont été constatées, il existe toujours des positions qui sont relaxées même si le site est non favorable (voir Figure IV-15). L'interaction de deux défauts influence l'ensemble des atomes. Ce qui engendre une répartition de champs de contraintes.

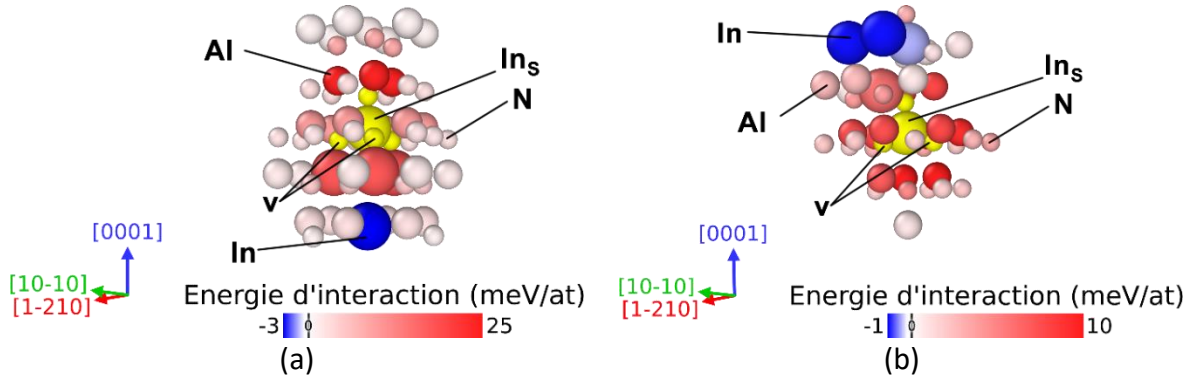


Figure IV-15 : Excès d'énergie par atome pour deux cas étudiés : a) le site S1 considéré non favorable et b) le site S4 considéré favorable. Chaque type d'élément est représenté par une taille différente : les atomes d'aluminium sont les atomes les plus gros, les atomes d'indium et puis les atomes d'azote les petits atomes. La couleur jaune représente une valeur énergie importante pour l'atome Al_S et ses quatre voisins d'azote

IV.3. Effet de taille et de la concentration d'indium de cluster

Nous avons vu dans le chapitre III que la relaxation de contraintes de l'atome In_S dans AlN par interaction entre deux défauts ponctuels pourrait être à l'origine de leur regroupement, formant ainsi un début d'un « cluster » riche en InN. Ces clusters primaires pourraient également s'agrandir par le même mécanisme de relaxation de contraintes. La question qui se pose est comment un atome In_S se comporte en présence d'un cluster d'InN de taille plus importante.

Par la suite, en utilisant la méthode de dynamique moléculaire « statique » avec le potentiel Stillinger-Weber, des boîtes de simulation à 21296 atomes contenant un cluster de différents rayons allant de 6 à 18 Å ont été construites avec et sans lacune d'azote (Figure IV-4 et Figure IV-5). Deux types de cluster sont étudiés : un cluster InN dans un matériau AlN et un cluster AlN dans un matériau InN. Les dimensions de la boîte de simulation sont de 68 Å selon la direction x, 58 Å selon la direction y et 55 Å selon la direction z. Le Tableau IV-1 donne le rayon et le nombre d'atomes métalliques (indium ou aluminium) de chaque cluster. Un cluster InN à un rayon de 8 Å sans lacune d'azote est noté C_{8InN} et celui avec une lacune d'azote au centre du cluster est noté C_{8InN_Nv}.

Rayon du cluster R_C (Å)	Nombre d'atomes métalliques dans le cluster
6	41
8	102
10	208
12	356
14	561
16	828
18	1159

Tableau IV-1 : Nombre d'atomes métalliques contenus dans des clusters de rayon R_c

En plaçant un atome d'indium In_S au voisinage d'un cluster sphérique InN, l'énergie d'interaction de cet atome In_S avec le cluster est calculée. En faisant varier la position de cet atome In_S, nous obtenons une courbe de variation de l'énergie d'interaction C_{InN_Nv}-In_S dans AlN pour un cluster InN d'un rayon de 8 Å (Figure IV-16). Les positions près du cluster ont des

énergies positives, donc pas favorables pour accueillir l'atome In_S. A partir de 10 Å du centre du cluster, un minimum d'énergie négatif de l'ordre de -140 meV apparaît, elle remonte ensuite jusqu'à 0 meV vers 14 Å de distance. Cela signifie qu'il serait possible de placer un atome In_S entre 10 et 14 Å, de préférence à 10 Å.

Le même comportement est observé pour différents rayons du cluster. La Figure IV-17 montre quatre cas avec le rayon de cluster InN à 6, 8, 12 et 16 Å. L'énergie minimale varie en fonction de la taille des clusters. La Figure IV-18 montre bien la tendance de la valeur de l'énergie ΔE : elle augmente avec le rayon de façon proportionnelle. On observe également une même tendance pour les positions où l'énergie ΔE est maximale, c'est-à-dire plus le cluster InN est grand, plus l'interaction est forte, que ce soit pour les positions de l'énergie minimale ou maximale.

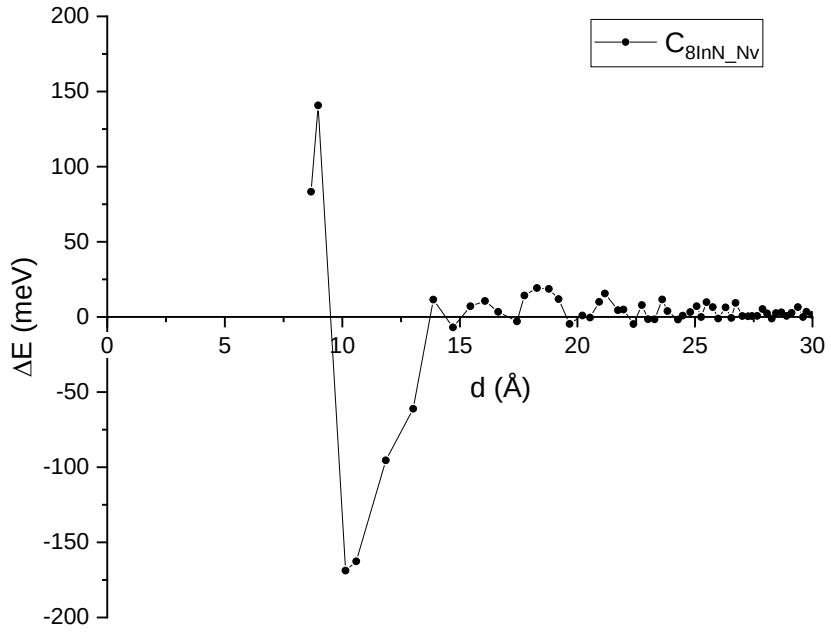


Figure IV-16 : Energie d'interaction en fonction de la distance entre le centre de $C_{InN\text{-}Nv}$ de rayon 8 Å et In_S, dans un matériau AlN

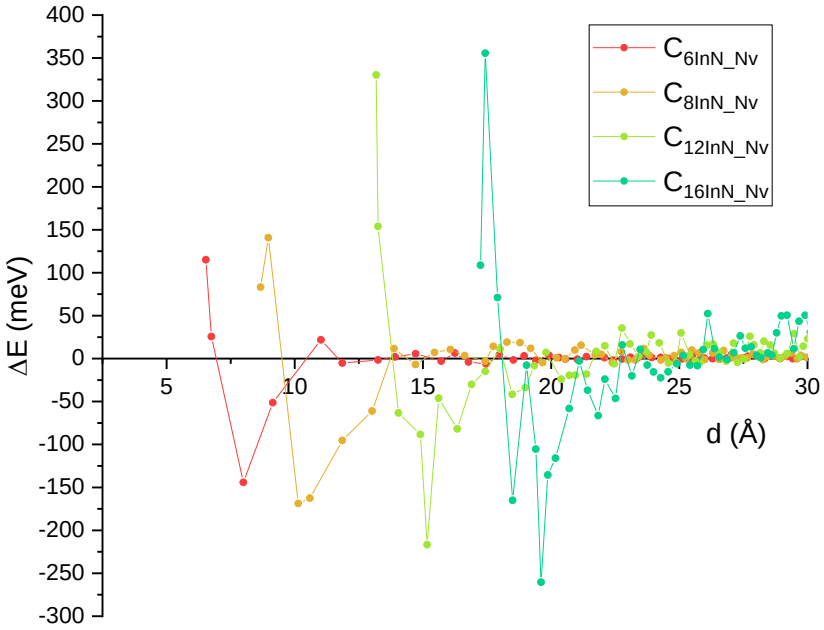


Figure IV-17 : Energie d'interaction en fonction de la distance entre le centre de C_{InN-Nv} et In_S dans un matériau AlN, pour différents rayons de cluster

Nous avons tracé les valeurs des minimums des énergies d'interaction notées ΔE_m en fonction du rayon de cluster noté R_c (Figure IV-18), afin d'analyser l'évolution des interactions en fonction de la croissance du cluster.

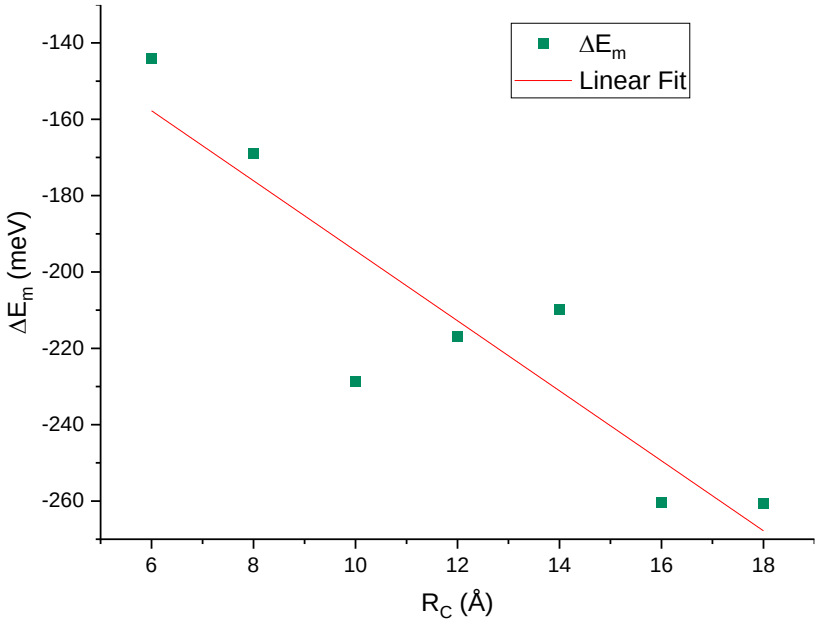


Figure IV-18 : Minimum d'énergie d'interaction en fonction du rayon du cluster dans le matériau AlN

Le minimum d'énergie totale d'interaction est situé à une distance d'environ 2 Å entre l'interface du cluster C_{InN_Nv} et In_S quelque soit la taille du cluster, comme le montre la Figure IV-19 qui illustre l'évolution de la distance entre le centre de cluster X_C et le minimum d'énergie E_m en fonction du rayon du cluster. Une tendance linéaire est observée, ceci pourrait être une indication que les atomes d'In ne peuvent pas venir s'agréger immédiatement à la périphérie du cluster mais à environ 2 Å de celle-ci.

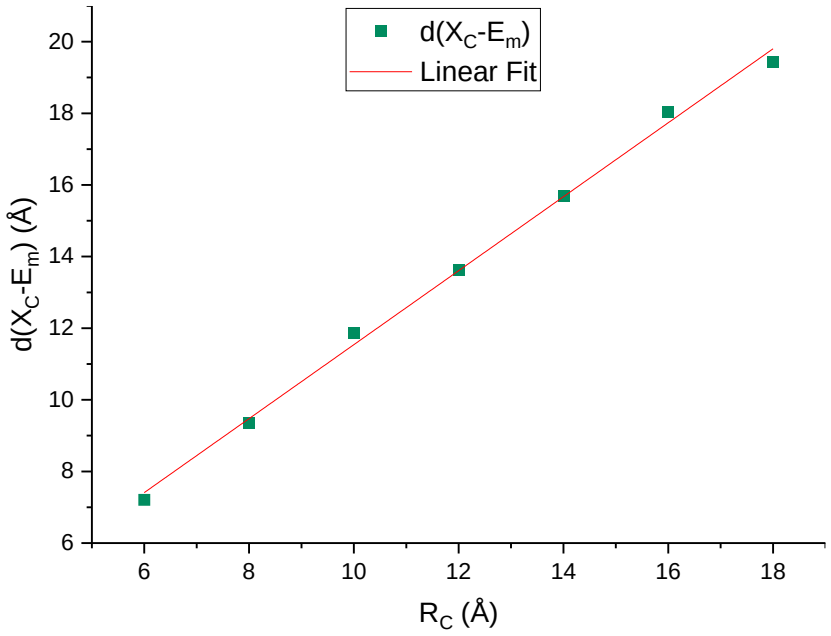


Figure IV-19 : Distance entre le centre du cluster et la position du minimum d'énergie totale en fonction du rayon de cluster C_{InN_Nv}

Nous pouvons remarquer que l'énergie totale d'interaction est très forte lorsque l'atome d'indium est tout près de l'interface (Figure IV-17). La raison de cette différence d'énergie vient du fait que l'atome d'indium est moins stable et perturbé proche de l'interface de cluster, où les interactions sont beaucoup plus fortes entre les défauts. Cependant, l'énergie d'interaction décroît de nouveau en restant faiblement répulsive lorsque la distance entre l'atome d'indium et le C_{InN_Nv} devient plus importante.

Nous établissons qu'un cluster riche en indium contenant une lacune au centre empêche systématiquement peut se retrouver piégé à une certaine distance favorable (2 Å). Les interactions entre ces deux défauts créent des zones de relaxation qui sont variables pour certaines positions.

IV.3.1. Energie d'interaction du C_{8AlN_Nv} et Al_S dans un matériau InN

Dans le cas où la matrice est InN avec un cluster d'AlN (C_{AlN_Nv}), à un rayon de 8 Å, l'énergie d'interaction d'un atome de substitution d'atome d'aluminium Al_S avec une lacune est donnée sur la Figure IV-20, pour le C_{AlN} avec un rayon de 8 Å.

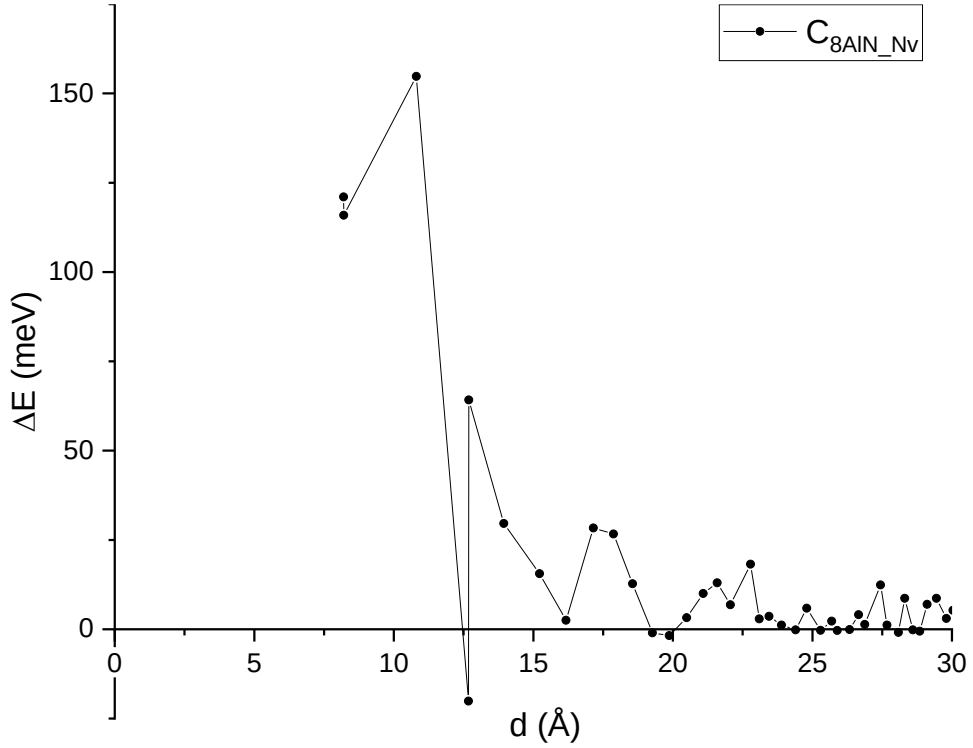


Figure IV-20 : Energie d'interaction en fonction de la distance entre le $C_{AlN\text{-}Nv}$ de rayon 8 Å et l'Al_S dans un matériau InN

Ces calculs ont montré que l'interaction entre les deux est fortement répulsive dans le cristal, c'est-à-dire que la formation d'un C_{AlN} d'un rayon 8 Å dans une matrice InN n'est pas probable (Figure IV-20). Peu de positions favorables énergétiquement, notamment pour les positions vers 10 Å où ΔE est très positive contrairement au cas précédent du système C_{InN_Nv}_In-AlN. Cela signifie que ce mécanisme de relaxation de contraintes par interaction entre l'atome Al_S et un cluster AlN dans InN n'est pas propice.

Pour les cas des clusters de taille différente, l'énergie d'interaction est globalement positive, la Figure IV-21 montre bien cette tendance avec quatre clusters de rayons différents : 6, 8, 12 et 14 Å. Le cluster à 6 Å a un comportement identique que les cas de C_{InN_Nv}_In-AlN, qui a une énergie ΔE négative de -75 meV à 10 Å du centre du cluster. Il est peu probable d'obtenir un regroupement des AlN de grande taille dans InN, cette taille est limitée à 8 Å de rayon.

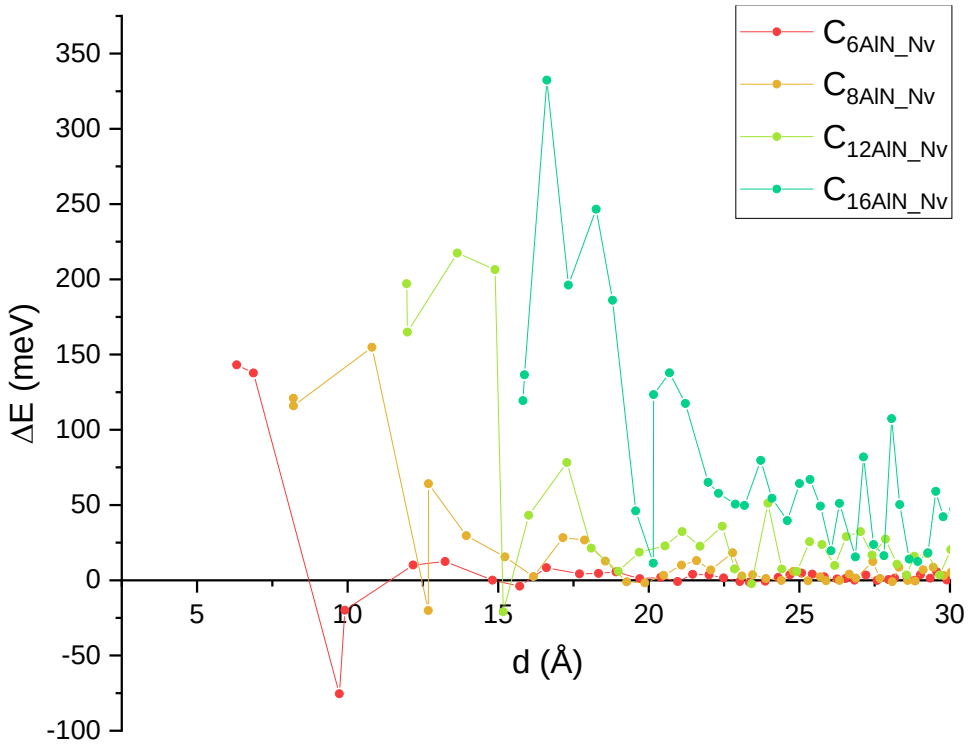


Figure IV-21 : Energie d'interaction en fonction de la distance entre le $C_{AlN\text{-}Nv}$ et Al_S dans un matériau InN, pour différents rayons de cluster

IV.3.2. Identification des positions favorables et non favorables

Nous avons illustré nos résultats de calcul sur des schémas de configurations atomiques en fonction de l'énergie d'interaction, afin de bien identifier les positions non favorables (colorés en rouge et orange) et les positions favorables qui participent à l'interaction avec la lacune centrée dans un cluster C_{8InN_Nv} (colorés en bleu). Nous avons représenté les deux cas : 1) cas lacune avec C_{8InN} dans un matériau AlN (Figure IV-22), 2) cas lacune avec C_{8AlN_Nv} dans un matériau InN (Figure IV-23), les atomes du cluster sont colorés en rose et la lacune et représenté en couleur noir.

Concernant la première situation dans laquelle l'interaction entre l'atome d'indium et le cluster d'indium est attractive (Figure IV-22*)*, on ne peut pas en tirer une règle générale. En effet, pour les atomes d'indium, les plus énergétiquement favorable sont situés au-dessus et en-dessous du cluster dans les plans basals (couleur bleu foncé), alors que les atomes d'indium énergétiques défavorables se positionne sur le même niveau que le cluster, ce qui signifie qu'à proximité de l'interface du cluster (Voir Figure IV-24), la ségrégation des atomes d'indium n'est pas possible. D'autres positions relaxées (couleur bleu) et des positions déformées (couleur orange) sont situées sur la périphérie des deux plans de la lacune ; ce qui peut s'expliquer par le fait qu'une zone de déformation et de relaxation locale créée par la lacune perturbe son environnement.

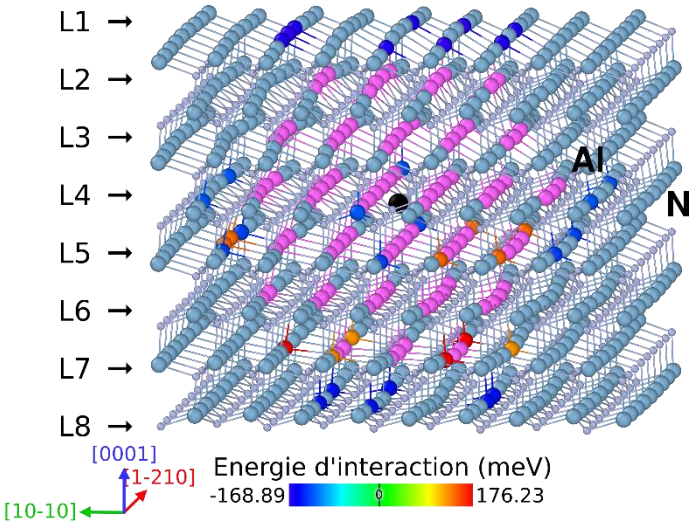


Figure IV-22 : Représentation de l'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables des atomes d'indium In_S en interaction avec le C_{8InN_Nv} dans un matériau AlN. Les atomes en rose représentent le cluster C_{InN} de rayon 8 Å et la lacune N_V est représentée en noir

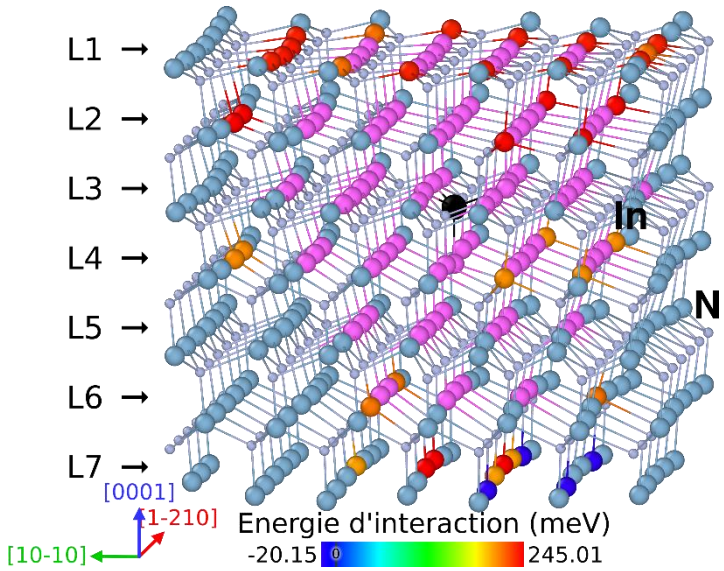


Figure IV-23 : Représentation de l'énergie d'interaction pour les positions favorables et défavorables des atomes d'aluminium Al_S en interaction avec le C_{8AlN_Nv} dans un matériau InN. Les atomes en rose représentent le cluster C_{AlN} de rayon 8 Å et la lacune N_V est représentée en noir

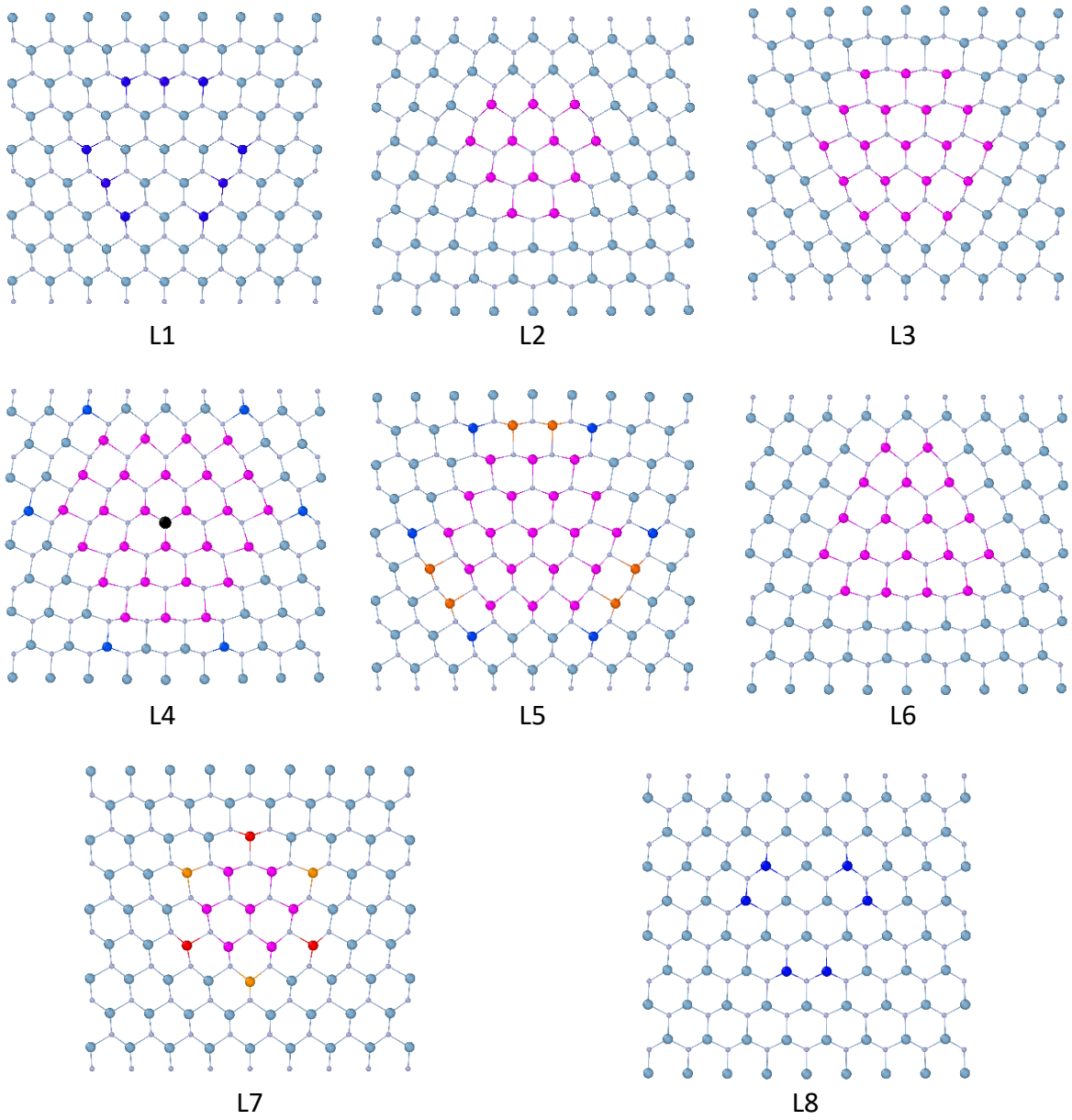


Figure IV-24 : Identification des positions favorables et défavorables des atomes d'indium In_S autour de cluster C_{8InN_Nv} (en rose et noir pour N_V) sur les différentes couches L1 à L8, dans le matériau AlN

Pour le deuxième cas (Figure IV-23), nous avons bien remarqué qu'il y a peu de positions favorables (couleur bleu) à la ségrégation de l'atome d'aluminium dans la matrice InN. Les atomes Al_S ne sont pas complètement relaxés, et la formation d'un cl_{AlN} dans un matériau InN sera difficile. L'atome d'aluminium ne peut pas être piégé dans une matrice InN avec la présence d'un défaut C_{AlN_Nv} avec une lacune centrée N (atomes colorés en rouge et orange) (Figure IV-25).

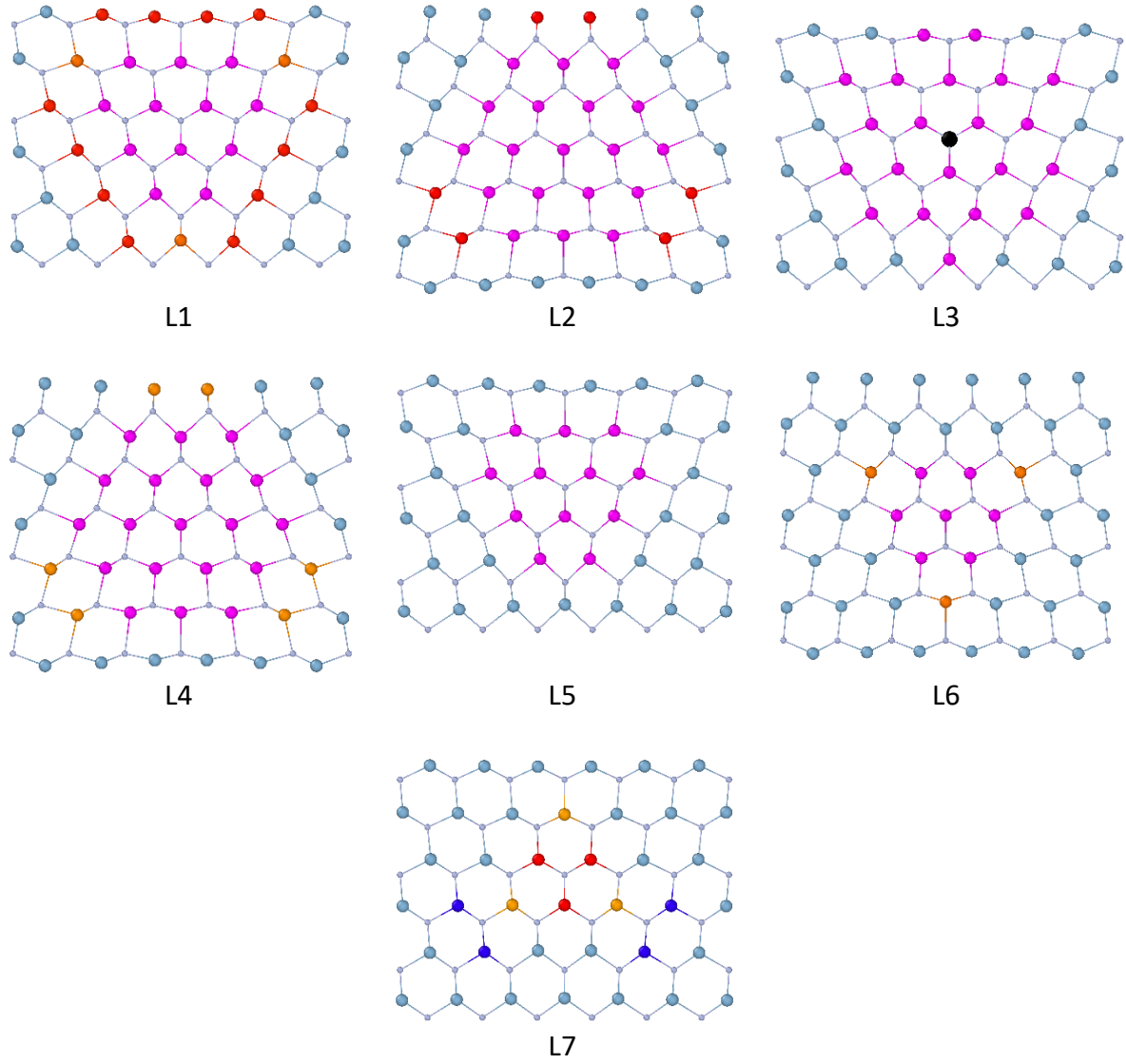


Figure IV-25 : Identification des positions favorables et défavorables des atomes d'aluminium Al_S autour de cluster C_{8AlN_Nv} (en rose et noir pour N_V) sur les différentes couches L1 à L8, dans le matériau InN

Dans la suite de notre travail, et en se basant sur les résultats des analyses d'énergies d'interaction, nous allons nous focaliser sur l'étude de l'interaction entre un atome d'indium et le défaut C_{InN} avec et sans lacune, puisque la ségrégation d'In dans une matrice AlN y semble être plus probable.

IV.3.3. Répartition de l'excès d'énergie potentielle

D'après nos précédents résultats, l'énergie d'interaction de différentes positions In_S dans C_{InN_Nv}_In-AlN varie fortement en fonction de sa distance par rapport au centre du cluster C_{InN_Nv}. Quelle est l'influence de cette interaction sur le comportement énergétique de l'atome de substitution ? Il est difficile de faire une analyse poussée sur l'ensemble des positions et des tailles de cluster. On se propose ici d'effectuer une analyse pour trois structures ou positions In_S avec le cluster à 8 Å C_{8InN_Nv} : (1) la position C1 la plus proche du cluster où ΔE est maximum ; (2) la position C2 où l'énergie ΔE est minimale (négative) à 10 Å du centre de cluster C_{8InN_Nv} ; (3) Dans le cas C3 où In_S est suffisamment loin au centre de cluster, où l'interaction est négligeable.

Pour faciliter la discussion, une supercelle AlN contenant un cluster C_{8InN_Nv} est notée T_C ; une boîte AlN contenant un seul atome d'indium In_S est notée T_{In}. Le centre du cluster est noté X_C, et la position d'In_S est X_{In}. La distance entre X_C *et* X_{In}, est d_{Xc_XIn}.

Pour comprendre la répartition des énergies ainsi que les déformations des atomes, nous utilisons la méthode suivante : la boîte est tranchée suivant l'axe passant par X_C et X_{In}. d est la variable qui mesure la distance entre une tranche et le centre du cluster (voir Figure IV-26). La moyenne de l'excès d'énergie potentielle de chaque atome (Eq. IV-1) de la même tranche est calculée. Cette énergie moyenne reflète la déformation subie par les atomes à la distance d. En pratique, les tranches perpendiculaires à l'axe $X_C - X_{In}$ ont une épaisseur de 1 Å.

Par la suite, cinq cas seront considérés pour différentes situations.

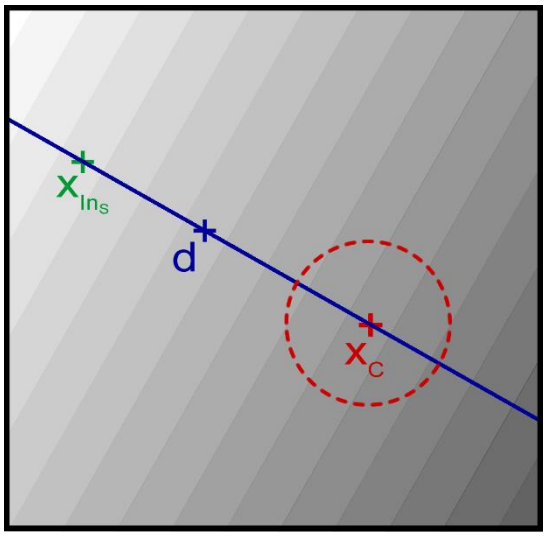


Figure IV-26 : Représentation du modèle d'analyse de la variation d'énergie d'interaction par tranches suivant l'axe qui relie le centre cluster X_C et l'atome d'indium In_S, Chaque tranche d'épaisseur 1 Å est repéré par la distance d qui le sépare de X_C

IV.3.3.1. Répartition de l'excès d'énergie d'un cluster C_{8InN_Nv} seul

Par définition, le cas d'un cluster C_{8InN_Nv} seul est noté T_C. La Figure IV-27 montre la variation de la moyenne des excès d'énergie accumulée selon l'axe $X_C - X_{In}$. Cette répartition d'énergie, à la forme d'une gaussienne, est toujours positive car l'introduction d'un cluster InN dans AlN crée une déformation locale importante. Les deux traits en pointillés, placés à la surface théorique du cluster, délimitent le cluster de rayon 8 Å, autrement dit, ces deux traits matérialisent les points d'intersection de l'interface du cluster avec l'axe $X_C - X_{In}$. L'influence de ce cluster va au-delà de son interface, c'est-à-dire que le cluster InN crée un champ de déformation initialement ou alors que le cluster est initialement sous contrainte (167) (115).

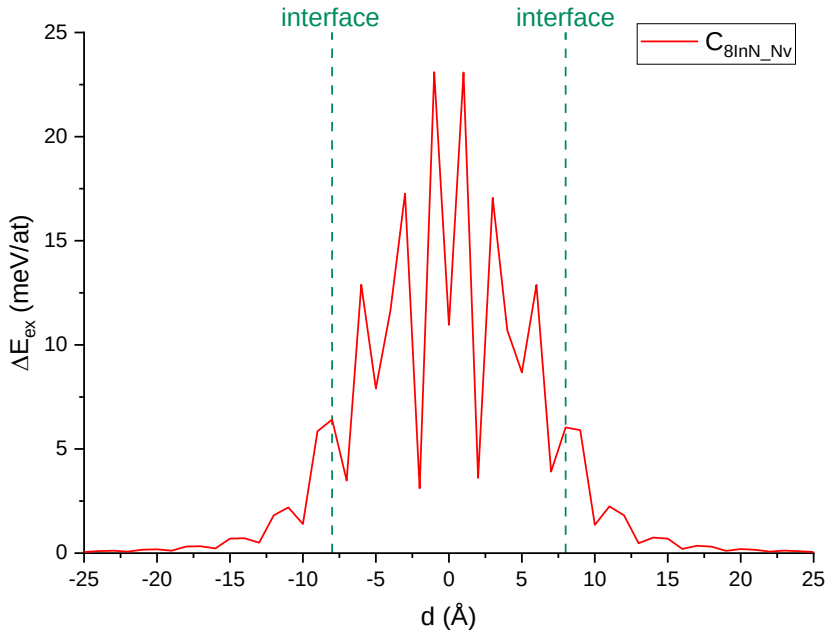


Figure IV-27 : Répartition de l'excès d'énergie potentielle par atome pour le cas d'un cluster C_{8InN_Nv} de rayon 8 Å relaxé par rapport à son état initial

IV.3.3.2. Répartition de l'excès d'énergie d'un atome d'indium seul dans AlN

L'état initial d'un atome d'indium In_S seul dans AlN est donné sur la Figure IV-28. Lorsqu'on incorpore un atome d'indium en substitution d'un atome d'aluminium dans une matrice AlN, la répartition des énergies des atomes selon l'axe $X_C - X_{In}$ montre un pic centré sur l'atome In_S. L'influence de cet atome In_S s'étend de ± 5 Å de part et d'autre de sa position (Figure IV-28).

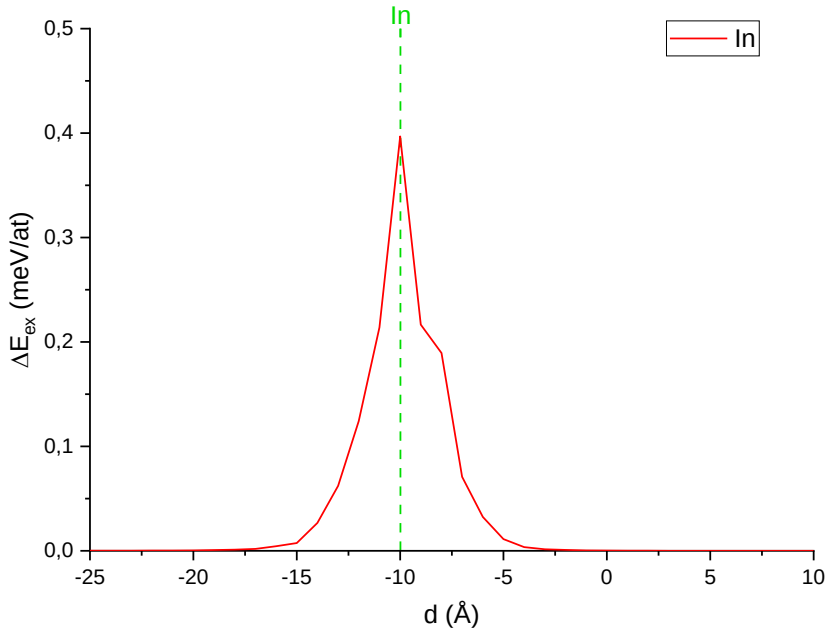


Figure IV-28 : Répartition de l'énergie potentielle par atome pour le cas de la présence d'atome d'indium seul dans une matrice AlN relaxé par rapport à son état initial

Ce qui nous intéresse c'est la superposition de ces deux champs de déformations (cluster avec lacune et In_S) lors de l'interaction entre les deux défauts. On va essayer de regarder l'influence du cluster C_{8InN} sur l'atome d'indium In_S introduit.

IV.3.3.3. Répartition de l'excès d'énergie de C_{8InN_Nv}_In-AlN : cas de la position de l'énergie minimum (T_{C1})

A environ 9 Å du centre du cluster InN, l'atome In_S provoque une énergie d'interaction négative (Figure IV-16). Dans ce cas la répartition des énergies des atomes selon l'axe $X_C - X_{In}$ peut révéler le mode de déformation de C_{8InN_Nv}_In-AlN. L'excès d'énergie de chaque atome d'indium peut être positive (répulsive) ou négative (attractive). La Figure IV-29 montre la répartition de la partie négative des énergies pour la boîte distante de 9 Å du C_{8InN} (le centre du cluster est à $X_C = 0$). Un pic négatif de -3.2 meV d'amplitude apparaît entre la position de l'atome In_S et l'interface cluster/AlN qui signifie que ces atomes ont une relaxation de contraintes maximale. En allant vers le cluster, cette énergie diminue progressivement même au-delà du centre de cluster, mais la variation est beaucoup plus rapide dans le sens opposé. Ce résultat démontre qu'il existe des atomes qui se relaxent par rapport à leur état initial sous contrainte à cause de l'interaction entre In_S et le cluster C_{8InN_Nv}. Cette relaxation de contraintes s'effectue autour de l'atome In_S donc il est responsable principal de ce phénomène. En plus la relaxation de In_S se fait vers le cluster en considérant que le pic d'énergie négative et l'aire occupée par la répartition des énergies ne sont pas centrées sur la position de In_S mais plutôt entre l'In_S et la surface du cluster AlN.

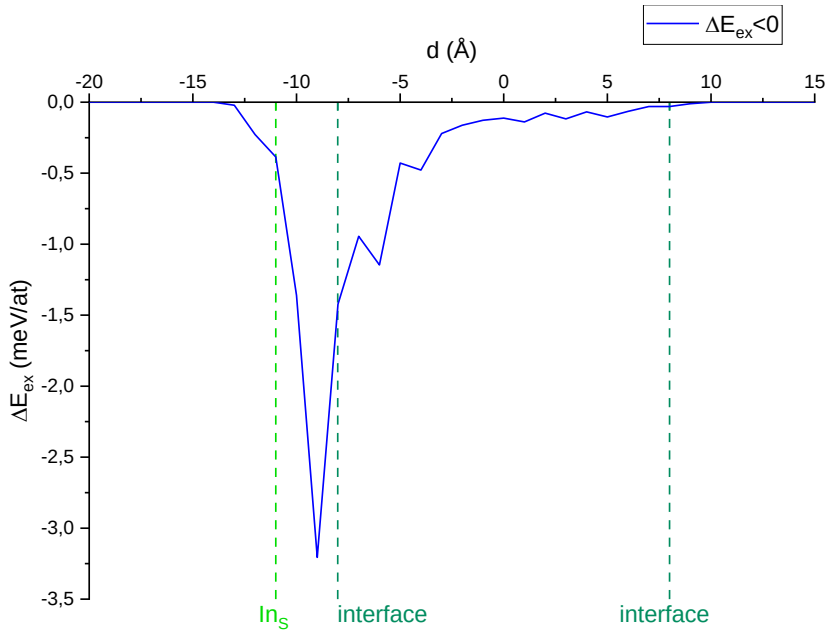


Figure IV-29 : Répartition de la partie négative de l'excès d'énergie potentielle par atome pour le cas T_{C1}

La partie positive de cette énergie par tranche normalisée est tracée sur la Figure IV-30 en fonction de la distance par rapport au centre du cluster C_{8InN_Nv}. Deux pics positifs apparaissent : un pic sur la position de l'atome In_S et un autre entre l'atome In_S et la surface du cluster (ou interface entre la matrice AlN et le cluster InN). L'existence du premier pic signifie que certaines liaisons entre les atomes autour de In_S sont déformées davantage à

cause du cluster ; le deuxième pic, même si l'amplitude est faible, illustre que les liaisons Al-N près de l'interface du cluster sont également déformées davantage.

L'énergie d'interaction calculée pour cette boîte C_{8InN_Nv}_In-AlN est de -75 meV, mais individuellement, les atomes ne se comportent pas de la même manière. Certains se relaxent de leurs contraintes initiales et d'autres non. Néanmoins la configuration est globalement favorable.

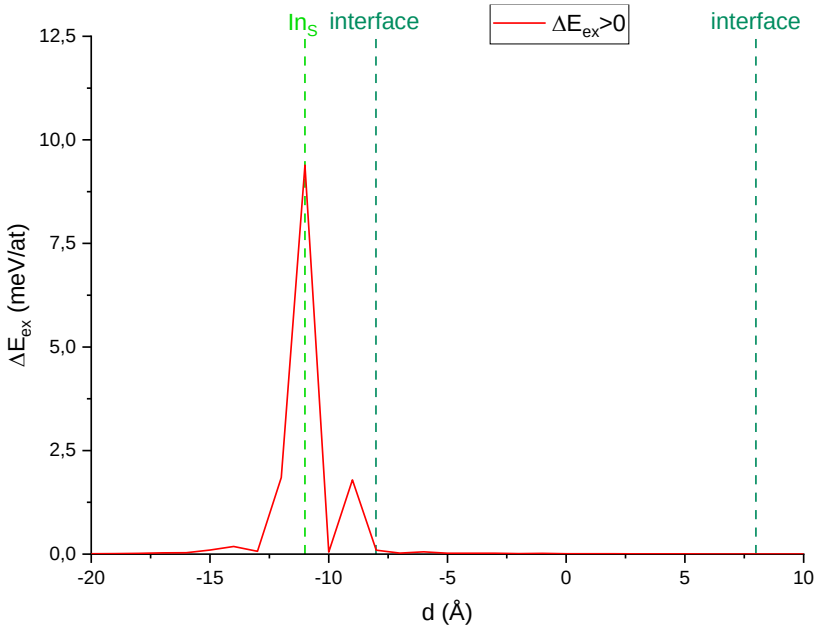


Figure IV-30 : Répartition de la partie positive de l'excès d'énergie potentielle par atome pour le cas T_{C1}

Pour mieux visualiser cette répartition des énergies, les positions des atomes sont dessinées sur la (Figure IV-31). La nature de chaque atome se caractérise par sa taille : les grands atomes représentent les atomes d'indium, les petits sont les atomes d'azote et les moyens sont les atomes d'aluminium. Les couleurs représentent l'excès d'énergie potentielle sauf la couleur jaune qui indique l'atome In_S et ses quatre voisins d'azote. Nous avons montré uniquement les atomes d'indium, d'aluminium et d'azote au voisinage de l'atome In_S.

Cette image (Figure IV-31) montre bien la situation des atomes aux alentours de In_S et du cluster C_{8InN_Nv}. Les voisins métalliques (In ou Al) proches de In_S ont des énergies positives, les atomes plus loins ont des énergies négatives en allant vers le cluster et presque neutre dans le sens opposé.

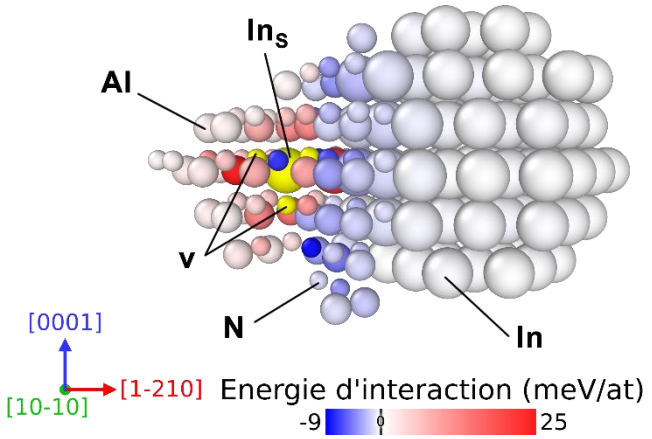


Figure IV-31 : Excès d'énergie par atome pour T_{C1}, le cas considéré favorable. Chaque type d'élément est représenté par une taille différente : les atomes les plus gros sont les In, suivis des Al et puis les N, les petits atomes. La couleur jaune représente une valeur d'énergie importante pour l'atome In_S et ses quatre voisins d'azote. les atomes de cluster sont situés à droite de l'atome In_S

IV.3.3.4. Répartition de l'excès d'énergie de C_{8InN_Nv}_In-AlN : cas de la position de l'énergie maximale (T_{C2})

Nous allons voir dans cette partie l'influence de la position d'indium considérée défavorable lors de l'interaction entre $C_{8\text{-}InN}$ et In_S situé à une distance d $C_{8\text{-}InN}$-In_S = 14 Å (Figure IV-32 *et* Figure IV-33). La tendance est similaire au cas T_{C1} où l'énergie est minimale. D'abord les atomes ayant une énergie négative ont une répartition plus étendue mais à une amplitude plus faible (Figure IV-32).

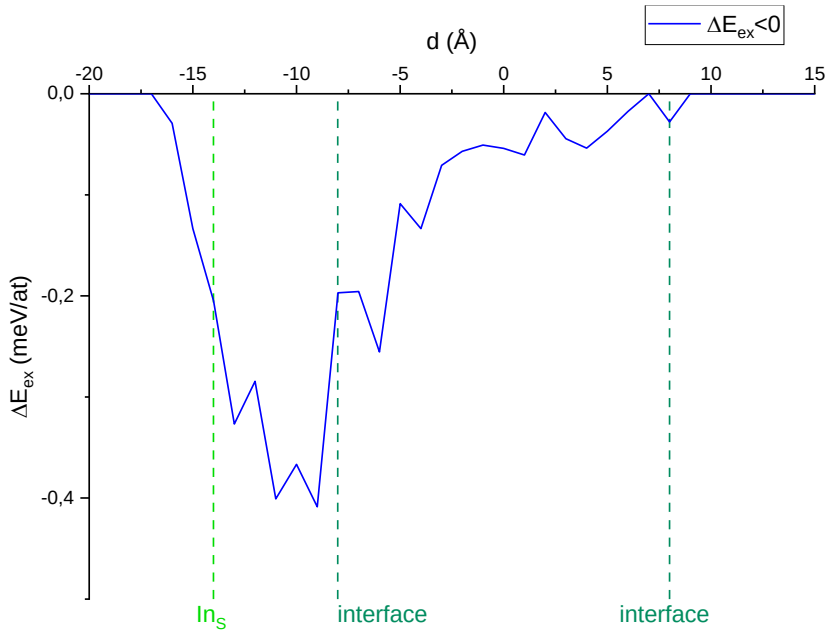


Figure IV-32 : Répartition de la partie négative de l'excès d'énergie potentielle par atome pour le cas T_{C2}

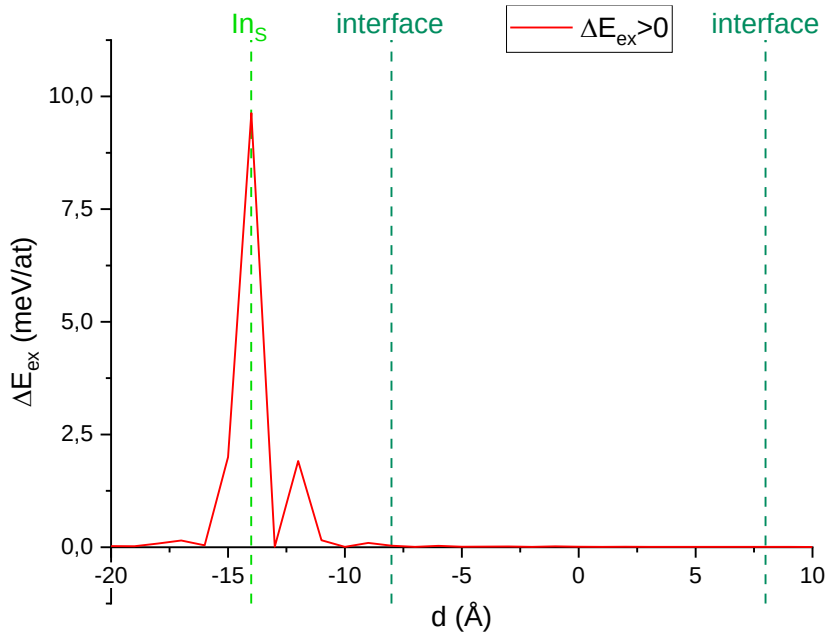


Figure IV-33 : Répartition de la partie positive de l'excès d'énergie potentielle par atome pour le cas T_{C2}

Nous avons identifié les positions favorables et non favorables en représentant les atomes avec leur énergie (Figure IV-34). Comme présenté précédemment, les atomes In, Al et N sont représentés trois tailles différentes : In est plus grand, Al moyen et N petit. Les énergies sont indiquées par les couleurs, de bleue à rouge. L'atome In_S et ses quatre atomes voisins azote sont en jaune. Malgré une énergie d'interaction globale positive, nous observons quelques atomes bleus, donc relaxés, situés entre l'atome In_S et la surface du cluster.

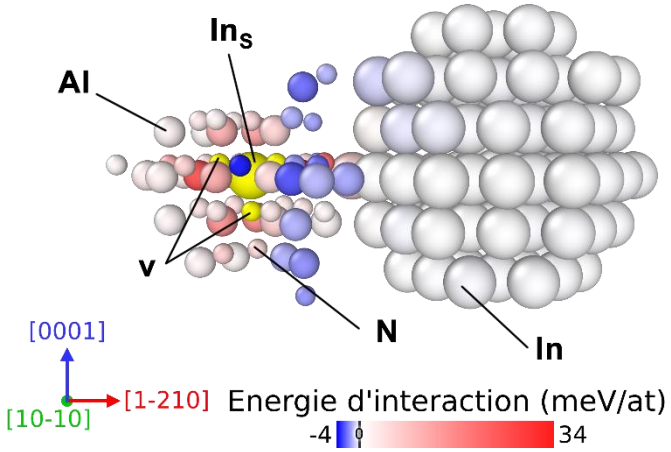


Figure IV-34 : Excès d'énergie par atome pour T_{C2}, le cas considéré favorable. Chaque type d'élément est représenté par une taille différente : les atomes les plus gros sont les In, suivis des Al et puis les N, les petits atomes. La couleur jaune représente une valeur d'énergie importante pour l'atome In_S et ses quatre voisins d'azote. les atomes de cluster sont situés à droite de l'atome In_S

IV.3.3.5. Répartition de l'excès d'énergie de C_{8InN_Nv}_In-AlN : cas de la position de l'énergie d'interaction nulle (T_{C3})

Pour le cas d'atome d'indium situé à une distance d C_{8InN_Nv}-In_S = 29 Å, considéré loin de la zone de perturbation de cluster, la variation d'énergie négative est nulle et on observe une amplitude des pics positifs nettement plus grande (voir Figure IV-35).

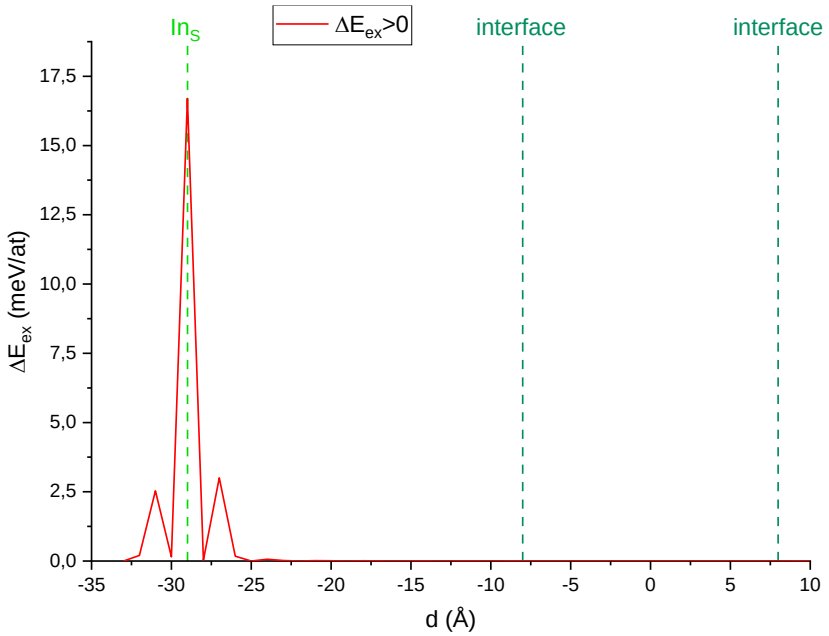


Figure IV-35 : Répartition de la partie positive de l'excès d'énergie potentielle par atome pour le cas T_{C3}

Si on représente les atomes avec leur excès d'énergie, on obtient l'image de la Figure IV-36. Les grands atomes représentent les atomes d'indium, ils sont blancs sur le cluster et jaune pour InS. Les atomes de taille moyenne représentent les atomes d'aluminium qui ont des énergies plus ou moins positives (rouge). Sans interaction entre l'In_S et le cluster, le système reste sous contrainte.

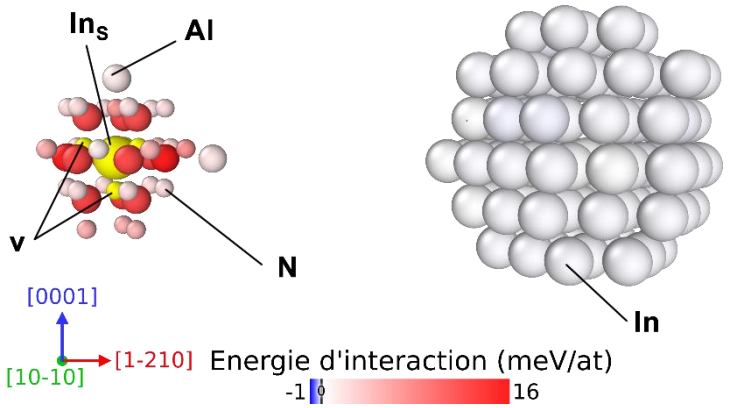


Figure IV-36 : Excès d'énergie par atome pour T_{C3}, le cas considéré favorable. Chaque type d'élément est représenté par une taille différente : les atomes les plus gros sont les In, suivis des Al et puis les N, les petits atomes. La couleur jaune représente une valeur d'énergie importante pour l'atome In_S et ses quatre voisins d'azote. les atomes de cluster sont situés à droite de l'atome In_S

On peut déduire que la relaxation de contraintes induite par l'interaction est forte lorsque l'atome d'indium se rapproche du cluster InN. Une ségrégation est alors possible. Ces atomes pourraient participer à la croissance du cluster InN. Par contre quand l'atome d'indium s'éloigne de C_{InN_Nv}, les atomes ne sont pas complètement relaxés et convergent vers leur état sans interaction (compression).

Cependant, cette interaction n'est pas homogène, elle contribue à la relaxation de certaines positions et à une augmentation de la déformation d'autres positions. La superposition des deux champs de déformations engendre donc des positions favorables et des positions non favorables.

IV.3.4. Cas d'un cluster InN sans lacune d'azote

Toutes les études précédentes ont été faites avec une lacune d'azote au centre des clusters C_{InN}. Nous avons voulu vérifier si l'interaction entre le cluster et l'indium était dépendante de la lacune. Pour cela nous avons repris nos calculs précédents avec des clusters sans lacune (voir Figure IV-5).

L'énergie d'interaction de différentes configurations C_{InN} a été obtenue de la même façon que les cas des clusters avec une lacune C_{InN_Nv}. La Figure IV-37 montre ces énergies en fonction de la distance entre le centre du cluster et l'atome In_S pour quatre tailles de clusters de rayon de 6, 8, 12 et 16 Å.

La Figure IV-37 est identique à la Figure IV-17 obtenue dans le cas d'un cluster avec une lacune. Tous les résultats obtenus sont identiques au cas du cluster avec une lacune. Ceci montre que dans le cas d'une interction entre un atome de substitution et un cluster, la lacune à l'intérieur du cluster ne joue aucun rôle. C'est plutôt le champ de déformation locale introduit par le cluster (surtout à l'interface) qui joue un rôle prépondérant dans cette interaction.

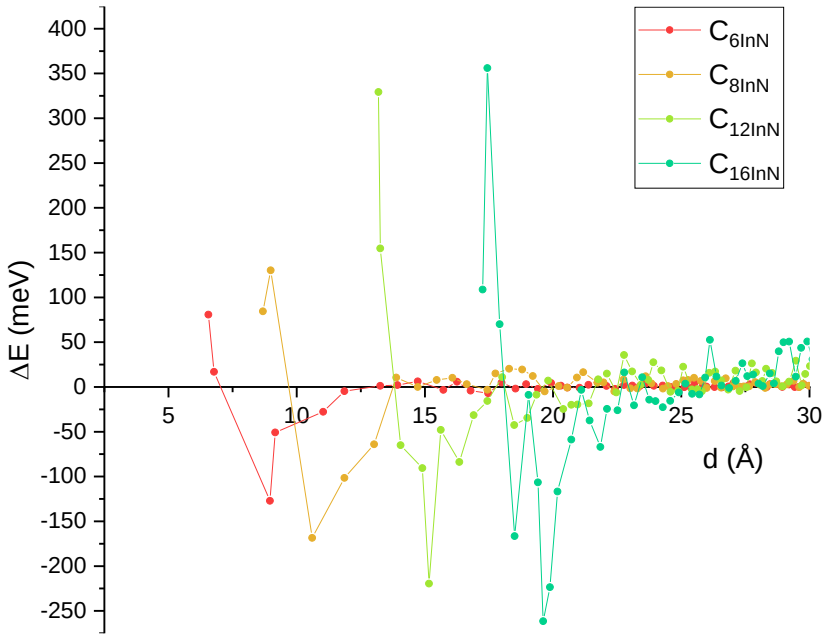


Figure IV-37 : Energie d'interaction en fonction de la distance entre le C_{InN} et In_S dans un matériau AlN, pour différents rayons de cluster

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons limité notre investigation théorique à différents types de clusters (nature, taille, avec ou sans lacune) et leur interaction avec d'autres défauts ponctuels. Un petit cluster construit avec deux atomes d'indium ou une lacune remplie avec quatre atomes d'indium, ou un grand cluster de différentes tailles peuvent être prépondérants 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 (90) (89). D'autre part la formation de cluster dans les alliages qui s'avère être l'un des mécanismes de la séparation de phase (74) (100).

Nous avons calculé les énergies d'interaction avec le potentiel Stillinger-Weber adapté aux semiconducteurs nitrures (168) (121) pour étudier l'interaction entre les défauts cluster et les atomes métalliques en substitution M_S.

Nos résultats montrent que l'interaction entre un atome métallique et un cluster (avec ou sans lacune) conduit à une ségrégation possible au voisinage du cluster. C'est un phénomène de superposition de deux champs de contraintes qui se manifeste par la relaxation pour certaines positions et des déformations plus importantes pour d'autres. Nous avons aussi abordé une analyse fine de la répartition de l'énergie permettant d'identifier les positions favorables et non favorables. Nous avons montré que l'atome M_S ne contribue pas seul à cette relaxation de contraintes mais c'est une contribution locale de l'ensemble des atomes environnants. Des études précédentes montrent que l'agrégation des atomes d'In pour former un cluster d'InN conduit à un accroissement systématique de l'énergie de formation du système au-delà de 6 Å (167).

Il a été aussi important d'examiner deux types de cluster : 1) Cluster InN dans un matériau AlN où le regroupent des atomes est plus favorable jusqu'à une certaine distance, 2) Cluster AlN dans une matrice InN où le regroupement cette fois-ci n'est pas probable. 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 phases dans AlInN rapportées dans la littérature (74). Nous avons aussi étudié le rôle de la lacune dans la croissance d'un cluster InN. De la même manière, nous avons calculé les deux cas de clusters avec et sans lacune afin de mettre en évidence l'influence de la lacune au sein du cluster. Il en découle qu'il n'y a pas de changement notable quant à l'influence de la lacune au sein du cluster et que c'est la contrainte à l'interface du cluster qui joue un rôle important.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons essayé de comprendre le mécanisme de relaxation des contraintes des matériaux III-V (AlN, InN et GaN) dans un cadre théorique de la simulation moléculaire en utilisant principalement le potentiel empirqiue Stillinger-Weber (SW). Une attention particulière est portée sur l'alliage InAlN qui s'est révélé prometteur pour la réalisation de barrières performantes pour les transistors hyperfréquences de puissance avec une bonne tenue à haute température. Cependant, des observations avaient montré que la qualité cristalline de l'alliage InAlN se dégrade avec l'épaisseur pendant la croissance.

Dans une première approche, on a supposé que cette dégradation pourrait résulter du regoupement des atomes d'indium par la relaxation des contraintes initialement emmagasinées par ces atomes d'indium dans un environnement riche en AlN. Plusieurs observations ont montré que la dégradation cristalline pourrait être affectée par la présence des densités élevées de défauts qui se forment à l'intérieur des couches InAlN durant la croissance sur des substrats de GaN. Notre objectif a donc été d'essayer de comprendre le mécanisme de relaxation des contraintes dû à l'interaction entre les défauts.

Pour atteindre cet objectif, plusieurs points ont été abordés dans le cadre de ce travail de modélisation. La première étape a été consacrée à l'étude théorique de la relaxation des contraintes due à l'interaction entre deux défauts ponctuels dans les trois matériaux III-V (AlN, GaN et InN). Deux types de défauts ponctuels ont été examinés 1) une lacune d'azote et un défaut de substitution métallique (Al, Ga et In), 2) deux atomes de substitutions de même nature (Al, Ga et In).

Pour le cas d'un atome d'indium In_S avec une lacune d'azote N_V dans AlN (N_V_In-AlN), les énergies d'interaction des différentes positions dépendent de la distance entre défauts. Dans un rayon de 6 Å autour de la N_V, cette énergie d'interaction est négative notamment pour les positions G1 et G4, premier et quatrièmes voisins métalliques (aluminium). Ces effets sont observés également dans les autres cas d'études : N_V_In-GaN, N_V_Al-GaN, N_V_Al-InN, N_V_Al-InN et N_V_Ga-AlN, mais moins prononcés que pour N_V_In-AlN. A part N_V_In-AlN, la capacité de regroupement des atomes (création des clusters) autour de N_V a été classée suivant cet ordre : N_V_In-AlN > N_V_In-GaN > N_V_Ga-InN > N_V_Al-GaN et N_V_Ga-AlN.

De la même façon, l'interaction de deux atomes d'indium dans AlN (cas In_In-AlN) peut avoir aussi un effet sur le regroupement des atomes d'indium. Ce système In_In-AlN montre qu'un atome d'indium empêche systématiquement un autre atome d'indium de venir dans son voisinage immédiat, mais une position favorable serait possible à environ 5 Å entre les deux atomes d'indium. Ce qui signifie qu'un petit cluster d'InN pourrait être formé. Cet effet de regroupement des atomes est également possible dans les autres systèmes étudiés suivant cet ordre décroissant : In_In-GaN, Al_Al-InN, Ga_Ga-InN, Ga_Ga-AlN et Al_Al-GaN.

Sur la même hypothèse du regroupement des atomes par relaxation de contraintes, deux petits clusters ont été étudiés dans AlN : le premier se constitue de deux atomes d'indium formant un cluster d'InN de 2 Å de rayon (C_{2In}) ; le deuxième est un cluster avec quatre atomes d'indium au cœur de la lacune d'azone (C_{2InN_Nv}). La conséquence de l'interaction entre un

atome d'indium In_S et ces clusters montre bien la possibilité d'une croissance de ces clusters, suivant certains sites particuliers qu'on a pu identifier. Pour des tailles plus importantes de clusters d'InN, de forme sphérique, avec ou sans lacune, cette croissance est toujours possible. Nous avons pu montrer que quelque soit la taille du cluster InN, le comportement reste identique. Un cluster InN dans une matrice AlN a un comportement différent d'un cluster AlN dans une matrice InN. En effet, le regroupement des atomes est peu probable avec un cluster AlN où l'énergie d'interaction augmente avec l'augmentation de la taille du cluster.

En résumé, dans le cardre du mécanisme de relaxation de contraintes décrit ci-dessus, pour les trois ternaires InAlN, InGaN et GaAlN, la capacité de la création des clusters ainsi que leur croissance (donc la ségrégation de phases) n'est pas la même :

InAlN : la formation de clusters d'InN dans AlN (le cas d'InAlN riche en AlN) est très favorable. Les clusters peuvent s'agrandir. La formation de petits clusters AlN jusqu'à peu près 6 Å de rayon dans InN est possible, mais ces derniers s'agrandissent très difficilement. Ces résultats sont dans le même sens que des observations expérimentatles, où la dégrataion des couches InAlN se produit même avec un accord de maille entre InAlN et son substrat GaN. La croissance des clusters est aussi observée dans une expérience de recuit d'un alliage InAlN.

InGaN : on retrouve le même comportement que InAlN, mais avec un effet plus faible. La formation et la croissance d'un cluster InN est possible dans GaN mais moins favorable que InAlN. Un cluster GaN dans InN est aussi moins favorable. Expérimentalement, des fluctuations de la concentration d'indium dans les puits quatiques InGaN étaient observées, les InN formant ainsi des petits clusters.

GaAlN : la probabilité de la formation de cluster est très faible dans ce ternaire avec ce mécanisme.

Ce travail est limité à la relaxation de contraintes des atomes par la présence des défauts ponctuels ou des clusters avec une déformation locale initiale, interagissant entre eux. Ce phénomène peut être considéré comme la superposition de deux champs de contraintes qui génère des sites favorables à la relaxation de contraintes et pourrait être généralisé à d'autres défauts structuraux comme les dislocations, les fautes d'empilements… ou à d'autres défauts ponctuels comme les interstitiels, les impurtés chimiques…

Une autre limite de ce travail est l'application du pontentiel empirqiue Stillinger-Weber, un potentiel qui n'a pas la même précision de calcul que les méthodes DFT. Les propriétés électroniques n'étaient pas prises en compte, même si nous avons effectué quelques calculs avec SIESTA qui montrent à peu près la même tendance en énergie que ceux faits avec SW et qui sont plus sensibles en énergie d'interaction. Mais la généralisation de l'utilisation d'un code DFT reste encore impossible vu la taille des structures atomiques que nous avons étudiées.

Il est à rappeler que les études théoriques des interactions entre les défauts dans les matériaux III-V ne sont pas nombreuses. Nous avons bien montré un mécanisme qui permet de comprendre les phénomènes de séparation des phases, qui sont très importants dans InAlN. C'est un phénomène intrinsèque, sa réduction pendant et après la croissance des couches InAlN mérite d'être étudiée, par exemple la diminution de son effet par des

impuretés, ou par la modification de l'environnement sous contrainte… Nous avons donc ouvert une voie de réflexion pour la croissance de matériaux III-V de qualité.

Perspectives

Par ce travail de thèse, nous avons montré que la relaxation de contraintes peut être une piste de regroupement des atomes notamment dans les alliages InAlN, dans une limite très théorique avec conditions limites périodiques. Il est loin des conditions réelles de croissance et d'usage de ces matériaux. Quelques pistes de réflexion ou d'étude seraient intéressantes :

- Etude de cet effet pour des systhèmes sous contraintes, par exemple l'effet de la présence du substrat GaN lors de la croissance de InAlN ;
- Etude d'autres défauts ponctuels ou defauts étendus, par exemple la lacune d'aluminium dans AlN, les dislocations, les fautes d'empilement …
- Prise en compte d'autres formes des clusters, notamment les défauts V ;
- Effet de la densité d'InN des clusters, c'est-à-dire des clusters dilués ;
- Effet de la température à la fois dans la phase de croissance et d'usage (effet du recuit par exemple) ;
- Propriétés électroniques qui découlent de toutes ces études

Concernant l'interaction entre défauts, une étude théorique des interactions entre des champs de contraintes serait intéressante, dans le cadre de la mécanique continue ou discrète et aussi une réflexion générale sur la conséquence de cet effet sur la croissance de ces matériaux.

Références

1. *The Status of Transistor Research in Compound Semiconductors.* **D. A. Jenny.** 6, 1958, Proceedings of the IRE, Vol. 46, pp. 959 - 968.

2. *Band gap and band parameters of InN and GaN from quasiparticle energy calculations based on exact-exchange density-functional theory .* **N. P. Rinke, M. Scheffler, A. Qteish, M. Winkelnkemper, D. Bimberg, et J. Neugebauer.** 2006, Appl. Phys. Lett., Vol. 89, p. 161919.

3. **A. Le Louarn.** *Thèse de doctorat, Première étape de la croissance de GaN sur Si(111) : la nucléation d'AlN.* s.l. : Université de Nice-Sophia Antipolis, 2006.

4. **S. Vézian.** *Thèse de doctorat, Application de la microscopie à sonde locale à l'étude de la surface de GaN(0001).* s.l. : Université de Nice-Sophia Antipolis, 2000.

5. *AlN buffer layer growth for GaN epitaxy on (111) Si : Al or N first.* **A. Le Louarn, S. Vézian, F. Semond, J. Massies,.** 12, 2009, Journal of Crystal Growth, Vol. 311, pp. 3278-3284.

6. *Molecular Beam Epitaxy of Group-III Nitrides on Silicon Substrates : Growth , Properties and Device Applications.* **F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Ve,.** 2, 2001, Physica status solidi (a),, Vol. 510, pp. 501-510,.

7. *Molecular beam epitaxy growth of GaN, AlN and InN, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* **X. Wang, A. Yoshikawa.** 2004, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Vols. 48-49, pp. 42-103.

8. *Direct determination of the silicon donor ionization energy in homoepitaxial AlN from photoluminescence two-electron transitions.* **B. Neuschl, K. Thonke, M. Feneberg, R. Goldhahn, T. Wunderer, Z. Yang, N. M. Johnson, J. Xie, S. Mita, a. Rice, R. Collazo, Z. Sitar,.** 12, 2013, Applied Physics Letters, Vol. 103, p. 122105.

9. *Huge electron-hole exchange interaction in aluminum nitride.* **R. Ishii, M. Funato, et Y. Kawakami.** 16, 2013, Physical Review B, Vol. 87, p. 161204.

10. *Cathodoluminescence, photoluminescence, and reflectance of an aluminum nitride layer grown on silicon carbide substrate.* **G.I. M. Prinz, A. Ladenburger, M. Schirra, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto,.** 2, 2007, Journal of Applied Physics, , Vol. 101, p. 023511.

11. *Probing exciton-phonon interaction in AlN epilayers by photoluminescence, Applied Physics Letters, 95, 6, 061106,.* **A. Sedhain, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang,.** 2009.

12. *Power electronics on InAlN/(In)GaN: Prospect for a record performance, IEEE Electron Device Lett. 22, 510, .* **J. Kuzmík.** 2001.

13. **P. Pascal.** *Nouveau Traite de Chimie Minerale, Tome VI (B, Al, Ga, In, Th).* 1961.

14. **A. Claudel.** *thèse de doctorat, élaboration et caractérisation de couches de Nitrure d'Aluminium AlN par CvD haute température en chimie chlorée.* s.l. : Institut National Polytechnique de Grenoble, 2009.

15. *Nitrogen Compounds of Gallium. III.* **W.C. Johnson, J.B. Parson, M. C. Crew.** 10, 1932, J. Phys. Chem., Vol. 36, p. 2651.

16. *Untersuchungen über die Nitride von Cadmium, Gallium, Indium und Germanium.* **H. Hahn, R. Juza,.** 2, 1940, Metallamide und Metallnitride. VIII. Mitteilung, Chem. , Vol. 244, p. 111.

17. *GaN electroluminescent diodes, in Electron Devices Meeting, International, 17, 78.* **J. Pankove, E. Miller, et J. Berkeyheiser.** 1971.

18. *High electron mobility transistor based on a GaN-AlxGa1-xN heterojunction .* **M. A. Khan, A. Bhattarai, J. N. Kuznia, et D. T. Olson.** 9, 1993, Applied Physics Letters, Vol. 63, pp. 1214-1215.

19. *Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer.* **H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda.** 1986, Applied Physics Letters,, Vol. 48, p. 353.

20. *Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films.* **S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, N. Iwasa.** 1992, Jpn J Appl Phys. , Vol. 31, pp. 139–142.

21. *P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI).* **H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, I. Akasaki.** 1989, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, pp. 2112–2114.

22. *Comparison of ultraviolet light-emitting diodes with peak emission at 340 nm grown on GaN substrate and sapphire.* **A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, H. Zhang, P. Kung, M. Razeghi, S.K. Lee, J.Y. Han.** 2002, Appl. Phys. Lett., Vol. 81 2, pp. 151–2153.

23. *4.5 mW operation of AlGaN-based 267 nm deep-ultraviolet light-emitting diodes.* **A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, D. Shiell, L. Gautero, S.R. Darvish, P. Kung, M. Razeghi.** 2003, Appl. Phys. Lett. , Vol. 83 , pp. 4701–4703.

24. *High-power InGaN/GaN double-heterostructure violet light emitting diodes.* **S. Nakamura, M. Senoh, T. Mukai.** 1993, Appl. Phys. Lett., Vol. 62, pp. 2390–2392.

25. *Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well-structure laser diodes with a long lifetime.* **S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, Y. Sugimoto, H. Kiyoku.** 1997, Appl. Phys. Lett., Vol. 70, pp. 868–870.

26. *Über neue Metall-Stickstoff-Verbindungen und ihre Stabilität an der Hand des periodischen Systems.* **F. Fischer, F. Schröter.** 1910, Eur. J. Inorg. Chem., Vol. 43 , pp. 1465-1479.

27. *Electrical and Optical Properties of rf-Sputtered GaN and InN.* **H.J. Hovel, et J.J. Cuomo.** 1972, Applied Physics Letters, Vol. 20, p. 71.

28. *High electron mobility in nearly lattice-matched AlInN/AlN/GaN heterostructures field effect transistors.* **J. Xie, X. Ni, M. Wu, J. H. Leach, Ü. Özgür, et H. Morkoç.** 2007, Appl. Phys. Lett., Vol. 91, p. 132116.

29. *The effect of AlN interlayer thicknesses on scattering processes in lattice-matched AlInN/GaN two-dimensional electron gas heterostructures. New J. of Phys. 11, 063031.* **A. Teke, S. Gökden, R. Tülek, Q. Fan, H. Morkoç, S. B. Lisesivdin, E. Özbay.** 2009.

30. *High-sheet-charge-carrier-density AlInN/GaN field-effect transistors on Si (111).* **A. Dadgar, F. Schulze, J. Bläsing, A. Diez, A. Krost, N. Neuburger, E and Kohn, I. Daumiller, M. Kunze.** 2004, Appl. Phys. Lett., Vol. 85, p. 5400.

31. *Nearly lattice-matched InAlN/GaN high electron mobility ransistors grown on SiC substrate by pulsed metal organic chemical vapor deposition.* **J. Xue, Y. Hao, J. Zhang, X. Zhou, X. Zhou, Z. Liu, J. Ma, et Z. Lin.** 2011, Appl. Phys. Lett., Vol. 98, p. 113504.

32. **S. Latrach.** *Thèse de doctorat, Optimisation et analyse des propriétés de transport électroniques dans les structures à base des matériaux AlInN/GaN,.* s.l. : Université Côte d'Azur et Université de Monastir, 2018.

33. *Growth and applications of Group III-nitrides.* **O. Ambacher.** 20, 1998, J. Phys. D, Vol. 31, pp. 2653-2710.

34. *Pyroelectric properties of Al(In)GaN/GaN hetero- and quantum well structures.* **O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, B. Schaff, L.F. Eastman,.** 13, 2002, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 14, pp. 3399-3434.

35. *Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN.* **A. F. Wright, J. S. Nelson.** 1995, Phys. Rev. B, Vol. 51, pp. 7866-7869.

36. *First-principles calculations of the structural and electronic properties of the III-nitrides-based superlattices.* **B. Bouhafs, A. Lakdja, P. Ruterana.** 2003, Physica E , Vol. 17 , pp. 235-237.

37. **U. W. Pohl.** *Epitaxy of semiconductors: Introduction to physical principles.* s.l. : 1st edition, 2013.

38. *Band gap and band parameters of InN and GaN from quasiparticle energy calculations based on exact-exchange density-functional theory.* **P. Rinke, M. Scheffler, A. Qteish, M. Winkelnkemper, D. Bimberg, et J. Neugebauer.** 2006, Appl. Phys. Lett., Vol. 89, p. 161919.

39. **M. Meneghini, G. Meneghesso, E. Zanoni.** *Power GaN Devices.* s.l. : Springer International Publishing, Cham., 2017.

40. *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors, J. Appl. Phys. 94, 3675.* **I. Vurgaftman, J.R. Meyer.** 2003.

41. *Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part I. Binary compounds GaN, AlN, and InN.* **M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, G. Ghione, K.F. Brennan,.** 11, 2000, Journal of Applied Physics, Vol. 88, pp. 6467-6475.

42. *Hybrid functional calculations of native point defects in InN.* **A. Janotti, J.L. Lyons, C.G. Van de Walle,.** 1, 2012, physica status solidi (a), Vol. 209, pp. 65-70.

43. *Metal-organic vapor phase epitaxy and properties of AlInN in the whole compositional range.* **C. Hums, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Diez, T. Hempel, J. Christen, A. Krost, K. Lorenz, E. Alves.** 2007, Appl. Phys. Lett. , Vol. 90, p. 022105.

44. *Depth-resolved analysis of spontaneous phase separation in the growth of lattice-matched AlInN.* **A. Redondo-Cbero, K. Lorenz, R. Gago, N. Franco, M-A di Forte Poisson, E. Alves, E. Muñoz.** 2010, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 43, p. 1.

45. **C. Cibert.** *thèse de doctorat :"Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations", Université de Limoges,.* 2007.

46. **S. Charlotte.** *Thèse de doctorat, Localisation et évolution des sources de bruit en basses fréquences de HEMTs GaN sous contraintes électriques.* s.l. : Université de Bordeaux 1, 2011.

47. *Current status of AlInN layers lattice-matched to GaN for photonics and electronics.* **R. Butté, J. F. Carlin, E. Feltin, M. Gonschorek, S. Nicolay, A. Castiglia, H.J. Buehlmann, S. Christopoulos, G. Baldassarri Höger von Hög, A.J.D. Grundy, M. Mosca, M.A. Py, F. Demangeot, J. Frandon, P.G. Lagoudakis, J.J. Baumberg, N. Grandjean.** 2007, J. Phys. Appl. Phys. , Vol. 40, pp. 6328–6344.

48. *Two-dimensional electron gas properties by current voltage analyses of Al0.86In0.14N/AlN/GaN heterostructures.* **S. Pandey, B. Fraboni, D. Cavalcoli, A. Minj, A. Cavallini.** 2011, Appl. Phys. Lett., Vol. 99, p. 012111.

49. *High-quality AlInN for high index contrast Bragg mirrors lattice matched to GaN.* **J. F. Carlin, M. Ilegems.** 2003, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, pp. 668–670.

50. *Crack-free fully epitaxial nitride microcavity using highly reflective. Appl. Phys. Lett. 86, 031107,.* **J. F. Carlin, J. Dorsaz, E. Feltin, R. Butté, N. Grandjean, M. ilegims, and M. Laügt.** 2005.

51. *Thermoelectric devices using Al1-xInxN thin films prepared by reactive radio-frequency.* **S. Yamaguchi, R. Izaki, N. Kaiwa, S. Sugimura, et A. Yamamoto.** 2004, Appl. Phys. Lett. , Vol. 84, p. 5344.

52. *AlInN-based ultraviolet photodiode grown by metal organic chemical vapour deposition.* **S. Senda, H. Jiang, et T. Egawa.** 2008, Appl. Phys. Lett., Vol. 92, p. 203507.

53. *Vegard's law. .* **L. Vegards.** 1921, Z. Phys., Vol. 5, p. 17.

54. *Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys.* **I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L.R. Ram-Mohan.** 11, 2001, Journal of Applied Physics , Vol. 89, pp. 5815-5875.

55. *Universal bandgap bowing in group-III nitride alloys.* **J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager III, S. X. Li, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff.** 6, 2003, Solid State Communications, Vol. 127, pp. 411-414.

56. *Band Gap of Hexagonal InN and InGaN Alloys.* **V.Yu. Davydov, A. A. Klochikchin, V.V. Emtsev, D. A. Kurdyukov, S.V. Ivanov, V.A. Vekshin, F. Bechstedt, J. Furthmüller, J. Aderhold, J. Graul, A.V. Mudryi, H. Harima, A. Hashimoto, A. Yamamoto, E.E. Haller.** 3, 2002, Phys. Stat. Solidi (b) , Vol. 234, pp. 787-795.

57. *Elastic strain relaxation and piezoeffect in GaN-AlN, GaN-AlGaN and GaN-InGaN superlattices.* **A. D. Bykhovski, B. L. Gelmont, M. S. Shur.** 9, 1997, J. Appl. Phys., Vol. 81, pp. 6332–6338.

58. *Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides.* **F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt.** 16, 1997, Phys. Rev. B, Vol. 56, pp. 24–27.

59. *Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaN/GaN heterostructures.* **O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff,et L. F. Eastman.** 6, 1999, J. Appl. Phys., Vol. 85, p. 3222.

60. **F. Lecourt.** *Thèse de doctorat, Hétérostructures AlGaN/GaN et InAlN/GaN pour la réalisation de HEMTs de puissance hyperfréquence en bande Ka.* s.l. : Université de Lille, 2012.

61. *Intrinsic degradation mechanism of nearly lattice-matched InAlN layers grown on GaN substrates.* **G. Perillat-Merceroz, G. Cosendey, J. F. Carlin, R. Butté, N. Grandjean.** 6, 2013, J. Appl. Phys, Vol. 113, p. 063506.

62. *Detailed analysis of the dielectric function for wurtzite InN and In-rich InAlN alloys.* **R. Goldhahn, P. Schley, A.T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, M. Rakel, C. Cobet, N. Esser, H. Lu et W.J. Schaff.** 1, 2006, sPhys. Status Solidi A , Vol. 203, pp. 42-49.

63. *MOVPE Growth and Characterization of AlInN FET Structures on Si(111).* **C. Hums, A. Gadanecz, A. Dadgar, J. Bläsing, H. Witte, T. Hempel, A. Dietz, P. Lorenz, S. Krischok, J.A. Schaefer, J. Christen et A. Krost,.** 2007, MRS Online Proceedings Library, Vol. 1068, p. 10680403.

64. *Microstructure of GaN epitaxially grown on hydrogen plasma cleaned 6H-SiC substrates.* **P. Vermaut, P. Ruterana, G. Nouet, A. Salvador, A. Botchkarev, B. Sverdlov et H. Morkoç.** 1995, Inst. Phys. Conf. Ser. , Vol. 146, p. 289.

65. *The intrinsic thermal conductivity of AIN.* **G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl et J. W. Vandersande.** 7, 1987, J. Phys. Chem. Solids , Vol. 48, pp. 641-647.

66. *A comprehensive diagram to grow InAlN alloys by plasma-assisted molecular beam epitaxy.* **S. Fernández-Garrido, Ž. Gačević, et E. Calleja.** 2008, Appl. Phys. Lett. , Vol. 93, p. 191907.

67. *Mosaic growth of GaN on (0001) sapphire: A high-resolution electron microscopy and crystallographic study of threading dislocations from low-angle to high-angle grain boundaries.* **V. Potin, P. Ruterana, G. Nouet, RC Pond, et H. Morkoç.** 2000, Phys. Rev. B , Vol. 61, p. 5587.

68. *Formation and stability of the {11-20} stacking fault in wurtzite nitride semiconductors.* **P. Ruterana, B. Barbaray, A. Béré, P. Vermaut, A. Hairie, E. Paumier, et G. Nouet, A. Salvador, A. Botchkarev, et H. Morkoc.** 1999, Phys. Rev. B , Vol. 59, pp. 15917-15925.

69. *HREM study of stacking faults in GaN layers grown over sapphire substrate.* **V. Potin, P. Ruterana et G. Nouet.** 2000, J. Phys.: Condens. Matter , Vol. 12, p. 10301.

70. *Evidence for multiple atomic structure for the {1010} inversion domain boundaries in GaN layers .* **V. Potin, G. Nouet et P. Ruterana.** 1999, Appl. Phys. Lett., Vol. 74, p. 947.

71. *Les propriétés de luminescence des défauts de GaN.* **M.A. Reshchikov, H. Morkoç.** 2005, J. Apl. Phys. , Vol. 97, p. 061301.

72. *Traps in AlGaN/GaN/SiC heterostructures studied by deep level transient spectroscopy.* **Z. Q. Fanga, D. C. Look, D. H. Kim, I. Adesida.** 18, 2005, Appl. Phys. Lett., Vol. 87, p. 182115.

73. *Deep Traps in AlGaN/GaN Heterostructure Field-Effect Transistors Studied by Current-Mode Deep-Level Transient Spectroscopy: Influence of Device Location.* **Z. Q. Fang, B. Claflin, D.C. Look.** 2011, J. El. Mater., Vol. 40, p. 2337.

74. *Direct observation of spinodal decomposition phenomena in InAlN alloys during in-situ STEM heating.* **J. Palisaitis, C. Hsiao, L. Hultman, J. Birch et P. O. A. Persson.** s.l. : Scientic reports, 2017, Nat. Publ. Gr., Vol. 7, p. 44390.

75. *Relaxation of compressively strained AlInN on GaN.* **K. Lorenz, N. Franco, E. Alves, S. Pereira, I. M. Watson, R. W. Martin, et K. P. O'Donnell.** 2008, J. Cryst. Growth , Vol. 310, p. 4058.

76. *Effects of strain and composition on the lattice parameters and applicability of Vegard's rule in Al-rich Al1-xInxN films grown on sapphire.* **V. Darakchieva, M. Beckers, M. Y. Xie, L. Hultman, B. Monemar, J. F. Carlin, E. Feltin, M. Gonschorek, et N. Grandjean.** 2008, J. Appl. Phys., Vol. 103, p. 103513.

77. *Observation of vertical honeycomb structure in InAlN/GaN heterostructures due to lateral phase separation.* **L. Zhou, D. J. Smith, M. R. McCartney, D. S. Katzer, and D. F. Storm.** 2007, Appl. Phys. Lett., Vol. 90, p. 081917.

78. *Mechanism of compositional modulations in epitaxial InAlN films grown by molecular beam epitaxy.* **S. L. Sahonta, G. P. Dimitrakopulos, Th. Kehagias, J. Kioseoglou, A. Adikimenakis, E. Iliopoulos, A. Georgakilas, H. Kirmse, W. Neumann, et Ph. Komninou.** 2009, Appl. Phys. Lett. , Vol. 95, p. 021913.

79. *TEM and XANES study of MOVPE grown InAlN layers with different indium content. .* **S. Kret, A. Wolska, M. T. Klepka, A. Letrouit. F. Ivaldi, A. Szczepańska, J. F. Carlin, N. A. K. Kaufmann, et N. Grandjean.** 2011, Journal of physics: Conference Series , Vol. 326, p. 012013.

80. *Indium migration paths in V-defects of InAlN grown by metal-organic vapour phase epitaxy.* **Th. Kehagias, G. P. Dimitrakopulos, J. Kioseoglou, H. Kirmse, C. Giesen, M. Heuken, A. Georgakilas, W. Neumann, Th. Karakostas, et Ph. Komninou.** 2009, Appl. Phys. Lett. , Vol. 95, p. 071905.

81. *The characterization of defects in crystals .* **S. Amelinckx.** 1974, J. Cryst. Growth. , Vol. 24, pp. 6–10.

82. *In vacancies in InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy.* **F. Reurings, F. Tuomisto, C. S. Gallinat, G. Koblmüller, et J. S. Speck.** 2010, J. Appl. Phys. Lett. , Vol. 97, p. 251907.

83. *Nitrogen vacancies in InN: Vacancy clustering and metallic bonding from first principles.* **X. M. Duan, C. Stampfl.** 2008, Phys rev. B , Vol. 77, p. 115207.

84. *Nitrogen vacancies at InN (100) surfaces: A theoretical study. Appl. Phys. Lett. 96, 171901.* **A. Terentjevs, A. Catellani, G. Cicero.** 2010.

85. *First-Principles Study on Native Defect Complexes in InN.* **Zhao Feng-Qi, Shi Jun-Jie, Yang Mao.** 1, 2010, Communications in Theoretical Physics, Vol. 53, p. 145.

86. *Native defects and impurities in InN: First principles studies using the local- density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials.* **C. Stampfl, C. G. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, et J. Pollmann.** 2000, Physical Review B, Vol. 61, p. R7846 .

87. *Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN.* **T. Mattila, R. M. Nieminen.** 1997, Phys. Rev. B , Vol. 55, p. 9571.

88. *Theory of point defects in GaN, AlN, and BN: Relaxation and pressure effects.* **I. Gorczyca, , A. Svane, et N.E. Christensen.** 1999, Physical Review B, Vol. 60, p. 8147.

89. *Theoretical evidence for the semi-insulating character of AlN.* **A. Fara, F. Bernardini, V. Fiorentini.** 1999, J. Appl. Phys., Vol. 85, p. 2001.

90. *Theoretical investigation of native defects, impurities, and complexes in aluminum nitride,.* **C. Stampfl, C. G. Van de Walle.** 2002, Phys. Rev. B, Vol. 65, p. 155212.

91. *Doping of Al$_x$Ga$_{1-x}$N,.* **C. Stampfl, C. G. Van de Walle.** 1998, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, p. 459.

92. *Diffusivity of native defects in GaN.* **S. Limpijumnong, C. G. Van de Walle.** 2004, Phys. Rev. B , Vol. 69, p. 035207.

93. *Vacancies in wurtzite GaN and AlN.* **K. Laaksonen, M. G. Ganchenkova, R. M. Nieminen.** 2009, J. Phys. Condens. Matter, Vol. 21, p. 15803.

94. *Energetic, structural and electronic properties of metal vacancies in strained AlN/GaN interfaces.* **J. Kioseoglou, V. Pontikis, P. Komninou, T. Pavloudis, J. Chen et T. Karakostas.** s.l. : J. Phys.: Condens. Matter , 2015, Vol. 27, p. 125006.

95. *Point defects in group III nitrides: A comparative first-principles study.* **Yinlu Gao, Dan Sun, Xue Jianga, Jijun Zhao.** 2019, Journal of Applied Physics, Vol. 125, p. 215705.

96. *Threading dislocation-governed degradation in crystal quality of heteroepitaxial materials: The case of InAlN nearly lattice-matched to GaN.* **Z. T. Chen, K. Fujita, J. Ichikawa, T. Egawa.** 5, 2012, J. Appl. Phys, Vol. 111, p. 053535.

97. *Investigation of microstructure and V-defect formation in InxGa1- xN/GaN MQW grown using temperaturegradient metalorganic chemical vapor deposition.* **M. C. Johnson, Z. Liliental-Weber, D. N. Zakharov, D. E. Mccready, R. J. Jorgenson, J. Wu, W. Shan, et E. D. Bourret-Courchesne.** 2005, J. Electron. Mater., Vol. 34, pp. 605– 611.

98. *Towards a better understanding of trench defects in InGaN/GaN quantum wells.* **F. C. P. Massabuau, L. Trinh-Xuan, D. Lodié, S.-L. Sahonta, S. Rhode, E. J. Thrush, F. Oehler, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, R. A. Oliver.** 2013, J. Phys. Conf. Ser. , Vol. 471, p. 012042.

99. *Inversion domains and pinholes in GaN grown over Si(111).* **A. M. Sánchez, P. Ruterana, M. Benamara, H. P. Strunk.** 2003, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, pp. 4471-4473.

100. **H. Ben Ammar.** *Analyse d'alliages ternaire AlInN et quaternaire AlGaInN pour application aux transistors à haute mobilité électronique par microscopie électronique en transmission.* s.l. : Université de Caen Normandie, 2017.

101. *Mechanism for pinhole formation in GaN⁄AlN⁄Si (111) layers from steps at the substrate surface.* **A. M. Sanchez, G. P. Dimitrakopulos, P. Ruterana.** 2005, Appl. Phys. Lett., Vol. 86, p. 011917.

102. **H. J. C. Berendsen, W. F. van Gunsteren.** *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi," Course 97, edited by G. Ciccotti and W. Hoover ,43.* (North-Holland, Amsterdam) : s.n., 1986. Vol. 43.

103. *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules.* **L. Verlet.** 1967, Phys. Rev. , Vol. 159, p. 98.

104. **K. Binder, G. Ciccotti.** *Monte Carlo and Molecular dynamics of Condensed Matter Systems Conference.* Bologna, Italy : Conference proceedings (Società italiana di fisica), 1996. p. 43. Vol. 49.

105. *Interatomic potentials and simulation of lattice defects.* **P. C. Gehlen, J. R. Beeler, R. I. Jaffee,.** 1972, New York: Plenum Press. Battelle Institute Materials Science Colloquia, Vol. 735.

106. **R. J. Sadus.** *Molecular simulation of fluids: theory, algorithms and object orientation.* Amsterdam : Elsevier, 1999.

107. *Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties.* **Ş. Erkoç.** 2, 1997, Phys. Rep., Vol. 278, pp. 79–105.

108. *Molecular Potential Energy Functions, Wiley, New York.* **J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley,et A. J. C. Varandas.** 1984.

109. *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon.* **F. H. Stillinger, T. A. Weber.** 8, 1985, Phys. Rev. B, Vol. 31, pp. 5262–5271.

110. *Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure.* **P. N. Keating.** 1966, Phys. Rev., Vol. 145, p. 637.

111. *New empirical model for the structural properties of silicon.* **J. Tersoff.** 6, 1986, Phys. Rev. Lett., Vol. 56, pp. 632–635.

112. *Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties.* **J. Tersoff.** 1988, Phys. Rev. B , Vol. 38, p. 9902.

113. *Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon .* **J. Tersoff.** 1988, Phys. Rev. Lett. , Vol. 61, p. 2879.

114. *Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems.* **J. Tersoff.** 8, 1989, Phys. Rev. B, Vol. 39, pp. 5566–5568.

115. **H. Lei.** *Thèse de doctorat, Dislocations et puits quantiques dans les nitrures semiconducteurs III-V par des méthodes de dynamique moléculaire et du premier principe.* s.l. : Université de Caen, 2009.

116. **T. Figielski.** *Dislocations as electrically active centres in semiconductors—half a century from the discovery, J. Phys. : Condens. Matter 14, 12665.* 2002.

117. *High-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-green-light-emitting diodes .* **S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh.** 1994, J. Appl. Phys., Vol. 76, p. 8189.

118. *The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes.* **S. Nakamura.** 5379, 1998, Science , Vol. 281, p. 956.

119. *Correlation of cathodoluminescence inhomogeneity with microstructural defects in epitaxial GaN grown by metalorganic chemical-vapor deposition.* **S. J. Rosner, E. C. Carr, M. J. Ludowise, G. Girolami, et H. I. Erikson.** 4, 1997, Appl. Phys. Lett. , Vol. 70, p. 420.

120. *The effect of doping and growth stoichiometry on the core structure of a threading edge dislocation in GaN.* **A. F. Wright, U. Grossner,.** 1998, Appl. Phys. Lett. , Vol. 73, p. 2751.

121. *An empirical potential for the calculation of the atomic structure of extended defects in wurtzite GaN.* **N. Aïchoune, V. Potin, P. Ruterana, A. Hairie, G. Nouet, et E. Paumier.** 2-4, s.l. : Comput. Mater. Sci, 2000, Computational Materials Science, Vol. 17, pp. 380–383. 2- 4.

122. *First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory.* **A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone.** 2001, Phys. Rev. B, Vol. 64, p. 045208.

123. *Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN.* **K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall.** 1996, Phys. Rev. B , Vol. 53, p. 16310.

124. *Elastic constants of gallium nitride.* **A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory.** 1996, J. Appl. Phys., Vol. 79, p. 3343.

125. *Erratum: Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas [Phys. Rev. B 46, 12 947 (1992)].* **K. Kim, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall.** 1997, Phys. Rev. B, Vol. 56, p. 7018.

126. *Classical simulations of the properties of group-III nitrides, J. Phys. Condens. Matter. 11, L235.* **J. A. Chisholm, D. W. Lewis, and P. D. Bristowe.** 1999.

127. *An interatomic potential study of the properties of gallium nitride.* **P. Zapol, R. Pandey, et J. D. Gale.** 44, 1997, J. Phys.: Condens. Matter., Vol. 9, p. 9517.

128. *Intrinsic Disorder in Aluminum Nitride.* **A. N. Cormack.** 9, 1989, J. Am. Ceram. Soc. , Vol. 72, p. 1730.

129. *Morphology and X-Ray Diffraction Peak Widths of Aluminum Nitride Single Crystals Prepared by the Sublimation Method.* **M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, H. Nakata et M. Tobioka.** 8B, 1997, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. Part 2 36, p. L1062.

130. *Lattice parameters of gallium nitride.* **M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, and T. S. Cheng.** 1, 1996, Appl. Phys. Lett. , Vol. 69, p. 73.

131. *Lattice parameters, density and thermal expansion of InN microcrystals grown by the reaction of nitrogen plasma with liquid indium .* **W. Paszkowicz, J. Adamczyk, S. Krukowski, M. Leszczynski, S. Porowski, J. A. Sokolowski, M. Michalec, and W. Lasocha.** 5, 1999, Philos. Mag. A, Vol. 79, p. 1145.

132. *Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation.* **C. Stampfl et C. G. Walle.** 1999, Phys. Rev. B, Vol. 59, p. 5521.

133. *Nonlinear elasticity in III-N compounds: Ab initio calculations.* **S. P. Lepkowski, J. A. Majewski, et G. Jurczak.** 24, 2005, Phys. Rev. B: Condens. Matter , Vol. 72, p. 245201.

134. *Elastic constants of aluminum nitride.* **M. Kazan, E. Moussaed, R. Nader, and P. Masri.** 1, 2007, Phys. Status Solidi C , Vol. 4, p. 204.

135. *Strain and elastic constants of GaN and InN.* **M. M. Soumelidou, I. Belabbas, J. Kioseoglou, Ph. Komninou, J. Chen, Th. Karakostas.** 2017, Computational Condensed Matter, Vol. 10, pp. 25-30.

136. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* **A.U. Shelegand, V.A. Savastenko.** 1979, Vol. 15, p. 1598.

137. *The calculation of atomic fields.* **L. Thomas.** 1927, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc., Vol. 23, p. 542.

138. *Excitons and phonons in mixed silver halides studied by resonant Raman scattering.* **A. Fujii, H. Stolz, W. von der Osten.** 1983, J. Phys. C: Solid State physics, Vol. 16, p. 1713.

139. *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method.* **D. M. Ceperley, B. J. Alder.** 1980, Phys. Rev. Lett., Vol. 45, pp. 566-569.

140. ***N. Koumvakalis, W. Von der Osten.*** *1979, Phys. Status Solidi, Vol. 94.*

141. Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett., 77, 18, 3865–3868. ***J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof.*** *1996.*

142. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy . ***J. P. Perdew, Y. Wang,.*** *1992, Phys. Rev. B, Vol. 45, p. 13244.*

143. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. ***C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr.*** *2, 1988, Phys. Rev. B, Vol. 37, pp. 785–789.*

144. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations . ***U. Von Barth, C.D. Gellat.*** *1980, Phys. Rev., B , Vol. 21, p. 2222.*

145. Norm-Conserving Pseudopotentials. ***D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang.*** *1979, Phys. Rev. Lett., Vol. 43, p. 1494.*

146. Pseudopotentials that work: From H to Pu. ***G.B. Bachelet, D.R. Hamman, M. Schlüter.*** *1982, Phys. Rev., B , Vol. 26, p. 4199.*

147. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. II. Operators for fast iterative diagonalization. ***N. Troullier, et J. L. Martins.*** *1991, Phys. Rev., B, Vol. 43, p. 8861.*

148. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. ***D. Vanderbilt.*** *1990, Phys. Rev., B, Vol. 41, p. 7892.*

149. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. ***G. Kresse, D. Joubert.*** *1999, Phys. Rev. B, Vol. 59, p. 1758.*

150. Projector augmented-wave method. ***P. E. Blochl.*** *1994, Phys. Rev. B, Vol. 50, p. 17953.*

151. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, J. Phys: Condens. Matter 14, 2745. ***J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal.*** *2002.*

152. Ordering phenomena and formation of nanostructures in InxGa1−xN layers coherently grown on GaN(0001). ***S. Lee, C. Freysoldt, et J. Neugebauer.*** *2014, Phys. Rev. B, Vol. 90, p. 245301.*

153. Defect-Induced Intrinsic Magnetism in Wide-Gap III Nitrides. ***P. Dev, Y. Xue, et P. Zhang.*** *117204, s.l. : Phys. Rev. Lett., 2008, Phys. Rev. Lett., Vol. 100.*

154. Point defects and composition in hexagonal group-III nitride monolayers: A first-principles calculation. ***Han Gao, Han Ye, Zhongyuan Yu, Yunzhen Zhang, Yumin Liu, Yinfeng Li,.*** *2017, Superlattices and Microstructures, Vol. 112, pp. 136-142.*

155. Dynamics of interaction between dislocations and point defects in bcc iron. ***Luis Casillas-Trujillo, S. Andrew Ervin, Liubin Xu, Alexander Barashev, et Haixuan Xu,.*** *10, s.l. : United States, 2018, Physical Review Materials, Vol. 2, p. 103604.*

156. Calculations of the interaction energy of the edge dislocation with point defects in the FCC Cu. ***Chang Zhongwen, Olsson, Pär, Sandberg, Nils, et Terentyev, Dmitry Monti.*** *s.l. : (Ed). Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), 2015, International Atomic Energy Agency (IAEA): IAEA, Vol. 46, p. 33.*

157. Elastic modeling of point-defects and their interaction. ***E. Clouet, C. Varvenne et T. Jourdan.*** *s.l. : Computational Materials Science, 2018, Computational Materials Science, Vol. 147, pp. 49 - 63.*

158. Elastic interaction between a point defect and an edge dislocation. ***R. A. Johnson.*** *3, s.l. : Journal of Applied Physics , 1979, J. Applied Phys, Vol. 50, p. 1263.*

159. Defect interactions in two-dimensional colloidal crystals: vacancy and interstitial strings. ***W. Lechner, C. Dellago.*** *14, s.l. : Soft Matter , 2009, Soft Matter, Vol. 5, p. 2752.*

160. Interactions between point defects and edge dislocations in copper, . ***M. Doyama, Y. Kogure, et T. Nozaki.*** *2007, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B:Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 255, pp. 85-91. 1.*

161. Interaction entre dislocations et défauts ponctuels créés par bombardement électronique dans l'argent. ***P. Girard, C. Minier.*** *s.l. : J. Phys. France , 1978, J. Phys. France, Vol. 39, pp. 981-991.*

162. Interaction of two symmetric monovacancy defects in graphene. ***Wen-Yan Xu, Li-Zhi Zhang, Li Huang, Yan-De Que, Ye-Liang Wang, Xiao Lin et Shi-Xuan Du.*** *s.l. : Chinese Phys. B, 2019, Chinese Phys. B , Vol. 28, p. 046801.*

163. The elastic interaction between point defects and clusters of point defects in metals. ***G. Sines, R. Kikuchi.*** *7, s.l. : Acta Metallurgica, 1958, Acta Metallurgica, Vol. 6, pp. 500-508. 7.*

164. Mechanical interaction of point defects and volume defects near curved surfaces. ***D. Michael, Doz. Dr. sc., B. Michel.*** *8, 1981, Crystal Research and Technology, Vol. 16. 10.*

165. Point defects and their interaction. ***C. Wagner.*** *s.l. : Annual Review of Materials Science, 1977, Annual Review of Materials Science, Vol. 7, pp. 1-24.*

166. Stress relaxation in III-V nitrides: Investigation of metallic atoms interaction with the N-vacancy. ***R. Ramdani, V. Hounkpati, J. Chen, P. Ruterana.*** *66003, 2022, Europhys. Lett. 137, Vol. 137.*

167. ***R. 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, Université de Caen. s.l. : Normandie Université, 2018. tel-01943769 .*

168. Microstructure analysis in strained-InGaN/GaN multiple quantum wells. ***H. Lei, J. Chen, X. Jiang, G. Nouet.*** *s.l. : Microelectronics J., 2009, Microelectronics Journal, Vol. 40, pp. 342–345. 2.*

169. The critical role of N-vacancy on chemical composition fluctuations and degradation of InAlN layer. ***R. Mohamad, M. P. Chauvat, S. Kret, P. Gamarra, S. Delage, V. Hounkpati, C. Lacam, J. Chen, et P. Ruterana.*** *215707, s.l. : J. Appl. Phys, 2019, Vol. 125.*

170. Indium segregation mechanism and V-defect formation at the [0001] InAlN surface: an ab-initio investigation. ***R. Mohamad, P. Ruterana,.*** *015305, s.l. : J. Phys. D: Appl. Phys, 2021, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 54.*

171. Use of AlInN layers in optical monitoring of growth of GaN-based structures on free-standing GaN substrates. ***I. M. Watson, C. Liu, E. Gu, M. D. Dawson, P. R. Edwards et R. W. Martin.*** *151901, s.l. : Appl. Phys. Lett., 2005, Vol. 87.*

172. Growth and optical and structural characterizations of GaN on freestanding GaN substrates with an (Al,In)N insertion layer. ***K. Bejtka, R. W. Martin, I. M. Watson, S. Ndiaye et M. Leroux.*** *191912, s.l. : Appl. Phys. Lett., 2006, Appl. Phys. Lett., Vol. 89.*

173. ***E. Aetacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez portal et J. M. Soler.*** *SIESTA (3.0- rc2), Fundacion on General universidad Autonoma De Madrid.*

174. Transmission electron microscopy structural characterisation of GaN layers grown on (0001) sapphire, Mater. Sci. Eng. B 50, 61. ***J. L. Rouviere, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, et O. Briot.*** *1997.*

175. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. ***L. Kleinman et D. M. Bylander.*** *1982, Phys. Rev. Lett. , Vol. 48, p. 1425.*

176. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. ***M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos.*** *1992, Rev. Mod. Phys., Vol. 64, p. 1045.*

177. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ***N. Troullier, J. L. Martins.*** *1991, Phys. Rev. B, Vol. 43, p. 1993.*

178. Limits and accuracy of valence force field models for . ***J. Neugebauer, F. Grosse.*** *2001, Phys. Rev. B , Vol. 63, p. 085207.*

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

180. Generalized Gradient Approximation Made Simple. ***P. J. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof.*** *1996, Phys. Rev. Lett., Vol. 77, p. 3865.*

181. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure. ***P. N. Keating.*** *2, 1966, Phys. Rev., , Vol. 145, pp. 637–645.*

182. ***R. K. Willardson, E. R. Weber, and M. Stavola.*** *Identification of Defects in Semiconductors. s.l. : Academic Press, 1998.*

183. Elastic Properties of ZnS Structure Semiconductors. ***R. M. Martin.*** *1970, Phys. Rev. B , Vol. 1, p. 4005.*

184. A semi-empirical many-body interatomic potential for modelling dynamical processes in gallium arsenide. ***R. Smith.*** *1–4, 1992, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B, Vol. 67, pp. 335–339.*

185. Fully Unconstrained Approach to Noncollinear Magnetism: Application to Small Fe Clusters. ***T. Oda, A. Pasquarello, et R. Car.*** *1998, Phys. Rev. Lett., Vol. 80, p. 3622.*

186. Predicted bond length variation in wurtzite and zinc-blende InGaN and AlGaN alloys. ***T. Mattila, A. Zunger.*** *1999, J. Appl. Phys. , Vol. 85, p. 160.*

187. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. ***X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J. Y. Raty, D. C. Allan.*** *2002, Comput. Mater. Sci., Vol. 25, p. 478.*

188. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. ***G. C. Abell.*** *1985, Phys. Rev. B , Vol. 31, p. 6184.*

189. Impurity-induced modes of Mg, As, Si, and C in hexagonal and cubic GaN. ***G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, A. Hoffmann, C. Thomsen.*** *2000, Phys. Rev. B, Vol. 61, p. 5353.*

190. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. ***G. Kresse, J. Furthmüller.*** *1996, Phys. Rev. B , Vol. 54, p. 11169.*

191. Lattice dynamics of GaN/AlN superlattices, J. Appl. Phys. 82, 622. ***G. Wei, J. Zi, K. Zhang, X. Xie.*** *1997, J. Appl. Phys., Vol. 82, p. 622.*

Résumé

Parmi les alliages de nitrures III-V, l'InAlN a suscité un grand intérêt technologique ces dernières années en raison de sa large bande interdite et de sa concordance de réseau avec GaN à une composition d'indium de 18%. Cela permet d'avoir comme application une meilleure barrière pour la prochaine génération de transistors à haute mobilité électronique (HEMT). Cependant, sa qualité cristalline se dégrade avec l'augmentation de l'épaisseur. A l'aide de la simulation numérique utilisant le potentiel empirique Stillinger-Weber, nous avons proposé un mécanisme de dégradation des couches InAlN par la ségrégation de phases (formation des clusters d'InN). Celle-ci se base sur la relaxation de contraintes due à l'interaction entre des éléments d'alliage (indium) et des défauts ponctuels. Le rayon de cluster le plus fovorable est de l'ordre de 6 Å. La croissance de la taille de cluster peut être également expliquée par ce mécanisme de relaxation de contraintes. Le même type de comportement dans InGaN et AlGaN est aussi possible, mais avec un effet moins important voire nul. Ces résultats concordent avec les observations expérimentales.

Mots clés : Semi-conducteurs nitrures III-V, Intéraction entre deux défauts, Ségrègation de phases, Relaxation des contraintes, Dégradation d'InAlN, Lacune d'azote, Cluster, Dynamique moléculaire, Théorie de la fonctionnelle de la densité.

Abstract

Among the III-V nitride alloys, InAlN has attracted great technological interest in recent years due to its wide band gap and lattice matching with GaN at 18% indium composition, with the application of better barrier for the next generation of High Electron Mobility Transistors (HEMT). However, its crystal quality degrades with increasing thickness. The numerical simulation using the empirical Stillinger-Weber potential helps us to propose a mechanism for the degradation of InAlN layers by phase segregation (InN cluster formation). This one is based on stress relaxation due to the interaction between alloying elements (indium) and point defects. The most favorable cluster radius is around 6 Å. The growth of the cluster size can also be explained by this stress relaxation mechanism. The same type of behavior in InGaN and AlGaN is also possible, but with less or no effect. These results are in agreement with the experimental observations.

Keywords: Nitride III-V semiconductors, Interaction between two defects, Phases segregation, Stress relaxation, InAlN degradation, N-vacancy, Clustering, Molecular dynamics, Density functional theory.