



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère De L'enseignement Supérieure Et La Recherche Scientifique

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR
BADJI MOKHTAR UNIVERSITY

جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté Des Sciences
Département De Physique

كلية العلوم
قسم الفيزياء

Année 2026

— 000000 —

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

**Elaboration et étude des propriétés physiques
des composés III-Nitruure**

Option: Physique des matériaux

Par

GASMI Fatma Zohra

Soutenue le : 10/ 02/2026

Devant le Jury suivant :

BENSLIM Nouredine	Président	Prof.	Université Badji Mokhtar, Annaba
CHEMAM Rafik	Rapporteur	Prof.	Université Badji Mokhtar, Annaba
BOUKHTOUTA Moufida	Examineur	MCA	Université Badji Mokhtar, Annaba
BOULECHFAR Rahima	Examineur	Prof.	Université 20 Aout 1955, Skikda
TOUAM Selma	Examineur	MCA	Université Chadli Bendjedid, El Taref
GUITOUME Djamel Eddine	Examineur	MRA	Unité de recherche UROP-CDTA, Sétif

ملخص :

يتناول بحث أطروحتنا تكوين جسيمات نانوية من نتريد الغاليوم (GaN) من خلال الغرس الأيوني المزدوج للغاليوم والنيتروجين في مصفوفتين مختلفتين هما: السليكون (Si) وثنائي أكسيد السليكون (SiO_2). وقد تم اختيار طاقات وجرعات الغرس بحيث تتحقق تركيزات ذرية تتراوح بين 5% و10% على عمق يقارب 100 نانومتر، وذلك تجنباً لتجاوز حدود ذوبانية هذه العناصر في الوسطين المذكورين. كما أجريت معالجات حرارية متتالية عند درجات حرارة 800°C ، 900°C ، 1000°C و 1100°C ، وفي جو من النيتروجين وبأزمنة تليدين مختلفة، مكنته من إصلاح العيوب الناجمة عن الغرس الأيوني وتعزيز عملية تكوين الجسيمات النانوية.

وقد تم دراسة العينات باستخدام عدة تقنيات تحليلية، أهمها: التشتت الخلفي لروذرפורد (RBS)، وحيود الأشعة السينية (XRD)، والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM)، ومطيافية رامان، بالإضافة إلى قياسات الامتصاص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية-المرئي (UV-Vis) وقدرة الإصدار الضوئي (PL). أكدت هذه التحاليل تشكل جسيمات نانوية متناسبة التركيب (ستوكيومترية) من GaN بحجم نانوي. علاوة على ذلك، تتبلور جسيمات GaN داخل وسط SiO_2 في طورين بلوريين: سداسي ومكعب. وأظهرت عينات GaN/ SiO_2 إصداراً ضوئياً (PL) في النطاق المرئي.

وفي مرحلة لاحقة، تم استكمال النتائج التجريبية بحسابات نظرية أولية (ab-initio) باستخدام طريقة الموجة المستوية المُعززة الخطية الكمي (FP-LAPW) في إطار نظرية دالة الكثافة (DFT)، وباستخدام تقريبات: التدرج المعمم (GGA)، والتقريب الشبه موضعي (LDA)، والتدرج المعمم المعدل (EV-GGA)، ومُحوّل بيك-جونسون المعدل (mBJ). وقد اتفقت المعطيات البنيوية المحسوبة مع البيانات التجريبية ومع أعمال منشورة أخرى؛ حيث أكدت على وجود فجوة طاقة مباشرة (direct bandgap) في اتجاه $\Gamma-\Gamma$ ، كما تم تحديد انتقالات طاقة بين الحزم (interband transitions) من خلال التحليل البصري.

RESUME :

Notre travail de thèse porte sur la synthèse de nanoparticules de nitrure de gallium (GaN) par co-implantation ionique de gallium et d'azote dans deux matrices hôtes : le silicium (Si) et le dioxyde de silicium (SiO₂). Les énergies et les doses d'implantation ont été choisies de manière à atteindre une concentration atomique de 5 à 10 % à une profondeur proche de 100 nm, afin de ne pas excéder les limites de solubilité de ces éléments dans les matrices considérées. Des recuits successifs, réalisés à 800 °C, 900 °C, 1000 °C et 1100 °C sous atmosphère d'azote à différents temps de recuit, ont permis de réparer les défauts induits par l'implantation ionique et de favoriser la nucléation des nanoparticules.

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques analyses, notamment la rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique en transmission (MET), la spectroscopie Raman, ainsi que des mesures d'absorption UV-visible et de photoluminescence. Ces analyses ont confirmé la formation de nanoparticules de GaN stœchiométriques de taille nanométrique. De plus, dans la matrice de SiO₂, le GaN cristallise selon deux phases cristallines : hexagonale et cubique. Les échantillons GaN/SiO₂ présentent une photoluminescence dans le domaine visible.

Dans un second temps, les résultats expérimentaux ont été complétés par des calculs ab-initio utilisant la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec les approximations GGA, LDA, EV-GGA et mBJ. Les paramètres structuraux obtenus sont en accord avec les données expérimentales et avec d'autres travaux publiés ; ils confirment l'existence d'un gap direct selon la direction $\Gamma-\Gamma$, ainsi que des transitions interbandes ont été identifiées par l'analyse optique.

ABSTRACT :

Our thesis work focuses on the synthesis of gallium nitride (GaN) nanoparticles through the co-implantation of gallium and nitrogen into two host matrices: silicon (Si) and silicon dioxide (SiO₂). The implantation energies and doses were selected to achieve an atomic concentration of 5% to 10% at a depth close to 100 nm, thereby remaining below the solubility limits of these elements in the chosen matrices. Successive annealing steps, performed at 800 °C, 900 °C, 1000 °C, and 1100 °C under a nitrogen atmosphere with varying durations, enabled the recovery of implantation-induced damage and promoted nanoparticle nucleation.

The samples were characterized using several analytical techniques, including Rutherford backscattering spectrometry (RBS), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, as well as UV-visible absorption and photoluminescence measurements. These analyses confirmed the formation of stoichiometric GaN nanoparticles at the nanometric scale. Moreover, within the SiO₂ matrix, GaN crystallized in two distinct phases : hexagonal and cubic. The GaN/SiO₂ samples exhibited photoluminescence in the visible range.

Subsequently, the experimental results were complemented by ab-initio calculations employing the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the framework of density functional theory (DFT), using the GGA, LDA, EV-GGA, and mBJ approximations. The obtained structural parameters are consistent with experimental data and with other published works; they confirm the existence of a direct band gap along the Γ - Γ direction, and interband transitions were identified through optical analysis.

REMERCIEMENTS

C'est avec une profonde gratitude que je présente ce travail de thèse, fruit d'un parcours scientifique enrichissant réalisé au sein du **Laboratoire de Physique des Rayonnements (LPR)** de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba.

Ma reconnaissance va tout d'abord au Professeur **Rafik CHEMAM**, qui a dirigé cette recherche avec une expertise remarquable et un dévouement exemplaire. Je lui exprime ma plus vive gratitude pour la qualité de son encadrement scientifique, ses conseils éclairés, sa disponibilité constante et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette aventure académique. Son approche pédagogique et sa rigueur scientifique ont été déterminantes dans l'aboutissement de ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur **BENSLIM Nouredine** de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, qui m'a fait l'insigne honneur de présider ce jury de soutenance. Sa présence confère à cette évaluation une dimension académique particulièrement valorisante.

Je témoigne également ma profonde reconnaissance aux membres examinateurs de ce jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail avec attention et expertise :

- Madame **BOUKHTOUTA Moufida**, Maître de Conférences classe A à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour avoir assumé la responsabilité de rapporteur avec une rigueur scientifique exemplaire et pour la minutie de son analyse critique.
- Madame le Professeur **BOULECHFAR Rahima** de l'Université 20 Août 1955 de Skikda, dont l'expertise enrichira indéniablement l'évaluation de cette recherche.
- Madame **TOUAM Selma**, Maître de Conférences classe A à l'Université Chadli Bendjedid d'El Taref, pour sa précieuse contribution à l'examen de ce travail.
- Monsieur **GUITOUME Djamel Eddine**, Maître de Recherche classe A à l'Unité de recherche UROP-CDTA de Sétif, pour l'apport de son regard scientifique spécialisé.

L'investissement personnel de chacun de ces éminents chercheurs dans la lecture approfondie de ce manuscrit, la pertinence de leurs observations et la richesse de leurs échanges lors de la soutenance contribueront assurément à l'amélioration et au rayonnement de cette recherche. Enfin, que tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de cette thèse trouvent ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

DEDICACE

Je rends grâce à Dieu qui m'a donné la force, la patience et la persévérance pour mener ce travail à son terme.

Je dédie cette thèse à mes chers parents, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes études. Vous avez fait de nombreux sacrifices pour que je puisse poursuivre mes rêves.

À ma mère,

Qui a toujours cru en moi et qui, par son amour inconditionnel et ses encouragements, m'a donné la force d'aller au bout de mes ambitions. Cette réussite est la tienne.

À mon père,

Dont la sagesse et les conseils avisés m'ont guidée sur le chemin des études et de la persévérance. Merci de m'avoir appris la rigueur et le goût de l'effort.

À mes sœurs adorées et à leurs enfants

Votre présence rassurante, vos mots d'encouragement et le partage de la joie de chaque réussite ont été pour moi le plus beau des soutiens. Merci pour tous ces moments partagés qui ont rendu ce long parcours plus léger. Je vous dédie cette thèse à

À mon cher mari,

Qui a toujours été mon soutien, ma source d'encouragement et de réconfort, et qui a su m'accompagner avec patience et compréhension tout au long de ce parcours.

À mes enfants bien-aimés,

Véritable source de motivation et de bonheur, qui ont supporté mes absences et mes moments de fatigue, et qui ont donné un sens encore plus profond à mes efforts et à ma réussite.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin, par une parole, un conseil ou une prière sincère.

À vous tous, j'adresse mes plus vifs remerciements et toute ma reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

ملخص.....	I
RESUME.....	II
ABSTRACT	III
REMERCIEMENTS.....	IV
DEDICACE.....	V
TABLE DES MATIERES	VI
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX	XV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: Méthodes d'Elaborations des Nanoparticules de GaN	
I.1. Introduction.....	6
I.2. Méthodes d'élaborations des nanoparticules.....	6
1.2.1. Méthodes Chimiques	6
1.2.2. Méthodes Physiques	6
I.3 Implantation Ionique.....	7
I.3.1. Principe de l'implantation ionique.....	7
I.3.2. Avantages et inconvénients de l'implantation ionique	8
A. Avantages.....	8
B. Inconvénients.....	8
I.4 Principes de l'interaction ion-matière.....	9
I.4.1. Phénomènes dus à l'Interaction Ion-Atomes Cibles	9
I.4.2. Collision binaire	10
A. Facteur Cinématique.....	11
B.L'énergie transférée aux atomes cibles	11
I.4.3. Perte d'énergie et Pouvoir d'Arrêt d'ion dans la matière	12
A. Perte d'énergie d'ion dans la matière.....	12
B. Pouvoir d'Arrêt Total	13
B.1. Pouvoir d'Arrêt Nucléaire.....	14
I.4.4. Parcours des ions implantés.....	18

I.4.5. Profil de distribution des atomes implantés.....	19
I.4.6. Rétrodiffusion, érosion superficielle et canalisation.....	20
I.5 Les Défauts.....	21
I.5.1. Défauts ponctuels.....	21
I.5.2. Défauts secondaires.....	23
I.7. Conclusion.....	24
I.8. Références	25
 CHAPITRE II Elaboration des Nanoparticules de GaN et Techniques de Caractérisation <hr/>	
II.1.Introduction.....	27
II.2. Dispositifs expérimentaux d'élaboration	27
II.2.1. Implanteur ionique.....	27
II.2.2. Four tubulaire	29
II.3 Techniques de caractérisation utilisées	30
II.3.1. Diffraction de Rayons X (DRX).....	30
II.3.2. Microscopie Électronique en Transmission (MET).....	31
A. Principe du MET	31
B. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).....	32
II.3.3. Spectroscopie Raman.....	33
II.3.4. Photoluminescence	34
II.3.5. Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS).....	35
A. Principe de la technique RBS.....	35
B. Etude du spectre RBS	36
B.1. Détermination de la nature des éléments (composition chimique).....	37
B.2. Détermination de la concentration de l'élément implanté	37
B.3. Détermination du parcours projeté.....	38
B.4. Détermination de la déviation standard ΔR_p	39
B.5. Matériaux composés.....	39
B.6. Le rapport stœchiométrique.....	40
B.7. Accélérateur Van de Graaff.....	40
II.4. Conclusion	41
II.5. References.....	42

CHAPITRE III Principe de la Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées A Potentiel Total (FP-LAPW)

III.1. Introduction	43
III.2. Equation de Schrödinger.....	43
III.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	45
III.4. Approximation de Hartree-Fock.....	45
III.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	48
III.5.1. Equations de Kohn et Sham	50
III.5.2. L'approximation de la densité locale (LDA).....	51
III.5.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	52
III.5.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	53
III.6. La méthode des ondes planes augmentées et linéarités (FP-LAPW)	54
IV.6.1. La méthode APW	54
III.6.2. Principe de la méthode FP-LAPW	57
A. L'énergie de linéarisation E_f	58
B. Les fonctions radiales	58
III.7. Considérations techniques du WIEN2k.....	59
III.7.1. Sommaire de la structure du programme	60
III.7.2. Les principaux programmes du code Wien2k.....	60
III.8. Conclusion.....	62
II.9. References.....	63

CHAPITRE IV : Élaboration et Caractéristiques des Nanoparticules de GaN

IV.1. Introduction	66
IV.2. Choix du Matériau Implanté : Nitrure de Gallium	66
IV.3 Simulation en profils plats.....	66
IV.3.1. Simulation de la Profondeur Projetée R_p et sa Déviation Standard ΔR_p	67
IV.3.2. Simulation du Facteur de pulvérisation F_s	69
IV.4 Programme Dynamique d'Optimisation des Profils Plats	72
IV.4.1. Fonction Gaussienne et Effet de Sputtering	72

A. Fonction Gaussienne.....	72
B. Effet du Sputtering sur le Profil Final de l'implantation Ionique.....	73
VI.4.2 Simulation Dynamique des Profils Implantés.....	74
IV.5. Application du Programme Dynamique et Optimisation des Paramètres d'Implantation	77
IV.5.1. Simulation de la co-implantation de gallium et de l'azote dans le silicium (Si)	77
IV.5.2. Simulation de la co-implantation de gallium et de l'azote dans la silice (SiO ₂)	79
IV.5.3. Validation du Modèle Théorique	81
IV.6. Préparation des échantillons.....	83
IV.7. Etude RBS.....	83
IV.8. Effet du traitement thermique.....	85
IV.9. Spectroscopie de dispersion en énergie (EDS)	89
IV.10. Etude par Diffraction des Rayons X (DRX).....	90
IV.10.1. La Méthode de Scherrer.....	91
IV.10.2. La Méthode de Williamson-Hall (W-H).....	92
IV.11. Etude par Microscope Electronique à Transmission (MET)	94
IV.12. Etude par Spectroscopie Raman (SR).....	98
IV.13. Caractérisation optiques.....	100
IV.13.1. Caractérisation par spectroscopie UV-visible-infrarouge	100
A. Transmission optique.....	100
B. Effet de la taille sur les propriétés des nanostructures.....	103
IV.13.2 Etude par photoluminescence	104
A. Photoluminescence par lampe xénon	104
A.1. La photoluminescence en mode émission.....	105
A.2. La photoluminescence en mode excitation	108
B. Etude de la photoluminescence par laser.....	111
C. Mesure de la durée de vie de la luminescence	113
IV.14. Conclusion	116
IV.15. Références	118

CHAPITRE V : Résultats et Discussions des Propriétés Structurales,
Electroniques et Optiques du GaN par la Méthode FP-LAPW

V.1. INTRODUCTION	123
V.2. DETAILS DES CALCULS	123
V.3. PROPRIETES STRUCTURALES	124
V.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES	127
V.4.1. Structure de bande	127
V.4.2. Densité d'états (DOS).....	127
V.5. ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES	132
V.5.1. Partie réelle de la fonction diélectrique ϵ_{re}	134
V.5.2. Partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_{im}	135
V.5.3. Partie réelle de l'indice de réfraction complexe n	137
V.5.4. Partie imaginaire de l'indice de réfraction k	139
V.6. CONCLUSION	140
V.7. References	142

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE	145
----------------------------------	------------

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I-1: L'élaboration de NP dans une matrice SiO ₂ par implantation ionique.	8
Figure I-2: Les phénomènes pouvant se produire au cours d'une implantation.....	11
Figure I-3: Collision binaire entre deux particules	12
Figure I-4: pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie en unités LSS.....	17
Figure I-5: Composantes nucléaire et électronique du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident. I: Arrêt Nucléaire II: Arrêt Electronique III : Zone De Bethe-Bloch.	18
Figure I-6: Représentation Schématique du Parcours de L'ion dans la Matière et Définitions du Parcours Projeté et des Dispersion Longitudinale et Transversale.	19
Figure I-7: Simulation Du Profil Des Ions Antimoine De 100 KeV Implantent Dans Le Silicium à Différentes Doses.....	22
Figure I-8: Diffusion interstitielle simple et Diffusion lacunaire	23
Figure I-9: Diffusion assistée par les auto-interstitiels	23
Figure I-10: Mécanismes dissociatifs. (a) : "Frank-Turnbull"; (b) : "kick-out"	24
Figure I-11: Répartition des défauts secondaires par rapport aux défauts primaires et dopants implantés	25

CHAPITRE II

Figure II-1: Implanter ionique EATON 200 MC.....	29
Figure II-2: Schéma d'un implanter ionique.	30
Figure II-3: Four tubulaire CTF 12/75/700.	30
Figure II-4: Image du diffractomètre model Siemens D5000.	31
Figure II-5: Dispositif utilisé MET TOPCON EM-002B.	33
Figure II-6: spectromètre Raman.....	34
Figure II-7: Spectrofluoromètre SPEX F112AI.	35
Figure II-8: Principe de rétrodiffusion des particules chargées (RBS).....	37
Figure II-9: Simulation RBS sur un spectre de Ga et N non recuit	37
Figure II-10: Spectre de rétrodiffusion RBS en mode Random d'un échantillon	39
Figure II-11: Accélérateur Van de Graaff KN 4000 horizontal	41

CHAPITRE III

Figure III-1: Interdépendance des équations de Kohn-Sham.....	52
Figure III-2: Potentiel «Muffin-Tin.»	56
Figure III-3: Organigramme du code WIEN2K.....	62

CHAPITRE IV

Figure IV-1 : Distribution des valeurs du parcours projeté R_p et ΔR_p , calculées par simulation pour le Ga et N implantés dans la matrice de SiO_2	68
Figure IV-2 : Distribution des valeurs du parcours projeté R_p et ΔR_p , calculées par simulation pour le Ga et N implantés dans la matrice de silicium.	68
Figure IV- 3 : Comparaison du parcours projeté R_p du Ga et N dans les deux matrices hôtes SiO_2 et Si.	69
Figure IV- 4 : Comparaison de la déviation standard ΔR_p , du Ga et N dans les deux matrices hôtes SiO_2 et Si.	70
Figure IV-5 : Facteur d'érosion détaillé du gallium dans la matrice hôte SiO_2	71
Figure IV- 6 : Facteur d'érosion détaillé de l'azote dans la matrice hôte SiO_2	71
Figure IV- 7 : Comparaison entre les deux facteurs d'érosion du gallium et de l'azote dans la matrice hôte Si.....	72
Figure IV-8 : Comparaison entre les deux facteurs d'érosion du gallium et de l'azote dans les matrices hôte SiO_2 et Si.....	72
Figure IV- 9 : Forme de la fonction gaussienne.....	74
Figure IV-10 : Effet de l'érosion «sputtering» sur le substrat et les profils implantés.	74
Figure IV-11 : Comparaison entre deux profils « sans et avec érosion ».	75
Figure IV-12 : Simulation par 20 profils gaussiens pour chaque implantation.	75
Figure IV- 13 : Matière perdue sous l'effet d'érosion « sputtering ».	76
Figure IV- 14 : Organigramme du programme adopté pour la simulation dynamique des profils d'implantation ionique.	77
Figure IV- 15 : profils plats obtenus à partir des profils Gaussiens dans le silicium pour chaque dopant Gallium et Azote.	79
Figure IV- 16 : Profils totaux obtenus par simulation de l'implantation du gallium et de l'azote dans le silicium.....	80
Figure IV- 17 : profils plats obtenus à partir des profils Gaussiens dans la silice pour chaque dopant Gallium et Azote.	81
Figure IV- 18 : Profils totaux obtenus par simulation de l'implantation du gallium et de l'azote dans la silice.	82
Figure IV- 19 : Profil plat théorique et expérimental de Ga/Si.....	83
Figure IV- 20 : Profil gaussien théorique et quasi-gaussien expérimental de Ga/ SiO_2	83

Figure IV- 21 : Simulation RBS sur un spectre de Ga et N non recuit.....	85
Figure IV- 22 : Méthode de simulation d'un spectre RBS de Ga et N non recuit implanté dans la silice.	85
Figure IV- 23 : Simulation RBS sur un spectre de Ga et N non recuit.....	86
Figure IV- 24 : Spectres RBS des échantillons co-implanté par GaN/Si à une dose de $7,2 \times 10^{16}$ at./cm ² subi un recuit isochrone de 10 min.....	87
Figure IV- 25 : Spectres RBS des échantillons co-implanté par GaN/Si à une dose de $7,2 \times 10^{16}$ at./cm ² subi un recuit isochrone de 30 min.....	87
Figure IV- 26 : Spectres RBS des échantillons Co-implanté par GaN/SiO ₂ à.....	89
Figure IV- 27 : Spectres RBS des échantillons Co-implanté par GaN/SiO ₂ à.....	89
Figure IV- 28 : Spectre RBS des échantillons implanté par du GaN/SiO ₂ à une dose de $8,2 \times 10^{16}$ at./cm ²	90
Figure IV- 29 : Composition chimique d'un échantillon de GaN recuit à 900°C.	91
Figure IV- 30 : Spectres DRX des échantillons de GaN/SiO ₂ , recuits à 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant 30 minutes.....	93
Figure IV- 31 : Diagramme de Scherrer utilisé pour estimer la taille des cristallites des échantillons de GaN/SiO ₂ , recuits à 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant 30 minutes.....	94
Figure IV- 32 : Diagramme de Williamson-Hall utilisé pour estimer la taille des cristallites et les micro-contraintes des échantillons de GaN/SiO ₂ , recuits à 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant 30 minutes.....	94
Figure IV- 33 : Image MET d'un échantillon GaN/SiO ₂ , recuit à 1100°C pendant 30 min.....	95
Figure IV- 34 : Image HR-TEM d'un échantillon de GaN/SiO ₂ recuit à 1100°C pendant 30 min....	96
Figure IV- 35 : Image HR-TEM d'un échantillon de GaN/SiO ₂ recuit à 900°C pendant 30 min.....	97
Figure IV- 36 : Image HR-TEM d'un échantillon de GaN/SiO ₂ recuit à 900°C pendant 30 min.....	97
Figure IV- 37 : distribution de tailles des Nps pour l'échantillon recuit 1100°C pendant 30min.	98
Figure IV- 38 : Spectroscopie Raman de dispersion des phonons dans GaN.....	99
Figure IV- 39: Spectres de transmittance en fonction de l'énergie.....	101
Figure IV- 40: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hν).	102
Figure IV- 41: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de la température de recuit à 30 min	102
Figure IV- 42: Variation du gap en fonction du rayon des cristallites de GaN comparées avec des valeurs expérimentales.	104
Figure IV- 43: Spectres caractéristique de la lampe Xénon.....	105
Figure IV- 44: Spectres d'émission de GaN/SiO ₂ subi un recuit isochrone de 30 min pour une excitation à 310 nm.	106
Figure IV- 45: Spectres d'émission de GaN/SiO ₂ subi un recuit isotherme à 1100°Cpour une excitation à 310 nm.	107
Figure IV- 46: Spectres d'émission de GaN/SiO ₂ subi un recuit isotherme à 900°Cpour une excitation à 310 nm.	107

Figure IV- 47: Spectres d'excitation de GaN/SiO ₂ subi un recuit isochrone à 30 min pour une émission à 418 nm.....	108
Figure IV- 48: Spectres d'excitation de GaN/SiO ₂ subi un recuit isochrone à 30 min pour une émission à 550 nm.....	109
Figure IV- 49: Spectres d'excitation de GaN/SiO ₂ subi un recuit isochrone à 30 min pour une émission à 650 nm.....	109
Figure IV- 50: Spectres d'excitation de GaN/SiO ₂ subi un recuit isotherme à 1100°C pour une émission à 550 nm.....	110
Figure IV- 51: Spectres d'excitation de GaN/SiO ₂ subi un recuit isotherme à 1100°C pour une émission à 650 nm.....	110
Figure IV- 52: Déconvolution du spectre de PL de GaN/SiO ₂ pour une excitation à 355 nm.	112
Figure IV- 53: Spectre de Photoluminescence de GaN/SiO ₂ subi un recuits isochrone de 30 min pour une excitation laser à 355 nm.	113
Figure IV- 54: Mesure de la durée de vie de GaN/SiO ₂ non recuit.....	114
Figure IV- 55: Variation de la durée de vie de la luminescence de GaN en fonction du temps de recuit à 900°C à différentes pics.	115
Figure IV- 56: Variation de la durée de vie de la luminescence de GaN en fonction du temps de recuit à différentes températures.	115

CHAPITRE V

Figure V-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume.....	125
Figure V-2: Structures de bandes du composé GaN-ZB obtenues à l'aide des approximations GGA, EV-GGA, LDA et mBJ.	128
Figure V-3: Structures de bandes du composé GaN-WZ obtenues à l'aide des approximations GGA, EV-GGA, LDA et mBJ.	129
Figure V-4: Densité d'états totale et partielle du ZB-GaN (GGA).....	131
Figure V-5: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le GaN dans les phases ZB et WZ.....	135
Figure V-6: La partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour la phase GaN(ZB et WZ).	136
Figure V-7: Évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le GaN dans les phases ZB et WZ.....	138
Figure V-8:Évolution de la coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie pour la phase GaN(ZB et WZ).	140

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE IV

Tableau IV-1: Les paramètres d'implantation de Ga et N en profils plats dans le Silicium.	78
Tableau IV-2: Les valeurs théoriques, réelles et les taux de pertes d'implantation du Ga et de l'azote dans le Silicium.	79
Tableau IV- 3: Les paramètres d'implantation de Ga et N en profils plats dans SiO ₂	80
Tableau IV- 4: Les valeurs théoriques, réelles et les taux de pertes d'implantation du Ga et de l'azote dans la Silice.....	81
Tableau IV- 5: Taux de perte du Ga dans Si en fonction de la température et temps de recuit.....	88
Tableau IV-6: Taux de perte de gallium dans SiO ₂ en fonction de la température et temps de recuit	90
Tableau IV- 7: Résultats d'EDS d'un échantillon de GaN recuit à 900°C.....	91
Tableau IV- 8: Taille des cristallites, paramètres de mailles contraintes de déformation	95
Tableau IV- 9: Les modes de dispersions de phonons dans GaN.....	99
Tableau IV- 10: Résultats de l'extrapolation des spectres de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de la température	103
Tableau IV- 11: Résultats de la convolution du spectre PL par laser.	113
Tableau IV- 12: Résultats des mesures de la durée de vie sur la série GaN /SiO ₂	115

CHAPITRE V

Tableau V-1: Paramètre du réseau le module de compressibilité, et sa dérivé.....	126
Tableau V-2: Valeurs des niveaux d'énergie du composé GaN (exprimées en eV).....	130
Tableau V-3: Localisation des différentes transitions optiques.	137

Introduction Générale

Introduction Générale

L'évolution rapide des technologies de l'information et de la communication exige le développement constant de matériaux aux propriétés physico-chimiques adaptées à des dispositifs toujours plus performants, compacts et économes en énergie. Dans ce contexte, les nanomatériaux, en raison de leur taille nanométrique et des effets quantiques qui en résultent [1], offrent des propriétés remarquables, souvent distinctes de celles des matériaux massifs.

Les nanoparticules de nitrure de gallium (GaN), appartenant à la famille des semi-conducteurs III-V, se positionnent aujourd'hui comme des candidats de choix dans de nombreux domaines tels que les diodes électroluminescentes (DEL) [2, 3], des structures de micro disques interconnectées [4] et photodétecteur UV auto-alimenté de grande surface et très sensible [5, 6], les capteurs [7], ou encore les dispositifs de puissance [8].

Les progrès récents dans l'évolution et la compréhension de la physique des semi-conducteurs III-N ont permis un élargissement considérable de leur champ d'application [9, 10]. Grâce à leur grande tolérance aux hautes tensions, les nanoparticules de nitrure de gallium pourraient permettre la création de dispositifs électroniques fonctionnant à une fréquence bien supérieure à celle du courant [11]. Ces propriétés optoélectroniques remarquables en font un matériau prometteur pour un large éventail d'applications, notamment en optoélectronique.

Les semi-conducteurs à large bande interdite, et particulièrement les nitrures d'éléments du groupe III, ont suscité un intérêt croissant au cours des dernières décennies en raison de leurs propriétés physiques exceptionnelles. Parmi ces matériaux, le nitrure de gallium (GaN) occupe une place privilégiée grâce à ses caractéristiques remarquables : une large bande interdite (3.46 eV [12], 3.39 eV [13, 14], 3.31 eV [15] et 3.23 eV [16] à température ambiante), une excellente stabilité thermique et chimique, ainsi qu'une forte mobilité électronique.

Ces propriétés font du GaN un matériau de choix pour de nombreuses applications dans les domaines de l'optoélectronique (diodes électroluminescentes, lasers), de l'électronique de puissance et des dispositifs fonctionnant à haute température et haute fréquence [17].

L'intégration du GaN sur substrats de silicium représente un enjeu technologique et économique majeur, car elle permettrait de combiner les propriétés exceptionnelles du GaN avec la maturité technologique et le faible coût du silicium [18]. Cependant, la synthèse de GaN de haute qualité cristalline demeure un défi en raison des désaccords de paramètres de maille et de coefficients de dilatation thermique entre le GaN et les substrats conventionnels [19].

Parmi les différentes techniques développées pour la synthèse de nanomatériaux, l'implantation ionique [20, 21] est devenue une méthode de grande importance dans ce domaine. Son principal intérêt réside dans le fait qu'elle permet de s'affranchir des lois de la thermodynamique et de former de nouvelles phases métastables impossibles à obtenir par des traitements de surface conventionnels [22]. Ces nouvelles phases induisent une modification significative des propriétés du matériau implanté. L'implantation ionique suivie de traitements thermiques appropriés constitue ainsi une approche prometteuse pour la synthèse de nanostructures de GaN. Cette technique offre un contrôle précis de la distribution spatiale et de la concentration des espèces implantées. De plus, la formation de nanocristaux (NCs) de GaN présente un intérêt particulier en raison des effets de confinement quantique qui modifient les propriétés optiques et électroniques du matériau [23].

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette dynamique et se propose d'explorer, à travers une approche combinée expérimentale et théorique, la synthèse par Co-implantation ionique de nanocristaux de GaN dans différentes matrices (Si et SiO₂), ainsi que l'analyse fine de leurs propriétés structurales, optiques et électroniques. Par ailleurs, la compréhension approfondie des propriétés fondamentales du GaN, tant dans sa phase cubique zinc-blende (ZB-GaN) que dans sa phase hexagonale wurtzite (WZ-GaN), nécessite l'utilisation de méthodes théoriques avancées basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [24, 25] mise en œuvre via la méthode des ondes planes augmentées et linéarités (FP-LAPW) [26] qui est implémentée dans le code Wien2k [27]. Ces calculs ab initio permettent de prédire et d'interpréter les propriétés structurales, électroniques et optiques du matériau.

Notre thèse est structurée en cinq chapitres et comprenant une introduction et une conclusion générale. **Le premier chapitre** présente les fondements théoriques de la technique d'implantation ionique, les mécanismes d'interaction ions-matière, ainsi que les aspects fondamentaux de la formation de nanoparticules par cette méthode.

Le deuxième chapitre décrit les protocoles expérimentaux d'élaboration des nanoparticules de GaN par Co-implantation ionique, ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation structurale et optique employées : rétrodiffusion de Rutherford (**RBS**), diffraction des rayons X (**XRD**), microscopie électronique en transmission (**TEM**), spectroscopie Raman, spectroscopie **UV-visible-IR** et photoluminescence (**PL**).

Le troisième chapitre expose les bases théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente en détail la méthode FP-LAPW ainsi que les différentes approximations utilisées, l'approximation du gradient généralisé (GGA) [28] et de l'approximation de la densité locale (LDA) [29], l'approximation du gradient généralisé développée (EV-GGA) [30] ainsi que l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ) [31] pour le traitement de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux de l'élaboration des nanoparticules de GaN dans les deux types matrices : de silicium et de silice, ainsi que leur caractérisation structurale, morphologique et optique complète.

Enfin, **le cinquième chapitre** expose les résultats des calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques et optiques du GaN dans ses deux phases cristallines (ZB et WZ), obtenus avec les différentes approximations, et établit des comparaisons avec les données expérimentales de la littérature.

Ce travail vise ainsi à établir un lien solide entre l'élaboration expérimentale et la compréhension fondamentale des propriétés des nanocristaux de GaN, contribuant ainsi au développement rationnel de matériaux nanostructurés à fort potentiel applicatif.

Références

- [1] N.S. Azmi, M.S.N. Suri, N. Yusop, M.A.A.Z.M. Sahar, M.A. Ahmad, M.I.M. Taib, M.N. Abd Rahman, M.I. Hisyam, T.S. Tiam, A.F.A. Noorden, Novel staggered quantum well design and in-surfactant GaN buffer layer in UVA light emitting diode heterostructures, *Optical Materials*, 162 (2025) 116934 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2025.116934>.
- [2] V. Jacintha, S. Maheswari, G. Kalpanadevi, A.L. Narayana, N. Vinodhkumar, Advancing gallium nitride LED technology: principles, challenges, and future directions, *Journal of materials science*, 60 (2025) 13781-13834 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-025-11216-7>.
- [3] S.P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C.-C. Pan, C.-C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays, *Acta Materialia*, 61 (2013) 945-951 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.042>.
- [4] S. Jin, J. Li, J. Lin, H. Jiang, InGaN/GaN quantum well interconnected microdisk light emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 3236-3238 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1326479>.
- [5] N. Aggarwal, G. Gupta, Enlightening gallium nitride-based UV photodetectors, *Journal of Materials Chemistry C*, 8 (2020) 12348-12354 DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/D0TC03219K>.
- [6] N.A.A. Zulkifli, K. Park, J.-W. Min, B.S. Ooi, R. Zakaria, J. Kim, C.L. Tan, A highly sensitive, large area, and self-powered UV photodetector based on coalesced gallium nitride nanorods/graphene/silicon (111) heterostructure, *Applied Physics Letters*, 117 (2020) 191103 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0018076>.
- [7] M. Stutzmann, G. Steinhoff, M. Eickhoff, O. Ambacher, C. Nebel, J. Schalwig, R. Neuberger, G. Müller, GaN-based heterostructures for sensor applications, *Diamond and related materials*, 11 (2002) 886-891 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00026-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00026-2).
- [8] T. Kachi, T. Uesugi, Evaluation of GaN substrate for vertical GaN power device applications, *Sensors Mater*, 25 (2013) 219-227
- [9] D.K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, John Wiley & Sons, 2015
- [10] V. Bougrov, M. Levinshtein, S. Rumyantsev, A. Zubrilov, *Gallium Nitride (GaN), Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, (2001) 1-30
- [11] A. Drabczyk, P. Uss, K. Bucka, W. Bulowski, P. Kasza, P. Mazur, E. Boguta, M. Mazur, G. Putynkowski, R.P. Socha, *Gallium Nitride for Space Photovoltaics: Properties, Synthesis Methods, Device Architectures and Emerging Market Perspectives*, *Micromachines*, 16 (2025) 1421 DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/mi16121421>.

- [12] L. Liu, J.H. Edgar, Substrates for gallium nitride epitaxy, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37 (2002) 61-127 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00008-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00008-6).
- [13] J.F. Lozano, N. Seoane, J. Guedes, E. Comesaña, J.G. Fernandez, F.M. Almonacid, E.F. Fernández, A. García-Loureiro, Gallium nitride: a strong candidate to replace GaAs as base material for optical photovoltaic converters in space exploration, *Optics & Laser Technology*, 192 (2025) 113447
- [14] A. Udabe, I. Baraia-Etxaburu, D.G. Diez, Gallium nitride power devices: A state of the art review, *Ieee Access*, 11 (2023) 48628-48650
- [15] C. Hong, D. Pavlidis, S. Brown, S.C. Rand, Photoluminescence investigation of GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition on (100) GaAs, *Journal of applied physics*, 77 (1995) 1705-1709 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.358862>.
- [16] I. Daldoul, S. Othmani, A. Mballo, P. Vuong, J.-P. Salvestrini, N. Chaaben, Growth and characterization of cubic GaN grown on GaAs (110) substrate by MOVPE, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 132 (2021) 105909 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105909>.
- [17] Y. Zhong, J. Zhang, S. Wu, L. Jia, X. Yang, Y. Liu, Y. Zhang, Q. Sun, A review on the GaN-on-Si power electronic devices, *Fundamental Research*, 2 (2022) 462-475 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fmre.2021.11.028>
- [18] A.M. Nahhas, Review of GaN nanostructured based devices, *Am. J. Nanomater*, 6 (2018) 1-14 DOI: <http://dx.doi.org/10.12691/ajn-6-1-1>.
- [19] W.H. Lam, W.S. Lam, P.F. Lee, The studies on gallium nitride-based materials: a bibliometric analysis, *Materials*, 16 (2023) 401 DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16010401>.
- [20] C. Hernández-Gutiérrez, Y. Kudriavtsev, D. Cardona, A. Hernández, J. Camas-Anzueto, Optical, electrical, and chemical characterization of nanostructured $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ formed by high fluence In^+ ion implantation into GaN, *Optical Materials*, 111 (2021) 110541 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110541>.
- [21] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, S.J. Pearton, Ion implantation into GaN, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 33 (2001) 51-108 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00028-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00028-6).
- [22] J. Sun, K. Rickert, J. Redwing, A. Ellis, F. Himpsel, T. Kuech, p-GaN surface treatments for metal contacts, *Applied Physics Letters*, 76 (2000) 415-417 DOI: <https://doi.org/10.1063/1.125772>.
- [23] J.-W. Yoon, T. Sasaki, C.H. Roh, S.H. Shim, K.B. Shim, N. Koshizaki, Quantum confinement effect of nanocrystalline GaN films prepared by pulsed-laser ablation under various Ar pressures, *Thin solid films*, 471 (2005) 273-276 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.123>.
- [24] H. Pierre, K. Walter, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136 (1964) B864 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

- [25] W. KOHN, L.J. SHAM, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Physical review, 140 (1965) A1133 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [26] O.K. ANDERSEN, Linear methods in band theory, Physical Review B, 12 (1975) 3060--3083 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>.
- [27] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, Physical review, 93 (1954) 632 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Physical Review Letters, 77 (1996) 3865 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [29] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy, Physical Review B, 45 (1992) 13244-13249 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [30] S.H.V. E. Engel, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, Physical Review B, 47 (1993) 13164-13174 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.13164>.
- [31] F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, Phys. Rev. Lett, 102 (2009) 226401 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.

CHAPITRE I

Méthodes d'Elaborations des Nanoparticules de GaN

I.1. Introduction

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à l'étude de la formation des nanoparticules de nitrure de gallium (GaN) dans des matrices hôtes. Les nanoparticules, sont des amas de matières constituées de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, présentent des propriétés différentes de celles des matériaux massifs, ce qui les rend intéressantes pour de nombreuses applications. La tendance scientifique actuelle en microélectronique est de réduire la taille des composants électroniques autant que possible, ce qui motive grandement les chercheurs à travailler dans cet objectif en utilisant différentes techniques d'élaborations des nanoparticules, qu'elles soient chimiques ou physiques.

Dans cet objectif, nous avons choisi de travailler sur le composé nitrure de gallium (III-V). Le GaN est un matériau très stable et non toxique [1], qui se forme suivant deux phases cristallines : wurtzite et zinc blende [2]. En raison de sa large bande interdite (~3,4 eV) [3] et de ses excellentes propriétés électroniques, optiques et piézoélectriques, les matériaux à base de GaN sont largement utilisés dans plusieurs applications, telles que les dispositifs électroniques à haute puissance et haute fréquence [4], les capteurs à gaz [5], les phares de voiture, la projection portable et le stockage de données optiques à haute densité [6], les cellules solaires [7], les guides d'ondes optiques [8], les diodes Laser (LDs) [9], et les dispositifs photovoltaïques [10].

I.2. Méthodes d'élaborations des nanoparticules

Le nitrure de gallium est élaboré par diverses techniques, généralement classées en deux grandes catégories : les méthodes chimiques et les méthodes physiques, chacune présentant des avantages spécifiques en termes de contrôle de la taille, de la forme, de la structure et des propriétés des nanoparticules. Voici quelques-unes des méthodes couramment utilisées pour la synthèse des nanoparticules de GaN.

1.2.1. Méthodes Chimiques

- Méthode sol-gel [11]
- Le dépôt de couche atomique (ALD) [12]
- dépôt de vapeur chimique organo-métallique (MOCVD) [13]

1.2.2. Méthodes Physiques

- Evaporation thermique [14]
- Pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence [15].
- Ablation laser pulsée [16].
- Implantation Ionique [17, 18].

Dans le cadre de notre travail de thèse, nous avons opté pour l'implantation ionique comme technique de dopage de nos échantillons, en raison de ses nombreux avantages, que nous détaillerons par la suite, ainsi que de sa parfaite compatibilité avec les procédés de fabrication des dispositifs semi-conducteurs.

I.3. Implantation Ionique

I.3.1. Principe de l'implantation ionique

L'implantation ionique, dont les principes fondamentaux ont été développés en 1954 par Shockley (Bell Laboratories) [19], est une technique de dopage sélective des matériaux. Elle a connu des développements et des améliorations considérables dans les années 1960, visant à en optimiser la reproductibilité et le contrôle.

L'implantation ionique permet d'introduire des atomes d'une espèce chimique spécifique au sein d'un matériau cible, généralement un semi-conducteur, afin de modifier ses propriétés électriques, optiques ou mécaniques.

L'implantation ionique permet de créer des conditions de sursaturation des atomes implantés à l'état solide, atteignant ainsi des concentrations supérieures à la solubilité limite de l'élément implanté dans la matrice hôte. Selon les paramètres d'implantation (dose, énergie, température), cette sursaturation peut s'étendre de la surface à une profondeur de plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres.

Après l'implantation, un recuit thermique est souvent nécessaire pour guérir les défauts créés en surface et en volume, et pour activer électriquement les implants ce qui fait apparaître des précipités et la création des éventuelles nanoparticules, comme il est schématisé sur la Figure I-1 [20].

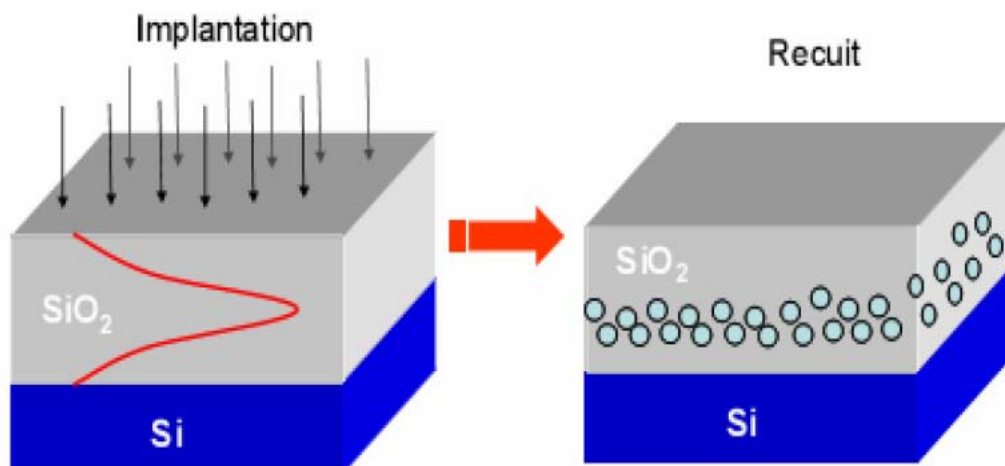


Figure I-1: L'élaboration de NPs dans une matrice SiO_2 par implantation ionique.

I.3.2. Avantages et inconvénients de l'implantation ionique

L'implantation ionique possède bien des avantages que des inconvénients, comme tout processus technologique [21].

A. Avantages

- L'implantation ionique permet un contrôle très précis de la quantité d'atomes dopants introduits dans le matériau cible, ce qui est essentiel pour les applications électroniques.
- Contrôle de la profondeur : En ajustant l'énergie des ions, on peut contrôler la profondeur d'implantation et de déterminer l'épaisseur du substrat modifié, permettant ainsi la création de profils de dopage spécifique.
- Reproductibilité : Le processus d'implantation ionique est hautement reproductible, garantissant une uniformité des résultats d'un échantillon à l'autre.
- Pureté des implantés : Les ions implantés sont généralement de haute pureté, ce qui minimise les risques de contamination du matériau cible.
- Versatilité : L'implantation ionique peut être utilisée pour introduire une grande variété d'éléments implantés dans différents matériaux cibles.
- La solubilité limite peut être largement dépassée « vu que le processus est athermique c'est-à-dire qu'il n'est pas soumis aux lois de la thermodynamique ».
- La possibilité de traiter tous genres de matériaux (isolants, semi-conducteurs et conducteurs).
- La possibilité de ne traiter qu'une partie du matériau (en cachant l'autre par un masque).
- La possibilité d'effectuer un traitement de surface qui n'affecte pas les propriétés et la composition du matériau en volume.

B. Inconvénients

- **Limitations de profondeur** : L'implantation ionique est limitée à des profondeurs relativement faibles (généralement quelques microns), ce qui peut restreindre son utilisation pour certaines applications nécessitant un dopage profond. Cela est dépend du phénomène d'érosion superficielle où bien le taux d'arrachement d'atomes cibles par les ions incidents.
- **L'endommagement inévitable de la cible** : L'inconvénient majeur de la technique est l'endommagement inévitable de la cible durant le ralentissement des ions. Les collisions des projectiles avec les atomes de la cible déplacent en effet ces derniers de leur position initiale d'équilibre. Si l'atome ainsi déplacé acquiert lui-même suffisamment d'énergie, il peut provoquer d'autres déplacements, donnant naissance à ce qu'on appelle une cascade de collisions.
- **La diffusion inévitable de certaines espèces implantées** : se produit pendant le recuit, une étape essentielle post-implantation, destinée à corriger les défauts et à activer les dopants.

I.4. Principes de l'interaction ion-matière

I.4.1. Phénomènes dus à l'Interaction Ion-Atomes Cibles

L'implantation ionique consiste à introduire des ions énergétiques dans un solide, lors de cette pénétration les ions incidents cèdent leurs énergies progressivement jusqu'à son arrêt total à une certaine profondeur dans la cible. La perte d'énergie est gouvernée par plusieurs phénomènes peuvent se produire en raison des collisions entre les particules suivant leurs énergies.

La probabilité d'apparition de chacun de ces phénomènes dépend des caractéristiques de la particule incidente telles que la masse, la charge et l'énergie.

La Figure I-2, il est clair que des phénomènes supplémentaires peuvent également avoir lieu, montre les diverses interactions quand des ions incidents énergétiques viennent frapper la matière.

Déplacement d'atomes : Lors d'une collision frontale, un ion peut transférer une partie de son énergie cinétique à un atome de la cible, provoquant son déplacement de son site cristallin initial.

Ce processus peut créer des défauts dans la structure cristalline.

- **Génération de défauts ponctuels :** Les collisions peuvent créer des lacunes (atomes manquants) et des atomes interstitiels (atomes déplacés) dans le réseau cristallin, formant des défauts ponctuels. Ces défauts peuvent influencer les propriétés du matériau.
- **Cascades de déplacements :** Une série de collisions en chaîne peut se produire, créant une cascade de déplacements d'atomes dans le matériau cible. Ce phénomène peut induire des modifications importantes de la structure cristalline.
- **Diffusion accélérée :** Les collisions peuvent permettre aux atomes de diffuser plus rapidement dans le matériau cible, en raison de l'énergie apportée par les ions incidents. Cela peut conduire à des modifications de la composition chimique ou à la formation de nouveaux composés.
- **Érosion de surface :** Un bombardement ionique prolongé peut éroder la surface du matériau cible, modifiant sa topographie et sa rugosité.

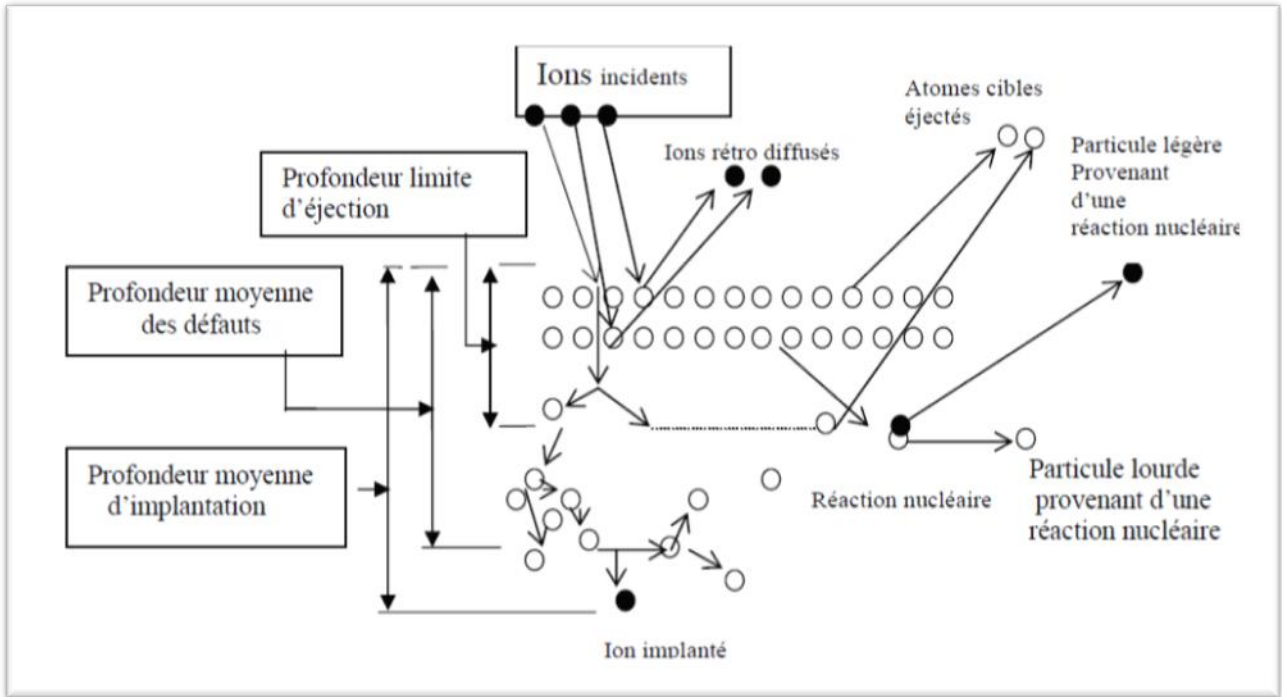


Figure I-2: Les phénomènes pouvant se produire au cours d'une implantation.

I.4.2. Collision binaire

Lorsque un projectile de masse M_1 , d'énergie initiale $E_{1,0}$ et donc de vitesse $\vec{V}_{1,0}$ entre en collision avec un atome stationnaire de masse M_2 , comme l'indique la Figure I-3, les lois de conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement avant et après la collision permettent d'écrire les relations suivantes :

La conservation de l'énergie cinétique donne.

$$E_{1,0} = E_1 + E_2 \tag{I-1}$$

$$\frac{1}{2} M_1 v_{1,0}^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \tag{I-2}$$

La conservation de la quantité de mouvement donne.

$$M_1 \vec{v}_{1,0} = M_1 \vec{v}_1 + M_2 \vec{v}_2 \tag{I-3}$$

La décomposition sur l'axe du mouvement dans le système de référence du laboratoire (SL) donne.

$$M_1 v_{1,0} = M_1 v_1 \cos(\theta) + M_2 v_2 \cos(\varphi) \tag{I-4}$$

$$M_1 v_1 \sin(\theta) = M_2 v_2 \sin(\varphi) \tag{I-5}$$

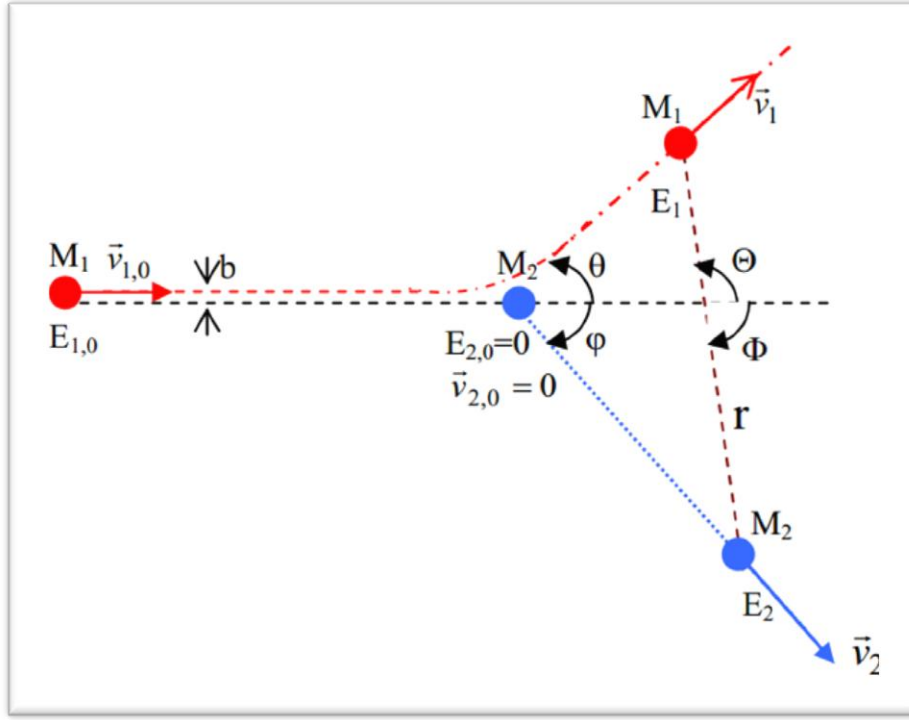


Figure I-3: Collision binaire entre deux particules

A. Facteur Cinématique

Après permutation des valeurs du projectile dans les équations précédentes, controuve :

$$E_1 = KE_{1,0} \text{ avec } K = \left(\frac{M_1 \cos(\theta) + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (\text{I-6})$$

K : Facteur cinématique de la rétrodiffusion. Ce facteur caractérise le taux de perte d'énergie entre l'ion incident et l'atome cible à angle d'incidence déterminée.

B. L'énergie transférée aux atomes cibles

Pour déterminer l'énergie transmise à la cible, la vitesse v_2 est intégrée dans les équations de conservation d'énergie (I-3)

$$v_2 = \frac{2M_1}{M_1 + M_2} \cos(\varphi) v_{1,0} \quad (\text{I-7})$$

En remplaçant cette valeur dans les équations précédentes, on peut déduire que l'énergie transmise aux atomes cibles est exprimée par :

$$T = E_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2(\varphi) E_{1,0} \quad (\text{I-8})$$

Dans le cadre du référentiel du Centre de Masse (CM), cette équation peut être formulée de la manière suivante :

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_{1.0} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad (\text{I-9})$$

Θ : L'angle de diffusion dans le système du Centre de Masse.

Par conséquent, l'énergie maximale qu'on peut transmettre est :

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_{1.0} \quad (\text{I-10})$$

Les ions incidents entrent dans le matériau cible et interagissent avec la substance jusqu'à ce que leur énergie soit dissipée.

La relation entre les deux systèmes de référence utilisés dans ce type de calcul, en l'occurrence le Système du Laboratoire (SL) et le système de Centre de Masse (CM) (voir Figure I-3) est détaillée ainsi :

$$\left. \begin{aligned} \phi &= \frac{\phi}{2} \\ \tan(\theta) &= \frac{\sin(\Theta)}{\cos(\Theta) + \frac{M_1}{M_2}} \\ \Theta &= \pi - \phi \\ \Theta &= \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{+\infty} \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{Ec.0} - \frac{b^2}{r^2}}} dr \\ E_{c.0} &= \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_{1.0} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I-11})$$

I.4.3. Perte d'énergie et Pouvoir d'Arrêt d'ion dans la matière

A. Perte d'énergie d'ion dans la matière

Lorsqu'une particule chargée traverse un solide, elle perd progressivement son énergie cinétique par différents types d'interaction avec les atomes de la cible, jusqu'à son arrêt total à une profondeur donnée. La perte d'énergie résulte de divers types d'interactions, qui dépendent de l'énergie du projectile ainsi que des masses des atomes de la cible et du projectile incident.

Parmi ces phénomènes, on peut citer :

- **Perte due aux collisions élastiques** : lorsque l'énergie des ions incidents est très faible, un transfert de quantité de mouvement élastique se produit entre les ions incidents et les atomes de la cible.

- **Perte due aux collisions inélastiques** : elle se produit lorsque les ions, pénétrant à grande vitesse, entrent en collision avec les électrons des atomes de la cible, provoquant leur excitation ou leur ionisation.
- **Perte due à la génération de photons** : lorsque les énergies des ions incidents sont très élevées, des phénomènes relativistes peuvent se manifester, entraînant la production de photons.
- **Perte due aux réactions nucléaires** : pour des énergies très élevées des ions incidents, des réactions entre les noyaux des atomes de la cible et ceux des atomes incidents peuvent survenir.

B. Pouvoir d'Arrêt Total

Dans le cadre de l'implantation ionique, les deux phénomènes intervenant dans la perte d'énergie sont les pertes d'énergie électronique et nucléaire car l'énergie des ions incidents est de quelques keV à quelques MeV.

L'interaction entre un projectile incident et un atome de la cible est décrite par deux processus distincts :

- *la collision entre les deux noyaux (projectile-cible)*
- *la collision avec les électrons de la cible.*

Le premier correspond à la répulsion coulombienne entraînant une déviation importante de la trajectoire du projectile incident. **Le second**, associé aux interactions avec les électrons, comprend des phénomènes d'excitation et d'ionisation. Ces derniers entraînent une perte d'énergie pour l'ion incident, sans toutefois influencer sur sa direction.

L'énergie moyenne $\langle \Delta E \rangle$ perdue dans une épaisseur $\langle \Delta x \rangle$ dans la matière de concentration atomique (N) est définie par la probabilité (P) d'interaction ion-matière. Autrement dit, l'interaction entre un ion incident et un atome de la cible provoque une transmission d'énergie T de section efficace différentielle $d\sigma(E, T)$

La perte d'énergie peut s'exprimer par [22]:

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_i T_i P_i = N \Delta x \int T d\sigma(E, T) \quad (\text{I-12})$$

i : Nombre d'interactions des ions avec les atomes de la cible.

La perte d'énergie par unité de distance parcourue pouvoir d'arrêt du matériau cible :

$$\frac{dE}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E}{\Delta x} \right) \quad (\text{I-13})$$

La section efficace d'arrêt est définie comme l'interaction entre la particule et un constituant élémentaire de la cible par:

$$S(E) = \frac{1}{N} P(E) = \int T d\sigma(E, T) \quad (I-14)$$

Le pouvoir d'arrêt total est la somme des deux pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire.

$$NS_t(E) = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{Total} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{Electronique} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{Nucleaire} = NSe(E) + NS_n(E) \quad (I-15)$$

B.1. Pouvoir d'Arrêt Nucléaire

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, le principal mécanisme de perte d'énergie à faible vitesse est le pouvoir d'arrêt nucléaire, résultant des collisions élastiques. L'énergie cédée par l'ion incident à l'atome cible est donnée par la relation I.8. On définit également la section efficace de diffusion c'est à dire la probabilité $d\sigma(\Theta)$ que se produise une collision amenant la déviation Θ par:

$$\sigma = \pi b^2 \Rightarrow d\sigma = 2\pi b db = 2\pi \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4 dT}{M_2 V^2 T^2} \quad (I-16)$$

La perte d'énergie sur une profondeur traversée Δx de matériau est donnée par:

$$\Delta E = -N\Delta x \int_0^\infty T(E_{ion,0}, b, \Theta) d\sigma = -N\Delta x \int_0^\infty T(E_{1,0}, b, \Theta) 2\pi b db \quad (I-17)$$

La section efficace d'arrêt nucléaire s'exprime par :

$$S_n = \frac{P_n(E)}{N} = -\frac{1}{N} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \int_0^\infty T(E_{1,0}, b, \Theta) 2\pi b db \quad (I-18)$$

Pour calculer la section efficace d'arrêt on peut réduire le problème à une seule variable en utilisant la relation I.10. Toutefois, d'après cette relation, la détermination de l'angle de déflexion Θ en fonction de b nécessite la connaissance du potentiel $V(r)$, et pour cette raison plusieurs modèles ont été proposés pour le calcul de $V(r)$. Ils sont presque tous basés sur le potentiel coulombien ($1/r$).

Ce potentiel est écranté par la charge électronique selon le modèle de Thomas-Fermi qui propose un potentiel :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (I-19)$$

Où

Z_1 et Z_2 : Numéros atomiques du projectile et de la cible ;

$\phi(r/a)$: Fonction d'écran qui tend vers 1 quand r diminue ;

a : Rayon d'écran estimé par Bohr [23] à partir du modèle atomique de Thomas-Fermi :

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} \pi \right)^{\frac{2}{3}} a_0 \sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}} = 0,8854 a_0 \sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}} \quad (\text{I-20})$$

Où a_0 : Rayon de Bohr qui égale 0.529 \AA .

La section efficace, qui représente la probabilité qu'une collision entraîne une déviation θ_c est :

$$d\sigma(\theta_c) = 2\pi p dp = -2\pi p \left(\frac{dp}{d\theta_c} \right) d\theta_c \quad (\text{I-21})$$

Pour conclure, la section efficace d'arrêt est:

$$S_n = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T(\theta_c) d\sigma(\theta_c) \quad (\text{I-22})$$

T_{\max} est donné par l'équation I.10 avec $\theta_c = 180^\circ$. T_{\min} est plus difficile à définir. Il est pris de l'ordre de l'énergie de déplacement des atomes de la cible. Pour intégrer cette équation, suivant le théorie LSS Lindhard, Scharff et Schiøtt [24] introduisent des variables réduites (sans dimension), ε et respectivement proportionnelles à l'énergie et au parcours R de l'ion :

$$\varepsilon = \left[\frac{4\pi\varepsilon_0 a}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right] E \quad (\text{I-23})$$

$$\rho = N\pi a^2 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} R \quad (\text{I-24})$$

En utilisant ces notations, le pouvoir d'arrêt réduit de Lindhard, Scharff et Schiøtt (LSS) est relié au pouvoir d'arrêt réel par :

$$S_{LSS} = \frac{\varepsilon}{\pi a^2 \gamma E} S(E) \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (\text{I-25})$$

De nombreux travaux comparent les mérites de telle ou telle fonction d'écran [25, 26]. Dans le domaine traditionnel de l'implantation ($\varepsilon < 30$), la section efficace d'arrêt nucléaire prend la forme analytique universelle suivante [27].

$$S_n = \frac{N \ln(1 + 1.21\varepsilon)}{2(\varepsilon + 0.0065\varepsilon^{0.154} + 0.242\varepsilon^{1/2})} \quad (\text{I-26})$$

À très basse vitesse, le pouvoir d'arrêt nucléaire est prédominant. A des énergies plus élevées, le pouvoir d'arrêt électronique prend de plus en plus d'importance et, toujours dans la gamme de l'implantation, sa valeur est proportionnelle à la vitesse :

$$S_e = k\varepsilon^{1/2} \quad (\text{I-27})$$

k : dépend de M_1 , M_2 , Z_1 , Z_2 et donc, à l'inverse du pouvoir d'arrêt nucléaire, le ralentissement électronique ne peut pas être représenté sous la forme d'une courbe universelle. Néanmoins, pour les projectiles usuels, k varie entre 0,1 et 0,2 (du plus lourd au plus léger) et les pouvoirs d'arrêt en

fonction de l'énergie, dans le domaine d'intérêt, se comportent comme indiqué sur la Figure I-4. Sur cette figure, le pouvoir d'arrêt électronique est représenté pour $k = 0,15$.

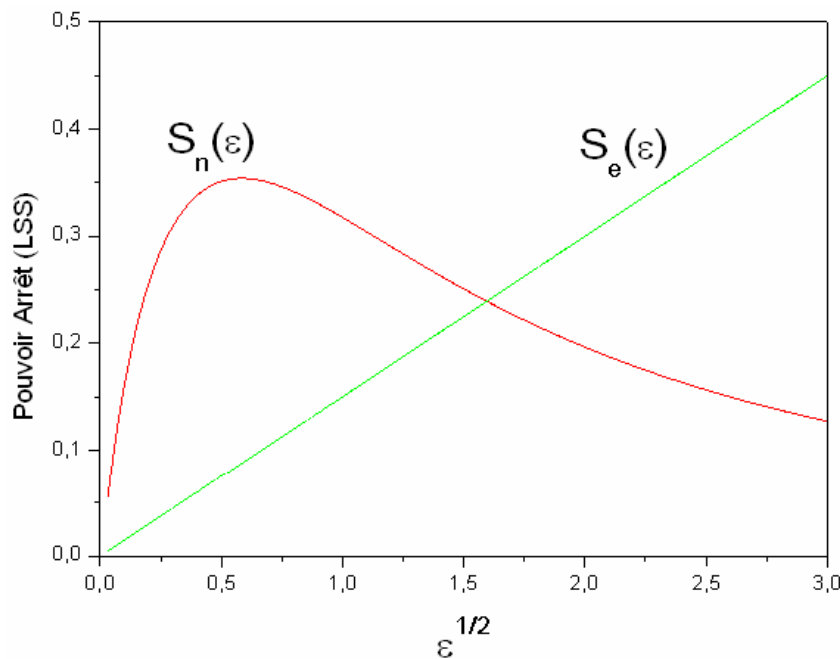


Figure I-4: Pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie en unités LSS.

Le pouvoir d'arrêt nucléaire est maximum à $\varepsilon \approx 0,35$, ce qui correspond à 64 keV pour gallium ou 5 keV pour l'azote, 3 keV pour le bore ou 15 keV pour le phosphore ou 70 keV pour arsenic dans le silicium. Le pouvoir d'arrêt électronique, quant à lui, devient dominant pour $\varepsilon > 2$, pour les ions les plus légers, à $\varepsilon > 4$, pour les plus lourds, ce qui, toujours dans le silicium, correspond à 735 keV pour Ga et 28 keV pour l'azote, 20 keV pour le bore ou 140 keV pour le phosphore ou 800 keV pour l'arsenic.

La description des interactions inélastiques est plus complexe, car ces interactions ne peuvent plus être décrites comme des interactions individuelles entre deux corps, l'ion incident interagissant avec plusieurs électrons de la cible à la fois, eux-mêmes liés aux noyaux. Trois domaines de vitesses sont à distinguer pour évaluer la perte d'énergie électronique (voir Figure I-5). Cette courbe est valable quels que soient l'ion incident et le matériau cible.

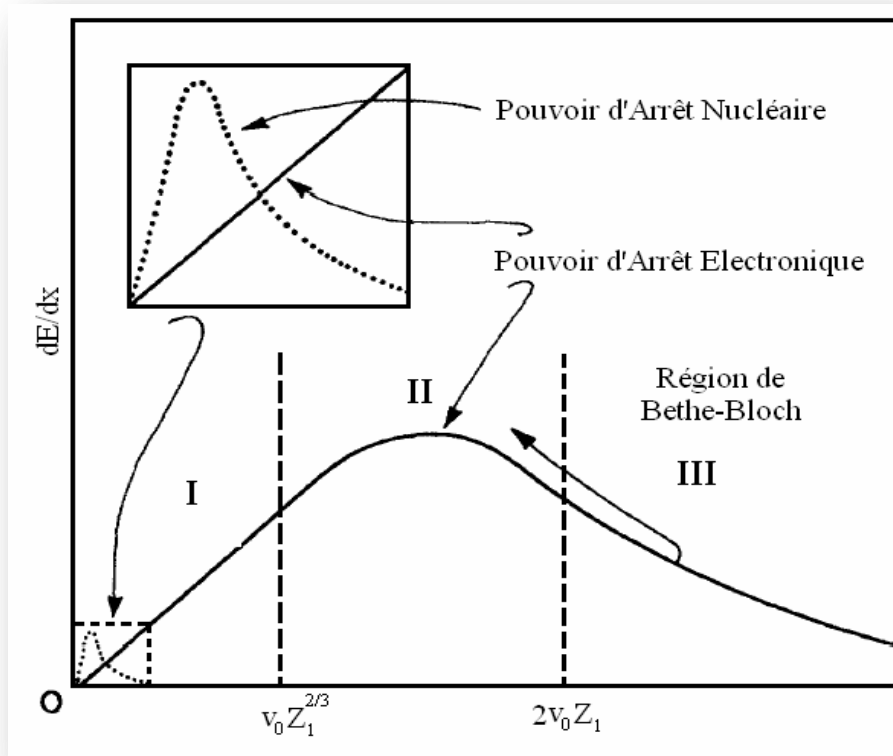


Figure I-5: Composantes Nucléaire et Electronique du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident. I: Arrêt Nucléaire II : Arrêt Electronique III : Zone de Bethe-Bloch.

Ces trois régions principales sont :

- ❖ **Zone I** (basse vitesse lorsque $v_1 \ll Z_1^{2/3} v_0$): dans cette région, le ralentissement nucléaire joue un rôle important. Sa contribution est d'autant plus importante que l'ion est lourd. Le pouvoir d'arrêt électronique est sensiblement proportionnel à la vitesse de l'ion, c'est-à-dire à la racine carrée de l'énergie incidente. Les modifications engendrées par ces collisions nucléaires dépendent fortement des propriétés de diffusion de l'espèce implantée et de leurs probabilités de s'agglomérer.
- ❖ **Zone II** (vitesse intermédiaire lorsque $Z_1^{2/3} v_0 < v_1 < 2Z_1 v_0$): cette région est dominée par le ralentissement électronique. Le pouvoir d'arrêt passe par un maximum, puis au-delà de cette valeur, la probabilité pour que l'atome incident soit complètement ionisé devient importante, et les collisions électroniques deviennent moins nombreuses. Dans ce domaine, les modifications résultant de ces collisions inélastiques sont principalement déterminées par l'efficacité et la rapidité avec lesquelles l'énergie est transférée des électrons au réseau atomique de la cible.
- ❖ **Zone III** (haute vitesse lorsque $v_1 \gg 2Z_1 v_0$): dans cette zone, dite de Bethe-Bloch, le pouvoir d'arrêt décroît en $1/E$ à mesure que l'énergie augmente.

I.4.4. Parcours des ions implantés

Le parcours total effectué par un ion le long de sa trajectoire est désigné par R , cependant, ce qui nous intéresse davantage est la distance parcourue dans la direction d'incidence, appelée parcours projeté R_p . Le processus du ralentissement étant essentiellement statistique, les paramètres pertinents sont le parcours projeté moyen (noté R_p) et la dispersion des valeurs autour de R_p , caractérisée par un écart type longitudinal ΔR_p et transversal ΔR_\perp (voir Figure I-6).

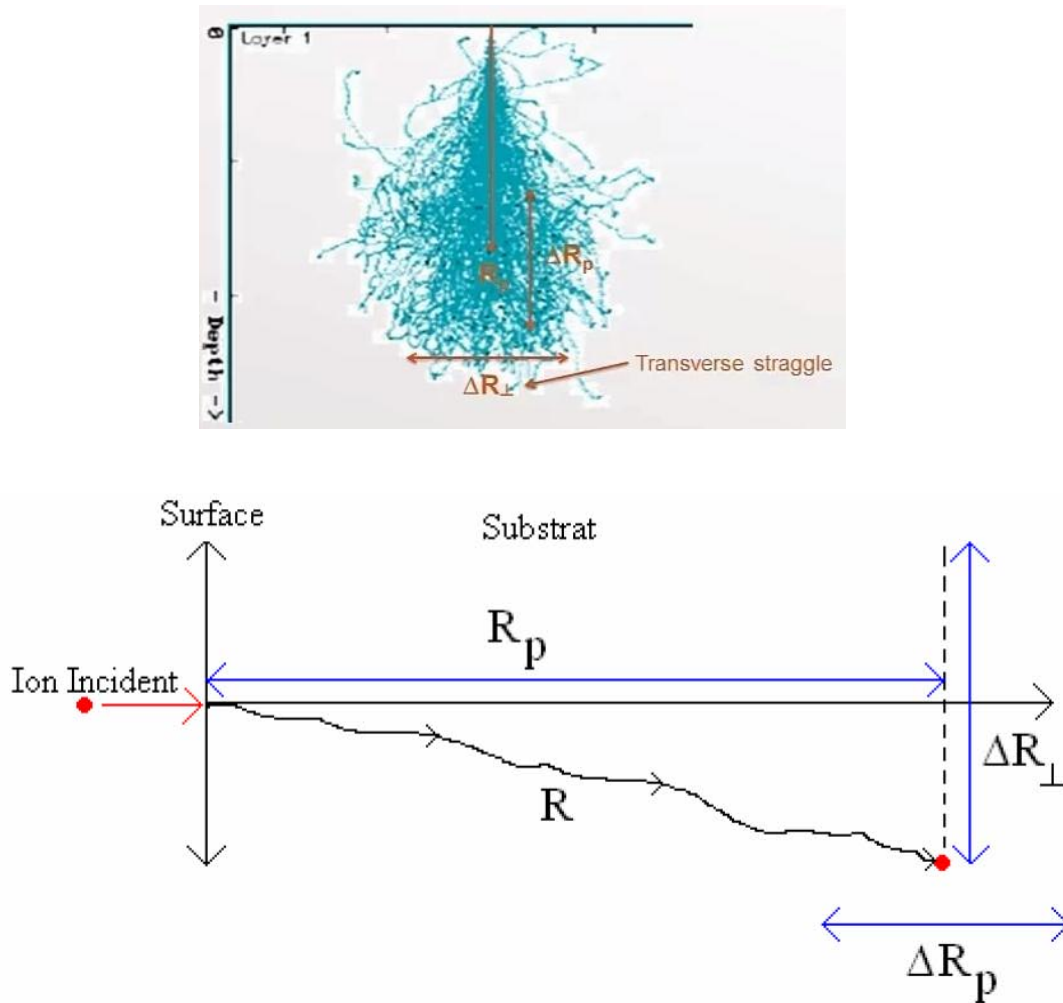


Figure I-6: Représentation schématisée du parcours de l'ion dans la matière et définitions du parcours projeté et des dispersions longitudinale et transversale.

Le parcours réel est l'ensemble de la trajectoire au cours de laquelle l'ion incident subit des déflexions jusqu'à ce que son énergie soit inférieure à une énergie critique où les forces cohésives du milieu arrêtent son mouvement.

A une profondeur x l'énergie moyenne du projectile est :

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dX} \right)_T dx \quad (\text{I-28})$$

Le parcours de l'ion incident dans le matériau est calculé à partir de l'énergie perdue dans la cible :

$$R = \int_0^R dx = \int_0^{E_{1,0}} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} = \frac{1}{N} \int_0^{E_{1,0}} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(x)} \quad (\text{I-29})$$

Les paramètres très importants dans l'implantation ionique sont le parcours projeté R_p et la déviation standard ΔR_p pour calculer ces grandeurs, les notions liées à la collision binaire et aux pouvoirs d'arrêt sont appliquées au problème statistique d'une succession de collisions. Dans ce cas, il existe deux solutions :

- La résolution d'une équation de transport[24]
- Une approche de type Monte Carlo[28].

L'équation de transport est écrite pour la fonction densité de probabilité $f(R,E)$ pour un ion d'avoir un parcours compris entre R et $R + \Delta R$:

$$\frac{\partial f(R, E)}{\partial R} = N \int [f(R, E - T) - f(R, E)] d\sigma_n - \frac{\partial f(R, E)}{\partial E} \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (\text{I-30})$$

Il est possible de développer f en moments f_n , de réécrire l'équation pour les f_n et de la résoudre. Par définition, $f_1=R_p$ est le moment d'ordre 1 :

$$f_1 = R_p = \int_0^{+\infty} x f(x, E) dx \quad (\text{I-31})$$

ΔR_p lié au moment d'ordre 2 par la relation :

$$f_2 = \Delta R_p^2 = \int_0^{+\infty} (x - R_p)^2 f(x, E) dx \quad (\text{I-32})$$

I.4.5. Profil de distribution des atomes implantés

Les ions accélérés par l'implanteur vont pénétrer dans la cible jusqu'à une certaine profondeur. La décélération de l'ion aboutissant à son arrêt à une certaine profondeur se fait par interaction avec les atomes du réseau cristallin et avec les électrons présents dans les atomes de la cible. Le profil de concentration des impuretés implantées est en première approximation gaussien, le sommet de la courbe étant situé à l'intérieur du substrat à une profondeur égale à la pénétration moyenne des ions, notée R_p . La largeur de cette distribution des impuretés est décrite par un écart moyen ΔR_p . Le profil d'implantation peut donc être décrit par la relation :

$$C(x) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \quad (\text{I-33})$$

I.4.6. Rétrodiffusion, érosion superficielle et canalisation

Un certain nombre de phénomènes peuvent modifier la forme du profil de concentration des atomes implantés. Ils apparaissent dans certaines conditions bien particulières et ne sont généralement pas pris en compte dans les simulateurs.

La rétrodiffusion correspond aux évènements de collisions quasi frontales au cours desquelles une énergie voisine de $T_{\max}=\gamma E$ est cédée à l'atome de recul, ce qui peut conduire, si $M_1 < M_2$, à une réflexion du projectile à la surface de la cible.

Le coefficient de rétrodiffusion, nombre d'ions réfléchis divisé par le nombre total de projectiles, peut aller jusqu'à 30% pour des ions de bore de faible énergie dans du silicium. Ce phénomène doit donc être pris en compte pour estimer la dose réelle reçue par la cible.

L'érosion superficielle correspond à l'éjection d'atomes superficiels de la cible sous l'action des transferts d'énergie élastiques. Il est caractérisé par un coefficient d'érosion S , est un nombre d'atomes éjectés par ion incident. C'est une fonction de M_1 , M_2 et E . S atteint sa plus forte valeur à l'énergie correspondante au maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire. Dans le silicium, il est alors de l'ordre de 5 pour un faisceau d'antimoine, de 3 pour de l'arsenic, 1,5 pour du phosphore et inférieur à 1 pour du bore. L'épaisseur de matière érodée x_s est liée à S et à la dose ϕ par.

$$x_s = \frac{S}{N} \phi \quad (\text{I-34})$$

En supposant que le taux d'érosion reste constant durant l'implantation et que le profil soit gaussien, la répartition à forte dose obéira plutôt à :

$$C(x) = \frac{N}{2S} \left(\operatorname{erf} \frac{x - R_p + x_s}{\sqrt{2\Delta R_p}} - \operatorname{erf} \frac{x - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}} \right) \quad (\text{I-35})$$

Et à saturation ($\phi \rightarrow \infty$) on aura :

$$C(x) = \frac{N}{2S} \operatorname{erfc} \frac{x - R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}} \quad (\text{I-36})$$

La concentration maximale, située à la surface, donnée par :

$$C_{\max} = \frac{N}{2S} \operatorname{erfc} \frac{-R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}} \approx \frac{N}{S} \quad (\text{I-37})$$

la Figure I-7 montre l'évolution des profils à forte dose[29]. Ainsi, l'érosion superficielle est le seul phénomène qui limite véritablement la quantité d'atomes pouvant être introduits dans le matériau par implantation.

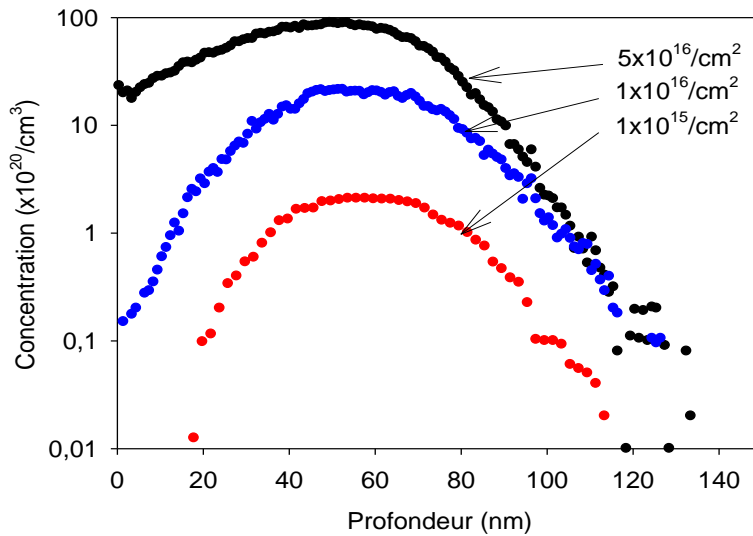


Figure I-7: Simulation du profil des ions antimoine de 100 KeV implantés dans le silicium à différentes doses.

I.5. Les Défauts

Les structures cristallines sont en réalité très rarement parfaites. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle primordial dans les propriétés des matériaux.

I.5.1. Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels dans les cristaux, y compris dans le nitrure de gallium GaN, jouent un rôle crucial dans leurs propriétés électroniques, optiques et thermiques. Voici quelques-uns des défauts ponctuels les plus courants que l'on peut trouver dans les cristaux de GaN (voir Figures I-8,9 et 10):

- Interstitiels: Les interstitiels sont des atomes supplémentaires qui sont situés entre les sites réguliers du réseau cristallin. Dans le GaN, les interstitiels de gallium (Ga) ou d'azote (N) peuvent se former, modifiant ainsi la densité du matériau et pouvant également agir comme des pièges pour les porteurs de charge.
- Le mécanisme lacunaire: Les vacances atomiques sont des sites dans le cristal où un atome est manquant dans le réseau cristallin.
- Impuretés : Les impuretés sont des atomes étrangers incorporés dans le réseau cristallin. Elles peuvent être intentionnellement ajoutées pour ajuster les propriétés du matériau, ou elles peuvent être des impuretés non désirées provenant du processus de croissance. Les impuretés peuvent introduire des niveaux de défauts énergétiques dans la bande interdite et influencer ainsi les propriétés électroniques du GaN.
- Dislocations : Sont des défauts linéaires dans le cristal où la séquence régulière d'atomes est interrompue. Elles sont généralement causées par des contraintes thermiques ou

mécaniques pendant la croissance du cristal. Les dislocations peuvent affecter la conductivité électrique et la qualité cristalline du matériau.

- Le mécanisme « Frank-Turnbull »: Sont formées lorsqu'un atome quitte sa position régulière dans le réseau cristallin pour occuper un site interstitiel, créant ainsi un atome interstitiel et une vacance à proximité. Ces paires peuvent contribuer à la diffusion des porteurs de charge et influencer les propriétés de transport électrique du GaN.

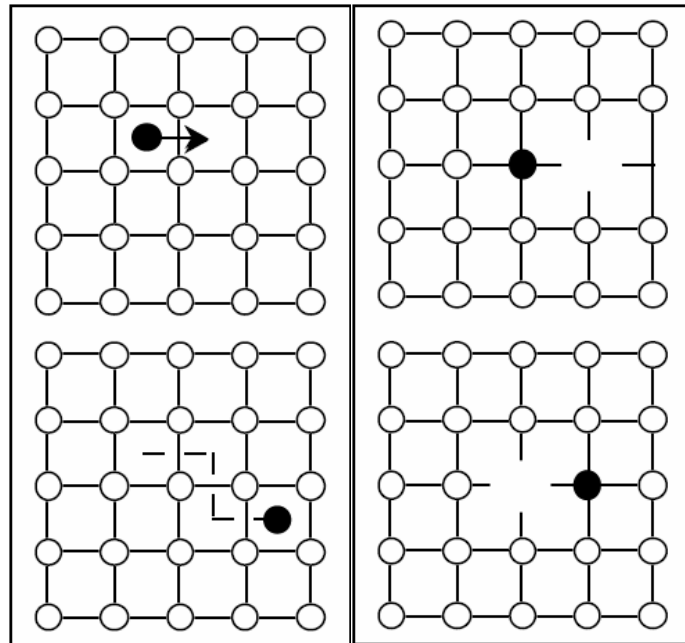


Figure I-8: Diffusion interstitielle simple et Diffusion lacunaire

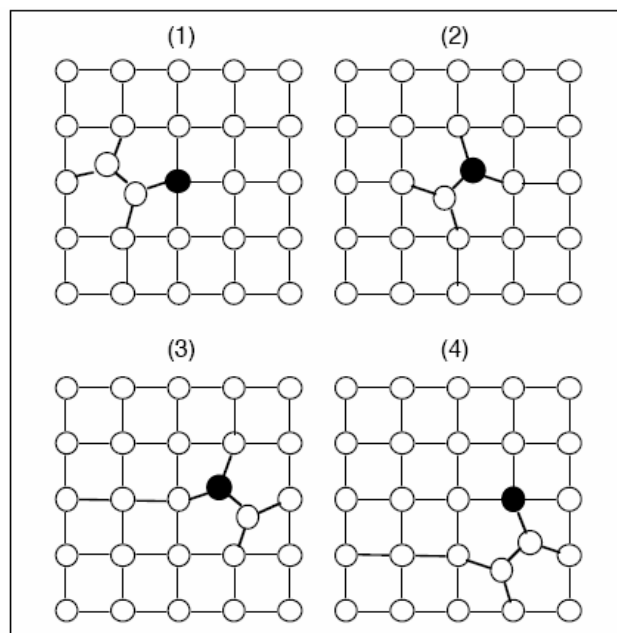


Figure I-9: Diffusion assistée par les auto-interstitiels

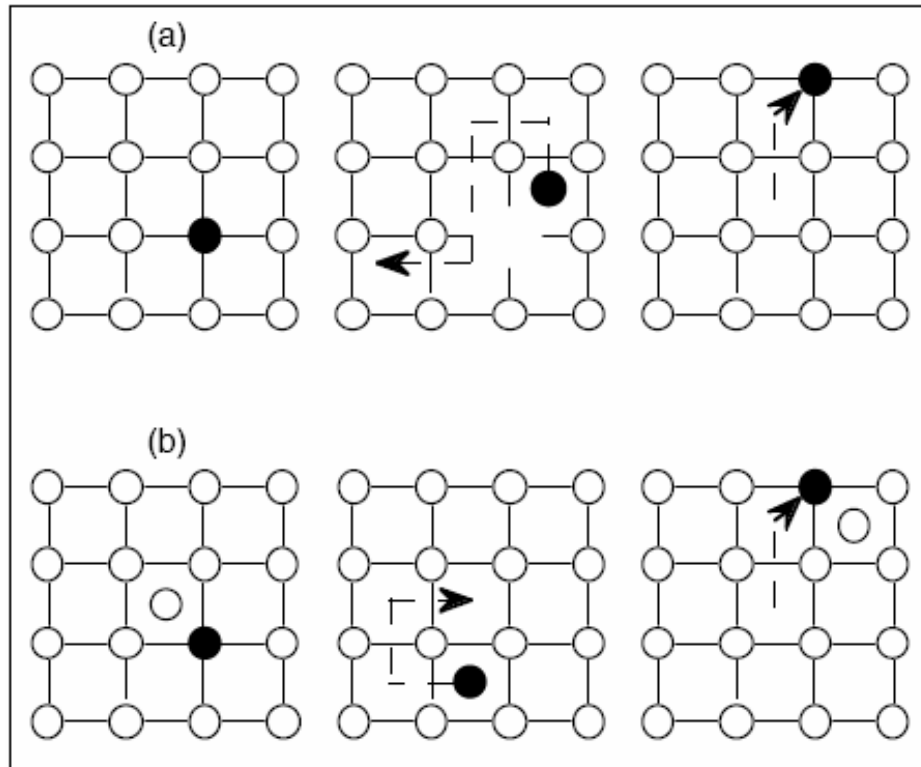


Figure I-10: Mécanismes dissociatifs. (a) : "Frank-Turnbull"; (b) : "kick-out"

I.5.2. Défauts secondaires

Les défauts secondaires apparaissent dans le matériau cible après implantation et recuit. Suite à un phénomène d'accumulation, on assiste à une association des défauts ponctuels en boucles de dislocation pendant le processus thermique. Si on regarde une implantation mono-énergétique, on observe dans la partie correspondant au freinage électronique une concentration de défauts peu importante, qui présente une guérison quasi-complète après recuit.

Par contre, en s'approchant du parcours projeté moyen, on voit une concentration de boucles de dislocations allongées dont la concentration avec l'augmentation de profondeur cette distribution suit le profil de dopants implantés. Cette coïncidence a été expliquée par une forte interaction entre l'atome dopant et les défauts (voir Figure I-11) [30]. Ces boucles de dislocations se forment à partir des atomes du matériau cible délocalisés de leur site (interstitiel) par les dopants, les dopants se positionnant à leurs places en sites substitutionnels pendant le recuit thermique.

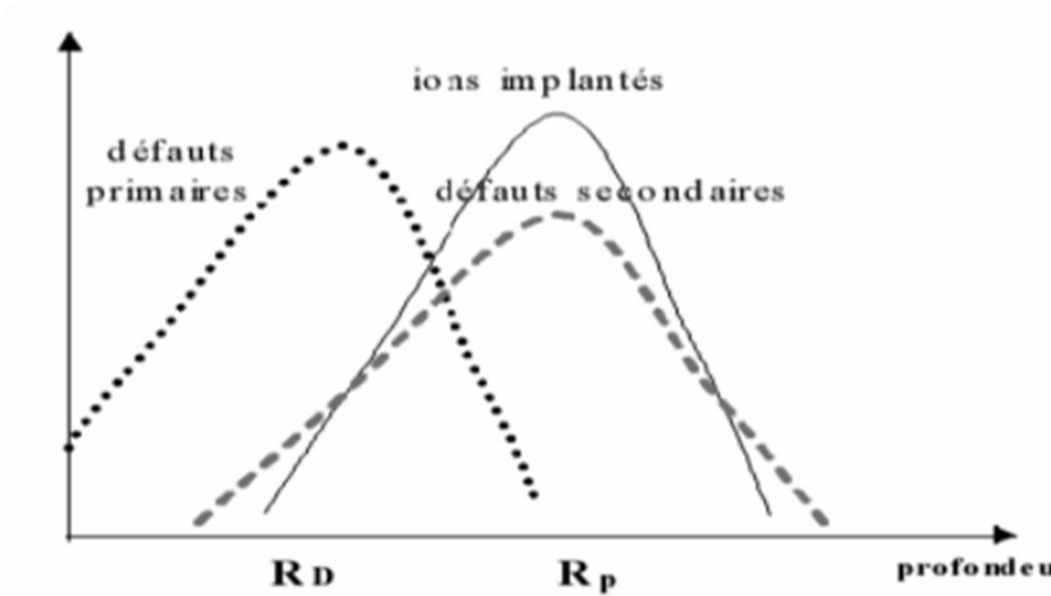


Figure I-11: Répartition des défauts secondaires par rapport aux défauts primaires et dopants implantés

I.7. Conclusion

Ce chapitre a présenté un aperçu des méthodes de synthèse les plus couramment utilisées pour produire des nanoparticules de GaN. L'implantation ionique a été privilégiée en raison de ses nombreux avantages, notamment sa rapidité, son homogénéité, sa reproductibilité, sa faible diffusion latérale, sa capacité à contrôler l'énergie d'implantation et la quantité d'ions introduits. Nous avons exposé un aspect théorique concernant la distribution en profondeur des ions implantés, ce qui nous a permis de mieux comprendre les interactions entre les ions implantés et le matériau cible. Dans le prochain chapitre, nous nous intéressons au dispositif expérimental pour l'élaboration et la caractérisation des nanoparticules GaN.

I.8. Références

- [1] S.A. Jewett, M.S. Makowski, B. Andrews, M.J. Manfra, A. Ivanisevic, Gallium nitride is biocompatible and non-toxic before and after functionalization with peptides, *Acta biomaterialia*, 8 (2012) 728-733 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2011.09.038>.
- [2] F. Gasmi, R. Chemam, R. Graine, B. Boubir, H. Meradji, Structural, electronic, and optical properties of the gallium nitride semiconductor by means of the FP-LAPW method, *Journal of Molecular Modeling*, 26 (2020) 1-9 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-020-04614-y>.
- [3] L. Liu, J.H. Edgar, Substrates for gallium nitride epitaxy, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37 (2002) 61-127 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00008-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00008-6).
- [4] A. Pandey, R. Raman, S. Dalal, D. Kaur, A.K. Kapoor, Structural and optical characteristics investigations in oxygen ion implanted GaN epitaxial layers, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107 (2020) 104833 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104833>.
- [5] M.A.H. Khan, M.V. Rao, Gallium nitride (GaN) nanostructures and their gas sensing properties: a review, *Sensors*, 20 (2020) 3889 DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/s20143889>.
- [6] Y. Ben, F. Liang, D. Zhao, J. Yang, Z. Liu, P. Chen, The role of InGaN quantum barriers in improving the performance of GaN-based laser diodes, *Optics & Laser Technology*, 145 (2022) 107523 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107523>.
- [7] A. Caria, M. Nicoletto, C. De Santi, M. Buffolo, X. Huang, H. Fu, H. Chen, Y. Zhao, G. Meneghesso, E. Zanoni, Quantum efficiency of InGaN–GaN multi-quantum well solar cells: Experimental characterization and modeling, *Journal of applied physics*, 131 (2022) 224501 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0076833>.
- [8] X. Fu, H. Nie, Z. Sun, M. Feng, X. Chen, C. Liu, F. Liu, D. Yu, Z. Liao, Bending strain effects on the optical and optoelectric properties of GaN nanowires, *Nano Research*, 15 (2022) 4575-4581 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-022-4080-5>.
- [9] S.P. Najda, P. Perlin, T. Suski, L. Marona, M. Leszczyński, P. Wisniewski, S. Stanczyk, D. Schiavon, T. Slight, M.A. Watson, GaN Laser Diode Technology for Visible-Light Communications, *Electronics*, 11 (2022) 1430 DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/electronics11091430>.
- [10] Y. Zheng, B. Cao, X. Tang, Q. Wu, W. Wang, G. Li, Vertical 1D/2D Heterojunction Architectures for Self-Powered Photodetection Application: GaN Nanorods Grown on Transition Metal Dichalcogenides, *ACS nano*, 16 (2022) 2798-2810 DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.1c09791>.
- [11] M. Hajimazdarani, P. Yaghoubizadeh, A. Jafari, A.K. Moghadam, M. Hajimazdarani, M.J. Eshraghi, GaN Nanopowder synthesis via nitridation: Fabrication and characterization of GaN thin Films for UV detection applications, *Sensors International*, (2025) 100329 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sintl.2025.100329>.
- [12] X. Zeng, Y. Wu, G. He, W. Zhu, S. Ding, Z. Zeng, High-pure AlN crystalline thin films deposited on GaN at low temperature by plasma-enhanced ALD, *Vacuum*, 213 (2023) 112114 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112114>.
- [13] P. Seregin, D. Goloshchapov, D. Kostomakha, Y. Peshkov, N. Buylov, A. Mizerov, S. Timoshnev, M. Sobolev, A. Nashchekin, Influence of High-Energy Helium Ions on the Characteristics of GaN Epilayers with Different n-Type Doping Levels, Grown on GaN-MOCVD/c-Al₂O₃ Templates by PA MBE, *Surfaces and Interfaces*, (2025) 107275 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2025.107275>.

- [14] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms, *Physical Review Letters*, 45 (1980) 821 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.821>.
- [15] A. Mantarcı, M. Kundakçı, Physical properties of RF magnetron sputtered GaN/n-Si thin film: impacts of RF power, *Optical and Quantum Electronics*, 51 (2019) 81 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11082-019-1795-y>.
- [16] G. Yadav, K. Jindal, M. Tomar, Influence of pulsed laser deposited hafnium oxide thin film as gate dielectric on the fabrication of Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN MOS-HEMT, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 153 (2023) 107136 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107136>.
- [17] C. Hernández-Gutiérrez, Y. Kudriavtsev, D. Cardona, A. Hernández, J. Camas-Anzueto, Optical, electrical, and chemical characterization of nanostructured In_xGa_{1-x}N formed by high fluence In⁺ ion implantation into GaN, *Optical Materials*, 111 (2021) 110541 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110541>.
- [18] S.O. Kucheyev, J.S. Williams, S.J. Pearton, Ion implantation into GaN, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 33 (2001) 51-108 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00028-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00028-6).
- [19] W. Schockley, Forming Semiconductive Devices By Ionic Bombardment, US Patent 278 (1954) 7564
- [20] C. d'Orleans, Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie, in, Université Louis Pasteur-Strasbourg I, 2003,
- [21] M. Nastasi, J.W. Mayer, Ion implantation and synthesis of materials, Springer, 2006
- [22] C. Lehmann, , Interaction of Radiation With Solids and Elementary Defect; 1977
- [23] N. Bohr, The penetration of atomic particles through matter, Munksgaard, 18 (1948)
- [24] J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, Integral Equations Governing Radiation Effects, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, 1963
- [25] W.D. Wilson, L.G. Haggmark, J. Biersack, Calculations of nuclear stopping, ranges, and straggling in the low-energy region, *Phys. Rev. B*, 15 (1977) 2458 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2458>.
- [26] J. Ziegler, J. Biersack, The Stopping and Range of Ions in Matter, in: D.A. Bromley (Ed.) *Treatise on Heavy-Ion Science*, Springer US, 1985, pp. 93-129 DOI: 10.1007/978-1-4615-8103-1_3.
- [27] J.F. Ziegler, *Handbook of Ion Implantation Technology*, ISBN 0 444 89735 6 (1992) DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/crat.2170280719>.
- [28] M.T. ROBINSON, O.S. OEN, The channeling of energetic atoms in crystal lattices, *Appl. Phys. Letters*, 2 (1963) 30–32 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1753757>.
- [29] W. Möller, W. Eckstein, Tridyn-A TRIM simulation code including dynamic composition changes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2 (1984) 814-818 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90321-5](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(84)90321-5).
- [30] J.F. Gibbons, W.S. Johnson, S.W. Mylroie, *projected Range Statistics-Semiconductor and Related Materials*, Dowden, Hutchinson and Ross Publisher, 1975

CHAPITRE II

Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des Nanoparticules de GaN

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales employées pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons implantés. La première partie, dédiée à l'élaboration, décrit l'utilisation de l'implanteur ionique et du four tubulaire. La seconde partie, consacrée à la caractérisation des échantillons, expose plusieurs techniques utilisées pour l'analyse morphologique, structurale et optique. Parmi celles-ci figurent la Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la Microscopie Électronique en Transmission (TEM), la Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS), la Spectroscopie Raman (SR) et la photoluminescence (PL).

II.2. Dispositifs expérimentaux d'élaboration

II.2.1. Implanteur ionique

Les implanteurs ioniques se répartissent en deux catégories selon leur courant : moyenne courant ($\leq 3 \mu\text{A}$) et forte courant ($3 \mu\text{A} < I < 30 \mu\text{A}$), chacune répondant à des besoins spécifiques en microélectronique.

La gamme d'énergie accessible est identique pour les deux catégories, généralement comprise entre 10 et 200 keV. Ces catégories se distinguent principalement par leur souplesse d'utilisation et leur capacité de traitement. Un implanteur à courant moyen est conçu pour traiter une seule cible à la fois.

Les ions sont répartis uniformément sur la cible grâce à un système de balayage électrostatique. La limitation du courant résulte principalement de la difficulté à dissiper, sous forme de chaleur, l'énergie déposée par le faisceau. Dans le cas d'un implanteur à fort courant, plusieurs dizaines de cibles sont généralement montées sur une roue tournante à grande vitesse devant le faisceau. Ce mouvement des cibles constitue l'une des directions de balayage, tandis que l'autre peut être assurée par un système électrostatique ou mécanique. Cette configuration permet de réduire les problèmes liés à l'échauffement des cibles sous l'effet du faisceau.

L'implanteur ionique utilisé pour l'élaboration des nanocristaux GaN/Si et GaN/SiO₂ est un implanteur moyen courant type EATON 200 MC de 200 kV situé au laboratoire ICUBE de l'université de Strasbourg. Cet implanteur est équipé d'un aimant d'analyse pour la sélection en masse après une pré-accélération de 20 kV, dont principaux composants sont représentés dans la Figure II-1.



Figure II-1: Implanteur ionique EATON 200 MC

L'implanteur est constitué de trois parties (voir Figure II-2):

Source d'ions : est un dispositif essentiel qui génère et fournit les ions nécessaires au processus d'implantation. Elle fonctionne en ionisant un gaz ou un matériau sous forme de vapeur pour produire des particules chargées. Ces ions sont ensuite extraits, accélérés, et dirigés vers une cible, où ils s'implantent à une profondeur contrôlée.

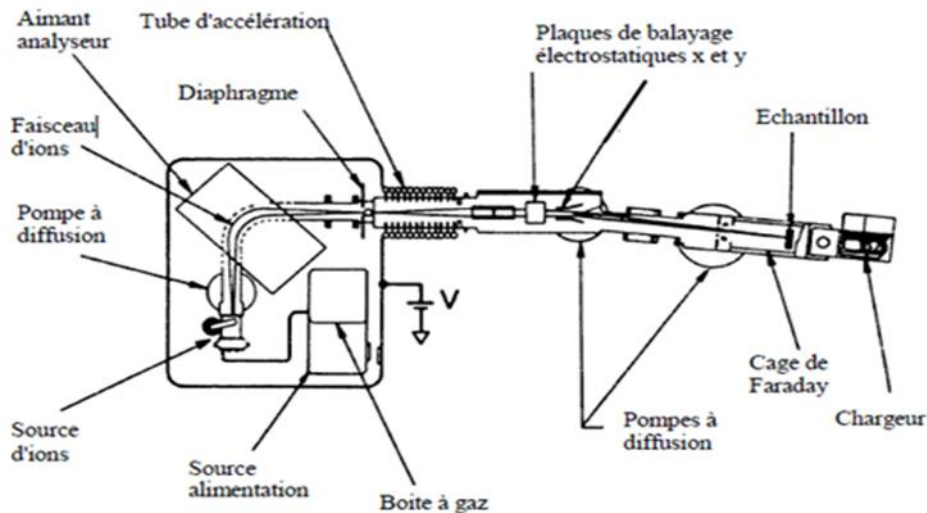
Mise en forme du faisceau : A la sortie de l'aimant, le faisceau traverse successivement une ouverture de résolution, subit une accélération finale de 200 kV, est focalisé par un système de lentilles quadripolaire, puis il passe à travers un système de déflexion (pour éliminer les espèces neutres). Enfin, il est soumis à des plaques de balayage sur X et Y, afin de balayer toute la cible à implanter.

Chambre d'implantation : est un composant essentiel du système, conçu pour abriter les interactions entre les ions incidents et la cible. C'est un espace sous vide contrôlé de l'ordre de 10^{-7} torr, où les ions, accélérés et focalisés par le dispositif, sont dirigés vers la surface du matériau à traiter. Son rôle principal est de maintenir un environnement exempt de contaminants, permettant ainsi une implantation précise et homogène des ions dans la cible. Elle est dotée d'un goniomètre qui permet de positionner l'échantillon. Des cages de Faraday sont utilisées pour mesurer le courant généré par les ions implantés. Le nombre des ions percutant l'échantillon peut être calculé en mesurant le courant de la décharge du substrat à l'aide d'un circuit électronique adéquat.

Les caractéristiques de l'implanteur EATON 200 MC sont :

- Faisceaux disponibles : éléments solides et gazeux, à des tensions comprises entre 10 et 200 kV pour des ions de charge unité.

- Courants : quelques centaines de μA .
- Taille du faisceau : 5 mm.
- Balayage : électrostatique sur une surface pouvant aller jusqu'à 10 cm x 10 cm.
- Température d'implantation : - 150 °C à + 600 °C.
- Chambre d'implantation : commune avec la ligne de faisceau de l'accélérateur 4 MV.



FigureII-2: Schéma d'un implanteur ionique [1].

II.2.2. Four tubulaire

Le traitement thermique de recuit a été réalisé dans un four Carbolite de type CTF 12/75/700, sous atmosphère contrôlée d'oxygène, d'azote ou d'un mélange d'argon et d'hydrogène, avec une température pouvant atteindre 1150 °C (voir Figure II-3).

Ce four, est constitué principalement des éléments suivants :

Tube en quartz : On y place les échantillons. Ce tube est relié par un manchon métallique à un système de pompage.

Fils résistifs : Ils sont montés en spirale et entourent le tube pour le chauffage.

Thermocouple : Il sert à mesurer la température.



FigureII-3: Four tubulaire CTF 12/75/700.

II.3. Techniques de caractérisation utilisées

II.3.1. Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive qui consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X et mesurer l'intensité diffractée par une famille de plans réticulaires. La valeur de cette intensité dépend de l'angle de déviation du faisceau de rayons X. Elle est largement utilisée pour identifier la structure et la nature des matériaux cristallisés.

Pour l'identification des phases formées, les plans cristallins, la taille des nanoparticules formées ainsi que les paramètres de maille de l'échantillon. Un diffractomètre aux rayons X modèle SIEMENS D5000, avec anticathode en cobalt, équipé d'un monochromateur frontal en cristal de quartz ($\lambda_{\text{hkl}} = 1,78897 \text{ \AA}$) et en géométrie Bragg-Brentano (mode θ - 2θ), a été utilisé. Les acquisitions ont été réalisées avec un temps de comptage de 2 secondes par point et un pas de 0,02 sur 2θ .

Cet instrument appartient au Laboratoire de physicochimie des matériaux, LPCM, localisé à l'université Chadli Bendjedid d'El-Tarf (voir Figure II-4).



Figure II-4: Image du diffractomètre model Siemens D5000.

II.3.2. Microscopie Électronique en Transmission (MET)

A. Principe du MET

Le microscope électronique en transmission (MET), Il a été inventé dans les années 1930 par Max Knoll et Ernst Ruska qui ont obtenu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Le MET se compose d'un canon à électrons génère un faisceau d'électrons accélérés à haute tension (souvent entre 80 kV et 300 kV). Ces électrons sont focalisés par des lentilles électromagnétiques pour former un faisceau cohérent.

Le faisceau d'électrons traverse un échantillon ultra-mince (généralement d'une épaisseur inférieure à 100 nm). Pendant ce passage, les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, ce qui provoque des phénomènes tels que la diffusion élastique, la diffusion inélastique ou l'absorption. Ces interactions produisent des variations d'intensité dans le faisceau transmis donne ainsi une image après un traitement adéquat. L'image formée est une projection bidimensionnelle de l'échantillon, où les zones plus denses (qui diffusent davantage les électrons) apparaissent plus sombres. Le MET fournit des images détaillées de la structure interne des matériaux, permettant une analyse à l'échelle nanométrique ou atomique.

Pour une étude plus approfondie pour la détermination de la taille réelle des nanoparticules de GaN formées ainsi que la distance entre les plans cristallins, nous avons employé un microscope électronique en transmission à haute résolution de type TOPCON 002B du laboratoire IPCMS de Strasbourg. Ce microscope fonctionne avec des tensions d'accélération de 200 KV et un pouvoir de séparation de 1 à 2 Å, ainsi qu'une largeur du faisceau de 5 à 20 nm. (Figure II-5).



Figure II-5: Dispositif utilisé MET TOPCON EM-002B.

B. Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive Spectroscopy) (EDS, ou EDX pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une analyse élémentaire utilisée pour identifier et quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon en mesurant l'énergie des rayonnements émis ou absorbés. Cette technique est associée à la microscopie électronique en transmission (MET), est réalisée en choisissant la tension d'accélération ainsi que le diamètre du faisceau des électrons incidents de 5 à 20 nm, selon les dimensions de la zone analysée.

Les atomes de la cible sont excités ou ionisés par les électrons du faisceau. L'émission d'un rayonnement X caractéristique de l'atome en question est provoquée par les électrons de la cible qui comblent les orbites inoccupées. La composition atomique des éléments constituant cette zone est déduite de manière automatique après l'enregistrement, à l'aide d'un détecteur Si-Li de diamètre de 30 mm placé à proximité immédiate de l'objet, d'intensité des pics de fluorescence X caractéristiques de ces éléments.

II.3.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur l'effet Raman, découvert par Chandrashekhara Venkata Râman (C.V. Raman) en 1928. Elle permet d'étudier les modes vibrationnels, rotationnels et autres modes de faible énergie des molécules, fournissant des informations sur la structure chimique, la cristallinité, les phases et les interactions moléculaires.

La spectroscopie Raman permet de vérifier la formation de certains composés et leur qualité stœchiométrique et structurale. Le spectromètre Raman que nous avons utilisé est celui du laboratoire ICUBE de Strasbourg, de type LaLABRAM ARAMIS. (voir Figure II-6). L'excitation est assurée par un laser hélium-néon émettant à 632 nm, dont la longueur d'onde est adaptée pour limiter la fluorescence parasite tout en garantissant une intensité suffisante du signal Raman. L'irradiation du point d'analyse provoque la diffusion inélastique de la lumière, et le spectromètre associé enregistre ensuite les décalages Raman caractéristiques, permettant d'identifier les phases et d'étudier les liaisons moléculaires ou de suivre d'éventuelles modifications structurales



Figure II-6: spectromètre Raman.

II.3.4. Photoluminescence

Pour la mesure de la photoluminescence (PL) à la température ambiante, nous avons utilisé le spectrofluoromètre modèle SPEX F112AI (Figure II-7) du laboratoire ICUBE. Pour réaliser les mesures de PL, deux sources ont été employées:

- **Lampe xénon** : cette lampe génère une lumière blanche dont le spectre caractéristique s'étend de 240 à 600 nm.

• **Laser** : la source laser émet deux longueurs d'onde, à savoir 355 nm et 532 nm. L'enregistrement des données est contrôlé automatiquement par un ordinateur via un logiciel dédié (DATAMAX) permettant une visualisation en temps réel des mesures. Plusieurs modes d'acquisition sont disponibles, mais pour nos mesures, seuls les modes d'acquisition en émission et en excitation ont été utilisés.

Ce spectrofluoromètre se compose de trois parties distinctes :

- **Le monochromateur d'excitation**: il permet de sélectionner une seule longueur d'onde (rayonnement monochromatique) pour exciter l'échantillon.
- **Le compartiment pour l'échantillon** : il est conçu pour accueillir et fixer l'échantillon sur un support adapté.
- **Le monochromateur d'émission** : il permet d'enregistrer la lumière émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde.



Figure II-7: Spectrofluoromètre SPEX F112AI .

II.3.5. Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La rétrodiffusion coulombienne RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) est une puissante méthode d'analyse non destructive [2]. Elle fournit des informations qualitatives et quantitatives sur la composition et la nature de l'échantillon à analyser ainsi que sa profondeur allant de quelques centaines d'angströms jusqu'à 1 µm.

Le principe rétrodiffusion coulombienne RBS a été mis en évidence par Ernest Rutherford (1871-1937), puis il a été vérifié expérimentalement en 1913 par Geiger et Marsden [3]. Depuis, l'intérêt pour cette technique n'a cessé de croître, essentiellement en raison du caractère absolu de l'analyse quantitative qu'elle permet de faire.

A. Principe de la technique RBS

Lors d'une collision élastique entre une particule incidente légère, chargée électriquement, de masse M_1 et d'énergie initiale E_0 , et un atome cible de masse M_2 (Figure II-8). Les lois de la conservation de l'énergie permettent d'écrire une équation pour une collision élastique, on peut écrire :

$$E = K E_0 \quad (\text{II-1})$$

K : Facteur cinématique.

$$K = \left(\frac{M_1 \cos(\theta) + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (\text{II-2})$$

E_0 : Energie incidente.

E : Energie après collision.

$\theta = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$: Angle de rétrodiffusion (Figure II-).

L'énergie E de l'ion incident à une profondeur x est donnée par :

$$E = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx_1} \right) dx_1 \quad (\text{II-3})$$

L'ion rétrodiffusé à une profondeur x sort de la cible avec une énergie E_1 :

$$E_1 = KE - \int_x^0 \left(\frac{dE}{dx_1} \right) dx_1 \quad (\text{II-4})$$

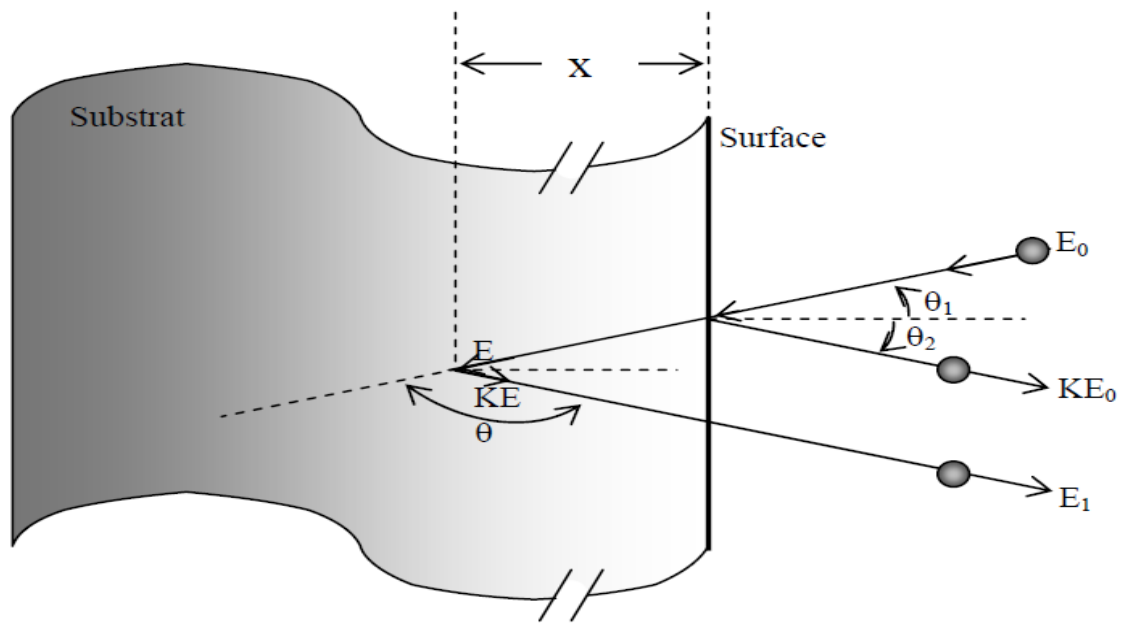


Figure II-8: Principe de rétrodiffusion des particules chargées (RBS).

B. Etude du spectre RBS

Un spectre RBS représente une répartition énergétique des ions rétrodiffusés (généralement des ions α (He^+)). On peut, grâce à la simulation du spectre RBS, déterminer les différents paramètres d'implantation, tels que la nature des éléments implantés, leurs profils d'implantation, la dose d'implantation, la déviation standard ΔR_p et la profondeur projetée R_p . A cet effet, le logiciel RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program), développé par Doolittle[4], est celui le plus utilisé. Il permet de déterminer tous les paramètres susmentionnés. Lors de la simulation, le logiciel RUMP crée un spectre simulé. Les différents paramètres d'implantation sont alors ajustés de manière à obtenir une bonne concordance entre les deux spectres (voir Figure II-9).

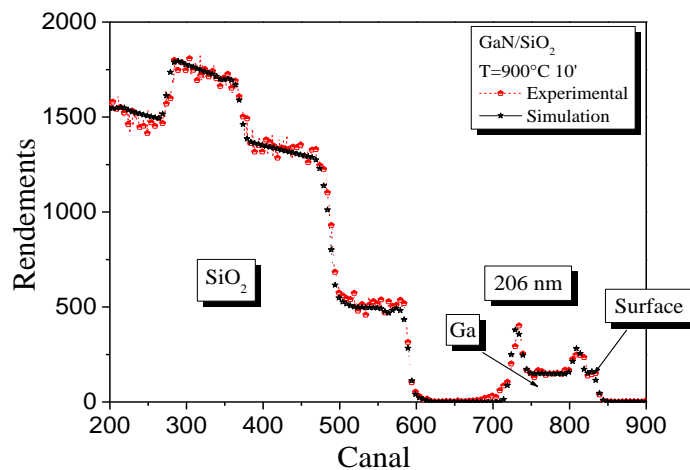


Figure II-9: Simulation RBS sur un spectre de Ga et N non recuit

B.1. Détermination de la nature des éléments (composition chimique)

Pour de déterminer la nature de chaque pic dans un spectre RBS, un étalonnage du spectre doit être effectué afin de trouver l'équivalence canaux-énergies. Pour ce faire, les paramètres qui permettent de convertir les canaux en énergie, en l'occurrence Γ et B doivent être identifiés selon la relation :

$$E = \Gamma C + B \quad (\text{II-5})$$

E : Energie de canal C .

Γ et B donnent la pente de cette droite en KeV/canal et l'énergie au canal zéro respectivement.

Pour déterminer la nature de chaque pic en utilisant le facteur cinématique qui est défini précédemment. Chaque élément a une valeur précise du facteur cinématique qui dépend de sa masse M_2 , l'angle de rétrodiffusion θ et la masse du projectile M_1 . Comme l'énergie de surface KE_0 pour chaque pic est bien déterminée sur le spectre RBS et que l'énergie initiale des ions incidents E_0 est connue aussi, la valeur de K correspondant à M_2 est facilement déduite et par conséquent, remonter à la masse M_2 qui vérifie cette relation.

B.2. Détermination de la concentration de l'élément implanté

La concentration d'une impureté A , dans un substrat S , calculée à partir du spectre R.B.S (Figure II-10)

$$(Nt)_A = \frac{A_A}{H_S} \cdot \frac{\sigma_s(E_0)}{\sigma_A(E_0)} \cdot \frac{\Gamma}{[\varepsilon_0]_S} \quad (\text{II-6})$$

Où

A_A : Aire du pic (nombre des ions α rétrodiffusés par l'élément A).

H_S : Rendement de rétrodiffusion sur le substrat en surface.

$\sigma_s(E)$: Section efficace de diffusion du substrat.

$\sigma_A(E)$: Section efficace de diffusion du dopant.

Γ : Pente de conversion obtenue lors de l'étalonnage de la chaîne de détection.

Limite de détection de la technique RBS estimée pour une énergie incidente de 2 MeV par la relation suivante:

$$(Nt)_i = \left[\frac{Z(\text{substrat})}{Z(\text{dopant})} \right]^2 \cdot 10^{14} \text{ atome / cm}^2 \quad (\text{II-7})$$

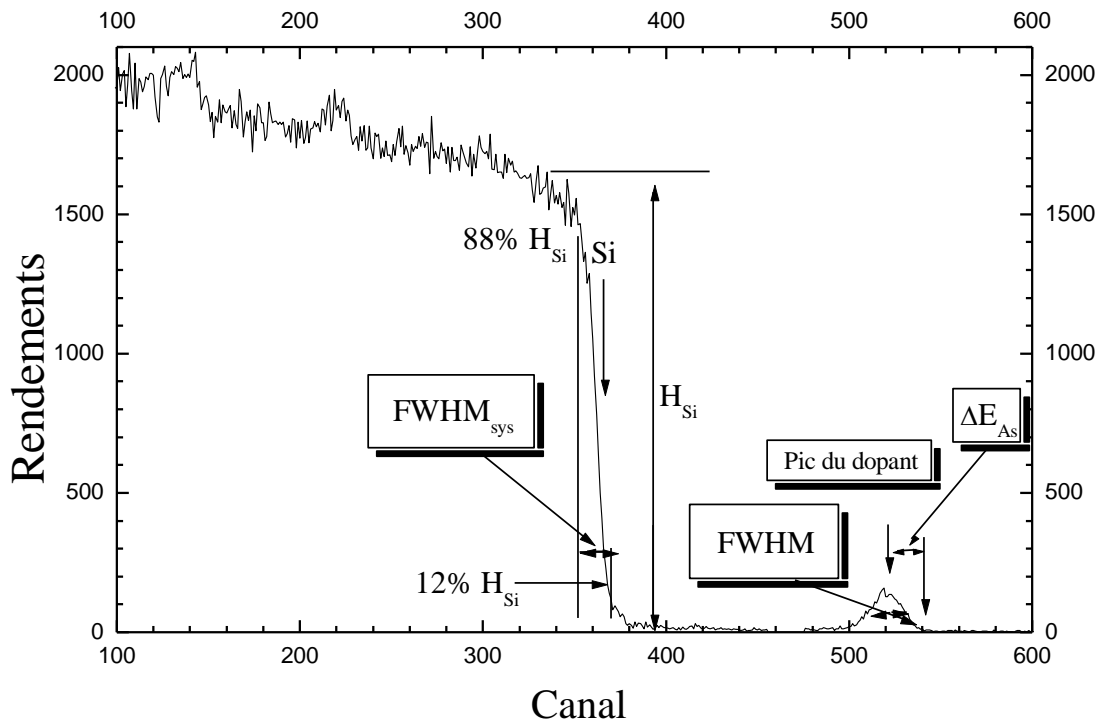


Figure II-10: Spectre de rétrodiffusion RBS en mode Random d'un échantillon de Silicium implanté à l'arsenic.

B.3. Détermination du parcours projeté

La technique RBS détermine le parcours projeté ou la profondeur de pénétration d'ions implantés, suivant la relation :

$$R_p = \frac{\Delta E}{N_s [\epsilon_0]_{dopant}^{substrat}} \tag{II-8}$$

Où : N_s : Densité atomique du substrat (at./cm³).

ΔE : Variation associée à l'impureté convertie en énergie. Cette variation étant due à la perte d'énergie dans le substrat (Figure II-10).

$[\epsilon_0]_{dopant}^{substrat}$: Section efficace d'arrêt du projectile dans le substrat après rétrodiffusion sur un atome dopant.

B.4. Détermination de la déviation standard ΔR_p

La déviation standard ΔR_p est :

$$\Delta R_p = FWHM(\text{corrigée}) / (2.355 N_s [\epsilon_0]_{dopant}^{substrat}) \tag{II-9}$$

FWHM (Full Width at Half Maximum) étant la largeur à mi-hauteur du pic du dopant. Cette valeur de (FWHM) doit être corrigée à cause du phénomène de straggling (dispersion) de l'énergie. Cette correction tient compte de la résolution en énergie du système et de la dispersion d'énergie des projectiles calculée à partir de l'équation de Bohr.

La résolution en énergie du système est calculée à partir du front de montée du spectre du substrat, en considérant les hauteurs du spectre à 12 % et 88 %. La correction dans la largeur à mi-hauteur est :

$$FWHM(\text{Corrigé}) = \left(FWHM^2 - FWHM_{SYS}^2 - \Omega_B^2 \right)^{1/2} \quad (\text{II-10})$$

Bohr en 1915[5] a estimé la valeur de la dispersion d'énergie dans un substrat d'épaisseur t par:

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 Z_2 N t \quad (\text{II-11})$$

Où

Z_1 : Nombre atomique du projectile incident.

Z_2 : Nombre atomique de la cible.

E : Charge de l'électron.

N : Densité de la cible.

On pose :

$$S^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 Z_2 N \quad (\text{II-12})$$

D'où la formule finale de la dispersion en énergie:

$$\Omega_B^2 = S^2 t \quad (\text{II-13})$$

B.5. Matériaux composés

Dans ce cas un matériau composé $A_x B_y$ (exemple SiO_2) le substrat pour cette travail, une simple modification doit être prise en considération dans les calculs, mais les relations ne changent pas d'une façon générale. La section efficace d'arrêt des composés tiennent compte de la somme des interactions avec les atomes A et les atomes B, pondérée par leur concentration relative, et on peut donc écrire :

$$\varepsilon^{A_x B_y} = x\varepsilon^A + y\varepsilon^B \quad (\text{II-14})$$

Cette relation peut être généralisée aux cas de trois ou quatre atomes et même plus, et :

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos(\theta_1)} \varepsilon_{in}^{AB} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon_{out,A}^{AB} \quad (\text{II-15})$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos(\theta_1)} \varepsilon_{in}^{AB} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon_{out,B}^{AB} \quad (\text{II-16})$$

Pour les régions proches de la surface, on peut faire l'approximation de l'énergie de surface :

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos(\theta_1)} \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon^{AB}(K_A E_0) \quad (\text{II-17})$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos(\theta_1)} \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon^{AB}(K_A E_0) \quad (\text{II-18})$$

B.6. Le rapport stœchiométrique

On peut utiliser la relation ci-dessous afin de calculer le rapport stœchiométrique du composé A_xB_y , à partir du spectre RBS:

$$\frac{x}{y} = \frac{A_A \sigma_B [\varepsilon]_A^{AB}}{A_B \sigma_A [\varepsilon]_B^{AB}} = \frac{A_A Z_B^2 [\varepsilon]_A^{AB}}{A_B Z_A^2 [\varepsilon]_B^{AB}} \quad (\text{II-19})$$

Où A_A : Aire des pics des éléments A.

A_B : Aire des pics des éléments B.

B.7. Accélérateur Van de Graaff

Le Van de Graaff est un accélérateur électrostatique qui permet d'effectuer les différents types des analyses nucléaires : la rétrodiffusion de Rutherford (RBS/Canalisation), l'analyse de la réaction nucléaire (NRA), l'analyse de détection de recul élastique (ERDA), l'émission de rayons X induite par des particules (PIXE)

L'accélérateur utilisé dans notre étude est de modèle KN 4000 horizontal situé au sein du laboratoire ICUBE/Strasbourg (voir Figure II-11). Il permet de délivrer un faisceau de particules chargées mono-énergétique de protons (H^+), alpha (He^+) ou de deutons (D^+), dans une gamme d'énergie allant de 1 à 4 MeV.



Figure II-11: Accélérateur Van de Graaff KN 4000 horizontal

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques utilisées pour élaborer des nanoparticules par co-implantation ionique, suivie d'un recuit thermique dans un four tubulaire.

Nous avons ensuite énuméré les méthodes de caractérisation structurale, morphologique et optique employées, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), la microscopie électronique en transmission (TEM), la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), la spectroscopie Raman (SR) et la photoluminescence (PL). Dans le chapitre VI, nous aborderons la synthèse et l'étude des propriétés structurales et optiques des nanocristaux de GaN.

II.5. Références

- [1] D. Barakel, Implantations d'ions H⁺ et BF₂⁺ dans du silicium par faisceau et immersion plasma. Application aux cellules solaires, in, Aix-Marseille 3, 2004,
- [2] W. Chu, J. Mayer, M. Nicolet, T.M. Buck, G. Amsel, F. Eisen, Principles and applications of ion beam techniques for the analysis of solids and thin films, Thin solid films, 17 (1973) 1-41 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(73\)90002-3](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(73)90002-3).
- [3] H. Geiger, E. Marsden, The laws of Deflection of alpha-Particles through Large Angles, Phil. Mag, 27 (1913) 604-623
- [4] L.R. Doolittle, A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 15 (1986) 227-231 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90291-0](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(86)90291-0).
- [5] N. Bohr, LX. On the decrease of velocity of swiftly moving electrified particles in passing through matter, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 30 (1915) 581-612 DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/14786441008635432>.

CHAPITRE III

Principe de la Méthode des Ondes Planes
Augmentées Linéarisées A Potentiel Total
(FP-LAPW)

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les concepts fondamentaux des méthodes de premiers principes, appelées *ab-initio*, qui sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. La résolution directe de cette équation étant extrêmement complexe, sa simplification en un système d'équations mono particulières facilite grandement le traitement numérique. Cette simplification est rendue possible grâce aux théorèmes d'Hohenberg et Kohn, ainsi qu'à l'approche de Kohn-Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche puissante permettant de calculer l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, en utilisant uniquement la densité électronique comme variable fondamentale. Cependant, il est crucial de faire un choix approprié de la base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Pour calculer le terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les approximations du gradient généralisé (GGA) et de la densité locale (LDA).

D'autre part, nous présentons un rappel sur le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) utilisée dans ce travail. La méthode FP-LAPW est une technique de calcul *ab-initio* particulièrement efficace pour les matériaux cristallins. Implémentée dans des logiciels tels que WIEN2k, elle permet de résoudre avec une grande précision les équations de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT.

III.2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [1] est une équation fondamentale en physique quantique. Elle a été formulée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925. Cette équation joue un rôle central dans la compréhension de nombreux phénomènes quantiques, notamment le comportement des particules subatomiques et des systèmes moléculaires. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour une particule de masse m s'écrit :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{III-1})$$

Où H : Hamiltonien du système.

Ψ : Fonction d'onde propre décrivant l'état du système.

E : Energie du cristal.

La fonction d'onde du cristal, qui dépend des coordonnées de toutes les particules le constituant (électrons et noyaux), s'exprime ainsi :

$$\psi(r_i, R_\alpha) = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{III-2})$$

r_i : Coordonnées généralisées des électrons.

R_α : Coordonnées généralisées des noyaux.

L'équation de Schrödinger est une équation aux valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien.

Pour un système moléculaire à (ions, électrons)

$$H_{total} = T_n + T_e + U_{nn} + U_{ne} + U_{ee} \quad (\text{III-3})$$

T_n : Energie cinétique des noyaux.

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^n \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^n \frac{1}{M_k} \Delta_k \quad (\text{III-4})$$

T_e : Energie cinétique des électrons.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad (\text{III-5})$$

U_{nn} : Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$U_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^n \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{III-6})$$

U_{ne} : Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$$U_{ne} = \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m \frac{Z_k e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}} \quad (\text{III-7})$$

U_{ee} : Energie potentielle de répulsion entre les électrons.

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^m \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kl}} \quad (\text{III-8})$$

Où m : Masse de l'électron.

r_{ij} : Distance entre l'électron i et l'électron j .

M_k : Masse du noyau.

R_{kl} : Distance entre les centres des noyaux k et l .

Z_k et Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l .

Résoudre les équations (III-5), (III-6), (III-7) et (III-8) en utilisant le H_{total} revient à traiter un problème à N corps.

III.3. Approximation de Born-Oppenheimer

De manière générale, les calculs quantiques reposent sur l'approximation adiabatique de Born et Oppenheimer[2, 3], qui permet de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel. Cette approximation, fondamentale en mécanique quantique, découle de la différence significative entre les masses des électrons et des noyaux, rendant ainsi possible leur découplage pour simplifier les calculs.

Étant donné que la masse du noyau est nettement supérieure à celle de l'électron, l'approximation de Born-Oppenheimer traite la position du noyau comme constante. Grâce à cette approximation, le mouvement des électrons peut être considéré comme découplé du mouvement des noyaux, permettant ainsi d'éliminer de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. Cette technique, qui fournit une bonne approximation est devenue l'un des fondements de l'étude des systèmes moléculaires, simplifiant considérablement les calculs.

On peut définir un nouveau Hamiltonien, appelé le Hamiltonien des électrons H , qui est représenté par :

$$H_{total} = T_e + U_{ne} + U_{ee} \quad (\text{III-9})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left\{ - \sum_{\text{electrons}} \frac{\nabla_e^2}{2} + U_{e-n}(r) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right\} \Psi = E_{el} \Psi \quad (\text{III-10})$$

L'énergie totale d'un système est la somme des contributions énergétiques des électrons et des noyaux. Cependant, l'approximation de Born-Oppenheimer à elle seule ne permet pas de résoudre complètement l'équation de Schrödinger en raison de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est fréquemment couplée à l'approximation de Hartree[4], qui permet de simplifier davantage le traitement de ces interactions.

III.4. Approximation de Hartree-Fock

Étant donné la complexité inhérente à l'étude d'un atome comportant jusqu'à une centaine d'électrons, et compte tenu de notre capacité à traiter le cas d'un atome mono-électronique, il devient naturel de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome complexe en se basant sur le cas mono-électronique : H_1^1 . L'une des premières tentatives dans cette voie fut celle de Hartree[4], qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Cette approche, bien que simplificatrice, constitue une étape importante dans la résolution des systèmes multi-électroniques complexes.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{III-11})$$

L'approximation de Hartree repose sur l'hypothèse d'électrons libres, négligeant ainsi les interactions entre électrons et les états de spin, en d'autres termes, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cependant, pour décrire complètement la distribution électronique, la coordonnée de spin ξ ($\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$) doit être introduite. Afin de tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [5, 6] a été proposée. Dans cette approche, la fonction d'onde multiélectronique ψ est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono-électroniques Ψ_i .

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{III-12})$$

Où $\Psi_j(r_j) = \varphi_j(r_j)\chi(\xi_j)$ avec ξ_j la variable de spin ($\pm \frac{1}{2}$) et où les fonctions de spin sont orthonormées : $\alpha_i(\xi_i)\alpha_j(\xi_j) = \delta(\xi_i, \xi_j)$.

En remplaçant les expressions de la fonction d'onde et de l'Hamiltonien, En substituant et en prenant en compte les conditions d'ortho normalisation des fonctions d'onde mono-électroniques (fonction de spin comprise), il est possible de démontrer que l'énergie électronique peut être exprimée sous la forme suivante :

$$E_e = \sum_j \int \varphi_j^*(r) \left(-\frac{1}{2} \Delta_r + V_C(j) \right) \varphi_j(r) dr^3 + E_H + E_X \quad (\text{III-13})$$

$V_C(r)$: Energie potentielle associée à l'interaction entre l'électron j et les ions du système.

Où l'on a posé :

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \frac{\varphi_i^*(r)\varphi_j^*(r')\varphi_i(r)\varphi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{III-14})$$

Et l'intégrale d'échange E_X :

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\xi_i, \xi_j) \int \int \frac{\varphi_i^*(r)\varphi_j^*(r')\varphi_i(r)\varphi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{III-15})$$

Pour garantir que cette fonction d'onde ψ correspond à l'état fondamental d'énergie minimale E_{HF} , on effectue un calcul variationnel qui conduit à la résolution de l'équation aux valeurs propres suivante :

$$-\frac{1}{2} \Delta \varphi_j(r) + (V_c(r) + V^H(r) + V_j^X(r)) \varphi_j(r) = \varepsilon_j \varphi_j(r) \quad (\text{III-16})$$

Où l'on a introduit le potentiel coulombien crée sur l'électron j par tous les électrons i :

$$V^H(r) = \int \frac{\varphi_i^*(r') \varphi_i(r')}{|r-r'|} dr'^3 \quad (\text{III-17})$$

Potentiel d'échange :

$$V_j^X(r) = \int \frac{n_j^*(r, r')}{|r-r'|} dr'^3 \quad (\text{III-18})$$

La densité d'échange définie par :

$$n_j^*(r, r') = - \frac{\sum_i \delta(\xi_i \xi_j) \varphi_i^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j^*(r) \varphi_j(r')}{\varphi_j^*(r) \varphi_j(r')} \quad (\text{III-19})$$

Où

$V^H(r)$: Énergie potentielle de l'électron j placé dans le potentiel crée par tous les autres électrons.

$V_j^X(r)$: Énergie d'échange d'origine purement quantique de l'électron j.

Pour obtenir l'énergie totale E_e nous multiplions l'expression de l'équation aux valeurs propres par φ_j^* et nous intégrons sur tout l'espace, ce qui conduit à :

$$\sum_j \int \varphi_j^* (T_j + V_c(j)) \varphi_j d\tau_j = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (\text{III-20})$$

Ce qui donne pour l'énergie totale :

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (\text{III-21})$$

À laquelle on ajoute une énergie E_Z , l'énergie d'interaction entre les noyaux afin de calculer l'énergie totale du système.

L'approximation de Hartree-Fock permet de traiter le problème à N corps (plusieurs particules en interaction) comme un ensemble de problèmes à un corps (une particule). Chaque électron est alors considéré comme soumis à un potentiel effectif généré en partie par les autres électrons. Cependant, pour résoudre ce Hamiltonien mono-électronique de manière auto-cohérente, il faut partir d'un ensemble d'états initiaux. Cette méthode qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus vaste que celui couvert par un déterminant de Slater utilisé dans Hartree-Fock.

Néanmoins, on peut s'approcher graduellement de l'état fondamental en décrivant la fonction d'onde ψ comme une somme de déterminants de Slater.

Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

III.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Parmi les méthodes de calcul ab-initio, la DFT est une formulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée comme une fonctionnelle, c'est-à-dire une fonction, de la seule densité électronique. Cette idée n'est pas nouvelle, elle provient principalement des travaux de Thomas [7] et Fermi [8] datant des années 1920.

Aujourd'hui, la DFT est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique des solides. Car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques.

Dans la théorie DFT, on exprime l'énergie totale d'un système comportant N électrons en interaction les uns avec les autres, comme étant une fonction unique de la seule densité électronique ρ du système.

$$E = E(\rho) \quad (\text{III-22})$$

Hohenberg et Kohn [9] ont montré que la densité électronique de l'état fondamental d'un système est unique et minimise l'énergie totale $E(\rho)$ du système. De plus, toutes les autres propriétés du système, comme son énergie, son moment magnétique, ... etc, peuvent être exprimées comme des fonctionnelles, de la densité électronique de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{III-23})$$

Dans le cas d'un système à spin polarisé, l'énergie totale ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas (la densité des électrons de spin "up" d'un côté, et la densité des électrons de spin "down" de l'autre côté).

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (\text{III-24})$$

L'avantage essentiel de cette théorie est l'énorme simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger, car le problème à $3N$ variables est ramené à un problème d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions.

Nous sommes maintenant capables de déterminer la densité et toutes les propriétés de l'état fondamental par une simple recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de ρ . Elle s'écrit sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (\text{III-25})$$

Où

$F(\rho)$: Fonction universelle (ne dépend pas du système).

V_{ext} : Potentiel des noyaux.

Malheureusement on ne connaît pas l'expression de la fonctionnelle $F(\rho)$. Donc il faut trouver une approximation de $F(\rho)$ qui explicite l'expression à minimiser. Nous pouvons décomposer $F(\rho)$ sous la forme :

$$F(\rho) = T(\rho) + W(\rho) \quad (\text{III-26})$$

Où

T : Energie cinétique.

W : Terme d'interaction électronique.

$W(\rho)$ peut lui-même s'écrire comme un terme de Hartree-Fock représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ , plus des termes quantiques E_{xc} .

$$W(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}(\rho) \quad (\text{III-27})$$

Et l'énergie totale devient :

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + E_{\text{xc}}(\rho) \quad (\text{III-28})$$

Le terme d'énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{xc}}(\rho)$ contient tous les effets multiélectroniques.

III.5.1. Equations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn- Sham [10] ont pour objectif de déterminer les fonctions d'ondes électroniques Ψ_i qui minimisent l'énergie totale du système. Ces fonctions d'onde sont obtenues en résolvant une équation similaire à l'équation de Schrödinger, de manière auto-cohérente.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{III-29})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{III-30})$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{III-31})$$

$V_{XC}(r)$: Potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{III-32})$$

Et

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (\text{III-33})$$

L'énergie totale est obtenue à partir de la résolution des équations de Kohn et Sham à l'aide de l'équation suivante :

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r) dr \quad (\text{III-34})$$

Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure III-1.

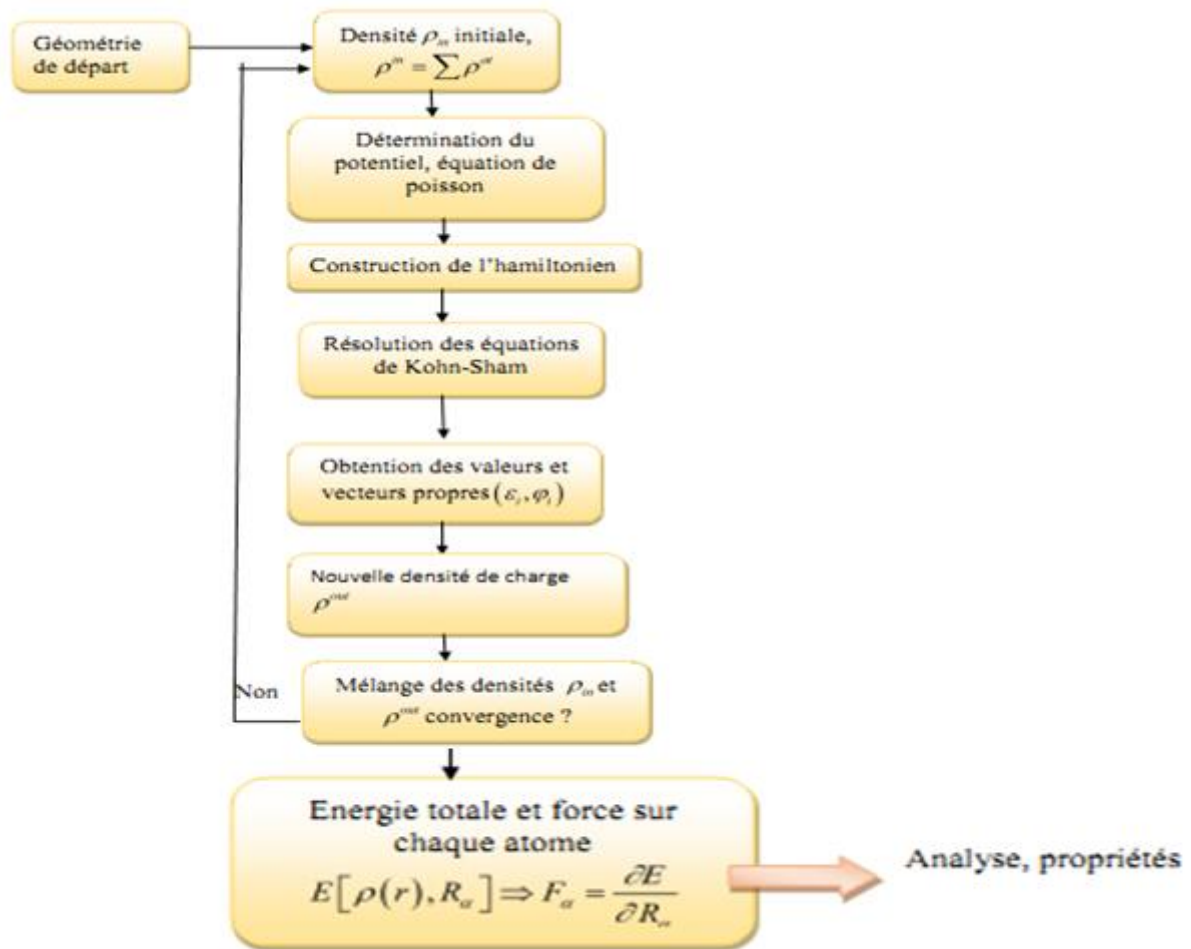


Figure III-1: Interdépendance des équations de Kohn-Sham

III.5.2. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation la plus couramment utilisée pour calculer le terme d'échange et de corrélation E_{XC} est l'approximation de la densité locale LDA [10-12]. Cette approximation repose sur l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Ainsi, au lieu de considérer le potentiel d'échange-corrélation exact en chaque point, on le remplace par celui d'un gaz uniforme d'électrons en interaction. En d'autres termes, on suppose que localement, dans une petite région de l'espace, la distribution de charge d'un système non homogène est similaire à celle d'un gaz homogène d'électrons de même densité. La LDA est une approximation qui basée sur l'hypothèse que les termes d'échange et de corrélation dépendent uniquement de la valeur locale de la densité

électronique $\rho(r)$. Dans ce cadre, l'énergie d'échange et de corrélation peut être exprimée de la façon suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{III-35})$$

Enfin, l'énergie d'échange et corrélation peut être approximé par une somme de deux contributions, l'une correspondant au terme d'échange, l'autre au terme de corrélation.

A partir de l'énergie d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$U_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III-36})$$

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (\text{III-37})$$

Les deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{III-38})$$

ε_x : Energie d'échange.

ε_c : Energie de corrélation.

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit:

$$E_{xc} = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III-39})$$

III.5.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Le modèle d'approximation du gradient généralisé (GGA) a été développé dans le but d'accroître la précision des résultats obtenus avec l'approximation de la densité locale (LDA). Où dans l'approximation de la densité locale (LDA), on considère uniquement la densité électronique en un point r donné. Cependant, la densité varie réellement dans l'espace. Pour améliorer cette approximation, il est logique d'inclure une information supplémentaire sur la variation spatiale de la densité, en ajoutant un terme de gradient de la densité. Cette approche est appelée approximation du gradient généralisé (GGA). La fonctionnelle d'échange et de corrélation dépend alors à la fois de la densité et de son gradient en r . Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{III-40})$$

Il est à noter que le modèle GGA, en prenant en compte le gradient de la densité, fournit de meilleurs résultats que la LDA, en particulier pour le calcul des énergies de cohésion des matériaux.

III.5.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

La dernière catégorie concerne une approche semi-locale utilisant un potentiel d'échange exact combiné à un terme de dépistage. Cette méthode, initialement proposée par Becke et Johnson [13], a été récemment développée par Tran et Blaha [14]. Il s'agit du potentiel mBJ «modified Becke Johnson Potentiel» (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initioWIEN2K.

Tran et Blaha [15] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson(BJ) [13] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte *c-a-d*. Le potentiel effectif optimisé (OEP) «the Optimised Effective Potential (OEP)». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [14] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [16-18] et la méthode GW [19-21].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [14] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{MBJ} = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \frac{\sqrt{2t_\sigma(r)}}{\rho_\sigma(r)} \quad (\text{III-41})$$

Où $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$: Densité des électrons,

$$t_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}$$

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{III-42})$$

est le potentiel de Becke-Roussel [22] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme x_σ dans l'équation III.43 a été déterminé à partir de ρ_σ , $\nabla\rho_\sigma$, $\nabla^2\rho_\sigma$ et t_σ tandis que le terme b_σ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III-43})$$

σ : Indice de la notation de spin.

Dans l'équation III.44, c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne

de $\frac{\nabla\rho_{\sigma}(r)}{\rho(r)}$ [14]:

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{\nabla\rho(r')}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-44})$$

α et β : Paramètres ajustables ($\alpha=-0,012$, $\beta=1,023$ Bohr^{1/2}).

V_{cell} : Volume de la maille unitaire.

III.6. La méthode des ondes planes augmentées et linéarités (FP-LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [23], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [24, 25] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [26]). Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{A l'intérieur de sphère} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{A l'extérieur de sphère} \end{cases} \quad (\text{III-45})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la Méthode APW.

III.6.1. La méthode APW

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [24]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle Figure III-2.

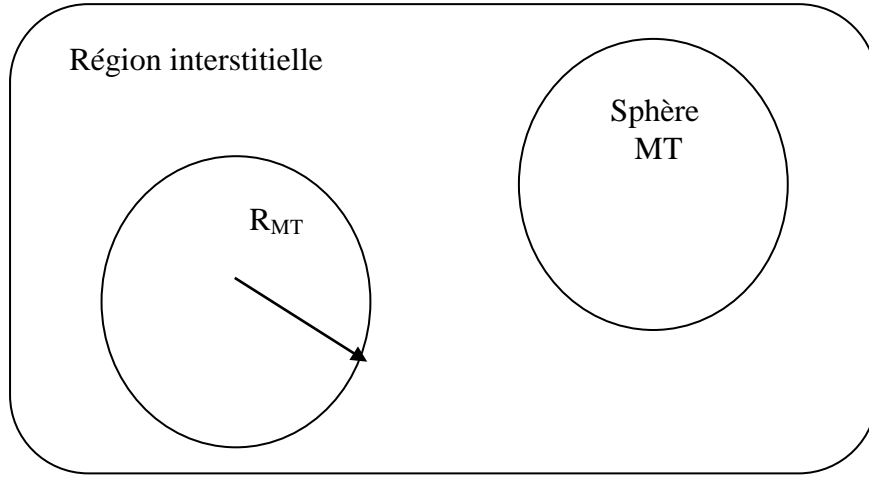


Figure III-2: Potentiel «Muffin-Tin.»

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} \\ \sum_{f_m} \left[A_{f_m} U_f(\mathbf{r}) + B_{f_m} \dot{U}_f(\mathbf{r}) \right] Y_{f_m}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (\text{III-46})$$

Où

R_{α} : Rayon de la sphère MT.

Ω : Volume de la cellule.

$C_{\mathbf{G}}$ et A_{f_m} : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{f_m} .

La fonction $U_f(\mathbf{r})$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale, laquelle s'exprime sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_f \right\} r U_f(r) = 0 \quad (\text{III-47})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_f l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [23] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III-48})$$

Où U_1 et E_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation III.49 et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_f est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{fm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que:

$$A_{fm} = \frac{4\pi i^f}{\Omega^{1/2} U_f(R_\alpha)} \sum_G C_G j_f(|k+g|R_\alpha) Y_{fm}^*(K+G) \quad (\text{III-49})$$

Dans la construction des fonctions LAPW, l'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{fm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_f sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions (APWs) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_f .

En conséquence, l'énergie E_f doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_f(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-50). En effet, suivant la valeur du paramètre E_f , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[27] et par Andersen [23]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_f(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_f(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.6.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans un cristal, on distingue deux régions distinctes : les sphères atomiques appelées sphères de Muffin-tin d'une part, et l'espace interstitiel restant entre ces sphères d'autre part. Les fonctions de base dans la méthode FP-LAPW, adoptent deux formes différentes selon la région considérée. Dans la région interstitielle entre les sphères atomiques, les fonctions de base sont des ondes planes. En revanche, à l'intérieur des sphères de Muffin-tin, elles prennent la forme d'harmoniques sphériques centrées sur les noyaux atomiques.

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_f(r)Y_{fm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_f Y_{fm}(r)$ par rapport à l'énergie.

L'expression donnée par l'équation (III-51) présente la fonction d'onde pour les deux régions, où A_{lm} et B_{lm} sont des coefficients correspondant à la fonction B_{fm} et \dot{U}_f , respectivement.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{fm} \left[A_{fm} U_f(r) + B_{fm} \dot{U}_f(r) \right] Y_{fm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-50})$$

Dans les méthodes LAPWs les fonctions d'ondes sont considérées comme étant des ondes planes dans la région interstitielle. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_f diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_f peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_f et de l'énergie E_f . Au voisinage de l'énergie de linéarisation la fonction radiale peut être développée comme suit:

$$U_f(E, r) = U_f(E_f, r) + (E - E_f) \dot{U}_f(E, r) + O((E - E_f)^2) \quad (\text{III-51})$$

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_f)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_f)^4$. En dépit de cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seuil E_f , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. La fenêtre énergétique se divise également en deux parties lorsque l'obtention des bandes énergétiques est impossible.

Cette astuce dans la méthode LAPW donne des simplifications par rapport à la méthode APW [28, 29]

A. L'énergie de linéarisation E_f

Le bon choix de l'énergie de linéarisation E_f nous permet de minimiser l'erreur commise dans la fonction d'onde $O(E-E_f)^2$ et celle commise dans les bandes d'énergie $O(E-E_f)^4$. Pour réaliser ce bon choix, il faudrait que l'énergie de linéarisation soit près du central de la bande où nous voulons obtenir un bon résultat. On peut optimiser le choix du paramètre E_f en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_f et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, cette procédure n'est pas fiable pour d'autre cas. Cet obstacle est dû à la présence de couches hautes dans les atomes lourds et l'extension des états du cœur, appelés états de semi-cœur, dans plusieurs éléments [30].

Pour les états du cœur possédant le même l , les fonctions augmentées $U_f(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_f Y_{lm}(r)$ ne sont pas orthogonales. Cette orthogonalité inexacte aux états du cœur, dans la méthode (FP-LAPW), est en étroite relation avec le choix de l'énergie de linéarisation E_f . Le chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie ce qu'on appelle les bandes fantômes. Comme solution, l'énergie de linéarisation E_f a été mise en égalité avec l'énergie de l'état du cœur pour éliminer les bandes fantômes dans le spectre [30].

B. Les fonctions radiales

Dans la méthode (LAPW), les fonctions de bases ont deux formes distinctes selon la région. A l'intérieur des sphères atomiques, ce sont des fonctions radiales $U_f(r)$, choisies de telle sorte que les fonctions $U_f(r)$ elles-mêmes et leurs dérivées \dot{U}_f soient continuées à la limite de la sphère. En revanche, dans la région interstitielle entre les sphères, les fonctions de base sont des ondes planes.

La construction de cette base LAPW requiert de déterminer les fonctions radiales $U_f(r)$, leurs dérivées \dot{U}_f à l'intérieur des sphères, ainsi que les coefficients les coefficients A_{fm} et B_{fm} qui répondent aux conditions et aux limites.

Nous avons deux types de la fonction radiale. La fonction radiale non relativiste dont les fonctions radiales U_f sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_f (équation (III-53)) où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT. La dérivée \dot{U}_f de la fonction radiale U_f est donnée par l'équation (III-54)[31]. Si la condition

$\left\| \dot{U}_f \right\|_{E_f - E} \leq 1$ est satisfaite, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon

Anderson. Dans le cas échéant, nous avons d'autres techniques à considérer :

- ✓ On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- ✓ On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- ✓ On réduit la taille de la sphère, ce qui conduit à réduire les normes de la dérivée[32].

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{f(f-1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_f(r) = 0 \quad (\text{III-52})$$

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{f(f-1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_f(r) = rU_f(r) \quad (\text{III-53})$$

Le deuxième type de la fonction radiale est la fonction radiale relativiste. Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. L'effet relativiste nécessite que les équations (III-53) et (III-54) doivent être remplacées par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans l'objectif de trouver des solutions acceptables pour ces équations, plusieurs recherches ont été faites [12, 33, 34] afin d'introduire des techniques pouvant éliminer l'effet spin-orbite. L'équation (III-55) présente les solutions de l'équation de Dirac lorsque les techniques précédentes sont prises en considération[35]

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k x_{kv} \\ -if_k \delta_r x_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{III-54})$$

Où :

K : Nombre quantique relativiste.

x_{kv} : Spin-orbite à deux composants.

III.7. Code WIEN2k

Le code WIEN2K est une implémentation informatique de la méthode de calcul de structure électronique FP-LAPW. Ce programme a été développé par Blaha et ses collaborateurs [36]. WIEN2K est un code très polyvalent, utilisé pour étudier de nombreux systèmes différents par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Parmi ses multiples applications, on peut citer les calculs de gradient du champ électrique [37, 38], les systèmes supraconducteurs à haute température [39], la modélisation de minéraux [40], la simulation des surfaces de métaux de transition [41], l'étude d'oxydes non ferromagnétiques [42] et le calcul de propriétés de molécules [43].

III.7.1. Sommaire de la structure du programme

Dans ce qui suit, on donne un bref sommaire sur la structure du programme Wien2k. Ce code est constitué de plusieurs programmes tels que le **LSTART**, qui est une modification du code LSDA utilisé dans la généralisation du potentiel de départ. A partir de ce dernier, un calcul self-consistant est effectué :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

III.7.2. Les principaux programmes du code Wien2k

L'organigramme des principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent est représenté dans la figure III-3.

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.

SYMMETRY: génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales).

KGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART: génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

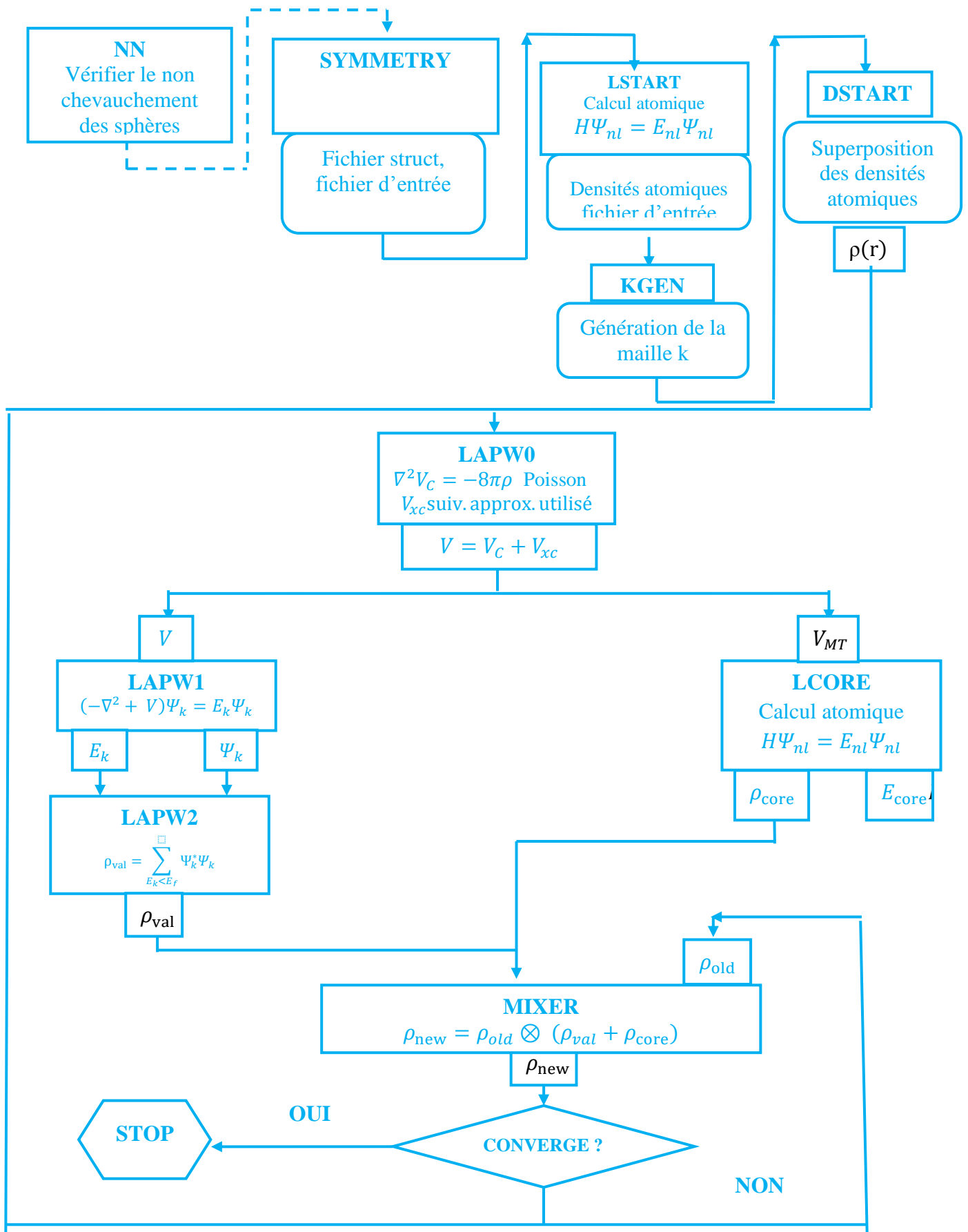


Figure III-3 : Organigramme du code WIEN2K.

III.8. Conclusion

Ce chapitre a présenté les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Nous avons vu que les équations de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock permettent de simplifier l'équation de Schrödinger. La DFT fait appel à deux approximations majeures : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), ainsi qu'au potentiel mBJ (Becke-Johnson modifié).

Enfin, le code Wien2k, qui implémente la méthode FP-LAPW et fonctionne sous le système d'exploitation Linux, a été illustré. Dans le dernier chapitre, nous exposerons et discuterons les différents résultats obtenus lors de nos travaux de recherche utilisant ces méthodes de calcul ab initio.

Dans le prochain chapitre nous allons exposer et discuter les différents résultats obtenus durant notre travail de recherche.

III.9. Références

- [1] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical review*, 28 (1926) 1049
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik*, 389 (1927) 457–484 DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [3] J. Hafner, atomic-scale computational materials science, *Acta Mater*, 48 (2000) 71-92 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00288-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00288-8).
- [4] D.R. HARTREE, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 (1928) 89-110 DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [5] V.A. Fock, Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeits Phys*, 61 (1930) 126-148
- [6] V.A. Fock, Application of the Generalized Hartree Method to the Sodium Atom, *Zeits Phys*, 62 (1930) 795
- [7] Thomas, L.H. *proc.Camb*, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23 (1927) 542-548 DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011683>
- [8] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Zeitschrift für Physik*, 48 (1928) 73-79 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01351576>.
- [9] H. Pierre, K. Walter, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136 (1964) B864 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [11] R.G. Parr, Density functional theory of atoms and molecules, in: *Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, Japan, October 29-November 3, 1979*, Springer, 1989, pp. 5-15 DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-9027-2_2.
- [12] I.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Physical review*, (1951) 385
- [13] E.R.J. A. D. Becke, This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Council for the Arts through a Killam Research Fellowship to A.D.B., *J. Chem. Phys*, 124 (2006) 221101 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2213970>.
- [14] F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Phys. Rev. Lett*, 102 (2009) 226401 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [15] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (2007) 196208 DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/19/19/196208>.
- [16] H. Jochen, P. Juan E, S. Gustavo E, M. Richard L, Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional., *the Journal of chemical physics*, 123 (2005) 174101 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2085170>.

- [17] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, J.G. Angyan, Screened hybrid density functionals applied to solids, *J. Chem. Phys.*, 124 (2006) 154709 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2187006>.
- [18] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, J.G. Angyan, Erratum: Screened hybrid density functionals applied to solids, *J. Chem. Phys.*, 125 (2006) 249901 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2403866>.
- [19] W.G. AULBUR, M. STÄDELE, A. GÖRLING, Exact-exchange-based quasiparticle calculations, *Physical Review B*, 62 (2000) 7121 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.7121>.
- [20] C. Lee, Bose-Einstein Condensation of Particle-Hole Pairs in Ultracold Fermionic Atoms Trapped within Optical Lattices, *Physical review letters*, 93 (2004) 126406
- [21] M. SHISHKIN, M. MARSMAN, G. KRESSE, Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections, *Physical review letters*, 99 (2007) 246403 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.246403>.
- [22] D. A. Becke, R. M. Roussel Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model, *Physical Review A*, 39 (1989) 3761
- [23] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Physical Review B*, 12 (1975) 3060--3083 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>.
- [24] J.C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, *Physical Review* 51 (1937) 846-851 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>.
- [25] J.C. Slater, Atomic Radii in Crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 41 (1964) 3199 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1725697>.
- [26] T.L. Loucks, The Augmented Plane Wave Method, *Nuclear Physics A*, 105 (1967) 705-705 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0375-9474\(67\)90549-0](http://dx.doi.org/10.1016/0375-9474(67)90549-0).
- [27] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5 (1975) 2041 DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0305-4608/5/11/016>.
- [28] D. Shaughnessy, G. Evans, M. Darby, An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 17 (1987) 1671 DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0305-4608/17/8/014>.
- [29] T. Takeda, J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9 (1979) 661 DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0305-4608/9/4/013>.
- [30] L. Djoudi, Etudes des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage Semi-conducteur BaIGaN: Etude ab-initio, in, 2013,
- [31] M.B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, in, Université de Tlemcen, 2004,
- [32] S. Goedecker, Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods, *Physical Review B*, 47 (1993) 9881
- [33] F. Rosicky, P. Weinberger, F. Mark, Relativistic scattered-wave theory by means of the elimination method, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 9(1976) 2971 DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/9/17/013>.

- [34] A. MacDonald, W. Picket, D. Koelling, A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13 (1980) 2675 DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/13/14/009>.
- [35] C. Samira, Etude des propriétés structurales, électroniques, thermiques et thermodynamiques des alliages ternaires BaxSr1-xS, BaxSr1-xSe et BaxSr1-xTe, in, Université Badji Mokhtar, 2015,
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN 2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001
- [37] P. BLAHA, K. SCHWARZ, Electric field gradient in Cu₂O from band structure calculations, *Hyperfine Interactions*, 52 (1989) 153-159 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02609555>.
- [38] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ⁷⁵Fe, *Physical review letters*, 75 (1995) 3545--3548 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3545>.
- [39] S. Karlheinz, A.-D. Claudia, B. Peter, Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}, *PHYSICAL REVIEW B*, 42 (1990) 2051
- [40] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite *American Mineralogist*, 81 (1996) 545-549
- [41] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Sceffer, Frustrated H-induced instability of Mo(110), *Physical review letters*, 74 (1995) 1387-1390
- [42] X.-G. Wang, W. Weiss, S.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, M. Wagner, F. Wagner, R. Schlogl, M. Scheffler, The hematite (Fe₂O₃) (0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 1038--1041 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1038>.
- [43] B. Kohler, P. Ruggerone, M. Scheffler, Anomalies in He atom scattering spectra of the H-covered Mo (110) and W(110) surfaces, *Computer physics communications*, 94 (1996) 31-48

CHAPITRE IV

Résultats & Discussions de l'Elaboration des Nanoparticules de GaN par Implantation Ionique

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'essentiel de nos résultats concernant l'élaboration et l'étude des propriétés physiques des composés de nitrure de gallium (GaN) dans deux matrices différentes, à savoir le silicium et la silice, par co-implantation ionique. L'objectif initial était de former des précipités de taille nanométrique de GaN, qui sont d'une grande importance dans notre étude et qui donnent des résultats très intéressants en photoluminescence, en raison du phénomène de confinement quantique. Dans un premier temps, nous discuterons de la simulation des profils plats dans les deux matrices afin d'améliorer la qualité et la quantité des centres luminescents dans la matrice hôte.

IV.2. Choix du Matériau Implanté : Nitrure de Gallium

Le choix du nitrure de gallium comme matériau implanté est motivé par plusieurs facteurs :

- **Propriétés physiques et électroniques** : Le nitrure de gallium présente des propriétés électriques et optiques remarquables, telles qu'une large bande interdite, une haute mobilité des porteurs de charge, et une excellente stabilité thermique, le rendant idéal pour diverses applications en électronique et en optoélectronique.
- **Compatibilité avec d'autres matériaux** : Le nitrure de gallium peut être utilisé comme substrat ou comme couche intermédiaire dans la croissance de dispositifs à semi-conducteurs, offrant ainsi une compatibilité avec d'autres matériaux couramment utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs.
- **Applications spécifiques** : En raison de ses propriétés uniques, le nitrure de gallium est largement utilisé dans la fabrication de diodes électroluminescentes (LED), de lasers, de transistors à haute fréquence, de détecteurs optiques, et d'autres dispositifs électroniques et optoélectroniques avancés.

En effet, ce matériau présente une énergie de bande interdite jusqu'à trois fois plus élevée par rapport au GaAs. D'autre part, le GaN présente une bonne conductivité thermique, sa haute température de fusion ainsi que l'importante vitesse de saturation des électrons.

IV.3. Simulation en profils plats

L'implantation en profils plats permet d'introduire un maximum de dopant avec une concentration quasi constante sur une grande profondeur. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de réaliser une simulation à l'aide du programme SRIM 2013[1], afin de constituer une base de données sur les valeurs du parcours projeté (R_p) et sa déviation standard (ΔR_p), ainsi que sur le facteur de pulvérisation (Sputtering) (f_s) des deux éléments, Ga et N, dans les deux matrices hôtes, Si et SiO₂, en fonction de l'énergie d'implantation.

IV.3.1. Simulation de la Profondeur Projetée R_p et sa Déviation Standard ΔR_p

Les figures IV-1 et IV-2 présentent les valeurs du parcours projeté (R_p) et de sa déviation standard (ΔR_p) pour les deux éléments, Ga et N, dans les matrices hôtes de SiO_2 et de Si. Il est à noter que, dans les deux matrices, les parcours projetés du gallium et de l'azote suivent une variation quasi-linéaire en fonction de l'énergie d'implantation.

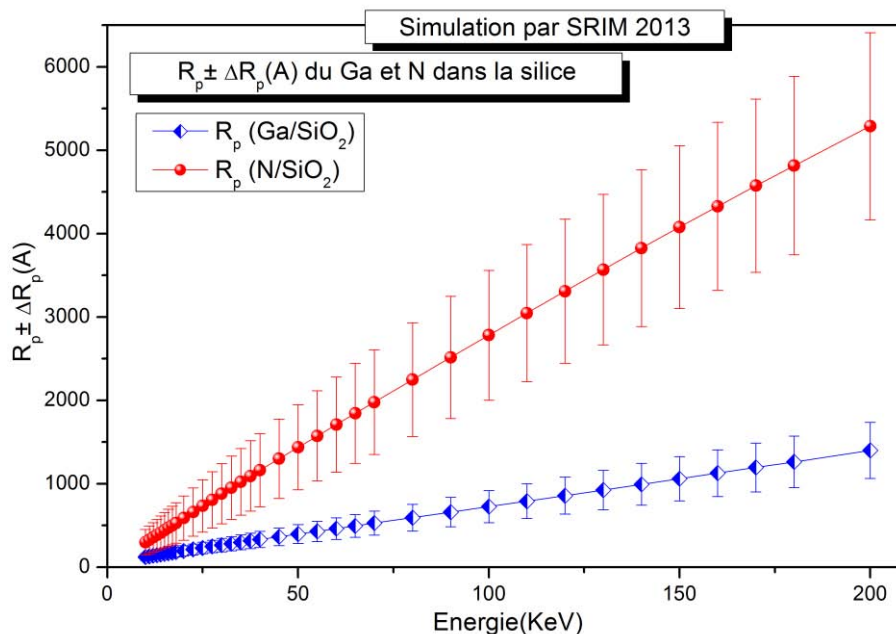


Figure IV-1 : Distribution des valeurs du parcours projeté R_p et ΔR_p , calculées par simulation pour le Ga et N implantés dans la matrice de SiO_2 .

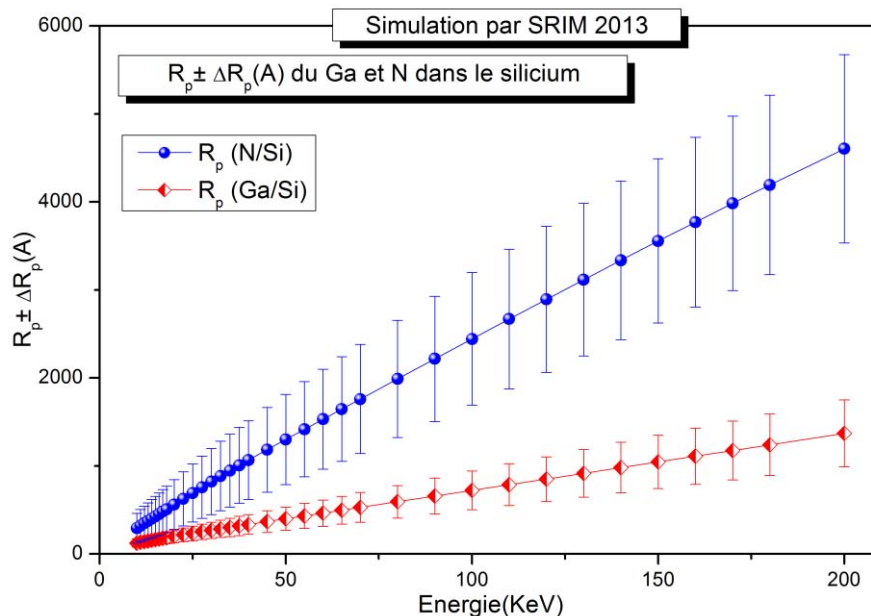


Figure IV-2 : Distribution des valeurs du parcours projeté R_p et ΔR_p , calculées par simulation pour le Ga et N implantés dans la matrice de silicium.

Pour mieux comprendre les phénomènes régissant l'évolution des parcours projetés du Ga et du N dans les deux matrices hôtes, il est indispensable de comparer leurs variations en fonction de l'énergie d'implantation. Les figures IV-3 et IV-4 présentent respectivement une comparaison du parcours projeté (R_p) et de la déviation standard (ΔR_p) du Ga et du N dans les deux matrices hôtes.

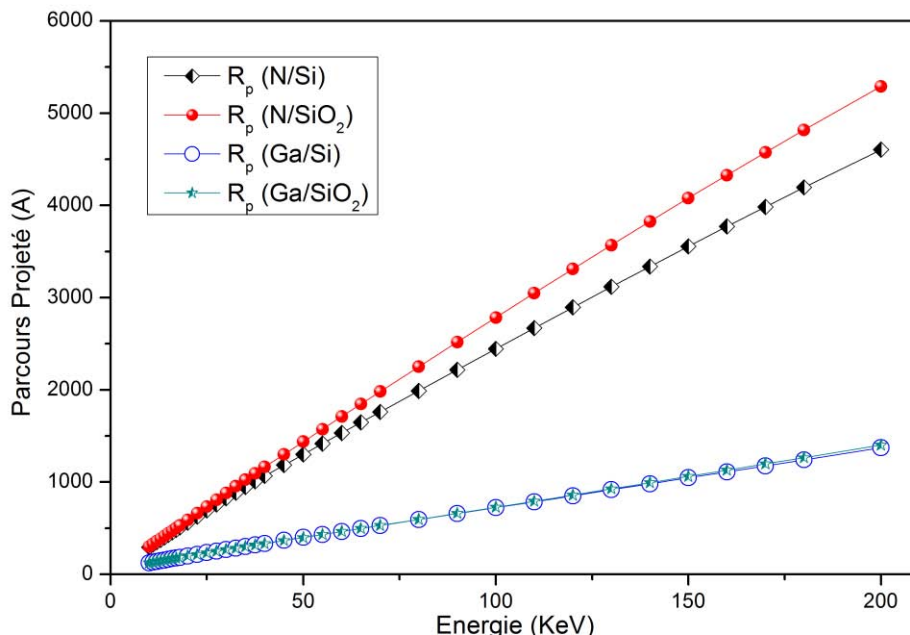


Figure IV- 3 : Comparaison du parcours projeté R_p du Ga et N dans les deux matrices hôtes SiO_2 et Si.

Il est à noter que l'azote, étant l'élément le plus léger, présente un parcours projeté plus important que celui du gallium dans les deux matrices, SiO_2 et Si. On observe également que, pour les éléments lourds, le parcours projeté est moins influencé par la matrice hôte que pour les éléments légers. Il convient de souligner que le parcours projeté de l'azote dans la silice est légèrement supérieur à celui dans le silicium, ce qui peut s'expliquer par la différence de densité entre les deux matrices (SiO_2 : 2,2 g/cm³ et Si : 2,321 g/cm³). Nous pouvons donc en conclure que les dopants pénètrent plus profondément dans la matrice la moins dense.

En comparant la déviation standard des deux éléments implantés dans les matrices hôtes de SiO_2 et de Si, représentée dans la Figure IV-4, on constate que la variation de ΔR_p pour l'azote est plus sensible à la matrice de SiO_2 qu'à celle de Si. À l'inverse, pour le gallium, la variation de ΔR_p est plus sensible à la matrice de Si qu'à celle de SiO_2 .

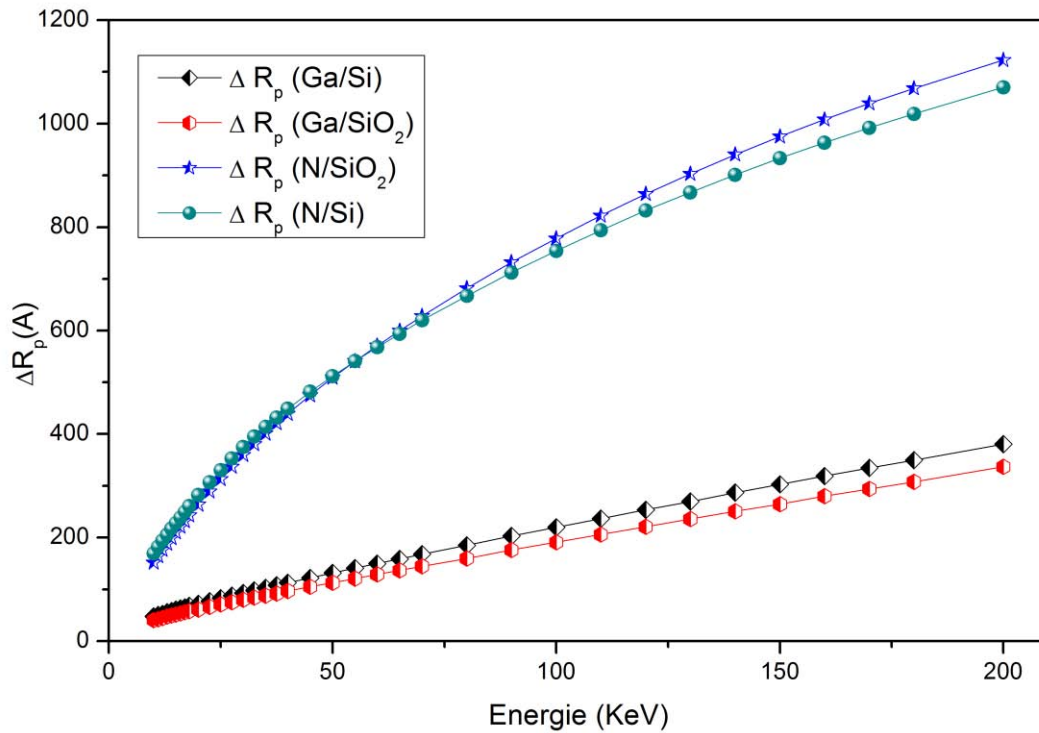


Figure IV- 4 : Comparaison de la déviation standard ΔR_p , du Ga et N dans les deux matrices hôtes SiO_2 et Si.

IV.3.2. Simulation du Facteur de pulvérisation F_s

Le facteur de pulvérisation, ou *sputtering*, reflète le taux d'éjection des atomes cibles en surface sous l'effet des transferts d'énergie élastique. Il est caractérisé par un coefficient F_s , correspondant au « nombre d'atomes éjectés par ion incident ». Le coefficient F_s dépend des masses M_1 et M_2 , qui représentent respectivement la masse du dopant et celle de l'atome cible, ainsi que de l'énergie du dopant, E .

Ce facteur atteint sa valeur maximale à une énergie correspondant au maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire. L'épaisseur de matière pulvérisée, x_s , est liée au coefficient F_s , à la *fluence* du dopant Φ_{Dopant} (at/cm²), et à la densité du substrat $D_{matrice}$ (at/cm³), selon la relation suivante :

$$x_s = F_s \frac{\Phi_{Dopant}}{D_{matrice}} \quad (IV-1)$$

L'érosion superficielle (pulvérisation) est donc le seul phénomène qui limite véritablement la quantité d'atomes pouvant être introduits dans un matériau par implantation.

Il existe plusieurs régimes de pulvérisation : le régime de simple collision, le régime de cascades linéaires, le régime de pointe thermique et la vaporisation. Dans le cas de fortes doses, de faisceaux intenses ou d'ions lourds, le phénomène de pulvérisation entraîne l'érosion du matériau, et doit être pris en compte [2]

Les résultats du calcul du facteur d'érosion (*sputtering*) des deux éléments, Ga et N, dans les matrices hôtes SiO_2 et Si, sont illustrés dans les figures IV-5, IV-6, IV-7 et IV-8. Les figures IV-5 et IV-6 montrent l'évolution détaillée du facteur de *sputtering* du gallium et de l'azote dans la matrice de silice. Ces résultats mettent clairement en évidence la contribution de chaque élément dopant au phénomène d'érosion du silicium et de l'oxygène de la matrice hôte.

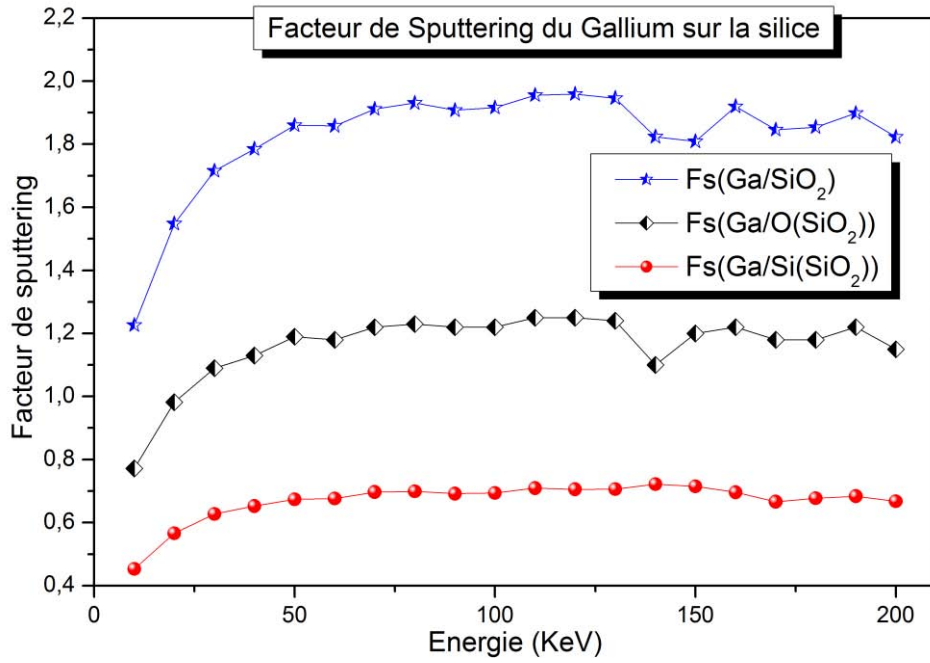


Figure IV-5 : Facteur d'érosion détaillé du gallium dans la matrice hôte SiO_2 .

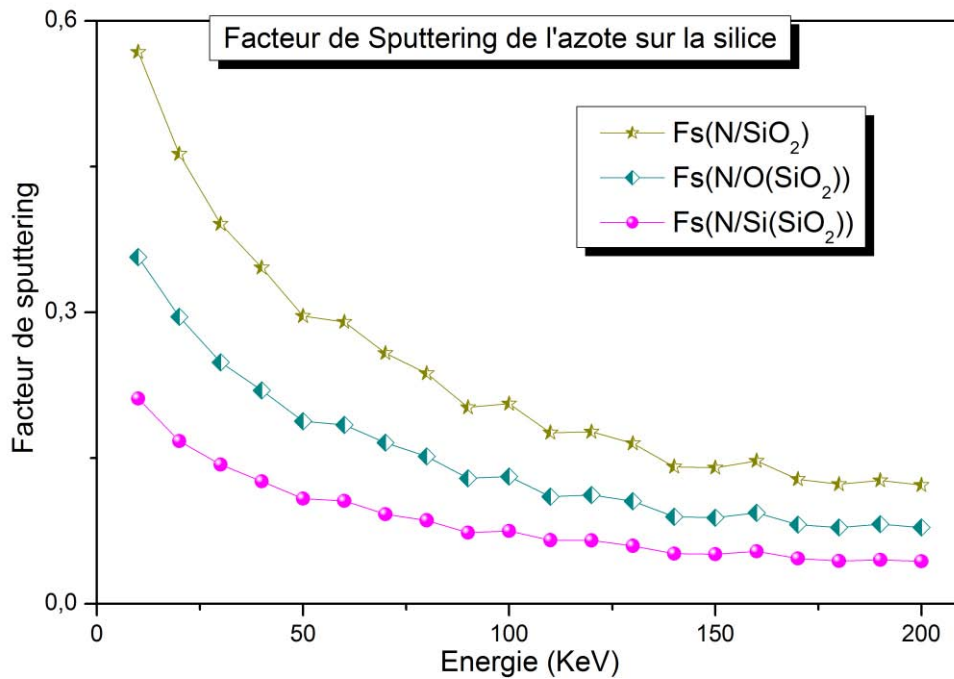


Figure IV- 6 : Facteur d'érosion détaillé de l'azote dans la matrice hôte SiO_2 .

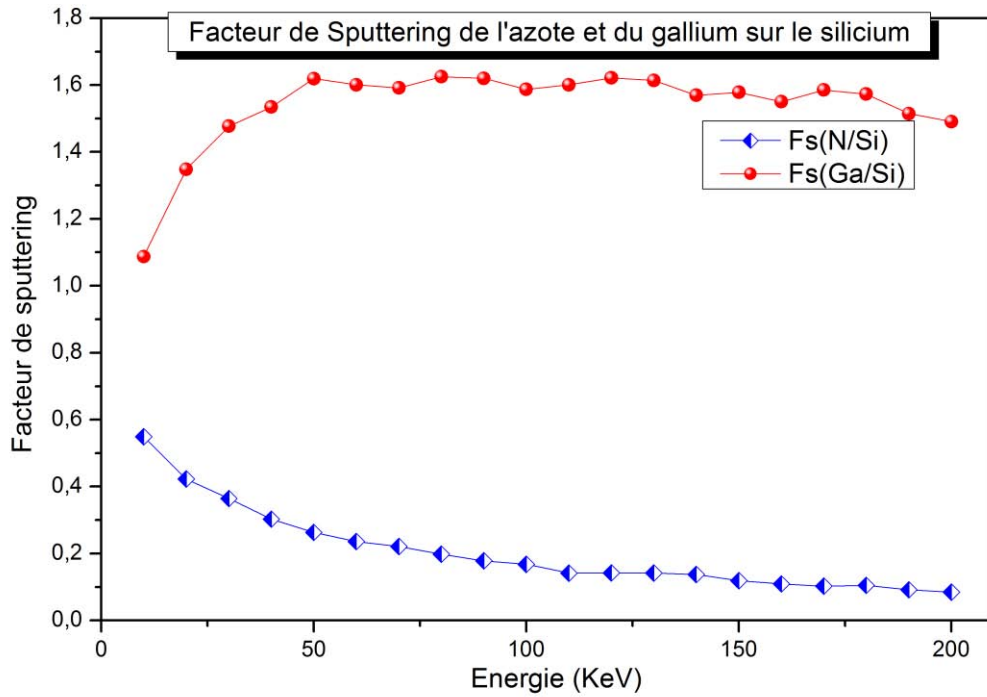


Figure IV- 7 : Comparaison entre les deux facteurs d'érosion du gallium et de l'azote dans la matrice hôte Si.

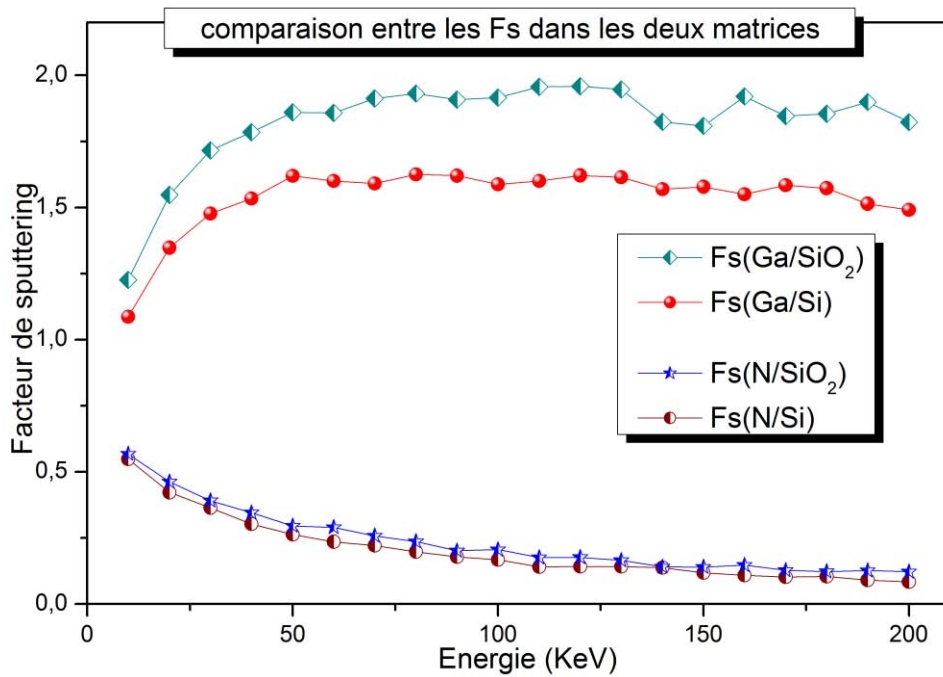


Figure IV-8 : Comparaison entre les deux facteurs d'érosion du gallium et de l'azote dans les matrices hôte SiO₂ et Si.

Il est à noter que l'élément dopant le plus lourd présente un facteur d'érosion plus élevé (Figures IV-7 et IV-8). Cependant, dans la composition de la matrice cible, l'élément le plus léger contribue davantage au facteur de *sputtering* global (Figure IV-5).

Le facteur de *sputtering* du gallium dans la silice augmente progressivement jusqu'à atteindre une certaine stabilité autour de 1.8 tandis que celui de l'azote suit un comportement inverse, diminuant jusqu'à environ 0.1.

Pour les ions de Ga, la croissance rapide et quasi-linéaire du facteur d'érosion à de faibles énergies d'incidence a déjà été observée pour d'autres éléments et a été prédite par la théorie de Sigmund à basse énergie (Sigmund [3] ; Smentkowski [4]). En effet, à très faibles énergies, peu d'atomes sont mis en mouvement, et les interactions de l'ion incident avec la cible sont régies par le régime de collision simple. En revanche, à des énergies proches du keV, l'énergie de l'ion incident devient suffisante pour induire des cascades de collisions, facilitant ainsi l'émission de matière (Si Mohammed [5], Belaich [6])

IV.4. Programme Dynamique d'Optimisation des Profils Plats

Dans cette partie nous avons étudié, d'une façon plus approfondie, les résultats de la simulation des conditions d'implantation ionique. Cette étude nous a permis de réaliser une base de données des paramètres : R_p , ΔR_p et F_s des éléments Ga et N implantés dans les matrices hôtes SiO_2 et Si, dans le but de construire leurs profils plats. Notons ici qu'il faut mettre en évidence le phénomène de pulvérisation de la matière et éviter la dilution des dopants dans les matrices hôtes en limitant leurs doses par un rapport de 10%.

IV.4.1. Fonction Gaussienne et Effet de Sputtering

Le programme dynamique que nous avons adopté dans cette section pour optimiser les profils plats des dopants dans les matrices hôtes permet de prendre en compte les modifications réelles subies par les substrats, afin d'intégrer ces changements dans les calculs ultérieurs selon un organigramme bien défini. Pour atteindre cet objectif, il est indispensable de présenter certaines notions physiques préliminaires.

A. Fonction Gaussienne

Les profils d'implantation sont simulés par des fonctions gaussiennes, la fonction gaussienne est donnée par la formule suivante (voir la Figure IV-9) :

$$\phi(x) = \frac{C_0}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p}\right)^2\right) \quad (IV-2)$$

Où C_0 est la fluence du dopant en ($at./cm^2$) « elle représente l'intégral de la gaussienne », R_p et ΔR_p sont le parcours et la déviation standard du projectile et ϕ représente la concentration du dopant en ($at./cm^3$).

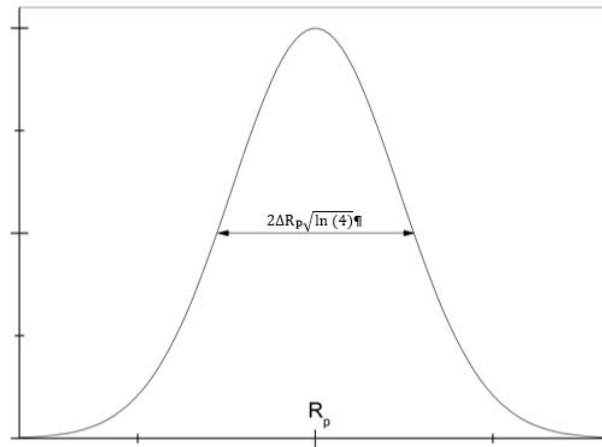


Figure IV- 9 : Forme de la fonction gaussienne.

B. Effet du Sputtering sur le Profil Final de l'implantation Ionique

Cet effet est illustré sur la Figure IV-10 qui présente la simulation de l'évolution du mécanisme d'érosion à la surface du substrat et le décalage des fonctions gaussiennes suivant l'ordre d'implantation.

Il convient de noter que la mise en évidence de cet effet dans nos calculs nous a permis de déterminer la distribution réelle des dopants dans le substrat, fournissant ainsi des informations précises sur l'état de surface de notre échantillon. Cela nous permet d'estimer de manière optimisée les doses d'implantation afin d'éviter le risque de perte totale de matière. Le profil final implanté, simulé en tenant compte de l'effet d'érosion, diffère considérablement de celui simulé sans cet effet (voir Figure IV-11). Il est moins intense, plus large, et décalé vers la surface.

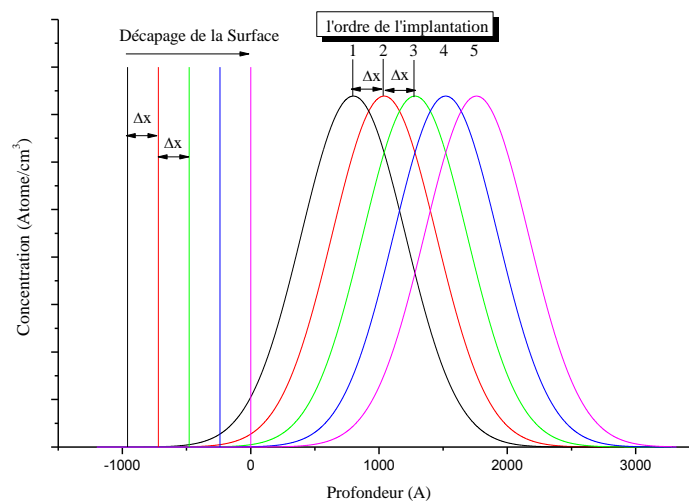


Figure IV-10 : Effet de l'érosion «sputtering» sur le substrat et les profils implantés.

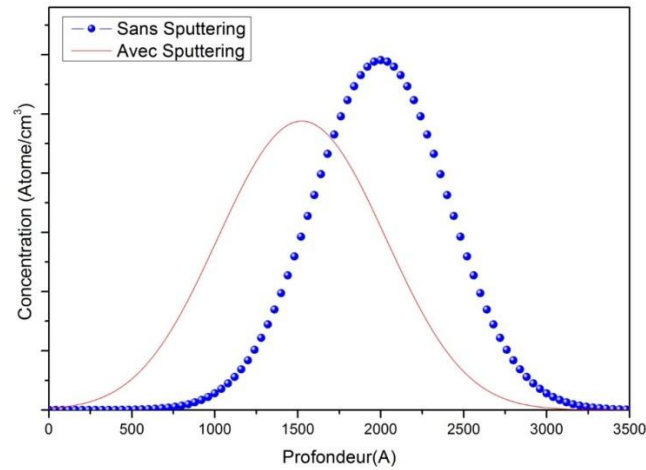


Figure IV-11 : Comparaison entre deux profils « sans et avec érosion ».

VI.4.2. Simulation Dynamique des Profils Implantés

Dans notre travail nous avons simulé le profil implanté par $N=20$ profils gaussiens (Figure IV-12). Chaque profil d'ordre i est caractérisé par l'équation suivante :

$$\phi_i(x) = \frac{C_0}{N\Delta R_p\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x + \sum_{j=1}^i x_j - R_p}{\Delta R_p}\right)^2\right) \quad (IV-3)$$

$$\phi_{\text{Total}}(x) = \sum_{i=1}^N \phi_i(x) = \frac{C_0}{N\Delta R_p\sqrt{2\pi}} \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x + \sum_{j=1}^i x_j - R_p}{\Delta R_p}\right)^2\right) \quad (IV-4)$$

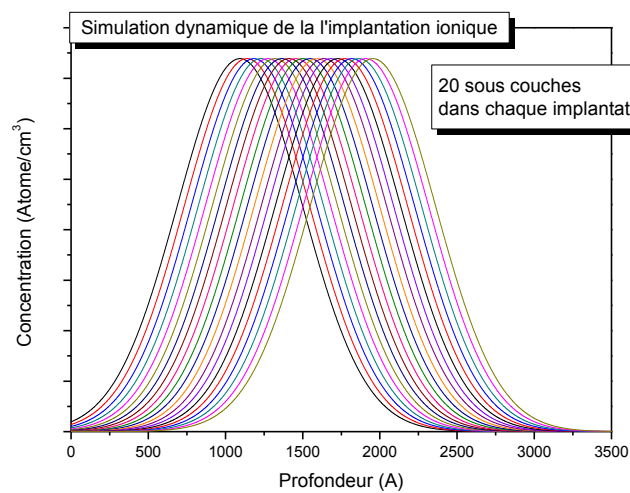


Figure IV-12 : Simulation par 20 profils gaussiens pour chaque implantation.

La perte en matière du dopant dans la matrice hôte due à l'effet d'érosion peut être calculée par la relation suivante :

$$C_{\text{Perdue}} = C_0 - \int_0^{+\infty} \Phi_{\text{Total}}(x) dx \quad (\text{IV-5})$$

Ce phénomène est illustré à la Figure IV-13, où la perte de matière est représentée par la zone noire délimitée à l'extrémité du profil.

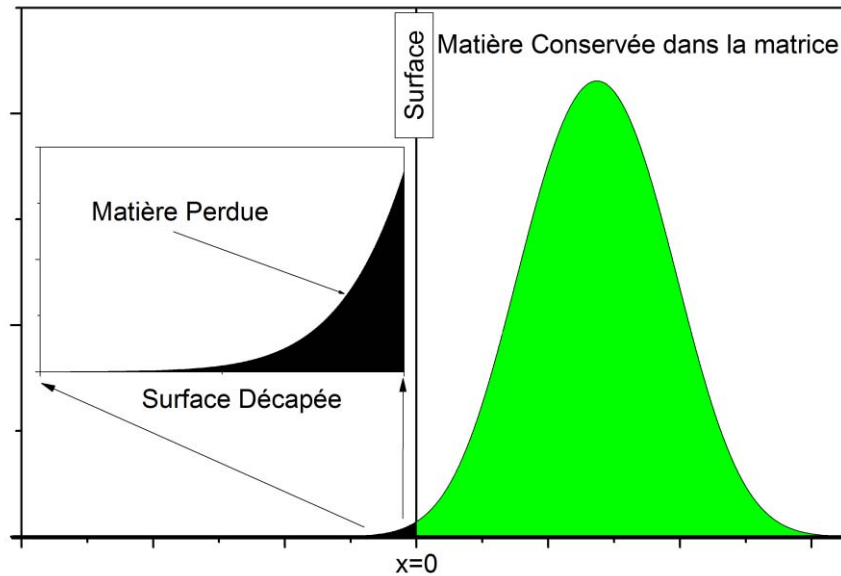


Figure IV- 13 : Matière perdue sous l'effet d'érosion « sputtering ».

Pour établir les profils plats des dopants dans les matrices hôtes, nous avons représenté chaque élément par un maximum de trois profils gaussiens, en nous basant sur la base de données des paramètres d'implantation étudiés précédemment et en tenant compte du phénomène d'implantation dynamique. Ces profils sont optimisés par l'ajustement des paramètres liés aux conditions d'implantation ionique.

L'objectif de ces profils plats est d'accroître la probabilité de formation de nanoparticules de GaN homogènes et bien réparties sur l'ensemble de la couche implantée. L'organigramme du programme dynamique utilisé pour calculer les profils implantés est illustré à la Figure IV-14.

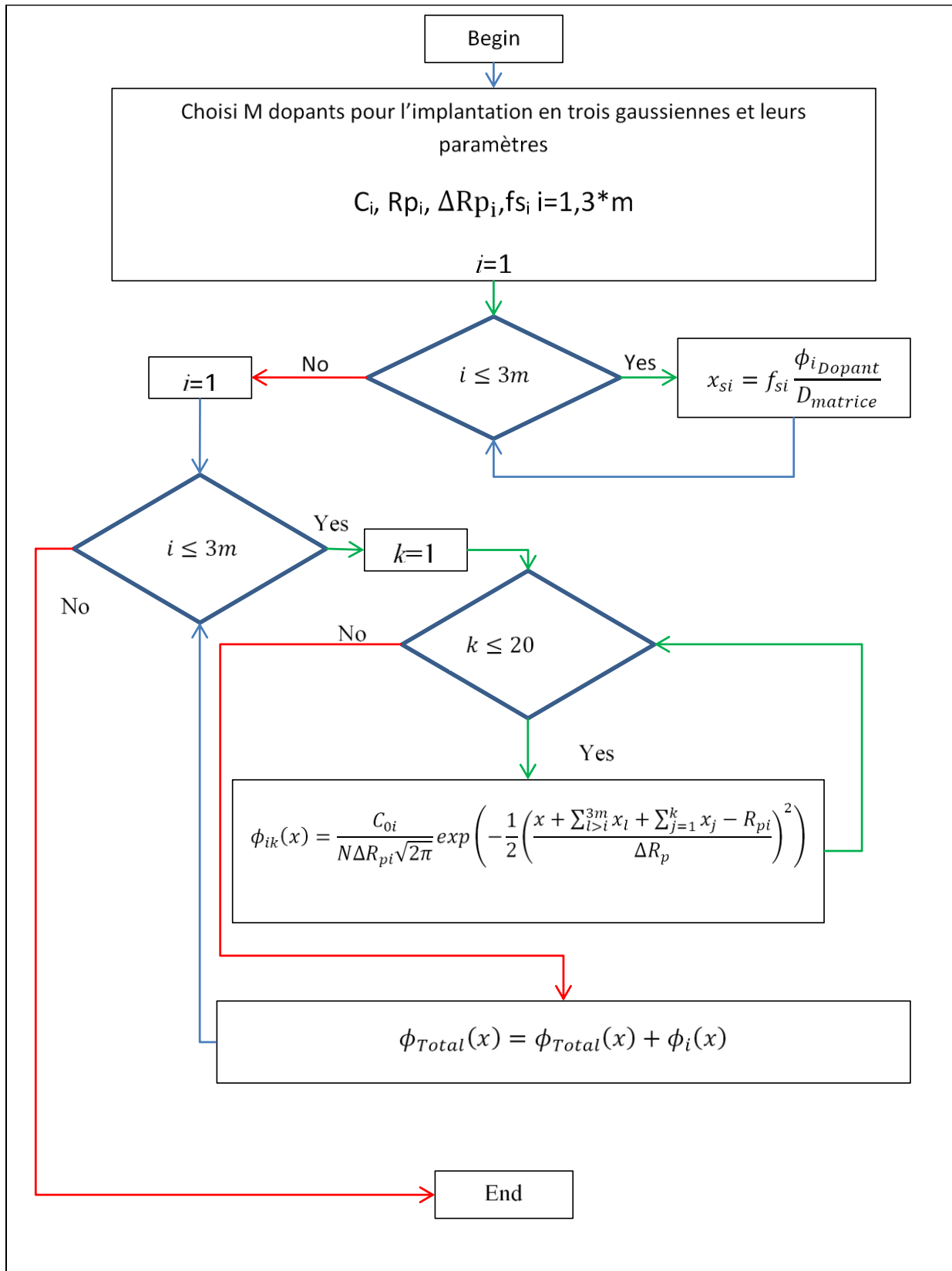


Figure IV- 14 : Organigramme du programme adopté pour la simulation dynamique des profils d'implantation ionique.

IV.5. Application du Programme Dynamique et Optimisation des Paramètres d'Implantation

Cette partie présente une application directe du programme dynamique dans lequel nous avons modélisé la distribution des dopants en profondeur dans deux matrices par implantation ionique. La procédure suivie consiste à co-implanter le gallium et l'azote en profils plats dans deux matrices hôtes, SiO₂ et Si, pour des applications en optoélectronique et photoluminescence.

Le choix de la fluence de chaque gaussienne est déterminé par la concentration locale introduite par chaque élément, qui ne doit pas dépasser la limite de solubilité de cet élément dans la matrice (généralement entre 5 % et 10 %) afin d'éviter sa précipitation. Un second critère à vérifier est que la perte de matière implantée et l'épaisseur érodée de la matrice hôte ne doivent pas excéder 10 % à 15 % maximum (Chemam [7]).

IV.5.1. Simulation de la co-implantation de gallium et de l'azote dans le silicium (Si)

Le but de cette simulation est de réaliser une co-implantation de gallium et d'azote avec des profils plats jusqu'à une profondeur de 100 nm dans une matrice de silicium. La simulation consiste à introduire chaque élément individuellement (Ga et N) par trois profils gaussiens maximum. Les résultats de cette simulation sont illustrés dans le *Tableau IV-1*.

Nous avons déterminé le facteur d'érosion (sputtering) par SRIM qui sont illustrées sur le tableau IV-1 et en appliquant la relation (Eq. IV-1) nous avons calculé l'épaisseur totale de la couche décapée qui est d'une valeur de 28.29 nm:

La *Figure IV-15* présente les profils gaussiens implantés de chaque élément, ainsi que leurs profils totaux. Dans la *Figure IV-16*, il est clairement démontré que la superposition des deux profils totaux, Ga et N, illustre un bon recouvrement entre les deux profils. La dose totale finale réelle de gallium et d'azote s'élève à $\cong 7.20 \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$, avec un taux de perte de 0,83% et 3,01% pour le gallium et l'azote, comme indiqué dans les tableaux (*Tableau IV-1* : et *Tableau IV-2* :).

Tableau IV- 1: Les paramètres d'implantation de Ga et N en profils plats dans le Silicium.

Simulation d'une implantation de GaN par profils plats dans Si					
Atome	N		Ga		
Energie (keV)	50	20	180	80	40
Dose ($10^{+16} \text{ at./cm}^2$)	5.60	1.90	5.20	1.20	0.80
Facteur de sputtering	0.35	0.35	1.6	1.6	1.6
Couche décapé(Å)	39.20	13.30	166.40	38.40	25.60
Couche Décapée par ion(Å)	52.50		230.40		
Couche Décapée Finale (Å)	282.90				

Tableau IV- 2: Les valeurs théoriques, réelles et les taux de pertes d'implantation du Ga et de l'azote dans le Silicium.

	Dose (at./cm ²)			Taux de perte
	Théorique	Réelle	Perdue	
Ga	$7,20 \times 10^{16}$	$7,14 \times 10^{16}$	$5,98 \times 10^{14}$	0,83%
N	$7,50 \times 10^{16}$	$7,27 \times 10^{16}$	$2,26 \times 10^{15}$	3,01%

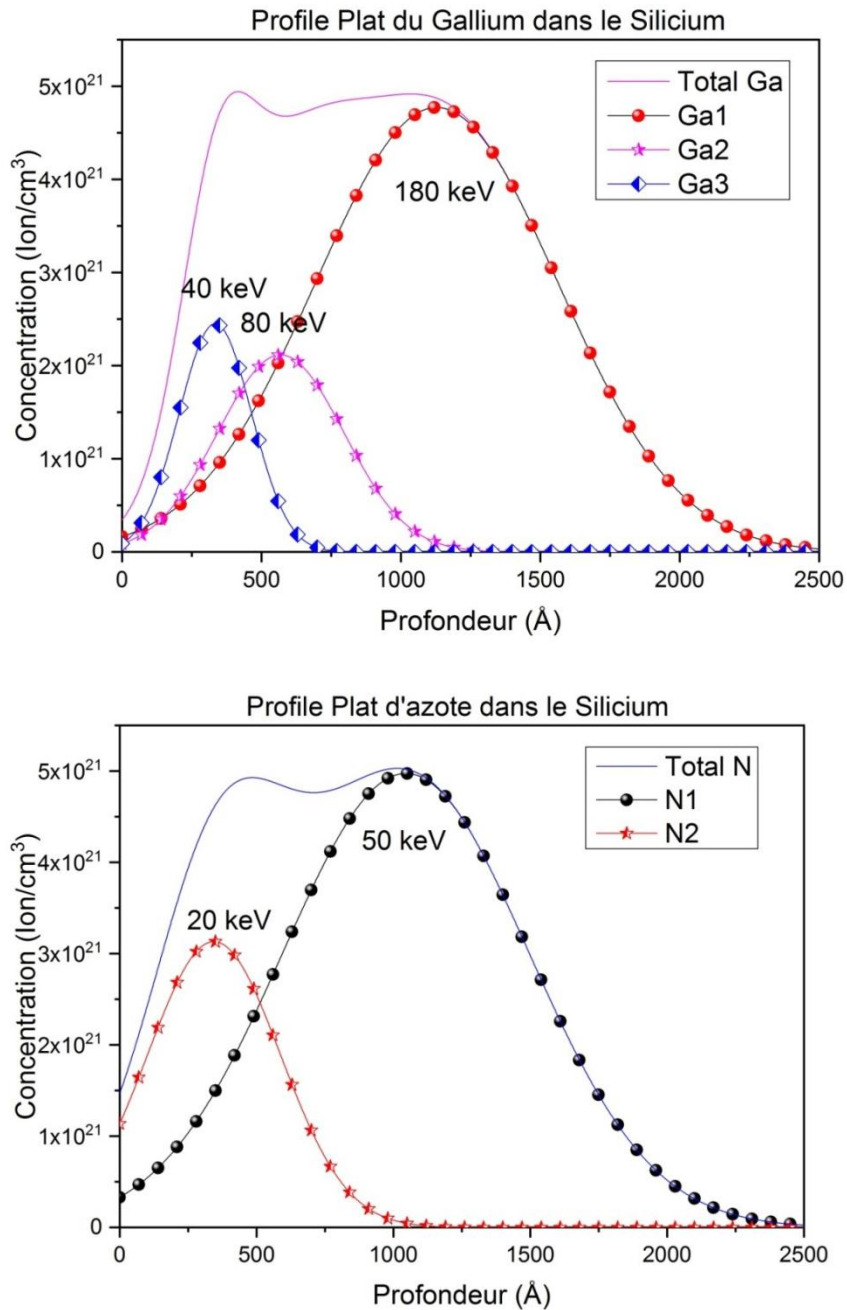


Figure IV- 15 : profils plats obtenus à partir des profils Gaussiens dans le silicium pour chaque dopant Gallium et Azote.

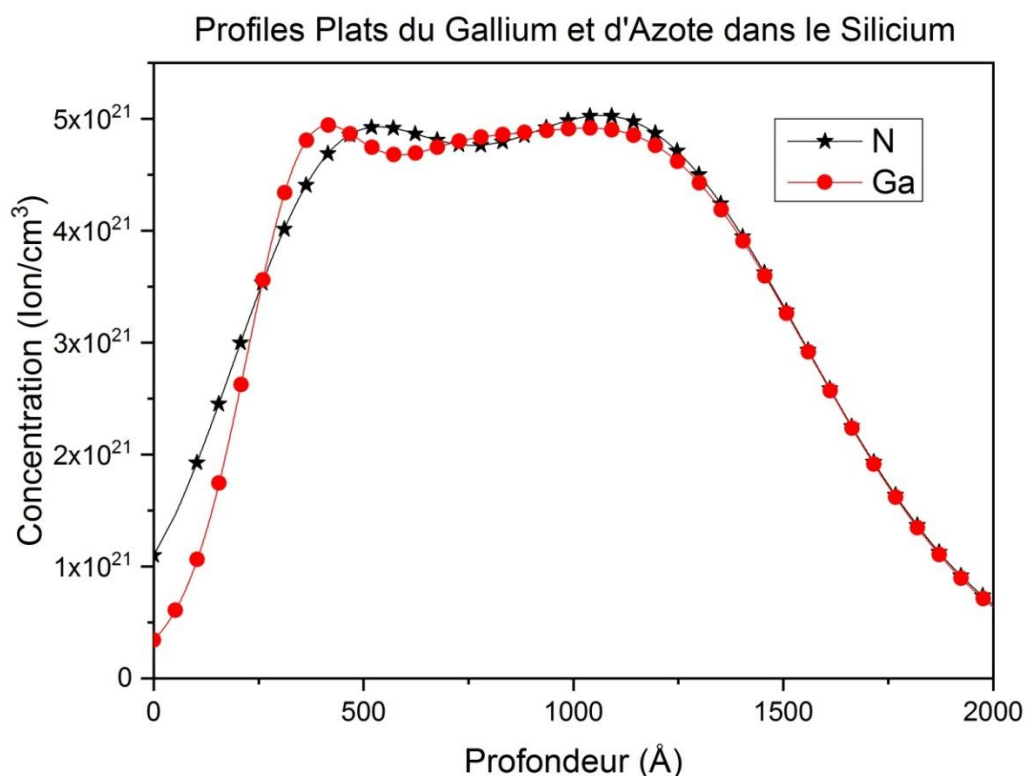


Figure IV- 16 : Profils totaux obtenus par simulation de l'implantation du gallium et de l'azote dans le silicium

IV.5.2. Simulation de la co-implantation de gallium et de l'azote dans la silice (SiO₂)

La deuxième partie consiste à simuler une co-implantation successive d'ions de Ga et N à différentes énergies, selon trois profils gaussiens, les résultats de cette simulation sont rapportés dans le Tableau IV-3. Le facteur de sputtering calculé est de 0.45 pour l'azote et 1,8 pour le gallium ce qui se traduit par un taux de perte de 2.42% pour l'azote et 0.60 % pour le gallium, avec une couche décapée d'environ 28.07 nm (voir *Tableau IV-3*), le calcul est comparable à celui effectué dans la première partie, avec les valeurs de R_p et ΔR_p présentées sur la Figure IV-1.

La dose totale théorique de l'implantation est de $8.2 \times 10^{16} \text{at/cm}^2$ pour le gallium et $8.5 \times 10^{16} \text{at/cm}^2$ pour le nitrure avec un taux de perte de 0,60% et 2,42% pour le gallium et l'azote, comme indiqué dans les tableaux comme il est indiqué dans le *Tableau IV-4*.

Tableau IV- 3: Les paramètres d'implantation de Ga et N en profils plats dans SiO₂.

Simulation d'une implantation de GaN par profils plats dans SiO ₂					
Atome	N		Ga		
Energie (keV)	44	20	180	76	40
Dose (10^{+16}at/cm^2)	6.40	2.10	6.20	1.20	0.8
Facteur de sputtering	0.45	0.45	1.8	1.8	1.8
Couche décapé(Å)	43.51	14.27	168.58	32.63	21.75
Couche Décapée par ion(Å)	57,78		222,96		
Couche Décapée Finale (Å)	280,74				

Tableau IV- 4: Les valeurs théoriques, réelles et les taux de pertes d'implantation du Ga et de l'azote dans la Silice

	Dose (at/cm ²)			Taux de perte
	Théorique	Réelle	Perdue	
N	8.5x10 ¹⁶	8.29x10 ¹⁶	2.05x10 ¹⁵	2.42%
Ga	8.2x10 ¹⁶	8.15x10 ¹⁶	4.93x10 ¹⁴	0.60%

La Figure IV-17 présente les distributions gaussiennes de concentration implantées pour chaque élément, ainsi que leurs profils de concentration totaux respectifs. La superposition de ces deux profils totaux, illustrée par la Figure IV-18, démontre un bon recouvrement entre ces derniers.

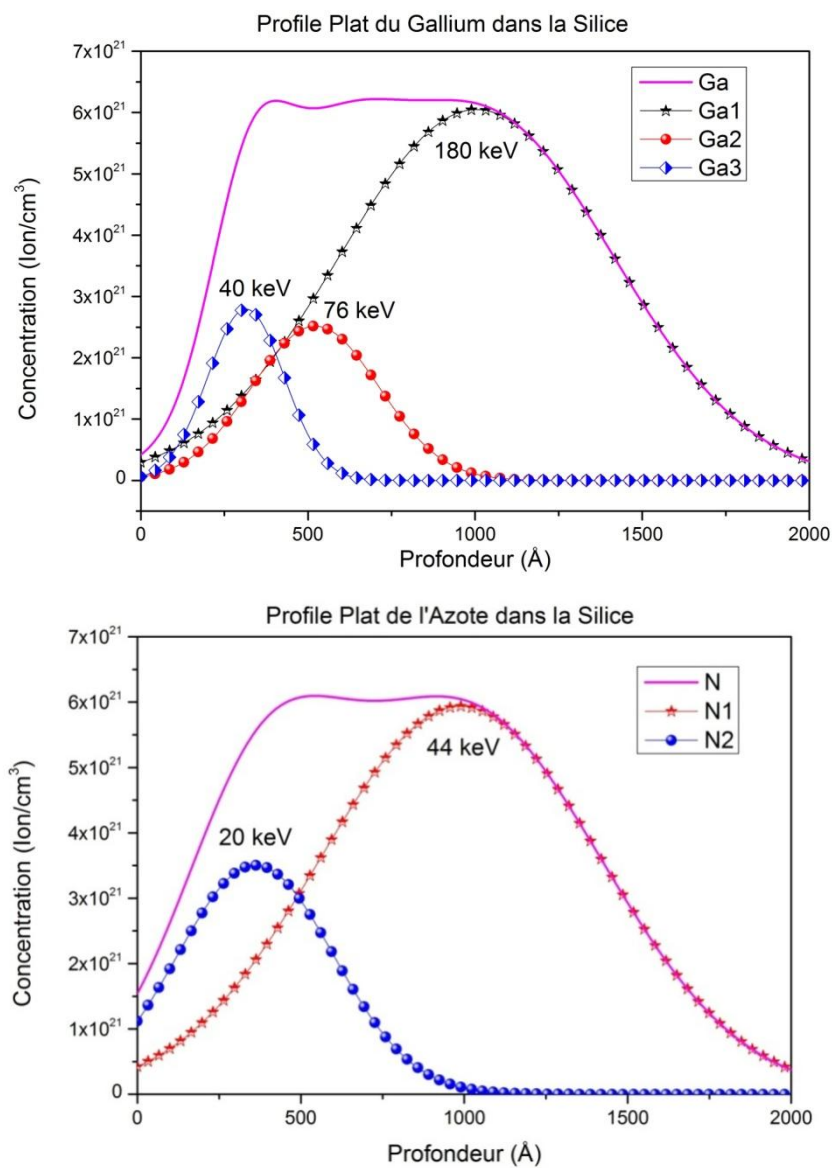


Figure IV- 17 : profils plats obtenus à partir des profils Gaussiens dans la silice pour chaque dopant Gallium et Azote.

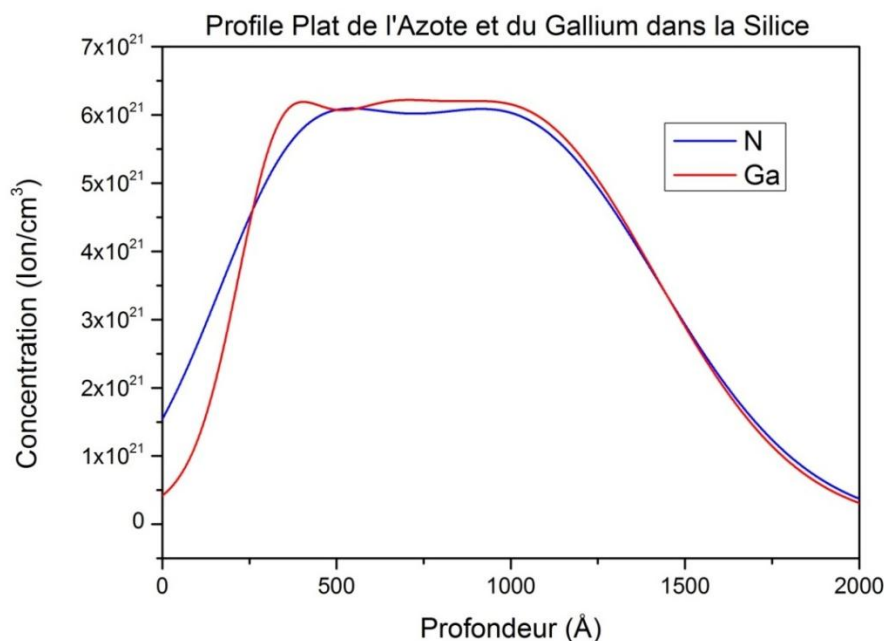


Figure IV- 18 : Profils totaux obtenus par simulation de l'implantation du gallium et de l'azote dans la silice.

IV.5.3. Validation du Modèle Théorique

L'objectif de cette section est de valider le modèle théorique que nous avons adopté pour simuler les profils plats des dopants dans les deux matrices hôtes SiO₂ et Si. Pour se faire, il est indispensable de comparer notre travail de simulation par les spectres expérimentaux RBS des NPs GaN Co-implantées dans la silice et le silicium, une étude RBS détaillée sera présentée dans la section suivante.

Cette technique d'analyse RBS (**R**utherford **B**ackscattering **S**pectrometry où bien la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford) a une capacité remarquable à déterminer avec rapidité et facilité le profil de concentration des éléments implantés (voir le chapitre II).

Les figures IV-19 et IV-20 représentent l'ajustement des profils plats expérimental et théorique du gallium implanté dans le silicium et la silice respectivement.

Concernant la validation du modèle théorique dans le cas du Ga et N implantés dans le silicium est presque parfaite. Une très bonne concordance est observée entre les deux profils. Ce résultat est très prometteur et donne preuve de la validité de notre modèle.

En revanche, la validation du modèle théorique dans le cas du Ga et N implantés dans la silice, le profil expérimental montre une migration du Ga vers les deux extrémités interface SiO₂/Si et surface du SiO₂. Ce phénomène, remarquable, peut être expliqué par l'attraction des ions du gallium provoquée par la différence du gradient entre les zones riches et les zones en dopants. Une explication plus détaillée sera discutée plus tard lorsqu'on présentera l'effet de recuit sur les spectres RBS.

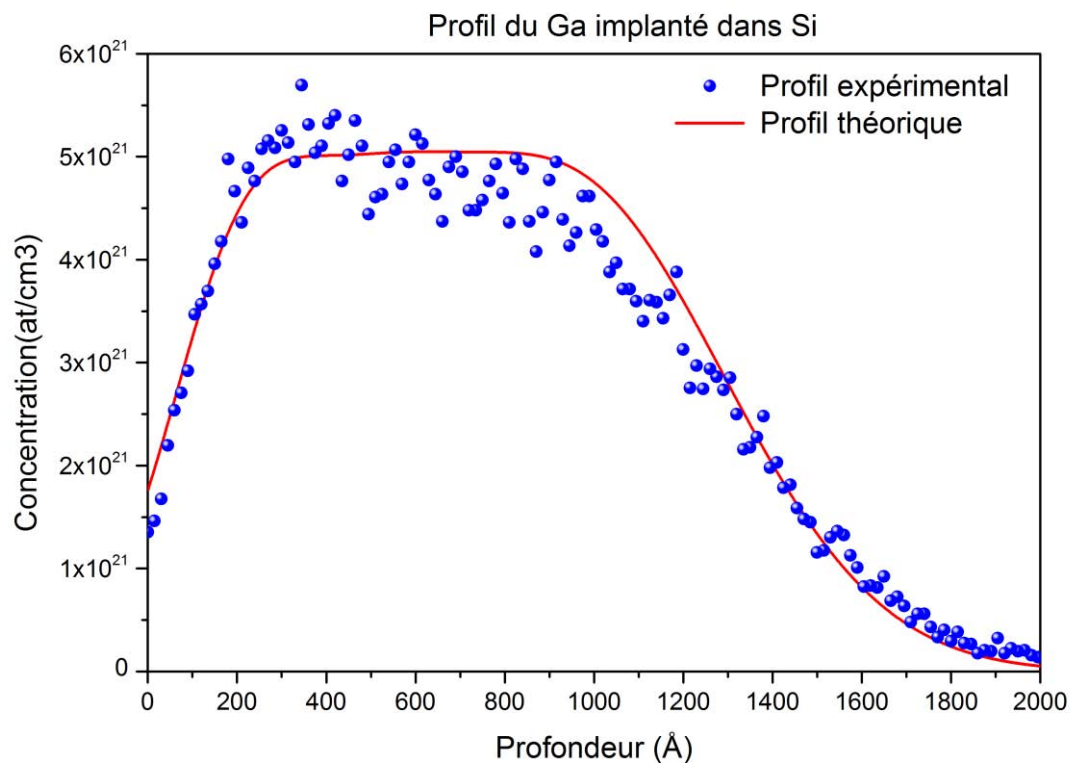


Figure IV- 19 : Profil plat théorique et expérimental de Ga/Si.

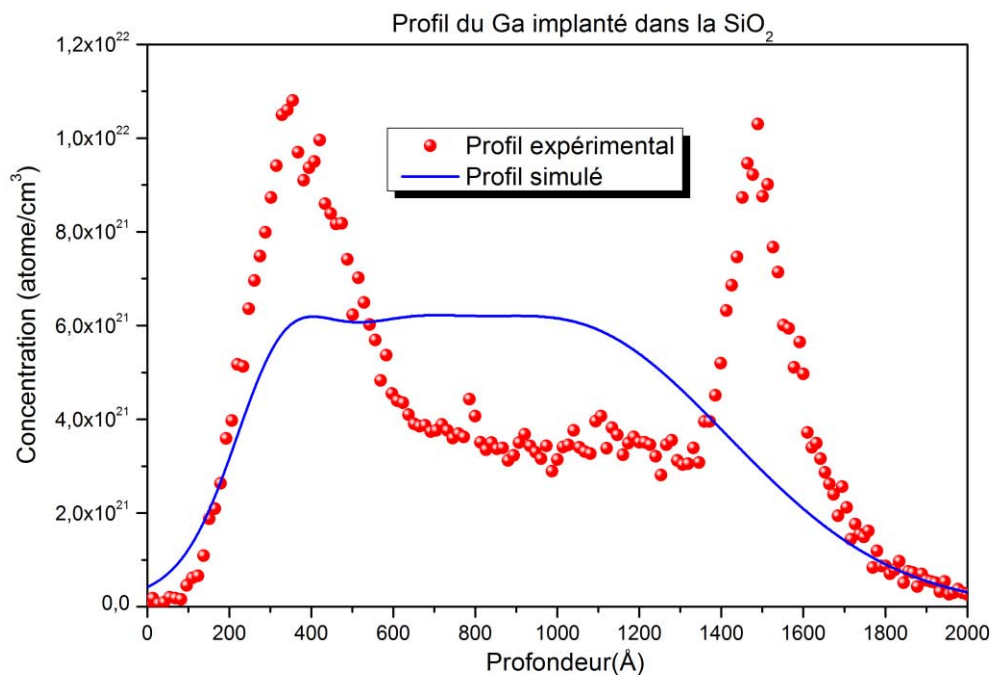


Figure IV- 20 : Profil gaussien théorique et quasi-gaussien expérimental de Ga/SiO₂.

IV.6. Préparation des échantillons

Dans notre étude, nous avons effectué l'implantation séquentielle de gallium et d'azote dans des profils plats, en utilisant deux matrices différentes. La première matrice est constituée de silicium (Si) monocristallin, dont la surface est orientée parallèlement à la direction cristallographique $\langle 100 \rangle$ et dopée de type n. Le second substrat est composé d'une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) d'une épaisseur de 206 nm, déposée sur un substrat de silicium $\langle 100 \rangle$. Ces substrats ont un diamètre d'environ 5 cm (2 pouces) et une épaisseur de $380 \pm 25 \mu\text{m}$. Ils sont recouverts d'une couche d'oxyde de silicium formée par oxydation de la surface du silicium. Après l'implantation, un traitement thermique est appliqué sous un flux d'azote à des températures comprises entre 800°C et 1100°C , pour des durées de recuit allant de 10 à 30 minutes. L'objectif de ce traitement thermique est de former le composé GaN à l'échelle nanométrique et de modifier de manière contrôlée ses propriétés physiques, chimiques, structurales, ainsi que celles de sa surface et de son interface.

IV.7. Etude RBS

Afin de vérifier expérimentalement les doses implantées ainsi que leurs profondeurs de pénétration, une simulation à l'aide du code RUMP est nécessaire pour cette simulation.

Le code RUMP a été développé par les deux doctorants L.R. Doolittle et M.O. Thompson en collaboration avec R.C. Cochran de l'université de Cornell. Le développement du code constitué une partie importante de la thèse de L.R. Doolittle [8, 9]

L'analyse RBS a été réalisée en utilisant un faisceau d'ions hélium d'une énergie de 1.5 MeV, avec une géométrie d'incidence et de détection définie respectivement par les angles $\theta = 20^\circ$ et $\phi = 40^\circ$ par rapport à la normale de la surface de l'échantillon (voir Figure IV-21). Ce choix de géométrie angulaire a permis d'optimiser une bonne résolution en profondeur lors de l'analyse RBS.

La Figure IV-21 présente les spectres expérimentaux et simulés de l'échantillon co-implanté par le gallium et l'azote sur du silicium et non recuit pour une dose de $7.2 \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$. On observe une bonne concordance entre les deux spectres simulé et expérimental. En revanche, dans le cas de l'azote, le pic n'est pas observable car la technique RBS n'est pas sensible aux éléments légers.

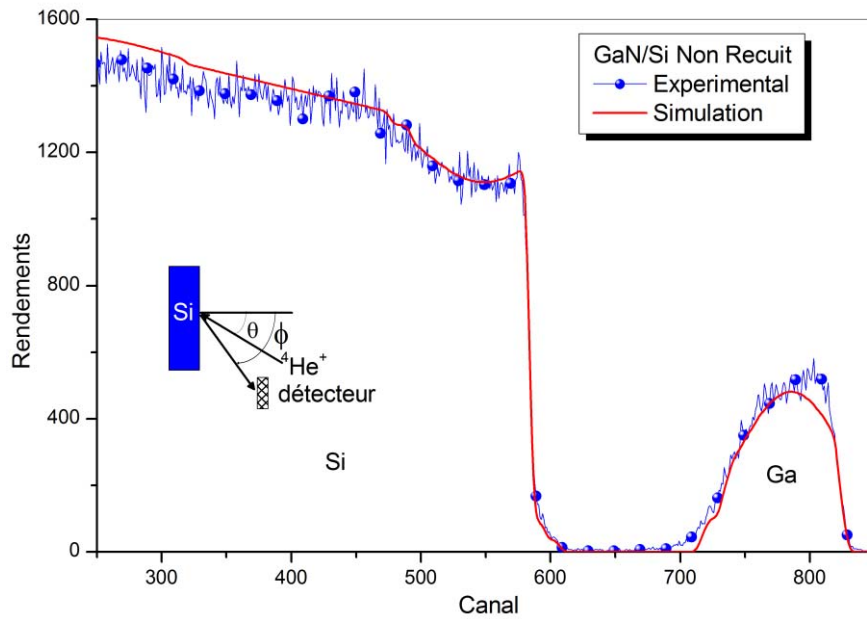


Figure IV- 21 : Simulation RBS sur un spectre de Ga et N non recuit.

La Figure IV-22 présente le spectre RBS obtenu après la co-implantation simultanée du gallium et de l'azote dans un substrat de SiO₂. Ce spectre met en évidence la contribution de chacun des éléments constitutifs de l'échantillon cible. Le signal du gallium, représenté en bleu turquoise clair, apparaît nettement séparé de ceux des autres éléments en raison de sa masse atomique beaucoup plus élevée que celles du silicium et de l'oxygène. L'oxygène et le silicium constitutifs de la silice (SiO₂) sont indiqués en vert, tandis que le silicium du substrat est représenté en blanc.

En revanche, la distribution de l'azote ne peut pas être observée, la technique RBS étant peu sensible aux éléments légers.

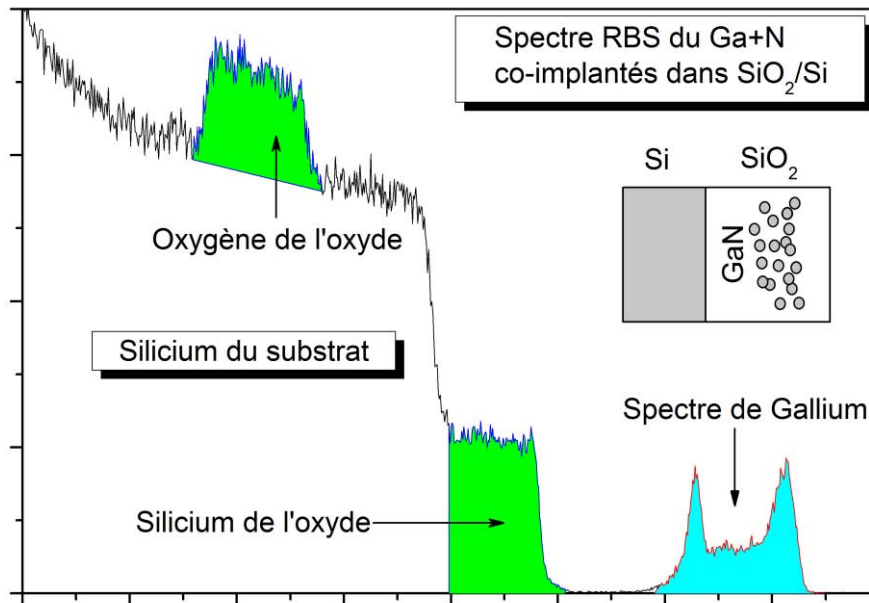


Figure IV- 22 : Méthode de simulation d'un spectre RBS de Ga et N non recuit implanté dans la silice.

La Figure IV-23 présente la simulation du spectre RBS de l'échantillon du GaN/SiO₂ non recuit. Les résultats montrent que pour avoir une bonne concordance entre le spectre RBS et celui de la simulation, il faut utiliser dans la simulation RUMP deux gaussiennes la première est localisée près de la surface à 30 nm et une seconde plus en profondeur vers 175 nm (voir Figure IV-23). Cette simulation nous a également permis de déterminer l'épaisseur réelle de la couche de SiO₂, qui est d'environ 175 nm. Cependant, l'épaisseur initiale de cette couche, mesurée par ellipsométrie optique avant implantation, était d'environ 200 nm. Cette différence de 25 nm correspond à peu près de l'épaisseur de la partie superficielle de la couche qui a été décapée lors du procédé d'implantation, selon nos calculs qui vaut 28 nm (voir le Tableau IV-3).

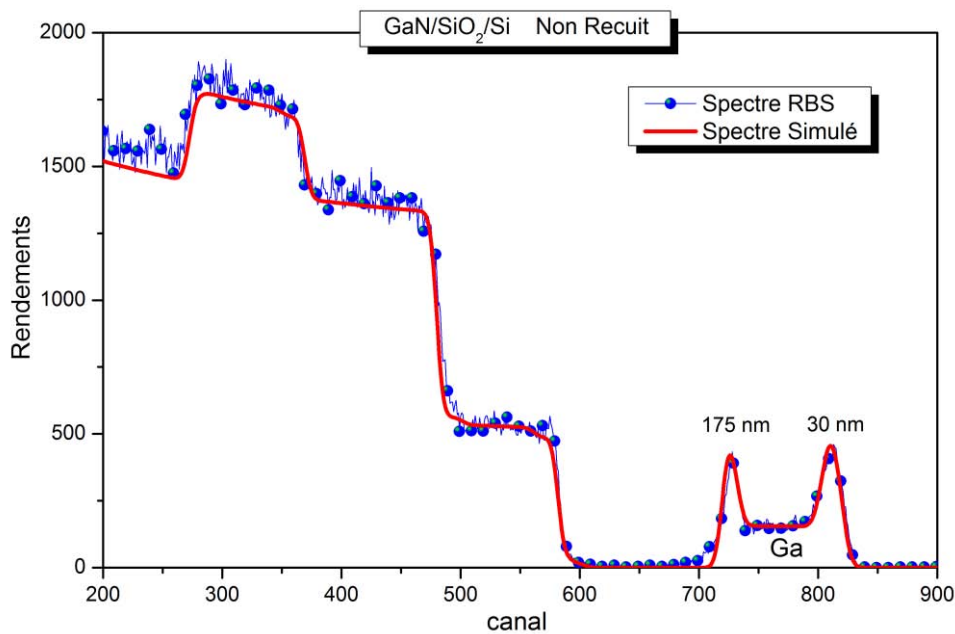


Figure IV- 23 : Simulation RBS sur un spectre de Ga et N non recuit.

IV.8. Effet du traitement thermique

Le recuit est une étape indispensable pour la suite de notre étude, car il permet de réaliser deux objectifs.

- Le premier consiste à corriger les défauts introduits lors de l'implantation et à restaurer la cristallinité du réseau.
- Le deuxième objectif est d'activer les éléments implantés en les plaçant sur des sites substitutionnels, ce qui permet au dopant de contribuer efficacement à la conductivité électrique en libérant ou en acceptant un électron.

Pour cette raison, des traitements thermiques ont été réalisés sous un flux d'azote à des températures comprises entre 800°C et 1100°C, avec des temps de recuit variant de 10 à 30 minutes pour les deux séries d'implantations.

Pour la première série, Les Figures (IV-24, IV-25) présentent les spectres RBS (uniquement la partie de gallium) des échantillons recuits de 900°C jusqu'à 1100°C pendant des temps variant de 10 min à 30 min. Les spectres RBS ont mis en évidence une migration significative du gallium en profondeur, ainsi qu'une exo diffusion importante de ces éléments selon les conditions de recuit. Cette perte atteint 98,45% en fonction de la température et de la durée de recuit(voir le Tableau IV-5). Cette perte limite significativement le travail sur cette série et surtout pour les mesures de photoluminescence (PL) utilisées pour l'étude optique.

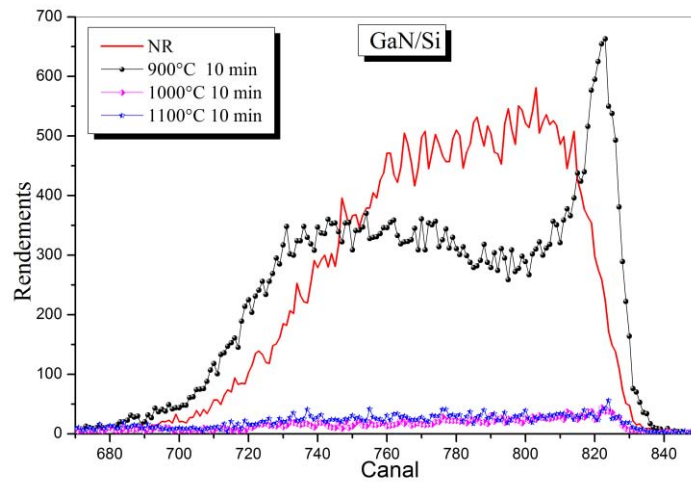


Figure IV- 24 : Spectres RBS des échantillons co-implanté par GaN/Si à une dose de $7,2 \times 10^{16}$ at./cm²subi un recuit isochrone de 10 min.

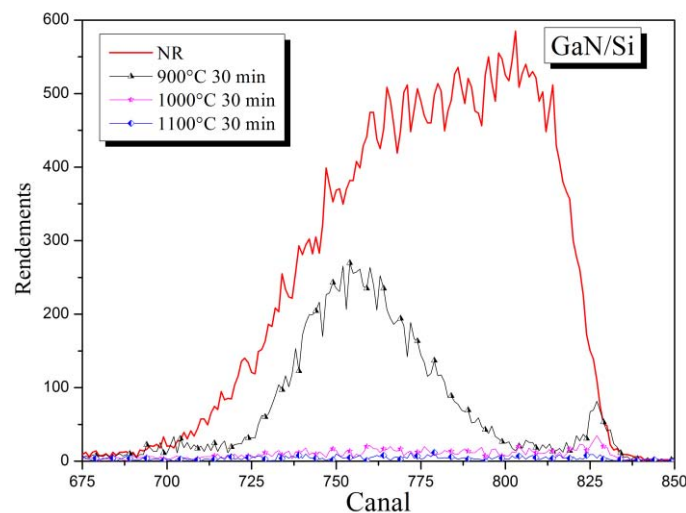


Figure IV- 25 : Spectres RBS des échantillons co-implanté par GaN/Si à une dose de $7,2 \times 10^{16}$ at./cm²subi un recuit isochrone de 30 min.

Tableau IV- 5: Taux de perte du Ga dans Si en fonction de la température et temps de recuit

Recuits	Taux de perte (%)	
	10 min	30 min
NR	0	0
900°C	3.85	73.35
1000°C	94.19	96.57
1100°C	96.42	98.45

Dans la deuxième série, GaN implanté dans la silice, on a réalisé les mêmes conditions de recuits donc un recuit allant de 800°C à 1100°C, pour des temps de recuit variant de 10 min à 30 min sous un flux d'azote.

L'analyse RBS réalisée sur les échantillons de GaN implantés dans SiO₂ (voir les figures (IV-26, IV-27, IV-28) montrent une éventuelle réaction chimique peut être produite entre les deux dopants gallium et azote. Cette conclusion est fondée sur les observations effectuées sur les spectres RBS on remarque une migration des dopants vers l'interface et la surface avec une perte moins importante de gallium en fonction des conditions de recuit que celle observé dans le silicium.

L'apparition d'une distribution bimodale du gallium et de l'azote (n'est pas observable), un résultat similaire a été rapporté lors de l'implantation de ZnTe dans du SiO₂[10]. Ce phénomène peut s'expliquer par deux mécanismes de croissance des nanoparticules : le mûrissement d'Ostwald et la décomposition spinodale. Dans ces deux mécanismes, les dopants diffusent vers des régions présentant des gradients de concentration, conduisant à la formation de nanoparticules à la fois près de la surface et de l'interface. Les calculs antérieurs de Reiss [11] prédisent ce phénomène, qui semble être un effet d'auto-organisation intrinsèque des nanocristaux via le mécanisme de mûrissement d'Ostwald dans les systèmes inhomogènes[12-14]. Aucune évolution spectaculaire de ces deux bandes n'est observée en fonction du temps de recuit, à l'exception de l'élargissement de la seconde bande.

L'évolution de la quantité de gallium résiduelle dans le substrat a été étudiée en fonction des différentes conditions de recuit. Les résultats, présentés dans le *Tableau IV-6*, montrent un taux de perte en gallium modéré et acceptable. Cela permet de conclure que l'exodiffusion est moins importante que celle trouvée dans la première série.

L'analyse par spectrométrie Rutherford (RBS) post-traitement thermique permet de conclure que la série au GaN implanté dans la silice présente les résultats les plus probants. En conséquence, cette série fera l'objet de nos prochaines investigations.

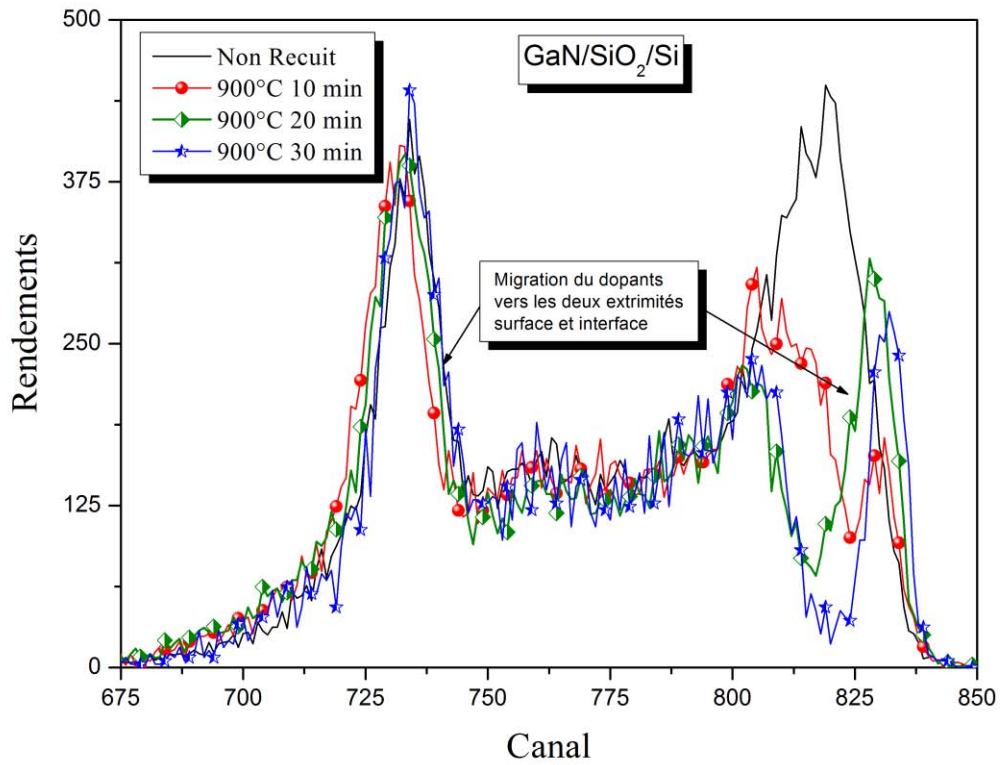


Figure IV- 26 : Spectres RBS des échantillons Co-implanté par GaN/SiO₂ à une dose de $8,2 \times 10^{16}$ at./cm² subi un recuit isotherme à 900°C.

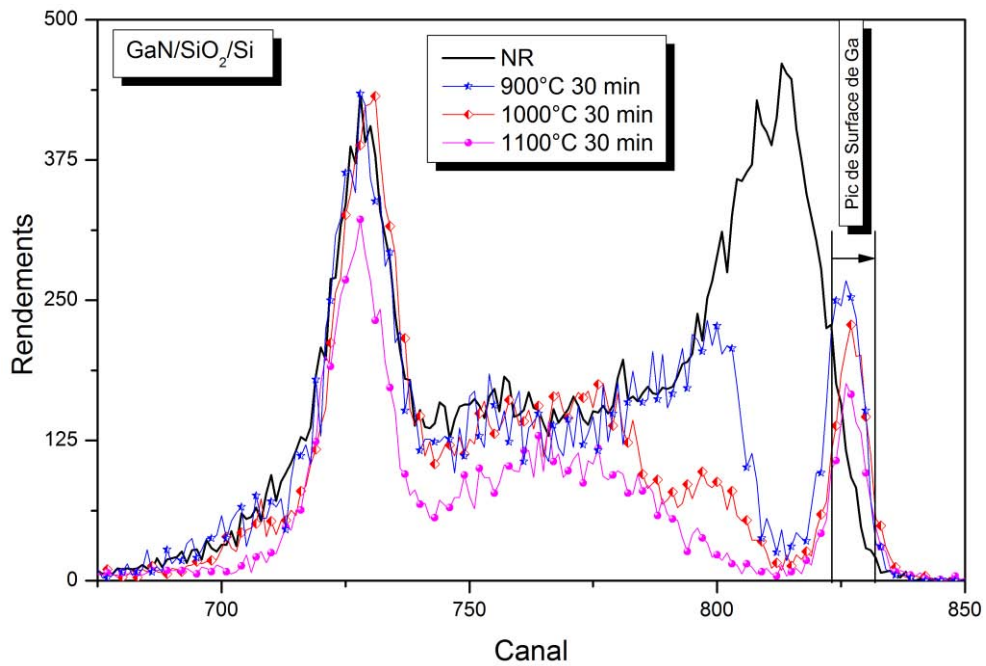


Figure IV- 27 : Spectres RBS des échantillons Co-implanté par GaN/SiO₂ à une dose de $8,2 \times 10^{16}$ at./cm² subi un recuit isochrone de 30 min.

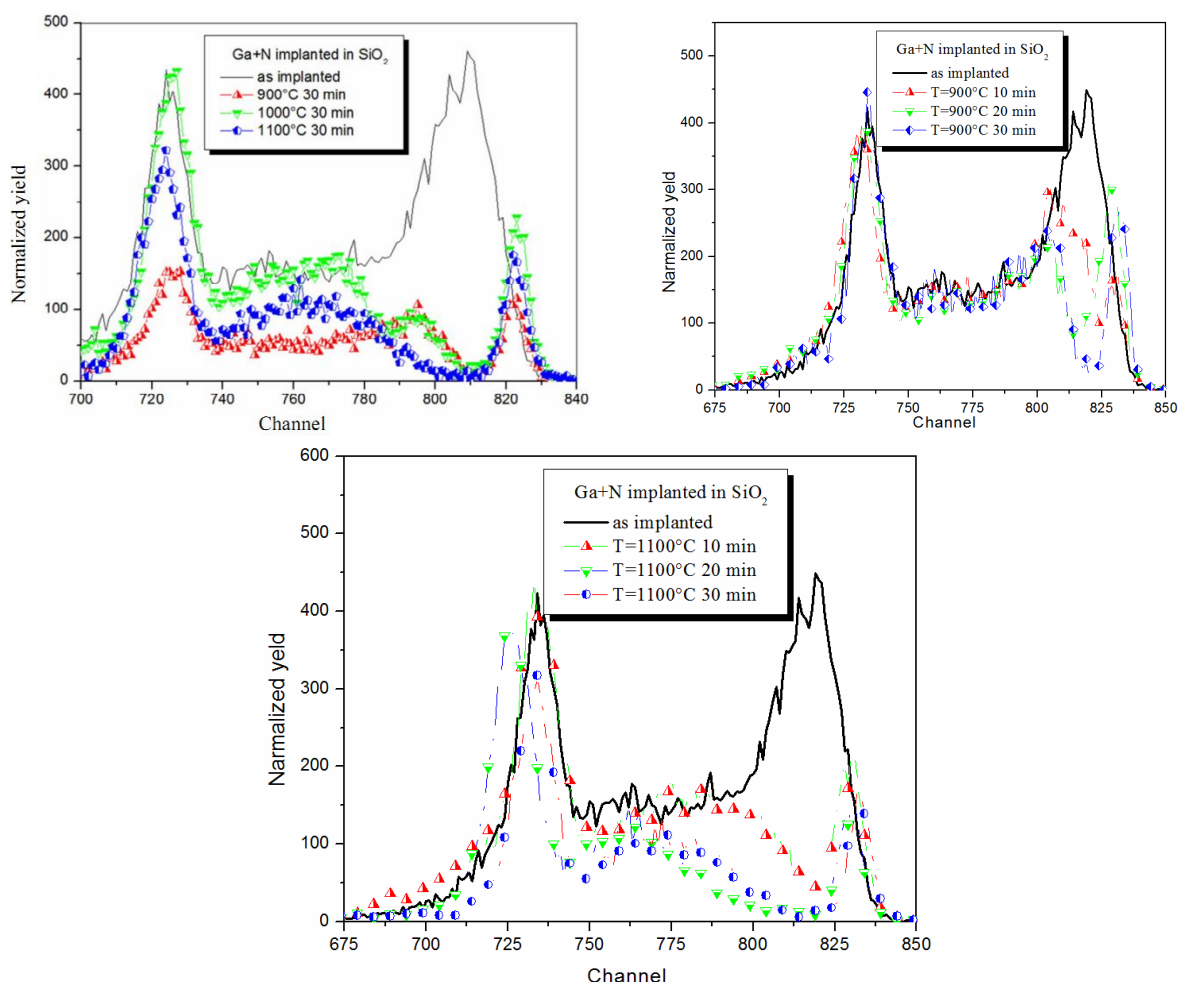


Figure IV- 28 : Spectre RBS des échantillons implanté par du GaN/SiO₂ à une dose de $8,2 \times 10^{16}$ at./cm²

Tableau IV- 6 : Taux de perte de gallium dans SiO₂ en fonction de la température et temps de recuit

Recuits	Taux de perte (%)		
	10 min	20 min	30 min
NR	0	0	0
900°C	9.87	21.00	20.90
1100°C	25.41	53.31	50.68

IV.9. Spectroscopie de dispersion en énergie (EDS)

L'analyse EDS (analyse par dispersion d'énergie) est basée sur l'analyse de l'émission X secondaire. Il s'agit de mesurer la longueur d'onde des photons émis sous l'impact du faisceau d'électrons primaires. Cette mesure est effectuée par une diode semi-conductrice, Si-Au, maintenue à 77K. L'EDS nous permet de faire des analyses élémentaires qualitatives relatives sur des zones très ciblées du matériau avec des sondes allant de 2 à 10 nm, on peut ainsi caractériser des inhomogénéités.

L'analyse par (EDS) réalisée sur une nanoparticule (voir *Figure IV-29*) révèle la présence conjointe du Ga et de N au même endroit et dans des proportions égales. Cette observation démontre la formation d'un composé stœchiométrique de GaN. Les résultats de la microanalyse EDS (voir *Tableau IV-7*) montrent que le rapport stœchiométrique entre le Ga et le N est grossièrement respecté en prenant en considération l'erreur dans la microanalyse EDS car le faisceau d'analyse est un peu large (20nm) et donc il peut analyser une zone qui ne contient pas uniquement du Ga et du N. En conclusion de cette analyse EDS on peut confirmer la formation de composé GaN stœchiométrique.

Tableau IV- 7: Résultats d'EDS d'un échantillon de GaN recuit à 900°C.

Elément	mol %	Nombre atom	Type de la raie
N	1.91	7	K
Ga	1.95	31	L
Si	25.63	14	K
O	70.51	8	K

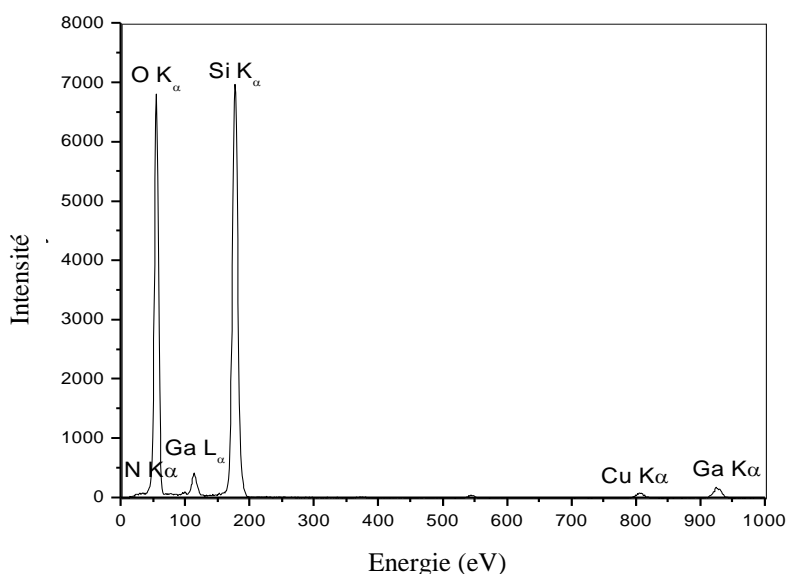


Figure IV- 29 : Composition chimique d'un échantillon de GaN recuit à 900°C.

IV.10. Etude par Diffraction des Rayons X (DRX)

Nous avons utilisé pour l'étude structurale le Diffractomètre à rayons X de type SIEMENS D 5000. L'analyse des spectres de diffraction a été faite à l'aide d'un logiciel X'Pert High Score et par comparaison aux données des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur des échantillons co-implantés en gallium et azote, après des recuits à 800°C, 900°C et 1000°C pendant 30 minutes (voir Figure IV-30). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) confirme la formation du composé GaN dans les échantillons. Deux phases cristallines de GaN ont été identifiées : une phase hexagonale correspondant aux fiches JCPDS n°65-3410 (travaux de Juza [15]), et une phase cubique et correspondant avec la fiche JCPDS n°52-0871 et les résultats de Yamane [16].

Par ailleurs, les pics de diffraction révèlent également la présence de la phase monoclinique de la silice, avec les paramètres de maille suivants : $a = 7.00 \text{ \AA}$, $b = 12.41 \text{ \AA}$ et $c = 7.12 \text{ \AA}$, les résultats correspondent à la fiche JCPDS n°83-1832 [17]

A partir des spectres de diffraction des rayons X et en utilisant les relations de Scherrer et de Williamson-Hall, nous avons déterminé, pour chaque échantillon, la taille moyenne des nanocristaux de GaN formés ainsi que les paramètres de maille (a, b, c) et la micro-contrainte. Les valeurs calculées sont rassemblées dans le Tableau IV-8.

IV.10.1. La Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer permet uniquement de déterminer la taille des nanoparticules, sans prendre en compte les micro-contraintes [18].

$$D_{avg} = K\lambda/(\beta \cos \theta) \quad (IV-6)$$

B : Largeur à mi-hauteur intrinsèque ;

K : Constante de valeur très proche de l'unité, égale 0,94.

La largeur des pics de diffraction observés sur un diffractogramme de rayons X résulte d'une combinaison entre l'élargissement instrumental lié à l'appareillage et l'élargissement lié aux caractéristiques de l'échantillon analysé. Afin de pouvoir distinguer ces deux contributions, il est nécessaire de réaliser un diffractogramme sur un matériau étalon (silicium) et de mesurer la largeur instrumentale des pics. Cette mesure sur un échantillon de référence permet de déterminer la part de l'élargissement attribuable uniquement à l'instrument de mesure [19].

$$\beta_{corrected} = (\beta_{observed}^2 - \beta_{instrumental}^2)^{1/2} \quad (IV-7)$$

En substituant l'Eq (IV-7) dans (IV-6), sa donne.

$$D_{avg} = K\lambda/(\beta_{corrected} \cos \theta) \Rightarrow K\lambda/(D_{avg} \beta_{corrected}) = \cos \theta \quad (IV-8)$$

IV.10.2. La Méthode de Williamson-Hall (W-H)

La méthode de Williamson-Hall permet en revanche de déterminer la taille des nanoparticules, tout en prenant en compte les micro-contraintes [20]. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\beta_{corrected} \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + K\lambda / D \quad (IV-9)$$

ε : La contrainte

L'analyse par DRX sur les échantillons recuits à des températures de 800°C, 900°C et 1000°C pendant 30 min sont présentée sur les Figures IV-31 et IV-32. Les résultats révèle une variation de la taille avec la température de recuit qui varie de 27.02 nm, 27.36 nm et 21.53 nm par la méthode de Scherrer et 18.57 nm, 37.63 nm et 15.96 nm par la méthode de Williamson-Hall à 800°C 900°C et 1000°C respectivement (voir le Tableau IV-8).

De plus, nous avons obtenu les paramètres structuraux a, b et c du GaN dans deux phases Hexagonale et Cubique. Les résultats de ces mesures donnent des valeurs de paramètre de maille à a=b=3.19 Å, c = 5.18 Å et a=b=c = 4.50 Å à 800°C, a=b=3.12 Å, c = 5.11 Å et a=b=c = 4.50 Å à 900°C, et a=b=3.24Å,c = 5.18 Å et a=b= c = 4.43 Å à 1000°C pendant 30 min respectivement. Il a également été démontré que la phase hexagonale est plus stable que la phase cubique [21]

La variation de la contrainte de déformation en fonction de la température est illustrée sur le Tableau IV-8. Cela suggère que la contrainte de déformation augmente avec la température de recuit jusqu'à 900°C, puis diminue légèrement à 1000°C.

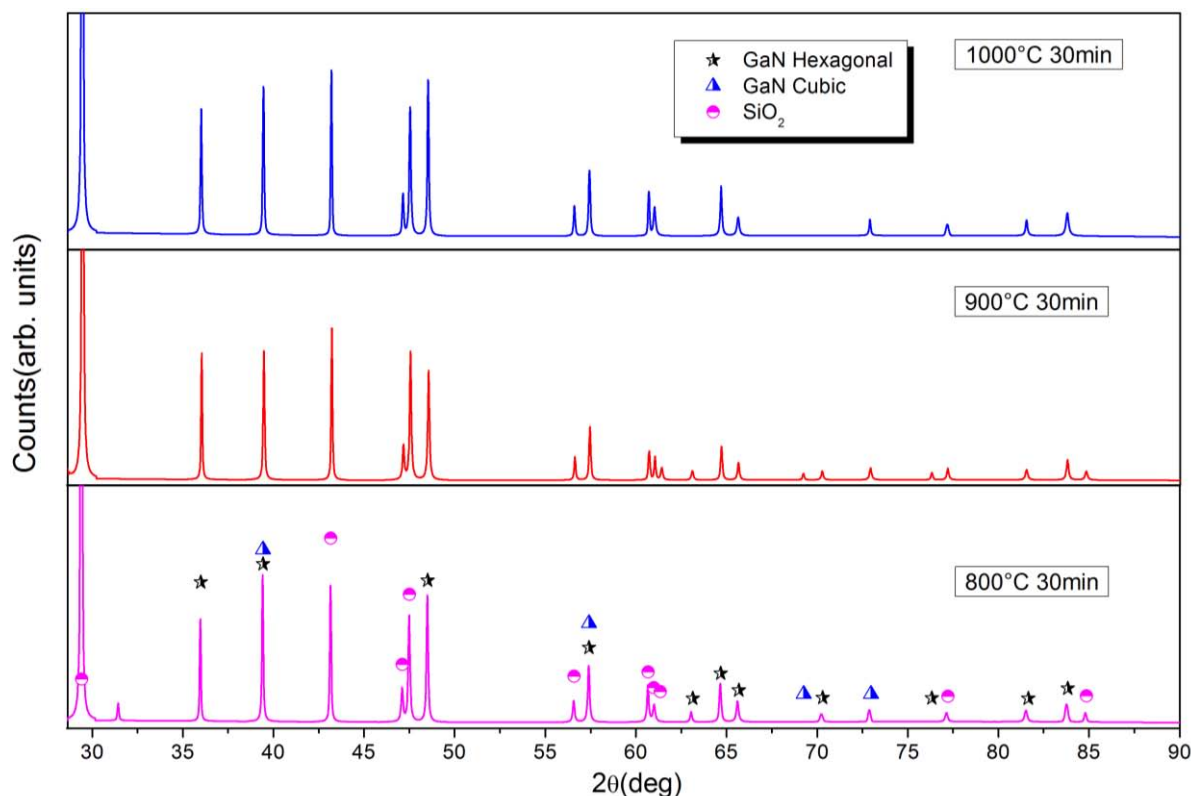


Figure IV- 30 : Spectres DRX des échantillons de GaN/SiO₂, recuits à 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant 30 minutes.

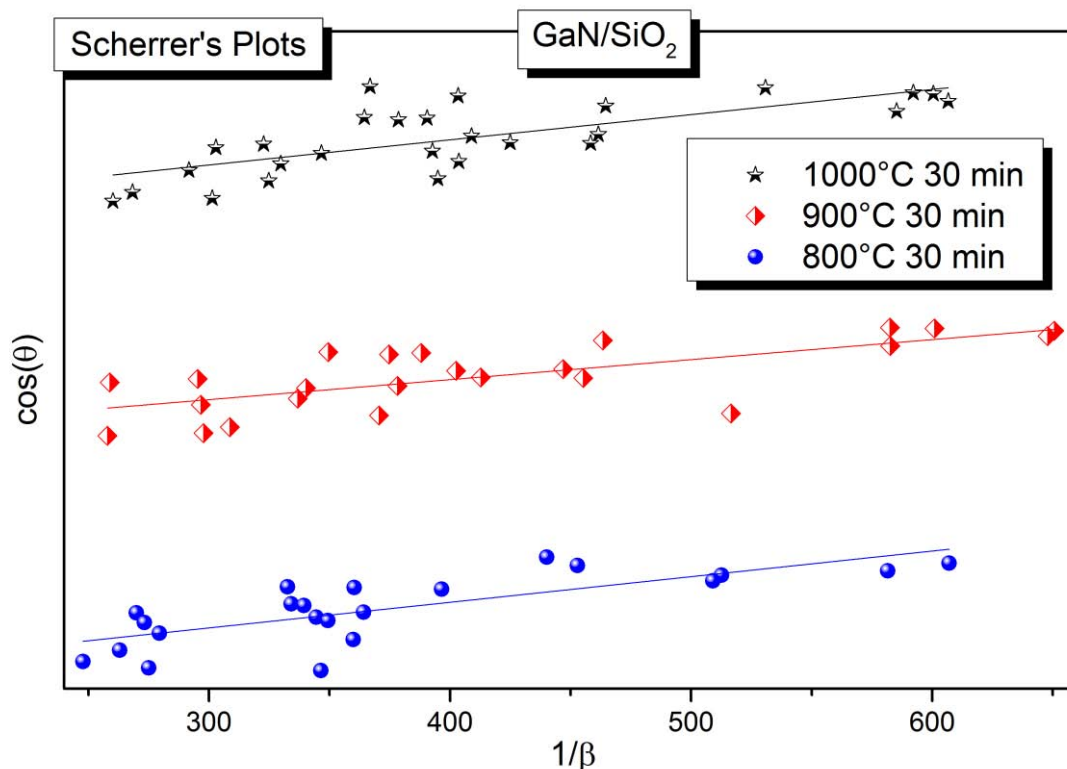


Figure IV- 31 : Diagramme de Scherrer utilisé pour estimer la taille des cristallites des échantillons de GaN/SiO₂, recuits à 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant 30 minutes.

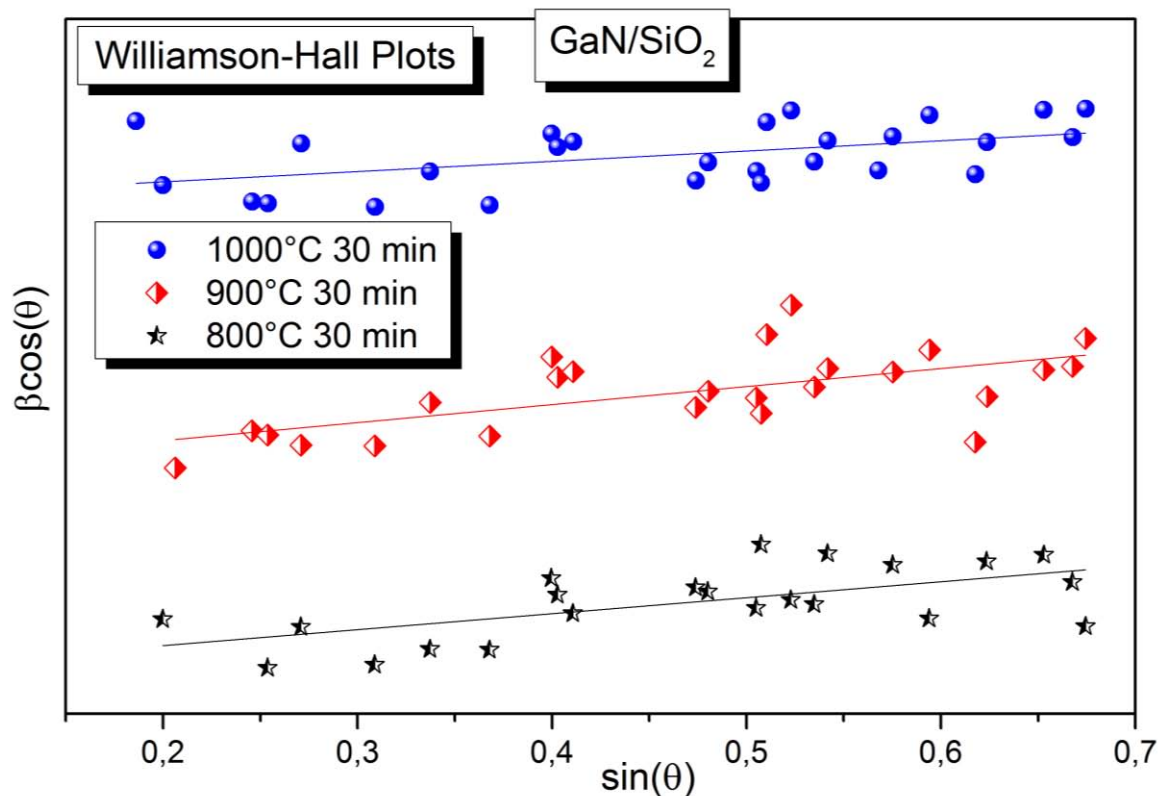


Figure IV- 32 : Diagramme de Williamson-Hall utilisé pour estimer la taille des cristallites et les micro-contraintes des échantillons de GaN/SiO₂, recuits à 800 °C, 900 °C et 1000 °C pendant 30 minutes.

Tableau IV- 8: Taille des cristallites, paramètres de mailles contraintes de déformation

T(°C) a 30 min	Taille des cristallites D(nm)		contraintes de déformation	Paramètres de mailles (Å)		
				Hexagonal		Cubique
	Méthode de Scherrer	Méthode de W-H	$\epsilon (\times 10^{-4})$	a	c	a
800	27.02	18.57	0.102	3.19	5.18	4.50
900	27.36	37.63	8.94	3.12	5.11	4.50
1000	21.53	15.96	6.60	3.24	5.18	4.43
JCPDS N°	65-3410 [15]			3.18	5.17	
	52-0871 [16]					4.50

IV.11. Etude par Microscope Electronique à Transmission (MET)

L'étude par microscopie électronique à transmission (TEM) est d'une grande importance, car elle permet d'obtenir des informations précises sur la nature, la taille et la distribution en profondeur des nanoparticules formées après implantation ionique. La Figure IV-33 présente une bonne concordance entre l'image TEM superposée avec le profil expérimental RBS, l'image TEM d'un échantillon recuits à 1100°C pendant 30 min. L'image TEM montre une distribution importante en profondeur avec des nano-objets de quelques nanomètres en surface.

L'image met en évidence la présence de trois bandes parallèles de nanoparticules dans l'épaisseur de la couche d'oxyde. La première bande, située près de la surface, est constituée de nanoparticules de tailles importantes. La deuxième bande, légèrement plus en profondeur, présente une largeur plus fine. Enfin, la troisième bande, localisée approximativement au milieu de la couche d'oxyde, possède une largeur importante. On constate une bonne corrélation entre la position et la largeur de ces trois bandes de nanoparticules et la position des pics observés sur le spectre RBS.

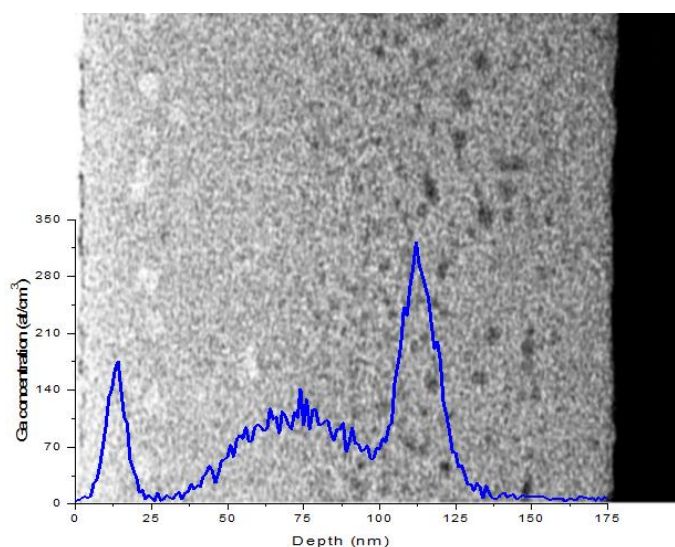


Figure IV- 33 : Image MET d'un échantillon GaN/SiO₂, recuit à 1100°C pendant 30 min avec le spectre RBS.

Les images (TEM) réalisées sur les échantillons GaN/SiO₂ recuits à 900°C et 1100°C pendant 30 minutes révèlent une distribution importante de nano-objets de quelques nanomètres en profondeur (Figures IV-34, IV-35).

L'image de la Figure IV-35, mettent en évidence un phénomène de coalescence entre les petites nanoparticules pour former des nanoparticules de taille plus grande. On distingue nettement les différentes orientations cristallines de ces deux nanoparticules en cours de coalescence, et on peut clairement voir que les tailles des NPs de GaN sont comprises entre 2 nm et 6 nm. Les nanoparticules apparaissent plus petites lorsque leur taille est mesurée par TEM en comparaison avec les valeurs obtenues par diffraction des rayons X (DRX). Cette différence provient du fait que la TEM permet de visualiser directement la taille réelle des NPs individuelles, alors que la DRX fournit une valeur de taille moyenne résultant de l'ensemble des NPs présentes dans l'échantillon analysé.

Les observations en haute résolution mettent en évidence des nanoparticules bien cristallisées, où les plans cristallographiques sont nettement clairs. Nous avons mesuré la distance inter-planaire du nano-cristal qui donne une valeur $d_{hkl} = 0.159$ nm (voir Figure IV-36). Cette distance correspond exactement à la distance inter-planaire du plan (110) du composé GaN cristallisé dans une structure hexagonale du groupe d'espace P6₃mc (186), avec les paramètres de maille suivants : $a = 3.186$ Å et $c = 5.178$ Å.

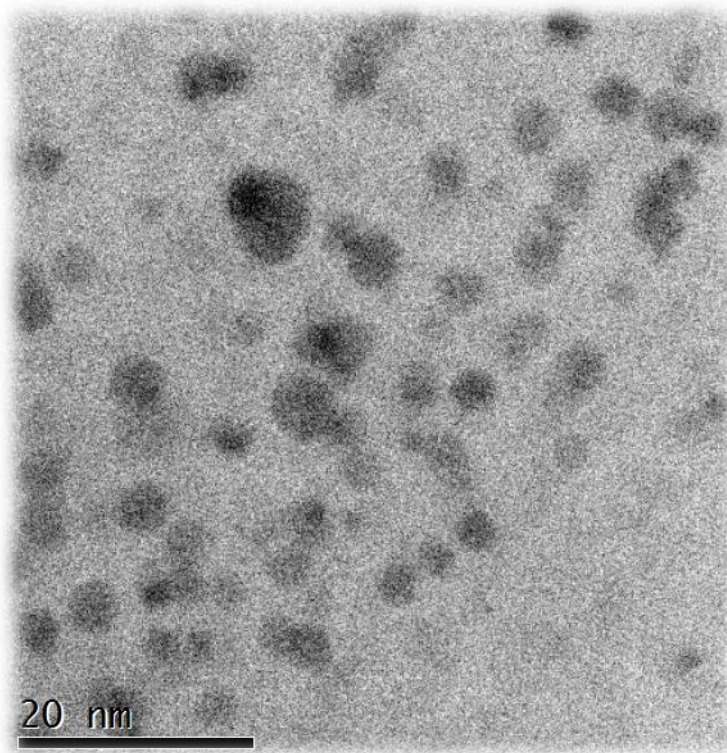


Figure IV- 34 : Image HR-TEM d'un échantillon de GaN/SiO₂ recuit à 1100°C pendant 30 min.

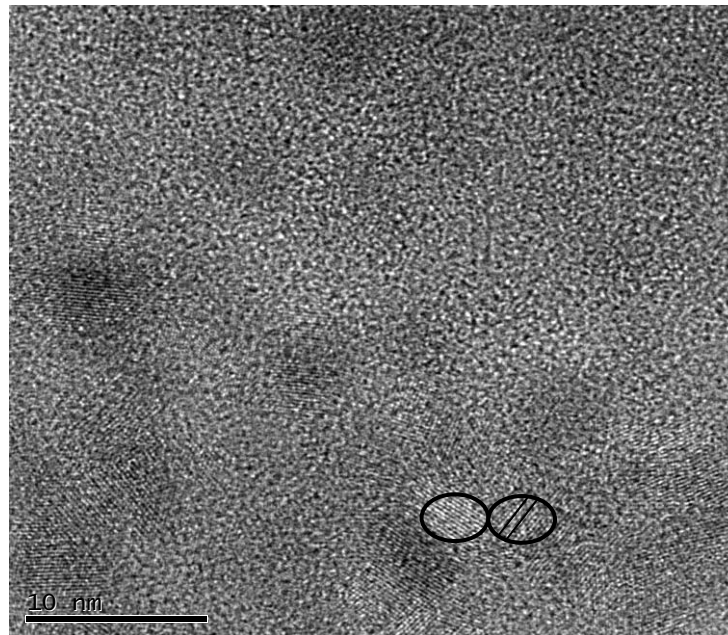


Figure IV- 35 : Image HR-TEM d'un échantillon de GaN/SiO₂ recuit à 900°C pendant 30 min.

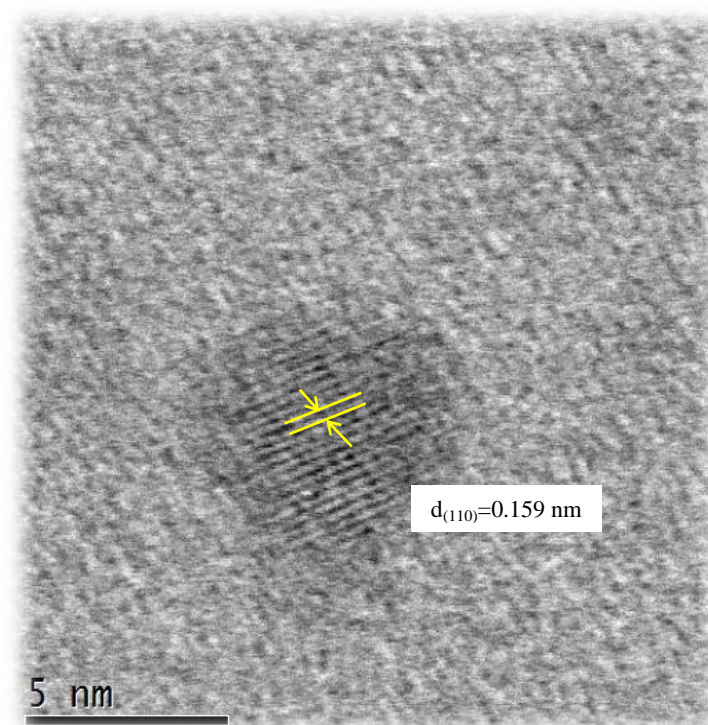


Figure IV- 36 : Image HR-TEM d'un échantillon de GaN/SiO₂ recuit à 900°C pendant 30 min.

La Figure IV-37 présente un histogramme de la distribution des tailles des nanocristaux obtenues à partir des images TEM pour l'échantillon recuit 1100°C 30min. La forme de l'histogramme se rapproche d'une gaussienne. La taille moyenne des nanocristaux estimée à partir de cet histogramme est d'environ 3 nm.

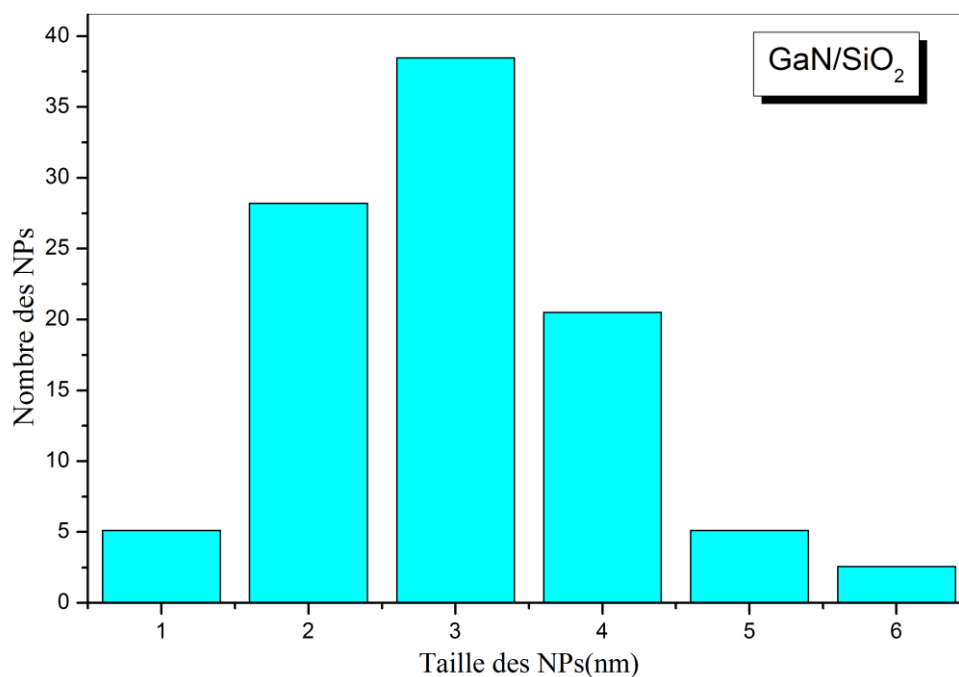


Figure IV- 37 : distribution de tailles des Nps pour l'échantillon recuit 1100°C pendant 30min.

IV.12. Etude par Spectroscopie Raman (SR)

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Raman Horiba Jobin Yvon La bram Aramis opérant à température ambiante et couvrant une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 900 cm^{-1} . Les échantillons ont été excités par un laser Nd-YAG émettant à une longueur d'onde de 532 nm, avec une puissance maximale de 90 mW/cm^2 à la surface de l'échantillon.

La figure IV-38 présente les spectres de diffusion Raman des phonons acoustiques et optiques dans la structure GaN/SiO₂ recuite à 900 °C pour différents temps de recuit (10, 20 et 30 min), comparés à ceux d'un échantillon non implanté, constitué uniquement d'une couche de SiO₂ en surface. À partir de ces spectres, deux modes de phonons bien définis sont identifiés (B_1^L , B_1^h et E_2^L), ainsi que d'autres modes moins bien résolus, notamment le mode B_1^h ($679,72 \text{ cm}^{-1}$). Le mode de vibration optique B_1 (high et low) est inactif [22]. Ces valeurs correspondent aux modes de phonons caractéristiques d'une structure hexagonale appartenant au groupe d'espace $C_{6v}^4(P6_3mc)$ (n°186).

Le groupe d'espace du GaN en phase hexagonale, est situé au centre de la zone de Brillouin (point Γ) ; la théorie des groupes prévoit 8 modes de phonons : $2A_1$, $2E_1$, $2E_2$, et $2B_1$. Les modes A_1 et E_1 ont chacun un mode de vibration acoustique (A et E A) et un mode optique (A et E). Les autres modes E_2 et B_1 sont optiques. Les modes optiques (A et E) sont observables en spectroscopie

infrarouge et Raman, mais le mode E_2 (high et low) est observable uniquement en spectroscopie Raman. B_1 (high et low) n'est pas actif.

Les modes de phonons optiques sont découplés en deux modes, longitudinaux (LO) et transversales (TO) qui sont de type A_1 ou E_1 suivant la direction de vibration. A regroupe les phonons LO// et TO// polarisés parallèlement à l'axe c du cristal. Les phonons E sont polarisés perpendiculairement (\perp) à l'axe c . Les modes de phonons dans GaN, ont été très étudiés par de nombreuses équipes, un bon accord a été trouvé entre les expériences et les calculs (voir Tableau IV- 9).

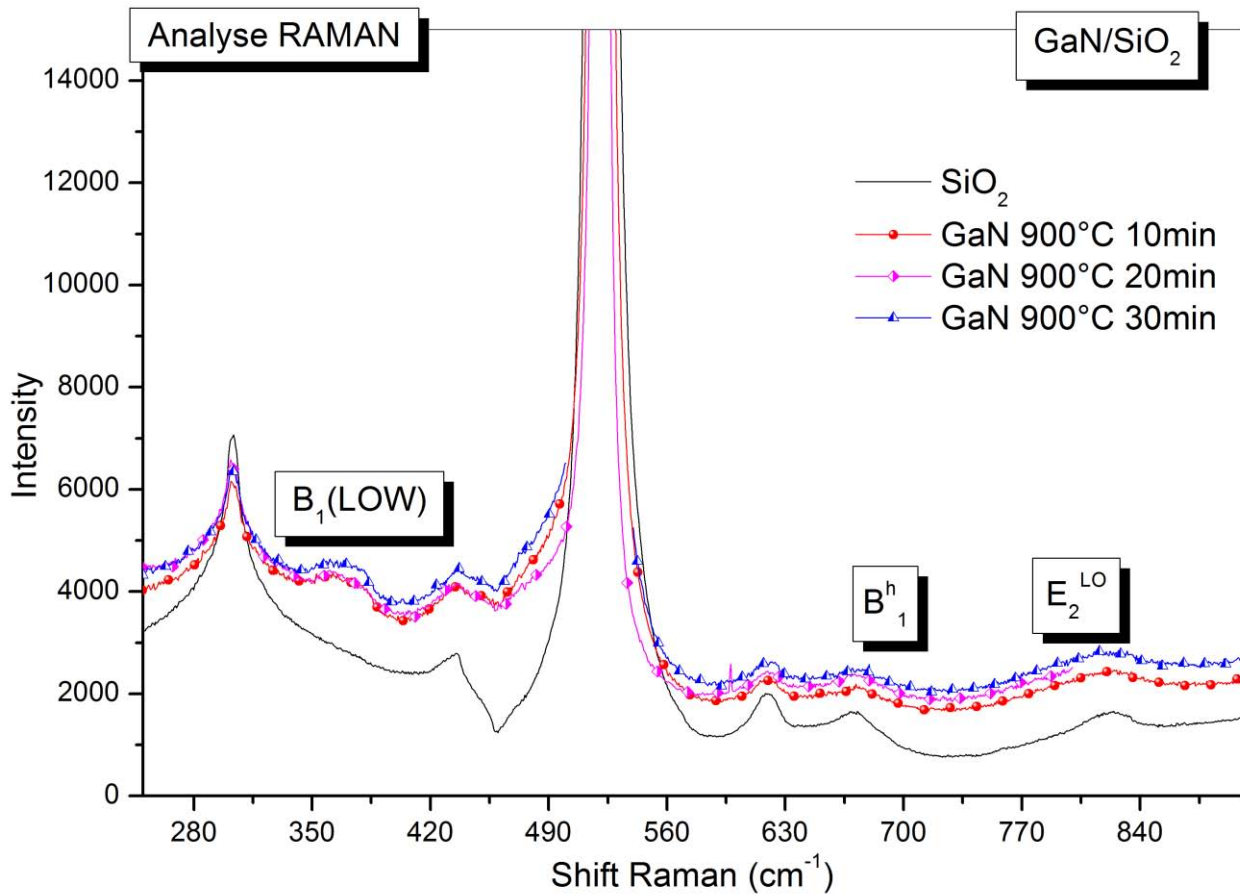


Figure IV- 38 : Spectroscopie Raman de dispersion des phonons dans GaN.

Ce résultat confirme la formation d'un composé stœchiométrique de GaN. Le mode Raman B_1 , normalement silencieux, est probablement activé dans ce cas en raison de la haute concentration de défauts de structure tels que les lacunes d'azote et d'oxygène ou les impuretés de silicium.

Tableau IV- 9: Les modes de dispersions de phonons dans GaN.

	E_2^l	B_1^l	$A_1(TO)$	$E_1(TO)$	E_2^h	B_1^h	$A_1(LO)$	$E_1(LO)$
Present work		368.54				679.72		839.33
Calc.[23]	138	334	550	572	574	690	733	737
Calc. [24]	150	330	537	555	558	677		
Exp. [25]	145		533	561	570		735	742

IV.13. Caractérisation optiques

IV.13.1. Caractérisation par spectroscopie UV-visible-infrarouge

A. Transmission optique

La spectroscopie UV-visible-infrarouge a été utilisée afin de déterminer l'énergie de gap des échantillons étudiés. Pour réaliser cette étude on a utilisé le spectrophotomètre UV-Vis-IR Perkin-Elmer Lambda 950 de l'Institut IPCMS de Strasbourg.

La figure IV-39 présente l'évolution de la transmittance optique en fonction de l'énergie. Il convient de distinguer trois régions principales, exploitées pour la détermination des énergies de gap du matériau.

- La première région, située dans le domaine infrarouge-visible, s'étend de 1252 nm (0,99 eV) à 558 nm (2,22 eV) et se caractérise par une transmittance élevée, atteignant 84 %.
- La deuxième région, correspondant au domaine ultraviolet-visible, est comprise entre 558 nm (2,22 eV) et 280 nm (4,42 eV), avec une transmittance d'environ 74 %.
- Enfin, la troisième région, pour des longueurs d'onde inférieures à 280 nm (soit des énergies supérieures à 4,42 eV), présente une transmittance relativement élevée, de l'ordre de 68 %.

À partir du spectre d'absorption, il est possible de calculer la valeur de l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur, E_g (eV), en utilisant l'équation (IV-10) peut être déterminée à partir de la loi de Tauc [26]

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (IV-10)$$

Où α (cm^{-1}) est le coefficient d'absorption déterminé à partir des mesures de transmission pour une incidence normale par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (IV-11)$$

Où m est l'exposant qui détermine la nature de transition électronique

- $m=2$ transition directe autorisée
- $m=1/2$ transition indirecte autorisée
- $m=3$ transition directe interdite
- $m=3/2$ transition indirecte interdite

Dans notre étude le GaN à une bande direct et donc $m=2$

T : Transmittance.

d: Epaisseur de l'échantillon ($d= 0.5-0.6$ mm).

A: Constante (eVcm^{-2}).

E_g : Energie de gap optique (eV).

$h\nu$: Energie des photons incidents(eV).

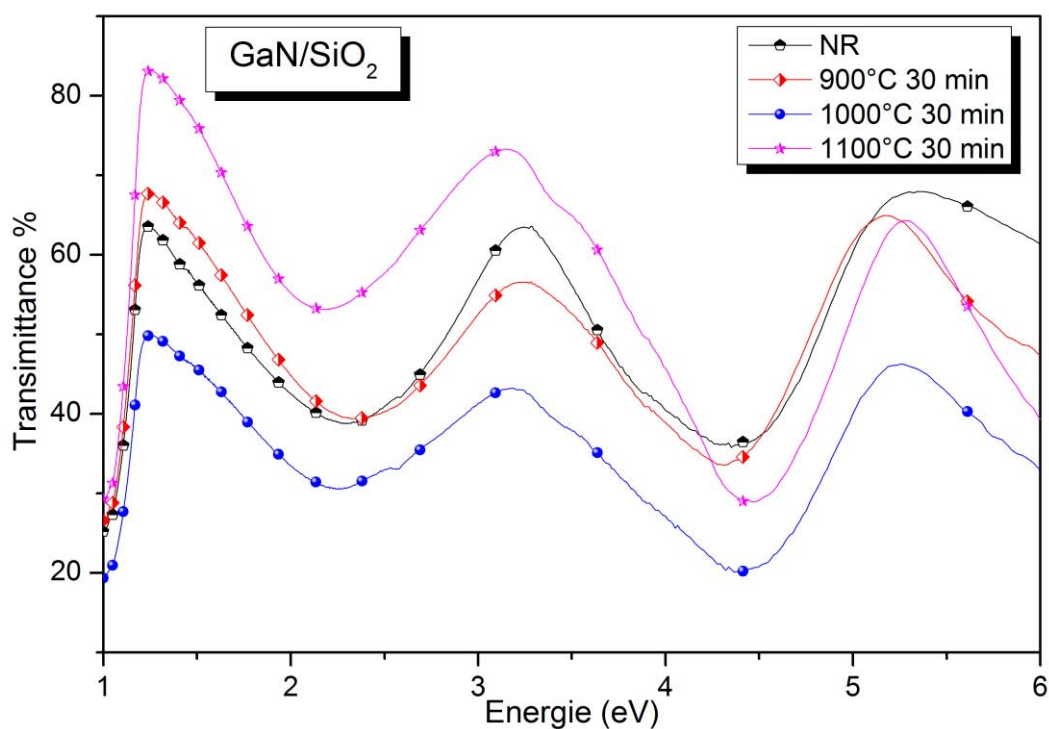


Figure IV- 39: Spectres de transmittance en fonction de l'énergie.

La Figure IV-40 illustre l'évolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie et explique la méthode d'estimation l'énergie du gap du matériau par l'extrapolation de la partie linéaire et son intersection avec l'axe de l'énergie donne la valeur du gap du matériau d'après la loi de Tauc. De plus, Les parties linéaires reflètent les différents gaps constituants le matériau.

La Figure IV-41 montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie pour une série d'échantillons qui ont subi un traitement isochrone de 30 min à différentes températures. Les valeurs obtenues sont reportés sur le Tableau IV-10, confirmant le caractère direct de la transition optique observée. D'autres part, en constate l'existence de trois gaps différents.

La première valeur obtenue, comprise entre 1,41 et 1,54 eV, est attribuée à la bande interdite du silicium (Si), en accord avec la valeur connue de la bande interdite directe, qui se situe entre 1,12 et 2 eV [27] à température ambiante.

La seconde valeur, comprise entre 3,30 et 3,80 eV, correspond à la bande interdite du nitrure de gallium (GaN), indiquant la formation de GaN cristallin de haute qualité. Ceci est cohérent avec la bande interdite directe typique du GaN wurtzite, qui se situe entre 3,2 et 3,46 eV [21, 28-30].

Enfin, la dernière bande interdite, comprise entre 5,02 et 5,26 eV, est associée au dioxyde de silicium (SiO₂), un matériau à large bande interdite dont le seuil d'absorption se situe généralement entre 5,3 et 5,5 eV [31, 32]. La présence de ces seuils d'absorption distincts confirme l'activité optique et les différents matériaux constituant l'échantillon.

La différence entre les valeurs de la bande interdite est due au phénomène de confinement quantique, qui provoque un élargissement de cette bande lorsque la taille des nanocristaux devient très petite. Par ailleurs, l'augmentation de la bande interdite dépend de la réduction de la taille des nanoparticules, conformément à la formule de Brus [33]

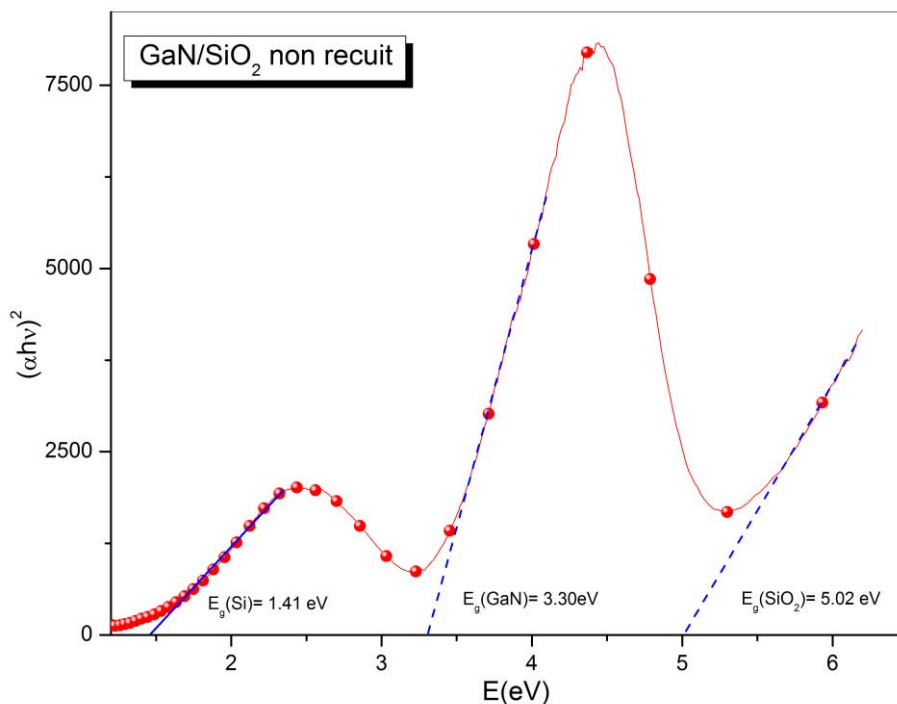


Figure IV- 40: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$).

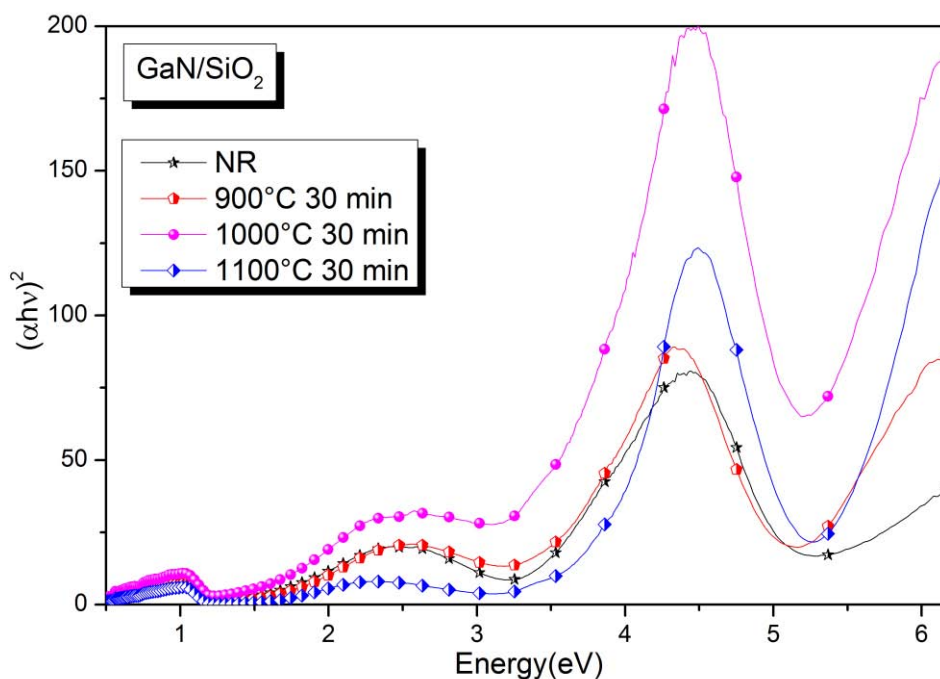


Figure IV- 41: La variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de la température de recuit à 30 min

Tableau IV- 10: Résultats de l'extrapolation des spectres de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de la température

Material	Traitement				Autres résultats
	as-implanted	900°C 30 min	1000°C 30 min	1100°C 30 min	
1 ^{er} pic Correspondants Si	1.41	1.46	1.44	1.54	1.12 to 2.0[27]
2 ^{er} pic Correspondants GaN	3.30	3.31	3.41	3.80	4.44[34] 3.467–3.479[35] 3.31[32] 3.231[36]
3 ^{er} pic Correspondants SiO ₂	5.02	5.06	5.04	5.26	5.48 [31] 5.31[32]

B. Effet de la taille sur les propriétés des nanostructures

La taille moyenne des nanocristaux de GaN a été estimée en utilisant le modèle de la masse effective en utilisant l'équation de Brus[33].

$$E_g(r) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8 e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r} \quad (\text{IV-12})$$

Où : $E_g(\infty)$ le gap du matériau massif en électron volt (eV)

m_e^* et m_h^* représentant la masse effective de l'électron et du trou respectivement,

ϵ_0 ; ϵ_r sont les constantes diélectriques dans le vide et dans le matériau considéré respectivement.

r est le rayon des NCs en nanomètre (nm).

Dans le cas de GaN et d'après Bodiou [37] on a :

$E_g(\infty) = 3.39 \text{ eV}$, $m_e^* = 0.2m_0$ [38] et $m_h^* = 1.25m_0$ [39] avec $m_0 = 9,1093826 \times 10^{-31} \text{ kg}$ la masse de l'électron au repos

$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ et $\epsilon_r = 9.5$ [39] Ce qui donne la relation suivante :

$$E_g(r) = E_g(\infty) + \frac{2.18}{r^2} - \frac{0.273}{r} \quad (\text{IV-13})$$

Lorsque la taille des nanoparticules diminue jusqu'à l'échelle nanométrique, on observe une augmentation de l'énergie de gap. Ce phénomène connu par l'effet de confinement quantique où on assiste à une relaxation des niveaux d'énergie causée par la réduction importante du nombre d'électrons ce qui résulte une augmentation de l'énergie de gap, la variation de l'énergie de gap dans le cas du GaN est donné par : 3.46 eV [35], 3.39 eV [40], 3.31 eV [41] et 3.23 eV [42].

La Figure IV-42 illustre l'évolution de la bande interdite en fonction du rayon moyen des cristaux de nitrure de gallium. Cette évolution est obtenue en substituant quatre valeurs de bande interdite (3,23 eV, 3,31 eV, 3,39 eV et 3,46 eV) dans l'équation de Brus. Les résultats obtenus par mesures UV déterminée à partir de la loi de Tauc (3,80 eV, 3,41 eV, 3,31 eV et 3,30 eV) sont ensuite intégrés. Ces valeurs correspondent à la courbe théorique de la bande interdite du nitrure de gallium à 3,23 eV.

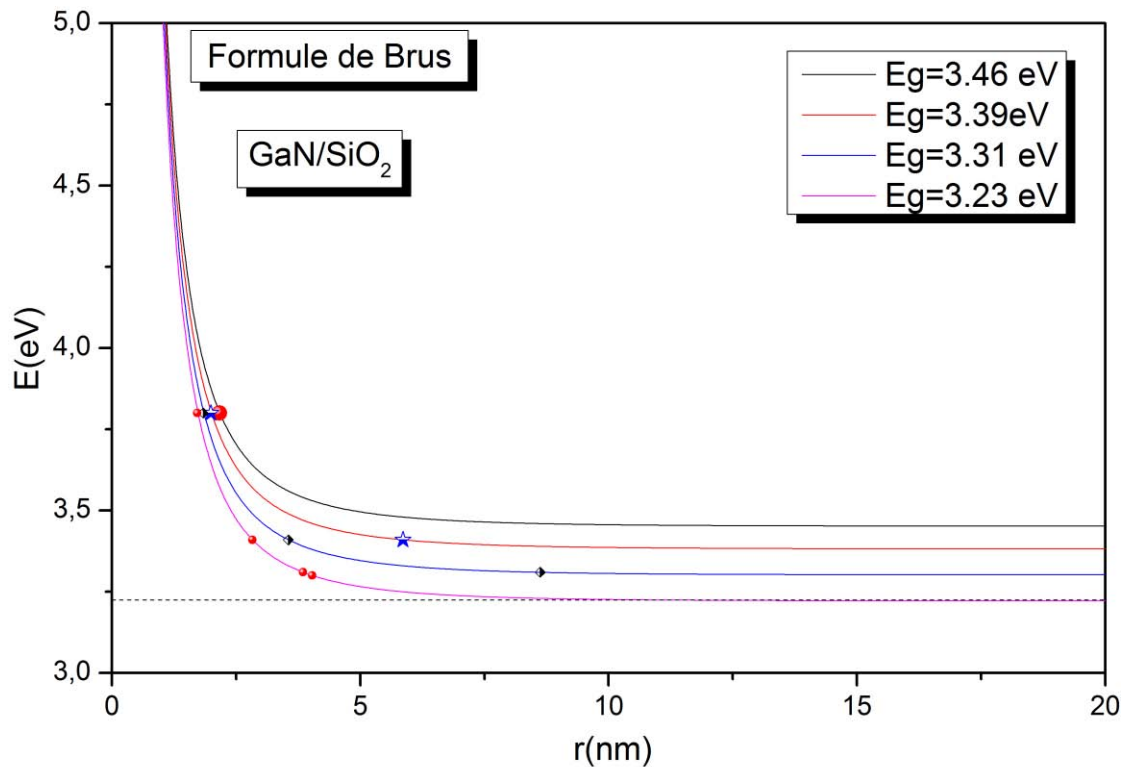


Figure IV- 42: Variation du gap en fonction du rayon des cristallites de GaN comparées avec des valeurs expérimentales.

IV.13.2. Etude par photoluminescence

Le spectre de photoluminescence de GaN peut être utilisé pour déterminer les propriétés optiques du matériau, telles que la largeur de bande interdite et toutes les transitions optiques possibles. Pour la mesure de la photoluminescence à la température ambiante, nous avons utilisé deux sources:

* **Lampe xénon** : qui génère une lumière blanche dont le spectre caractéristique émis dans l'intervalle 240-600 nm.

* **Laser** : la source laser est de type YAG:Nd émise deux longueurs d'ondes à 355nm et 532 nm.

A. Photoluminescence par lampe xénon

Dans cette partie nous avons utilisé une lampe xénon générant une lumière blanche étendue dans l'intervalle allant de 240 à 600 nm, le spectre caractéristique est illustré sur la Figure IV-43. Pour les mesures de photoluminescence (PL) nous avons utilisé uniquement deux modes d'acquisition, l'acquisition en mode émission et en mode d'acquisition excitation.

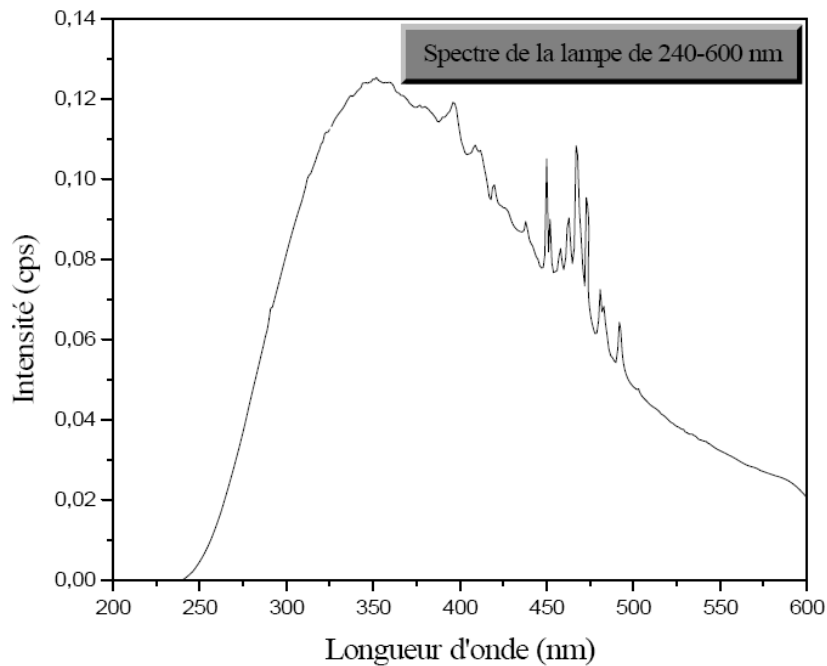


Figure IV- 43: Spectres caractéristique de la lampe Xénon.

A.1. La photoluminescence en mode émission

Figure IV-44 montre des spectres d'émissions pour une excitation à 310 nm (3.10 eV) où l'excitatrice est supérieure au gap de GaN trouvé dans les mesures optiques. On observe que la luminescence augmente progressivement en fonction de la température de recuit et le temps de recuits. Les échantillons étudiés ont subi un recuit allant de 900°C, 1000°C et 1100°C pendant des temps variant de 10 et 30 min.

Sur la Figure IV-44, on observe trois régions bien séparées:

La première région : localisé à 400 nm (3.10 eV) near-band-edge (NBE), correspond à la luminescence de défauts de la silice.

La deuxième région : Un pic d'émission à large bande allant de 450-650 nm connu sous le nom de luminescence Jaune (yellow luminescence (YL)). Due aux nanoparticules de GaN, On observe que la luminescence augmente progressivement en fonction de la température de recuit. ce qui signifie que ce pic n'est pas un défaut mais supposent que le transfert se fait entre un donneur superficiel et un accepteur profond, ou un donneur profond et un accepteur superficiel[43]. Cela nie l'interprétation des Reshchikov [44] ,Hofmann [43], Calleja [45], Elsner [46], Lyons [47], le YL est attribué à la transition radiative d'un donneur peu profond à un accepteur profond ou à des défauts ponctuels tels que les lacunes de gallium (V_{Ga}), le gallium remplaçant l'oxygène (O_{Ga}) ou l'azote remplaçant l'oxygène (O_N). Et aussi une explication des Ogino [48], Fischer [49], Calleja[45], Reshchikov [50, 51], YL et attribué à des défauts de surface tels que les excitons liés à des défauts superficiels ou structurels, les défauts d'empilement et les dislocations de vis.

Cependant, l'origine d'YL fait toujours l'objet de débats et aucune corrélation claire entre les conditions de croissance et l'intensité de YL n'a été identifiée. L'émission au voisinage de 646 nm (1.91eV), est interprétée par Neugebauer [52] pour le complexe $V_{Ga}-O_N$, nos calculs montrent une énergie de liaison beaucoup plus grande ($\approx 1,8$ eV), indiquant que le complexe $V_{Ga}-O_N$ est beaucoup plus stable où tous les niveaux de défauts sont entièrement occupés. La différence de stabilité peut à nouveau être comprise en termes d'attraction électrostatique : dans le complexe $V_{Ga}-O_N$, V_{Ga} et O_N est les plus proches voisins. De plus, les valeurs énergétiques 663 nm (1.87eV) correspondent transitions optiques $^5D \rightarrow ^7F_3$ [53]

Le troisième pic 784 nm (1.72eV) luminescence Rouge, attribué au gap de Si [54].

Pour une étude un peu approfondi on a mesuré des spectres d'émission pour des recuits isothermes à 1100°C et 900°C (voir les figures IV-45, IV-46) comme il est évident que la zone que nous intéresse et la région 2 correspondante à la luminescence du GaN, on observe pour les échantillons subi un recuit isotherme à 1100°C la luminescence augmente avec le temps de recuit mais ceux subi un recuit isotherme à 900°C la luminescence du GaN n'est pas observée parce que le recuit 900°C n'est suffisant pour la formation des composés GaN stœchiométrique tandis que le bilan thermique à 1100°C permis la formation des nanoparticules de GaN stœchiométriques.

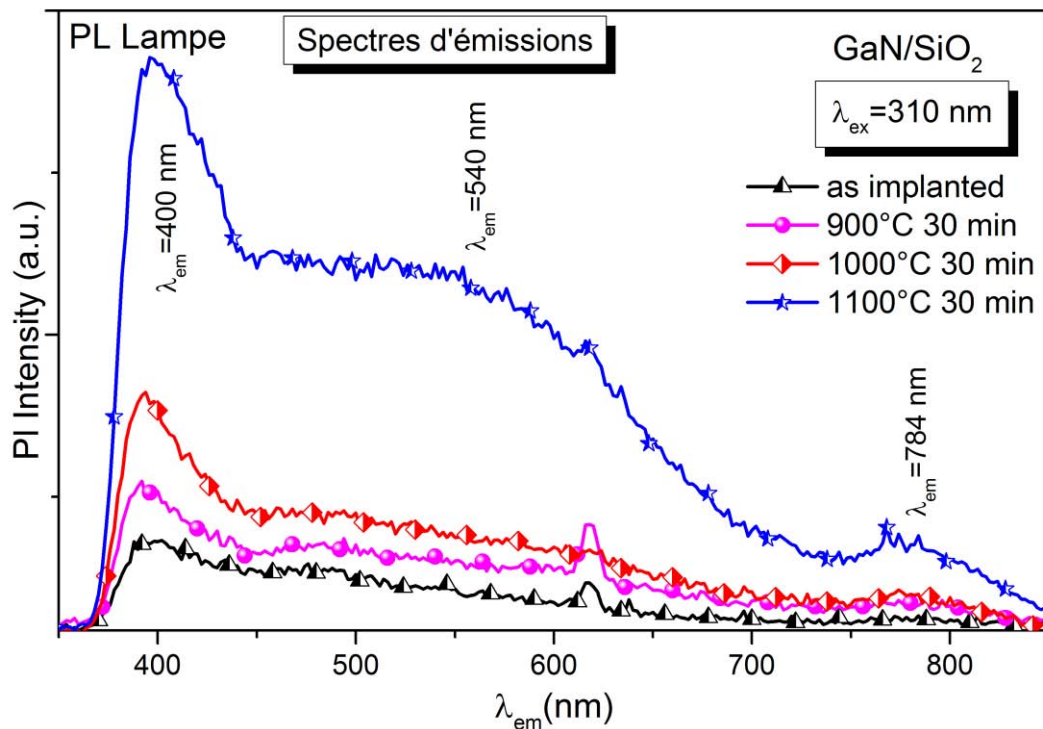


Figure IV- 44: Spectres d'émission de GaN/SiO₂ subi un recuit isochrone de 30 min pour une excitation à 310 nm.

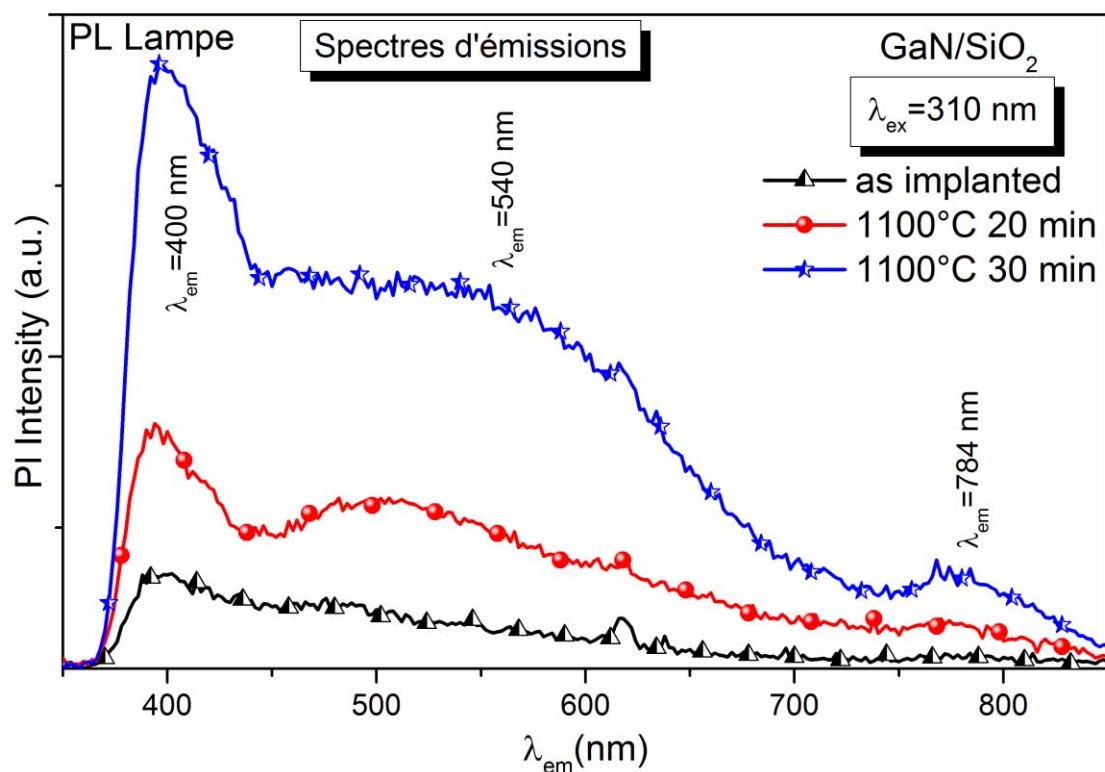


Figure IV- 45: Spectres d'émission de GaN/SiO₂ sous un recuit isotherme à 1100°C pour une excitation à 310 nm.

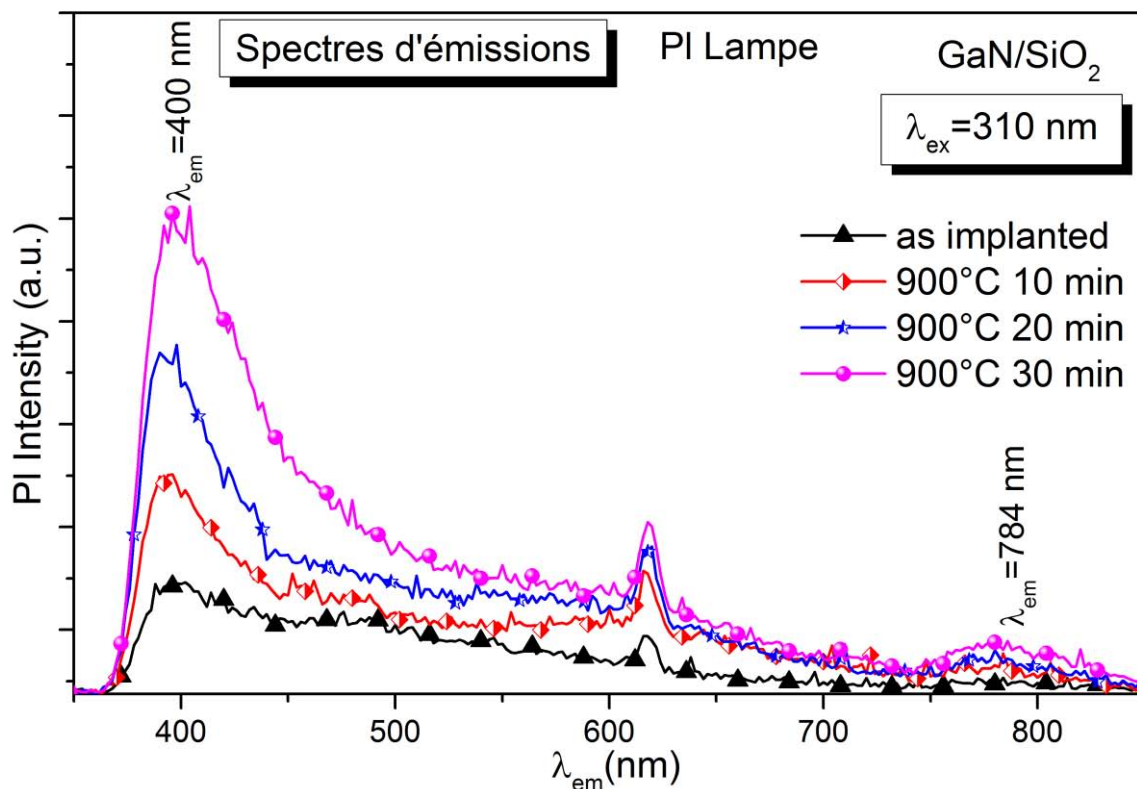


Figure IV- 46: Spectres d'émission de GaN/SiO₂ sous un recuit isotherme à 900°C pour une excitation à 310 nm.

A.2. La photoluminescence en mode excitation

Pour connaître les mécanismes responsables des différentes transitions lumineuses observées, on doit faire des mesures PL en mode excitations. Les figures IV-47, IV-48 et IV-49 présentent les spectres d'excitation pour des longueurs d'onde d'émission à 418 nm, 550 nm et 650 nm. Les résultats mettent en évidence différentes bandes d'excitation. La luminescence à 418 nm est activée selon deux mécanismes distincts : l'un centré sur 253 nm, l'autre sur 350 nm (voir figure IV-47). On observe que l'excitation à 253 nm s'atténue avec l'augmentation de la température. Cette diminution suggère que ce niveau est associé à des défauts, son intensité décroissant lorsque ceux-ci sont guéris. En revanche, le pic à 350 nm voit son intensité s'accroître avec la température, ce qui peut être attribué à la formation de nanoparticules de GaN.

En revanche la luminescence à 550 nm et 650 nm (voir les figures IV-50 et IV-51) ont pratiquement les mêmes mécanismes d'excitations. Qui se localise à 305 nm, 400 nm et 468 nm 493 nm essentiellement car celui observé à 593 nm n'est significative. Ces niveaux sont liés probablement au gap de GaN et de la Silice et des niveaux intermédiaires dans la bande interdite.

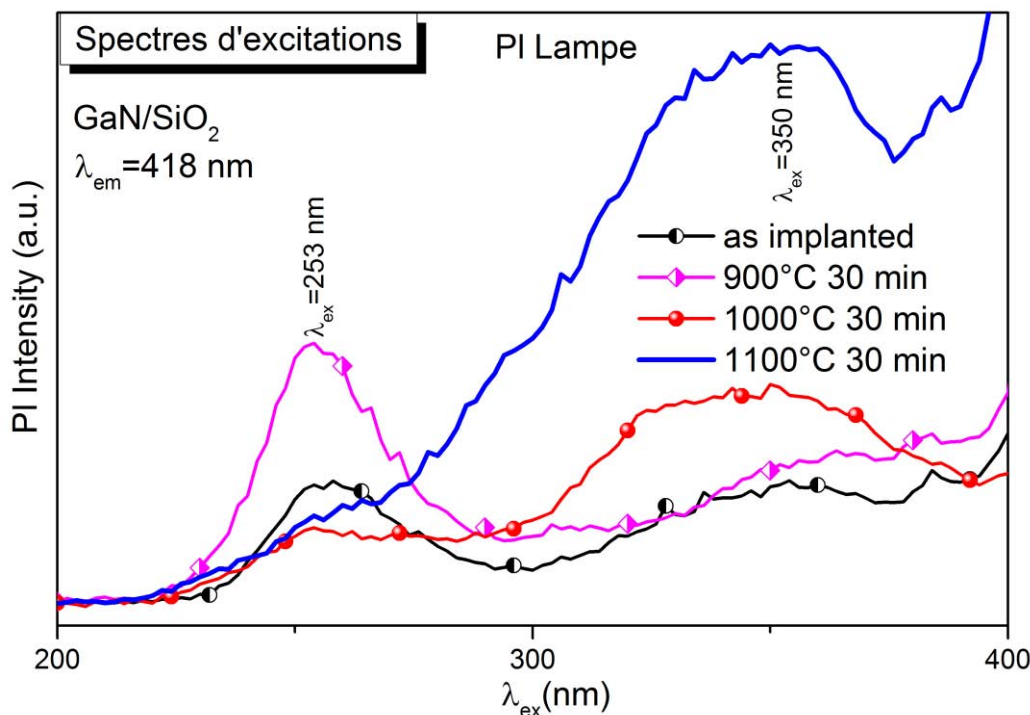


Figure IV- 47: Spectres d'excitation de GaN/SiO₂ subi un recuit isochrone à 30 min pour une émission à 418 nm.

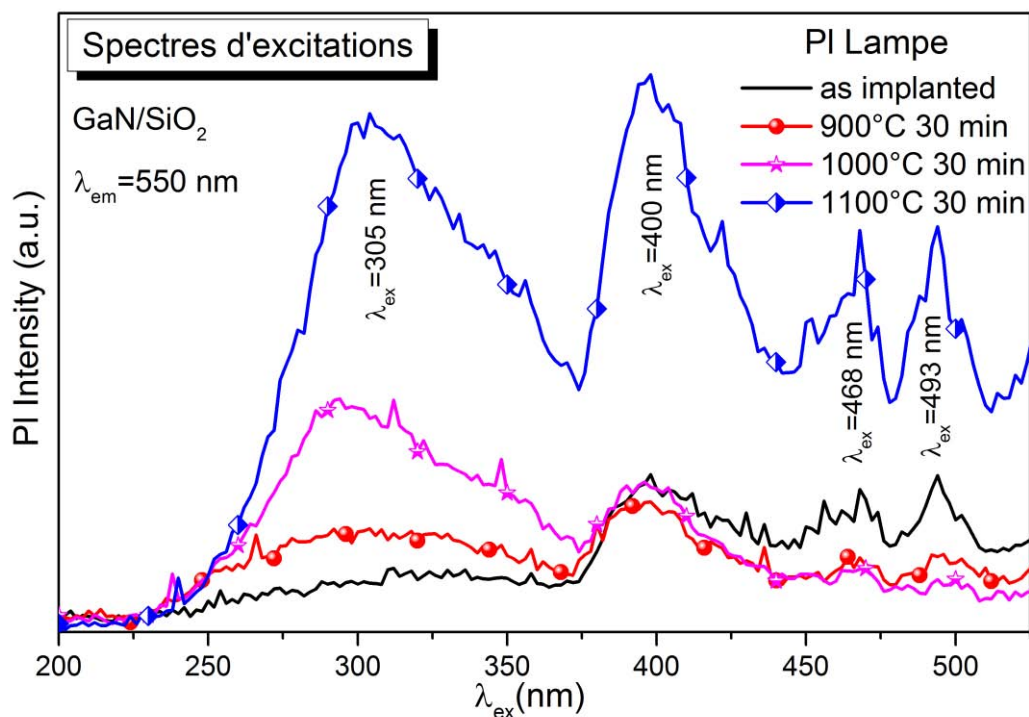


Figure IV- 48: Spectres d'excitation de GaN/SiO₂ subi un recuit isochrone à 30 min pour une émission à 550 nm.

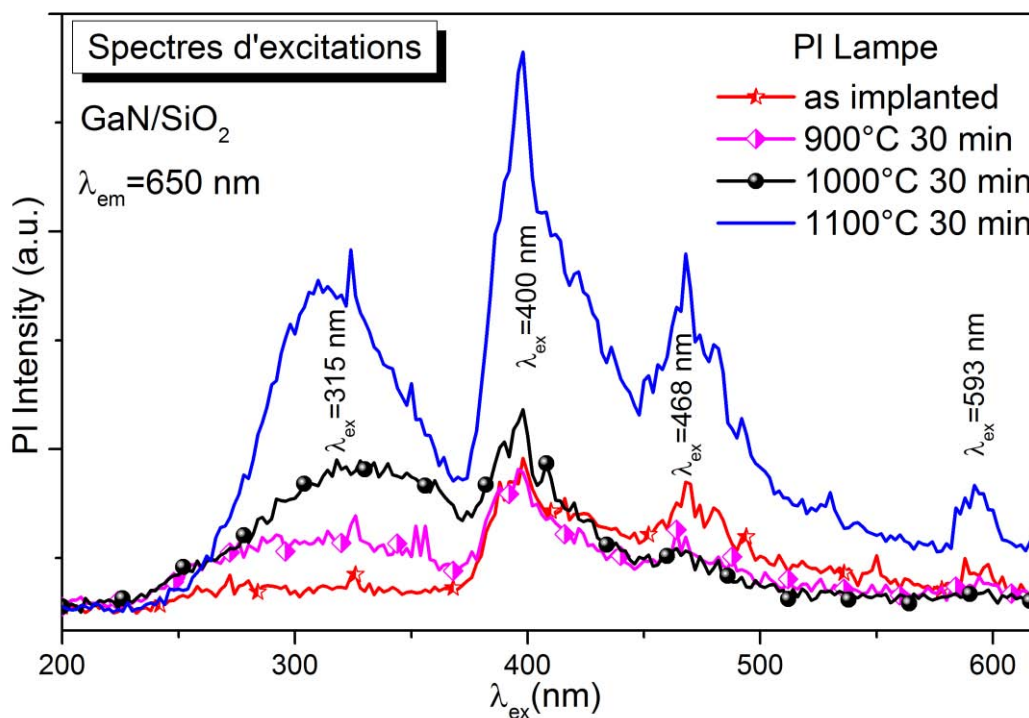


Figure IV- 49: Spectres d'excitation de GaN/SiO₂ subi un recuit isochrone à 30 min pour une émission à 650 nm.

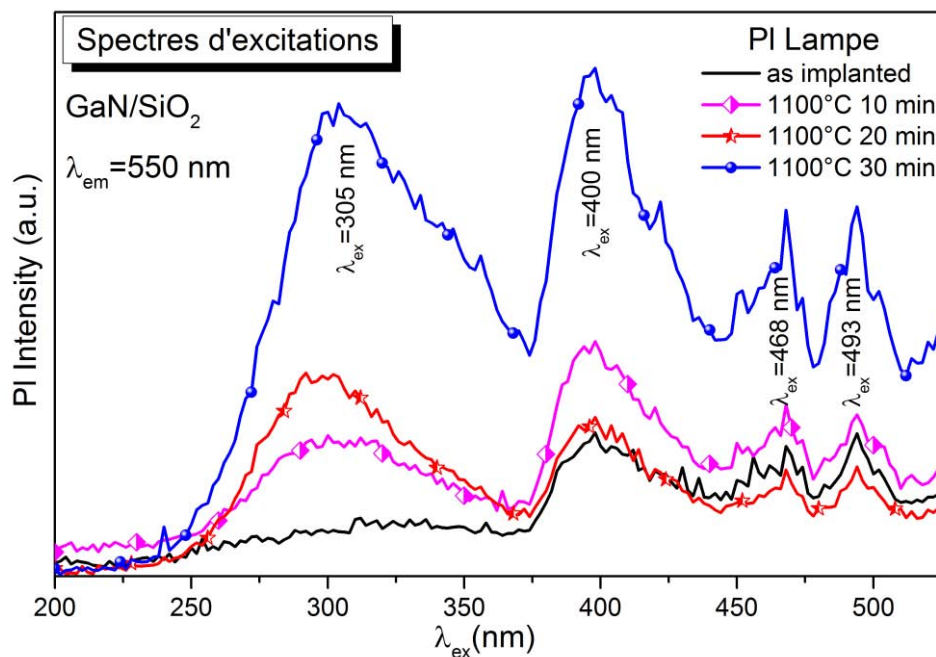


Figure IV- 50: Spectres d'excitation de GaN/SiO₂ subi un recuit isotherme à 1100°C pour une émission à 550 nm.

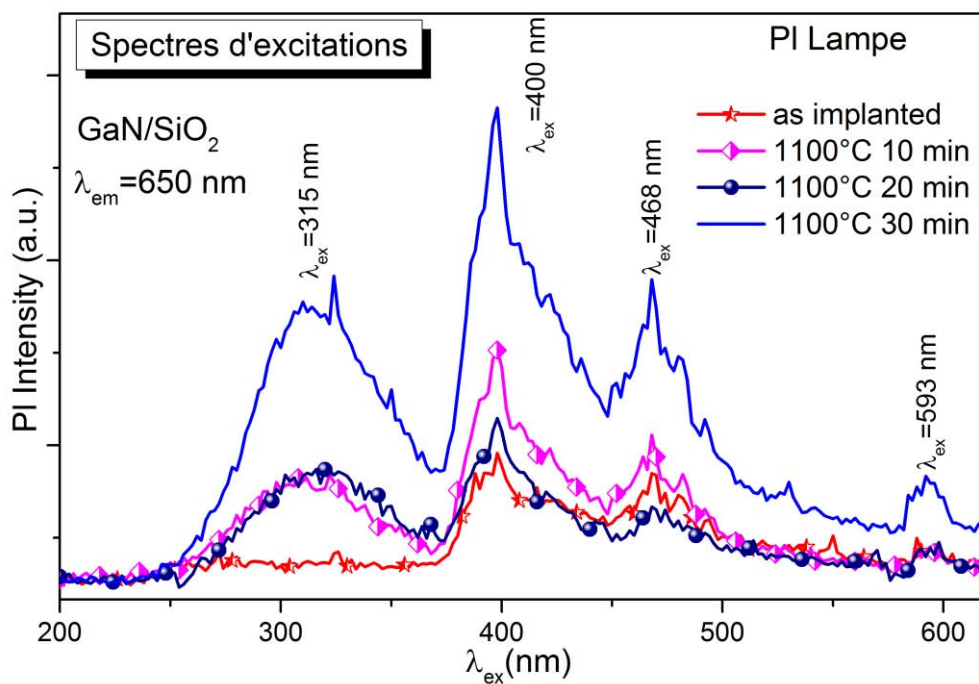


Figure IV- 51: Spectres d'excitation de GaN/SiO₂ subi un recuit isotherme à 1100°C pour une émission à 650 nm.

B. Etude de la photoluminescence par laser

Des mesures de photoluminescence à température ambiante ont été réalisées en utilisant une source laser de type YAG:Nd émettant deux longueurs d'onde, à 355 nm et 532 nm. Pour ces mesures, un filtre a été employé afin de sélectionner uniquement la raie laser à 355 nm pour l'excitation des échantillons.

La Figure IV-52 montre que la déconvolution du spectre de photoluminescence permet d'identifier clairement trois gaussiennes centrées à 3 eV (410 nm), 2,15 eV (575 nm) et 1,62 eV (761 nm) (voir le Tableau IV- 11). Cette déconvolution s'avère utile pour interpréter les spectres de photoluminescence et leur évolution en fonction du traitement thermique.

La Figure IV-53 présente les spectres de photoluminescence (PL) à température ambiante du GaN/SiO₂ en fonction de la température de recuit. Les spectres sont excités avec du laser à une longueur d'onde de 355 nm. Les spectres présentent une large bande d'émission s'étendant du proche ultraviolet au visible-infrarouge. Trois pics sont identifiés localisés à 3,10 eV (400 nm), 1,78 eV (694 nm) et 1,65 eV (750 nm), ces spectres de PL évolués lorsque la température de recuits augmente de 900 à 1100 °C.

Le premier pic, initialement observé à 3,10 eV (400 nm), subit un déplacement vers le rouge (Red shift) jusqu'à 2,94 eV (421 nm). Cette émission se situe dans le domaine de la luminescence violette (VL) et est couramment rapportée dans la littérature. Ce phénomène est typiquement attribué à des défauts de surface, notamment aux lacunes d'oxygène (VO) provenant de la matrice de SiO₂[55, 56]. Plus spécifiquement, il est lié à la présence de défauts B_{2β}(O–Si–O) associés à l'oxygène, qui tend à diminuer à haute température [57-62].

La diminution progressive puis la disparition de ce pic avec l'augmentation de la température suggèrent une guérison ou transformation de ces défauts induite par le recuit.

Le deuxième pic, initialement centré à 1,78 eV (694 nm), présente un déplacement vers le bleu (Blue shift) jusqu'à 2,04 eV (606 nm) avec l'augmentation de la température de recuit. Ce déplacement s'accompagne avec une augmentation de l'intensité de la photoluminescence, indiquant une recombinaison radiative accrue. Le déplacement spectral observé peut être attribué à des effets de confinement quantique, où le nombre de nanoparticules augmente avec l'élévation de la température de recuit.

Le troisième pic à 1,65 eV (750 nm) demeure relativement stable mais pourrait être associé à des défauts profonds, tels que des lacunes d'azote (V_N) ou des interstitiels de gallium (Ga_i), ces deux défauts sont connus dans le cas de l'implantation du gallium et de l'azote. Ces défauts profonds donnent lieu à une émission de large bande et de basse énergie dans le domaine rouge à proche infrarouge, et sont moins sensibles au recuit thermique, sauf lors de traitements à haute température ou de longue durée.

Généralement, l'évolution des pics de photoluminescence avec la température de recuit reflète l'interaction entre la dynamique des défauts, la formation de nanostructures et les effets de taille quantique, fournissant un éclairage sur la qualité structurale et optique des couches de GaN après implantation. Nos résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par d'autres auteurs. Les légères différences observées pourraient être attribuées à des variations dans les techniques de croissance ou les longueurs d'onde laser d'excitation utilisées.

Kudrawiec [63]a rapporté des bandes de photoluminescence du GaN à 3,4 eV (émission de bande interdite) et à 2,8 et 2,0 eV (émissions liées à la surface), notant que des tailles de grain plus petites amplifient les bandes liées à la surface. Dementeva [64]a observé une luminescence jaune à 2,2 eV attribuée à des lacunes de gallium (V_{Ga}), des complexes liés au carbone ($V_{Ga} + C$), ou à des transitions donneur-accepteur impliquant des niveaux profonds et peu profonds. Bengoechea-Encabo [65]a identifié trois pics de photoluminescence à 3,36 eV, 3,42 eV et 3,44 eV, correspondant respectivement à des fautes d'empilement, des défauts structuraux et des excitons liés à des donneurs sous contrainte de traction.

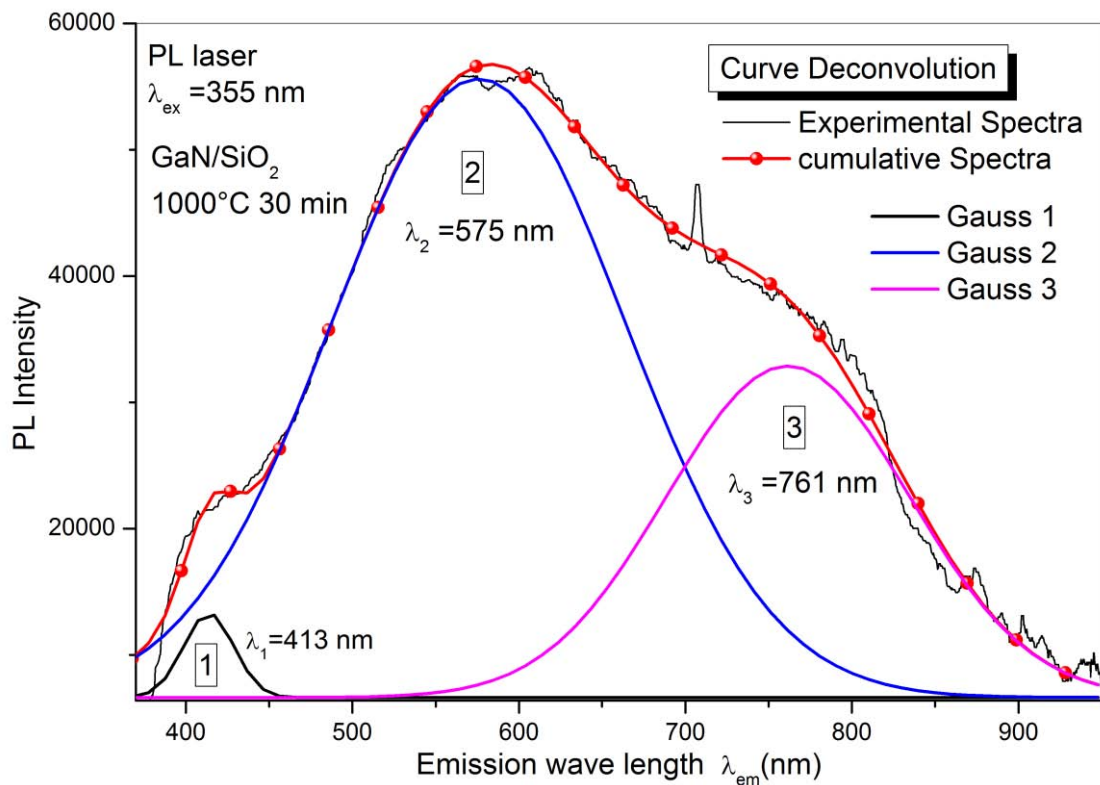


Figure IV- 52: Déconvolution du spectre de PL de GaN/SiO₂ pour une excitation à 355 nm.

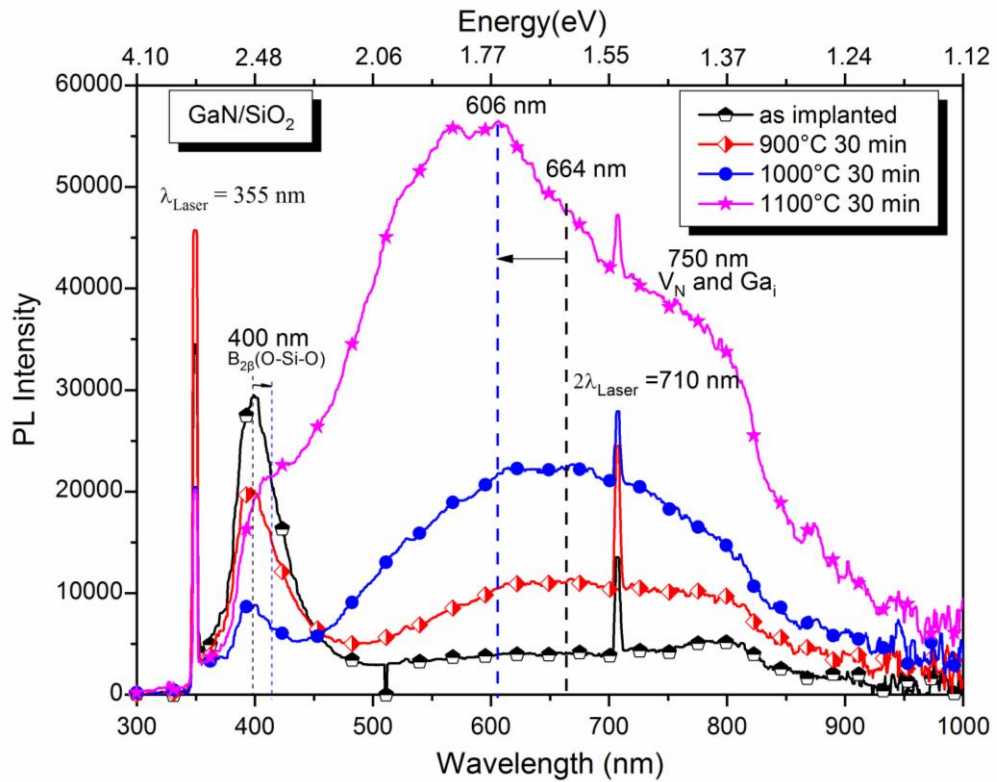


Figure IV- 53: Spectre de Photoluminescence de GaN/SiO₂ subi un recuits isochrone de 30 min pour une excitation laser à 355 nm.

Tableau IV- 11: Résultats de la convolution du spectre PL par laser.

	Band I	Band II	Band III
λ_{pic} (nm)	413	575	761
E_{pic} (eV)	3	2.15	1.62
FWHM (eV)	71	415	343.4
area (%)	0.98	3.44	2.04

C. Mesure de la durée de vie de la luminescence

Les mesures de durée de vie ont été effectuées à l'aide d'un oscilloscope Agilent couplé à la chaîne de mesure de la photoluminescence. L'excitation est assurée par un laser YAG:Nd émettant à 355 nm, d'où on peut contrôler la fréquence et le courant injecté dans la diode laser. L'oscilloscope nous permet d'obtenir des images de signal observé dans chaque mesure avec les paramètres nécessaires (voir Figure IV-54).

Les différentes mesures ont été effectuées pour des échantillons traités selon plusieurs conditions thermiques (900°C, 1000°C et 1100°C, avec durées de recuit variables), ainsi que pour un substrat SiO₂ utilisé comme référence. Le tableau IV-12 suivant présente les valeurs enregistrées pour différentes longueurs d'onde (400 nm, 530 nm, 608 nm et 750 nm)

La confrontation des durées de vie (voir Figures IV-55 et IV-56) met en évidence une cohérence claire entre signatures optiques et mécanismes de recombinaison. L'émission violette 400, liée à des défauts oxygénés du SiO₂, présente des durées de vie brèves, traduisant une recombinaison radiative rapide et une passivation progressive sous recuit. À l'inverse, les émissions situées entre 530 et 608 nm, sensibles à la température et au temps de traitement, montrent des durées de vie plus longues, caractéristiques de transitions via états profonds ou centres donneur accepteur induits par la restructuration cristalline. L'émission autour de 750 nm, attribuée à des défauts profonds de type (VN) ou (Gai), demeure peu affectée par le recuit, en accord avec sa dynamique lente.

Enfin, l'allongement maximal des durées de vie à 1000 °C atteste d'une réduction des centres non radiatifs, tandis que les irrégularités observées à 1100 °C indiquent la formation de nouveaux défauts. Cette analyse confirme la pertinence de la photoluminescence résolue en temps pour l'évaluation de la qualité cristalline et des mécanismes de recombinaison dans le GaN recuit.

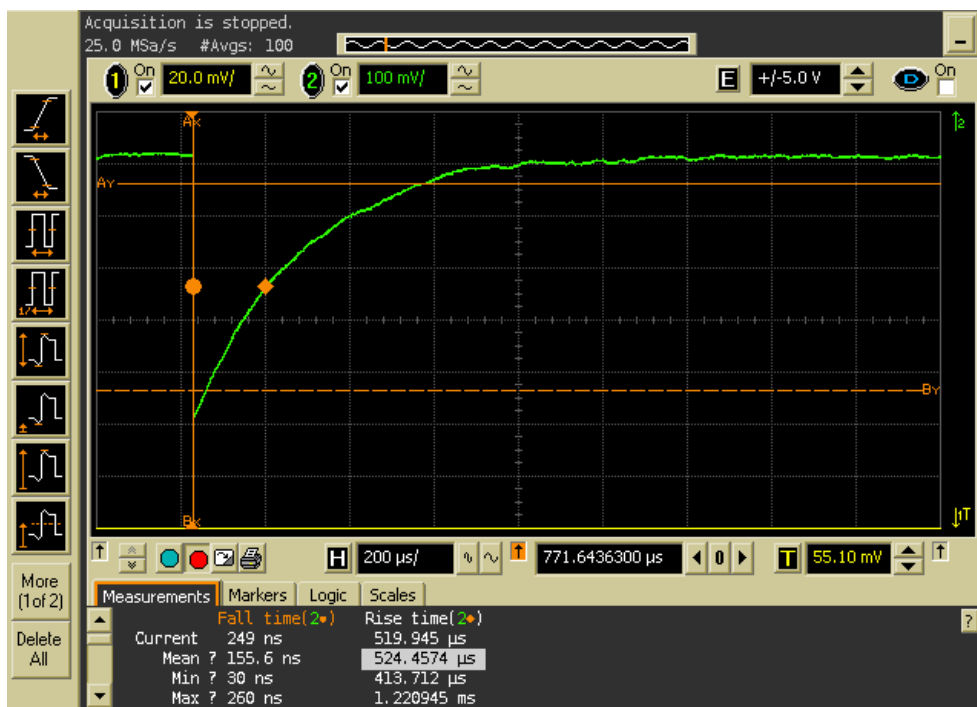


Figure IV- 54: Mesure de la durée de vie de GaN/SiO₂ non recuit.

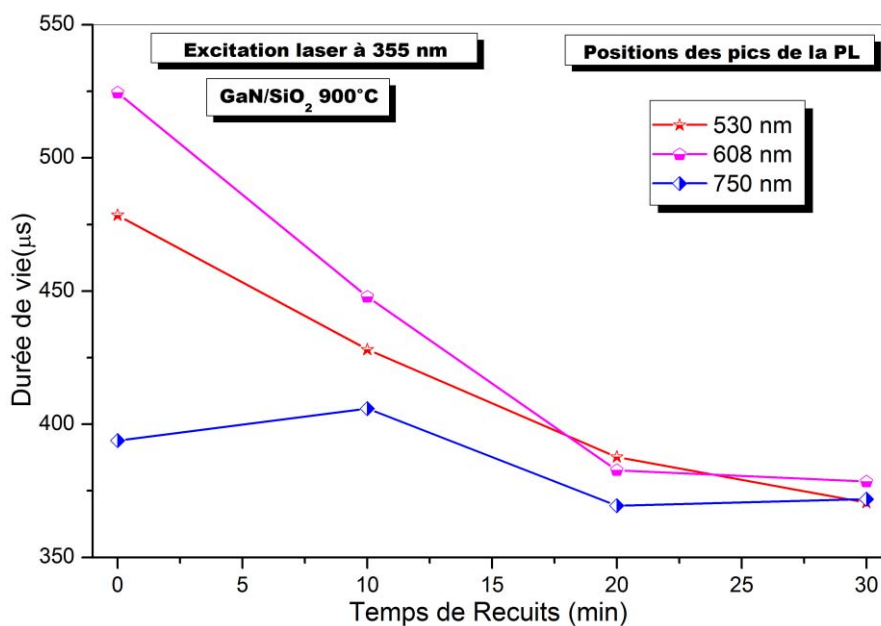


Figure IV- 55: Variation de la durée de vie de la luminescence de GaN en fonction du temps de recuit à 900°C à différents pics.

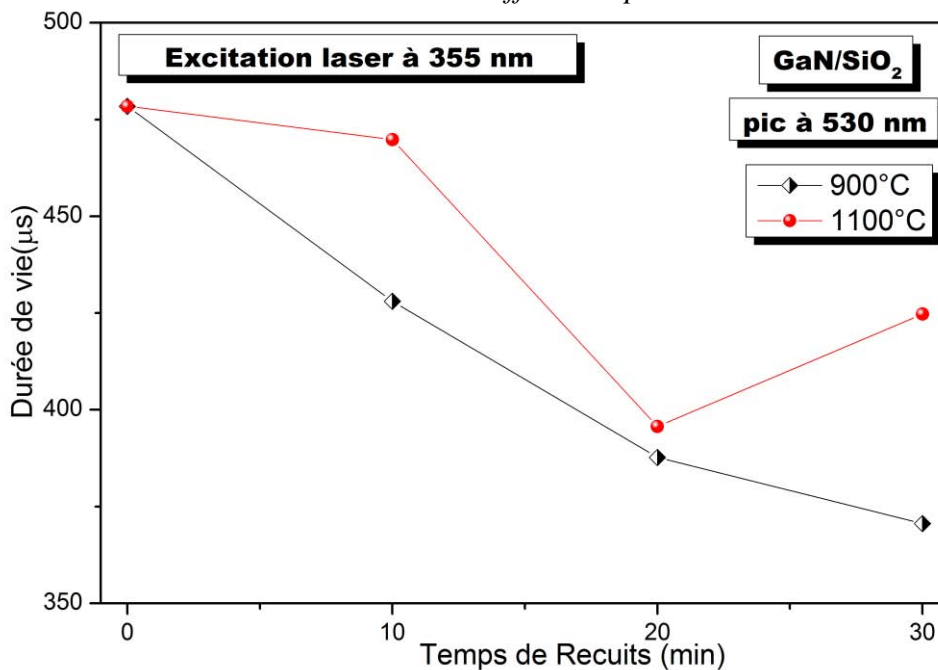


Figure IV- 56: Variation de la durée de vie de la luminescence de GaN en fonction du temps de recuit à différentes températures.

Tableau IV- 12: Résultats des mesures de la durée de vie sur la série GaN /SiO₂.

	SiO ₂	NR	900°C			1000°C		1100°C		
			10 min	20 min	30 min	10 min	30 min	10 min	20 min	30 min
400	380.759	346.085	150.895	141.989	375.127	377.210	418.492	404.679	380.024	275.5
530	393.676	478.445	428.054	387.691	370.562	376.895	546.872	469.811	395.691	424.720
608	365.222	524.457	447.83	382.765	378.474	405.790	555.509	528.555	402.324	479.701
750	347.507	393.884	405.931	369.413	371.889	370.296	387.950	527.989	393.854	341.997

IV.14. Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons réalisé une co-implantation de gallium et de l'azote en profils plats sur une profondeur de 100 nm, dans deux matrices différentes Si et SiO₂: la première série d'échantillons a été implantée dans le silicium <100> avec une dose de 7.2×10^{16} at/cm², tandis que la seconde dans une couche de silice d'une épaisseur de 206 nm à une dose de 8.2×10^{16} at/cm². Après implantation un recuit thermique a été effectuée sous un flux d'azote à des températures allant de 800°C, 900°C, 1000°C et 1100°C à différent temps de recuit variant de 10 min, 20 min et 30 min. La caractérisation des échantillons a été réalisée par différentes techniques telles que : la rétrodiffusion Rutherford (RBS), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET) pour l'analyse structurale ; la spectroscopie Raman, la spectroscopie de transmission UV-visible-IR et la photoluminescence (PL) pour l'étude des propriétés optiques.

- ✓ Les paramètres d'implantation, tels que le parcours projeté (Rp), son écart type (ΔRp) et le facteur d'érosion (Fs), ont été déterminés à l'aide du logiciel de simulation SRIM. Sur la base de ces valeurs, un modèle de simulation dynamique a été développé afin de générer des profils d'implantation plats, modélisés par la superposition de trois distributions gaussiennes par élément. La fluence attribuée à chaque gaussienne a été ajustée en veillant à ce que la concentration locale de chaque espèce n'excede pas sa limite de solubilité dans la matrice (typiquement entre 5 % et 10 %), afin d'éviter une précipitation précoce. Un second critère de validation imposait que la perte de matière implantée et l'épaisseur érodée de la matrice ne dépassent pas 10 à 15 %.
- ✓ La validation du modèle théorique a été réalisée par confrontation des profils simulés avec les spectres RBS expérimentaux. Les résultats indiquent un ajustement satisfaisant pour le gallium implanté dans le silicium. En revanche, pour le système Ga/SiO₂, l'accord est moins parfait, ce qui s'explique par une exodiffusion du gallium vers la surface et l'interface de la couche de silice.
- ✓ Les analyses RBS des échantillons co-implantés GaN/Si ont révélé une exodiffusion massive du gallium, rendant cette série impropre à une étude approfondie. Pour la série GaN/SiO₂, les spectres RBS du gallium présentent une exodiffusion limitée et une bonne corrélation entre les profils expérimentaux et simulés. Bien que le gallium s'étende sur toute l'épaisseur de la couche de SiO₂, deux maxima de concentration ont été identifiés : l'un près de la surface (≈ 30 nm) et l'autre à proximité de l'interface (≈ 175 nm). Cette distribution bimodale pourrait résulter de la compétition entre deux mécanismes de précipitation : la maturation d'Ostwald et la décomposition spinodale.

- ✓ Les analyses par DRX ont confirmé la formation de GaN cristallin dans les phases cubique et wurtzite, avec des tailles de cristallites comprises entre 16 et 38 nm.
- ✓ Les observations en MET haute résolution ont mis en évidence la distribution en profondeur de nanoparticules de GaN de tailles hétérogènes, variant de 2 nm à plusieurs dizaines de nanomètres. L'écart entre les tailles estimées par DRX et celles mesurées par MET s'explique par le caractère local et direct de la microscopie, contrairement à la diffraction qui fournit une moyenne sur un volume sondé bien plus important.
- ✓ La spectroscopie Raman a permis d'identifier des modes de phonons caractéristiques du GaN, notamment les modes B1 (basse et haute fréquences) B_1^L , B_1^H et E_2^L . Un mode supplémentaire, moins résolu, est observé autour de B_1^H (679.72 cm^{-1}). Le mode de vibration optique B_1 n'est pas actif en Raman dans cette configuration.
- ✓ Les mesures de transmission UV-Visible-IR interprétées via la méthode de Tauc, ont révélé des bandes interdites optiques dont l'énergie augmente avec la température de recuit, passant de 3,30 eV à 3,80 eV. Cette évolution est attribuée aux effets de confinement quantique, conformément au modèle de Brus, qui associe l'élargissement de la bande interdite à la réduction de la taille des nanoparticules (2-6 nm) observé par TEM qui donne une valeur du gap de GaN massif (3,23 eV).
- ✓ L'étude de photoluminescence a fourni une signature optique complète de ces nanostructures. Les spectres obtenus sous différentes excitations ont permis d'identifier plusieurs bandes d'émission liées à la fois aux défauts de la matrice, aux transitions internes du GaN et à des niveaux profonds issus de l'implantation. L'évolution des pics de PL avec la température de recuit a mis en évidence la dynamique concurrente de guérison des défauts, de formation des nanoparticules et de l'apparition progressive d'effets de confinement quantique. Les mesures de durée de vie ont confirmé cette interprétation, en distinguant nettement les recombinaisons rapides associées aux défauts oxygénés de la silice, les transitions via centres profonds caractéristiques du GaN implanté, et les signatures persistantes de défauts stables comme (V_N) et (Ga_i).

IV.15. Références

- [1] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, The stopping and range of ions in matter, in: Treatise on heavy-ion science: volume 6: astrophysics, chemistry, and condensed matter, Springer, 1985, pp. 93-129 DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3.
- [2] E. Dudognon, J. Willart, V. Caron, F. Capet, T. Larsson, M. Descamps, Formation of budesonide/ α -lactose glass solutions by ball-milling, Solid State Communications, 138 (2006) 68-71 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2006.02.007>.
- [3] P. Sigmund, Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets, Physical review, 184 (1969) 383
- [4] V.S. SMENTKOWSKI, Trends in sputtering, Progress in Surface Science, 64 (2000) 1-58 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816\(99\)00021-](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6816(99)00021-).
- [5] L. Si Mohammed, Simulation d'interaction du faisceau d'ions énergétiques avec le fer massif par le logiciel SRIM, in, UMMTO, 2018,
- [6] R. BELAICH, Optimisation des Conditions d'Implantation Ionique des Nanoparticules de GaN dans les Matrices Hôtes « Si/SiO₂», , in: Physique de Rayonnement, Université Mohamed Chérif Messadia Souk Ahras, Algerie., 2019,
- [7] R. CHEMAM, Etude de la formation de nanocristauxsemiconducteurs composés ZnTe et ZnS:Mn par implantation ionique dans SiO₂., in: Département de Physique Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie., 2006,
- [8] L.R. Doolittle, Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 9 (1985) 344-351 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(85\)90762-1](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(85)90762-1).
- [9] L.R. Doolittle, A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 15 (1986) 227-231 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90291-0](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(86)90291-0).
- [10] R. Chemam, J.J. Grob, A. Bouabellou, D. Muller, ZnTe precipitates formed in SiO₂ by sequential implantation of Zn⁺ and Te⁺ ions, Catalysis Today, 113 (2006) 215-219 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.085>.
- [11] S. Reiss, K.-H. Heinig, Self-structuring of buried SiO₂ precipitate layers during IBS: A computer simulation, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 112 (1996) 223-227 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01238-9](http://dx.doi.org/10.1016/0168-583X(95)01238-9).
- [12] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, Journal of physics and chemistry of solids, 19 (1961) 35-50
- [13] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 65 (1961) 581-591 DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19610650704>.
- [14] J.A. de Chalendar, C. Garing, S.M. Benson, Pore-scale modelling of Ostwald ripening, Journal of Fluid Mechanics, 835 (2018) 363-392 DOI: <http://dx.doi.org/10.1017/jfm.2017.720>.
- [15] R. Juza, H. Hahn, Über die kristallstrukturen von Cu₃N, GaN und InN metallamide und metallnitride, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 239 (1938) 282-287 DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19382390307>.
- [16] H. Yamane, M. Shimada, F.J. DiSalvo, Growth of zinc-blend-type structure GaN from a Na-Ga melt, Materials Letters, 42 (2000) 66-70 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00160-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00160-3).

- [17] L. Levien, C.T. Prewitt, High-pressure crystal structure and compressibility of coesite, *American Mineralogist*, 66 (1981) 324-333
- [18] A. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Physical review*, 56 (1939) 978 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [19] K. Rogers, P. Daniels, An X-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure, *Biomaterials*, 23 (2002) 2577-2585
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00395-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00395-7).
- [20] G. Williamson, W. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta metallurgica*, 1 (1953) 22-31 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
- [21] F. Gasmi, R. Chemam, R. Graine, B. Boubir, H. Meradji, Structural, electronic, and optical properties of the gallium nitride semiconductor by means of the FP-LAPW method, *Journal of Molecular Modeling*, 26 (2020) 1-9 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-020-04614-y>.
- [22] D.L.R. C. A. Arguello, S. P. S. Porto First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals, *Physical Review*, 181 (1969) 1351-1363
- [23] C. Bungaro, K. Rapcewicz, J. Bernholc, Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN, *Physical Review B*, 61 (2000) 6720-6725
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.6720>.
- [24] I. Gorczyca, N. Christensen, E.P. y Blancá, C. Rodriguez, Optical phonon modes in GaN and AlN, *Physical Review B*, 51 (1995) 11936
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11936>.
- [25] T. Ruf, J. Serrano, M. Cardona, P. Pavone, M. Pabst, M. Krisch, M. D'astuto, T. Suski, I. Grzegory, M. Leszczynski, Phonon dispersion curves in wurtzite-structure GaN determined by inelastic x-ray scattering, *Physical Review Letters*, 86 (2001) 906 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.906>.
- [26] J. Tauc, A. Menth, States in the gap, *Journal of non-crystalline solids*, 8 (1972) 569-585 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).
- [27] W. Bludau, A. Onton, W. Heinke, Temperature dependence of the band gap of silicon, *Journal of Applied Physics*, 45 (1974) 1846-1848 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1663501>.
- [28] Y. Dong, E. Li, Z. Cui, D. Ma, Y. Shen, F. Wang, K. Yang, Z. Yuan, Y. Tang, Magnetic and self-doping in g-GaN monolayer adsorbing superhalogens, *Vacuum*, (2023) 112304 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112304>.
- [29] J.I. Pankove, J. Hutchby, Photoluminescence of ion-implanted GaN, *Journal of applied physics*, 47 (1976) 5387-5390 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.322566>.
- [30] S. Zappa, J. Hoyos, L. Tufaro, H. Svoboda, In-situ X-ray diffraction analysis of reverted austenite in supermartensitic stainless steel weld deposits, *Forces in Mechanics*, 6 (2022) 100067 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.finmec.2021.100067>.
- [31] L. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Quasiparticle band structures and optical spectra of β -cristobalite SiO₂, *Physical Review B*, 69 (2004) 085102 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.085102>.
- [32] C. SEVIK, C. BULUTAY, Theoretical study of the insulating oxides and nitrides: SiO₂, GeO₂, Al₂O₃, Si₃N₄, and Ge₃N₄, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 6555-6565 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-1526-9>.

- [33] L. Brus, Electronic wave-functions in semiconductor clusters - experiment and theory, *Journal of Physical Chemistry*, 90 (1986) 2555-2560 DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/j100403a003>.
- [34] B.G. M. Leroux, in: J.H. Edgar, S.S. Strite, I. Akasaki, H. Amano (Eds.), *INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, Stevenage, UK* (1999) 45
- [35] L. Liu, J.H. Edgar, Substrates for gallium nitride epitaxy, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37 (2002) 61-127 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00008-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00008-6).
- [36] S. Adachi, Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information, in: Department of electronic Engineering, Gunma University, Kiryu- Shi, 1999, pp. Gunma 376-8515
- [37] L. Bodiou, Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺ pour nouveaux dispositifs électroluminescents, *Atomic Physics*, in, Université de Caen, French, 2007,
- [38] H. Tao, S. Xu, Y. Zhang, H. Su, Y. Gao, X. Liu, R. Ding, L. Xie, H. Wang, J. Zhang, Enhanced hole transport of nonpolar InGaN-based light-emitting diodes with lateral p-type superlattice doping structure, *Fundamental Research*, (2024) 2667-3258 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fmre.2024.03.028>.
- [39] G. Chen, M. Smith, J. Lin, H. Jiang, S.H. Wei, M. Asif Khan, C. Sun, Fundamental optical transitions in GaN, *Applied Physics Letters*, 68 (1996) 2784-2786 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.116606>.
- [40] J.F. Lozano, N. Seoane, J. Guedes, E. Comesaña, J.G. Fernandez, F.M. Almonacid, E.F. Fernández, A. García-Loureiro, Gallium nitride: a strong candidate to replace GaAs as base material for optical photovoltaic converters in space exploration, *Optics & Laser Technology*, 192 (2025) 113447
- [41] C. Hong, D. Pavlidis, S. Brown, S.C. Rand, Photoluminescence investigation of GaN films grown by metalorganic chemical vapor deposition on (100) GaAs, *Journal of applied physics*, 77 (1995) 1705-1709 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.358862>.
- [42] I. Daldoul, S. Othmani, A. Mballo, P. Vuong, J.-P. Salvestrini, N. Chaaben, Growth and characterization of cubic GaN grown on GaAs (110) substrate by MOVPE, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 132 (2021) 105909 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105909>.
- [43] D. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprom, H. Amano, I. Akasaki, Properties of the yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers, *Physical Review B*, 52 (1995) 16702
- [44] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, Luminescence properties of defects in GaN, *Journal of applied physics*, 97 (2005) 5-19 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1868059>.
- [45] E. Calleja, F. Sánchez, D. Basak, M. Sanchez-Garcia, E. Munoz, I. Izpura, F. Calle, J. Tijero, J. Sanchez-Rojas, B. Beaumont, Yellow luminescence and related deep states in undoped GaN, *Physical Review B*, 55 (1997) 4689
- [46] J. Elsner, R. Jones, M. Heggie, P. Sitch, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Öberg, P. Briddon, Deep acceptors trapped at threading-edge dislocations in GaN, *Physical Review B*, 58 (1998) 12571 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.12571>.
- [47] J. Lyons, A. Janotti, C. Van de Walle, Carbon impurities and the yellow luminescence in GaN, *Applied Physics Letters*, 97 (2010) 152108 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3492841>.

- [48] T. Ogino, M. Aoki, Mechanism of yellow luminescence in GaN, Japanese Journal of Applied Physics, 19 (1980) 2395 DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.19.2395>.
- [49] S. Fischer, G. Steude, D. Hofmann, F. Kurth, F. Anders, M. Topf, B. Meyer, F. Bertram, M. Schmidt, J. Christen, On the nature of the 3.41 eV luminescence in hexagonal GaN, Journal of crystal growth, 189 (1998) 556-560 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00194-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00194-8).
- [50] M. Reshchikov, D. Huang, F. Yun, P. Visconti, L. He, H. Morkoç, J. Jasinski, Z. Liliental-Weber, R. Molnar, S. Park, Unusual luminescence lines in GaN, Journal of applied physics, 94 (2003) 5623-5632 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1609632>.
- [51] M.A. Reshchikov, Measurement and analysis of photoluminescence in GaN, Journal of applied physics, 129 (2021) 121101 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0041608>.
- [52] J. Neugebauer, C.G. Van de Walle, Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN, Applied Physics Letters, 69 (1996) 503-505 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.117767>.
- [53] H. Wu, C.B. Poitras, M. Lipson, M.G. Spencer, J. Hunting, F.J. DiSalvo, Photoluminescence and cathodoluminescence analyses of GaN powder doped with Eu, Applied Physics Letters, 88 (2006) 011921 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2162667>.
- [54] L. Ding, T. Chen, Y. Liu, C.Y. Ng, Y.C. Liu, S. Fung, Thermal annealing effect on the band gap and dielectric functions of silicon nanocrystals embedded in Si O 2 matrix, Applied Physics Letters, 87 (2005) 121903 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2051807>.
- [55] M. Nilkar, F. Ghodsi, A. Abdolazadeh Ziabari, Compositional evolution and surface-related phenomena effects in ZnS–SiO₂ nanocomposite films, Applied Physics A, 118 (2015) 1377-1386 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-014-8892-3>.
- [56] Y. Li, C. Ye, X. Fang, L. Yang, Y. Xiao, L. Zhang, Fabrication and photoluminescence of SiO₂-sheathed semiconducting nanowires: the case of ZnS/SiO₂, Nanotechnology, 16 (2005) 501 DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/16/4/028>.
- [57] S. Nagata, S. Yamamoto, A. Inouye, B. Tsuchiya, K. Toh, T. Shikama, Luminescence characteristics and defect formation in silica glasses under H and He ion irradiation, Journal of Nuclear Materials, 367 (2007) 1009-1013 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.169>.
- [58] L.N. SKUJA, A.N. STRELETSKY, A.B. PAKOVICH, A new intrinsic defect in amorphous SiO₂: twofold coordinated silicon, Solid state communications, 50 (1984) 1069-1072 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90290-4](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(84)90290-4).
- [59] R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasagane, K. Nagasawa, Y. Hama, Correlation of the 5.0- and 7.6-eV absorption bands in SiO₂ with oxygen vacancy, PHYSICAL REVIEW B, 39 (1989) 1337-1345 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.39.1337>.
- [60] L. Skuja, Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge, and Sn atoms in glassy SiO₂: a luminescence study, Journal of Non-Crystalline Solids, 149 (1992) 77-95 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093\(92\)90056-P](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(92)90056-P).
- [61] X. Ma, L. Wang, C. Liu, S. Subramanian, Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N super martensitic stainless steel, Materials Science and Engineering: A, 539 (2012) 271-279 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.093>.
- [62] E. Sigolo, J. Soyama, G. Zepon, C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by plasma transferred arc, Surface and Coatings Technology, 302 (2016) 255-264 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.023>.

- [63] R. Kudrawiec, D. Hommel, Bandgap engineering in III-nitrides with boron and group V elements: Toward applications in ultraviolet emitters, *Applied Physics Reviews*, 7 (2020) 041314 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0025371>.
- [64] E.V. Dementeva, K.N. Orekhova, M.G. Mynbaeva, M.V. Zamoryanskaya, Estimation of point defects content in bulk GaN, *Journal of Luminescence*, 245 (2022) 118779 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118779>.
- [65] A. Bengoechea-Encabo, S. Albert, M. Niehle, A. Trampert, E. Calleja, Selective area growth of high quality GaN nanocolumns on Si (001) by plasma assisted molecular beam epitaxy, *Journal of crystal growth*, 624 (2023) 127367 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127367>.

CHAPITRE V

Résultats & Discussions des Propriétés
Structurales, Electroniques et Optiques du
GaN par la Méthode FP-LAPW

V.1. Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques du semi-conducteur nitrure de gallium (GaN) dans ses deux phases, Zinc-blende et Wurtzite. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2], en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées en plein potentiel (FP-LAPW, *Full-Potential Linearized Augmented Plane wave Method*), qui est implémentée dans le code Wien2k [3]. Dans un premier temps, nous avons abordé les propriétés structurales : les paramètres de maille à l'équilibre (a , b , c , u) ont été déterminés en utilisant, comme valeurs initiales de la simulation, les paramètres issus de l'étude par diffraction des rayons X (DRX). Nous avons également calculé le module de compressibilité B ainsi que sa dérivée première B' . Puis, nous avons étudié les propriétés électroniques, à savoir les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles, ainsi que les propriétés optiques : fonction diélectrique, indice de réfraction et coefficient d'extinction.

V.2. Détails des calculs

Pour discuter en détail des calculs réalisés avec le code Wien2k, nous rappelons que l'énergie d'échange-corrélation a été décrite au moyen de l'approximation du gradient généralisé (GGA)[4] et de l'approximation de la densité locale (LDA) [5]. Concernant les propriétés électroniques, en plus des approximations GGA et LDA, l'approximation du gradient généralisé développée (EV-GGA) [6] ainsi que l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ) [7] ont également été appliquées, cette dernière en combinaison avec l'approximation GGA.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels ont été développés en harmoniques sphériques à l'intérieur de sphères non chevauchantes centrées sur les sites atomiques, jusqu'à $l_{\max} = 10$. Le paramètre durayon coupure $R_{MT} \times K_{\max}$ a été fixé à 7, où K_{\max} représente le module maximal du vecteur d'onde réciproque dans la première zone de Brillouin et R_{MT} désigne le plus petit rayon des sphères muffin-tin.

Pour le GaN dans la phase zinc blende (noté ZB-GaN), les rayons de sphères muffin-tin minimaux (R_{MT}) autour des atomes de gallium et d'azote ont été fixés respectivement à 2,1 u.a. et 1,3 u.a. Pour le GaN dans la phase wurtzite (noté WZ-GaN), une valeur commune de 1,69 u.a. a été adoptée pour les deux espèces atomiques. Le rayon R_{MT} (muffin-tin radius) est exprimé en **unités atomiques (u.a.)**, également appelées Bohr sachant que $1 \text{ Bohr} = 0,529177 \text{ \AA}$.

V.3. Propriétés structurales

La figure V-1 illustre l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour le GaN dans ses deux phases (ZB et WZ). Les calculs ont été effectués dans le cadre de l'approximation GGA. Les paramètres structuraux (paramètres de maille (a, b, c), et paramètre interne u), ainsi que le module de compressibilité B_o et sa dérivée B_o' , ont été déterminés. Ces propriétés ont été obtenues par ajustement de la courbe énergie-volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [8]. Cette équation d'état est dérivée de la relation fondamentale entre la pression et le volume, qui s'écrit :

$$P = \frac{\beta}{\beta'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\beta'} - 1 \right] \quad (\text{V-1})$$

A d'autre terme la relation entre le volume et la pression s'

$$V = V_0 \left[1 + \frac{\beta'}{\beta} P \right]^{-1/\beta'} \quad (\text{V-2})$$

La pression est reliée à l'énergie avec par la relation suivante :

$$P(V) = - \frac{dE(V)}{dV} \quad (\text{V-3})$$

L'intégration de cette équation entre le volume d'équilibre V_0 et V conduit finalement à l'équation d'état de Murnaghan, qui s'exprime sous les deux formes suivantes :

$$\int_{E_0}^E dE(V) = - \int_{V_0}^V P(V) dV \quad (\text{V-4})$$

$$E(V) = E(V_0) + \frac{\beta}{\beta'} \left[\frac{V}{\beta' - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\beta'} + V \right]_{V_0}^V \quad (\text{V-5})$$

$$E(V) = E_0 + \frac{\beta V}{\beta'} \left[\frac{1}{\beta' - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\beta'} + 1 \right] - \frac{\beta}{\beta' - 1} V_0 \quad (\text{V-6})$$

$$E(V) = E_0 + \frac{\beta}{\beta'(\beta' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\beta'} - V_0 \right] + \frac{\beta}{\beta'} [V - V_0] \quad (\text{V-7})$$

Où : E_0 : Energie de l'état fondamental associée au volume V_0 .

V_0 : Volume correspondant à l'état fondamental.

Le paramètre de maille à l'équilibre correspond au minimum de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume $E_{Tot}(V)$. Le module de compressibilité B est déduit de la courbure de cette courbe et s'exprime selon la relation suivante :

$$\beta = V \left. \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right|_{V_0} \quad (\text{V-8})$$

D'après la Figure V-1, il apparaît que la phase wurtzite est la structure la plus stable, car son énergie est la plus basse. Aucune transition de phase de la structure zinc-blende vers la phase wurtzite n'est observée.

Le *Tableau V-1* présente une comparaison de nos résultats avec les données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature. Dans l'approximation GGA, le paramètre de maille de la phase ZB-GaN n'excède les valeurs expérimentales que de 1,11 %, tandis que pour la phase WZ-GaN, les paramètres de réseau a et c sont supérieurs d'environ 4,73 %. En revanche, avec l'approximation LDA, le paramètre a de la phase ZB-GaN est inférieur de 0,89 % à la valeur expérimentale ; pour la phase WZ-GaN, les paramètres a et c sont respectivement inférieurs d'environ 1,22 % et 0,67 %.

Concernant le module de compressibilité B de la phase ZB-GaN, il a été établi que, dans le cadre de l'approximation GGA, celui-ci est inférieur de 0,78%-14,18 % aux valeurs expérimentales, alors qu'avec l'approximation LDA, il dépasse ces mêmes valeurs de 18,46 %-2,47 %, selon les deux valeurs de référence considérées (173–200). Par ailleurs, un accord parfait a fréquemment été observé entre les valeurs calculées du paramètre interne u de la phase WZ et les données expérimentales, et ce pour les deux approximations (GGA et LDA).

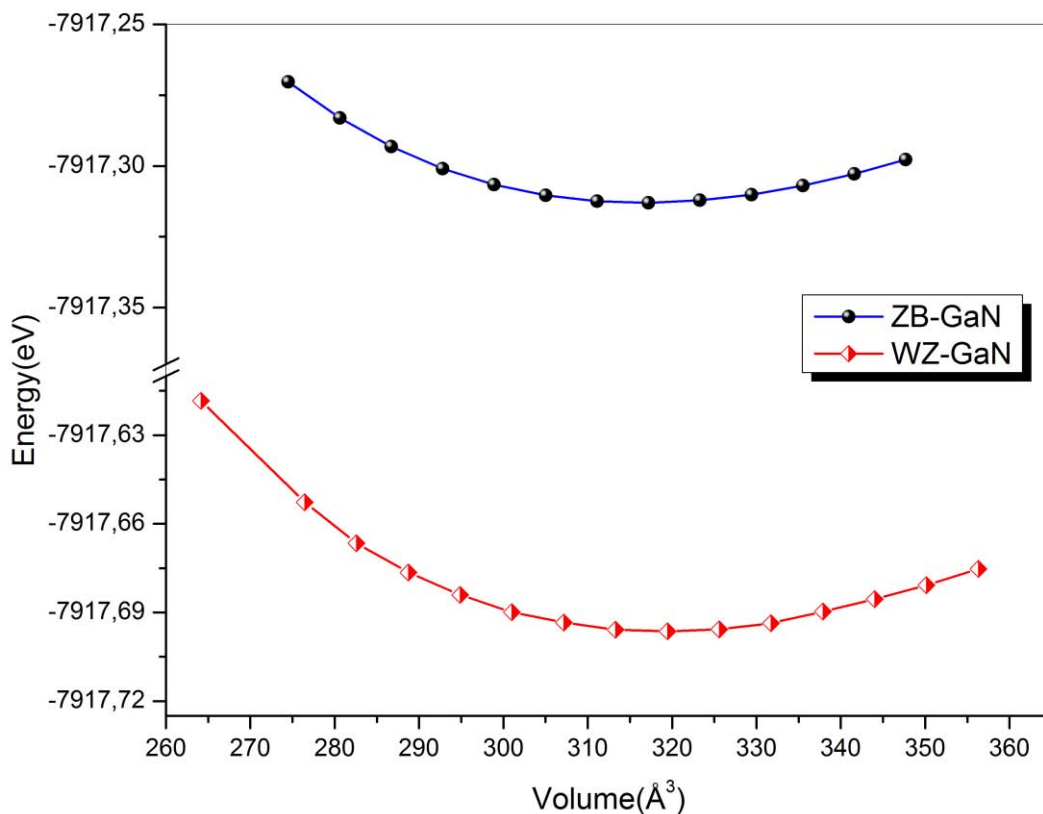


Figure V-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

Tableau V-1: Paramètre du réseau le module de compressibilité, et sa dérivé.

	Paramètre du réseau a (Å)	Module de compressibilité B (GPa)	Dérivé du module de compressibilité B'
ZB-GaN			
Nous calculs GGA	4.55	171.64	4.34
Nous calculs LDA	4.46	204.95	4.65
Autres calculs	4.50 [9], 4.461[10]	191.57 [9], 199[10]	4.46 [9],4.29[11]
	4.4637[11],4.55[12]	2.0530 [11]176[12]	3.30 [12]
Exp	4.30-4.50 [9, 13]	173–200[14, 15]	2.66–4.6 [14, 15]
WZ-GaN			
Nous calculs GGA	a 3.34 c 5.43 c/a 1.61 u 0.375	172.80	4.408
Nous calculs LDA	a 3.15 c 5.15 c/a 1.63 u 0.375	205.45	5.70
Exp	a 3.189 [16] c 5.185 [16] c/a 1.626 [16] u 0.375 [17]	//	//
Autres calculs	a 3.095 [18] c 5.000 [18] c/a 1.633[18] u 0.378[18]	202[15],1.72[19]	5.23[19]

V.4. Propriétés électroniques

V.4.1. Structure de bande

Le calcul des structures de bandes du GaN dans les phases zinc-blende et wurtzite a été réalisé par la méthode FP-LAPW. Différentes approximations ont été employées : LDA, GGA, EV-GGA et m_{BJ} . Les structures de bandes obtenues pour les deux phases présentent des allures très similaires, avec seulement de légers déplacements pour certaines bandes. Dans les deux cas, un gap direct est observé au point Γ , selon la transition $\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$ (voir Figures V-2 et V-3). Les valeurs des gaps d'énergie obtenues avec les quatre approximations sont rapportées dans le Tableau V-2 et comparées aux résultats d'autres calculs théoriques et aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

On observe une forte similitude entre les valeurs obtenues par les trois approximations LDA, GGA et EVGGA. Celles-ci sont en excellent accord avec les calculs théoriques, mais elles sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. En revanche, l'approximation m_{BJ} permet de combler cette lacune et fournit de meilleurs résultats pour les valeurs de l'énergie de gap. Cette approximation a été appliquée avec succès dans plusieurs études pour caractériser les propriétés électroniques des semi-conducteurs [20-22] et a donné des résultats comparables aux valeurs expérimentales, grâce à un choix pertinent du potentiel d'échange-corrélation.

V.4.2. Densité d'états (DOS)

Les densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) du GaN dans la phase « zinc-blende » ont été calculées à l'aide du paramètre de maille optimisé lors des calculs des propriétés structurales, en utilisant l'approximation GGA. Le nombre de points spéciaux \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin a été porté à 172. Les résultats sont illustrés sur la figure V-4, le niveau de Fermi étant pris comme origine des énergies.

La bande de valence (VB) peut être subdivisée en trois régions principales, notées VB_1 , VB_2 et VB_3 . Les plages énergétiques correspondantes sont les suivantes : VB_1 s'étend de -6,88 à -0,02 eV, VB_2 de -13,56 à -11,77 eV, et VB_3 de -15,62 à -14,63 eV. La bande de conduction la plus basse (CB_1) se situe, quant à elle, entre 1,52 et 6,63 eV. L'analyse des états électroniques révèle que les deux bandes les plus hautes (CB_1 et VB_1) sont dominées par les états 2p de l'azote (N). La région VB_2 est principalement constituée des états 3d du gallium (Ga). Enfin, la région VB_3 présente une forte hybridation entre les états 3d du Ga et les états 2s de l'azote.

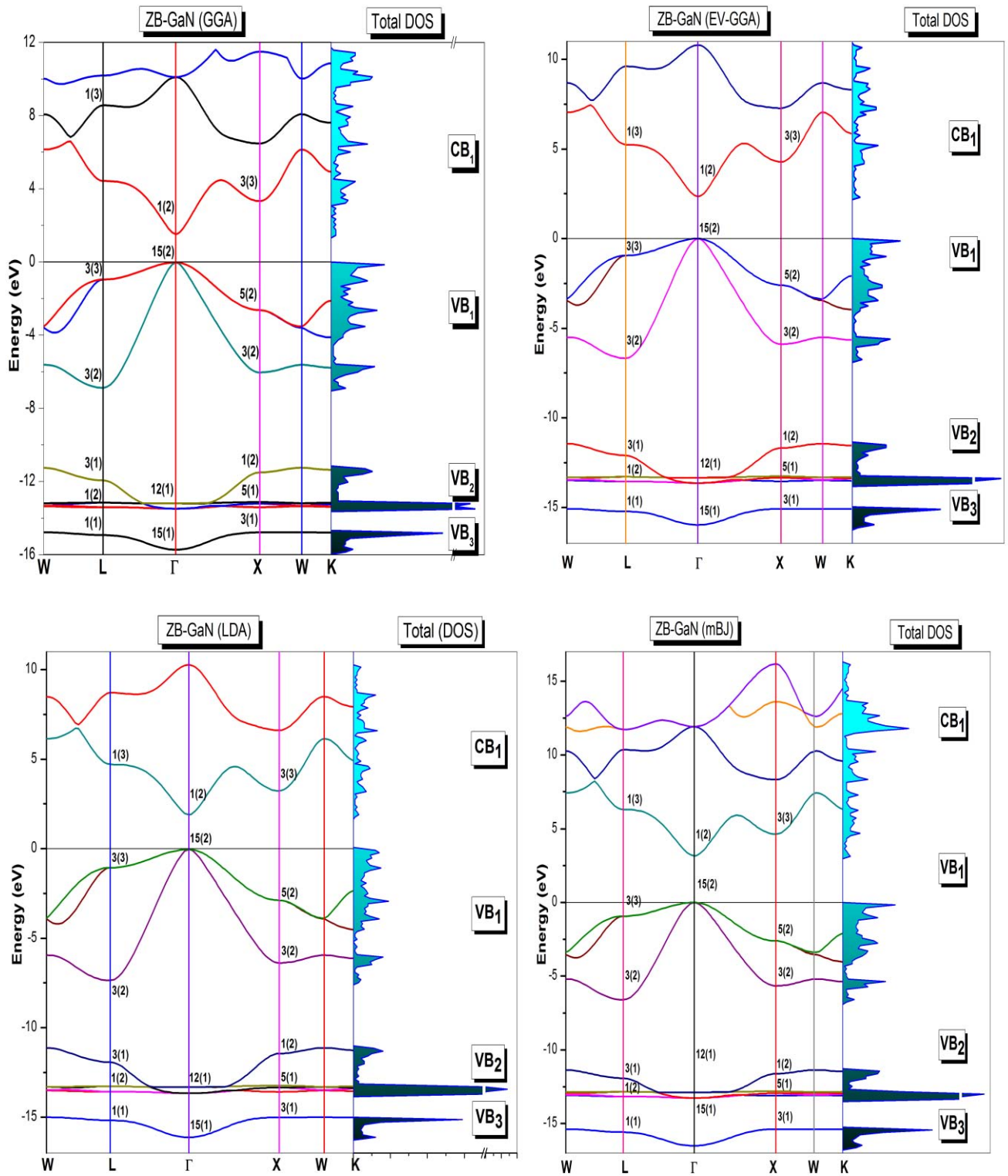


Figure V-2: Structures de bandes du composé GaN-ZB obtenues à l'aide des approximations GGA, EV-GGA, LDA et mBJ.

Tableau V-2: Valeurs des niveaux d'énergie du composé GaN (exprimées en eV).

	LDA	GGA	EV- GGA	mBJ
ZB-GaN				
Travail actuel				
L ₁ (1)	-15.17	-14.92	-15.22	-15.58
L ₁ (2)	-13.26	-13.15	-13.48	-13.11
L ₃ (1)	-11.92	-11.93	-12	-11.86
L ₃ (2)	-7.36	-6.87	-6.67	-6.63
L ₃ (3)	-1.05	-0.95	-0.93	-0.95
L ₁ (3)	4.71	4.42	5.25	6.33
$\Gamma_{15}(1)$	-16.12	-15.72	-15.97	-16.54
$\Gamma_{12}(1)$	-13.31	-13.19	-13.33	-12.76
$\Gamma_{15}(2)$	-0.0346	-0.0244	-0.00031	-0.00002
$\Gamma_1(2)$	1.9017	1.5251	-2.34086	3.166
X ₃ (1)	-15	-14.78	-15.07	-15.37
X ₅ (1)	-13.23	-13.12	-13.25	-12.80
X ₁ (2)	-11.44	-11.50	-11.67	-11.62
X ₃ (2)	-6.38	-6.03	-5.88	-5.66
X ₅ (2)	-2.87	-2.62	-2.58	-2.60
X ₃ (3)	3.23	3.32	4.28	4.63
Largeur de gap (eV) $\Gamma_{15(2)} \rightarrow \Gamma_{1(2)}$	1.93	1.54	2.34	3.166
Autres calculs	1.720 [24] 1.600 [25] 1.922 [11]	1.830 [26] 1.280 [25] 2.174 [27] 1.51[12]	2.348 [28] 2.288 [9]	2.948 [9] 2.973[29]
Expérience 3.23[23]				
WZ-GaN				
Travail actuel Largeur de gap (eV)	2.044	0.907	2.429	2.765
Autres calculs	2.220 [28] 1.870 [24] 1.760 [25]	1.920 [26] 1.450 [25]	2.577 [28]	2.60 [31] 2.952, 3.180[32]
Expérience 3.420 [23] 2.2 -3.2[30]				

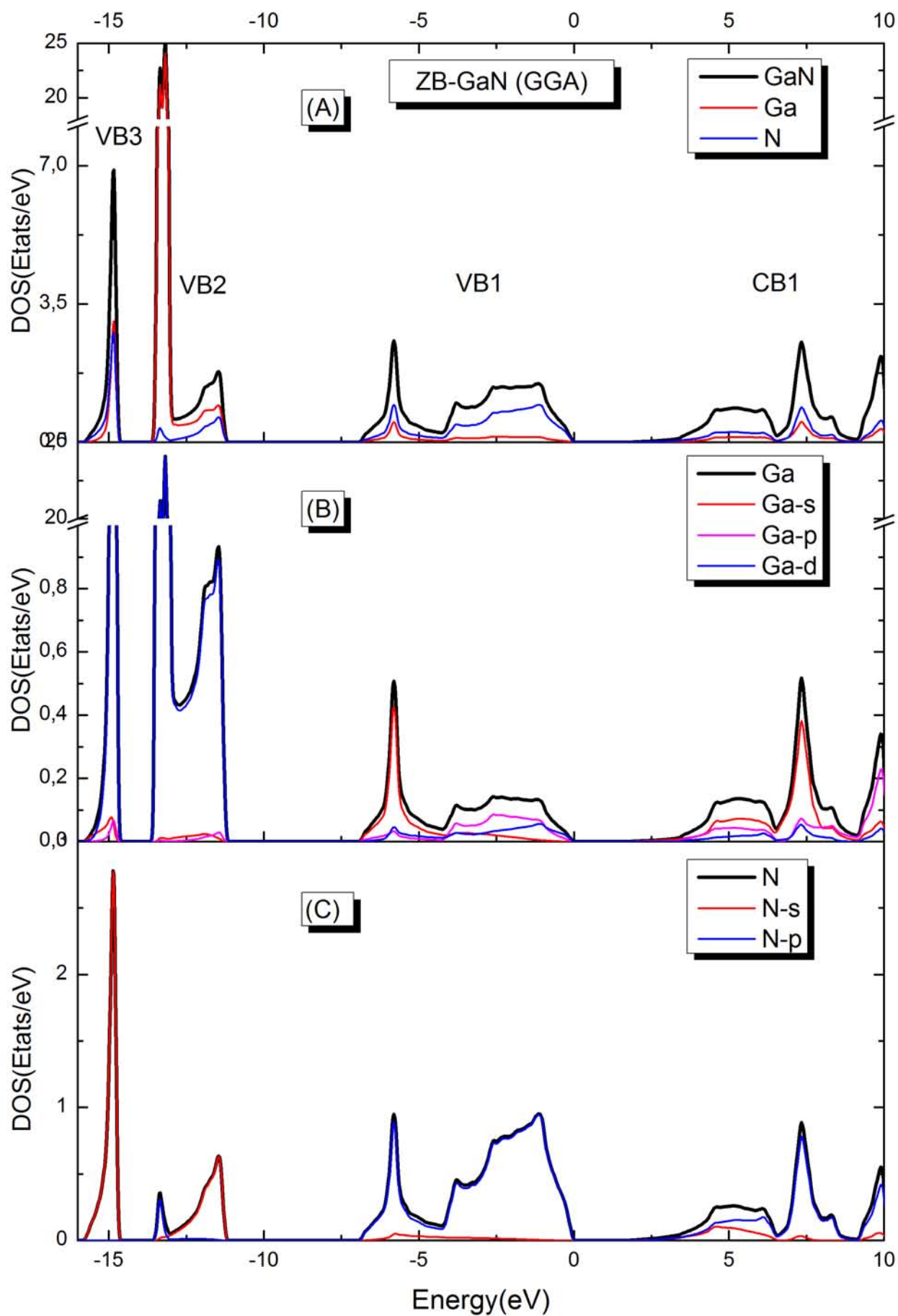


Figure V-4: Densité d'états totale et partielle du ZB-GaN (GGA).

V.5. Etude des propriétés optiques

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudié la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ – ses composantes réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ – ainsi que l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$. L'ensemble de ces propriétés optiques a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Ces calculs ont été menés dans le domaine énergétique de 0 à 14 eV. L'étude a porté sur les deux phases du GaN : la phase zinc-blende (ZB), avec une polarisation selon la direction [100], et la phase wurtzite (WZ), avec une polarisation selon l'axe c [001].

Avant de présenter ces résultats, nous rappelons brièvement la définition de ces paramètres et les relations qui les régissent. La fonction diélectrique donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{ré}(\omega) + i\varepsilon_{im}(\omega), \quad (V-9)$$

où $\varepsilon_{ré}$ et ε_{im} désignent respectivement les parties réelle et imaginaire,

La fonction diélectrique décrit l'interaction des photons avec les électrons. Elle constitue une propriété optique fondamentale qui traduit la réponse linéaire du matériau à un champ électromagnétique externe.

La partie réelle, $\varepsilon_{ré}(\omega)$, de la fonction diélectrique décrit la capacité du milieu à se polariser et détermine ses propriétés de dispersion, tandis que la partie imaginaire, $\varepsilon_{im}(\omega)$, quantifie les pertes d'énergie par absorption du champ électromagnétique.

$$\varepsilon_{im}(\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m_0\omega}\right)^2 \sum_{i,j} \int_{BZ} |\hat{\varepsilon}\langle i|M(k)|j\rangle|^2 \delta(E_{c_j}(k) - E_{v_i}(k) - \hbar\omega) \frac{2dk}{(2\pi)^3} \quad (V-10)$$

$$\varepsilon_{ré}(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2 \hbar^3}{m_0^2} \sum_{i,j} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \frac{|\hat{\varepsilon}\langle i|M(k)|j\rangle|^2}{E_{c_j}(k) - E_{v_i}(k)} \frac{1}{(E_{c_j}(k) - E_{v_i}(k))^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (V-11)$$

i : Etats initial de la bande de valence.

j : Etats final de la bande de la conduction.

$E_{v_i}(k)$: Energie de l'électron du $i^{ème}$ état.

$E_{c_j}(k)$: Energie de l'électron du $j^{ème}$ état

$\hat{\varepsilon}$: Vecteur de polarisation

m_0, e : La masse au repos de l'électron et sa charge

Le produit $|\langle i|M|j\rangle|$ représente l'élément (i, j) de la matrice M du moment dipolaire

Le produit $P_{V_i \rightarrow C_j} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_0c}\right)^2 |\hat{\varepsilon}\langle i|M(k)|j\rangle|^2 \delta(E_{c_j}(k) - E_{v_i}(k) - \hbar\omega)$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction.

La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac : $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

La partie réelle $\varepsilon_{r\acute{e}}(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_{im}(\omega)$ de la fonction diélectrique peut être exprimée l'un en fonction de l'autre en utilisant les relations de Kramers-Kronig comme suit [33]:

$$\varepsilon_{r\acute{e}}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \varepsilon_{im}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{V-12})$$

$$\varepsilon_{im}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon_{r\acute{e}}(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{V-13})$$

\mathcal{P} : Partie principale de l'intégrale de Cauchy, cette partie principale permet d'attribuer une valeur finie à ce type d'intégrale divergente, en **symétrisant** le domaine d'intégration autour de la singularité.

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega' = i\pi(\varepsilon(\omega) - 1) \quad (\text{V-14})$$

L'indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega)$ est défini par la relation suivante :

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{V-15})$$

Où $n(\omega)$: Indice de réfraction qui gouverne la vitesse de phase de la propagation de l'onde $v_\phi = c/n$

$k(\omega)$: Coefficient d'extinction qui décrit l'atténuation de l'onde dans le milieu

La relation entre l'indice de réfraction complexe, noté $\tilde{n}(\omega)$, et la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est établie par l'équation suivante.

$$\tilde{n}^2(\omega) = \varepsilon(\omega) \quad (\text{V-16})$$

On en déduit les expressions reliant l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction aux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique [34] par les relations suivantes :

$$n^2(\omega) - k^2(\omega) + i2n(\omega)k(\omega) = \varepsilon_{r\acute{e}}(\omega) + i\varepsilon_{im}(\omega) \quad (\text{V-17})$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\varepsilon_{r\acute{e}}(\omega) + \sqrt{\varepsilon_{r\acute{e}}^2(\omega) + \varepsilon_{im}^2(\omega)}}{2}} \quad (\text{V-18})$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{-\varepsilon_{r\acute{e}}(\omega) + \sqrt{\varepsilon_{r\acute{e}}^2(\omega) + \varepsilon_{im}^2(\omega)}}{2}} \quad (\text{V-19})$$

Le coefficient d'absorption α qui détermine l'atténuation de l'intensité lumineuse selon la loi de Beer-Lambert ($I = I_0 \exp\{-\alpha x\}$), est donné par :

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} k(\omega) = \frac{2\omega}{cn(\omega)} \varepsilon_{im}(\omega)$$

Donc le coefficient d'absorption α est proportionnel à ε_{im} ce qui résulte que l'augmentation dans ε_{im} correspond à une augmentation du coefficient d'absorption.

V.5.1. Partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_{r\acute{e}}$

La figure V-5 présente la variation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_{r\acute{e}}(\hbar\omega)$, en fonction de l'énergie des photons (de 0 à 14 eV) pour le nitrure de gallium (GaN) dans ses deux phases cristallines : la phase cubique (zinc-blende ZB-GaN) et la phase hexagonale (wurtzite WZ-GaN), cette dernière étant représentée selon deux directions cristallographiques, (100) et (001). Ce graphe permet d'analyser la réponse dispersive (non absorbante) du matériau, directement liée à sa polarisabilité électronique.

On observe (voir la Figure V-5) une similitude générale notable entre les spectres de ces deux matériaux. Les courbes révèlent que le maximum de $\epsilon_{r\acute{e}}$ est situé à 5,31 eV pour la phase zinc-blende (ZB-GaN), et à 4,95 eV et 5,30 eV pour la phase wurtzite (WZ-GaN) selon les polarisations (100) et (001), respectivement.

Région basse énergie (0–5 eV), $\epsilon_{r\acute{e}}$ est positive et relativement constant. Cette valeur stationnaire, notée $\epsilon_{r\acute{e}}(0)$ ou constante diélectrique statique optique, est déterminée par la polarisabilité électronique. On s'attend à ce que $\epsilon_{r\acute{e}}(0)$ soit légèrement plus élevée pour la phase ZB que pour la phase WZ, conformément aux calculs théoriques et mesures rapportées dans la littérature. La courbe pour la phase WZ peut présenter une faible biréfringence, avec des valeurs distinctes pour les polarisations (100) et (001).

Région de dispersion normale (autour de 3.4–6 eV) : Juste au-delà du seuil d'absorption fondamentale (bande interdite), $\epsilon_{r\acute{e}}$ présente une montée caractéristique (dérivée positive). Cette augmentation, ou dispersion normale, est due à l'apparition des premières transitions interbandes directes. La pente et l'amplitude de cette montée sont sensibles à la structure de bande précise et peuvent différer entre les phases ZB et WZ.

Région de dispersion anormale et valeurs négatives (au-delà du pic) : Immédiatement après son maximum, $\epsilon_{r\acute{e}}$ chute rapidement, traverse zéro et devient négative dans une certaine plage d'énergies (typiquement entre 8 et 12 eV). Une valeur négative de $\epsilon_{r\acute{e}}$ est la signature d'un comportement de type métallique (réflectivité élevée). La largeur et la profondeur de cette région où $\epsilon_{r\acute{e}} < 0$ sont des indicateurs de la force et de la largeur de la résonance d'absorption sous-jacente.

Région haute énergie (>12 eV) : Aux énergies bien supérieures aux transitions électroniques dominantes, la polarisabilité électronique diminue. $\epsilon_{r\acute{e}}$ tend asymptotiquement vers zéro depuis les valeurs négatives, ce qui correspond au comportement d'un gaz d'électrons libres ou à la limite où le matériau ne répond plus au champ oscillant.

La phase WZ étant uniaxe, elle présente une biréfringence naturelle $n \simeq \sqrt{\epsilon_{re}}$. La différence entre les courbes pour les polarisations (100) (appartient au plan xoy) et (001) (parallèle à l'axe oz) doit être analysée. Typiquement, la valeur $\epsilon_{re}(0)$ et l'amplitude du pic résonant peuvent être légèrement différentes, et la transition vers les valeurs négatives peut survenir à des énergies distinctes. Cette anisotropie est une signature directe de la structure cristalline hexagonale.

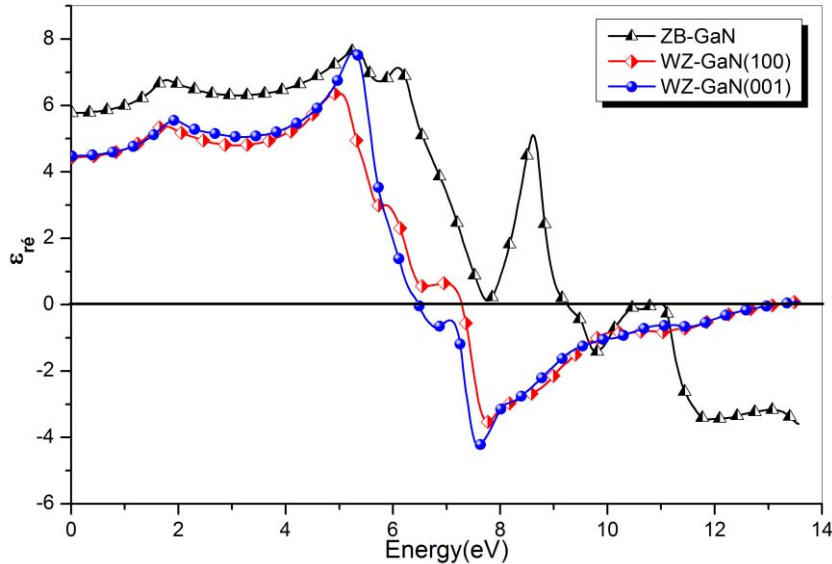


Figure V-5: Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le GaN dans les phases ZB et WZ

V.5.2. Partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_{im}

La figure V-6 présente l'évolution de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, $\epsilon_{im}(\hbar\omega)$, en fonction de l'énergie des photons (de 0 à 14 eV) pour le nitrure de gallium (GaN) dans sa phase cubique zinc-blende (ZB-GaN) et sa phase hexagonale wurtzite (WZ-GaN) selon deux directions cristallographiques (100) et (001). ϵ_{im} quantifie directement l'absorption optique du matériau, étant proportionnelle à la probabilité de transition entre états électroniques séparés par l'énergie $\hbar\omega$.

Les résultats de cette étude sont rapportés dans le Tableau V-3 où nous avons présentés les principales transitions optiques de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie. Elles ont été identifiées à partir des structures de bande obtenues précédemment. Nos résultats est en bon accord avec d'autres travaux [31, 40-45]

D'après la figure V-8, on observe un seuil d'absorption fondamentale significative de ϵ_{im} à partir de ~ 2.3 eV (voir les pics a, a', a''). Ces pics présentent des transitions interbandes directes, correspondant à la largeur de bande interdite (E_g) du GaN et elle en bon accord avec les mesures UV visible déjà discuter.

La phase WZ présente une montée légèrement plus abrupte que les courbes ZB, suggérant une densité d'états plus forte pour la structure WZ. Cette montée abrupte caractéristique des semi-conducteurs à gap direct

Le deuxième pic des trois courbes (b, b', b'') sont centrés au même endroit (vers ~5.6 eV) comme les premiers pics (a, a', a''). Les pics b, b', b'' présentent des transitions attribués aux états de valences supérieures et la bande de conduction au point L ou le long de certaines directions de haute symétrie de la zone de Brillouin. On observe que l'amplitude de ces pics est maximale pour la phase WZ (courbe supérieure), puis légèrement atténuée et élargie pour la phase ZB. Ceci indique une force d'oscillateur plus concentrée ou une résonance plus forte dans la phase WZ.

La phase wurtzite (WZ) présente une réponse anisotrope attendue, avec des différences mesurables entre les directions (100) et (001), et une structure en pic plus complexe révélant sa structure de bandes hexagonale. Les pics c, c', c'' (vers ~7-8 eV) et d, d' (vers ~8-9 eV) correspondent à des transitions interbandes de plus haute énergie, impliquant probablement des états de valence plus profonds (originaires des orbitales p de l'azote) et/ou des régions spécifiques de la zone de Brillouin (points X, K, M, Γ).

La multiplicité et la séparation de ces pics sont plus marquées pour la phase WZ, en particulier entre les polarisations (100) et (001). Cette structure fine reflète la complexité et l'anisotropie de la structure de bandes de la phase hexagonale. Pour la phase ZB, ces structures semblent fusionner en un large plateau, typique d'une densité d'états plus isotrope.

La décroissance est plus rapide pour la phase WZ Au-delà de 8 eV, tandis que la phase ZB maintient une absorption résiduelle légèrement plus élevée, possiblement liée à des transitions depuis des états de cœur (core levels) ou à des effets anisotropes persistants.

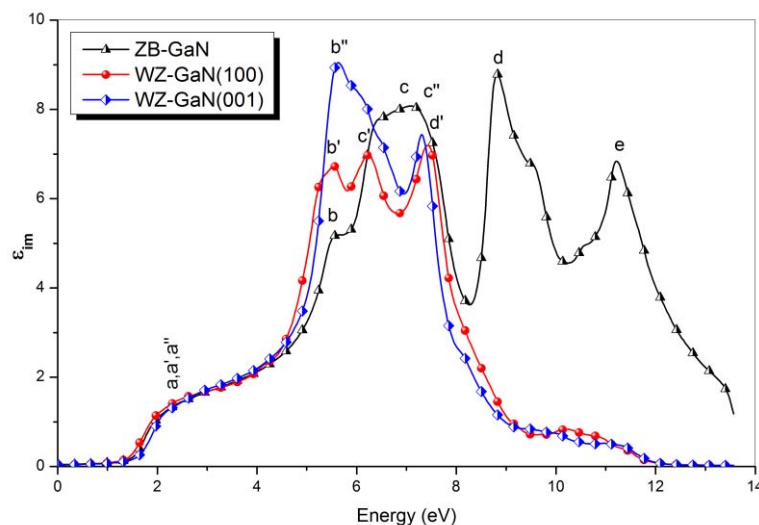


Figure V-6: La partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour la phase GaN(ZB et WZ).

Tableau V-3: Localisation des différentes transitions optiques.

		Le pic	L'énergie (eV)	Transitions optiques	Notre résultat Constante diélectrique statique	Littérature Constante diélectrique statique	Expérience Constante diélectrique statique
ZB-GaN		a	2.30	$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	5.77	5.40[35] 9.28[36] 4.34[37]	
		b	5.59	$L_3(3) \rightarrow L_1(3)$			
		c	6.95	$X_5(1) \rightarrow X_3(2)$			
		d	8.80	$L_3(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$			
		e	11.22	$L_3(2) \rightarrow L_1(3)$			
WZ-GaN	$\epsilon_2(100)$	a'	2.30	$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	4.438	9.44[26] 2.72[38]	10.5[39] 5.35[40]
		b'	5.56	$M_3(3) \rightarrow M_1(3)$			
		c'	6.21	$M_3(2) \rightarrow M_1(3)$			
		d'	7.44	$\Gamma_{12}(1) \rightarrow \Gamma_1(2)$			
	$\epsilon_2(001)$	a''	2.30	$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	4.477	9.62[26] 1.72[38]	9.5[39]
		b''	5.61	$M_3(2) \rightarrow M_1(3)$			
c''		7.30	$K_3(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$				

V.5.3. Partie réelle de l'indice de réfraction complexe n

La figure V-7 présente l'évolution de la partie réelle de l'indice de réfraction, $n(\omega)$, en fonction de l'énergie photonique, dans la gamme de 0 à 14 eV, pour le nitrure de gallium (GaN) en phase zinc-blende (ZB) et en phase wurtzite (WZ). Pour cette dernière, deux orientations cristallines distinctes, (100) et (001), sont considérées afin de mettre en évidence l'anisotropie optique.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ caractérise la dispersion optique du matériau et est liée à sa partie imaginaire, $k(\omega)$, par les relations de causalité de Kramers-Kronig (eq. V-18 et V-19).

D'après la figure V-7, l'indice de réfraction à un comportement similaire à celui de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_{r\acute{e}}$ dans la région de dispersion normale $\epsilon_{r\acute{e}} > 0$. Par contre il suit un comportement similaire à la partie imaginaire dans la région de dispersion anormale $\epsilon_{r\acute{e}} < 0$ et cela à une relation directe avec les relations de causalité de Kramers-Kronig.

Comportement typiquement similaire aussi le dans le domaine IR-visible-proche UV dans la gamme d'énergie (~0–4.5 eV) ou la valeur de l'indice de réfraction est presque identique pour les différentes structures avec une valeur supérieure à $n > 2,3$. Cette valeur est nettement supérieure à celui du verre (1,5) et du saphir (1,7), cela signifie un ralentissement et une déviation importante de la lumière, ce qui entraîne un fort pouvoir réfléchissant et un confinement optique puissant. Ce résultat est important pour certaines applications technologiques (laser, fibre optique et optoélectronique,...).

La phase zinc-blende (ZB) a un indice légèrement plus élevé que la phase wurtzite (WZ) à basse énergie, ce qui peut s'expliquer par des différences de densité électronique et de structure de bandes.

On observe une différence entre les deux courbes WZ-GaN(100) et WZ-GaN(001), cela illustre l'anisotropie optique de la structure hexagonale et la biréfringence. Où l'indice de réfraction dépend de la polarisation de la lumière par rapport à l'axe cristallin. En revanche la courbe de réfraction pour la structure ZB est aussi dispersive et isotrope.

L'apparition des pics de résonances dues aux transitions interbandes :

Premièrement, un pic entre 2- 3eV (proche du gap), on observe aussi un début de montée de n (lié à la montée de ϵ_{re}), c'est le début de la dispersion anormale associée aux transitions électroniques (≈ 6 eV). On observe aussi entre ~ 5 et 10 eV, des pics et des variations prononcées de n apparaissent. Ces structures correspondent aux résonances d'absorption correspond aux pics dans ϵ_{im} dues aux transitions interbandes de plus haute énergie. La position et l'amplitude de ces courbes dépendent de la nature de la phase cristalline et de l'orientation, reflétant les différences de structure de bandes.

D'une façon générale la dispersion est quasi constante en dessous du gap pour les différentes structures. Au voisinage du gap : la contribution des transitions réelles devient importante, et n présente une dispersion plus forte. Au-delà du gap : n peut devenir inférieur à 1 dans certaines régions spectrales (> 7.5 eV pour WZ et > 12 eV pour ZB), ce qui résulte que la vitesse de phase peut dépasser la vitesse de la lumière.

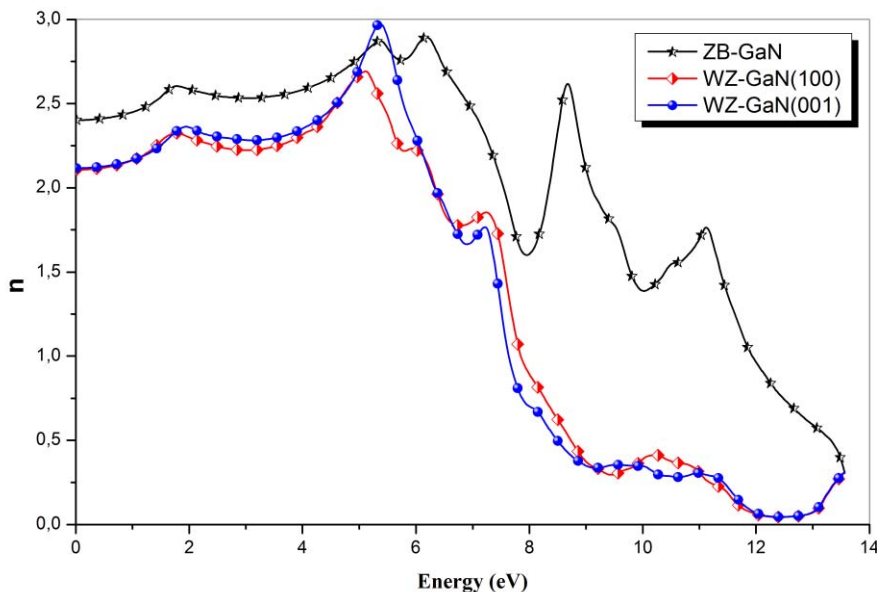


Figure V-7: Évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour le GaN dans les phases ZB et WZ.

V.5.4. Partie imaginaire de l'indice de réfraction k

La figure V-8 représente l'évolution du facteur d'extinction k en fonction de l'énergie des photons (de 0 à 14 eV) pour le GaN dans sa phase zinc-blende (ZB) et sa phase wurtzite (WZ) selon deux orientations cristallographiques : (100) et (001). $k(\omega)$ caractérise l'absorption optique du matériau, liée à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe.

Les trois courbes présentent une évolution similaire, avec une région transparente ($k \approx 0$) en dessous de ~ 2 eV, correspondant à la bande interdite du GaN. Une montée brutale de k au-delà de ce seuil, marquant le début des transitions interbandes directes.

Un pic principal prononcé entre 5 et 10 eV, suivi d'une décroissance au-delà de 10 eV pour la structure WZ-GaN dans ses deux orientations. On observe aussi pour la phase WZ un léger dédoublement selon la polarisation (100) et (001), révélant une anisotropie optique attendue pour cette structure cristalline non cubique.

Les structures entre 5 et 10 eV sont attribuables à des transitions interbandes critiques (points M, K, Γ dans la zone de Brillouin) et possiblement à des résonances excitoniques ou des effets de densité d'états élevée.

Le maximum de k se situe vers 6–8 eV pour la phase WZ-GaN, avec une amplitude maximale dépassant 2,0. En revanche, La phase ZB-GaN présente un pic plus large et légèrement décalé en énergie par rapport à la phase WZ avec un pic maximal situé au voisinage de 11 eV.

Pour la courbe du GaN dans la structure ZB présente un bruit ou d'oscillations faibles au-delà de 9 eV pourrait être liée à des effets d'interférence ou à la limite de sensibilité de la mesure.

En dessous de $\cong 8,8$ eV, la phase WZ-GaN présente des valeurs de k systématiquement supérieures à celles de la phase ZB-GaN, indiquant une absorption optique plus forte dans cette plage énergétique. Au-delà de cette valeur l'absorption dans la structure ZB-GaN est dominante.

La forte absorption ($k > 1,5$) dans l'UV profond (6–9 eV) souligne le potentiel du GaN pour des applications optoélectroniques dans ce domaine spectral.

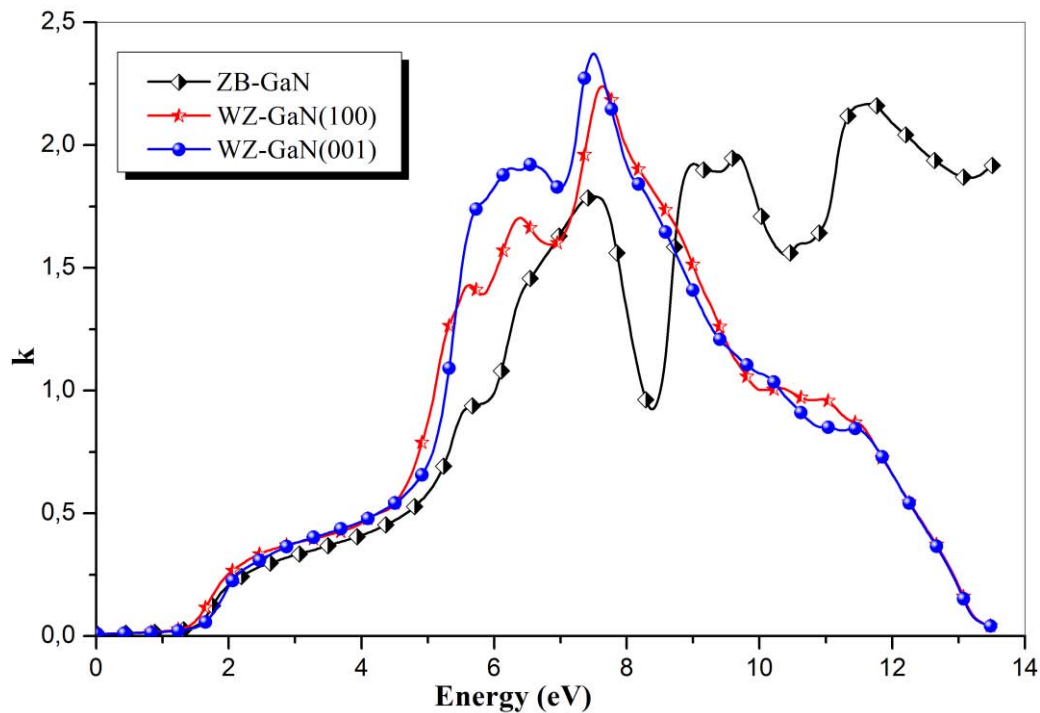


Figure V-8: Évolution de la coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie pour la phase GaN(ZB et WZ).

V.6. Conclusion

Dans ce travail, les propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure de gallium (GaN) dans ses deux phases cristallines principales – zinc-blende (ZB-GaN) et wurtzite (WZ-GaN) – ont été étudiées par la méthode FP-LAPW. Différentes approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été employées : GGA, LDA, EV-GGA et mBJ.

Les propriétés structurales, telles que les paramètres de maille (a et c), le paramètre interne (u), le module de compressibilité (B) ainsi que sa dérivée (B'), ont été déterminées. Les résultats obtenus montrent une bonne cohérence avec les données expérimentales disponibles et les études théoriques antérieures. L'analyse structurale révèle que la phase wurtzite est la plus stable sur le plan énergétique ; aucune transition de phase de la structure zinc-blende vers la wurtzite n'a été observée dans les conditions étudiées.

Concernant les propriétés électroniques, les structures de bandes et la densité d'états totale (DOS) des deux phases ont été calculées. Les deux phases présentent un gap direct au point Γ , correspondant à la transition ($\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$). Les valeurs de gap obtenues avec l'approximation mBJ sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques antérieurs. L'analyse de la densité d'états a permis d'identifier trois régions principales dans la bande de valence : VB_1 (-0.02 à -6.88 eV), VB_2 (-11.77 à -13.56 eV) et VB_3 (-14.63 à -15.62 eV). ainsi qu'une bande de conduction CB_1 (6.63 à 1.52 eV) a été également identifiée.

Enfin, les propriétés optiques – fonction diélectrique, indice de réfraction et coefficient d’extinction – ont été examinées pour les deux phases (ZB-GaN et WZ-GaN), en considérant les polarisations parallèle (100) et perpendiculaire (001) à l’aide de l’approximation GGA.

Les spectres obtenus montrent que le maximum de la partie réelle de la fonction diélectrique ($\epsilon_{r\acute{e}}$) se situe à 5,31 eV pour la phase ZB, et à 4,95 eV et 5,30 eV pour la phase WZ selon les polarisations (100) et (001), respectivement.

La phase WZ, de symétrie uniaxe, présente une biréfringence naturelle $n \approx \sqrt{\epsilon_{r\acute{e}}}$ liée à son anisotropie diélectrique, signature directe de sa structure hexagonale.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_{im}) présente un seuil d’absorption fondamental à environ 2,3 eV, correspondant à des transitions interbandes directes en bon accord avec la largeur de bande interdite du GaN et avec les mesures UV-visible rapportées dans la littérature. L’évolution de ϵ_{im} montre une montée abrupte caractéristique des semi-conducteurs à gap direct.

L’indice de réfraction $n(\omega)$ suit un comportement semblable à celui de ϵ_1 dans la région de dispersion normale ($\epsilon_{r\acute{e}} > 0$), tandis qu’il rejoint la tendance de ϵ_{im} dans la région de dispersion anormale ($\epsilon_{r\acute{e}} < 0$), conformément aux relations de causalité de Kramers-Kronig. Sa valeur est supérieure à $n > 2,3$ dans la plage 0–4,5 eV, notablement plus élevée que celle du verre ($\approx 1,5$) ou du saphir ($\approx 1,7$). La dispersion est quasi constante en dessous du gap, puis devient plus marquée au voisinage de celui-ci. Au-delà du gap, n peut devenir inférieur à 1 dans certaines régions spectrales ($> 7,5$ eV pour WZ et > 12 eV pour ZB), indiquant une vitesse de phase supérieure à la vitesse de la lumière dans le vide.

La partie imaginaire de l’indice de réfraction k présente une évolution similaire pour les trois structures étudiées (ZB, WZ(100) et WZ(001)), avec une région transparente ($k \approx 0$) en dessous de ~ 2 eV, suivie d’une augmentation brutale marquant le début des transitions interbandes directes.

V.7 Références

- [1] H. Pierre, K. Walter, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136 (1964) B864 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [3] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Physical review*, 93 (1954) 632 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy, *Physical Review B*, 45 (1992) 13244-13249 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [6] S.H.V. E. Engel, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Physical Review B*, 47 (1993) 13164-13174 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.13164>.
- [7] F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 226401 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [8] F.D. Murnaghan, On the Theory of the Tension of an Elastic Cylinder, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30 (1944) 382-384 DOI: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.30.12.382>.
- [9] M.I. Ziane, Z. Bensaad, T. Ouahrani, H. Bennacer, First principles study of structural, electronic and optical properties of indium gallium nitride arsenide lattice matched to gallium arsenide, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (2015) 181-196 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.08.039>.
- [10] H. Shi, Y. Duan, p-type doping of GaInNAs quaternary alloys, *Physics Letters A*, 373 (2008) 165-168 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2008.11.010>.
- [11] B. Daoudi, M. Sehil, A. Boukraa, H. Abid, FP-LAPW calculations of ground state properties for AlN, GaN and InN compounds, *International Journal*, (2008)
- [12] R. Riane, S.F. Matar, L. Hammerelaine, Ab initio calculations of electronic band structure and charge densities of zinc blende-type GaN, BN and their solid solution B₀. 5Ga₀. 5N, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 63 (2008) 1231-1237
- [13] K. Kim, W.R. Lambrecht, B. Segall, Electronic structure of GaN with strain and phonon distortions, *Physical Review B*, 50 (1994) 1502 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.1502>.
- [14] A.F. WRIGHT, J.S. NELSON, Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN, *Physical Review B*, 51 (1995) 7866 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.7866>.
- [15] A.F. WRIGHT, J.S. NELSON, Explicit treatment of the gallium electrons in GaN using the plane wave pseudopotential method, *Phys Rev B*, 50 (1994) 2159--2165 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.2159>.
- [16] Liu. L, Edgar. J. H, Substrates for gallium nitride epitaxy, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37 (2002) 61-127 DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(02\)00008-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00008-6).

- [17] K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, I. Gorczyca, N. Christensen, K. Attenkofer, R. Perera, E. Gullikson, J. Underwood, D. Ederer, Z.L. Weber, Electronic states in valence and conduction bands of group-III nitrides: Experiment and theory, *Physical Review B*, 61 (2000) 16623
- [18] Yeh. Chin-Yu, Lu. Z. W, Froyen. S, Zunger. Alex, Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors, *PHYSICAL REVIEW B*, 46 (1992) 10086-10097
- [19] B. Daoudi, A. Boukraa, The structural and electronic properties of GaN under high pressure, (2010)
- [20] F. Gasmi, R. Chemam, R. Graine, B. Boubir, H. Meradji, Structural, electronic, and optical properties of the gallium nitride semiconductor by means of the FP-LAPW method, *Journal of Molecular Modeling*, 26 (2020) 1-9 DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-020-04614-y>.
- [21] Z. Zarhri, M.B.C. Dzul, Y. Ziat, L.F.J. Torrez, O. Oubram, O. Ifguis, Comparative study of optical properties of ZnO Zinc Blend and Rock Salt structures, TB-mBJ and GGA approximations, *Physica B: Condensed Matter*, 634 (2022) 413798 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2022.413798>.
- [22] M. Benaadad, A. Nafidi, S. Melkoud, I. Mahraj, M. Salmi, Investigation of structural, optoelectronic and thermoelectric properties of GaCuX₂ (X= S, Se and Te) chalcopyrites semiconductors using the accurate mBJ approach, *Physica B: Condensed Matter*, 642 (2022) 414118 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2022.414118>.
- [23] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors, in, 2005, DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/0470090340.ch2>.
- [24] S.H. Wei, Breakdown of the band-gap-common-cotion rule: The origin of the small band gap of InN, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 165209 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.165209>.
- [25] C. STAMPFL, C.G. VAN DE WALLE, Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN, *Physical Review B*, 57 (1998) R15052--R15055 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.R15052>.
- [26] C. Persson, R. Ahuja, A.F. da Silva, B. Johansson, First-principle calculations of optical properties of wurtzite AlN and GaN, *Journal of crystal growth*, 231 (2001) 407-414
- [27] O. Dakir, M. Houmad, A. Benyoussef, A. El Kenz, Absorption of visible light by GaAs and GaN nanosheets, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 141 (2017) 60-65
- [28] R. Ahmed, H. Akbarzadeh, A first principle study of band structure of III-nitride compounds, *Physica B: Condensed Matter*, 370 (2005) 52-60 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2005.08.044>.
- [29] A. Kafi, F.D. Khodja, F. Saadaoui, S. Chibani, A. Bentayeb, M.D. Khodja, Structural, elastic, electronic and thermoelectric properties of Al_xGa_{1-x}N (x= 0, 0.125, 0.375, 0.625, 0.875 and 1) semiconductors, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 113 (2020) 105049 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105049>.
- [30] M. Grodzicki, P. Mazur, A. Ciszewski, Changes of electronic properties of p-GaN (0001) surface after low-energy N⁺-ion bombardment, *Applied Surface Science*, (2018)
- [31] S. Fan, X. Huang, K. Yao, Boron doped GaN and InN: Potential candidates for spintronics, *Journal of applied physics*, 121 (2017) 073905 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4976815>.
- [32] M. Boufatah, A. Merad, Structural stability, elastic and electronic properties of zincblende (GaN) ¹/_{(ZnO) ¹} superlattice: modified Becke–Johnson exchange potential, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 19 (2014) 179-185 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.12.022>.

- [33] M.C. P Y Yu, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, Berlin Springer-Verlag, 233 (1999)
- [34] O.E. A. Delin, R. Ahuja , B. Johansson , MS. Brooks, T. Gasche , S. Auluck , JM. Wills . Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds, *Phys Rev B Condens Matter*, 54 (1996) 1673-1681 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1673>.
- [35] J.-M. Wagner, *Structure and Lattice Dynamics of GaN and AlN: Ab Initio Investigations of Strained Polytypes and Superlattices*, in, PhD Thesis, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 2004,
- [36] C. Bulutay, B. Ridley, N. Zakhleniuk, Comparative analysis of zinc-blende and wurtzite GaN for full-band polar optical phonon scattering and negative differential conductivity, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 2707-2709 DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1320020>.
- [37] A. Assali, M. Bouslama, H. Abid, S. Zerroug, M. Ghaffour, F. Saidi, L. Bouzaiene, K. Boulouar, Optoelectronic properties of cubic $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ alloys matched to GaN for designing quantum well Lasers: First-principles study within mBJ exchange potential, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36 (2015) 192-203 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.033>.
- [38] R. Beiranvand, S. Valedbagi, Electronic and optical properties of advance semiconductor materials: BN, AlN and GaN nanosheets from first principles, *Optik*, 127 (2016) 1553-1560 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.10.194>.
- [39] A. Barker Jr, M. Ilegems, Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN, *Physical Review B*, 7 (1973) 743 DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.7.743>.
- [40] S. STRITE, H. MORKOÇ, GaN, AlN, and InN: a review, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 10 (1992) 1237-1266 DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.585897>.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Notre travail de thèse porte sur l'élaboration par co-implantation ionique de gallium et de l'azote en profils plats sur une profondeur de 100 nm, dans deux matrices différentes Si et SiO₂: la première série dans le silicium <100> à une dose de 7.2×10^{16} at./cm² et l'autre dans la silice d'une épaisseur de 206 nm à une dose de 8.2×10^{16} at./cm². Après implantation un traitement thermique sous un flux d'azote à des températures allant de 800°C, 900°C, 1000°C et 1100°C à différent temps de recuit variant de 10 min, 20 min et 30 min. La caractérisation des échantillons a été réalisée par différentes techniques telles que : RBS, XRD et TEM, pour l'analyse structurale, la spectroscopie Raman, la spectroscopie de transmission optique UV-visible-IR et les spectres de photoluminescence pour les propriétés optiques. Les principaux résultats de cette étude sont les suivants

- ✓ Le choix de la dose et de l'énergie d'implantation a été fait afin d'obtenir des profils d'implantation plats, où chaque élément est représenté par trois gaussiennes. La validation de notre modèle théorique a été effectuée en comparant les profils calculés aux spectres expérimentaux RBS. Les résultats montrent que pour le gallium implanté dans le silicium l'ajustement est parfait en revanche les résultats concernant le GaN implanté dans la silice, l'ajustement reste imparfait. Cela s'explique par la probabilité d'exo-diffusion du gallium vers les deux extrémités, à savoir la surface et l'interface.
- ✓ Les spectres RBS pour le GaN implanté dans le silicium révèlent une exo-diffusion significative du gallium vers l'extérieur, cela rends impossible le travail sur cette série.
- ✓ Dans la deuxième série concernant le GaN implanté dans la silice, les spectres de RBS du gallium ont montré une exo-diffusion acceptable. Le spectre RBS du gallium montre deux pics : le premier pic, situé à proximité de la surface (~30 nm), et le second, localisé près de l'interface (~175 nm). L'émergence de cette distribution bimodale est attribuable à la coexistence de deux mécanismes physique favorisant la nucléation et la croissance des nanoparticules de GaN : la maturation d'Ostwald et la décomposition spinodale.
- ✓ L'analyse par DRX a confirmé la formation de GaN dans les phases cubique et wurtzite, avec des tailles de cristallites calculées comprises entre 16 et 38 nm.

- ✓ Les images HRTEM ont révélées la distribution importante des nanoparticules de GaN en profondeur avec des tailles différentes allant de 2 nm jusqu'à quelque dizaine de nm. La différence entre l'estimation par DRX et TEM venant du fait que les images HRTEM donne des mesures précises sur un endroit précis tandis que la DRX donne une moyenne sur un large domaine analysé.
- ✓ La spectroscopie Raman de dispersion des phonons dans GaN détermine deux modes de phonons bien définis B_1^L , B_1^h et E_2^L , et autre modes de phonons moins bien résolus en B_1^h (679.72 cm^{-1}). Le mode de vibration optique B_1^h n'est pas actif.
- ✓ Les mesures d'absorption UV-Visible-IR mettent en évidence des bandes interdites optiques, déterminées à partir de l'analyse des courbes de Tauc. L'énergie de ces bandes augmente avec la température de recuit, passant de 3,30 eV à 3,80 eV. Cette évolution est attribuée aux effets de confinement quantique, conformément au modèle de Brus, qui associe l'élargissement de la bande interdite à la réduction de la taille des nanoparticules déjà observé par TEM qui est entre 2nm à 6nm.
- ✓ Par ailleurs, les valeurs issues des mesures UV-Visible-IR selon la loi de Tauc présentent une excellente concordance avec les prédictions du modèle de Brus. Cette cohérence confirme que l'augmentation de l'énergie de la bande interdite résulte directement de la diminution de la taille des cristallites et valide la valeur théorique de la bande interdite du GaN à l'état massif (3,23 eV).
- ✓ L'étude de photoluminescence a fourni une signature optique complète de ces nanostructures. Les spectres obtenus sous différentes excitations ont permis d'identifier plusieurs bandes d'émission liées à la fois aux défauts de la matrice, aux transitions internes du GaN et à des niveaux profonds issus de l'implantation. L'évolution des pics de PL avec la température de recuit a mis en évidence la dynamique concurrente de guérison des défauts, de formation des nanoparticules et de l'apparition progressive d'effets de confinement quantique. Les mesures de durée de vie ont confirmé cette interprétation, en distinguant nettement les recombinaisons rapides associées aux défauts oxygénés de la silice, les transitions via centres profonds caractéristiques du GaN implanté, et les signatures persistantes de défauts stables comme (V_N) et (Ga_i).

Sur le plan de la simulation par la méthode de FP-LAPW effectués par le code WIEN2k ont permis de déterminer avec précision les propriétés structurales, électroniques et optiques du GaN dans ses phases wurtzite et zinc-blende. Les résultats issus des différentes approximations (LDA, GGA, EV-GGA, et mBJ) montrent une bonne cohérence avec les données expérimentales, validant ainsi les modèles numériques utilisés.

- ✓ Les propriétés structurales, telles que les paramètres de maille (a et c), le paramètre interne (u), le module de compressibilité (B) ainsi que sa dérivée (B'), ont été déterminées. Les résultats obtenus montrent une bonne cohérence avec les données expérimentales disponibles et les études théoriques antérieures. L'analyse structurale révèle que la phase wurtzite est la plus stable sur le plan énergétique ; aucune transition de phase de la structure zinc-blende vers la wurtzite n'a été observée dans les conditions étudiées.
- ✓ Concernant les propriétés électroniques, les structures de bandes et la densité d'états totale (DOS) des deux phases ont été calculées. Les deux phases présentent un gap direct au point Γ , correspondant à la transition ($\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$). Les valeurs de gap obtenues avec l'approximation mBJ sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques antérieurs. L'analyse de la densité d'états a permis d'identifier trois régions principales dans la bande de valence : VB_1 (-0.02 à -6.88 eV), VB_2 (-11.77 à -13.56 eV) et VB_3 (-14.63 à -15.62 eV). ainsi qu'une bande de conduction CB_1 (6.63 à 1.52 eV) a été également identifiée.
- ✓ Enfin, les propriétés optiques – fonction diélectrique, indice de réfraction et coefficient d'extinction – ont été examinées pour les deux phases (ZB-GaN et WZ-GaN), en considérant les polarisations parallèle (100) et perpendiculaire (001) à l'aide de l'approximation GGA.
- ✓ Les spectres obtenus montrent que le maximum de la partie réelle de la fonction diélectrique ($\epsilon_{r\acute{e}}$) se situe à 5,31 eV pour la phase ZB, et à 4,95 eV et 5,30 eV pour la phase WZ selon les polarisations (100) et (001), respectivement.
- ✓ La phase WZ, de symétrie uniaxe, présente une biréfringence naturelle $n \simeq \sqrt{\epsilon_{r\acute{e}}}$ liée à son anisotropie diélectrique, signature directe de sa structure hexagonale.
- ✓ La partie imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_{im}) présente un seuil d'absorption fondamental à environ 2,3 eV, correspondant à des transitions interbandes directes en bon

accord avec la largeur de bande interdite du GaN et avec les mesures UV-visible rapportées dans la littérature. L'évolution de ε_{im} montre une montée abrupte caractéristique des semi-conducteurs à gap direct.

- ✓ L'indice de réfraction $n(\omega)$ suit un comportement semblable à celui de ε_1 dans la région de dispersion normale ($\varepsilon_{re} > 0$), tandis qu'il rejoint la tendance de ε_{im} dans la région de dispersion anormale ($\varepsilon_{re} < 0$), conformément aux relations de causalité de Kramers-Kronig. Sa valeur est supérieure à $n > 2,3$ dans la plage 0–4,5 eV, notablement plus élevée que celle du verre ($\approx 1,5$) ou du saphir ($\approx 1,7$). La dispersion est quasi constante en dessous du gap, puis devient plus marquée au voisinage de celui-ci. Au-delà du gap, n peut devenir inférieur à 1 dans certaines régions spectrales ($> 7,5$ eV pour WZ et > 12 eV pour ZB), indiquant une vitesse de phase supérieure à la vitesse de la lumière dans le vide.
- ✓ La partie imaginaire de l'indice de réfraction k présente une évolution similaire pour les trois structures étudiées (ZB, WZ(100) et WZ(001)), avec une région transparente ($k \approx 0$) en dessous de ~ 2 eV, suivie d'une augmentation brutale marquant le début des transitions interbandes directes.

Perspective

Du point de vue de la perspective, le développement et l'étude des propriétés physiques des nanoparticules de nitrure de gallium (GaN) synthétisées par implantation ionique offrent une voie prometteuse pour adapter leurs caractéristiques structurales, optiques et électroniques. L'implantation ionique permet un contrôle précis de la concentration de dopage et des profils de profondeur, permettant la fabrication de nanostructures de GaN aux dimensions et aux défauts ajustables. Les travaux futurs porteront sur l'optimisation des paramètres d'implantation et des traitements de recuit ultérieurs afin d'améliorer l'efficacité de la luminescence, de manipuler les énergies de la bande interdite par confinement quantique et d'améliorer l'adéquation du matériau aux applications optoélectroniques avancées.