



HAL
open science

Étude théorique de la faisabilité des LED à base de ZnGeN₂

Mélanie Rolles

► **To cite this version:**

Mélanie Rolles. Étude théorique de la faisabilité des LED à base de ZnGeN₂. Physique [physics].
Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0206 . tel-02079773

HAL Id: tel-02079773

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02079773>

Submitted on 26 Mar 2019

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Étude théorique de la faisabilité des LED à base de ZnGeN_2

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 11 décembre 2018

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

(mention Physique)

par

Mélanie ROLLES

Composition du jury

Président : Jean-Pierre VILCOT

Rapporteurs : Maria TCHERNYCHEVA DR C2N CNRS Marcoussis
Alain ROLLAND Professeur Université de Rennes 1, FOTON CNRS

Examineurs : Benjamin DAMILANO CR CNRS CRHEA Valbonne
Jean-Pierre VILCOT DR CNRS IEMN Villeneuve d'Ascq

Encadrants : Bérangère HYOT CR CEA-LETI Grenoble
Patrice MISKA MDC IJL Université de Lorraine Nancy
Valérie BRIEN CR IJL Université de Lorraine Nancy

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Je remercie chaleureusement toutes les personnes qui m'ont aidée pendant l'élaboration de ma thèse et notamment mes deux directeurs Bérangère Hyot (CEA) et Patrice Miska (IJL). Merci pour votre intérêt, votre soutien, votre grande disponibilité et vos nombreux conseils durant la rédaction de ma thèse. Vous avez cru en moi plus que je n'y croyais moi-même et vous m'avez poussé à continuer malgré les doutes et les angoisses. Merci.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de la Région Lorraine et du CEA Grenoble, qui a travers leur allocation de recherche et diverses aides financières, m'ont permis de me consacrer pleinement à mon travail et de beaucoup voyager.

Je voudrais également remercier les membres de mon jury qui ont bien voulu lire le manuscrit et assister à la soutenance : en particulier mes rapporteurs... Je tiens également à remercier tous mes collègues du CEATech Lorraine avec qui nous avons partagé des dizaines de *pauses café*. Merci à mes collègues du CEA-LETI à Grenoble pour leur accueil chaleureux à chacune de mes visites. Un merci tout particulier à Patrick Chaton, mon ancien chef au CEA Tech Lorraine, qui m'a poussée dans cette voie et sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Un énorme merci à Alexandre Ferron et Sungwon Kong, mes deux correspondants SILVACO, qui ont su répondre à mes questions et me former au logiciel de programmation malgré leurs emplois du temps respectifs très chargés.

Au terme de ce parcours semé d'embûches, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et leurs encouragements m'ont accompagnés tout au long de ces années. Merci à toi Alice, ma fille, ton sourire et ta joie de vivre sont un moteur pour moi chaque jour depuis ta naissance. Je te promets d'être plus disponible pour toi à l'avenir et de te regarder grandir avec amour et admiration. Merci à toi JeanDo, mon conjoint, d'avoir supporté mes humeurs et ma certaine psychorigidité avec patience. Aujourd'hui est le premier jour de notre future vie à quatre. Je suis également redevable à mes parents, Cathy et Gustave ainsi qu'à mon frère Thomas, pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix.

Merci à mes meilleurs amis Huguette et Weinland qui me supportent depuis presque 30 ans maintenant, mes amis de la salle de sport qui fut mon exutoire pendant ces années. J'ai enfin une pensée toute particulière pour Catherine et Pierrette qui m'ont guidée et soutenue, depuis des années, parfois contre ma volonté, sur le chemin de la connaissance de soi et du bonheur. Sans vous je n'y serai pas arrivée.

Je remercie enfin toutes les personnes qui, de près ou de loin, par un mot, un geste, ont égayé mes longues journées de travail, tels des soleils inattendus.

A vous tous, je vous Aime.

Résumé

Le développement de LED à base de nitrures représente un enjeu important tant sur le plan scientifique qu'industriel et sociétal. De par leur large bande interdite, les matériaux semi-conducteurs à base de nitrures d'éléments III (composés III-N) tels que le GaN et ses alliages sont de très bons candidats pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques nouveaux. Néanmoins, ces systèmes présentent bon nombre de limitations, principalement dues à l'évolution des propriétés de l'InGaN lorsque la concentration d'indium augmente. Les effets de contrainte et de polarisation affectent la qualité du matériau et donc l'émission spontanée de la LED en général. De plus, dans un contexte de raréfaction des ressources naturelles, l'utilisation de l'indium, matériau rare et cher, doit se faire de manière raisonnée. Or les systèmes actuels (micro-écran, dispositifs portatifs,...) requièrent des LED toujours plus puissantes et riches en Indium. Le but est aujourd'hui d'obtenir des LED haute performance, avec un bon rendu de couleurs et surtout à moindre coût en utilisant des matériaux alternatifs. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce sujet de thèse qui consiste en l'étude théorique du matériau ZnGeN_2 et de son introduction au sein d'une structure LED. L'idée est ici de créer un puits quantique de type II InGaN-ZnGeN₂ afin d'augmenter l'efficacité des zones d'actives et ainsi de réaliser des LED pouvant opérer sur une large gamme de longueurs d'ondes allant de l'IR à l'UV. Cette approche permet de diminuer la quantité d'indium dans les LED et ainsi de créer des structures moins onéreuses avec un matériau de meilleure qualité. Le ZnGeN_2 dérive des nitrures d'éléments III en remplaçant le groupe III alternativement par un élément du groupe II (Zn) et du groupe IV (Ge). Les énergies de gap et le paramètre de maille de ZnGeN_2 sont très proches de ceux du GaN. De plus, les organisations cristallographiques sont similaires et le large décalage de bande entre InGaN et ZnGeN_2 autorise la formation d'une hétéro-structure du type II InGaN/ ZnGeN_2 . L'insertion d'une couche de ZnGeN_2 dans une structure classique de puits quantique GaN/InGaN aboutit à des modifications significatives : le fort confinement des trous dans la couche de ZnGeN_2 autorise l'utilisation d'une quantité moindre d'indium dans les puits. Dans le puits quantique de type II InGaN/ ZnGeN_2 une fine couche d'AlGaN est utilisée comme barrière pour un meilleur confinement. L'ensemble permet d'obtenir un meilleur recouvrement des fonctions d'ondes électron-trou comparé à celui obtenu dans le cas d'une LED classique. Au cours de la thèse nous présenterons les résultats des simulations des différentes structures LED avec puits quantique de type-II. Nous étudierons des structures LED pour des émissions dans le vert et le rouge. Différentes géométries de LED seront développées en faisant varier la position et l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 . Nous utiliserons ici le logiciel de simulation SILVACO/ATLAS avec le modèle k.p à six bandes pour le calcul de la structure de bandes, qui prend en compte les effets de tension, l'enchevêtrement des bandes de valence ainsi que les polarisations spontanées et piézoélectriques.

Mots-clés: nitrures, semiconducteurs, ZnGeN_2 , LED verte, simulation TCAD

Abstract

Nitride LEDs development presents significant scientific and societal issues. The aim is to get low-cost, high efficiency LEDs with accurate colour-rendering (typically the Colour Rendind Index has to be higher than 90). Due to their large band gap (from 0.8 to 6.2 eV), III-N materials, as GaN and alloys, are still used for LEDs development. Nevertheless, they present several huge limitations mainly due to the evolution of InGaN properties for higher Indium concentrations. Strain and polarization effects affect then the LED quality throught the reduction of the spontaneous emission. New high-performance devices require the development of new materials and the introduction of ZnGeN_2 layers could be an alternative solution. We report here on a new green and red-emitting light emitting device (LED) architecture containing only 16% of indium. The structure is based on the use of a new type-II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ quantum well. Type II InGaN-ZnGeN₂ quantum wells (QWs) were proposed for the improvement of efficiency in active regions and realizeing then devices operating in a large wavelength range from UV to IR. The zinc germanium nitride (ZnGeN_2) is a new promising semiconductor for optoelectronic devices such as LED or photovoltaic cells due to its large, direct, and adjustable band gap, most particularly considered to overcome the green-gap issue in LED technology. ZnGeN_2 derives from the III-nitride elements by replacing the III-group alternatively by a group II (Zn) and a group IV (Ge). Both the energy band gap and the lattice parameters of ZnGeN_2 are very close to those of GaN. The crystallographic organisations are similar and the recently predicted large band offset between GaN and ZnGeN_2 allows the formation of a type-II InGaN-ZnGeN₂ heterostructure. Studies of ZnGeN_2 -based quantum well behaviors are scarce and no information on the overall electro-optical operation of such LED is available. We simulate here with SILVACO/ATLAS the complete behavior of a green and red LED structures in which the active region is a type-II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ quantum well. A thin AlGaN layer is used as a barrier for a better carrier confinement. The position and the thickness of the ZnGeN_2 layer are parameters used to examine the luminous and electrical behavior as well as the external quantum efficiency of this LED compared to a standard InGaN-based LED emitting at the same wavelength. Inserting a ZnGeN_2 layer in a conventional type-I InGaN QW structure yields significant modifications. The strong confinement of holes in the ZnGeN_2 layer allows the use of a lower In-content InGaN QW with uniform In content. We demonstrate a significant enhancement of the spontaneous emission and the possibility to reach both a better quantum efficiency and light output when using the type-II structure. The self-consistent 6-band k.p method is used to perform the band structure calculations, which take into account the effect of strain, the valence band mixing, and the spontaneous and piezoelectric polarisations.

Keywords: green LED, semiconductors, nitride, ZnGeN_2 , simulation

*À Alice
et à JeanDo
mes deux piliers.*

Sommaire

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Introduction | 1 |
| Chapitre 1 Les LED à base de nitrures d'éléments III | 5 |
| 1.1 Propriétés des nitrures d'élément III | 7 |
| 1.1.1 Structure cristallographique | 7 |
| 1.1.2 Polarité et polarisation spontanée | 9 |
| 1.1.3 Diagrammes de bandes | 10 |
| 1.1.4 Les hétérostructures GaN/AlGaN et GaN/InGaN | 13 |
| 1.1.5 Conclusion | 19 |
| 1.2 L'efficacité des LED vertes : <i>Droop</i> et <i>Green Gap</i> | 19 |
| 1.2.1 Définitions | 19 |
| 1.2.2 Le <i>droop</i> | 20 |
| 1.2.3 Le <i>Green Gap</i> | 21 |
| 1.3 Les solutions pour dépasser le green gap | 25 |
| 1.3.1 Utilisation de conversion au phosphore | 25 |
| 1.3.2 Diminution de la contrainte compressive | 26 |
| 1.3.3 Diminuer la séparation des charges (QCSE) | 28 |
| 1.3.4 L'ingénierie de puits quantique | 30 |
| 1.3.5 Puits quantique à gradient de concentration | 30 |
| 1.3.6 Notre approche pour dépasser le <i>Green Gap</i> | 33 |
| Chapitre 2 Le matériau ZnGeN₂, un candidat pour les LED ? | 35 |
| 2.1 Introduction | 35 |
| 2.2 État de l'art des réalisations expérimentales et mesures réalisées | 36 |
| 2.2.1 Synthèse de <i>Bulk</i> | 37 |
| 2.2.2 Synthèse de <i>couches minces</i> | 37 |
| 2.3 Propriétés structurales | 41 |
| 2.3.1 Structure cristallographique et symétrie | 42 |
| 2.3.2 Symétrie | 42 |

| | | |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3.3 | Paramètres de maille | 44 |
| 2.4 | Stabilité thermodynamique | 44 |
| 2.5 | Propriétés optiques | 46 |
| 2.5.1 | Indice de réfraction | 46 |
| 2.5.2 | Absorption et luminescence | 47 |
| 2.5.3 | Diagramme de bandes | 48 |
| 2.6 | Polarisation spontanée et piézoélectrique | 52 |
| 2.6.1 | Polarisation spontanée | 52 |
| 2.6.2 | Polarisation piézoélectrique | 53 |
| 2.7 | Propriétés de transport et dopage | 54 |
| 2.8 | Formation d'hétérostructures GaN/ZnGeN ₂ | 55 |
| 2.8.1 | Croissance selon l'axe c | 55 |
| 2.8.2 | Offset de bandes pour les hétéro-structures GaN/ZnGeN ₂ | 55 |
| Chapitre 3 Simulation des LED avec SILVACO | | 59 |
| 3.1 | Structure de la LED simulée | 61 |
| 3.2 | Équations de base et modèles utilisés | 62 |
| 3.2.1 | Équation de Poisson | 63 |
| 3.2.2 | Équation de continuité | 64 |
| 3.2.3 | Équation de transport | 64 |
| 3.2.4 | Mécanismes de génération/recombinaison | 65 |
| 3.2.5 | Contrainte et polarisation | 70 |
| 3.2.6 | Offset de bandes | 70 |
| 3.2.7 | L'ionisation des porteurs | 70 |
| 3.2.8 | Prise en compte des effets quantiques | 71 |
| 3.3 | Simulation du comportement d'une LED bleue standard | 73 |
| 3.3.1 | LED à multipuits quantiques (MQW) | 73 |
| 3.3.2 | Cas de la LED à un seul puits quantique | 77 |
| 3.4 | Conclusion | 80 |
| Chapitre 4 Introduction d'une couche de ZnGeN₂ | | 81 |
| 4.1 | Paramètres utilisés pour la simulation | 81 |
| 4.2 | Étude de l'ajout d'une couche de ZnGeN ₂ dans une structure LED | 83 |
| 4.2.1 | Structure étudiée | 83 |
| 4.2.2 | Effet sur l'émission spontanée | 84 |
| 4.2.3 | Effet sur le comportement électrique | 87 |
| 4.2.4 | Effet sur l'efficacité de la LED | 89 |

| | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3 | Ajout d'une barrière d'AlGaN | 90 |
| 4.3.1 | Effet sur le diagramme de bandes et l'émission spontanée | 90 |
| 4.3.2 | Influence de l'épaisseur de la barrière d'AlGaN | 93 |
| 4.3.3 | Influence de la concentration d'aluminium dans la barrière d'AlGaN | 96 |
| 4.4 | Ajout d'une deuxième barrière d'AlGaN | 100 |
| 4.4.1 | Diagramme de bandes | 100 |
| 4.4.2 | Fonctions d'ondes et concentrations | 101 |
| 4.4.3 | Comportement électrique et efficacité quantique | 102 |
| Chapitre 5 Modification de la couche de ZnGeN₂ dans le puits de type II | | 105 |
| 5.1 | Évolution en fonction de l'épaisseur et de la position du ZnGeN ₂ | 106 |
| 5.1.1 | Position du problème | 106 |
| 5.1.2 | Effet sur la longueur d'onde d'émission | 107 |
| 5.1.3 | Effet sur les fonctions d'ondes | 108 |
| 5.2 | Étude d'une LED de type II émettant dans le vert | 110 |
| 5.2.1 | Diagrammes de bandes et émission spontanée | 110 |
| 5.2.2 | Caractéristiques J(V) et L(J) | 113 |
| 5.2.3 | Efficacité quantique | 114 |
| 5.2.4 | Influence de l'ajout d'une barrière d'AlGaN | 115 |
| 5.3 | Intérêt du ZnGeN ₂ pour l'émission dans le rouge | 121 |
| 5.3.1 | Architectures de type II émettant dans le rouge | 123 |
| 5.3.2 | Diagramme de bandes et émission spontanée | 123 |
| 5.3.3 | Caractéristiques J(V) et L(I) | 125 |
| 5.3.4 | Efficacité quantique externe | 126 |
| 5.4 | Études des architectures présentant le meilleur taux de recouvrement | 127 |
| 5.4.1 | Diagrammes de bandes et émission spontanée | 127 |
| 5.4.2 | Caractéristiques J(V) et L(I) | 128 |
| 5.4.3 | Efficacité quantique externe | 129 |
| Chapitre 6 Étude de l'alliage ZnSn_xGe_{1-x}N₂ | | 133 |
| 6.1 | Paramètres du matériau ZnSn _x Ge _{1-x} N ₂ | 134 |
| 6.1.1 | Paramètres de maille | 135 |
| 6.1.2 | Gap de l'alliage | 136 |
| 6.1.3 | Offset de bande | 136 |
| 6.2 | Caractéristiques des LED à base de ZnSn _x Ge _{1-x} N ₂ | 138 |
| 6.2.1 | Structures de bandes et émission spontanée | 138 |
| 6.2.2 | Caractéristiques électriques et lumineuses | 139 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------|------------|
| 6.2.3 | Efficacité quantique externe | 141 |
| 6.3 | Cas du ZnSnN_2 | 141 |
| | Conclusions générales et perceptives | 145 |
| | Bibliographie | 147 |

Table des figures

| | | |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Evolution de la consommation d'énergie d'après DOE SSL Program, " <i>Energy Savings Forecast Solid-State Lighting in General Illumination Applications</i> " [1]. . | 1 |
| 2 | Abondance relative des éléments terrestres dans la croûte continentale selon US Geology Survey | 2 |
| 1.1 | Gap des nitrures d'éléments III en fonction du paramètre de maille obtenu en négligeant l'influence du paramètre de courbure. | 6 |
| 1.2 | Green gap, d'après [6] | 6 |
| 1.3 | Structure classique d'une LED à base de nitrures d'éléments III | 7 |
| 1.4 | Maille unitaire Wurtzite du GaN [12]. | 8 |
| 1.5 | Représentation des plans de la maille Wurtzite dans la notation des indices de Miller-Bravais [12]. | 9 |
| 1.6 | Illustration des polarité Ga et N pour la maille Wurtzite [13]. | 10 |
| 1.7 | Structure de bandes théorique des composés ternaires InN, GaN et AlN. La bande de valence est composée de trois bandes séparées à cause de la faible symétrie de la structure Wurtzite et de l'interaction spin-orbite [16]. | 11 |
| 1.8 | Position des niveaux d'énergie au sommet de la bande de valence pour les composés binaires III-N sous l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite (d'après [17]). | 11 |
| 1.9 | Variation du gap de l' $In_{1-x}Ga_xN$ en fonction de la composition en Gallium déduit de mesures d'absorption (\square) et de photoluminescence ($\blacktriangleright, \triangleright$). Les courbes correspondent à l'interpolation des données expérimentales et de l'expression du gap de l' $InGaN$ en prenant $b = 1.43$ eV avec $E_g(InN) = 0.78$ eV (trait plein) et $E_g(InN) = 1.9$ eV (pointillé). Pour les références [6],[7] et [8] se référer à l'article [19]. | 12 |
| 1.10 | Gap de la couche d' $InGaN$ en fonction de la concentration d'Indium pour a) une couche totalement contrainte et b) totalement relaxée, pour les faibles valeurs de x_{In} [20]. | 13 |
| 1.11 | Illustration des trois types de décalages des bords des bandes à l'interface d'une hétérojonction entre le <i>semiconducteur 1</i> et le <i>semiconducteur 2</i> . VB_i et VC_i sont respectivement les bandes de valence et de conducteur du semiconducteur i [12]. | 13 |
| 1.12 | Séparation des électrons et des trous créés au voisinage d'une interface entre deux semiconducteurs à alignement de type II [12]. | 14 |
| 1.13 | Distribution des porteurs de charges dans a) une homojonction et b) une double hétérojonction. Dans une homojonction, les porteurs de charges sont repartis sur une longueur de diffusion L_n et L_p alors que dans une hétérojonction ils sont localisés dans la zone de puits quantiques d'épaisseur W_{DH} [22]. | 14 |

| | | |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.14 | Illustration de la fuite des porteurs en l'absence d'EBL. | 15 |
| 1.15 | Désaccord de maille dans le plan de croissance entre les paramètres de maille a_{InGaN} et a_{GaN} en fonction de la concentration d'indium dans l'InGaN. | 16 |
| 1.16 | Contrainte liée au désaccord de maille. a) $a_L < a_S$, la maille est en tension, b) $a_L > a_S$, la maille est en compression. | 16 |
| 1.17 | Schéma d'un puits quantique de type GaN/InGaN. | 18 |
| 1.18 | Efficacité quantique interne typique pour les LEDs bleues et vertes à base de nitrures d'éléments III [37] | 21 |
| 1.19 | Diagramme de phase pour l'alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Courbe binodale en rouge et courbe spinodale en vert. (Si un point est situé à l'intérieur de la courbe spinodale il est instable, s'il est situé à l'extérieur de la courbe binodale il est stable et s'il est entre les deux il est métastable.) | 22 |
| 1.20 | Images TEM représentant la concentration d'In locale dans un puits quantique InGaN/GaN réalisé a) par MOCVD et b) par MBE (reproduit de [67]) | 22 |
| 1.21 | Évolution de l'épaisseur critique en fonction de la composition en indium de l'alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ par mesures expérimentales [78] [79] [80] [81] [82] [83] [84] [85] et calculs théoriques [86] [87], adapté de [88]. | 23 |
| 1.22 | a) Données expérimentales obtenues par Pereira <i>et al.</i> [89] et observations des surfaces dans les deux zones. b) Représentation schématique du mode de croissance 2D/3D [90]. | 24 |
| 1.23 | Schéma d'un puits quantique de type GaN/InGaN avec et sans champ électrique. Les fonctions des électrons et des trous y sont également représentées. | 25 |
| 1.24 | a) Comparaison des efficacités lumineuse des LED verte standard et des LED verte converties par phosphore. b) Spectre d'émission des deux types de LED. [100] | 26 |
| 1.25 | Structure d'un puits quantique avec couche intermédiaire d'AlGaN. [101] | 26 |
| 1.26 | Diagramme de bande a) d'un puits quantique d'InGaN standard entouré de barrière de GaN et b) d'un puits quantique d'InGaN avec une couche intermédiaire d'AlGaN. [104] | 27 |
| 1.27 | Différence ΔP_{PZ} de la polarisation à l'interface GaN/ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ d'un puits quantique en fonction de l'angle de l'axe c pour différentes compositions x : (1) $x=0.1$, (2) $x=0.2$, (3) $x=0.3$ et (4) $x=0.4$. La correspondance entre les plans et la valeur de l'angle θ est donnée sur la figure 1.28 a) | 28 |
| 1.28 | a) Relation entre la valeur de l'angle et les plans cristallins, b) évolution du taux d'indium incorporé sur les différents plans en fonction de la température, c) champ électrique interne pour les différents plans et d) énergie de bande interdite des structures. [123] | 29 |
| 1.29 | EQE à 20A/cm ² pour les différents types de LED [104] | 29 |
| 1.30 | a) Schéma du processus de nanostructuration des couches épitaxiées. b) Image MEB des nanostructures circulaires et en lignes c) Image TEM d'une nanopyramide. [129] | 30 |
| 1.31 | Principaux avantages de l'ingénierie de puits quantiques [132] | 31 |
| 1.32 | Exemple de la structure de bandes d'un puits quantique échelonné. [133] | 31 |
| 1.33 | a) Comparaison des puissances lumineuses de sorties pour une LED standard et une LED échelonnée b) Emission spontanée des deux LED à 100A/cm ² et 200A/cm ² . [133] | 31 |

| | | |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.34 | Diagramme de bandes et fonctions d'ondes d'un a) puits quantique standard d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ de 5nm d'épaisseur et b) d'un puits 2nm- $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/1\text{nm-}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}/2\text{nm-}\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et c) Spectres de photoluminescence des puits en fonction de l'épaisseur de la couche $\delta\text{-AlGaN}$, adapté de [137]. | 32 |
| 1.35 | Diagramme de bandes et fonctions d'ondes d'un a) puits quantique standard d' $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et b) d'un puits de type II $16\text{\AA-}\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/10\text{\AA-}\text{GaN}_{0.97}\text{As}_{0.03}/\text{A}\text{\AA-}\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ et c) Emission spontanée des puits en fonction de la densité de porteurs. [140] | 33 |
| 1.36 | a) Diagramme de bandes d'un puits de type II $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ a) sans barrière d' AlGaN et b) avec barrière d' AlGaN . La position de la couche de ZnGeN_2 est repérée ici par Z et l'épaisseur de la couche est ici L_{ZnGeN_2} | 34 |
| 2.1 | Bande interdite en fonction du paramètre de maille dans la structure wurtzite pour les matériaux des familles III-V (GaN , InN et AlN) et Zn-IV-N_2 (ZnGeN_2 , ZnSnN_2 et ZnSiN_2). | 36 |
| 2.2 | Spectres de diffraction X de ZnGeN_2 obtenus par a) MOVPE assistée par plasma, dans laquelle un monocristal de ZnGeN_2 a crû sur saphir (les raies correspondant au substrat sont marquées d'une astérisque) [164] b) pulvérisation cathodique RF, dans laquelle des films polycristallins ont crû avec un ratio Zn/Ge variable (de 30% à 57% de bas en haut) [173] et c) VLS sur substrat de Ge (marqué d'une astérisque) en fonction de la température, observation de nano-structures. La figure c) met également en évidence le changement de groupe spatial en fonction du désordre des sous-réseaux : $Pna2_1$ pour la maille ordonnée et $P31$ (wurtzite) pour la maille désordonnée [180]. | 38 |
| 2.3 | Image TEM haute résolution pour l'interface c) $\text{ZnSnN}_2/\text{GaN}$ et f) $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ ($x=0.3$)/ GaN . Données RHEED <i>in situ</i> pour a) ZnSnN_2 et d) $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ ($x=0.3$) sur GaN dans les directions azimutales [11 – 20]. Figures de diffraction pour b) ZnSnN_2 et e) $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ ($x=0.3$). Les réflexions correspondant au substrat sont clairement distinctes de celles de ZnSnN_2 , signe du désaccord de maille entre ZnSnN_2 et GaN . A l'inverse, pour $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ ($x=0.3$) les spectres de diffraction se confondent.[185] | 40 |
| 2.4 | Image MEB de cristaux aciculaires de ZnGeN_2 obtenus par VLS [177]. | 41 |
| 2.5 | a) Vue 3D de la structure cristallographique des matériaux Zn-IV-N_2 . Les petites sphères rouges correspondent aux atomes d'azote N, les grosses sphères correspondent aux cations, respectivement au groupe II (Zn) en bleu et au groupe IV (Ge, Sn ou Si) en vert. b) Projection de la structure cristallographique dans le plan c . Les éléments de symétrie du réseau sont indiqués et choisis de sorte que les axes 2_1 passent par l'origine.[3] | 43 |
| 2.6 | Projections dans le plan c des phases ordonnées a) $Pna2_1$ b) $Pmc2_1$ [180]. Les mailles unitaires sont indiquées ainsi que les principaux axes. Les grandes sphères sont les cations et les petites les anions. | 44 |
| 2.7 | Diagrammes de stabilité des matériaux a) ZnSnN_2 et b) ZnGeN_2 [180] [197] . . . | 46 |
| 2.8 | a) Propriétés d'absorption théorique des matériaux Zn-IV-N_2 [200], comparés à la valeur théorique [200] et au spectre expérimental [201] mesuré pour le GaN . b) et c) Spectre de photoluminescence pour ZnGeN_2 , qui confirme un gap autour de 3.4 eV et montre une forte émission sous le gap autour de 2.5 eV liées aux défauts | 47 |

| | | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.9 | Diagramme de bandes du ZnGeN ₂ pour ses trois formes cristallines a) <i>Pna2</i> ₁ b) <i>Pmc2</i> ₁ c) <i>P</i> ₃₁ [180] | 48 |
| 2.10 | Diagramme de bandes du ZnSnN ₂ pour ses trois formes cristallines a) <i>Pna2</i> ₁ b) <i>Pmc2</i> ₁ c) <i>P</i> ₃₁ [180] | 49 |
| 2.11 | Détails de la structure de bandes dans la zone proche du maximum de la bande de valence pour a) ZnSnN ₂ et ZnGeN ₂ [3]. | 49 |
| 2.12 | Bandes interdite des matériaux en fonction du paramètre de bande [3]. | 52 |
| 2.13 | Comparaison entre les polarisations spontanées des nitrures d'éléments III et des matériaux Zn-IV-N ₂ [195]. | 53 |
| 2.14 | Vues 3D de la structure cristallographique d'une hétérostructure GaN/ZnGeN ₂ a) plan de coupe parallèle à la direction de croissance <i>c</i> et b) plan de coupe perpendiculaire à la direction de croissance <i>c</i> | 56 |
| 2.15 | Offset de bandes à l'équilibre entre les matériaux Zn-IV-N ₂ et le GaN. [206] | 56 |
| 2.16 | Offset de bandes erronés à l'équilibre entre les matériaux Zn-IV-N ₂ et le GaN. [207] | 57 |
| 3.1 | Description des entrées et des sorties dans ATLAS | 60 |
| 3.2 | Architecture générale d'un programme de simulation des dispositifs optoélectroniques dans ATLAS | 61 |
| 3.3 | Schéma d'une LED standard à base de semiconducteurs III-N. | 62 |
| 3.4 | Processus de recombinaison SRH dans un semiconducteur. L'électron est représenté par un cercle plein noir et le trou par un cercle vide. Les figure a) et b) décrivent la recombinaison et les figures c) et d) la génération d'une paire électron/trou. [22] | 67 |
| 3.5 | Processus de recombinaison Auger <i>eeh</i> a) direct et b) indirect. [218] | 68 |
| 3.6 | Processus de recombinaison par effet tunnel <i>eeh</i> a) indirect et b) direct. [228] | 69 |
| 3.7 | Principe de simulation des dispositifs optoélectroniques dans ATLAS | 71 |
| 3.8 | Diagramme de bandes de la LED à l'équilibre (V=0V) | 74 |
| 3.9 | Diagramme de bandes de la LED pour une densité de courant égale à 1 A/cm ² et zoom sur un des puits quantiques. | 74 |
| 3.10 | Caractéristiques V(J) et L(J) de la LED standard à multipuits émettant dans le bleu. | 75 |
| 3.11 | Caractéristique J(V) de la LED standard à multipuits émettant dans le bleu. | 75 |
| 3.12 | Efficacité d'extraction de différentes LED calculée par S. Karpov [6] | 76 |
| 3.13 | Efficacité quantique externe de la LED standard à multipuits quantiques émettant dans le bleu en fonction de la densité de courant. | 77 |
| 3.14 | Diagramme de bandes pour la LED à simple puits quantique à l'équilibre. | 78 |
| 3.15 | Diagramme de bandes pour la LED à simple puits quantique pour une densité de courant égale à 1A/cm ² | 78 |
| 3.16 | a) Schéma de la zone active et des niveaux d'énergie pour une densité de courant égale à 1 A/cm ² b) Spectre d'émission spontanée pour des densités de courant de 1 A/cm ² , 20 A/cm ² , 50 A/cm ² , 100 A/cm ² et 200 A/cm ² . c) Taux de recombinaisons radiatives (Émission spontanée intégrée) | 79 |
| 3.17 | Efficacité quantique externe de la LED standard à multipuits quantiques émettant dans le bleu en fonction de la densité de courant. | 79 |
| 3.18 | Efficacité quantique externe de la LED standard à multipuits quantiques émettant dans le bleu en fonction de la densité de courant. | 80 |

| | | |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1 | Structure de la LED étudiée à l'équilibre et zoom sur la zone active composée d'un puits quantique de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N. | 84 |
| 4.2 | Décalage des bandes à l'équilibre dans le puits de type II | 84 |
| 4.3 | Comparaison entre le puits initial de type I In _{0.16} Ga _{0.84} N et le puits de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N à l'équilibre (0V). | 85 |
| 4.4 | Structure de bandes et niveaux d'énergie à j = 1 A/cm ² a) pour le puits de type I In _{0.16} Ga _{0.84} N et b) pour le puits de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N. | 85 |
| 4.5 | a) Emission spontanée de la LED de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N pour des densités de courant égales à 1 A/cm ² , 20 A/cm ² , 50 A/cm ² , 100 A/cm ² et 200 A/cm ² et b) comparaison des longueurs d'ondes d'émission avec la LED de type I In _{0.16} Ga _{0.84} N. | 86 |
| 4.6 | a) Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour la LED de type I In _{0.16} Ga _{0.84} N et la LED de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N. b) Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour les deux structures étudiées. | 87 |
| 4.7 | Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour la LED de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N. | 88 |
| 4.8 | Efficacité quantique externe de la LED de type I In _{0.16} Ga _{0.84} N (courbe bleue) et la LED de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N (courbe orange) en fonction de la densité de courant. | 89 |
| 4.9 | Diagramme de bandes à 1 A/cm ² de la LED de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N a) sans barrière d'AlGa _{0.2} N b) avec une barrière d'AlGa _{0.2} N de 15 Å d'épaisseur et une concentration d'aluminium x _{Al} =0.2. | 90 |
| 4.10 | a) Émission spontanée de la LED de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N avec une barrière d'AlGa _{0.2} N à 20% d'aluminium et 15 Å d'épaisseur pour différentes densité de courant b) Comparaison des longueurs d'ondes d'émission pour une LED sans barrière et avec barrière d'AlGa _{0.2} N c) Comparaison des émissions totales des deux structures avec et sans AlGa _{0.2} N. | 91 |
| 4.11 | Fonctions d'onde des électrons et des trous à 1 A/cm ² pour la LED de type II ZnGeN ₂ /In _{0.16} Ga _{0.84} N a) sans AlGa _{0.2} N et b) avec une barrière d'AlGa _{0.2} N à 20% d'aluminium et 15 Å d'épaisseur. | 91 |
| 4.12 | Concentrations des électrons et des trous pour la LED de type II sans AlGa _{0.2} N à 1 A/cm ² | 92 |
| 4.13 | Concentrations des électrons et des trous pour la LED de type II avec une barrière d'AlGa _{0.2} N de 15 Å et 20% d'aluminium à 1 A/cm ² | 92 |
| 4.14 | Émission spontanée en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de barrière. | 93 |
| 4.15 | Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour différentes épaisseurs de barrière. | 94 |
| 4.16 | Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de barrière. | 94 |
| 4.17 | Efficacité quantique externe en fonction de la densité de courant (échelle logarithmique) pour différentes épaisseurs de barrière. | 95 |
| 4.18 | a) Efficacité quantique maximale b) densité de courant correspondant à l'EQE maximale c) valeur de l'EQE à 10 A/cm ² et d) à 100 A/cm ² pour différentes épaisseurs de barrière d'AlGa _{0.2} N. Les valeurs correspondant à la LED sans barrière d'AlGa _{0.2} N sont représentées en pointillés. | 95 |

| | | |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.19 | Diagramme de bandes à l'équilibre pour les LED à différentes compositions en aluminium de la barrière d'AlGaN d'épaisseur 15 Å : a) $x_{Al}=0.1$, b) $x_{Al}=0.2$ et c) $x_{Al}=0.3$. Les charges de polarisation aux interfaces sont également représentées en vert foncé (échelle de droite). | 96 |
| 4.20 | Émission spontanée en fonction de la densité de courant pour différentes concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN. | 97 |
| 4.21 | Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour différentes concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN. | 97 |
| 4.22 | Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour différentes concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN. | 98 |
| 4.23 | Efficacité quantique externe en fonction de la densité de courant (échelle logarithmique) pour différentes concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN. | 99 |
| 4.24 | a) Efficacité quantique maximale b) densité de courant correspondant à l'EQE maximale c) valeur de l'EQE à 10 A/cm ² et d) à 100 A/cm ² pour différents concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN. | 99 |
| 4.25 | Structure de bandes à 1 A/cm ² | 100 |
| 4.26 | a) Emission spontanée de la LED avec deux barrières d'AlGaN en fonction de la longueur d'onde pour des densités de courants de 1 A/cm ² , 20 A/cm ² , 50 A/cm ² , 100 A/cm ² et 200 A/cm ² . b) Comparaison des pics d'émission en fonction de la densité de courant et c) Comparaison de l'intensité de l'émission spontanée pour les trois structures comparés avec respectivement les données pour la LED sans AlGaN en pointillés noir, la LED avec une barrière d'AlGaN en orange et la LED avec deux barrières d'AlGaN en gris. | 101 |
| 4.27 | Fonctions d'ondes des électrons et des trous, respectivement notées Ψ_e (courbe orange) et Ψ_h (courbe bleue) pour une densité de courant de 1 A/cm ² pour a) la LED sans AlGaN b) la LED avec une barrière d'AlGaN c) la LED avec deux barrières d'AlGaN. | 102 |
| 4.28 | Concentrations en électrons et en trous dans le puits quantique pour une densité de courant de 1 A/cm ² pour a) la LED sans AlGaN b) la LED avec une barrière d'AlGaN c) la LED avec deux barrières d'AlGaN. Les électrons sont représentés en orange et les trous en bleu. | 102 |
| 4.29 | a) Caractéristique J(V) et b) L(J) des trois structures simulées avec respectivement, en pointillés noirs la LED sans AlGaN, en orange la LED avec une barrière d'AlGaN et en gris la LED avec deux barrières d'AlGaN. | 103 |
| 4.30 | Efficacité quantique externe des trois structures simulées en fonction de la densité de courant avec respectivement, en pointillés noirs la LED sans AlGaN, en orange la LED avec une barrière d'AlGaN et en gris la LED avec deux barrières d'AlGaN | 103 |
| 5.1 | Schéma de la structure LED avec pour zone active un puits quantique de type II InGaN/ZnGeN ₂ . La position et l'épaisseur de la couche de ZnGeN ₂ sont données respectivement par les variables X et Δ . | 106 |
| 5.2 | Longueurs d'ondes d'émission à 1 A/cm ² pour différentes positions et différentes épaisseurs de la couche ZnGeN ₂ . Les lignes en pointillés représentent les longueurs d'ondes des LED émettant respectivement dans le bleu (460 nm), le vert (530 nm) et le rouge (630 nm). La courbe en pointillés bleus clairs (liée à l'axe horizontal de la même couleur) représente la longueur d'onde d'émission de la LED standard de type I en fonction de la concentration d'indium. | 107 |

| | | |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.3 | Taux de recouvrement entre les fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h à 1 A/cm^2 pour différentes positions et différentes épaisseurs de la couche ZnGeN_2 . Les lignes en pointillés représentent les taux de recouvrement entre les fonctions d'ondes pour les LED émettant respectivement dans le bleu (460 nm), le vert (530 nm) et le rouge (630nm). | 108 |
| 5.4 | Distance entre la maxima des fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h à 1 A/cm^2 pour différentes positions et différentes épaisseurs de la couche ZnGeN_2 . Les lignes en pointillés représentent les distances entre les maxima des fonctions d'ondes pour les LED émettant respectivement dans le bleu (460 nm), le vert (530 nm) et le rouge (630nm). | 109 |
| 5.5 | Valeur maximale de l'efficacité quantique externe et valeur pour une densité de courant égale à 10 A/cm^2 , en fonction de la position de la couche de ZnGeN_2 et de son épaisseur. | 110 |
| 5.6 | Diagramme de bandes à l'équilibre a) de la LED standard de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ et b) de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ émettant toutes les deux dans le vert. Les fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h sont également représentées. | 111 |
| 5.7 | Diagramme de bandes à une densité de courant égale à 1 A/cm^2 a) de la LED standard de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ et b) de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ émettant toutes les deux dans le vert ($\lambda \simeq 520 \text{ nm}$). Les fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h , ainsi que la distance entre leurs maxima sont également représentées. | 112 |
| 5.8 | a) Émission spontanée des deux LED simulées en fonction de la longueur d'onde pour des densités de courant variant entre 1 A/cm^2 et 200 A/cm^2 . b) Comparaison de l'intensité des pics d'émission spontanée des deux structures en fonction de la densité de courant. | 112 |
| 5.9 | a) Caractéristique $J(V)$ de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ (en vert) et de la LED standard de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ émettant à la même longueur d'onde. b) Détails de la caractéristique $J(V)$ de la LED de type II en échelle semi-logarithmique. | 113 |
| 5.10 | Caractéristique $J(V)$ des LED standard de type I pour différentes compositions x d'indium dans le puits. L'épaisseur du puits d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ reste égale à 30\AA | 114 |
| 5.11 | Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et la LED standard de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ | 114 |
| 5.12 | a) Efficacité quantique des deux LED simulée en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique en fonction de la densité de courant. | 115 |
| 5.13 | Efficacité quantique des LED disponibles aujourd'hui dans la littérature [100]. | 115 |
| 5.14 | a) Diagramme de bandes à 1 A/cm^2 pour des compositions d'aluminium dans la barrière égales à 0.1, 0.2 et 0.3. b) Fonctions d'ondes des électrons et des trous pour ces différentes composition d'aluminium à 1 A/cm^2 | 116 |
| 5.15 | a) Émission spontanée des LED simulées avec et sans AlGaIn en fonction de la longueur d'onde pour des densités de courant variant entre 1 A/cm^2 et 200 A/cm^2 . b) Position des pics d'émission spontanées en fonction de la densité de courant pour différentes composition en aluminium. c) Comparaison de l'intensité des pics d'émission spontanée des structures en fonction de la densité de courant. | 117 |
| 5.16 | Caractéristiques $J(V)$ en fonction de la composition en aluminium de la barrière a) en échelle linéaire b) en échelle semi-logarithmique en y | 117 |

| | | |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.17 | Puissance lumineuse de sortie des LED simulées en fonction de la densité de courant pour différentes compositions x | 118 |
| 5.18 | Efficacité quantique externe des structures simulées pour différentes compositions en aluminium en fonction de la densité de courant a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique. | 118 |
| 5.19 | a) Efficacité quantique maximale b) densité de courant correspondant à l'EQE maximale c) valeur de l'EQE à 10A/cm ² et d) à 100 A/cm ² pour les différentes compositions en aluminium de la barrière d'AlGaIn. | 119 |
| 5.20 | a) Longueurs d'onde d'émission en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de barrière. b) Taux de recombinaisons spontanées en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de barrière. | 120 |
| 5.21 | Caractéristiques J(V) pour différentes épaisseurs a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique en y | 120 |
| 5.22 | Puissance lumineuse de sortie des LED simulées en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de la barrière d'AlGaIn | 121 |
| 5.23 | a) Émission spontanée des deux LED simulées en fonction de la longueur d'onde pour des densités de courant variant entre 1 A/cm ² et 200 A/cm ² . b) Comparaison de l'intensité des pics d'émission spontanée des deux structures en fonction de la densité de courant. | 121 |
| 5.24 | a) Émission spontanée des deux LED simulées en fonction de la longueur d'onde pour des densités de courant variant entre 1 A/cm ² et 200 A/cm ² . b) Comparaison de l'intensité des pics d'émission spontanée des deux structures en fonction de la densité de courant. | 122 |
| 5.25 | Caractéristique V(I) (courbe verte, V_f), puissance lumineuse L(I) (courbe bleue, P_0) et efficacité quantique (courbe rouge, EQE) de la LED rouge obtenue par MOCVD. D'après [106] | 122 |
| 5.26 | Structure de bandes à l'équilibre des trois configurations LED émettant aux alentours de 630 nm. | 123 |
| 5.27 | Structure de bandes à une densité de courant égale à 1 A/cm ² des trois configurations LED émettant aux alentours de 630 nm. Les fonctions d'ondes des électrons et des trous ainsi que les niveaux d'énergie sont également représentés. | 124 |
| 5.28 | a) Émission spontanée des trois LED simulées en fonction de la longueur d'onde pour une densité de courant de 1 A/cm ² . b) Position du pic d'émission en fonction de la densité de courant. c) Comparaison de l'intensité des pics d'émission spontanée des trois structures en fonction de la densité de courant. | 125 |
| 5.29 | Caractéristique J(V) des trois structures LED a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique en y . Les domaines A, B, C, D et E de Hirsch et Barrière [243] ainsi que les pentes des courbes sont également représentées. | 126 |
| 5.30 | Puissance lumineuse de sortie des trois structures en fonction de la densité de courant. | 126 |
| 5.31 | Efficacité quantique externe des trois LED simulée en fonction de la densité de courant a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique | 126 |
| 5.32 | Diagramme de bandes à l'équilibre des architectures LED présentant le taux de recouvrement maximal. | 128 |
| 5.33 | Diagrammes de bandes à 1 A/cm ² pour les architectures présentant le taux de recouvrement maximal. Les fonctions d'ondes des électrons et des trous y sont également représentées. | 129 |

| | | |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.34 | Concentrations en électrons et en trous dans les puits quantiques à une densité de courant égale à 1 A/cm ² | 130 |
| 5.35 | Position du pic d'émission d'émission spontanée en fonction de la densité de courant pour les différentes structures simulées. | 130 |
| 5.36 | Caractéristiques J(V) des structures simulées a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique en x . Les pentes des courbes sont également représentées. . . | 131 |
| 5.37 | Puissance lumineuse de sortie des différentes structures en fonction de la densité de courant. | 131 |
| 5.38 | Efficacité quantique externe des différentes architectures en fonction de la densité de courant. | 131 |
| 6.1 | a) Mesures de diffraction X du Zn(Sn, Ge)N ₂ a) sur GaN [174] et b) sur saphir [250] | 134 |
| 6.2 | Valeurs théoriques des enthalpies de formation pour le Zn(Sn, Ge)N ₂ et l'InGaN [174] | 134 |
| 6.3 | a) Valeurs théoriques des paramètres de maille a pour le ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ et l'In _{x} Ga _{1-x} N et b) désaccord entre les paramètres de maille a des composés en fonction de la composition x | 135 |
| 6.4 | a) Evolution du gap de ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ et de l'In _{x} Ga _{1-x} N en fonction de la composition de l'alliage x (La courbe en pointillés représente le gap pour $b=0.29$ eV) b) Mesures expérimentales du gap optique par ellipsométrie d'après [174]. | 136 |
| 6.5 | Décalage des bandes à l'équilibre dans le puits de type II | 137 |
| 6.6 | Évolution en fonction de la composition x des différents offsets de bandes entre ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ et GaN et entre ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ et In _{0.16} Ga _{0.84} N | 137 |
| 6.7 | Structure de bandes à l'équilibre des architectures LED à base de ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ pour différentes compositions x | 138 |
| 6.8 | Structure de bandes pour une densité de courant égale à 1A/cm ² des architectures LED à base de ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ pour différentes compositions x | 139 |
| 6.9 | Longueur d'onde d'émission à 1A/cm ² en fonction de la composition x de l'alliage ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ | 140 |
| 6.10 | Évolution de la densité de courant en fonction de la tension pour différentes compositions x de l'alliage ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ | 140 |
| 6.11 | a) Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour différentes compositions x de l'alliage ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ b) Évolution de la valeur de la puissance lumineuse à 200 A/cm ² en fonction de la composition de l'alliage. . . . | 141 |
| 6.12 | a)Efficacité quantique des différentes architectures en fonction de la densité de courant pour différentes compositions x de l'alliage ZnSn _{x} Ge _{1-x} N ₂ et b) Évolution de l'efficacité maximale et à 10 A/cm ² en fonction de la composition x | 141 |
| 6.13 | Longueur d'onde d'émission à 1A/cm ² en fonction de l'épaisseur et de la position de la couche de ZnSnN ₂ | 142 |
| 6.14 | Diagramme de bandes et fonctions d'ondes des deux structures comparées : a) puits standard In _{0.35} Ga _{0.65} N de type I et b) puits de type II ZnSnN ₂ /In _{0.20} Ga _{0.80} N. D'après [144]. | 142 |

6.15 Evolution du taux de recouvrement des fonctions d'ondes et de la longueur d'onde d'émission a) en fonction de la position de la couche de ZnSnN₂ (épaisseur fixe) b) en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnSnN₂ (position L_L fixée) et c) en fonction de la concentration d'indium dans l'InGaN (couche de ZnSnN₂ fixée). L correspond à l'épaisseur totale du puits, L_M à l'épaisseur de la couche de ZnSnN₂ et L_L à l'épaisseur de la couche d'InGaN située à gauche (indique donc la position de la couche de ZnSnN₂ dans le puits). D'après [144]. 143

Introduction

En 2014, dans le rapport "*Energy savings forecast of Solid State Lighting in General Applications*", le département de l'énergie américain a dressé un constat sans appel : l'éclairage représente aujourd'hui plus de 20% de l'énergie totale consommée [1]. Et cela a un coût, tant sur le plan économique qu'écologique puisque les États-Unis dépensent près de 60 milliards pour la production d'électricité et les énergies fossiles ont un impact direct sur les gaz à effet de serre et le réchauffement climatique. Selon ce rapport, le développement des diodes électroluminescentes

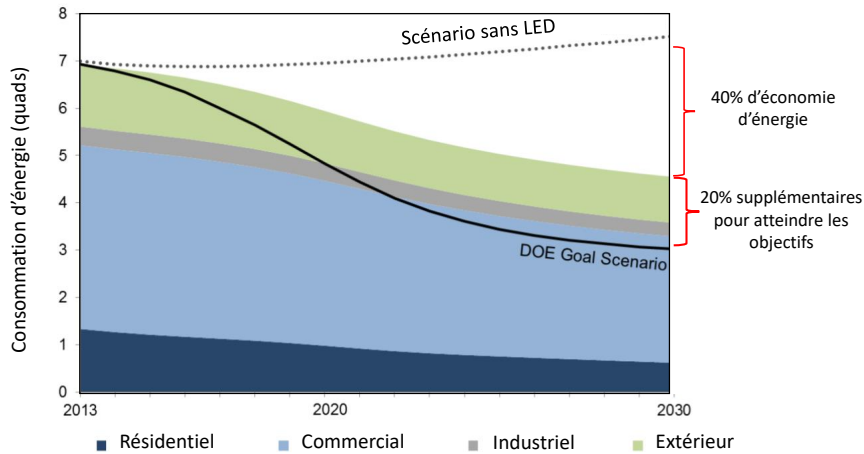


Figure 1 – Evolution de la consommation d'énergie d'après DOE SSL Program, "*Energy Savings Forecast Solid-State Lighting in General Illumination Applications*" [1].

pour l'éclairage (éclairage à l'état solide ou "*Solid State Lighting*" en anglais) a déjà permis d'économiser 40% de la consommation d'énergie sur les 60 nécessaires pour satisfaire les objectifs de 2030. Les diodes électroluminescentes (DEL) ou "*light-emitting diodes*" (LED), en anglais, sont donc une source d'éclairage alternative aux sources classiques comme les lampes à incandescence par exemple. Elles possèdent de nombreux avantages comme, entre autres, une consommation électrique plus efficace, une longue durée de vie (pouvant atteindre 50000h selon Osram), un faible coût de fabrication et peuvent être intégrées dans des architectures technologiques pour des applications d'affichage (TV, μ -displays, lunettes à réalité augmentée).

Pendant plusieurs décennies, grâce à leur propriétés opto-électroniques uniques, les semi-conducteurs III-N ont eu le monopole sur l'industrie des diodes électroluminescentes. Les dispositifs d'émission de lumière sont ainsi principalement constitués d'une hétéro-structure GaN/InGaN. Le Prix Nobel de 2014 a d'ailleurs été discerné à Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Kamamura pour leur contributions à l'amélioration du matériau GaN et à l'invention des LEDs bleues.

Néanmoins, les nitrures d'éléments III, et l'InGaN en particulier, possèdent de nombreux incon-

vénients. Pour commencer, l'indium et le gallium sont des matières premières rares, ce qui peut être un facteur limitant pour l'industrie et une source de hausse des prix. De plus, les matériaux à base d'indium sont réputés pour être polluants, l'indium est un métal lourd potentiellement bio-toxique. Enfin, l'efficacité des LED à base de nitrures d'éléments III chute drastiquement lorsque la longueur d'onde d'émission augmente. Ce phénomène, appelé *green gap*, est principalement dû à la faible miscibilité de l'indium dans le GaN et aux contraintes compressives entre les puits d'InGaN.

Ainsi dans un objectif écologique, de réduction des coûts et de meilleure efficacité des LED, les scientifiques recherchent actuellement d'autres matériaux susceptibles de remplacer l'InGaN dans les dispositifs opto-électroniques.

Dans cette optique, les matériaux Zn-IV-N₂ semblent être de bons candidats pour remplacer, à long terme, les matériaux du groupe III-V. Les semiconducteurs Zn-IV-N₂, où IV fait référence à Si, Ge ou Sn, contiennent des éléments abondants, non-toxiques et peu chers [2][3]. D'après l'étude US geological survey réalisée en 2002 [4], l'étain et le zinc sont 10² à 10³ fois plus abondants que l'indium. La figure 2 nous en montre le détail. De plus, les propriétés structurales

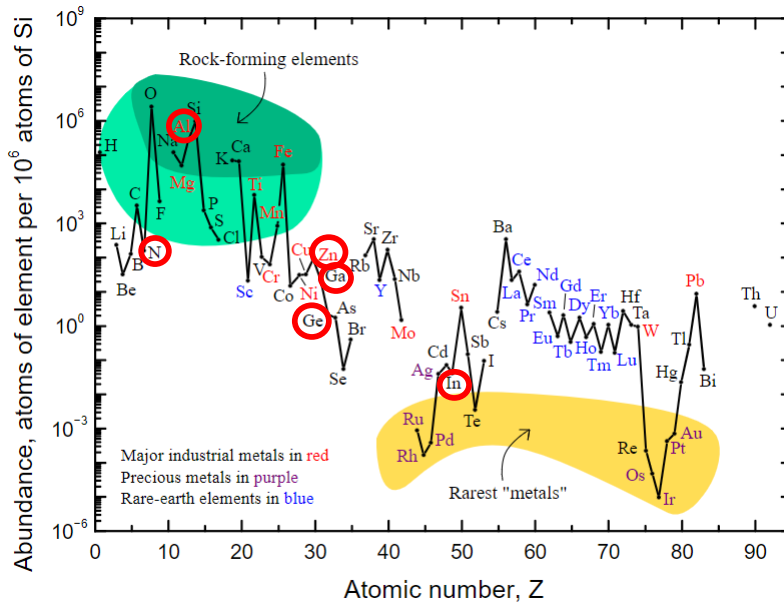


Figure 2 – Abondance relative des éléments terrestres dans la croûte continentale selon US Geology Survey

et optiques de ces matériaux sont compatibles et proches de celles des éléments III-V. Ainsi, il semble raisonnable d'imaginer une hétéro-épitaxie InGaN/ZnGeN₂ et d'insérer une fine couche de ZnGeN₂ au sein de la zone active d'InGaN des LED standards. L'objectif visé est d'obtenir des LED émettant à plus grande longueur d'onde (typiquement au delà de 530 nm) avec une haute efficacité, tout en gardant une faible concentration d'indium dans les puits.

Dans cette thèse nous étudions le comportement de telles LED comportant un puits InGaN/ZnGeN₂. Les couches minces de ZnGeN₂ étant encore rares et difficiles à obtenir au sein de notre laboratoire, notre approche se base uniquement sur des simulations numériques afin de prédire le comportement des structures LED, tant au niveau lumineux, qu'électrique. L'efficacité des différentes architectures est également étudiée. Ce travail, très en amont des recherches actuelles, permet de prédire l'intérêt de continuer les recherches expérimentales dans ce domaine.

Dans ce manuscrit, nous retrouvons dans le chapitre 1 une étude des LED standards à base de nitrures d'éléments III. Les propriétés du GaN et de ses alliages, en particulier l'InGaN, y sont rappelées. Nous analysons les limitations des LED à base de nitrures comme le *green gap*, dont nous étudions les principales causes, ainsi que les solutions mises en œuvre pour le dépasser. Cela nous conduit à proposer une nouvelle approche utilisant les matériaux de la famille Zn-IV-N₂.

Le chapitre 2 concerne l'étude des matériaux Zn-IV-N₂ et en particulier ZnGeN₂ qui est au cœur de notre exposé. Dans une première partie nous faisons un état de l'art des principales réalisations expérimentales et des mesures effectuées sur ces matériaux. A l'aide de ces mesures et des calculs théoriques *ab initio* nous mettons en évidence leurs propriétés structurales, optiques, de polarisation et de dopage. Nous verrons enfin dans quelles mesures la formation d'hétérostructures GaN/ZnGeN₂ est envisageable en vue d'une intégration au sein de structures LED. Dans le chapitre 3 nous détaillons la stratégie de modélisation des LED avec le logiciel de simulation numérique à notre disposition, SILVACO/ATLAS. Afin de mettre en place un modèle robuste et fiable, les LED étudiées dans ce chapitre sont des LED standards à base de nitrures d'élément III. Nous rappelons les principaux mécanismes de transport et de recombinaisons présents dans une LED. Nous explicitons les modèles que nous avons choisi d'utiliser dans notre logiciel SILVACO/ATLAS afin de tenir compte de ces mécanismes. La simulation numérique d'une LED bleue standard à base d'InGaN servira de référence pour l'ensemble de ce travail. Nous étudions en détail ses caractéristiques optiques et électriques.

Le chapitre 4 concerne l'intercalation d'une couche de ZnGeN₂ au sein de la LED bleue standard étudiée dans le chapitre 3. Nous expliquons tout d'abord comment implémenter un nouveau matériau dans le logiciel de simulation puis nous étudions les caractéristiques optiques et électriques de la LED ainsi formée. Enfin, nous verrons quels sont les avantages de l'introduction d'une barrière d'AlGaN dans le puits InGaN/ZnGeN₂.

Le chapitre 5 constitue le point central de ce travail. Dans ce chapitre, nous faisons varier la position et l'épaisseur de la couche de ZnGeN₂ au sein du puits. Nous mettons en évidence plusieurs architectures remarquables permettant d'émettre dans le vert et le rouge avec une concentration d'indium dans le puits toujours égale à 16%. Nous étudions en détail ces différents cas et nous montrons également que, pour chaque épaisseur de ZnGeN₂, il existe une architecture LED présentant une efficacité quantique maximum. Nous verrons également l'impact de la barrière d'AlGaN dans ces situations.

Le chapitre 6 ouvre la voie à d'autres matériaux et plus particulièrement à l'alliage ZnSn_xGe_{1-x}N₂. Nous étudions d'abord les caractéristiques de cet alliage par rapport à l'InGaN puis le comportement des LED précédemment étudiées lorsque que nous faisons varier le rapport (Sn, Ge) dans le puits InGaN/ZnSnGeN₂. Nous traiterons pour finir le cas particulier des puits InGaN/ZnSnN₂, très intéressant pour des émissions dans le rouge et le proche infrarouge.

1

Les LED à base de nitrures d'éléments III

Sommaire

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.1 Propriétés des nitrures d'élément III | 7 |
| 1.1.1 Structure cristallographique | 7 |
| 1.1.2 Polarité et polarisation spontanée | 9 |
| 1.1.3 Diagrammes de bandes | 10 |
| 1.1.4 Les hétérostructures GaN/AlGaN et GaN/InGaN | 13 |
| 1.1.5 Conclusion | 19 |
| 1.2 L'efficacité des LED vertes : Droop et Green Gap | 19 |
| 1.2.1 Définitions | 19 |
| 1.2.2 Le <i>droop</i> | 20 |
| 1.2.3 Le <i>Green Gap</i> | 21 |
| 1.3 Les solutions pour dépasser le green gap | 25 |
| 1.3.1 Utilisation de conversion au phosphore | 25 |
| 1.3.2 Diminution de la contrainte compressive | 26 |
| 1.3.3 Diminuer la séparation des charges (QCSE) | 28 |
| 1.3.4 L'ingénierie de puits quantique | 30 |
| 1.3.5 Puits quantique à gradient de concentration | 30 |
| 1.3.6 Notre approche pour dépasser le <i>Green Gap</i> | 33 |

Introduction

Les diodes électroluminescentes (ou LED) à base de nitrures d'éléments III sont très utilisées dans le domaine de l'éclairage à l'état solide (*Solid State Lighting* ou SSL) à cause de l'excellente qualité des dispositifs (haute efficacité, faible toxicité et grande durée de vie) [5]. Une autre propriété essentielle des matériaux III-N, (In, Ga)N, est leur capacité théorique à balayer tout le spectre visible, comme illustré sur la figure 1.1.

Néanmoins, en pratique, le spectre d'émission de ces LED est limité par la chute brutale de l'efficacité quantique dans le domaine jaune-vert, plus connue sous le nom de *green gap* illustré sur la figure 1.2. L'efficacité d'une LED, ou *External Quantum Efficiency*(EQE) est mesurée par le rapport entre le nombre de photons extraits de la structure et le nombre d'électrons injectés. Une efficacité quantique de 89% a été mesurée par la société Nichia pour des LEDs bleues à base

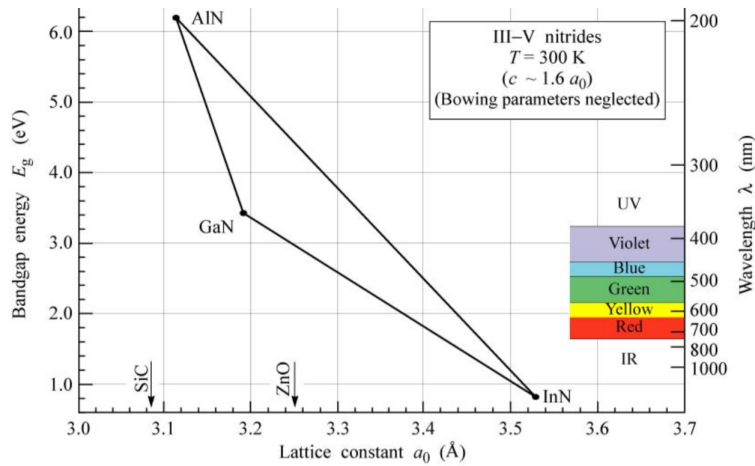


Figure 1.1 – Gap des nitrures d'éléments III en fonction du paramètre de maille obtenu en négligeant l'influence du paramètre de courbure.

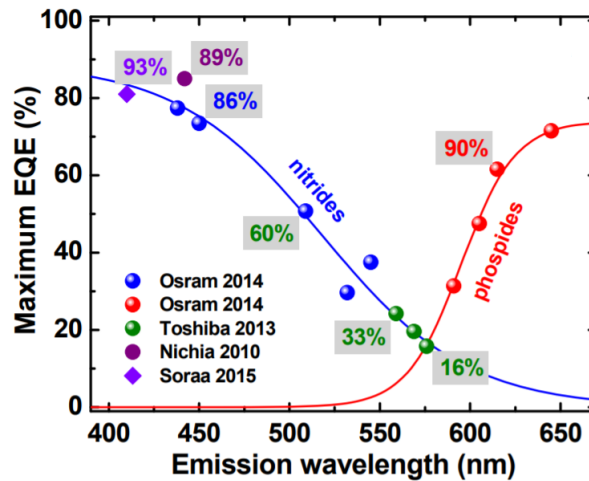


Figure 1.2 – Green gap, d'après [6]

d'InGaP. Narukawa *et al.* [7] rapportent également une EQE de 84.3% pour une LED bleue émettant à 444nm. Le domaine rouge est quant à lui dominé par les LED à base de phosphures, (Al, Ga, In)P. OSRAM atteint une EQE de 72% pour des LED à base de AlInGaP émettant à 650nm . L'EQE des LED vertes n'exécède pas aujourd'hui 30% pour les LED à base d'InGaP et 10% pour les LED à base de AlInGaP. Dans le cas des phosphures, la chute de l'efficacité est une limitation fondamentale du matériau. En modifiant la composition du système AlInGaP pour émettre dans le vert plutôt que dans le rouge, le gap devient indirect, favorisant ainsi les recombinaisons non radiatives et la fuite des porteurs [8]. Les nitrures, eux, préservent un gap direct quelque soit la composition et sont donc les seuls à pouvoir dépasser le *green gap*, comme nous le verrons dans la suite.

Dans ce chapitre, nous rappellerons les principales caractéristiques des matériaux III-N et de leurs alliages. Nous verrons comment ces caractéristiques peuvent être à l'origine de la chute d'efficacité des LED vertes et nous donnerons les pistes possibles pour dépasser ce problème.

1.1 Propriétés des nitrures d'élément III

Comme illustré sur la figure 1.3, les LED à base de matériaux III-N sont la plupart du temps constituées d'une zone active à base d'InGaN entourée de barrière de GaN. Une couche de blocage électronique (EBL) à base d'AlGaIn est ajoutée du côté p de la LED afin de limiter la fuite des porteurs de la zone active. Ainsi, afin de comprendre les caractéristiques de ces LED, nous commencerons tout d'abord par étudier les propriétés des binaires III-N et de leur alliage puis nous verrons les caractéristiques des hétérostructures (notamment GaN/InGaN).

Les matériaux binaires III-N ont été largement étudiés depuis les années 1970 et leurs propriétés

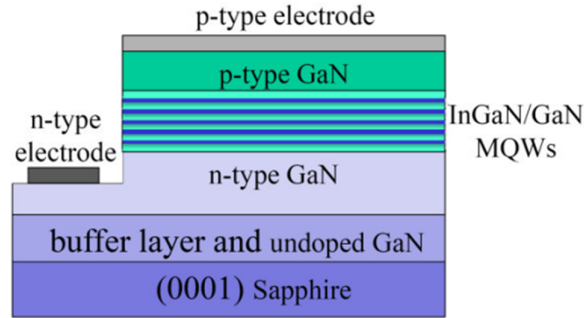


Figure 1.3 – Structure classique d'une LED à base de nitrures d'éléments III

sont bien connues. Vurgaftman *et al.* [9] propose une synthèse des mesures expérimentales et des calculs théoriques réalisés sur ces matériaux et indique les paramètres recommandés à utiliser lors des simulations des dispositifs opto-électroniques. Nous nous appuyerons donc sur ses conclusions dans la suite de ce chapitre. Le tableau 1.1 rappelle les propriétés des binaires GaN, AlN et InN. Les masses effectives sont issues des calculs plus récents de Punya *et al.* [10]. Les différents termes seront explicités dans la suite de ce chapitre.

1.1.1 Structure cristallographique

Les nitrures d'éléments III sont formés par l'association d'un ou plusieurs éléments de la colonne III du tableau périodique (Aluminium (Al), Gallium (Ga) et Indium (In)) avec l'élément Azote (N) de la colonne V. Ces semiconducteurs cristallisent majoritairement sous la forme d'une structure de type Wurtzite (WZ ou phase- α), stable à température ambiante. D'autres formes sont également possibles, c'est le cas de la structure Sphalerite (Zinc-Blende ou phase- β) moins courante ou de la phase Halite (NaCl ou phase- β) que l'on retrouve à très haute pression. Dans la suite de ce manuscrit seule la structure Wurtzite sera étudiée¹. La structure Wurtzite idéale est hexagonale et comprend deux réseaux hexagonaux formés chacun d'atomes d'azote ou de métal, décalés d'une distance $u = 3/8$ dans la direction $[0001]$. Le groupe d'espace est $P6_3mc$ et le groupe ponctuel du cristal est $\frac{6}{m}mm$. L'absence de symétrie est responsable de la polarité de la structure. Nous détaillerons cette spécificité dans le paragraphe suivant. La figure 1.4 représente la maille unitaire du GaN type Wurtzite (WZ).

La maille élémentaire WZ est définie dans la base hexagonale $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ avec $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Dans cette base, les différents atomes occupent les positions $0, 0, 0$ et $1/3, 2/3, 1/2$ pour Ga et $0, 0, u, 1/3, 2/3, 1/2 + u$ pour N. Les valeurs des paramètres de maille issus de [9] sont

1. Certains groupes, par exemple Bayram *et al.* [11], utilisent néanmoins la phase Zinc-Blende afin de s'affranchir des phénomènes de polarisation spontanée de la phase Wurtzite mais un cristal de type ZB de bonne qualité reste difficile à obtenir.

| Paramètres | | GaN | AlN | InN |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------|--------|-------|
| Paramètres de mailles à 300K | a (Å) | 3.189 | 3.112 | 3.545 |
| | c (Å) | 5.185 | 4.982 | 5.703 |
| | Rapport c/a | 1.626 | 1.601 | 1.609 |
| | Paramètre interne u | 0.377 | 0.376 | 0.381 |
| Bande interdite (gap) à 0K Coefficients de Varsnhi | E_g (eV) | 3.510 | 6.25 | 0.78 |
| | α (meV/K) | 0.909 | 1.799 | 0.245 |
| | β (K) | 830 | 1462 | 624 |
| Paramètres de bandes | Champ cristallin Δ_{cr} (meV) | 0.010 | -0.169 | 0.04 |
| | Interaction spin-orbite Δ_{so} (meV) | 0.017 | 0.019 | 0.05 |
| | Affinité électronique χ (eV) | 4.1 | 5.8 | 1.9 |
| Masses effectives | m_e^{\parallel} (m_0) | 0.20 | 0.32 | 0.09 |
| | m_e^{\perp} (m_0) | 0.22 | 0.31 | 0.09 |
| | m_{hh}^{\perp} (m_0) | 1.96 | 11.11 | 1.69 |
| | m_{hh}^{\parallel} (m_0) | 1.85 | 2.94 | 2.00 |
| | m_{lh}^{\perp} (m_0) | 0.18 | 0.26 | 0.07 |
| | m_{lh}^{\parallel} (m_0) | 1.85 | 2.94 | 2.00 |
| | m_{ch}^{\perp} (m_0) | 1.72 | 3.57 | 1.59 |
| | m_{ch}^{\parallel} (m_0) | 0.17 | 0.25 | 0.06 |
| Constantes diélectriques | statique ϵ_0 | 8.9 | 8.5 | 15.3 |
| | à hautes fréquences ϵ_{∞} | 5.35 | 4.6 | 8.4 |
| Indice de réfraction | n | 2.4 | 2.2 | 2.9 |

Tableau 1.1 – Propriétés générales des binaires III-V [9] [10].

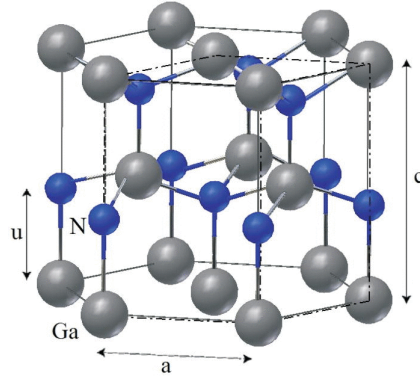


Figure 1.4 – Maille unitaire Wurtzite du GaN [12].

rappelés dans le tableau 1.1.

Les paramètres de mailles des alliages ternaires $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ sont obtenus par interpolation linéaire entre les paramètres de maille a et c des composés binaires GaN, AlN et InN (loi de Vegard) :

$$\begin{aligned}
 c_{\text{InGaN}} &= x \times c_{\text{InN}} + (1-x) \times c_{\text{GaN}} \\
 a_{\text{InGaN}} &= x \times a_{\text{InN}} + (1-x) \times a_{\text{GaN}} \\
 c_{\text{AlGaN}} &= x \times c_{\text{AlN}} + (1-x) \times c_{\text{GaN}} \\
 a_{\text{AlGaN}} &= x \times a_{\text{AlN}} + (1-x) \times a_{\text{GaN}}
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

avec x la composition en indium dans l' InGaN ou en aluminium dans l' AlGaN . Dans le système

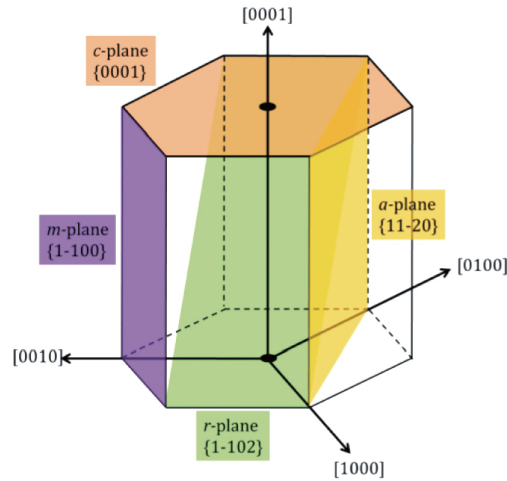


Figure 1.5 – Représentation des plans de la maille Wurtzite dans la notation des indices de Miller-Bravais [12].

réticulaire hexagonal, les quatre indices de Miller-Bravais (h, k, i, l) avec $i = -(h+k)$ permettent de décrire les différents plans dont certains sont représentés sur la figure 1.5, par exemple le plan *c* (0001), ou plan basal, le plan *a* ($11\bar{2}0$) et le plan *m* ($1\bar{1}00$). Les directions associées à ces plans sont respectivement les directions $[0001]$, $[11\bar{2}0]$ et $[1\bar{1}00]$. La plupart des croissances de GaN se réalisent sur le plan *c* (polaire) mais les plans semi-polaires et non-polaires peuvent aussi être utilisés.

1.1.2 Polarité et polarisation spontanée

Polarité

La polarité est une propriété intrinsèque des structures non-centrosymétriques : l'absence de centre de symétrie dans la structure wurtzite rend les deux directions $[0001]$ et $[000\bar{1}]$ non équivalentes. Selon le sens de croissance, ou selon le premier élément déposé, la polarité sera différente. Si le premier élément est l'azote (N), ce qui correspond au sens de croissance dit $[0001]$ ou direction *c*, la dernière couche atomique sera composée d'atomes de gallium (Ga) et la polarité sera de type Ga-face ou métal-face. Dans le cas contraire, nous aurons une polarité N-face $[000\bar{1}]$. La figure 1.6 schématise ces deux configurations N-face et Ga-face pour le GaN.

Polarisation spontanée

La polarisation spontanée (P_{sp}) est une conséquence directe du caractère polaire du cristal de type wurtzite. Le barycentre des charges positives (les atomes de Ga, In, Al) et des charges négatives (les atomes d'azote) ne coïncidant pas dans l'espace, il y a création d'un dipôle dans chaque maille, et leur somme donne lieu à une polarisation macroscopique spontanée, présente intrinsèquement sans l'intervention d'une force externe. Le sens de cette polarisation est dépendant du sens de croissance $[(001)\text{ou}(00\bar{1})]$, comme illustré sur la figure 1.6.

La polarisation spontanée influe fortement sur le comportement des dispositifs optoélectroniques : le champ associé à la polarisation du matériau sépare spatialement les électrons et les trous réduisant ainsi la probabilité de recombinaisons radiatives. La polarisation peut donc

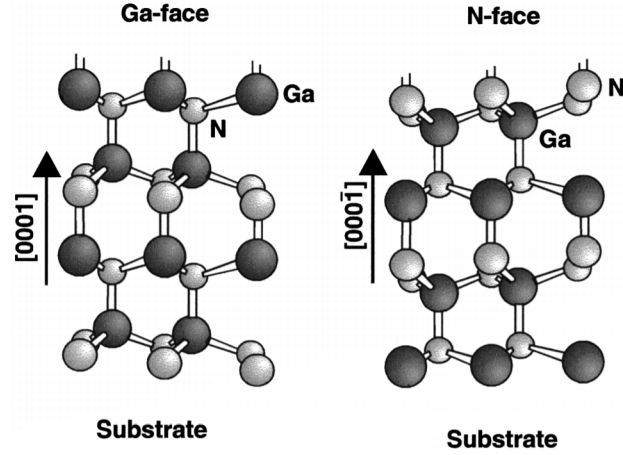


Figure 1.6 – Illustration des polarités Ga et N pour la maille Wurtzite [13].

améliorer les performances du composant s'il s'agit d'extraire les porteurs ou, au contraire, limiter le rendement s'il s'agit d'émettre de la lumière comme pour les LED.

Le tableau 1.2 regroupe les valeurs de la polarisation spontanée pour les binaires GaN, InN et AlN [9][14].

Pour les alliages ternaires comme l'InGaN la polarisation spontanée s'exprime en fonction de la polarisation spontanée des binaires mais la relation n'est plus linéaire et fait intervenir un paramètre de courbure b telle que : [15][14] :

$$P_{sp}(\text{InGaN}) = x \times P_{sp}(\text{InN}) + (1 - x) \times P_{sp}(\text{GaN}) - b \times x \times (1 - x) \quad (1.2)$$

avec x la concentration en indium dans l' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $P_{sp}(\text{InGaN})$ la polarisation spontanée de l'InGaN [C.m^{-2}], $P_{sp}(\text{GaN})$ et $P_{sp}(\text{InN})$ la polarisation spontanée des binaires InN et GaN [C.m^{-2}] et b le paramètre de courbure de la polarisation spontanée dans l'InGaN [C.m^{-2}].

Bernardini *et al.* [15] et Fiorentini *et al.* [14] ont rapporté un paramètre de courbure ("bowing parameter") de polarisation pour l'InGaN égal à $b = 0.037 \text{ C.m}^{-2}$.

| III-N | $P_{sp}(\text{C.m}^{-2})$ |
|-------|---------------------------|
| GaN | -0.029 |
| InN | -0.042 |
| AlN | -0.090 |

Tableau 1.2 – Valeurs de la polarisation spontanée pour les composés binaires GaN, InN et AlN [14].

1.1.3 Diagrammes de bandes

Les nitrures d'éléments III en phase hexagonale sont à gap (ou bande interdite) direct ; c'est à dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence coïncident dans l'espace des k et dans notre cas sont situés au centre $\Gamma(k = 0)$ de la zone de Brillouin. La figure 1.7 représente les structures de bandes pour AlN, InN et GaN calculées par la méthode empirique du pseudo-potential [16], dans l'approximation des bandes paraboliques.

Par l'effet du champ cristallin engendré par l'anisotropie de la structure wurtzite et de l'interaction spin-orbite, le sommet de la bande de valence est séparé en trois niveaux (voir figure 1.8).

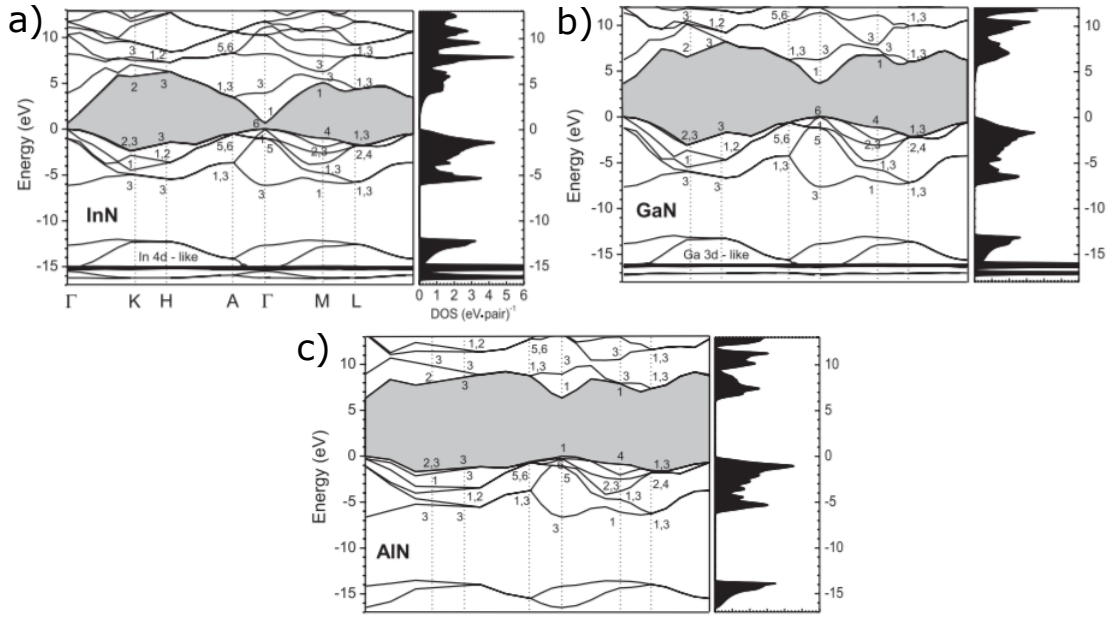


Figure 1.7 – Structure de bandes théorique des composés ternaires InN , GaN et AlN . La bande de valence est composée de trois bandes séparées à cause de la faible symétrie de la structure Wurtzite et de l'interaction spin-orbite [16].

Ce triplet est composé d'un doublet (Γ_5) et d'un singulet (Γ_1). L'écart entre Γ_5 et Γ_1 est induit par la symétrie hexagonale de la maille wurtzite et est appelé *écart dû au champ cristallin*, noté Δ_{cf} . L'interaction spin-orbite provoque un décalage des niveaux du doublet Γ_5 , en deux niveaux Γ_7 et Γ_9 , l'un correspondant aux bandes des trous légers (LH : Light Hole) et l'autre des trous lourds (HL : Heavy Hole). L'écart entre ces deux niveaux est noté Δ_{so} . L'état Γ_1 , non dégénéré, est appelé bande de trous *split-off* (CH : Crystal Field Split-off Hole). Les paramètres utilisés pour la détermination des diagramme de bandes (comme les masses effectives par exemple), extraits de [9], sont listés dans le tableau 1.1.

Les valeurs du gap (bande interdite) à 0K des composés binaires sont égales à 3.510 eV, 6.25 eV

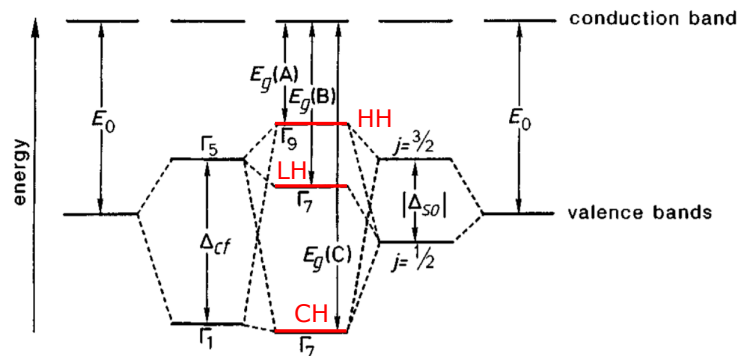


Figure 1.8 – Position des niveaux d'énergie au sommet de la bande de valence pour les composés binaires III-N sous l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite (d'après [17]).

et 0.78 eV, pour respectivement GaN , AlN et InN . La dépendance en température de la bande

interdite peut être déterminée à partir de la loi de Varshni [18]

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T}{T + \beta} \quad (1.3)$$

avec $E_g(T)$ le gap du matériau à une température donnée [eV], $E_g(0)$ le gap du matériau à 0K, α une constante empirique [eV/K⁻¹], β une constante associée à la température de Debye [K] et T la température en [K]. Les paramètres $E_g(0)$, α et β pour les composés binaires sont regroupées dans le tableau 1.1 d'après [9].

L'expression du gap pour les composés ternaires ne suit pas la loi de Vegard mais une loi polynomiale faisant intervenir le paramètre b (en eV), appelé *paramètre de courbure* ("bowing parameter", en anglais) :

$$\begin{aligned} E_g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) &= xE_g(\text{InN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - b_{\text{In}}x(1-x) \\ E_g(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) &= xE_g(\text{AlN}) + (1-x)E_g(\text{GaN}) - b_{\text{Al}}x(1-x) \end{aligned} \quad (1.4)$$

La valeur du paramètre de courbure de l'InGaN à 0K est prise égale à 1.4 eV. Pour l'AlGaN, le paramètre de courbure couramment utilisé est 1 eV [9].

La détermination du gap de l'InN reste néanmoins un point sensible. En effet, avant 2002, le gap de l'InN était considéré égal à $E_g(\text{InN})=1.9$ eV et $b_{\text{In}}=2.63$ eV. Néanmoins, en 2002, Wu *et al.* [19] démontre l'inadéquation de ces valeurs avec les données expérimentales, comme le montre le schéma 1.9 (extrait de [19]) et donne une nouvelle valeur pour $E_g(\text{InN}) = 0.78$ eV, et $b_{\text{In}}=1.43$ eV. Vurgaftman *et al.* [9] corroborent ces valeurs, qui seront donc utilisées dans la suite de cette thèse.

La valeur du paramètre b_{In} dans la littérature reste néanmoins très variable. L'étude la plus

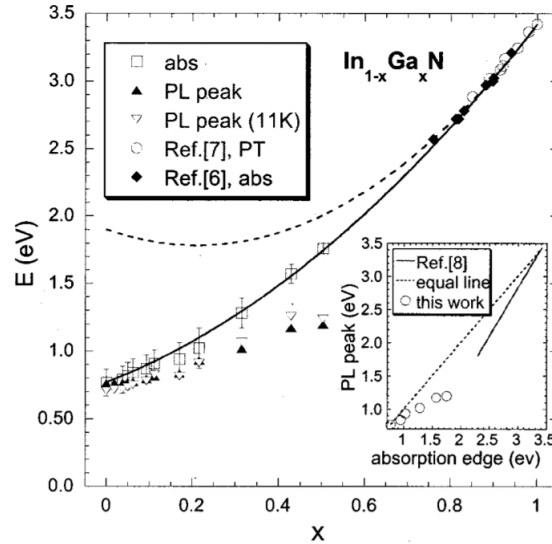


Figure 1.9 – Variation du gap de l' $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ en fonction de la composition en Gallium déduit de mesures d'absorption (\square) et de photoluminescence (\blacktriangleright , \triangleright). Les courbes correspondent à l'interpolation des données expérimentales et de l'expression du gap de l'InGaN en prenant $b = 1.43$ eV avec $E_g(\text{InN}) = 0.78$ eV (trait plein) et $E_g(\text{InN}) = 1.9$ eV (pointillé). Pour les références [6], [7] et [8] se référer à l'article [19].

complète du gap de l'InGaN a été menée par Orsal *et al.* [20]. Le gap de l'InGaN y est déterminé par cathodoluminescence et photoluminescence pour différentes concentrations d'indium.

Il démontre que le paramètre de courbure dépend fortement de l'état de contrainte de l'alliage et en donne une régression linéaire, comme le montre les graphes 1.10 extraits de [20] :

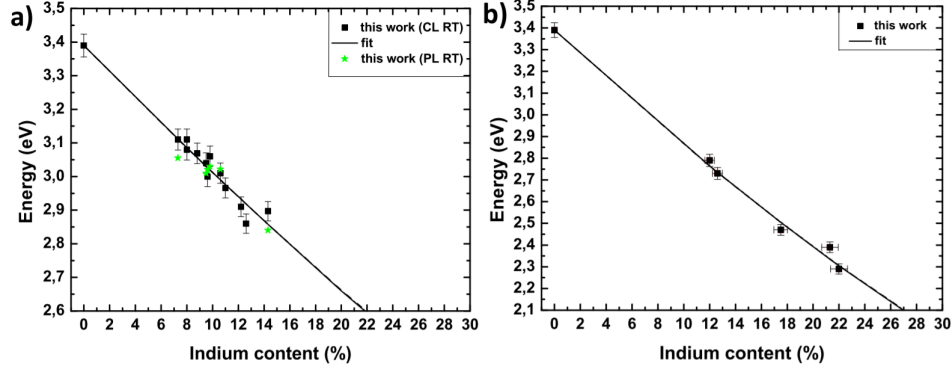


Figure 1.10 – Gap de la couche d'InGaN en fonction de la concentration d'Indium pour a) une couche totalement contrainte et b) totalement relaxée, pour les faibles valeurs de x_{In} [20].

$$b_{In}(\text{contraint}) = 1.154 \times E_g(\text{InN}) + 0.396 \quad (1.5)$$

$$b_{In}(\text{relaxé}) = 1.230 \times E_g(\text{InN}) + 2.010 \quad (1.6)$$

1.1.4 Les hétérostructures GaN/AlGaN et GaN/InGaN

Définitions générales

Une hétérostructure est une juxtaposition de deux semiconducteurs de natures différentes, et par conséquent, de largeurs de bandes interdites différentes. Il existe trois types d'hétérostructures en fonction de l'alignement des bandes, comme illustré sur la figure 1.11.

Un alignement de type I correspond au cas où un semiconducteur 1 à plus petit gap est mis

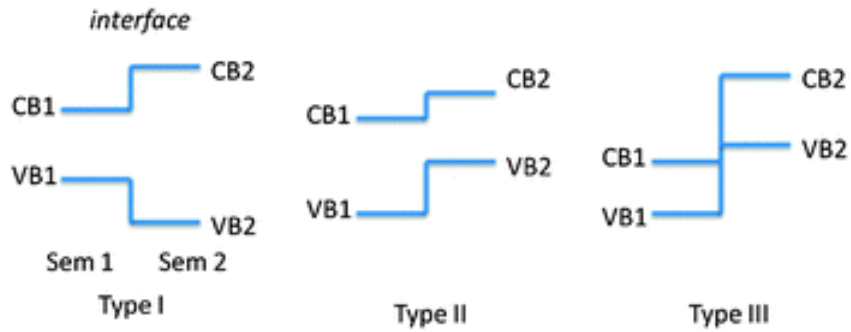


Figure 1.11 – Illustration des trois types de décalages des bords des bandes à l'interface d'une hétérojonction entre le semiconducteur 1 et le semiconducteur 2. VB_i et VC_i sont respectivement les bandes de valence et de conducteur du semiconducteur i [12].

en contact avec un semiconducteur 2 à plus grand gap, et dont les bandes s'alignent de telle sorte que l'énergie maximale des bandes de valence comme l'énergie minimale des bandes de conduction correspondent au semiconducteur 1. Un tel matériau 1 placé entre deux semiconducteurs 2 représente le cas classique du puits quantique. Ce cas de figure est de loin le plus étudié car il favorise la localisation spatiale des porteurs de charges dans une même zone d'une hétérostructure.

Dans le cas d'un alignement de type II, au contraire, le maximum des bandes de valence ne se trouve pas dans le même semiconducteur que le minimum des bandes de conduction. Dans cette hétérostructure, les électrons et les trous ont tendance à ne pas se trouver dans le même matériau, comme illustré sur la figure 1.12. Une grande partie de ce travail de thèse porte sur l'intérêt des ces hétérostructures de type-II pour les LEDs.

L'alignement de bande de type III est un cas particulier du type II, dans lequel il n'y a plus de

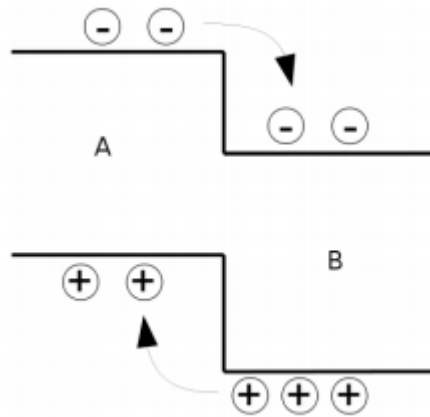


Figure 1.12 – Séparation des électrons et des trous créés au voisinage d'une interface entre deux semiconducteurs à alignement de type II [12].

recouvrement des bandes interdites. Un exemple de matériaux présentant un tel alignement est le couple InAs/GaSb utilisé entre autres pour fabriquer des détecteurs infrarouges [21].

La zone active des LED est généralement constituée de doubles hétérojonctions de quelques nanomètres d'épaisseur, appelées **puits quantiques**. Pour renforcer la concentration des porteurs dans les puits quantiques, l'énergie de la bande interdite du matériau composant les puits est inférieure à celle du matériau constituant la jonction $p-n$, comme illustré sur la figure 1.13. Dans les LED à base de GaN, l'alliage InGaN constitue les puits quantiques.

Malgré le confinement des porteurs dans le puits, les électrons peuvent s'échapper de la zone

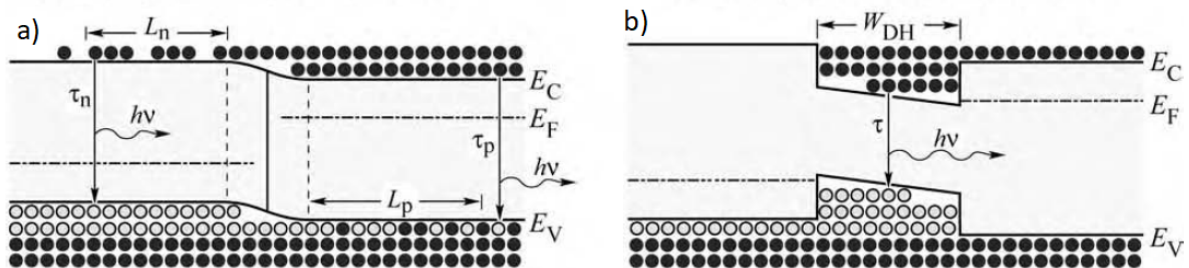


Figure 1.13 – Distribution des porteurs de charges dans a) une homojonction et b) une double hétérojonction. Dans une homojonction, les porteurs de charges sont repartis sur une longueur de diffusion L_n et L_p alors que dans une hétérojonction ils sont localisés dans la zone de puits quantiques d'épaisseur W_{DH} [22].

active vers les couches de confinement (voir figure 1.14), créant ainsi un courant de fuite (*leakage current*). Ce phénomène est d'autant plus important que la température est élevée ou que la

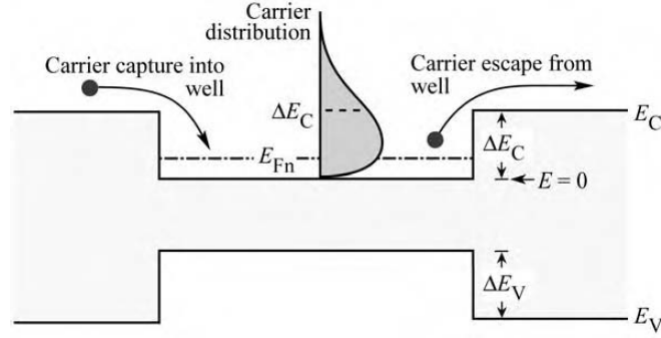


Figure 1.14 – Illustration de la fuite des porteurs en l'absence d'EBL.

hauteur des barrières entourant le puits est faible. Pour limiter ce phénomène, les LED disposent souvent de couche de blocage d'électrons (*Electron Blocking Layer (EBL)* en anglais), située entre la zone active et la zone de confinement dopée p . Les couches de blocage d'électrons sont à base de matériau dont l'énergie de la bande interdite est plus importante que celle du – ou des – matériaux constituant la jonction $p-n$. Dans les LED à base de GaN, ces barrières sont en AlGaIn dopé p .

Désaccords de maille

Les puits quantiques GaN/InGaIn forment une double hétérojonction de matériaux présentant des paramètres de maille différents. Les désaccords de maille entre deux matériaux, notés S pour le matériau le plus épais (ici la barrière de GaN) et L pour le matériau le plus fin (ici le puits d'InGaIn) s'expriment par les relations suivantes :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{(a_L - a_S)}{a_S} \quad (1.7)$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{(c_L - c_S)}{c_S} \quad (1.8)$$

$$(1.9)$$

Les paramètres a_S et a_L sont parallèles au plan de croissance et les paramètres c_S et c_L sont perpendiculaires. Pour une concentration d'indium de 20%, le désaccord de maille entre la couche d'InGaIn et le GaN est de 2%, comme illustré sur la figure 1.15. Dans une certaine mesure la couche épitaxiée peut se déformer pour s'adapter au substrat, la croissance est dite *pseudomorphique*. Le paramètre de maille dans le plan de croissance de la couche épitaxiée a_L va donc s'adapter au paramètre a_S du substrat. Comme représenté sur la figure 1.16 deux situations peuvent apparaître :

- Si $a_L < a_S$ le paramètre de maille dans le plan de la couche mince va subir une contrainte en tension pour s'adapter au paramètre de maille dans le plan du substrat : la couche sera alors en **tension**.
- Si $a_L > a_S$ le paramètre de maille dans le plan de la couche va subir une contrainte en **compression** pour s'adapter au paramètre de maille dans le plan du substrat. C'est le cas des alliages d'InGaIn sur substrat de GaN.

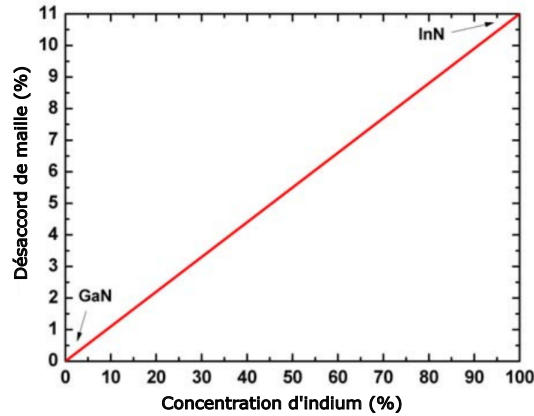


Figure 1.15 – Désaccord de maille dans le plan de croissance entre les paramètres de maille a_{InGaN} et a_{GaN} en fonction de la concentration d'indium dans l'InGaN.

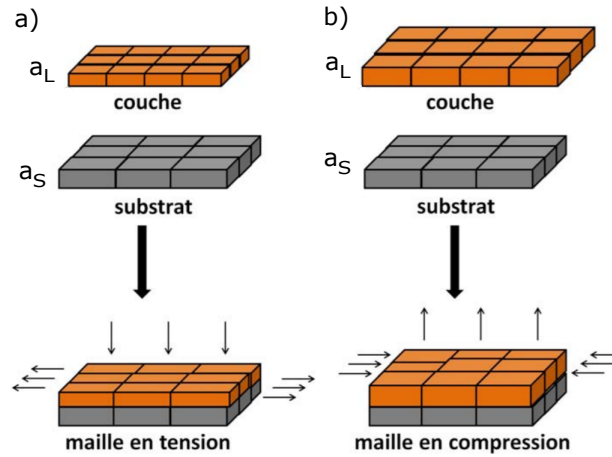


Figure 1.16 – Contrainte liée au désaccord de maille. a) $a_L < a_S$, la maille est en tension, b) $a_L > a_S$, la maille est en compression.

La structure cristallographique du matériau le plus fin tend alors à s'adapter par une variation de ses paramètres de maille (a , c) par rapport à ceux du matériaux à l'état massif (a_0 , c_0). Le volume de la maille restant conservé, le paramètre c va varier de façon inversement proportionnel au paramètre a .

La déformation de la couche épitaxiée dans le plan de croissance s'exprime par :

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{\parallel} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (1.10)$$

Dans la direction de croissance, c'est à dire perpendiculairement au plan de croissance, elle s'écrit :

$$\epsilon_{zz} = \epsilon_{\perp} = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (1.11)$$

Effets des contraintes

Pour les matériaux de type wurtzite soumis à de petites déformations le tenseur des déformations relatives du cristal ϵ est relié au champ des contraintes σ et au tenseur des constantes

élastiques C par la loi de Hooke :

$$\sigma = C \cdot \epsilon \quad (1.12)$$

La loi de Hooke généralisée s'écrit [12]

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{xy} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

Si aucune force ne s'applique à la structure, la surface de la couche épitaxiée dans la direction parallèle à c [0001] est supposée libre de toute contrainte et l'équilibre statique implique la nullité des composantes $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$. Pour des raisons de symétrie, $\sigma_{xy} = 0$. En particulier $\sigma_{zz} = 0$ implique :

$$\sigma_{zz} = C_{13}\epsilon_{xx} + C_{13}\epsilon_{yy} + C_{33}\epsilon_{zz} = 0 \quad (1.14)$$

Ce qui donne :

$$\epsilon_{\perp} = \epsilon_{zz} = -\frac{C_{13}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})}{C_{33}} \quad (1.15)$$

Et comme, pour des raisons de symétrie, $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$, donc l'équation 1.15 devient

$$\epsilon_{\perp} = -2\frac{C_{13}}{C_{33}}\epsilon_{\parallel} \quad (1.16)$$

Dans le cas d'une contrainte biaxiale, les éléments non nuls du tenseur $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq 0$ s'écrivent sous la forme :

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = (C_{12} + C_{11})\epsilon_{\parallel} + C_{13}\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\parallel} \left(C_{12} + C_{11} - 2\frac{C_{13}^2}{C_{33}} \right) \quad (1.17)$$

Effets de polarisation aux interfaces

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux à produire un dipôle électrique proportionnel à la contrainte mécanique (tension ou compression) qui les déforme. Il en résulte une polarisation différente de la polarisation spontanée dite polarisation piézoélectrique (P_{PZ}), qui, selon la nature de la contrainte (compression ou extension) peut être dans le même sens ou le sens opposé à la polarisation spontanée.

La polarisation et la contrainte sont reliées par les constantes piézoélectriques e_{ij} . Pour un cristal de symétrie C_{6v} comme la wurtzite, la polarisation piézoélectrique $P_{PZ,i}$ dans la direction i s'écrit :

$$P_{PZ,i} = \sum_j e_{ij}\sigma_j \quad (1.18)$$

Pour un puits quantique polaire la polarisation piézoélectrique P_{PZ} (résultant d'une contrainte biaxiale σ_{xx}) dans la direction de croissance z perpendiculaire au puits, est donnée par [23][24]

$$P_{PZ} = 2\epsilon_{\parallel} \times \left(e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}}e_{33} \right) \quad (1.19)$$

ou, en utilisant l'expression de la déformation dans le plan de la couche épitaxiée 1.10 :

$$P_{PZ} = 2 \frac{a - a_0}{a_0} \times \left(e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}} e_{33} \right) \quad (1.20)$$

avec e_{33} et e_{31} les constantes piézoélectriques ($C.m^2$), C_{33} et C_{13} les constantes élastiques (Mbar), a et a_0 les paramètres de maille dans le plan pour, respectivement, la structure contrainte et totalement relaxée (\AA)

Le tableau 1.3 donne les valeurs des coefficients communément retenus pour les binaires III-V, et utilisés dans ce travail pour la simulation des LED.

La polarisation piézoélectrique de l'alliage InGaN peut s'exprimer en fonction des polarisations

| Paramètre | Symbol | Unité | GaN | InN | AlN |
|-----------------------------------|----------|--------------|-------|-------|-------|
| Paramètre de maille à l'équilibre | a_0 | \AA | 3.189 | 3.548 | 3.112 |
| Constante piézoélectrique (x, y) | e_{31} | $C.m^2$ | -0.49 | -0.57 | -0.60 |
| Constante piézoélectrique (z) | e_{33} | $C.m^2$ | 0.73 | 0.97 | 1.46 |
| Constante élastique (x, y) | C_{13} | Mbar | 1.03 | 0.92 | 1.08 |
| Constante élastique (z) | C_{33} | Mbar | 4.05 | 2.24 | 3.73 |

Tableau 1.3 – Constantes piézoélectriques et élastiques pour les composés binaires GaN, InN et AlN [14].

piézoélectriques des composés binaires GaN et InGaN :

$$P_{PZ}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xP_{PZ}(\text{InN}) + (1 - x)P_{PZ}(\text{GaN}) \quad (1.21)$$

Champ électrique interne

La figure 1.17 représente le cas d'un puits d'InGaN d'épaisseur t_W entouré de barrières de GaN d'épaisseur t_B . Les niveaux d'énergie des états excités de la bande de conduction et de valence ainsi que les gaps y sont représentés. Dans ce cas, la densité de charges surfaciques σ

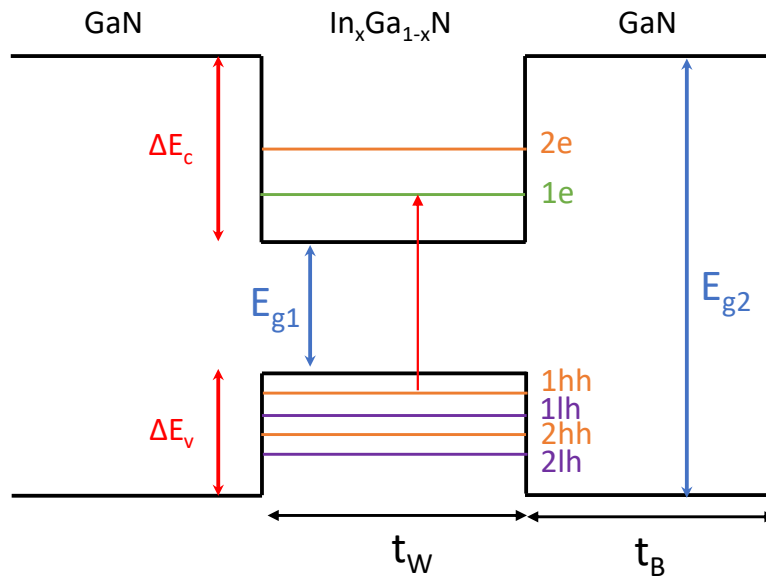


Figure 1.17 – Schéma d'un puits quantique de type GaN/InGaN.

aux interfaces entre la barrière et le puits est définie par la relation suivante :

$$\sigma_{B/P} = n(P_B - P_W) \quad (1.22)$$

P_B et P_W sont les polarisations totales (spontanées et piézoélectriques) de la barrière et du puits respectivement. n est le vecteur normal à la surface (plan c). En tenant compte de la conservation du vecteur déplacement électrique $D = \epsilon F + P$ (F est ici le champ électrique) à l'interface nous obtenons la relation

$$\epsilon_W \epsilon_0 F_W - \epsilon_B \epsilon_0 F_B = P_B - P_W \quad (1.23)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide et ϵ_B , ϵ_W sont les constantes diélectriques relatives des matériaux constituant respectivement le puits et la barrière. En notant t_B et t_W les épaisseurs de la barrière et du puits, la continuité de la structure de bandes à l'interface nous donne :

$$t_B F_B + t_W F_W = 0 \quad (1.24)$$

Le champ électrique dans le puits quantique s'exprime donc en fonction de la polarisation par la relation

$$F_W = \frac{t_W (P_B - P_W)}{\epsilon_0 (\epsilon_W t_W + \epsilon_B t_B)} \quad (1.25)$$

La valeur du champ électrique dans un puits GaN/InGaN à 20% d'indium, déterminée expérimentalement par Lefebvre *et al.* [25], est de l'ordre de 2.5 MV/cm. La valeur théorique trouvée par Bernardini *et al.* [14] est de 3.3 MV/cm pour un puits similaire. La différence peut s'expliquer par la non idéalité de l'interface entre la barrière de GaN et le puits d'InGaN comme nous le verrons dans la suite. En règle générale la valeur du champ électrique pour les puits quantiques à base d'InGaN varie entre 0.5 MV/cm et 3.5 MV/cm. Comme nous le verrons par la suite, ce champ électrique engendre une courbure des bandes d'énergie et affecte sévèrement le taux de recombinaisons, la longueur d'onde d'émission et le transport des charges.

1.1.5 Conclusion

Nous avons rappelé les principales propriétés des binaires III-N ainsi que de leurs alliages AlGaIn et InGaIn et des hétérostructures formées par ces matériaux lors de l'élaboration de diodes électroluminescentes. Nous allons maintenant voir comment ces caractéristiques peuvent expliquer le phénomène de *green gap*.

1.2 L'efficacité des LED vertes : Droop et Green Gap

1.2.1 Définitions

L'efficacité quantique externe (EQE) d'une LED est définie par le rapport entre le nombre de photons extraits de la structure sur le nombre d'électrons injectés dans la LED :

$$\text{EQE} = \frac{\text{nombre de photons extraits de la LED par seconde}}{\text{nombre d'électrons injectés dans la LED par seconde}} = \frac{P/(h\nu)}{I/q} \quad (1.26)$$

où P est la puissance optique émise à l'extérieur de la LED et I est l'intensité du courant injecté. L'efficacité quantique externe peut être décomposée en deux termes :

$$\text{EQE} = \text{IQE} \cdot \eta_{\text{Extraction}} \quad (1.27)$$

L'efficacité d'extraction $\eta_{\text{Extraction}}$ est définie par le rapport entre le nombre de photons extraits de la LED et le nombre de photons émis dans la zone active de la LED :

$$\eta_{\text{Extraction}} = \frac{\text{nombre de photons sortant de la LED}}{\text{nombre de photons émis dans la LED}} = \frac{P/(h\nu)}{P_{\text{int}}/(h\nu)} \quad (1.28)$$

avec P_{int} la puissance optique émise par la zone active. Dans une LED idéale, l'efficacité d'extraction est égale à l'unité, tous les photons émis par la zone active arrivent en surface et participent au flux lumineux effectivement mesuré. Cependant dans une LED réelle, certains photons ne sont pas extraits de l'empilement formant la LED. Cela peut être dû à différents mécanismes : par exemple, les photons émis par la zone active peuvent être réabsorbés par le substrat de la LED (en supposant que le substrat est absorbant à cette longueur d'onde) ou par les contacts métalliques. Les phénomènes de réflexion totale entre les couches de la LED, non négligeables à cause de l'indice de réfraction élevé des matériaux III-N, peuvent aussi empêcher certains photons de s'échapper du semiconducteur. Une des méthodes visant à améliorer l'efficacité d'extraction consiste à produire des centres de diffusion aléatoires de la lumière dans la LED pour diminuer les réflexions totales [26]. Une étude détaillée des différentes techniques est disponible dans [27] mais nous pouvons citer entre autres la texturisation aléatoire de la surface des LED [28] [29] [30], la création de vides artificiels dans les couches épitaxiées [31][32] ou la nano-structuration du substrat saphir [33] ou des couches épitaxiées [34][35]. La valeur de l'efficacité d'extraction est globalement indépendante du courant ou de la tension appliquée. Ainsi, en travaillant uniquement sur la structure de cœur de la LED, l'évolution de l'EQE sera due majoritairement au premier terme de l'équation 1.27 correspondant à l'efficacité quantique interne (IQE) définie par le rapport

$$IQE = \frac{\text{nombre de photons émis par seconde}}{\text{nombre d'électrons injectés par seconde}} = \frac{P_{\text{int}}/(h\nu)}{I/q} \quad (1.29)$$

L'efficacité quantique interne concerne la conversion des électrons en photons. En théorie une LED idéale émet un photon pour chaque électron injecté, son efficacité quantique interne est donc égale à 1. L'IQE est le paramètre le plus important car il est directement lié à la qualité du cristal et à la technique de croissance utilisée.

Les premières LED vertes à base de GaN sont dérivées des LEDs bleues en augmentant la concentration d'indium dans les puits. Leur efficacité était relativement faible, Nakamura *et al.* [36] rapporte en 1995 la croissance de LED bleue, verte et jaune avec respectivement des EQE de 7.3%, 2.1% et 1.2%. Aujourd'hui l'EQE des LED est largement plus élevée, avec des EQE_{max} de l'ordre de 80% pour les LED bleues et 30% pour les LED vertes. Néanmoins, quelques soient les techniques utilisées l'efficacité des LED vertes reste toujours largement inférieure à celle des LED bleues, comme le montre la figure 1.18.

Deux phénomènes sont remarquables : tout d'abord la diminution de l'efficacité des LED (bleues et vertes) pour les fortes densités de courant, appelée *droop* et d'autre part la plus faible efficacité des LED vertes, correspondant au *green gap*.

1.2.2 Le droop

La diminution de l'efficacité avec la densité de courant est un phénomène récurrent, observé quelle que soit la LED, verte ou bleue [38] [39] [40], quel que soit le type de puits quantiques utilisés polaires, semi-polaires ou non-polaires [41] [42] [43] [44], puits quantiques simples, multiples ou *bulk* [40] [41] [45], et des températures de fonctionnement variant de 4 à 450K [38] [41] [42]. Le *droop* est moindre pour les courtes longueurs d'ondes (proche-UV) et plus prononcé

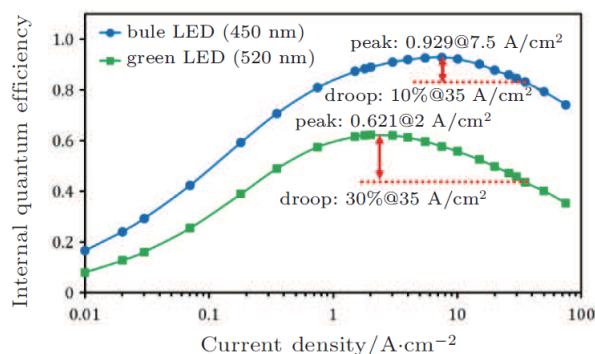


Figure 1.18 – Efficacité quantique interne typique pour les LEDs bleues et vertes à base de nitrures d'éléments III [37]

pour des émissions dans le vert-jaune [6], comme illustré sur la figure 1.18. Ce phénomène est la principale limitation des LED actuelles et la majeure partie des recherches vise à le réduire [46]. Il n'existe pas à l'heure actuelle de consensus sur les origines du *droop* mais plusieurs hypothèses peuvent être avancées comme la fuite des porteurs de charges due au champ de polarisation [47] [48], la faible injection des trous [49] [50], la distribution asymétrique des électrons et des trous dans la zone active [51], la délocalisation des porteurs dans les zones à forte concentration d'indium [52], les recombinaisons non radiatives type SRH dans les zones de défauts structuraux [53] et les recombinaison Auger [38] [39] [40] [54] [55] [56] [57].

Le *droop* est plus important dans le cas des LED vertes [58] [59] qui présentent un champ de polarisation et des défauts plus importants comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Cette différence est également visible sur la figure 1.18, en effet pour une densité de courant de 35 A/cm², l'EQE de la LED verte perd 30% de sa valeur maximale alors que la LED bleue n'en perd que 10%. Une étude détaillée des causes possibles du *droop* est disponible dans [60] et le cas particulier des LED vertes est développé dans [6].

1.2.3 Le Green Gap

Le *Green Gap* a été précédemment illustré en figure 1.2. Entre 500nm et 600nm l'efficacité des LED à base de nitrures ou de phosphures est très faible. La chute de l'efficacité des LED à base de phosphures est majoritairement due à leur gap indirect et ne sera pas développée ici, plus de détails sont disponibles dans [8]. Le cas des LED à base de nitrures a été largement étudié [37]. La faible valeur de l'EQE peut être imputée à la mauvaise qualité cristalline de la zone active due à la forte concentration d'indium et à la température de croissance plus faible pour les LED vertes mais également aux phénomènes de contrainte et de polarisation présents au sein des hétérostructures, comme nous allons le détailler dans cette partie.

Mauvaise qualité de la couche d'InGaN

La diminution de la qualité de la couche d'InGaN avec l'augmentation de la concentration d'indium est liée d'une part à l'incorporation difficile de l'indium au sein de l'alliage et d'autre part à l'apparition de défauts ponctuels et structuraux.

Miscibilité de l'Indium dans le GaN Les études thermodynamiques de l'alliage d'InGaN ont montré une très faible miscibilité de l'In dans le GaN [61][62][63]. Celle-ci s'explique en partie par la différence de taille entre les atomes de Gallium Ga (rayon covalent de 126 pm) et d'Indium In (rayon covalent de 114 pm) et la faible énergie de liaison entre In et N. Le diagramme de phase de l'InGaN massif (*bulk*) établi par Ho *et al.* [61] est représenté en figure 1.19. Il montre qu'aux températures de croissance habituelles de l'InGaN (typiquement entre 650 °C et 800 °C), l'alliage est instable pour la plupart des concentrations d'Indium. Les réalisations expérimentales par MOVPE [64][65] et par MBE [66], montrent également l'existence d'une séparation de phase au delà de 20% d'indium dans l'alliage.

A cause de la faible miscibilité de l'indium, l'alliage d'InGaN présente une distribution non

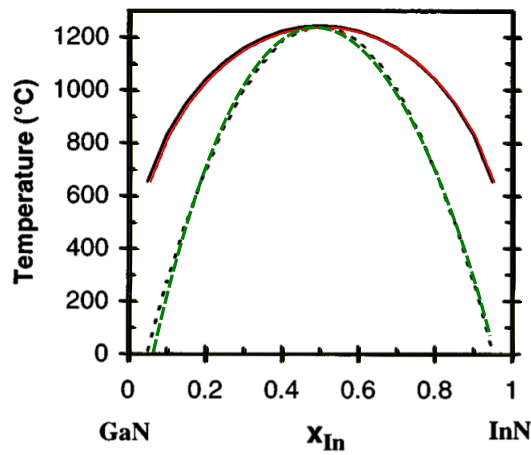


Figure 1.19 – Diagramme de phase pour l'alliage d' $In_xGa_{1-x}N$. Courbe binodale en rouge et courbe spinodale en vert. (Si un point est situé à l'intérieur de la courbe spinodale il est instable, s'il est situé à l'extérieur de la courbe binodale il est stable et s'il est entre les deux il est métastable.)

homogène de l'indium avec la formation de *clusters* à forte concentration d'indium. Cette inhomogénéité de la couche d'InGaN a été observée quelque soit la technique de croissance, par MOVPE [67] [68] [69] [70] et par MBE [67] [71] [68] [72]. La figure 1.20 illustre la concentration d'indium dans InGaN/GaN obtenu à partir d'images MET [67]. A l'intérieur du puits la concentration varie de 18% à 43%.

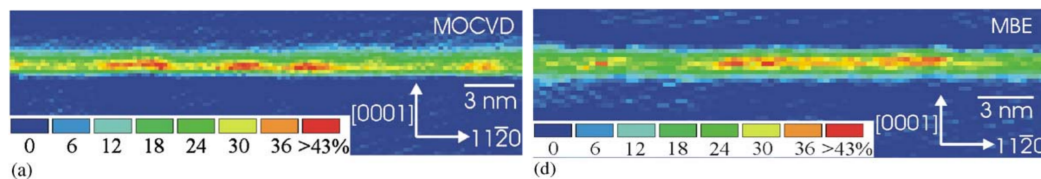


Figure 1.20 – Images TEM représentant la concentration d'In locale dans un puits quantique InGaN/GaN réalisé a) par MOCVD et b) par MBE (reproduit de [67])

Température de croissance Quelque soit la technique de croissance employée, Epitaxie en Phase Vapeur (MOVPE), ou par jet moléculaire (MBE), l'incorporation d'une quantité d'indium importante dans l'InGaN nécessite de diminuer la température de croissance. Typiquement, en MBE, pour une concentration d'indium de 20% la température doit être inférieure à 550°C ou

750°C dans le cas de la MOVPE. Cette diminution de température favorise l'apparition de défauts ponctuels [73], tels que lacunes interstitielles ou présence d'atomes supplémentaires dans la maille, impuretés (de type oxygène ou carbone). Ces défauts entraînent une diminution de la qualité cristalline de l'InGaN et donc influe de façon négative sur l'efficacité des LED [74].

Effets dus à la contrainte

Épaisseur critique Comme nous l'avons montré précédemment les matériaux de type wurtzite possèdent la capacité de se déformer sous l'effet d'une contrainte. Jusqu'à une certaine épaisseur, appelée *épaisseur critique*, l'alliage épitaxié peut se déformer élastiquement pour adapter son paramètre de maille à celui du substrat. Au delà de cette épaisseur, le matériau relaxe en générant des dislocations lui permettant de reprendre partiellement ou totalement ses paramètres de maille nominaux. Dans le cas de nitrures il existe majoritairement trois types de dislocations, en fonction de la direction du vecteur de Burger : les dislocations de type *coin*, de type *vis* et de type *mixte*, comportant une composante *vis* et une composante *coin*. Pour une étude détaillée des dislocations le lecteur pourra se référer aux travaux de Hirth *et al.* [75]. Ces dislocations constituent des centres de recombinaisons non radiatives [76] [77] et contribuent à la faible efficacité des LED.

Différents modèles théoriques existent pour décrire l'évolution de l'épaisseur critique en fonction de la composition de l'alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ et des mesures expérimentales ont été réalisées. Les résultats sont rassemblés dans la figure 1.21. Pour des concentrations d'indium supérieures à 20% (valeur typique pour les LED vertes) l'épaisseur critique est de l'ordre de quelques nanomètres, ce qui peut être préjudiciable pour l'élaboration de puits quantiques.

Mise à part l'apparition de dislocations, au delà de l'épaisseur critique nous observons un

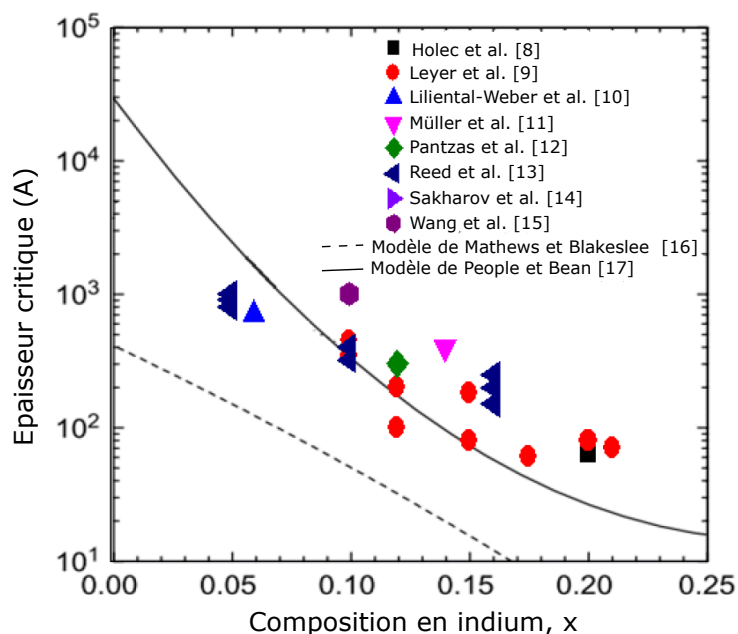


Figure 1.21 – Évolution de l'épaisseur critique en fonction de la composition en indium de l'alliage d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ par mesures expérimentales [78] [79] [80] [81] [82] [83] [84] [85] et calculs théoriques [86] [87], adapté de [88].

changement de mode de croissance qui peut être décrit de la façon suivante [89] [90] :

- proche de l'interface GaN/InGaN la couche d'InGaN est pseudomorphique, de croissance 2D et la composition en indium est homogène
- au delà de l'épaisseur critique le matériau InGaN est totalement relaxé. La croissance est de type 3D en surface et l'incorporation d'indium est supérieure à celle observée dans la sous-couche inférieure

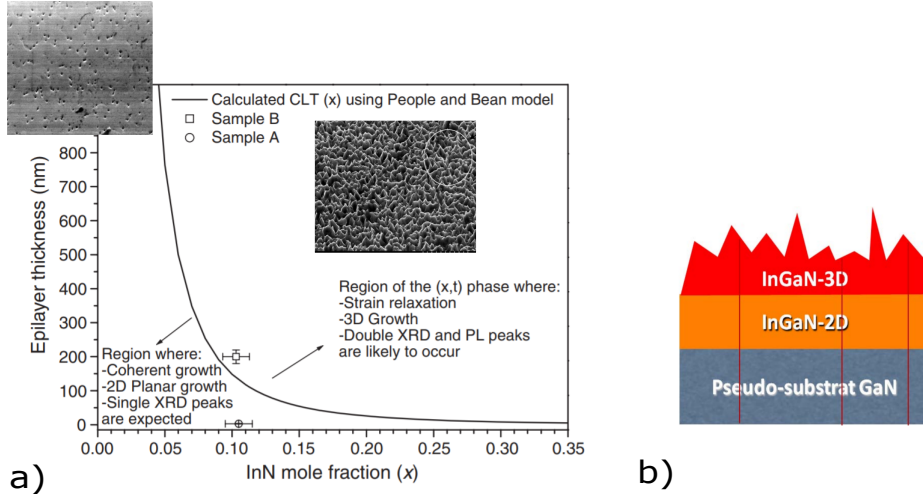


Figure 1.22 – a) Données expérimentales obtenues par Pereira et al. [89] et observations des surfaces dans les deux zones. b) Représentation schématique du mode de croissance 2D/3D [90].

La figure 1.22 a) illustre les résultats expérimentaux obtenus par Pereira *et al.* [89] et la figure 1.22 b) schématise la transition 2D/3D. Pour des concentrations de l'ordre de 20%, l'épaisseur critique est de quelques nanomètres, il est donc extrêmement difficile d'obtenir des couches d'InGaN homogènes et de bonne qualité pour des émissions dans le vert et au delà.

Effet de *Composition Pulling* La contrainte due au désaccord de maille entre le GaN et l'InGaN influe directement sur le processus de croissance de l'InGaN. Cet effet est appelé *Composition Pulling Effet* [91]. L'effet de *Composition Pulling* consiste à exclure les atomes d'Indium, plus gros, de la couche d'InGaN en les poussant vers la surface afin de réduire l'énergie de déformation due au désaccord de maille. En conséquence, la composition en Indium de la couche ne sera pas constante mais augmentera avec l'épaisseur et cela rend difficile la croissance de couches cristallines de bonne qualité avec un fort taux d'indium. L'effet de *Composition Pulling* a d'abord été observé expérimentalement par Pereira *et al.* [92] et Hiramatsu *et al.* [93] avant d'être étudié en manière théorique par Inatomi *et al.* en 2017 [94].

Effet Stark confiné quantique (QCSE) Comme nous l'avons évoqué précédemment, les matériaux de type wurtzite possèdent une polarisation spontanée du fait de l'absence de centre de symétrie de la maille et une polarisation piézoélectrique lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. Cette polarisation est à l'origine d'un champ électrique interne intense (déterminé par la relation 1.25) induisant une courbure des bandes d'énergie dans le puits, comme illustré sur la figure 1.23. Cette dernière provoque une séparation spatiale des fonctions d'ondes des trous et des électrons et donc un taux de recouvrement plus faible. Le taux de recombinaisons radiatives, proportionnel à l'intégrale $M_{eh} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_e \psi_h dz$ sera donc, lui aussi, plus faible [95]. Cela provoque donc un déséquilibre entre les recombinaisons radiatives et les recombinaisons non-radiatives, moins affectées par le champ électrique et donc réduit l'efficacité quantique de la LED [37].

Le champ électrique interne provoque également un décalage de la longueur d'onde d'émission

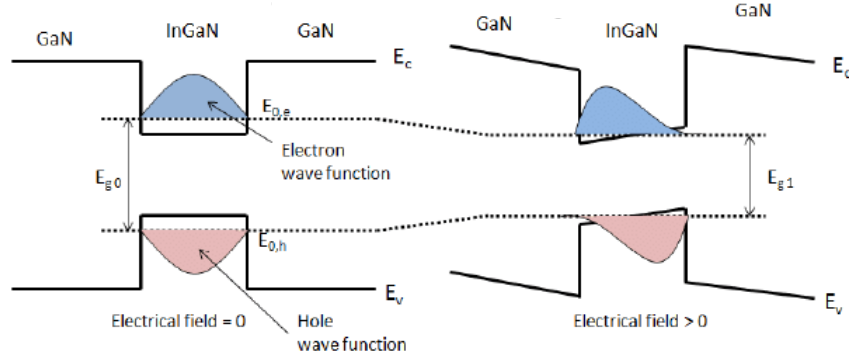


Figure 1.23 – Schéma d'un puits quantique de type GaN/InGaN avec et sans champ électrique. Les fonctions des électrons et des trous y sont également représentées.

sion appelé Effet Stark Confiné Quantique (ou QCSE, pour *Quantum Confined Stark Effect* en anglais) [96] vers les basses énergies. La transition fondamentale E_{1e-1hh} (entre la bande de conduction et la bande des trous lourds) d'un puits quantique s'écrit :

$$E_{e1-hh1} = e1 + hh1 + E_g^W - R_y - eF_W t_W \quad (1.30)$$

avec $e1$ et $hh1$ les niveaux d'énergie des électrons et des trous dans le puits quantique, E_g^W l'énergie de bande interdite du matériau constituant le puits et R_y l'énergie de liaison excitronique de Rydberg. Le terme $-eF_W t_W$ tient compte de l'influence du champ électrique interne et induit donc un décalage vers le rouge de la transition fondamentale. Néanmoins, lorsque la densité de courant augmente, le champ électrique interne se retrouve partiellement écranté, ce qui explique pourquoi nous observons toujours, pour les fortes densité de courant, un décalage vers les courtes longueurs d'ondes (*blue shift*).

L'effet néfaste du champ électrique est plus prononcé dans le cas des LED émettant dans le vert, où la contrainte et donc le champ interne sont plus importants ou pour des puits plus larges [97]. Le transport des porteurs de charges est également affecté par ce champ car le champ de polarisation crée des barrières supplémentaires dans la zone active qui affectent la tension de seuil et l'efficacité d'injection de la LED [98] [99]. L'effet Stark reste la principale limitation expliquant la faible efficacité des LED polaires à forte concentration d'Indium.

Conclusion

Nous avons ici présenté les principales hypothèses pouvant expliquer la faible efficacité des LED vertes à base d'InGaN. D'après notre étude il existe donc deux pistes pouvant permettre de dépasser le *Green Gap* : d'une part améliorer la qualité de l'InGaN dans le puits quantique et d'autre part diminuer la séparation des porteurs de charge (effet Stark). Dans la partie suivante nous allons présenter quelques unes des solutions proposées dans la littérature.

1.3 Les solutions pour dépasser le green gap

1.3.1 Utilisation de conversion au phosphore

La première solution envisagée pour obtenir des LED vertes de bonne qualité consiste à convertir une LED bleue (possédant une excellente efficacité) en LED verte en lui ajoutant un

phosphore émettant dans le jaune. Plusieurs types de phosphores peuvent être utilisés (YAG : Ce, yttrium-aluminium-cerium,...) [8]. Osram [100] rapporte par exemple la production de LED vertes à partir de phosphore de type LuAG. Malgré les pertes d'énergie directement liées à cette technique, il est possible par ce biais d'obtenir des LED vertes bien plus efficaces que les LED obtenues en augmentant simplement la concentration d'Indium. Les caractéristiques des LED produites par Osram sont représentées sur la figure 1.24 a) : Pour une densité de courant de

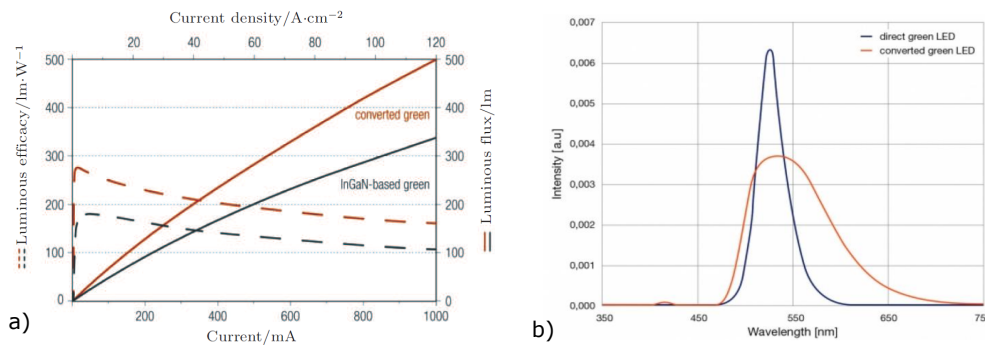


Figure 1.24 – a) Comparaison des efficacités lumineuse des LED verte standard et des LED verte converties par phosphore. b) Spectre d'émission des deux types de LED. [100]

40 A/cm² la LED verte avec phosphore a une efficacité de 209 lm/W contre 147 lm/W pour la LED verte standard. Néanmoins, cette technique présente un inconvénient majeur illustré sur la figure 1.24 b), la dégradation de chromaticité de la lumière émise. En comparant les spectres d'émission des deux LED nous remarquons une largeur à mi-hauteur de 99nm pour la LED convertie contre 33nm pour la LED standard. Ainsi, les LED converties peuvent être utilisées pour l'éclairage mais pas pour des dispositifs nécessitant des LED monochromatiques puissantes tels que les μ -écrans.

1.3.2 Diminution de la contrainte compressive

Couche d'AlGaN intermédiaire

La couche d'indium dans les LED vertes présente de nombreux défauts structuraux liés entre autres à la forte contrainte compressive de la maille. Plusieurs méthodes sont utilisées pour tenter d'améliorer la qualité du matériau lors de la croissance (diminution de la vitesse de croissance, augmentation de la température). Une autre approche consiste à introduire une couche intermédiaire d'AlGaN dans les barrières afin de réduire la contrainte compressive présente dans les puits. La figure 1.25 représente une image MET de la zone active ainsi formée [101]. L'efficacité

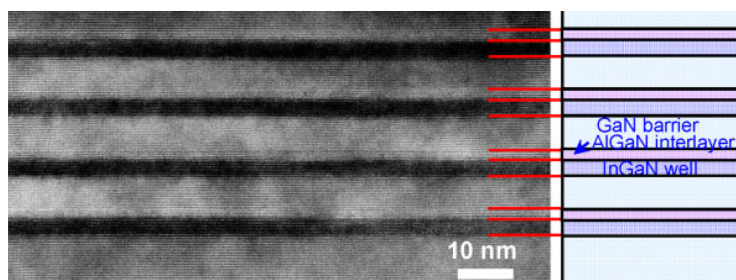


Figure 1.25 – Structure d'un puits quantique avec couche intermédiaire d'AlGaN. [101]

des LED ainsi formées est améliorée par rapport aux puits standards [102]. Cette amélioration est due à la compensation de la contrainte compressive qui permet d'obtenir un matériau de meilleure qualité. Les couches d'AlGaN permettent également de réduire les inhomogénéités de concentration d'indium et évitent la génération de nouvelles dislocations. Doi *et al.* [103] observe une amélioration de l'incorporation d'indium probablement due à la réduction du *pulling effect*. L'ajout d'une couche d'AlGaN, agissant comme une barrière de potentiel, a également pour conséquence secondaire une amélioration du confinement des porteurs dans le puits et du taux de recouvrement des fonctions d'ondes des trous et des électrons, comme illustré sur la figure 1.26 [104]. Numoue *et al.* obtient grâce à cette technique des efficacités remarquables dans le

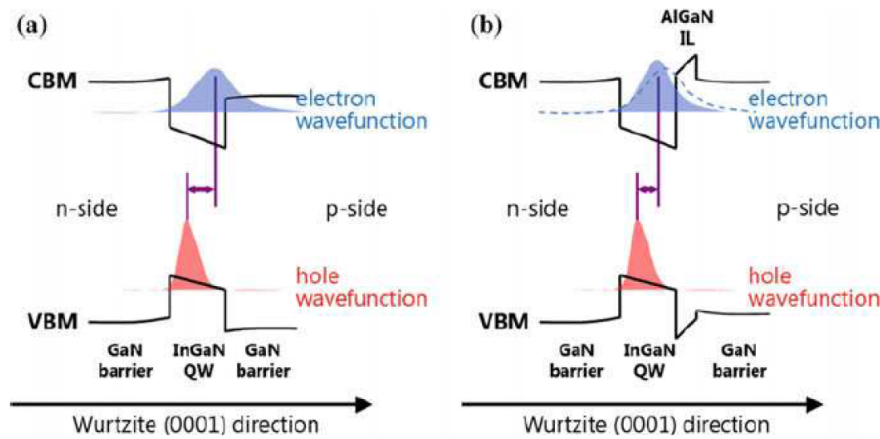


Figure 1.26 – Diagramme de bande a) d'un puits quantique d'InGaN standard entouré de barrière de GaN et b) d'un puits quantique d'InGaN avec une couche intermédiaire d'AlGaN. [104]

domaine vert (24.7% à 559nm) [105] [101] et même dans la gamme des longueurs d'ondes rouges avec une efficacité de 2.7% à 629nm [106].

Croissance sur *buffer* ou super-réseau d'InGaN

Une approche alternative consiste à utiliser une couche d'InGaN sous-jacente (UL ou *underlying layer*) ou un super-réseau InGaN/GaN sous la zone active. Plusieurs groupes ont rapporté une amélioration des spectres de photoluminescence, d'électroluminescence ou de l'efficacité quantique ainsi qu'une diminution des temps de vie radiatifs en utilisant une couche d'InGaN sous-jacente [107] [108] [109] [110] [111] [112] [113] ou un super-réseau GaN/InGaN [114] [115] ou un super réseau GaN/AlGaN [116] [117] [118] [119]. L'utilisation d'un super réseau permettrait de limiter la propagation des défauts et des impuretés dans la zone active. Une diminution des défauts (*V-pits* et dislocations) a ainsi été observée [109] [111] [114] [119]. Li *et al.* [108] ont démontré par des mesures de diffraction X que la couche de *bulk* d'InGaN permettait une relaxation partielle des contraintes à l'origine de l'amélioration de l'efficacité de la LED. La concentration d'indium dans ces couches doit néanmoins être choisie avec attention : trop faible il n'y aura pas d'effet sur la contrainte et trop forte cela affectera la qualité du cristal et aura des effets néfastes sur l'émission du puits. Typiquement, pour les LED bleues le super-réseau utilisé est du type GaN/In_{0.05}Ga_{0.95}N et du type GaN/In_{0.15}Ga_{0.95}N pour les LED vertes. La société Soitec a développé récemment un pseudo-substrat d'InGaN partiellement relaxé appelé InGaNOS qui s'annonce prometteur pour l'obtention de LED émettant dans le vert et le rouge [120]. En effet, la croissance d'une couche d'InGaN sur les substrats InGaNOS a montré

une réduction de la contrainte compressive ainsi qu'une réduction du "pulling effect" menant à une meilleure qualité de matériau et une plus grande efficacité des dispositifs [121].

1.3.3 Diminuer la séparation des charges (QCSE)

Le fort champ électrique présent dans les puits quantiques est responsable de l'effet Stark avec pour conséquences une séparation spatiale des porteurs de charges et une diminution du taux de recombinaisons radiatives. Même si la contrainte compressive peut être améliorée avec les méthodes présentées précédemment, le champ piézoélectrique reste important. Les techniques présentées ici visent à réduire l'effet piézoélectrique dans les puits ou à améliorer le taux de recouvrement des fonctions d'ondes.

Puits quantiques non polaire

Une des techniques consiste à utiliser la croissance sur des plans semi-polaires ou non-polaires ne présentant pas de polarisation piézoélectrique. Ainsi, l'effet Stark devrait être atténué ainsi que la séparation spatiale des porteurs de charges, augmentant ainsi l'efficacité des dispositifs. La stabilité de l'émission spontanée devrait également être améliorée [104]. Romanov *et al.* [122]

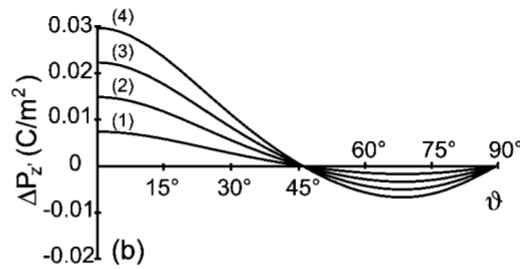


Figure 1.27 – Différence ΔP_{PZ} de la polarisation à l'interface GaN/ $In_xGa_{1-x}N$ d'un puits quantique en fonction de l'angle de l'axe c pour différentes compositions x : (1) $x=0.1$, (2) $x=0.2$, (3) $x=0.3$ et (4) $x=0.4$. La correspondance entre les plans et la valeur de l'angle θ est donnée sur la figure 1.28 a)

rapporte l'impact de l'angle par rapport à l'axe c sur la polarisation à l'interface GaN/InGa N , comme illustré sur la figure 1.27. La polarisation atteint bien un maximum le long de l'axe c (polaire) puis diminue voire s'annule pour des angles de 45° et 90°. Néanmoins, l'angle d'orientation doit être choisi avec précision. Une étude approfondie, menée par Wernicke *et al.* [123], révèle la dépendance entre le taux d'incorporation d'indium et le plan choisi. Des puits quantiques $In_{0.15}Ga_{0.85}N/GaN$ sont crus sur différents plans de GaN et les résultats sont illustrés sur la figure 1.28. L'idée de faire croître des LED sur des plans semipolaires ou nonpolaires est prometteuse, néanmoins la réalisation de tels dispositifs pose encore problème notamment à cause du manque de substrats potentiels, qui sont à la fois trop chers et de mauvaise qualité. Les substrats utilisés présentent une rugosité importante ainsi qu'un fort taux de dislocations (typiquement 10^9 à 10^{10} cm^{-2}) agissant comme des centres de recombinaisons non radiatives [124] [125] [126]. Cela entraîne de sérieuses limitations quant à l'efficacité de tels dispositifs et les EQE obtenues ne sont finalement pas meilleures que celles des LED polaires [104] [37] comme illustré sur la figure 1.29.

L'élaboration de nanostructures est un cas particulier de croissance sur plans non-polaires ou semi-polaires visant à améliorer la qualité du substrat et des couches épitaxiées. La nanostructuration permettrait de limiter la propagation des défauts présents dans le substrat et ainsi

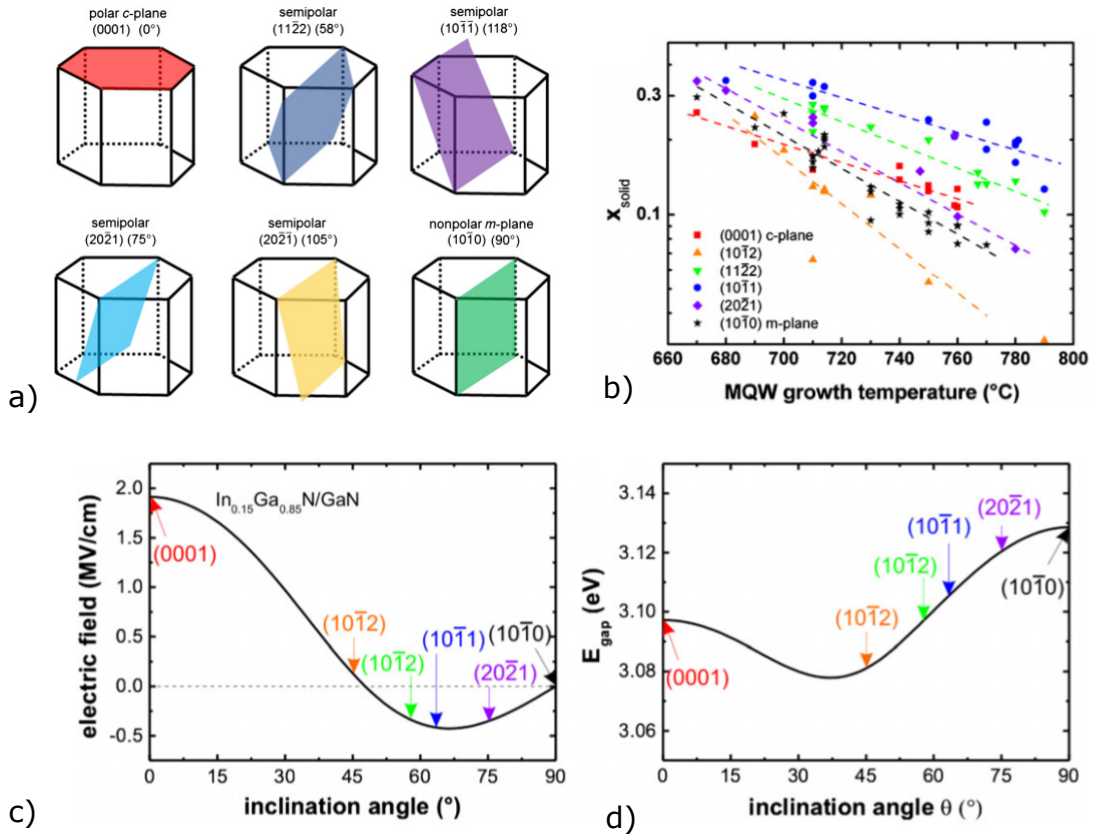


Figure 1.28 – a) Relation entre la valeur de l'angle et les plans cristallins, b) évolution du taux d'indium incorporé sur les différents plans en fonction de la température, c) champ électrique interne pour les différents plans et d) énergie de bande interdite des structures. [123]

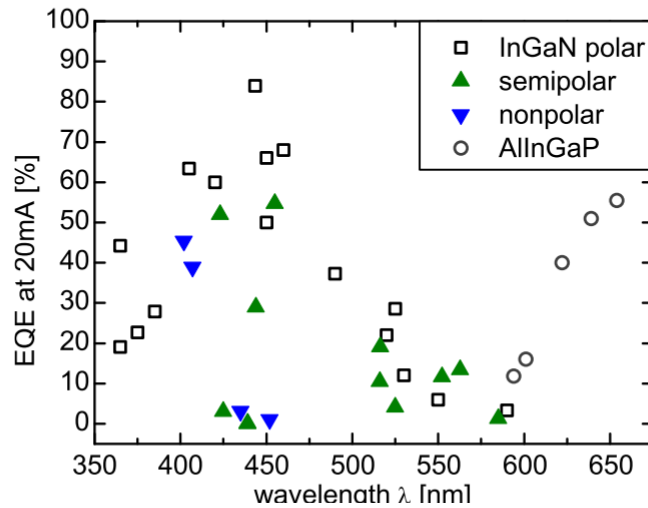


Figure 1.29 – EQE à 20A/cm² pour les différents types de LED [104]

d'obtenir des puits de meilleure qualité [127] [128]. Plusieurs groupes ont ainsi développé la croissance de nanostructures 3D d'InGaN de type *nanopyramides* [129] ou *nanofils* [130] [131]. Cette approche permet la relaxation des couches d'InGaN, menant à une meilleure incorpora-

tion de l'Indium et une réduction de l'effet piézoélectrique. Sundaram *et al.* [129] rapporte la croissance de nanopyramides d'InGaN à 22% d'indium sur substrat GaN nanostructuré grâce à un masque en dioxyde de silicium SiO₂. La figure 1.30 a) rappelle la technique d'obtention du masque. Les croissances sont réalisées par MOVPE et les images MEB sont illustrées sur la figure 1.30 b). La figure 1.30 c) montre une nanopyramide observée par MET.

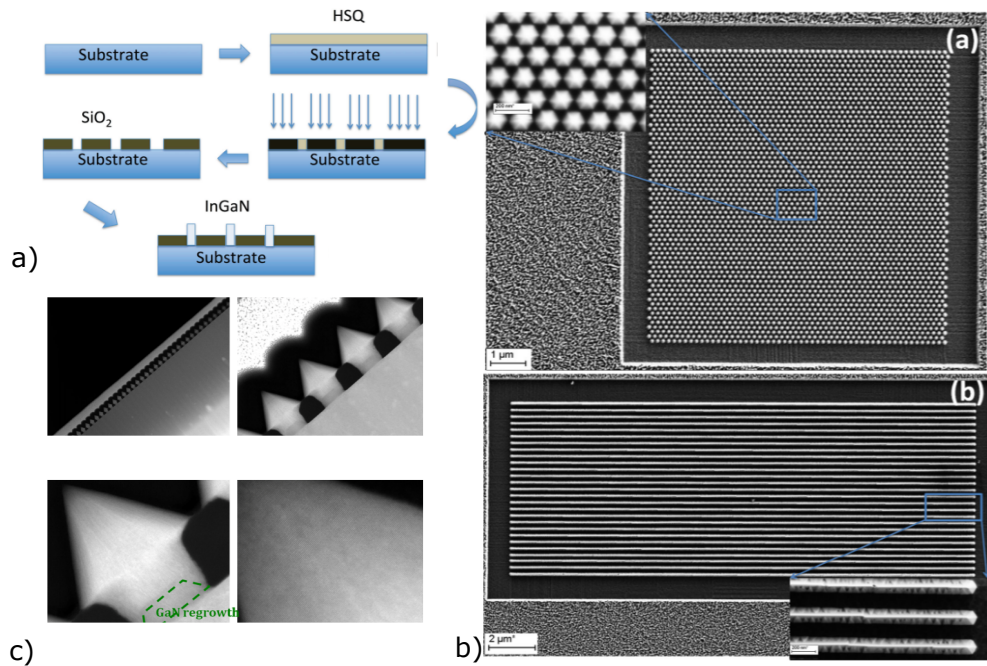


Figure 1.30 – a) Schéma du processus de nanostructuration des couches épitaxiées. b) Image MEB des nanostructures circulaires et en lignes c) Image TEM d'une nanopyramide. [129]

1.3.4 L'ingénierie de puits quantique

L'ingénierie de puits est un domaine en pleine expansion visant à améliorer les performances des LED en modifiant la structure interne du puits quantique. Le schéma 1.31 récapitule les avantages de cette technique par rapport aux puits standards. L'ingénierie de puits quantiques permet entre autres d'améliorer le taux de recouvrement des fonctions d'ondes et donc l'émission spontanée. Dans certains cas que nous verrons, la longueur d'onde d'émission de la LED est également décalée sans modifier la concentration d'indium de l'InGaN. Ainsi la polarisation aux interfaces reste maîtrisée.

1.3.5 Puits quantique à gradient de concentration

Un puits quantique à gradient de concentration est un puits contenant des couches d'InGaN adjacentes à différentes concentrations d'Indium comme illustré sur la figure 1.32. Zhao *et al.* [134] [133] [135] montrent théoriquement que l'utilisation de puits à gradient de concentration pour les LED vertes (520-525nm) permet d'améliorer le taux de recouvrement des fonctions d'ondes et donc le taux recombinaisons radiatives ainsi que l'efficacité quantique par rapport aux LED standards et Park *et al.* [136] corroborent ces résultats pour des LED émettant à 530nm. La figure 1.33 montre un exemple d'émission pour les puits à gradient de concentration [133].

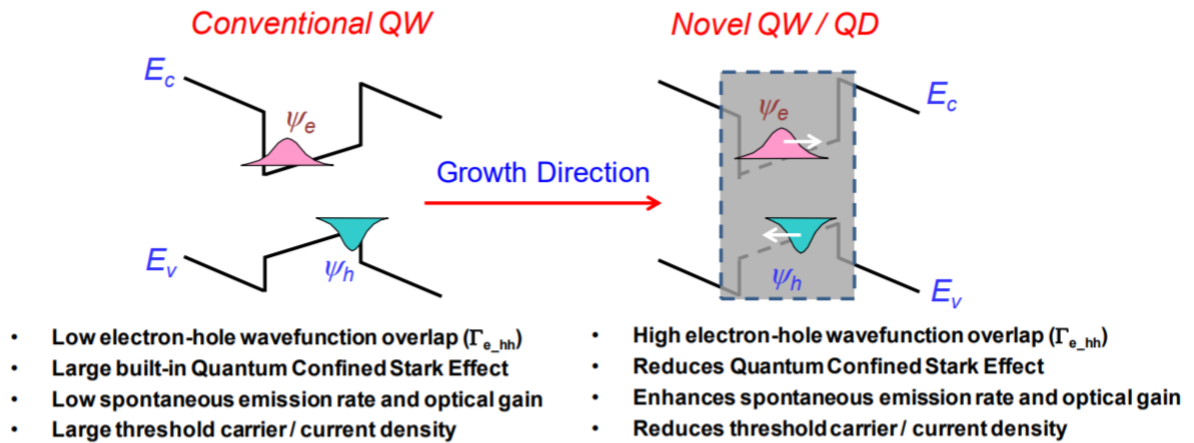


Figure 1.31 – Principaux avantages de l'ingénierie de puits quantiques [132]

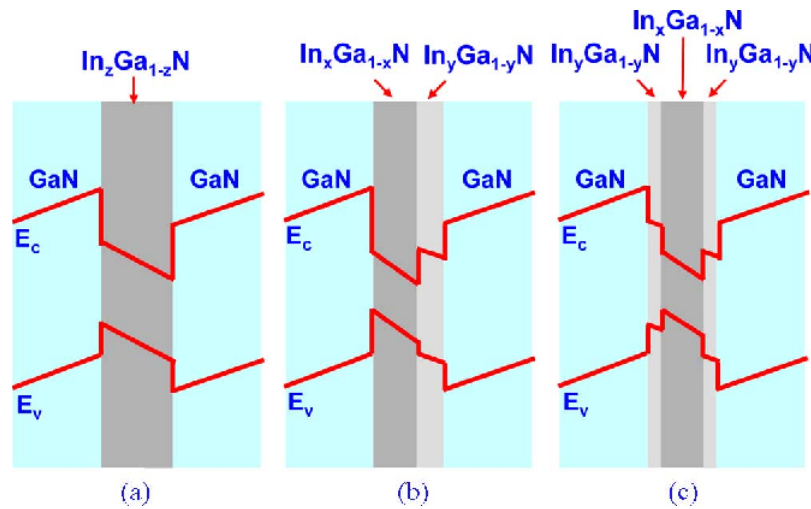


Figure 1.32 – Exemple de la structure de bandes d'un puits quantique échelonné. [133]

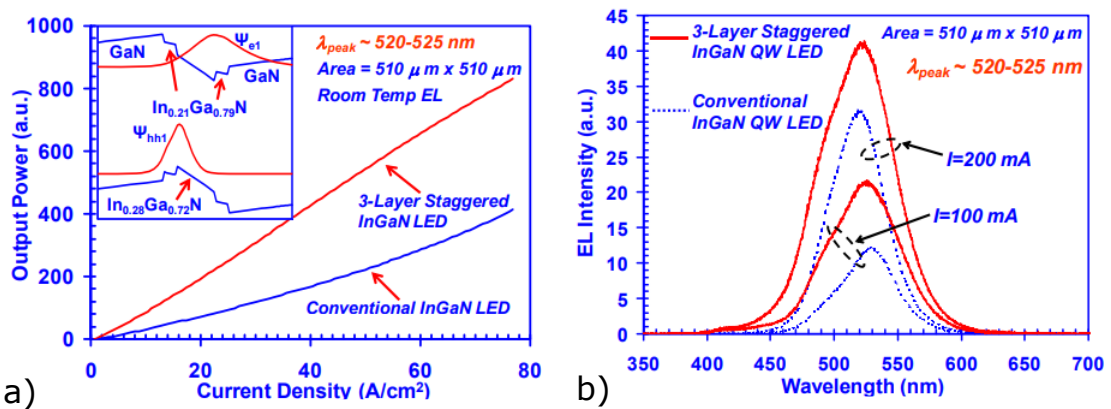


Figure 1.33 – a) Comparaison des puissances lumineuses de sorties pour une LED standard et une LED échelonnée b) Emission spontanée des deux LED à $100 A/cm^2$ et $200 A/cm^2$. [133]

Ajout d'une couche δ d'AlGaN ou δ d'InN dans le puits

La différence de ces méthodes avec les autres techniques visant à améliorer le taux de recouvrement des fonctions d'ondes consiste en un décalage de la longueur d'onde d'émission des LED sans augmentation de la concentration d'indium (qui reste aux alentours de 16%). Ainsi, les problèmes liés au champ de polarisation à l'interface GaN/InGaN restent maîtrisés. Park *et al.* [137][138] rapporte la croissance par MOCVD d'une structure LED basée sur un puits unique d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ (SQW, pour *single quantum well*) de 5nm d'épaisseur au milieu duquel est insérée une couche δ d'AlGaN. La figure 1.34 représente le diagramme de bandes de la structure obtenue par simulation numérique. Nous remarquons que le taux de recouvrement des fonctions d'ondes est augmenté par l'ajout de la couche d'AlGaN. Des mesures de photolu-

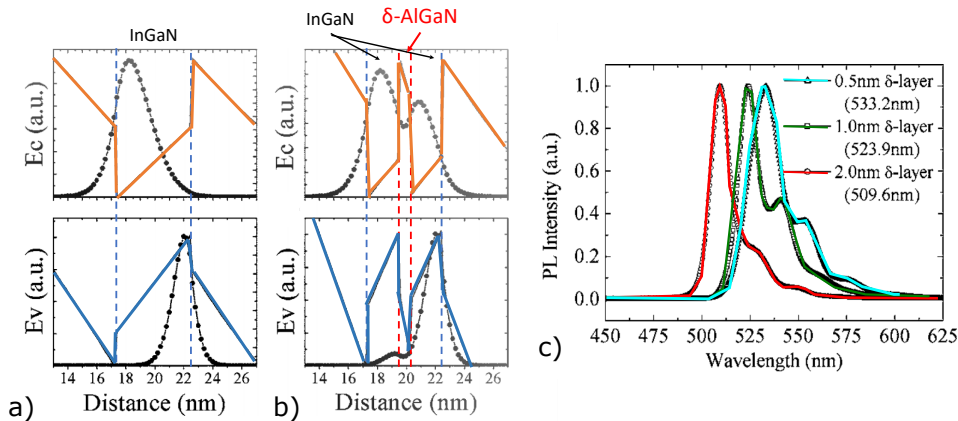


Figure 1.34 – Diagramme de bandes et fonctions d'ondes d'un a) puits quantique standard d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ de 5nm d'épaisseur et b) d'un puits $2\text{nm-In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/1\text{nm-Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}/2\text{nm-In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et c) Spectres de photoluminescence des puits en fonction de l'épaisseur de la couche δ -AlGaN, adapté de [137].

minescence montrent que la longueur d'onde d'émission dépend sensiblement de l'épaisseur de la couche δ -AlGaN. En diminuant l'épaisseur de la couche d'AlGaN il est possible d'augmenter la longueur d'onde d'émission qui passe de 509nm avec 2nm d'AlGaN à 533nm pour 0.5nm d'AlGaN [137].

Une autre option consiste à insérer dans le puits une fine couche δ -InN [139]. Zhao *et al.*[139] mettent en évidence un décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission de ces structures. Une étude en fonction de l'épaisseur de la couche d'InN est également menée. Les puits quantiques de type InGaN- δ InN sont potentiellement intéressants pour les applications laser ou les LED à grandes longueurs d'onde émettant dans le jaune ou le rouge. Néanmoins, il subsiste toujours un désaccord de maille entre l'InGaN et l'InN pouvant être à l'origine de dislocations.

Puits quantiques de type II InGaN-GaNAs

L'insertion d'une couche de GaNAs à l'intérieur du puits d'InGaN conduit à la formation d'un puits quantique de type II [140][141]. En effet, du fait de l'*offset* de bandes entre GaN et GaNAs, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se trouvent plus dans le même matériau (voir section hétérostructure), comme le montre la figure 1.35 représentant un puits d' $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ au sein duquel est insérée une couche de $\text{GaN}_{0.97}\text{As}_{0.03}$. La fonction d'onde simulée des trous est fortement localisée sur $\text{GaN}_{0.97}\text{As}_{0.03}$. Arif *et al.* [140] compare les caractéristiques théoriques de ce puits avec un puits d' $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ émettant à la

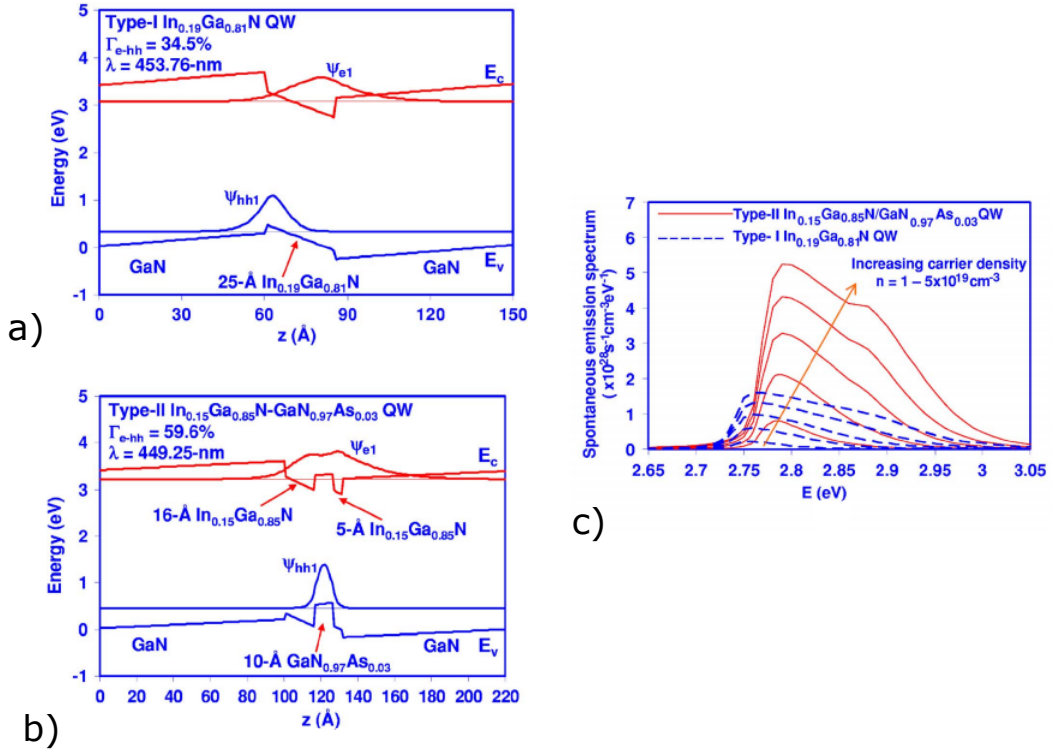


Figure 1.35 – Diagramme de bandes et fonctions d’ondes d’un a) puits quantique standard d’ $\text{In}_{0.19}\text{Ga}_{0.81}\text{N}$ et b) d’un puits de type II $16\text{Å-In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/10\text{Å-GaN}_{0.97}\text{As}_{0.03}/\text{ÅÅ-In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ et c) Emission spontanée des puits en fonction de la densité de porteurs. [140]

même longueur d’onde ($\simeq 450\text{nm}$) et montre une amélioration du taux de recouvrement (1.72 fois supérieur) et un taux de recombinaisons radiatives 3 fois supérieur à celui de la LED standard. L’étude de ce puits de type II reste cependant purement théorique mais comme la structure nécessite une épaisseur fine de GaAs et une concentration minimale de As de seulement 2-3%, la croissance par MOVPE devrait être possible. Ce type de puits quantique est particulièrement intéressant pour les diodes laser.

1.3.6 Notre approche pour dépasser le Green Gap

Toutes les techniques présentées ici s’appuient essentiellement sur l’ajout de couches à base de nitrures d’éléments III et leurs alliages. Dans cette thèse nous présentons une approche pour dépasser le *Green Gap* utilisant une nouvelle famille de semiconducteurs : les nitrures d’éléments II-IV tels que ZnGeN_2 et ZnSnN_2 . Nous verrons dans le chapitre 2 que ces matériaux possèdent des caractéristiques remarquables proches de celles des nitrures d’éléments III qui justifient leur intégration au sein de puits quantiques de type II.

Notre idée consiste à introduire une couche de ces matériaux, et plus particulièrement de ZnGeN_2 , dans un puits standard à base d’ $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et d’étudier le comportement théorique de la LED ainsi formée, sa longueur d’onde d’émission mais aussi son comportement électrique et lumineux ainsi que son efficacité quantique externe. L’objectif est d’utiliser la couche de ZnGeN_2 pour augmenter artificiellement le recouvrement des fonctions d’ondes dans le puits et donc de contrer l’effet Stark. Modifier la position de la couche de ce matériau offre également un degré

de liberté supplémentaire pour accéder à une large gamme de longueurs d'ondes, sans jamais augmenter la concentration d'indium. Les structures étudiées dans cette thèse seront semblables à celle de la figure 1.36. De plus, comme dans le cas des puits standard (voir section 1.3.2) une couche d'AlGaN pourra être insérée entre le puits et la barrière pour augmenter encore le taux de recouvrement. Nous comparerons les LED de type II ainsi formées avec des LED standards de type I à base d'InGaN émettant à la même longueur d'onde.

Il existe à ce jour peu d'études concernant ces puits quantiques. Nous pouvons néanmoins citer

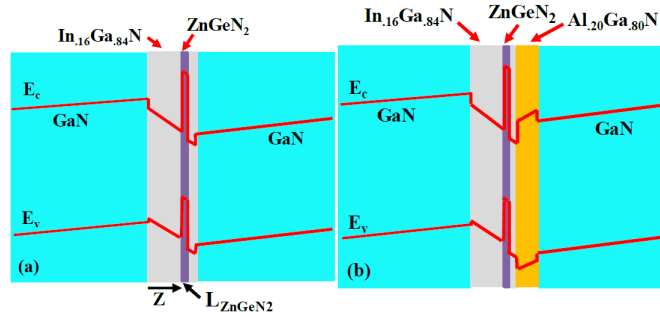


Figure 1.36 – a) Diagramme de bandes d'un puits de type II $In_{0.16}Ga_{0.84}N/ZnGeN_2$ a) sans barrière d'AlGaN et b) avec barrière d'AlGaN. La position de la couche de $ZnGeN_2$ est repérée ici par Z et l'épaisseur de la couche est ici L_{ZnGeN_2} .

les travaux de Han *et al.* [142] sur $ZnGeN_2$ et Gorai *et al.* [143] [144] sur $ZnSnN_2$ datant de 2018. Notre travail se situe donc à l'état de l'art avec comme avancée l'étude électro-optique complète des structures LED contenant ce type de puits. Comme les hétéroépitaxies de ces matériaux sont encore rares, notre étude sera essentiellement basée sur la simulation numérique de ces structures et nous utiliserons pour cela le logiciel ATLAS développé par Silvaco, qui sera présenté dans le chapitre 3.

2

Le matériau ZnGeN_2 , un candidat pour les LED ?

Sommaire

| | | |
|------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1 | Introduction | 35 |
| 2.2 | État de l'art des réalisations expérimentales et mesures réalisées | 36 |
| 2.2.1 | Synthèse de <i>Bulk</i> | 37 |
| 2.2.2 | Synthèse de <i>couches minces</i> | 37 |
| 2.3 | Propriétés structurales | 41 |
| 2.3.1 | Structure cristallographique et symétrie | 42 |
| 2.3.2 | Symétrie | 42 |
| 2.3.3 | Paramètres de maille | 44 |
| 2.4 | Stabilité thermodynamique | 44 |
| 2.5 | Propriétés optiques | 46 |
| 2.5.1 | Indice de réfraction | 46 |
| 2.5.2 | Absorption et luminescence | 47 |
| 2.5.3 | Diagramme de bandes | 48 |
| 2.6 | Polarisation spontanée et piézoélectrique | 52 |
| 2.6.1 | Polarisation spontanée | 52 |
| 2.6.2 | Polarisation piézoélectrique | 53 |
| 2.7 | Propriétés de transport et dopage | 54 |
| 2.8 | Formation d'hétérostructures GaN/ZnGeN_2 | 55 |
| 2.8.1 | Croissance selon l'axe c | 55 |
| 2.8.2 | Offset de bandes pour les hétéro-structures GaN/ ZnGeN_2 | 55 |

2.1 Introduction

Les matériaux de la famille Zn-IV-N_2 ont une structure analogue aux matériaux de la famille III-V, où l'élément du groupe III est remplacé alternativement par un élément du groupe II et un élément du groupe IV. On obtient alors une super-structure orthorhombique en remplacement de la structure type wurtzite des matériaux III-V. Le graphique 2.1 montre les paramètres de maille et les gaps des matériaux III-V et Zn-IV-N_2 . Ces derniers balayent une large plage de valeurs de gap allant de 1.4 eV pour ZnSnN_2 à 5.7 eV pour ZnSiN_2 . Comme ces alliages ternaires possèdent une symétrie plus faible que leurs homologues III-V, et donc une maille plus

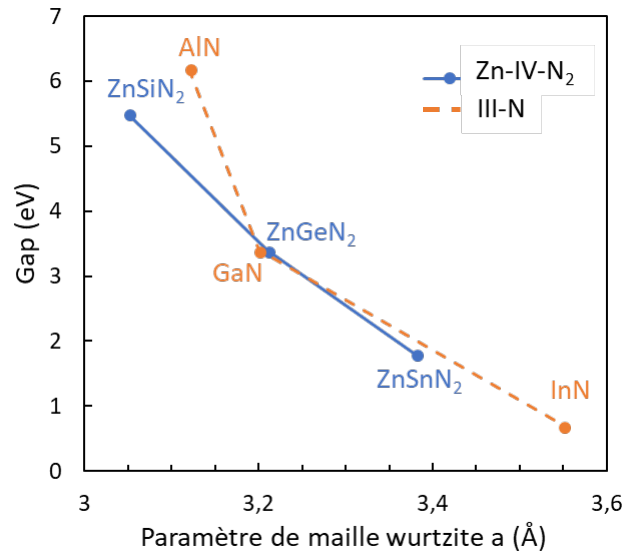


Figure 2.1 – Bande interdite en fonction du paramètre de maille dans la structure wurtzite pour les matériaux des familles III-V (GaN , InN et AlN) et Zn-IV-N₂ (ZnGeN_2 , ZnSnN_2 et ZnSiN_2).

complexe, ils peuvent se former indépendamment avec un sous-réseau ordonné ou désordonné de cations, d'où peuvent résulter des propriétés physiques et optiques intéressantes.

Les matériaux Zn-IV-N₂ ont plusieurs propriétés compatibles avec l'optoélectronique. Avec un gap de 1.4 eV le ZnSnN_2 est intéressant pour le photovoltaïque [145][146], tandis que le ZnGeN_2 , avec une large bande interdite, trouvera une utilité dans les dispositifs d'émission dans le visible et l'ultraviolet [142]. Tous ces éléments possèdent en plus la particularité d'être non toxiques et abondants, ce qui offre l'opportunité d'une solution à bas coût pour l'industrie comparés aux matériaux III-V.

Dans ce chapitre nous décrirons en détails les principales propriétés de ces matériaux dans l'objectif de la formation d'une hétéro-structure avec les matériaux III-V puis de leur insertion dans des architectures de diodes électroluminescentes. C'est pourquoi la plupart des propriétés seront comparées à celles des matériaux III-N.

2.2 État de l'art des réalisations expérimentales et mesures réalisées

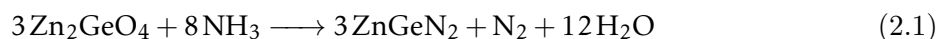
Le CaSiN_2 fut le premier matériau de la famille II-IV-N₂ à être synthétisé [147][148]. Par la suite plusieurs autres composés ayant une structure cristalline similaire, tels que CaGeN_2 [149], MgSiN_2 [150] [151], MgGeN_2 [151] [152], BeSiN_2 [153] [154], MnGeN_2 [155] [156], MnSiN_2 [156] et SrSiN_2 [157], ont vu le jour en France et en Allemagne à la fin des années 1960. Ces travaux portent principalement sur l'étude des structures cristallines et les stabilités chimiques des composés. A ce stade déjà, les auteurs mettaient en avant de nombreuses similarités avec les propriétés des matériaux III-V.

Les premières études des composés Zn-IV-N₂ ne sont apparues que plus tardivement. Aujourd'hui, les réalisations expérimentales de ces matériaux sont encore rares et seuls quelques groupes se sont intéressés à ce domaine. Les croissances de ZnGeN_2 et ZnSiN_2 sont les plus courantes et ont été réalisées dès les années 1970. Pour le ZnSnN_2 il a fallu attendre plus de quarante ans. Voici un rapide aperçu des études et des réalisations expérimentales effectuées à ce jour.

Deux sortes de croissances peuvent être réalisées : le *bulk*, couche épaisse qui permet l'étude des propriétés fondamentales sans interaction avec le substrat et les *couches minces* qui sont l'étape préliminaire avant l'intégration de ces matériaux au sein d'hétéro-structures.

2.2.1 Synthèse de *Bulk*

Les synthèses de *bulk* de nitrures sont particulièrement difficiles à réaliser à cause de l'extrême stabilité de N_2 et des conditions en température et en pression nécessaires. On rapporte néanmoins quelques synthèses de matériaux II-IV- N_2 soit par réduction sous haute température et nitruration des oxydes dans de l'ammoniac soit par techniques haute-pression [158][159]. La première synthèse rapportée de $ZnGeN_2$ a eu lieu en France par Maunaye *et al.* [160] [156] en 1970, à partir de la réaction entre NH_3 et Zn_2GeO_4 , ce dernier étant obtenu séparément à partir d'une réaction entre GeO_2 et ZnO ,



ou de la réaction directe entre Zn et Ge_3N_4 :



Le matériau obtenu, globalement amorphe, possède néanmoins quelques mono-cristaux. La diffraction des rayons X montre que le système cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres suivants : $a = 3.167 \text{ \AA}$, $b = 5.167 \text{ \AA}$, $c = 3.167 \text{ \AA}$ et $\beta = 118.53^\circ$ et possède une symétrie pseudo-hexagonale très voisine de celle de la Wurzite (groupe spatial P_{21}). En 1973, Winterberger *et al.* [161] utilise la diffraction neutronique pour analyser ce composé. En effet, les numéros atomiques de Zn (32) et Ge (30) sont trop voisins pour que les raies de sur-structures (raies relatives à la phase désordonnée) soient observées et donc, par diffraction X, seule la maille apparente monoclinique peut être observée dans $ZnGeN_2$. Avec la diffraction neutronique il est possible de mettre en évidence l'ordre dans les sous-réseaux de cations Ge et Zn. Winterberger *et al.* aboutit ainsi à une structure orthorhombique, avec les paramètres de maille $a = 6.44 \text{ \AA}$, $b = 5.45 \text{ \AA}$ et $c = 5.194 \text{ \AA}$. Le groupe spatial obtenu est alors Pna_{21} .

Plus récemment, en 1992, Endo *et al.* [162] rapporte la formation de mono-cristaux de $ZnGeN_2$ et de $ZnSiN_2$ par synthèse sous haute pression d'azote à partir d'un mélange de Zn_3N_2 et Ge_3N_4 ou Si_3N_4 . Le mono-cristal de $ZnGeN_2$ obtenu est opaque et noir, indiquant un taux élevé d'impuretés. Les mesures XRD donnent néanmoins les paramètres de maille de la phase ordonnée ($a = 5.4715 \text{ \AA}$, $b = 6.458 \text{ \AA}$ et $c = 5.200 \text{ \AA}$) proches de ceux obtenus par Winterberger [161]. Les analyses d'absorption optique sur $ZnSiN_2$ rapportent un gap de 3.63 eV.

En 2001, Viennois *et al.* [159] effectue la première étude de spectroscopie Raman sur $ZnGeN_2$, synthétisé par une méthode similaire à celle utilisée par Maunaye et Lang [156]. La diffraction par rayons-X met en évidence un mono-cristal orthorhombique (groupe spatial Pna_{21}) avec comme paramètres de maille $a = 5.454 \text{ \AA}$, $b = 6.441 \text{ \AA}$ et $c = 5.124 \text{ \AA}$. Le gap mesuré est de 3.25 eV.

2.2.2 Synthèse de *couches minces*

La synthèse de *couches minces* reste la réalisation la plus courante pour les matériaux Zn-IV- N_2 .

Les méthodes les plus communes pour la croissance de films de Zn-IV- N_2 sont les épitaxies

sous forme gazeuse (VPE) : épitaxie en phase vapeur aux hydrures (HVPE) [163], épitaxie en phase vapeur organo-métallique (MOVPE) [164] [165] [166] [167] [168], ou épitaxie par jet moléculaire (MBE) [169] [146] [170]. Des dépôts par pulvérisation cathodique RF ou DC ont aussi été réalisés pour la croissance de couches minces de $ZnSnN_2$ [145] [171] [172], $ZnGeN_2$ [173] et des alliages quaternaires du type $ZnSn_{1-x}Ge_xN_2$ [174] [175]. Enfin des croissances par méthode solide-liquide-vapeur (VLS) ont mené à des nanostructures de $ZnSnN_2$ [176] et $ZnGeN_2$ [177] [178] [179].

Les techniques d'épitaxie en phase vapeur (MOVPE) ou sous ultraviolette (MBE) sont celles qui donnent les meilleurs résultats en terme de qualité cristalline du matériau. Les matériaux de départ sont soit des métaux purs (chauffés jusqu'à évaporation dans le cas de la MBE) soit des composés organo-métalliques ou hybrides-métalliques comme le dimethylzinc ($Zn(GeN_2)$) ou tétrahydru de germanium (GeH_4) dans le cas de la MOVPE. La source d'azote la plus utilisée est NH_3 mais on retrouve aussi l'utilisation de plasma, notamment pour la MBE. Le point commun entre ces croissances est l'observation de mono-cristaux, comme le confirme les mesures *in situ* par RHEED ou *ex situ* par diffraction des rayons X (voir figure 2.2 a)).

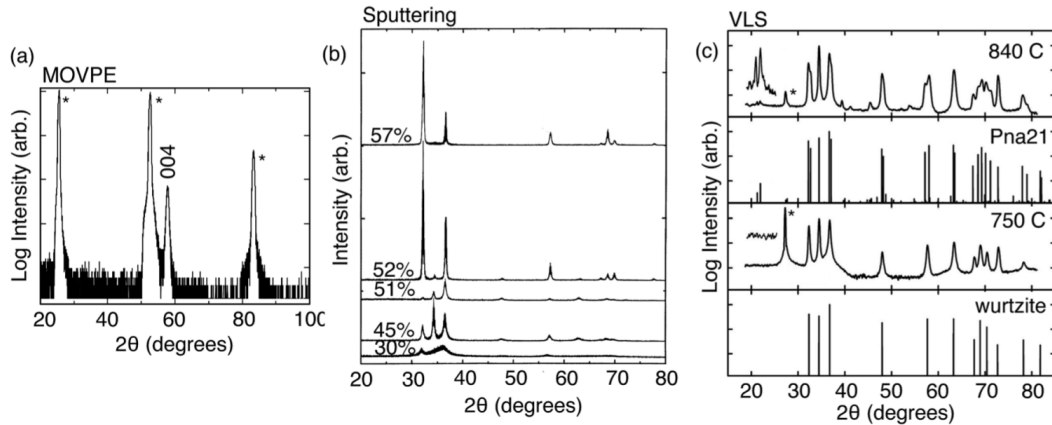


Figure 2.2 – Spectres de diffraction X de $ZnGeN_2$ obtenus par a) MOVPE assistée par plasma, dans laquelle un monocristal de $ZnGeN_2$ a crû sur saphir (les raies correspondant au substrat sont marquées d'une astérisque) [164] b) pulvérisation cathodique RF, dans laquelle des films polycristallins ont crû avec un ratio Zn/Ge variable (de 30% à 57% de bas en haut) [173] et c) VLS sur substrat de Ge (marqué d'une astérisque) en fonction de la température, observation de nano-structures. La figure c) met également en évidence le changement de groupe spatial en fonction du désordre des sous-réseaux : Pna2₁ pour la maille ordonnée et P31 (wurtzite) pour la maille désordonnée [180].

Croissances en phase vapeur

La VPE fut utilisée pour la première fois en 1974 par Larson *et al.* [163] pour la synthèse de $ZnGeN_2$. Dans ce cas, les atomes Zn et Ge réagissent tout d'abord séparément avec un mélange $HCl-N_2$ aux températures respectives de 550°C et 950°C. Puis ce mélange est mis en contact avec NH_3-N_2 . S'ensuit la réaction :



Les dépôts se font sur des substrats saphir *plan-c* et *plan-r* à 950°C. Les mesures de diffraction X mettent en évidence une maille hexagonale (type wurtzite) avec pour paramètres de maille : a

= 3.1993 Å et $c = 5.187$ Å. Larson [163] mesure un gap de 2.67 eV (que nous savons aujourd'hui sous-estimé à cause des défauts présent dans le matériau) et un coefficient d'absorption à 3.2 eV de 58000 cm^{-1} .

A partir des données d'absorption optique Muth *et al.* [167] détermine la bande interdite du composé quaternaire $\text{ZnSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}_2$ obtenu par MOVPE sur substrat de GaN sur saphir. Les résultats varient entre 3.1 et 3.2 eV pour ZnGeN_2 et 4.4 eV pour ZnSiN_2 . Osinki *et al.* [181] synthétise également par MOVPE le composé $\text{ZnSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{N}_2$ pour différentes compositions x sur substrat SiC. Les mesures de diffraction des rayons X donnent un paramètre de maille $a=3.09$ Å pour ZnSiN_2 .

Cook *et al.* [182] détermine les indices de réfraction et Mintairov *et al.* [183] effectue des mesures de spectroscopie infrarouge sur du ZnSiN_2 cristallin sur substrat de saphir *plan-r*. La structure obtenue est orthorhombique avec pour paramètres de maille : $a = 6.18$ Å, $b = 5.34$ Å et $c = 5.01$ Å. Misaki *et al.* [164][165][166] utilise la MOCVD activée par plasma pour la croissance de couches minces de ZnGeN_2 directement sur saphir *plan-r*, sans couche tampon de GaN. Il mesure alors une bande interdite de 3.3 eV à température ambiante et détermine la dépendance de ce gap en fonction de la température suivant la relation de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (2.4)$$

avec $E_g(0) = 3.36$ eV, $\alpha = 4.54 \times 10^{-3}$ eV/K, et $\beta = 4850$ K.

Cloitre *et al.* [184] rapportent la croissance par MOCVD de ZnSnN_2 sur substrat saphir.

Croissance par MBE

Felberg *et al.* rapporte la synthèse de ZnSnN_2 monoclinique par MBE [146]. En 2017, Shin *et al.* [185] rapporte la croissance pseudomorphique de ZnSnN_2 et $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ sur GaN par MBE. La figure 2.3 montre les images TEM haute résolution des interfaces GaN/ ZnSnN_2 et GaN/ $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ attestant de l'excellente qualité des épitaxies MBE. Les figures de diffractions sont également représentées.

La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est la deuxième technique la plus utilisée. Deux études rapportent la croissance de ZnSnN_2 par pulvérisation DC [172][186]. Kikkawa and Morisaka [173] rapportent le dépôt de ZnGeN_2 par pulvérisation cathodique RF sur des substrats de silicium et de verre et trouvent un gap autour de 3.1 eV. Contrairement aux croissances par VPE, on obtient ici des films polycristallins (voir figure 2.2 b)).

La méthode Vapeur-Liquide-Solide (VLS)

Des films nano-structurés ont été observés par la technique VLS. Dans ce type de croissance, un métal en fusion est maintenu en équilibre avec un substrat solide et un gaz. Les cristaux obtenus sont hautement anisotropiques et les spectres XRD sont semblables à ceux de poudres comme le montre la figure 2.2 c).

Plus récemment en 2008, une méthode de synthèse vapeur-liquide-solide a été mise en œuvre par Du *et al.* [177] pour la synthèse de ZnGeN_2 poly-cristallin ou de très petits cristaux aciculaires (en forme d'aiguille). La figure 2.4 montre des images MEB des structures obtenues. La

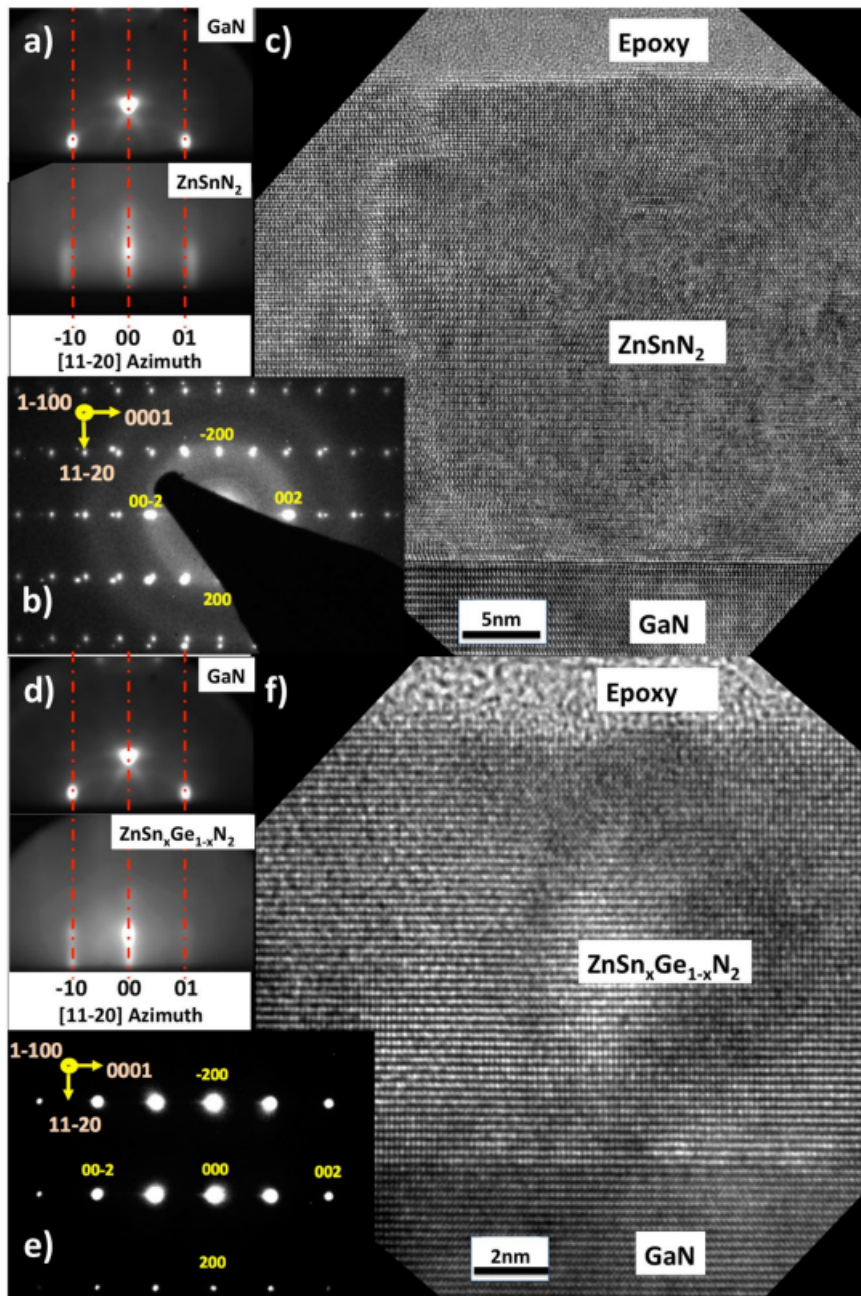


Figure 2.3 – Image TEM haute résolution pour l'interface c) $\text{ZnSnN}_2/\text{GaN}$ et f) $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ ($x=0.3$)/ GaN . Données RHEED in situ pour a) ZnSnN_2 et d) $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ ($x=0.3$) sur GaN dans les directions azimutales $[11-20]$. Figures de diffraction pour b) ZnSnN_2 et e) $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ ($x=0.3$). Les réflexions correspondant au substrat sont clairement distinctes de celles de ZnSnN_2 , signe du désaccord de maille entre ZnSnN_2 et GaN . A l'inverse, pour $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ ($x=0.3$) les spectres de diffraction se confondent.[185]

photoluminescence de ces matériaux a montré un gap de 3.4 ± 0.01 eV.

On peut également citer, en 2017, l'étude de Quayle *et al.* [176] sur du ZnSnN_2 poly-cristallin obtenu par PAVLS (plasma-assisted vapor-liquid-solid method). A partir de mesure de diffraction X il trouve une structure cristalline orthorhombique avec les paramètres de mailles suivants :

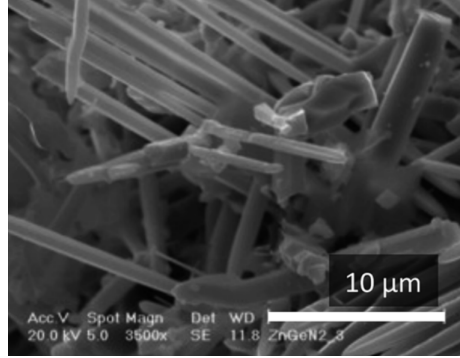


Figure 2.4 – Image MEB de cristaux aciculaires de ZnGeN_2 obtenus par VLS [177].

$a = 6.75 \text{ \AA}$, $b = 5.84 \text{ \AA}$ et $c = 5.42 \text{ \AA}$ et mesure aussi par spectroscopie de photoluminescence un gap autour de 1.7 eV.

Le tableau 2.2 rassemble les caractéristiques des différents matériaux ZnGeN_2 élaborés à ce jour et le tableau 2.1 regroupe les différents techniques de croissance ainsi que les substrats utilisés pour l'élaboration de couches minces.

Les deux phases observées pour le ZnGeN_2 , orthorhombique (monoclinique) et hexagonale ne

| Composé | Substrat | Technique | Références |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ZnSiN_2 | GaN sur Al_2O_3 | MOCVD | [167] |
| ZnGeN_2 | verre, Si, Ge, Al_2O_3 , GaN sur Al_2O_3 | VLS, MOCVD, HVPE, pulvérisation | [159][187][160] [177][188][189] [161][156][164][165][166][167] [168][190][191][173][163][179] |
| ZnSnN_2 | verre, PET, quartz, Si, Al_2O_3 , GaN, YSZ, LiGaO_2 | VLS, MBE, pulvérisation | [145][169][171][192][180] [146][170][172][186] |

Tableau 2.1 – Techniques de croissance et substrats utilisés

sont pas contradictoires car la valeur de l'angle β ($\beta=120^\circ$) dans la symétrie hexagonale est proche de la valeur de l'angle β dans la symétrie monoclinique ($\beta \simeq 119^\circ$) [163]. Néanmoins, dans la suite nous ne considérerons que la maille de symétrie orthorhombique.

2.3 Propriétés structurales

Aujourd'hui, la majorité des propriétés des matériaux Zn-IV-N_2 est déterminée à partir de calculs théoriques *ab initio*. Connaissant la composition chimique d'un cristal (ou d'une molécule), il est possible d'en prédire les propriétés physiques à l'aide de simulations numériques. Pour des matériaux difficilement synthétisables expérimentalement comme le ZnGeN_2 ce calcul prend tout son sens puisqu'il devient possible de déterminer leurs caractéristiques de manière purement théorique en s'appuyant uniquement sur les numéros atomiques des atomes et les structures cristallographiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour "*Density Functional Theory*") est aujourd'hui l'approche la plus utilisée en calcul *ab initio*. Développée dans les années 1960 par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu J. Sham, cette méthode de calcul quantique permet de décrire les systèmes métalliques, isolants et semiconducteurs. Elle décrit avec exactitude les structures électroniques des matériaux et permet alors d'en déterminer les propriétés physiques

| Ref. (année) | Paramètres de maille (nm) | | | Angle (deg) | Désignation |
|--------------|---------------------------|----------------------|---------|-------------|----------------------------------|
| | a | b | c | γ | |
| [161] (1973) | 0.6441 (0.322) | 0.5454 (0.3114) | 0.5194 | (118.53°) | Orthorhombique (monoclinique) |
| [162] (1992) | 0.6303 (0.3151) | 0.52578 (0.29808) | 0.50287 | (118,7°) | Orthorhombique (monoclinique) |
| [159] (2001) | 0.6441 (0.322) | 0.5454 (0.3114) | 0.5124 | (118.53°) | Orthorhombique (monoclinique) |
| [166] (2004) | 0.644 (0.322) | 0.550 (0.3154) | 0.514 | (119°) | Orthorhombique (monoclinique) |
| [163] (1974) | 0.3193 | | 0.5187 | | Hexagonal |
| [173] (1999) | 0.3213 | | 0.5191 | | Hexagonal |
| [168] (1999) | 0.3186 | | 0.5174 | | Hexagonal |
| [160] (1970) | 0.3167 | 0.3167 | 0.5194 | 118.53° | Monoclinique |
| [177] (2008) | 0.3157 | 0.3157 | 0.5137 | 119.30° | Monoclinique |

Tableau 2.2 – Paramètres de maille mesurés pour ZnGeN_2 où a et b sont les vecteurs de la maille orthorhombique, avec a le plus grand des deux vecteurs, l'axe c reste inchangé. Entre parenthèses, sont données les valeurs converties pour une maille monoclinique en utilisant la convention de [193], en divisant a par 2 et b par $\sin\gamma$. γ est l'angle entre les vecteurs $(a/2 + b)$ et $(a/2 - b)$

et chimiques, comme les énergies de liaison ou les structures de bandes. Elle fait intervenir différentes approximations dont les plus connues sont la LDA ("*Local Density Approximation*") et la GGA ("*Global Gradient Density*") permettant de déterminer la densité électronique du matériau. D'autres approximations plus fines comme celle de la quasiparticule GW développée par *Punya et al.* permettent de s'approcher encore plus des résultats expérimentaux.

Le détail des calculs ne sera pas présenté ici mais le lecteur pourra se reporter à [194] pour plus d'informations.

2.3.1 Structure cristallographique et symétrie

Du point du vue cristallographique, les matériaux du type Zn-IV-N_2 dérivent de leurs "homologues" III-V . En effet, le réseau de cations ou d'anions du semiconducteur binaire de type wurtzite est remplacé par un sous-réseau ordonné formé de deux types d'atomes, de sorte que le nombre d'électrons de valence reste le même. Pour le ZnGeN_2 , le sous-réseau de Ga est remplacé par un nombre égal d'atomes de Zn et Ge. Idéalement, l'arrangement des atomes dans ces sous-réseaux doit respecter la règle de l'octet [12], qui assure une charge locale neutre.

2.3.2 Symétrie

Le prototype pour la structure cristalline des composés II-IV-N_2 est $\beta\text{-NaFeO}_2$ qui est en fait un composé du groupe I-III-VI_2 . La structure cristallographique couramment admise pour les composés Zn-IV-N_2 correspond à une maille unitaire orthorhombique contenant 16 atomes, comme le montre la figure 2.5 a). La figure 2.5 b) illustre la projection de la maille unitaire dans le plan c . Les rapports b/c et a/c peuvent être ajustés, tout comme les positions internes x, y et z de chaque type d'atome, du groupe II (Zn), du groupe IV (Ge, Sn ou Si) ainsi que les deux positions N, non équivalentes, N_{II} étant au dessus de l'élément du groupe II et N_{IV} au dessus de l'élément du groupe IV. Le groupe spatial correspondant est $Pna2_1$, ce qui signifie

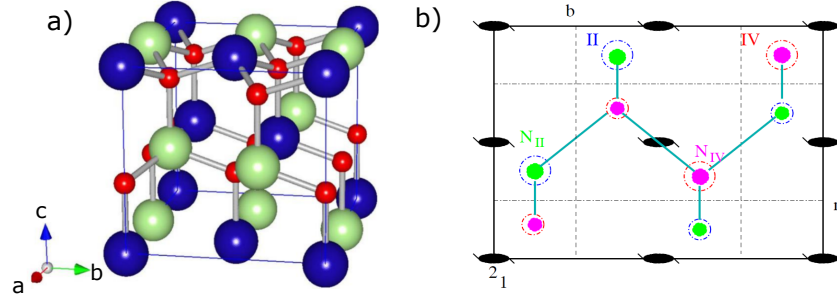


Figure 2.5 – a) Vue 3D de la structure cristallographique des matériaux Zn-IV- N_2 . Les petites sphères rouges correspondent aux atomes d’azote N, les grosses sphères correspondent aux cations, respectivement au groupe II (Zn) en bleu et au groupe IV (Ge, Sn ou Si) en vert. b) Projection de la structure cristallographique dans le plan bc . Les éléments de symétrie du réseau sont indiqués et choisis de sorte que les axes 2_1 passent par l’origine.[3]

qu’il y a un axe hélicoïdal d’ordre 2 dans la direction z avec une translation $\frac{1}{2}\mathbf{c}$, un plan de glissement diagonal n perpendiculaire à \mathbf{a} avec une translation $1/2(\mathbf{b} + \mathbf{c})$, et un plan axial de glissement avec une translation $1/2\mathbf{a}$. Les éléments de symétrie sont représentés sur la figure 2.5 b). Les relations entre les paramètres du réseau orthorhombique $Pna2_1$ et la maille wurtzite sont données par

$$\begin{aligned} a_o &= 2a_w \\ b_o &= \frac{3}{\sqrt{3}}a_w \\ c_o &= c_w \end{aligned} \quad (2.5)$$

où l’indice w correspond aux vecteurs de la maille wurtzite et l’indice o à ceux de la maille orthorhombique.

Le groupe ponctuel de $ZnGeN_2$ est C_{2v} . La table des caractères pour ce groupe est donnée dans le tableau 2.3. Dans la ligne du haut, figurent les quatre opérations de symétrie du groupe et dans la colonne de gauche, les noms des diverses représentations irréductibles. A l’intersection des lignes et des colonnes on porte le caractère γ de la représentation irréductible (RI) de chaque opération. Dans ce cas particulier, toutes les RI sont de dimension 1, de sorte que le caractère se confond ici avec l’unique élément des matrices constituant ces RI. Il faut également noter que si le

| | | E | C_{2z} | σ_x | σ_y |
|------|-------|-----|----------|------------|------------|
| z | a_1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| x | b_1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| y | b_2 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| xy | a_2 | 1 | 1 | -1 | -1 |

Tableau 2.3 – a_1 , b_1 et b_2 sont les représentations irréductibles correspondant aux coordonnées de base x , y et z avec a selon x , b suivant y et z suivant c . La représentation irréductible a_2 est paire sous la rotation mais impaire sous les deux plans miroirs et correspond à la fonction de base xy .

groupe $Pna2_1$ est le plus communément observé, il existe d’autres façons d’ordonner les atomes dans les sous-réseaux en respectant la règle de l’octet [188] [190]. Une autre mène par exemple au groupe d’espace $Pmc2_1$ et comporte 8 atomes par maille. Ces structures respectent toutes deux localement la règle de l’octet, et ont des énergies de formation et des gaps très similaires. Elles

ont aussi des spectres de diffraction X quasi identiques, il est donc très difficile de les différencier de manière expérimentale. Il existe également une structure complètement désordonnée de type wurtzite, qui correspond au groupe d'espace $Pm\bar{3}1$. Chaque site cationique a une probabilité 1/2 d'être occupé par un atome du groupe II ou du groupe IV. D'autres structures partiellement désordonnées peuvent apparaître en alternant de façon aléatoire les couches de type $Pna2_1$ et $Pmc2_1$. Une étude détaillée de l'ordre des sous-réseaux est disponible dans [188] et [190]. La figure 2.6 illustre les deux phases ordonnées a) $Pna2_1$ b) $Pmc2_1$ projetées dans le plan c .

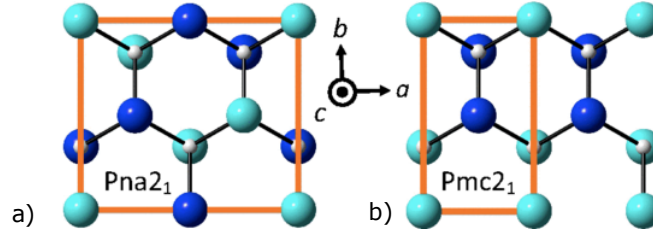


Figure 2.6 – Projections dans le plan c des phases ordonnées a) $Pna2_1$ b) $Pmc2_1$ [180]. Les mailles unitaires sont indiquées ainsi que les principaux axes. Les grandes sphères sont les cations et les petites les anions.

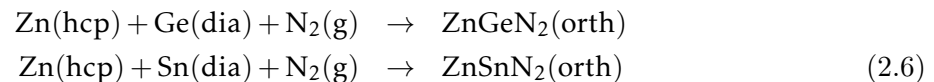
2.3.3 Paramètres de maille

Les paramètres de maille présentés dans le tableau 2.4 sont obtenus à partir de calculs théoriques *ab initio* dont le détail est disponible dans [194]. Nous présentons ici seulement les paramètres de $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$ qui seront les deux matériaux utilisés dans ce travail. Les abréviations LDA, GGA et LDA-ABINIT font référence aux différentes approximations et méthodes de calculs utilisées. Le détail des calculs est mené par Punya *et al.* dans [195] et [3] et par Paudel *et al.* dans [196]. Les valeurs expérimentales sont extraites de [161] pour $ZnGeN_2$ et de [192] pour $ZnSnN_2$.

En utilisant les conventions définies dans les équations 2.5, le désaccord de maille entre le $ZnGeN_2$ et le GaN (pour lequel $a=3.18\text{\AA}$ et $c=5.18\text{\AA}$) est inférieur à 1%. Cette remarque est essentielle dans l'optique de former des hétérostructures GaN/ $ZnGeN_2$.

2.4 Stabilité thermodynamique

La connaissance du comportement thermodynamique d'un matériau est un point essentiel pour l'étude de la croissance de couches cristallines. Les diagrammes de phase complets en fonction de la composition et de la température n'ont pas encore été établis pour les matériaux Zn-IV-N₂ mais des résultats ont été obtenus par Cheng *et al.* [197] pour les énergies de formation à 0K. Les énergies de formation ΔH_f sont définies comme les énergies des réactions (hypothétiques) totales suivantes :



où les éléments sont dans leur phase d'équilibre à température et pression nulles, le Zn dans la phase hexagonale compacte (hcp), le Ge et Sn en phase diamant et le N₂ en phase gazeuse. Cheng *et al.* [197] détermine les énergie de formations de $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$: $\Delta H_f(ZnGeN_2)=-1.31$ eV/f.u et $\Delta H_f(ZnSnN_2)=-0.14$. Ces résultats semblent cependant très dépendants de la

| Matériau | Paramètre | LDA | GGA | LDA-ABINIT | Expérimental | |
|--------------------|--------------------|--------|--------|------------|--------------|-------|
| ZnGeN ₂ | a | 6.38 | 6.42 | 6.33 | 6.44 | |
| | b | 5.45 | 5.54 | 5.36 | 5.45 | |
| | c | 5.22 | 5.27 | 5.11 | 5.19 | |
| | V | 181.50 | 187.44 | 173.38 | 182.16 | |
| | $\delta V/V$ | 0.996 | 1.03 | 0.952 | | |
| | σ | -0.001 | 0.009 | | | |
| | b/a_w | 1.708 | 1.726 | 1.693 | 1.693 | |
| | c/a_w | 1.636 | 1.641 | 1.641 | 1.612 | |
| | ZnSnN ₂ | a | 6.59 | 6.70 | 6.76 | 6.753 |
| | | b | 5.70 | 5.80 | 5.85 | 5.842 |
| c | | 5.41 | 5.53 | 5.58 | 5.462 | |
| V | | 203.21 | 214.89 | 220.67 | 215.48 | |
| $\delta V/V$ | | 0.943 | 0.997 | 1.024 | | |
| σ | | -0.019 | -0.001 | 0.008 | | |
| b/a_w | | 1.730 | 1.731 | 1.731 | 1.730 | |
| c/a_w | | 1.642 | 1.651 | 1.651 | 1.618 | |

Tableau 2.4 – Paramètres de maille a, b, c (Å), volume de la maille (Å³) et erreur relative σ pour ZnGeN₂ et ZnSnN₂ obtenus par différentes méthodes de calcul [194].

méthode de calcul utilisée. En effet, l'étude de *Punya et al.* [195] utilisant la méthode LMTO (*linearized gradient muffin-tin orbital*) donne $\Delta H_f(\text{ZnGeN}_2) = -1.98$ eV/f.u et $\Delta H_f(\text{ZnSnN}_2) = -2.32$ eV/f.u.

A l'équilibre thermodynamique stable les potentiels chimiques des différentes espèces doivent satisfaire les relations :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{Ge}} + 2\mu_{\text{N}} &= \Delta H_f(\text{ZnGeN}_2) \\ \mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{Sn}} + 2\mu_{\text{N}} &= \Delta H_f(\text{ZnSnN}_2)\end{aligned}\quad (2.7)$$

De plus, pour éviter la formation d'une phase secondaire (sous forme d'un élément ou d'un composé binaire comme Zn₃N₂) les conditions suivantes doivent être satisfaites :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Zn}} < 0, \mu_{\text{Ge}} < 0, \mu_{\text{Sn}} < 0, \mu_{\text{N}} < 0 \\ 3\mu_{\text{Zn}} + 2\mu_{\text{Sn}} < \Delta H_f(\text{Zn}_3\text{N}_2)\end{aligned}\quad (2.8)$$

$$3\mu_{\text{Zn}} + 2\mu_{\text{Ge}} < \Delta H_f(\text{Zn}_3\text{N}_2)\quad (2.9)$$

Les conditions 2.7 et 2.8 sur μ_{Zn} , μ_{Ge} et μ_{Sn} permettent de définir une région dans le plan ($\mu_{\text{Zn}}, \mu_{\text{Ge}}$) et ($\mu_{\text{Zn}}, \mu_{\text{Sn}}$) où les matériaux ZnGeN₂ et ZnSnN₂ seront stables. Les diagrammes de la figure 2.7 illustrent les deux zones de stabilité thermodynamique des matériaux ZnSnN₂ et ZnGeN₂ d'après les résultats de *Cheng et al.*[197]. Nous remarquons que du fait de la très faible valeur de $\Delta H_f(\text{ZnSnN}_2)$, la zone de stabilité du ZnSnN₂ est réduite par rapport à celle du ZnGeN₂, ce qui semble indiquer une plus grande difficulté à synthétiser le ZnSnN₂. Les réalisations expérimentales confirment cette hypothèse puisque, d'après la littérature on rapporte des croissances de ZnGeN₂ depuis les années 70 alors que le ZnSnN₂ n'est apparu que récemment.

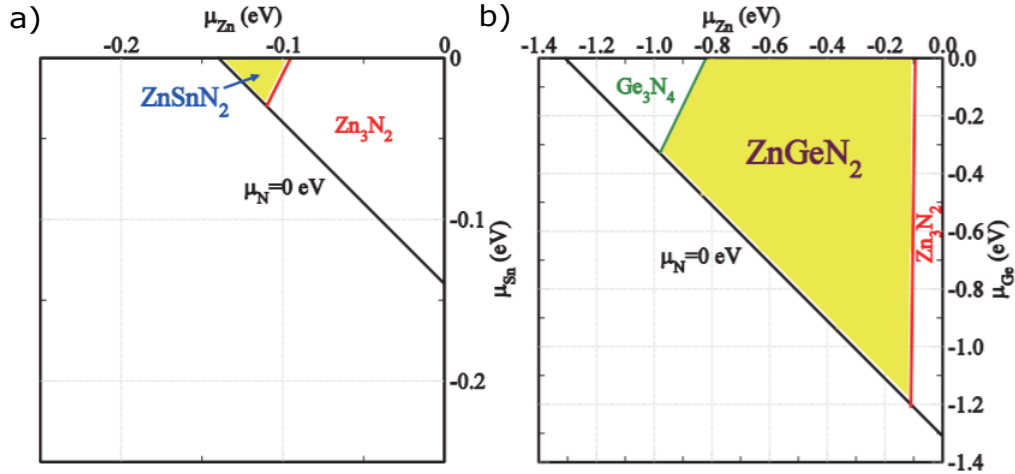


Figure 2.7 – Diagrammes de stabilité des matériaux a) ZnSnN_2 et b) ZnGeN_2 [180] [197]

2.5 Propriétés optiques

Pour permettre leur incorporation dans des dispositifs opto-électroniques il est nécessaire de connaître les propriétés optiques des matériaux Zn-IV-N_2 , comme le gap, l'indice de réfraction ou les spectres d'absorption et d'émission. Toutes ces propriétés sont étudiées en utilisant à la fois les données expérimentales et les calculs théoriques. Les mesures expérimentales disponibles aujourd'hui dans la littérature des Zn-IV-N_2 donnent accès, entre autres, à la photoluminescence et aux spectres d'absorption tandis que les calculs théoriques permettent de comprendre les mécanismes sous-jacents. Les premiers calculs théoriques de structure électronique pour les matériaux Zn-IV-N_2 sont effectués entre autres par Limpijumngong *et al.* en 1999 [198] et utilisent les approximations LDA et GGA qui ont tendance à sous-estimer la valeur du gap des matériaux. Cette difficulté à déterminer le gap est exacerbée par le fait que la disponibilité de matériaux de bonne qualité est rare, ce qui rend difficile les caractérisations subséquentes. Grâce au développement de la méthode GW de la quasi-particule, il est maintenant possible déterminer avec précision le gap théorique des matériaux Zn-IV-N_2 . Les résultats présentés ici s'appuient à la fois sur des calculs de DFT standard avec LDA et sur la méthode de la quasiparticule et ont été menés par Punya *et al.* dans [195] et par Quayle *et al.* dans [180].

2.5.1 Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un matériau est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide (c) sur la vitesse de la lumière dans le matériau (v) :

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.10)$$

Pour un matériau biréfringent, l'indice de réfraction dépend de la direction de propagation de la lumière, nous utiliserons donc ici les coordonnées cartésiennes dans la maille orthorhombique avec respectivement z suivant l'axe \mathbf{c} , x suivant l'axe \mathbf{a} et y dans le plan c , perpendiculaire à \mathbf{a} . Les indices de réfraction théoriques des matériaux Zn-IV-N_2 obtenus par la DFT sont donnés dans le tableau 2.5 [195]. Ils correspondent à des longueurs d'ondes supérieures à celles du gap des matériaux. Nous pouvons remarquer que les composantes x et y ont des valeurs très proches, ce qui est en accord avec la similarité entre la structure cristallographie de ces matériaux et la

maille de type wurtzite. Les matériaux Zn-IV-N₂ sont donc biréfringents avec $n_z > n_x$. Les indices de réfraction restent proche de celui du GaN, approximativement égal à 2.4 [199]. Misaki

| Matériaux | n_x | n_y | n_z |
|--------------------|-------|-------|-------|
| ZnSiN ₂ | 2.200 | 2.206 | 2.300 |
| ZnGeN ₂ | 2.273 | 2.289 | 2.393 |
| ZnSnN ₂ | 2.419 | 2.435 | 2.690 |

Tableau 2.5 – Indices de réfraction des matériaux Zn-IV-N₂. [195]

et al. mesure la réflectivité UV de films de ZnGeN₂ et en déduisent la valeur de l'indice de réfraction n_z , $n_z = 2.46 \pm 0.12$ à 632.8nm [165]. Les indices de réfraction sont mesurés par Cook *et al.* pour ZnSiN₂ : $n_z=2.205$, $n_x=2.179$ nm et $n_y=2.180$ à 676.4nm. Ces valeurs sont légèrement plus faibles que les valeurs théoriques mais on retrouve l'ordre $n_z > n_x \simeq n_y$. Deng *et al.*[186] détermine l'indice n_y pour le ZnSnN₂ : $n_y=2.41$ à 550nm. Les autres composantes n_z et n_y n'ont pas encore été mesurées.

2.5.2 Absorption et luminescence

Comme leurs analogues III-V les composés Zn-IV-N₂ sont de bons émetteurs et absorbeurs optiques, ZnSnN₂ et ZnGeN₂ possèdent un gap direct et ZnSiN₂ un gap indirect [3]. Les calculs des coefficients d'absorption sont donnés sur la figure 2.8, avec les données expérimentales et théoriques du GaN pour comparaison. Pour le ZnGeN₂ les mesures expérimentales d'absorption optique montrent un gap d'environ 3.4eV, avec une intensité de 10^5cm^{-1} en bord de bande. [163][164][168][173] [166].

On observe une photoluminescence pour ZnGeN₂ à basse température et à température am-

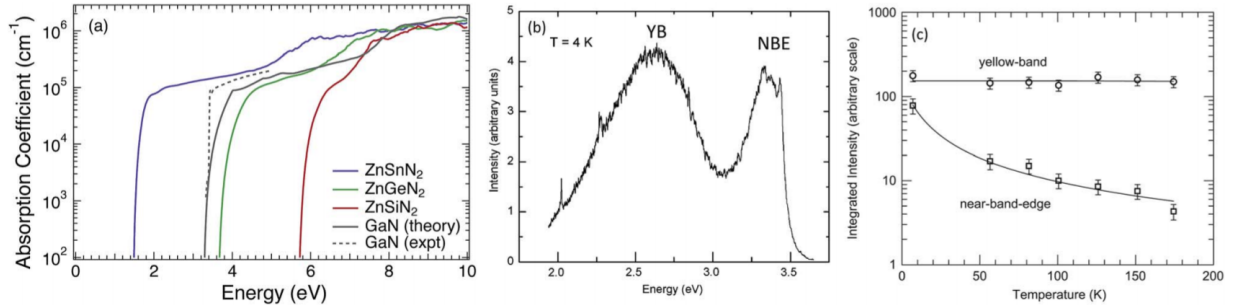


Figure 2.8 – a) Propriétés d'absorption théorique des matériaux Zn-IV-N₂ [200], comparés à la valeur théorique [200] et au spectre expérimental [201] mesuré pour le GaN. b) et c) Spectre de photoluminescence pour ZnGeN₂, qui confirme un gap autour de 3.4 eV et montre une forte émission sous le gap autour de 2.5 eV liées aux défauts .

biante, et ce quelque soit la qualité du matériau obtenu (par les méthodes VLS ou pulvérisation cathodique). La photoluminescence donne un ensemble de pics dans l'intervalle 2-4 eV, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.8 b) [159][187][177][166][168]. L'analyse en température menée par Du [177] a montré qu'il était possible d'attribuer le pic très fin proche de 3.5 eV à l'émission de bord de bande alors que les autres pics correspondent à des émissions profondes liées aux défauts. Cette caractéristique se retrouve aussi dans le cas du GaN, avec ce que l'on nomme "the yellow band emission".

Ces caractéristiques tendent à suggérer que les matériaux du type Zn-IV-N_2 ont un comportement optique similaire aux matériaux III-V.

2.5.3 Diagramme de bandes

Les diagrammes de bandes obtenus par Quayle *et al.* sont représentés sur les figures 2.9 et 2.10 pour ZnGeN_2 et ZnSnN_2 respectivement, en fonction de l'ordre dans les sous-réseaux. $Pna2_1$ et $Pmc2_1$ sont les structures totalement ordonnées et $Pm3_1$ (wurzite) la structure totalement désordonnée. Dans la suite de ce travail nous nous limiterons au cas où les matériaux ZnGeN_2 et ZnSnN_2 cristallisent dans la forme $Pna2_1$.

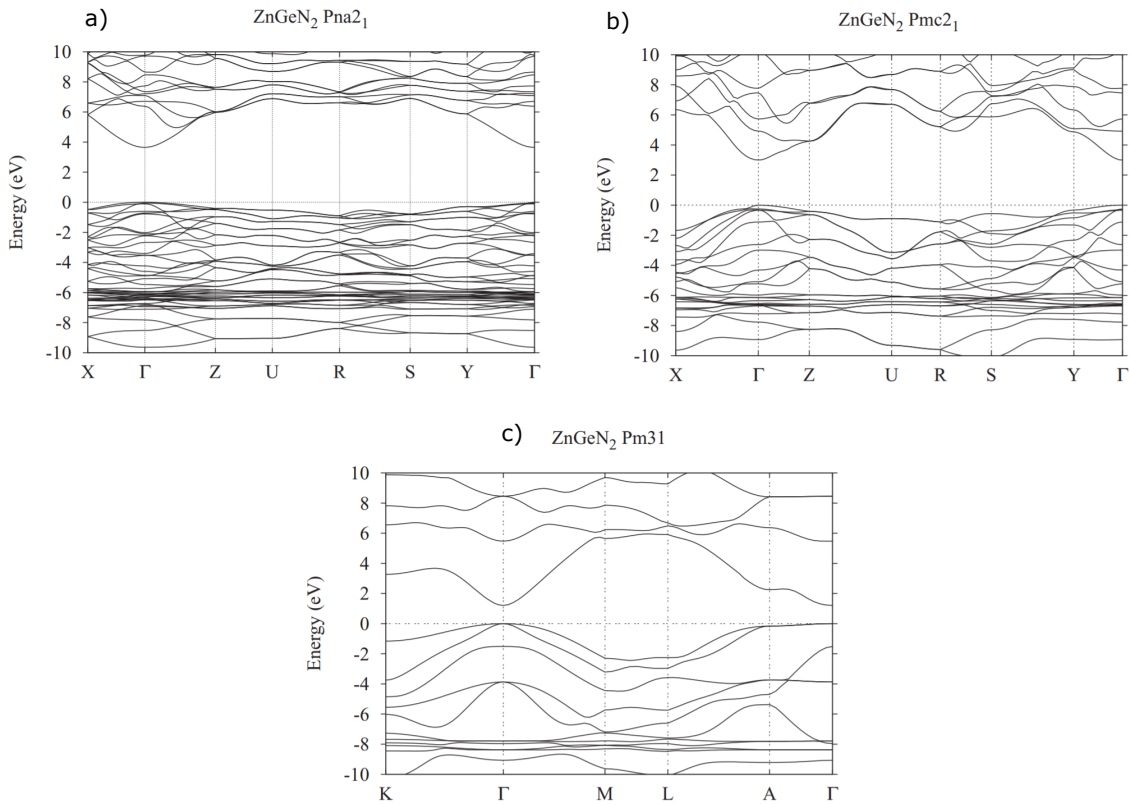


Figure 2.9 – Diagramme de bandes du ZnGeN_2 pour ses trois formes cristallines a) $Pna2_1$ b) $Pmc2_1$ c) $P3_1$ [180]

Étude de la bande de valence

La zone correspondant au maximum de la bande de valence au point Γ (centre de la zone de Brillouin) des matériaux ZnSnN_2 et ZnGeN_2 dans la configuration $Pna2_1$ est illustrée en détails sur la figure 2.11. Le sommet de la bande de valence est divisé en trois niveaux d'énergie, représentés dans leur représentation irréductible a_1 , b_1 et b_2 [180]. Nous pouvons ici faire le parallèle avec les trois bandes *heavy hole*, *light hole* et *split-off* observées dans le cas des matériaux III-V. En supposant que le couplage spin-orbite est négligeable devant les autres paramètres, un calcul de perturbation au second ordre donne les énergies correspondants aux différentes

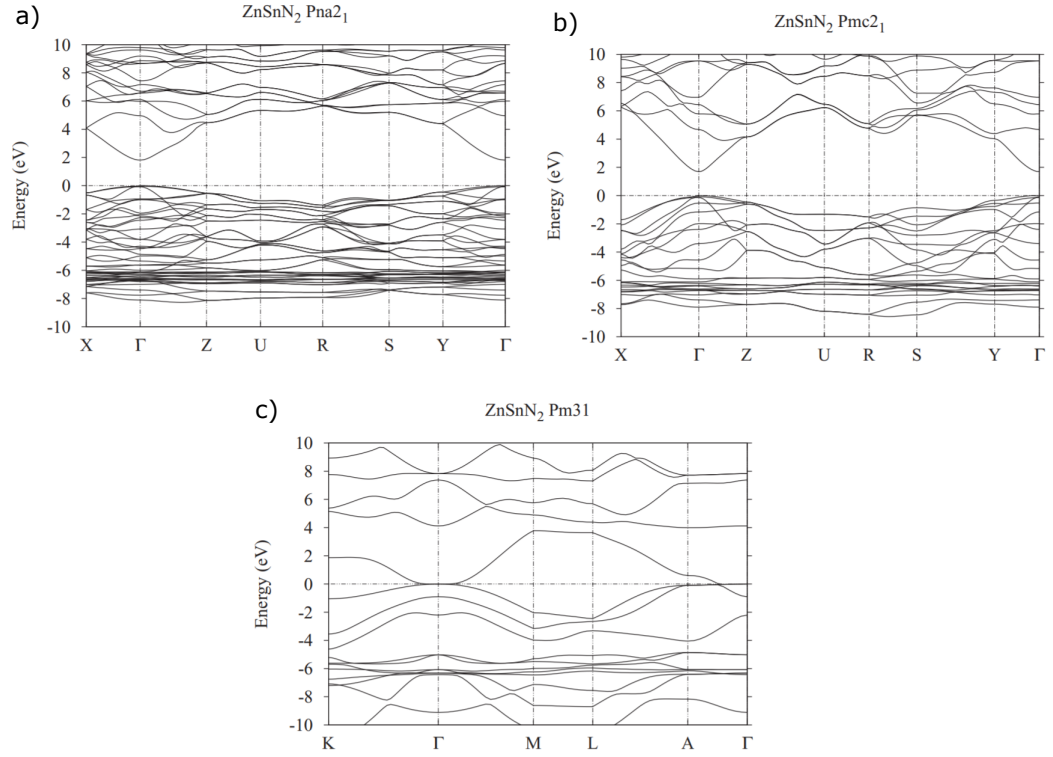


Figure 2.10 – Diagramme de bandes du ZnSnN_2 pour ses trois formes cristallines a) $Pna2_1$ b) $Pmc2_1$ c) P_{31} [180]

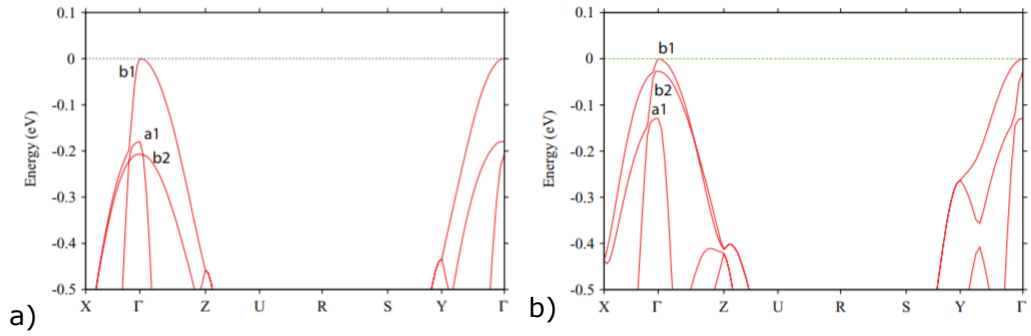


Figure 2.11 – Détails de la structure de bandes dans la zone proche du maximum de la bande de valence pour a) ZnSnN_2 et ZnGeN_2 [3].

niveaux :

$$\begin{aligned}
 E_{a1} &= -\frac{2\Delta_s^2}{\Delta_{c1} + \Delta_{c2}} \\
 E_{b2} &= \Delta_{c1} + \Delta_{c2} + \frac{2\Delta_s^2}{\Delta_{c1} + \Delta_{c2}} + \frac{\Delta_s^2}{2\Delta_{c2}} \\
 E_{b1} &= \Delta_{c1} - \Delta_{c2} + \frac{2\Delta_s^2}{\Delta_{c1} - \Delta_{c2}} - \frac{\Delta_s^2}{2\Delta_{c2}}
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

avec Δ_s le décalage dû au couplage spin-orbite et Δ_{c1} , Δ_{c2} deux décalages de type *crystal field*. Pour plus de détails sur ces calculs, le lecteur est amené à consulter la publication de *Punya et al.* [3]. En l'absence de couplage spin-orbite les énergies s'écrivent :

$$\begin{aligned} E_{a1} &= 0 \\ E_{b2} &= \Delta_{c1} + \Delta_{c2} \\ E_{b1} &= \Delta_{c1} - \Delta_{c2} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Hamiltonien de masses effectives

Pour les matériaux III-N de type wurtzite nous avons vu dans le chapitre précédent que la théorie k.p 3 bandes permettait de décrire l'Hamiltonien du système et de définir les masses effectives correspondant aux trois bandes de valence. L'Hamiltonien du système wurtzite est appelé Hamiltonien de Rashba-Sheka-Pikus (RSP). Pour les systèmes orthorhombiques il est possible de définir un Hamiltonien généralisé [3] et des masses effectives généralisées. L'Hamiltonien du système peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} H = & \Delta_{c1}L_z^2 + \Delta_{c2}(L_x^2 - L_y^2) + \Delta_sL_z\sigma_z + \sqrt{2}(\Delta_sL_x\sigma_x + \Delta_sL_y\sigma_y) + \\ & [A_1 + A_2L_z^2 + A_3(L_x^2 + L_y^2)]k_z^2 + [B_1 + B_2L_z^2 + B_3(L_x^2 - L_y^2)](k_x^2 + k_y^2) + \\ & [C_1 + C_2L_z^2 + C_3(L_x^2 - L_y^2)](k_x^2 - k_y^2) + \\ & D_1\{L_x, L_y\}k_xk_y + D_2\{L_z, L_x\}k_zk_x + D_3\{L_z, L_y\}k_zk_y + E_1L_xk_y + E_2L_yk_z \end{aligned} \quad (2.13)$$

En posant $A_3 = 0$, $B_3 = 0$, $C_1 = C_2 = 0$, $C_3 = 2D_1$, $D_2 = D_3$ et $E_2 = -E_1$ l'Hamiltonien ci-dessus se réduit à l'hamiltonien RSP du système de type wurtzite [202].

Les masses effectives seront ici notées m_α^λ où λ fait référence à la représentation irréductible du niveau à Γ et α réfère aux coordonnées cartésiennes x , y et z telles que

$$\begin{aligned} -(m_z^{a1})^{-1} &= A_1 \\ -(m_z^{b2})^{-1} &= A_1 + A_2 + A_3 \\ -(m_z^{b1})^{-1} &= A_1 + A_2 - A_3 \\ -(m_x^{a1})^{-1} &= B_1 + C_1 \\ -(m_x^{b2})^{-1} &= B_1 + B_2 + B_3 + C_1 + C_2 + C_3 \\ -(m_x^{b1})^{-1} &= B_1 + B_2 - B_3 + C_1 + C_2 - C_3 \\ -(m_y^{a1})^{-1} &= B_1 - C_1 \\ -(m_y^{b2})^{-1} &= B_1 + B_2 + B_3 - C_1 - C_2 - C_3 \\ -(m_y^{b1})^{-1} &= B_1 + B_2 - B_3 - C_1 - C_2 + C_3 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Les paramètres nécessaires au calcul des masses effectives sont calculés par *Punya et al.* dans l'approximation de la quasi-particule et sont reportées dans le tableau 2.6. Le même calcul est effectué pour le GaN de type Wurtzite pour comparaison [3]. Les masses effectives calculées pour ZnGeN_2 et ZnSnN_2 sont rapportées dans le tableau 2.7. Les valeurs pour le GaN sont également indiquées en comparaison.

| Paramètres | ZnGeN ₂ | ZnSnN ₂ | GaN |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|-------|
| A ₁ | -6.39 | -8.23 | -5.98 |
| A ₂ | 5.96 | 7.77 | 5.44 |
| A ₃ | 0.02 | 0.02 | |
| B ₁ | -0.51 | -0.53 | -0.51 |
| B ₂ | -2.19 | -3.12 | -2.55 |
| B ₃ | 0.09 | 0.11 | |
| C ₁ | -0.02 | -0.03 | |
| C ₂ | -0.05 | -0.05 | |
| C ₃ | 2.30 | 3.18 | 2.56 |
| D ₁ | 4.60 | 6.36 | 5.12 |
| D ₂ , D ₃ | 2.76 | 4.62 | 4.33 |
| Δ _{1c} | 115 | 82 | 36 |
| Δ _{2c} | -14 | -94 | 0 |

Tableau 2.6 – Paramètres pour le calcul des masses effectives de ZnGeN₂ et ZnSnN₂. Les paramètres A_i, B_i, C_i et D_i sont exprimés en unité $\hbar^2/2m_e$ et les décalages en énergie en meV. [3]

| | Paramètres | ZnGeN ₂ | ZnSnN ₂ | GaN |
|--------------------------|------------|--------------------|--------------------|------|
| Bandes de conduction (Γ) | m_x^c | 0.22 | 0.16 | 0.22 |
| | m_y^c | 0.22 | 0.16 | 0.22 |
| | m_z^c | 0.20 | 0.15 | 0.20 |
| Bandes de valence (Γ) | m_x^{a1} | 1.90 | 1.79 | 1.96 |
| | m_y^{a1} | 2.02 | 1.98 | 1.96 |
| | m_z^{a1} | 0.15 | 0.12 | 0.17 |
| | m_x^{b1} | 0.21 | 0.15 | 0.18 |
| | m_y^{b1} | 2.19 | 2.02 | 2.04 |
| | m_z^{b1} | 2.26 | 2.04 | 1.85 |
| | m_x^{b2} | 2.91 | 2.27 | 2.04 |
| | m_y^{b2} | 0.19 | 0.15 | 0.18 |
| | m_z^{b2} | 2.42 | 2.34 | 1.85 |

Tableau 2.7 – Masses effectives de ZnGeN₂ et ZnSnN₂ exprimées par rapport à la masse de l'électron libre m_e . [3]

Bande interdite

Le tableau 2.8 regroupe les valeurs des bandes d'énergie interdites pour les matériaux ZnGeN₂ et ZnSnN₂ dans la cristallisation $Pna2_1$ en fonction de la méthode de calcul utilisée. Nous remarquons que les méthodes LDA et GGA sous-estiment le gap de façon très importante par rapport aux autres méthodes d'approximation. Cette différence est notamment due au fait que la LDA et la GGA sur-estiment la valeur des paramètres de maille. La méthode complète QSGW surestime quant à elle le gap d'environ 20% et la méthode corrigée développée par Punya *et al.* [195] ($0.8\Sigma + \Delta(0) + E_{xb}$) est celle qui se rapproche le plus des valeurs expérimentales. Les gaps des différents matériaux en fonction du paramètre de maille sont représentés sur la figure 2.12.

Dans la suite de notre travail nous prendrons comme référence les valeurs expérimentales des

| Matériau | | LDA | GGA | QSGW | 0.8Σ | $0.8\Sigma + \Delta(0) + E_{xb}$ | Expérimental |
|------------------|--------|------|------|------|-------------|----------------------------------|----------------|
| ZnGeN_2 | direct | 1.66 | 1.57 | 3.99 | 3.60 | 3.42 | 3.4 ± 0.01 |
| ZnSnN_2 | direct | 0.55 | 0.35 | 2.64 | 2.15 | 2.02 | 1.7 ± 0.1 |

Tableau 2.8 – Valeurs calculées de la bande interdite pour ZnGeN_2 et ZnSnN_2 (eV) pour différentes approximations [194].

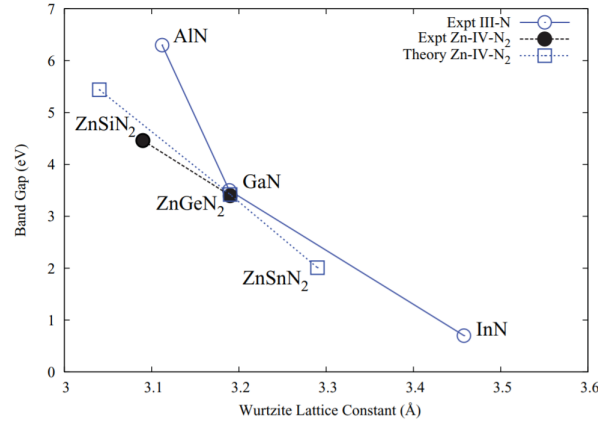


Figure 2.12 – Bandes interdite des matériaux en fonction du paramètre de bande [3].

gaps, soit :

$$E_g(\text{ZnGeN}_2) = 3.4eV \quad (2.15)$$

$$E_g(\text{ZnSnN}_2) = 1.7eV \quad (2.16)$$

Nous remarquons la valeur du gap de ZnGeN_2 très proche de la valeur pour le GaN.

2.6 Polarisation spontanée et piézoélectrique

2.6.1 Polarisation spontanée

Les matériaux Zn-IV-N_2 , comme les nitrures d'éléments III en phase wurtzite sont des matériaux polaires. Cela signifie qu'ils possèdent une polarisation spontanée. Cette polarisation spontanée joue un rôle important dans le cas des matériaux III-N. En effet, elle conduit à une densité de charge surfacique à l'interface entre deux matériaux $\sigma = \Delta\mathbf{P} \cdot \hat{n}$, avec $\Delta\mathbf{P}$ la différence de polarisation entre les deux matériaux et \hat{n} le vecteur normal à l'interface. Il y a alors apparition d'un champ électrique dans les puits quantiques à base de matériaux III-N, tel que GaN/InGaN (voir section 1.1.4). Dans les dispositifs opto-électroniques ce champ conduit à la séparation spatiale des électrons et des trous de chaque côté du puits, réduisant ainsi le recouvrement de leurs fonctions d'ondes et donc l'émission spontanée (effet Stark, développé dans le chapitre précédent section 1.2.3).

La polarisation spontanée des matériaux Zn-IV-N_2 est donnée dans le tableau 2.9 et l'ensemble des valeurs est représenté sur la figure 2.13. Nous pouvons remarquer que la différence entre les polarisations des matériaux Zn-IV-N_2 est plus faible qu'entre celles des nitrures d'éléments III et que toutes les valeurs sont proches de celles du GaN. Cela signifie que nous pouvons espérer que la polarisation spontanée dans les hétérostructures à base de matériaux Zn-IV-N_2 ou entre

| ZnSiN ₂ | ZnGeN ₂ | ZnSnN ₂ |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| -0.022 | -0.023 | -0.029 |
| AlN | GaN | InN |
| -0.090 | -0.029 | -0.042 |

Tableau 2.9 – Polarisations spontanées des matériaux Zn-IV-N₂ et des nitrures d'éléments III, en C/m². Les valeurs pour Zn-IV-N₂ sont extraites de [195] et celles des nitrures de [14].

Zn-IV-N₂ et GaN ne posera pas autant de problèmes qu'entre les nitrures d'éléments III (voir section contrainteStark).

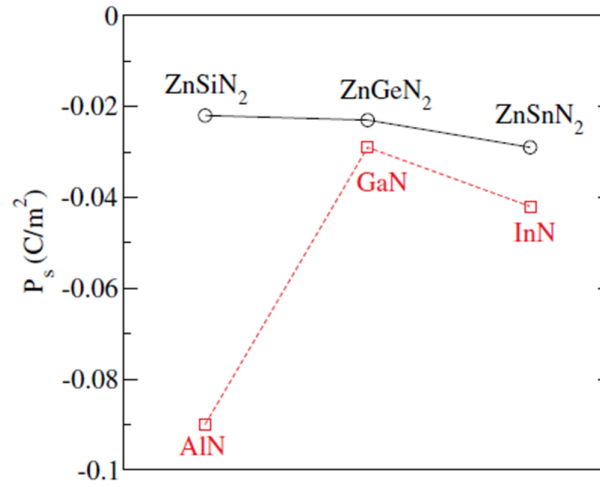


Figure 2.13 – Comparaison entre les polarisations spontanées des nitrures d'éléments III et des matériaux Zn-IV-N₂ [195].

2.6.2 Polarisation piézoélectrique

Les résultats présentés ici sont extraits des travaux de Paudel *et al.* [2] basés sur des calculs *ab initio* impliquant la théorie de la fonctionnelle de densité. Les détails de la méthode utilisée sont disponibles dans [196]. Comme pour les nitrures d'élément III les déformations relatives du cristal ϵ_{mn} du cristal sont reliées au champ des contraintes σ_i et au tenseur des constantes élastiques C_{kl} par la relation :

$$\sigma_i = C_{ij} \cdot \epsilon_{mn} \quad (2.17)$$

Le tableau 2.10 regroupe la valeur des constantes élastiques des matériaux Zn-IV-N₂ en comparaison avec celles des matériaux III-N [194]. Dans les systèmes hexagonaux nous avons $C_{11} = C_{22}$, $C_{44} = C_{55}$, $C_{13} = C_{23}$, alors que ce n'est pas le cas dans le système orthorhombique du fait de la symétrie plus faible de la maille. Comparées aux matériaux III-N les constantes élastiques sont globalement plus faibles dans ZnSnN₂ et plus élevées dans ZnGeN₂. Nous remarquons également que les valeurs pour le GaN sont très proches des valeurs pour ZnGeN₂.

D'après la théorie développée par Hamann et Wu [204] [205] les constantes piézoélectriques $e_{\alpha j}$

| Composantes | ZnGeN_2 | ZnSnN_2 | AlN | GaN | InN |
|-------------|------------------|------------------|------|------|------|
| C_{11} | 3.41 | 2.72 | 3.96 | 3.67 | 2.23 |
| C_{22} | 3.58 | 2.90 | 3.96 | 3.67 | 2.23 |
| C_{33} | 4.01 | 3.06 | 3.73 | 4.05 | 2.24 |
| C_{44} | 0.86 | 0.64 | 1.16 | 0.95 | 0.48 |
| C_{55} | 0.95 | 0.67 | 1.16 | 0.95 | 0.48 |
| C_{66} | 1.05 | 0.74 | 1.29 | 1.16 | 0.54 |
| C_{12} | 1.36 | 1.28 | 1.37 | 1.35 | 1.15 |
| C_{13} | 1.03 | 1.00 | 1.08 | 1.03 | 0.92 |
| C_{23} | 1.00 | 1.05 | 1.08 | 1.03 | 0.92 |

Tableau 2.10 – Constantes élastiques C_{ij} (en Mbar) des matériaux Zn-IV-N_2 comparées à celles des nitrures d'éléments III [2]. Les valeurs pour les nitrures d'éléments III sont prises de Wright et al. [203].

sont reliées à la polarisation électrique P_α et au champ électrique E_α par les relations :

$$e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial P_\alpha}{\partial \epsilon_j} \right|_E = - \left. \frac{\partial \sigma_j}{\partial E_\alpha} \right|_\epsilon \quad (2.18)$$

Les composantes non nulles du tenseur piézoélectriques des matériaux Zn-IV-N_2 ainsi que ceux des nitrures d'éléments III sont rassemblés dans le tableau 2.11. Dans le système hexagonal nous

| Composantes | ZnGeN_2 | ZnSnN_2 | AlN | GaN | InN |
|-------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|
| e_{15} | -0.27 | -0.41 | -0.3 | -0.48 | -0.32 |
| e_{24} | -0.35 | -0.44 | -0.3 | -0.48 | -0.32 |
| e_{31} | -0.43 | -0.59 | -0.60 | -0.49 | -0.57 |
| e_{32} | -0.49 | -0.59 | -0.60 | -0.49 | -0.57 |
| e_{33} | 0.73 | 1.09 | 1.46 | 0.73 | 0.97 |

Tableau 2.11 – Constantes piézoélectriques e_{ij} en C/m^2 des matériaux Zn-IV-N_2 comparées à celles des nitrures d'éléments III [2]. Les valeurs pour les nitrures sont prises de Bernardini et al. [14].

avons $e_{15} = e_{24}$ et $e_{31} = e_{32}$, ce qui n'est plus le cas pour les matériaux ZnGeN_2 et ZnSnN_2 . Nous remarquons également que les composantes piézoélectriques sont plus faibles dans le ZnGeN_2 que dans ZnSnN_2 et que les valeurs e_{33} et e_{31} pour ZnGeN_2 sont très proches de celles du GaN.

2.7 Propriétés de transport et dopage

Le dopage de ZnGeN_2 a été mesuré dans [163][179]. On observe un très fort dopage n intrinsèque de l'ordre de 10^{19}cm^{-3} . Le tableau 2.12 rassemble les dopages mesurés dans les matériaux Zn-IV-N_2 . Pour être incorporé au sein d'une LED le dopage des matériaux doit être compris entre 10^{16} et 10^{20}cm^{-3} .

| Matériau | μ_e (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹) | n (cm ⁻³) | μ_p (cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹) | p (cm ⁻³) | Références |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| ZnSiN ₂ | - | isolant | - | - | [162] |
| ZnGeN ₂ | 0.5 - 20 | 10 ¹⁹ | - | - | [163] et [179] |
| ZnSnN ₂ | 0.3 - 10 | 10 ¹⁶ – 10 ²¹ | - | - | [145][145][169][171][186] |

Tableau 2.12 – Dopage dans les matériaux Zn-IV-N₂

2.8 Formation d'hétérostructures GaN/ZnGeN₂

D'après les propriétés structurales et optiques exposées dans ce chapitre il apparait très clairement que les matériaux Zn-IV-N₂ et plus particulièrement ZnGeN₂ possèdent des caractéristiques proches des nitrures d'éléments III (et du GaN en particulier). Les matériaux III-V cristallisent en phase Wurtzite et les matériaux Zn-IV-N₂ en phase orthorhombique. Néanmoins, nous avons vu qu'il est possible de relier les paramètres de maille de ces deux systèmes par les relations :

$$\begin{aligned}
 a_o &= 2a_w \\
 b_o &\simeq \frac{3}{3\sqrt{3}}a_w \\
 c_o &= c_w
 \end{aligned}
 \tag{2.19}$$

En utilisant les paramètres de maille expérimentaux du tableau 2.4 pour ZnGeN₂ nous avons donc $a_w(\text{ZnGeN}_2) = 3.195\text{Å}$ et $c_w(\text{ZnGeN}_2) = 5.15\text{Å}$ soit un désaccord de maille $\Delta a/a = \Delta c/c \simeq 0.6\%$ avec les paramètres du GaN ($a=3.185\text{Å}$ et $c=5.18\text{Å}$). De plus, la bande interdite des matériaux Zn-IV-N₂ couvrent un large spectre de longueurs d'ondes allant de l'infrarouge à l'ultraviolet, tout comme les matériaux III-V, et sont donc potentiellement intéressants pour les dispositifs émetteurs de lumière. Les valeurs des polarisations spontanées et piézoélectriques nous laissent également penser que ces matériaux poseront moins de problèmes que leurs analogues III-V (effet Stark par exemple). Ainsi, il est logique d'envisager la formation d'hétérostructures GaN/ZnGeN₂.

2.8.1 Croissance selon l'axe c

La croissance se ferait suivant l'axe c comme dans le cas des hétérostructures III-N. La figure 2.14 illustre, de manière approximative, l'empilement des atomes dans l'hétérostructure GaN/ZnGeN₂ ainsi formée suivant différentes orientations. Attention l'interface GaN/ZnGeN₂ n'est pas représentée de manière correcte.

2.8.2 Offset de bandes pour les hétéro-structures GaN/ZnGeN₂

Il est essentiel de connaître l'agencement des bandes d'énergies des matériaux au niveaux des interfaces. Punya *et al.* [206] détermine en 2017 les offsets de bandes de ZnGeN₂ et ZnSnN₂ par rapport au GaN. Les valeurs des offset de bandes sont regroupées dans le tableau 2.13 et les résultats sont présentés dans le diagramme 2.15 ci-dessous pour des structures à l'équilibre et à 0K.

Ce décalage de bandes important entre ZnGeN₂ et GaN, ainsi que les valeurs très proches de leur gap engendre une hétérojonction de type II puisque le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence entre GaN et ZnGeN₂ ne se trouvent pas dans le même matériau. Ainsi, les puits quantiques formées à partir de ces matériaux seront des puits de type

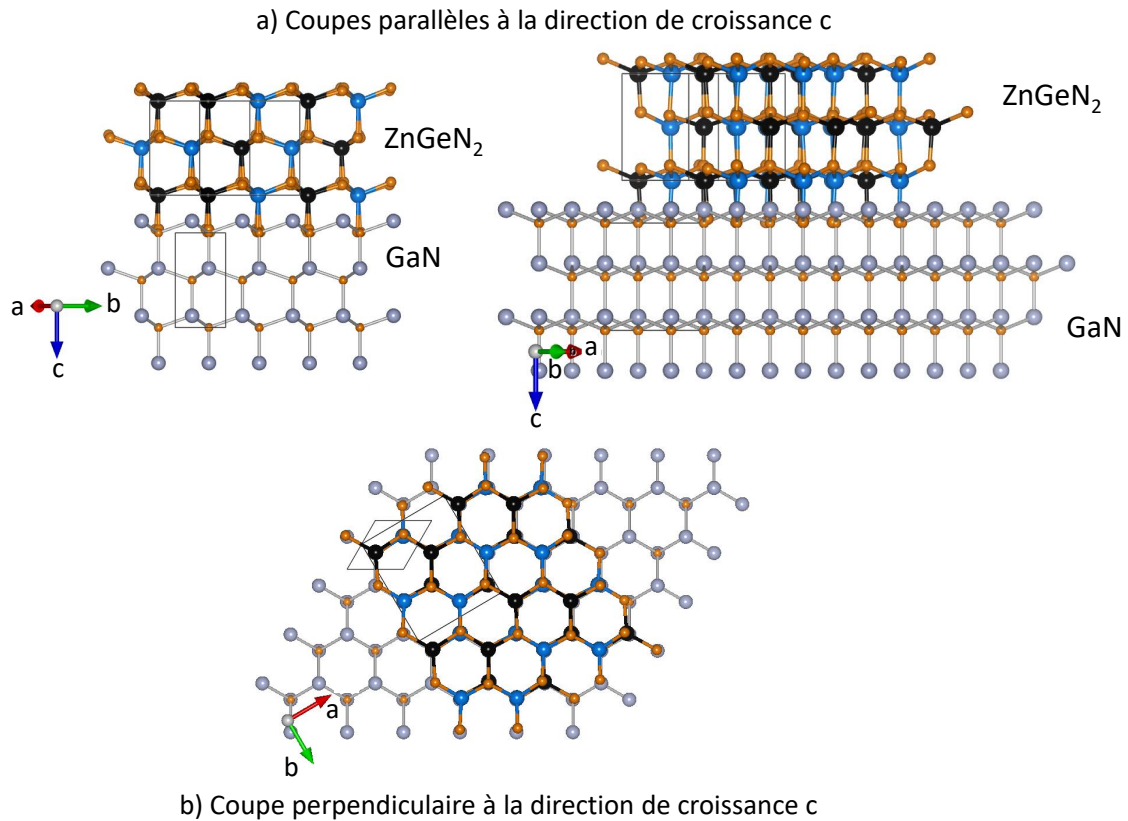


Figure 2.14 – Vues 3D de la structure cristallographique d'une hétérostructure $GaN/ZnGeN_2$ a) plan de coupe parallèle à la direction de croissance c et b) plan de coupe perpendiculaire à la direction de croissance c.

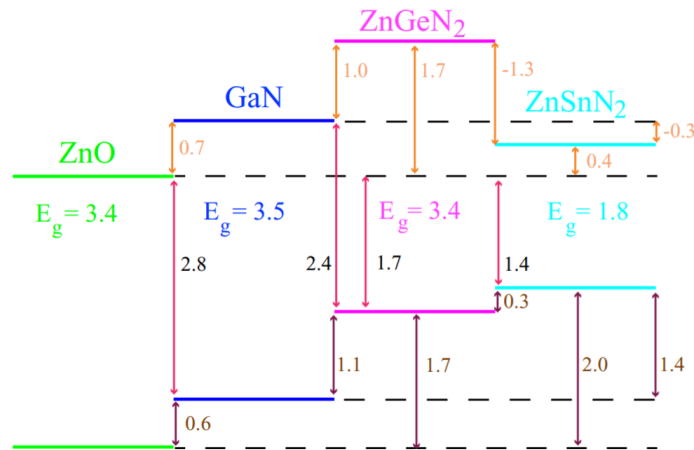


Figure 2.15 – Offset de bandes à l'équilibre entre les matériaux $Zn-IV-N_2$ et le GaN . [206]

II.

Il faut néanmoins noter que la première détermination par *Punya et al.* des offsets de bandes en 2013 [207] a donné des résultats erronés présentés dans le graphique. Une correction a depuis été effectuée en 2017 [206] mais bon nombre de simulations actuelles utilisent encore les anciennes valeurs [142] [143] [144]. Ce qui explique en partie les différences entre les résultats proposés

| | ΔE_v | ΔE_c | ΔE_g |
|----------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| GaN/ZnGeN ₂ | 1.1 | 1.0 | -0.1 |
| GaN/ZnSnN ₂ | 1.4 | -0.3 | -1.7 |
| ZnGeN ₂ /ZnSnN ₂ | 0.3 | -1.3 | -1.6 |

Tableau 2.13 – Offset de bandes de valence et de conduction, différence de gap pour les hétérostructures de type-II. [206]

dans la littérature et ceux présentés dans les chapitres suivantes.

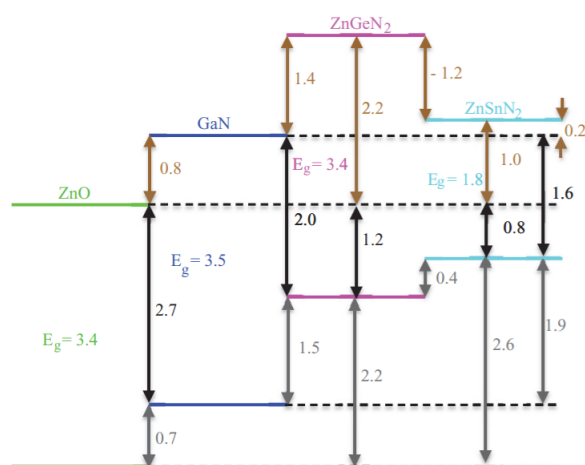


Figure 2.16 – Offset de bandes erronés à l'équilibre entre les matériaux Zn-IV-N₂ et le GaN. [207]

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence les différentes propriétés des matériaux Zn-IV-N₂ en vue de leur intégration au sein d'hétérostructures GaN/Zn-IV-N₂ pour des applications LED. Les matériaux de type Zn-IV-N₂ possèdent des caractéristiques très proches des matériaux de type III-N. L'offset de bandes important entre ZnGeN₂ et GaN (ou InGaN) a pour conséquence la formation d'un puits quantique de type II. Comme nous allons le voir dans la suite, ce type de puits présente des caractéristiques très intéressantes notamment au niveau du confinement des fonctions d'ondes.

3

Simulation des LED avec SILVACO

Sommaire

| | | |
|------------|------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.1 | Structure de la LED simulée | 61 |
| 3.2 | Équations de base et modèles utilisés | 62 |
| 3.2.1 | Équation de Poisson | 63 |
| 3.2.2 | Équation de continuité | 64 |
| 3.2.3 | Équation de transport | 64 |
| 3.2.4 | Mécanismes de génération/recombinaison | 65 |
| 3.2.5 | Contrainte et polarisation | 70 |
| 3.2.6 | Offset de bandes | 70 |
| 3.2.7 | L'ionisation des porteurs | 70 |
| 3.2.8 | Prise en compte des effets quantiques | 71 |
| 3.3 | Simulation du comportement d'une LED bleue standard | 73 |
| 3.3.1 | LED à multipuits quantiques (MQW) | 73 |
| 3.3.2 | Cas de la LED à un seul puits quantique | 77 |
| 3.4 | Conclusion | 80 |

Introduction

Les LED à base de ZnGeN_2 n'ayant encore jamais été réalisées expérimentalement, nous utiliserons dans cette thèse la simulation numérique afin d'en prédire les caractéristiques.

Le logiciel utilisé pour les simulations de LED est ATLAS, développé par la société SILVACO (Silicon Valley Corporation). SILVACO est une société américaine basée à Santa Clara en Californie. Fondée en 1984, elle est aujourd'hui le principal fournisseur de logiciels de simulation par éléments finis et de conception assistée par ordinateur pour les technologies de l'électronique TCAD (Technology Computer Aided Design). ATLAS est spécialement conçu pour la modélisation 2D et 3D de composants basés sur la physique des semiconducteurs. En utilisant la méthode des éléments finis, le logiciel crée un maillage couvrant toute la structure étudiée et résout numériquement les équations de base des semi-conducteurs par itération en chaque point de ce maillage.

En incluant les propriétés électriques, optiques et thermiques des matériaux constitutifs, nous pouvons alors déterminer les caractéristiques optoélectroniques des structures à la fois internes (concentration des porteurs, diagramme de bande) et externes (émission spontanée, courbes $I(V)$, $L(I)$, efficacité quantique,...).

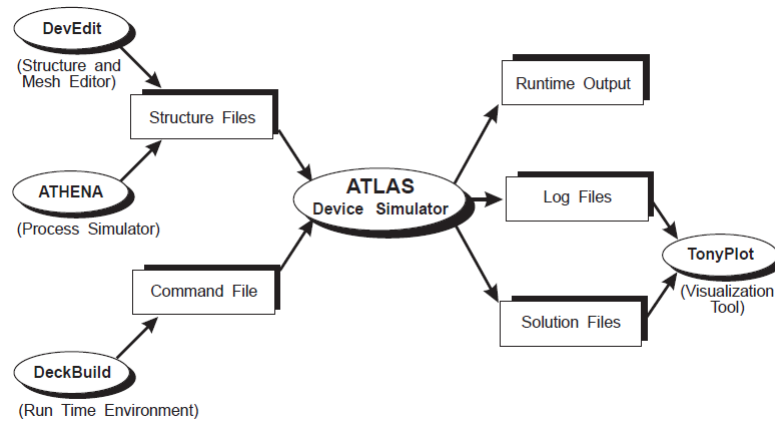


Figure 3.1 – Description des entrées et des sorties dans ATLAS

Le schéma 3.1 décrit les entrées et les sorties du logiciel pour la simulation de LEDs. Les fichiers d'entrée contiennent la structure à simuler. Dans la plupart des cas, il y a deux entrées distinctes : la première entrée est un fichier .tex contenant les commandes à exécuter (**DeckBuild**) et la seconde est un fichier structure contenant la structure à simuler (**DevEdit** et **ATHENA**). Dans le cas des LED epitaxiées 2D (sans process), la structure est simple à décrire et il est possible de la créer directement dans l'environnement **DeckBuild**. Il n'y a donc qu'un seul fichier d'entrée.

ATLAS produit trois sorties distinctes :

- **Runtime Output**, donne la progression de la simulation ainsi que les messages d'erreur potentiels
- **Fichiers Log**, qui contiennent les courants et les tensions relatifs à la structure
- **Solutions files**, qui contiennent les différentes données 2D et 3D calculées lors de la simulation pour une tension donnée.

Les parties principales du programme dans **Deckbuild** sont représentées sur la figure 3.2, l'ordre de chaque déclaration ayant son importance. La première étape consiste en la spécification de la structure simulée. Nous fixons le maillage, l'épaisseur et le dopage des différentes couches. Les électrodes sont également spécifiées (matériaux, position, résistivité). La deuxième étape consiste à définir les matériaux constituant chaque couche. ATLAS possède une bibliothèque regroupant des matériaux prédéfinis mais il permet aussi à l'utilisateur d'en créer de nouveaux si besoin. Il est ensuite nécessaire de définir les modèles utilisés pour la description des phénomènes physiques présents dans les LED. A ce stade nous pouvons également définir les comportements aux interfaces (effet tunnel, recombinaisons de surface,...). Il faut ensuite spécifier la méthode de résolution de la structure qui comprend entre autres la résolution par itération de l'équation de Schrödinger-Poisson dans les puits quantiques. La dernière étape consiste à appliquer une tension à la structure et à étudier sa réponse en courant. Il est ensuite possible de calculer les valeurs prises par différents paramètres et les afficher dans le logiciel de tracés **Tonyplot**.

L'objectif de ce chapitre n'est pas de décrire de manière analytique tous les phénomènes physiques présents dans une LED à semiconducteurs² mais de donner les grandes lignes des modèles utilisés par ATLAS au cours de notre simulation. Le chapitre sera donc organisé de la façon suivante : La première partie décrira la structure de la LED que nous désirons simuler puis nous rappellerons quelques équations fondamentales et phénomènes physiques présents dans les LED

2. Pour une étude détaillée de la physique des semiconducteurs, le lecteur pourra se référer à [22].

| <i>Group</i> | | <i>Statements</i> |
|-----------------------------------------|-------|--------------------------------------------|
| 1. Structure Specification | ————— | MESH REGION ELECTRODE DOPING |
| 2. Material Models Specification | ————— | MATERIAL MODELS CONTACT INTERFACE |
| 3. Numerical Method Selection | ————— | METHOD |
| 4. Solution Specification | ————— | LOG SOLVE LOAD SAVE |
| 5. Results Analysis | ————— | EXTRACT TONYPLOT |

Figure 3.2 – Architecture générale d'un programme de simulation des dispositifs optoélectroniques dans ATLAS

et donnerons les modèles associés dans ATLAS. Enfin nous donnerons les résultats de la simulation de la LED bleue standard décrite dans la première partie.

3.1 Structure de la LED simulée

L'objectif de ce chapitre est de simuler le fonctionnement d'une LED standard émettant dans le bleu dont l'architecture est illustrée sur la figure 3.3. Il s'agit d'une LED rectangulaire de section égale à $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$. La structure et les paramètres géométriques de la LED sont basés sur ceux mentionnés dans la littérature, par exemple les LED simulées par Piprek *et al.* [208]. Cette structure LED dispose de (de haut en bas sur la figure 3.3) :

- une partie GaN dopée n (notée "GaN-n") de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur
- une zone active composée de 5 puits quantiques d'InGaN à 16% d'indium de 3 nm d'épaisseur séparés par des barrières en GaN de 15 nm d'épaisseur non intentionnellement dopées
- une couche de blocage d'électron (EBL) en AlGaIn à 15% d'aluminium de 45 nm d'épaisseur
- une partie GaN dopée p (notée "GaN-p") de 200 nm d'épaisseur

Pour chacune des parties de cette LED, les paramètres des matériaux sont résumés dans le tableau 3.1. Afin de tenir compte des mécanismes physiques présents dans les LED, les modèles cités dans le tableau 3.2 sont activés lors des simulations. Les modèles sont indiqués en gras dans le texte et seront détaillés dans la partie suivante. Pour les spécificités complètes de chaque modèle le lecteur est invité à consulter le manuel d'utilisation de ATLAS/SILVACO [209].

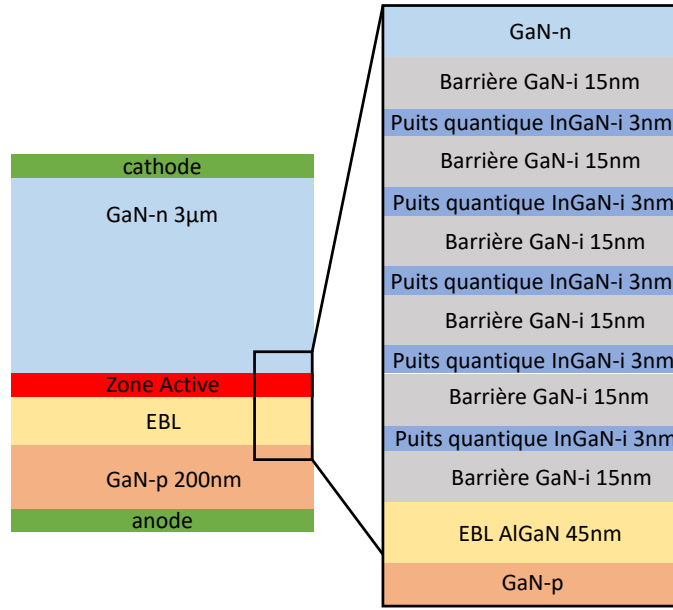


Figure 3.3 – Schéma d'une LED standard à base de semiconducteurs III-N.

| Paramètres | Valeur | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | GaN | InGaN | AlGaIn |
| Concentration de donneurs N_d (cm^{-3}) | 5×10^{18} | – | – |
| Concentration d'accepteurs N_a (cm^{-3}) | 1×10^{19} | – | 1×10^{19} |
| Concentration des porteurs intrinsèques N_i | 2×10^{16} | 2×10^{16} | – |
| Mobilité des électrons μ_n ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | 400 | 200 | 250 |
| Mobilité des trous μ_p ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | 10 | 10 | 5 |
| Affinité électronique χ (eV) | 4.4 | 4.98 | 4.26 |
| Bande interdite (à 300 K) E_g (eV) | 3.42 | 2.6 | 3.62 |
| Durée de vie des électrons τ_n (s) | 2×10^{-7} | 2×10^{-7} | 2×10^{-7} |
| Durée de vie des trous τ_p (s) | 2×10^{-7} | 2×10^{-7} | 2×10^{-7} |
| Coefficient de recombinaisons Auger C_n et C_p ($\text{cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$) | 2.4×10^{-30} | 2.4×10^{-30} | 2.4×10^{-30} |

Tableau 3.1 – Paramètres des matériaux utilisés dans les simulations

3.2 Équations de base et modèles utilisés

La physique des LED est convenablement décrite par un jeu d'équations fondamentales, qui relie entre eux le potentiel électrostatique et la densité de porteurs. Ces équations, dérivées des lois de Maxwell, sont l'équation de Poisson, les équations de continuité et les équations de transport. L'équation de Poisson relie les variations du potentiel électrostatique aux densités de porteurs de charges locales. Les équations de continuité et de transport décrivent la manière dont évoluent les densités des porteurs (électrons et trous) en fonction du transport et des processus de générations et recombinaisons. Cette partie présente ces différentes équations ainsi que leur implémentation dans ATLAS.

| Paramètres | Modèle |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Les bandes d'énergie | Modèle k.p |
| La recombinaison SRH | Modèle SRH indépendant du dopage, de la température, ... |
| La recombinaison Auger | Modèle Auger indépendant du dopage, de la température, ... |
| La recombinaison radiative | Modèle wz.kp (conçu pour la structure wurtzite) et modèle de l'émission spontanée |
| Les mobilités des électrons et des trous | Mobilités constantes |
| Le champ de polarisation aux interfaces | Modèles Polarization , calc.strain et polar.scale |
| Ionisation des porteurs | Modèles incomplete |

Tableau 3.2 – Modèles utilisés dans les simulations

3.2.1 Équation de Poisson

L'équation de Poisson relie le potentiel électrostatique à la densité de charge d'espace à l'intérieur de la LED

$$\operatorname{div}(\epsilon \nabla \psi) = -\rho \quad (3.1)$$

où ψ est le potentiel électrostatique, ϵ est la permittivité locale et ρ est la densité de charges d'espaces locale. La densité de charges d'espaces est la somme des contributions de toutes les charges mobiles et fixes, incluant les électrons, les trous et impuretés ionisées. L'équation 3.1 s'écrit alors :

$$\operatorname{div}(\epsilon \nabla \psi) = q \left(n - p - N_d^+ + N_a^- \right) \quad (3.2)$$

où n, p sont les densités des électrons et des trous, N_d^+ et N_a^- sont les densités de donneurs et d'accepteurs ionisés. Les densités de donneurs et d'accepteurs (N_d^+ et N_a^-) dépendent du modèle d'ionisation utilisé dans la simulation et seront décrites dans la partie suivante (équations 3.25). Les densités n et p à l'équilibre thermique suivent les statistiques de Fermi-Dirac et sont fonctions des densités d'états effectives N_c, N_v ainsi que des niveaux d'énergie E_c, E_v et E_F :

$$\begin{aligned} n &= N_c F_{1/2} \left(\frac{E_F - E_c}{k_B T} \right) \\ p &= N_v F_{1/2} \left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

où $F_{1/2}$ fait référence à l'intégrale de Fermi-Dirac d'ordre 1/2. E_F est l'énergie du niveau de Fermi définie par

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \quad (3.4)$$

Si la température est élevée ($T \geq 300$ K) ou si les densités n et p sont faibles, les statistiques de Fermi-Dirac peuvent être approximées par les statistiques de Boltzmann et les équations 3.3 à

l'équilibre s'écrivent

$$\begin{aligned} n &= N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \\ p &= N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Ou en terme de concentrations de porteurs intrinsèques hors équilibre :

$$\begin{aligned} n &= n_i \exp\left(q \frac{\psi - \phi_n}{k_B T}\right) \\ p &= n_i \exp\left(-q \frac{\psi - \phi_p}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3.6)$$

où ψ est le potentiel intrinsèque et $\phi_{n,p}$ les quasi potentiels de Fermi.

$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right)$ est la concentration de porteurs intrinsèque (lorsque le matériau est non dopé $n = p$).

3.2.2 Équation de continuité

Les équations de continuité pour les électrons et les trous sont données par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= \frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_n + G_n - R_n \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= -\frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_p + G_p - R_p \end{aligned} \quad (3.7)$$

où n, p sont les concentrations des électrons et des trous, $\vec{J}_{n,p}$ les densités de courant des électrons et des trous, $G_{n,p}$ et $R_{n,p}$ les taux de générations et de recombinaisons des électrons et des trous. q est la charge élémentaire. Les équations 3.7 donnent un modèle générique de la variation des densités de porteurs dans la structure LED. Néanmoins des équations supplémentaires sont nécessaires pour spécifier les modèles physiques pour $\vec{J}_{n,p}$, $G_{n,p}$ et $R_{n,p}$.

3.2.3 Équation de transport

Les équations de transport donnent l'évolution des termes $\vec{J}_{n,p}$. L'équation générale décrivant le transport est l'équation de transport de Boltzmann. Les modèles et équations de transport utilisés dans ATLAS dérivent de cette équation après plusieurs simplifications et approximations. Il existe différents modèles en fonction de l'approximation choisie. Le choix du modèle de transport aura des conséquences importantes sur le choix des modèles de recombinaison et de génération.

Le modèle le plus simple est le modèle "*drift diffusion*". La plupart des dispositifs peut être décrit par ce modèle mais lorsque la taille des systèmes diminue il devient insuffisant. ATLAS fournit le modèle "*drift-diffusion*" ainsi que d'autres modèles plus complexes comme par exemple le modèle "*capture escape*" que nous détaillerons dans la suite.

Modèle "*drift-diffusion*"–Relation d'Einstein

Le modèle "*drift-diffusion*" est le plus simple à implémenter mais il en existe bien d'autres. Dans ce cas, les densités de courant sont exprimées en fonction des quasi-niveaux de Fermi ϕ_n

et ϕ_p ($E_F = q\phi_n$) :

$$\begin{aligned}\vec{J}_n &= -q\mu_n n \nabla \phi_n \\ \vec{J}_p &= -q\mu_p p \nabla \phi_p\end{aligned}\quad (3.8)$$

où μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous. Les équations 3.6 permettent d'écrire

$$\begin{aligned}\phi_n &= \psi - \frac{k_B T}{q} \ln \frac{n}{n_i} \\ \phi_p &= \psi + \frac{k_B T}{q} \ln \frac{p}{n_i}\end{aligned}\quad (3.9)$$

Et donc en les insérant dans les équations 3.8, les densités de courants s'écrivent finalement

$$\begin{aligned}\vec{J}_n &= qn\mu_n \vec{E}_n + qD_n \nabla n \\ \vec{J}_p &= qp\mu_p \vec{E}_p - qD_p \nabla p\end{aligned}\quad (3.10)$$

où \vec{E}_n et \vec{E}_p sont les champs électriques effectifs définis par les relations

$$\begin{aligned}\vec{E}_n &= -\nabla \left(\psi + \frac{k_B T}{q} \ln n_i \right) \\ \vec{E}_p &= -\nabla \left(\psi - \frac{k_B T}{q} \ln n_i \right)\end{aligned}\quad (3.11)$$

D_n et D_p sont les diffusivités des électrons et des trous, reliées aux mobilités par la relation d'Einstein :

$$D_{n,p} = \frac{\mu_{n,p} k_B T}{q}\quad (3.12)$$

Ce modèle est suffisant pour étudier le transport des porteurs dans les matériaux massifs ("*bulk*") mais connaît des limitations lorsque la taille des systèmes diminue, comme dans les puits quantiques par exemple. C'est pourquoi le modèle "*drift-diffusion*" sera utilisé dans notre simulation, partout sauf dans les puits quantiques où nous utiliserons le modèle ("*capture-escape*") décrit plus loin.

3.2.4 Mécanismes de génération/recombinaison

Dans un semiconducteur à l'équilibre les concentrations en électrons et en trous sont reliées par la loi d'action de masse

$$n_0 p_0 = n_i^2\quad (3.13)$$

Lorsque le semiconducteur est hors-équilibre, par injection électrique ou absorption de photons, les concentrations en porteurs n et p sont déviées de leurs valeurs à l'équilibre n_0 et p_0 . Les mécanismes de génération/recombinaison sont tous les processus qui permettent au système de retrouver ses paramètres d'équilibre et permettent de déterminer les termes $G_{n,p}$ et $R_{n,p}$ dans les équations 3.7. De façon très générale, nous distinguons deux types de recombinaisons dans un semiconducteur :

- La recombinaison dite *directe bande à bande* où un électron de la bande de conduction franchit la bande interdite vers un état inoccupé de la bande de valence.
- Et la recombinaison *indirecte* où l'électron de la bande de conduction transite par un niveau profond dans la bande interdite avant de se recombiner avec un trou de la bande de valence.

Lors de la recombinaison, une énergie égale à l'énergie de la paire électron/trou est ré-émise au réseau cristallin, soit sous forme de radiation par émission d'un ou plusieurs photons ; soit sous forme de chaleur par émission de phonons. Parmi les recombinaisons, il convient également de différencier les recombinaisons radiatives et les recombinaisons non radiatives qui sont à l'origine de la perte d'efficacité de la LED. Nous classons ces dernières en cinq catégories :

- les recombinaisons SRH
- les recombinaisons Auger
- les recombinaisons par impact électronique
- les recombinaisons à la surface
- les transitions par effet tunnel

Recombinaisons radiatives

Les recombinaisons radiatives sont des recombinaison inter-bandes. En dehors des puits quantiques elles sont introduites par le modèle **COPT** et s'expriment par l'équation :

$$R^{\text{OPT}} = B (np - n_i^2) \quad (3.14)$$

avec n et p les concentrations en électrons et en trous et B le coefficient de recombinaison bimoléculaire. Pour les semiconducteurs III-V à gap direct, le facteur B prend typiquement des valeurs comprises entre $10^{-11}\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ et $10^{-9}\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. Dans nos simulations nous choisissons $B=1.0^{-11}\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$. Le taux de recombinaisons radiatives dans les puits quantiques est quant à lui déterminé automatiquement par le modèle k-p inclus dans le simulateur qui sera décrit par la suite.

Recombinaisons SRH

Les recombinaisons de Shockley-Read-Hall [210] [211](ou recombinaisons SRH) sont le premier type de recombinaisons non radiatives. Elles ont lieu en présence d'impuretés ou de défauts dans la bande interdite du semiconducteur qui créent des niveaux piège. Ce processus de recombinaison a lieu en deux étapes : [22]

- Une impureté (représentée par un niveau piège) capture un électron ou un trou (figures 3.4 a) et 3.4 c))
- Cette même impureté va ensuite capturer un trou ou un électron dans l'autre bande, entraînant la disparition (figure 3.4 b) ou la création (figure 3.4 d)) d'une paire électron/trou dans la bande de conduction.

Le taux de recombinaison SRH est calculé dans ATLAS à l'aide de l'équation suivante [211] :

$$R_{\text{SRH}} = -\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{np - n_i^2}{\tau_n(p + p_T) + \tau_p(n + n_T)} \quad (3.15)$$

où n et p sont les concentrations des électrons et des trous, n_i la concentration de porteurs intrinsèques, T la température en Kelvin. n_T, p_T sont les concentrations en électrons et en trous à l'équilibre dans le cas où le niveau piège coïncide avec le niveau de Fermi, $E_T = E_{F,n} = E_{F,p}$ [212] :

$$\begin{aligned} n_T &= N_c F_{1/2} \left(\frac{E_T - E_c}{k_B T} \right) \\ p_T &= N_v F_{1/2} \left(-\frac{E_T - E_v}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (3.16)$$

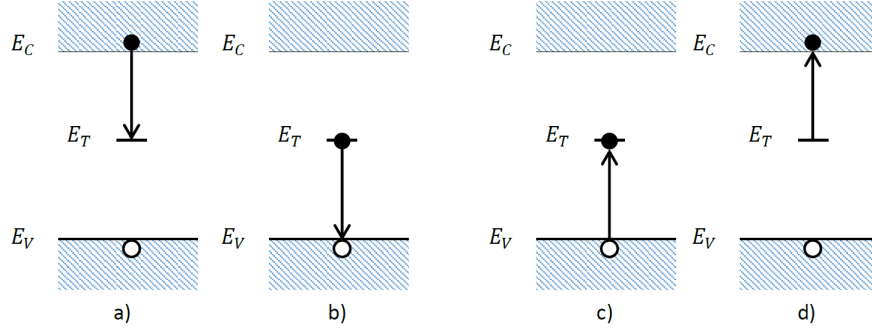


Figure 3.4 – Processus de recombinaison SRH dans un semiconducteur. L'électron est représenté par un cercle plein noir et le trou par un cercle vide. Les figure a) et b) décrivent la recombinaison et les figures c) et d) la génération d'une paire électron/trou. [22]

τ_n et τ_p sont les durées de vie des électrons et des trous et sont définis par l'utilisateur. Les valeurs données dans la littérature pour τ_n et τ_p varient généralement de 30 ns [213] [214] à 500 ns [215] [216] et sont fonction de la qualité du matériau épitaxié [48] [54] [217].

Dans les simulations de cette thèse nous choisissons $\tau_n = \tau_p = 200$ ns, ce qui permet de reproduire les caractéristiques d'une LED bleue standard telle que celle décrite par Piprek dans [208].

Recombinaisons Auger

Le deuxième mécanisme de recombinaisons non-radiatives est la recombinaison Auger qui est décrite comme un mécanisme à trois entités :

- Soit deux électrons et un trou (un électron et un trou se recombinent et transfèrent l'énergie de cette recombinaison à un électron), processus *eeh*.
- Soit deux trous et un électron (un électron et un trou se recombinent et transfère l'énergie à un trou, processus *ehh*).

La recombinaison peut être directe ou indirecte. Dans le cas d'une recombinaison directe, le porteur qui reçoit l'énergie de la recombinaison change de niveau d'énergie. Cette recombinaison est très faible dans les matériaux à large bande interdite. Dans le cas de la recombinaison indirecte, le changement de niveau d'énergie nécessite l'absorption ou l'émission d'un phonon, permettant l'accès à plus de niveaux d'énergie. Dans les semiconducteurs purs, les recombinaisons Auger assistées par des phonons sont les plus importantes. Dans les semiconducteurs fortement dopés, les recombinaisons assistées par des impuretés sont prédominantes. La figure 3.5 illustre les processus *eeh* directs et indirects.

Les recombinaisons Auger sont prises en compte dans notre simulation grâce au modèle **Auger** et s'expriment par l'équation [219] :

$$R_{\text{Auger}} = C_n (n^2 p - n n_i^2) + C_p (p^2 n - p n_i^2) \quad (3.17)$$

Les coefficients C_n et C_p sont respectivement les coefficients Auger pour les processus *eeh* et *ehh*. La valeur de ces coefficients est importante car ils déterminent la contribution de la recombinaison Auger par rapport aux recombinaisons SRH et ont un fort impact sur la perte d'efficacité de la LED. La détermination expérimentale des coefficients C_n/C_p reste néanmoins problématique et les résultats varient entre 10^{-34} et 10^{-29} [54] [216] [214]. Un choix judicieux des couples $(\tau_n/\tau_p, C_n/C_p)$ permet au final d'obtenir des résultats de simulation proches de la réalité physique. Conformément aux choix de Piprek *et al.* [208], dans ce travail de thèse nous choisissons des coefficients C_n et C_p égaux à 2.4×10^{-31} .

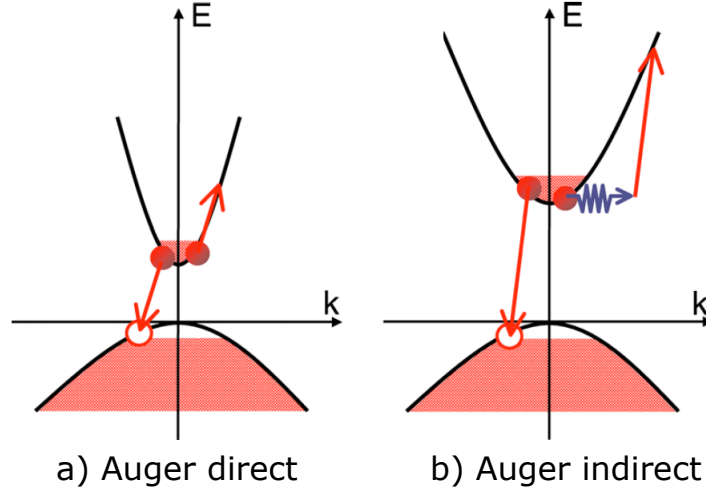


Figure 3.5 – Processus de recombinaison Auger eeh a) direct et b) indirect. [218]

Recombinaisons par impact électronique

L'ionisation par impact électronique est le processus inverse de la recombinaison Auger. Lorsque le champ électrique dans une région est suffisamment important, des électrons (ou des trous) acquérant suffisamment d'énergie cinétique peuvent entrer en collision avec un électron de la bande de valence, exciter ce dernier jusqu'à un niveau de la bande de conduction et créer une paire électron/trou. La forme générale du taux de génération d'ionisation par impact G est donné par [220] [221]

$$G = \frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = \alpha_n J_n + \alpha_p J_p \quad (3.18)$$

où $\alpha_{n,p}$ sont les coefficients d'ionisation et $J_{n,p}$ les densités de courant, respectivement, des électrons et des trous. ATLAS dispose de différents modèles pour décrire ces coefficients dont celui de Chynoweth [221] :

$$\alpha_{n,p}(E) = a_{n,p} \exp\left(-\frac{b_{n,p}}{E}\right) \quad (3.19)$$

$a_{n,p}$ et $b_{n,p}$ dépendant du matériaux considéré. L'ionisation par choc est importante en tension inverse ($V < 0$) et négligeable en tension directe ($V > 0$). Pour prendre en compte les recombinaisons par ionisation dans ATLAS il faut spécifier la commande **impact**.

Recombinaisons à la surface

A la surface des semiconducteurs, les liaisons pendantes ("dangling bonds") sont nombreuses, agissent comme des défauts et induisent dans la bande interdite des états de pièges, accessibles aux électrons [222] [223]. Le modèle des recombinaisons à la surface est basé sur le modèle SRH développé par Fitzgerald et Grove [222] et le taux de recombinaison est défini par l'équation [212] :

$$R_{surf} = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\tau_p^{surf} [n_s + n_T] + \tau_n^{surf} [p_s + p_T]} \quad (3.20)$$

où l'indice s fait référence à la surface du semiconducteur. n_s, p_s sont les concentrations de porteurs à la surface et n_T, p_T sont définis par les équations 3.16. $\tau_p^{surf}, \tau_n^{surf}$ sont liés à la densité

superficielle N_T de l'état d'énergie E_T [222] [223]. Ces recombinaisons deviennent dominantes lorsque le rapport entre la surface et le volume d'un semiconducteur est important, par exemple dans les nanofils [224]. La densité d'états de surface susceptibles d'induire les recombinaisons de surface peut être limitée en passivant la surface du semiconducteur [225]. Pour prendre en compte les recombinaisons à la surface dans ATLAS il est nécessaire de spécifier la commande **interface**.

Transitions par effet tunnel

Sous l'influence d'un champ électrique, les électrons peuvent transiter de la bande de valence à la bande de conduction d'une jonction $p-n$ par effet tunnel [226] [227] [228]. L'effet tunnel peut être assisté par des niveaux pièges, similaire à une recombinaison SRH [228] (voir figure 3.6 a)) ou direct (de type Zener) [227] (voir figure 3.6 b)).

Les transitions directes sont appelées transitions "band to band tunneling" et le taux de transi-

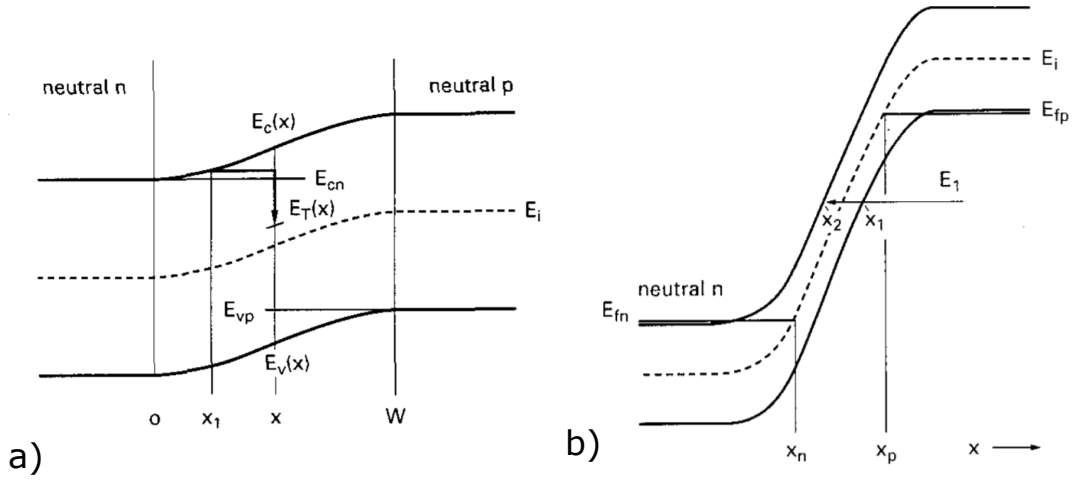


Figure 3.6 – Processus de recombinaison par effet tunnel eeh a) indirect et b) direct. [228]

tions tunnel est donné par [226] :

$$R_{bbt} = -B \times F^\sigma \times D(F, E, E_{fn}, E_{fp}) \times \exp\left(-\frac{F_0}{F}\right) \quad (3.21)$$

Les valeurs pour σ , $D(F, E, E_{fn}, E_{fp})$ et F_0 dépendent du modèle de transition bande à bande spécifié dans ATLAS.

Le taux de recombinaisons assistées par des niveaux de pièges est quant à lui donné par [226] [229]

$$R_{trap} = \frac{np - n_i^2}{\frac{\tau_n}{1+\Gamma_n}(p + p_T) + \frac{\tau_p}{1+\Gamma_p}(n + n_T)} \quad (3.22)$$

Les facteurs Γ_n et Γ_p modélisent les effets du champ électrique. Lorsque le champ électrique est faible, les facteurs $\Gamma_{n,p}$ sont négligeables par rapport à l'unité et l'expression 3.22 revient à l'équation 3.15 des recombinaisons SRH. Lorsque le champ électrique est important et les transitions tunnel activées, ces facteurs sont calculés par les formules 5a, 5b et 7 de la référence [226].

Dans la suite de ce travail les mécanismes de transition par effet tunnel ne seront pas pris en

compte. En effet, la méconnaissance des paramètres nécessaires à la description de ce mécanisme risquerait de fausser les résultats obtenus.

3.2.5 Contrainte et polarisation

La polarisation aux interfaces est la somme des polarisations spontanées et piézoélectriques

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{sp}} + P_{\text{PZ}} \quad (3.23)$$

La polarisation piézoélectrique est donnée par la relation

$$P_{\text{PZ}} = 2 \frac{a - a_0}{a_0} \times \left(e_{31} - \frac{C_{13}}{C_{33}} e_{33} \right) \quad (3.24)$$

avec e_{33} et e_{31} les constantes piézoélectriques (C.m^2), C_{33} et C_{13} les constantes élastiques (MPa), a et a_0 les paramètres de maille dans le plan pour la structure contrainte et à l'équilibre (\AA). Comme les matériaux GaN, AlN et InN sont présents dans la bibliothèque matériaux de ATLAS, leurs paramètres sont connus. ATLAS utilise les valeurs calculées par Bernardini *et al.* [14] rappelées dans le tableau 1.3 de la page 18. Le modèle **calc.strain** permet de tenir compte du désaccord de maille entre les matériaux et le modèle **polarization** calcule les polarisations des différents matériaux.

Dans les hétérojonctions à base de GaN, le champ de polarisation totale P_{totale} peut être écranté par des porteurs de charge libres [230]. Pour tenir compte de ce phénomène, la valeur de la polarisation utilisée dans les simulations est multipliée par un coefficient de proportionnalité k , spécifié par la commande **polar.scale**. Ce facteur peut varier de 20% [95] à 80% [231]. Dans les simulations des LED à base de GaN, la valeur typiquement utilisée est 50% [232]. Pour les simulations présentées dans ce travail, ce facteur est égal à 50%. Le signe du facteur k varie en fonction de la polarité du matériau : il est positif pour une polarité Ga et négatif pour une polarité N. Pour les simulations présentées dans ce travail, ce facteur est égal à 50% et la polarité choisie est Ga .

3.2.6 Offset de bandes

Un autre paramètre important dans les simulations d'hétéro-jonctions est le rapport entre le décalage des bandes d'énergie de conduction, appelé "*offset de bandes*" ΔE_c et la différence de l'énergie du gap des matériaux constituant l'hétérojonction ΔE_g . La valeur de ce paramètre est affectée par la commande **align**.

Pour les LED à base de GaN possédant une couche de blocage électronique (EBL), ce paramètre est d'autant plus important qu'il conditionne la hauteur de la barrière d'AlGaIn empêchant la fuite des électrons du côté p [46] [233]. Dans une hétérojonction AlGaIn/GaN la valeur de ce rapport $\text{align} = \Delta E_c / \Delta E_g$ est égale à 0.6 [234][232]. Ce qui signifie que 60% de la différence de gap entre AlGaIn et GaN est affecté à la bande de conduction. La valeur de ce rapport dans une hétérojonction InGaIn/GaN n'est pas encore mesurée mais ATLAS utilise par défaut la valeur 0.7. Le calcul des offset de bandes dans notre simulation utilise la méthode des affinités électroniques [209].

3.2.7 L'ionisation des porteurs

Avec l'activation du modèle **incomplete** ATLAS prend en compte de l'ionisation incomplète des porteurs caractérisée par les énergies d'activation E_d et E_a des donneurs et des accepteurs.

Les concentrations en donneurs et en accepteurs ionisés sont données par les équations suivantes [209] :

$$\begin{aligned} N_d^+ &= \frac{N_d}{1 + 2 \frac{n}{N_c} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T}\right)} \\ N_a^- &= \frac{N_a}{1 + 4 \frac{p}{N_v} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \end{aligned} \quad (3.25)$$

L'énergie d'activation des donneurs est prise égale 20 meV et l'énergie d'activation des accepteurs varie linéairement avec la concentration d'aluminium dans la couche d'AlGa_N, de 170 meV pour le GaN à 470 meV pour l'AlN [208][235].

3.2.8 Prise en compte des effets quantiques

Afin de déterminer les états d'énergie liés des puits quantiques nous introduisons le modèle du puits quantique parabolique. La résolution de l'équation de Schrödinger donne une description quantique des états d'énergie liés dans le puits quantique. Les masses effectives et les paramètres de bandes découlent alors du modèle k-p 3 bandes pour les matériaux de type Wurtzite contraints, initialement développé par Chuang et Chang [236][237], et incrémenté dans le code de simulation par la commande `wz.kp`.³

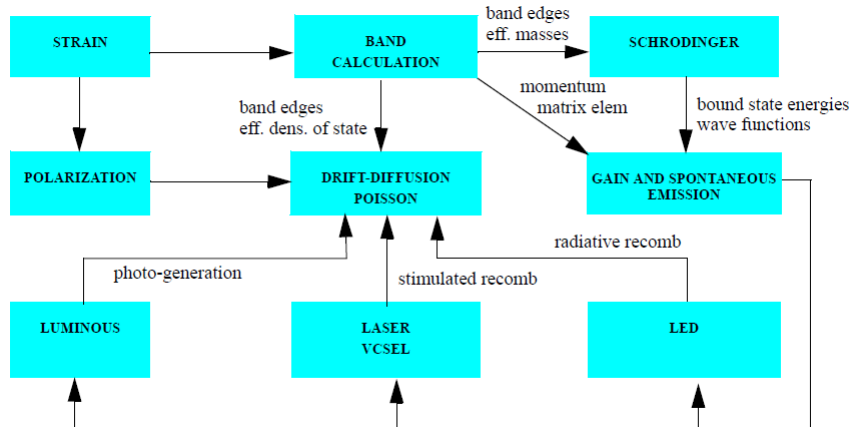


Figure 3.7 – Principe de simulation des dispositifs optoélectroniques dans ATLAS

Définition du puits quantique

Pour qu'une zone donnée soit traitée par ATLAS comme un puits quantique il faut lui appliquer la commande `qw` dans REGION ou MATERIAL. L'orientation et la dimension du puits, définie par la commande `SP.GEOMETRY`, est par défaut 1DY. Si des régions définies par `qw` sont adjacentes et dans la même direction, elles seront traitées comme un puits quantique unique formé de différents matériaux.

3. En physique du solide, la théorie k-p est basée sur la théorie des perturbations de la mécanique quantique. C'est une méthode empirique pour calculer la structure de bande et les propriétés des solides cristallins, appliquée dans le contexte du modèle de Lüttinger-Kohn [238][239] et du modèle de Kane [240].

La discrétisation de l'espace pour l'ensemble de la structure LED peut être affinée dans les puits l'aide des commandes **WELL.NX**, **WELL.NY** et **WELL.NZ**. Seul **WELL.NY** sera utilisé dans notre simulation.

Émission spontanée dans les puits

La connaissance des états d'énergie liés permet à ATLAS de calculer les recombinaisons spontanées. Pour les inclure dans les équations de continuité, il faut utiliser le modèle **SPONTANEOUS**. Si le module **LED** est rajouté, la puissance lumineuse provenant de cette région sera elle aussi calculée et sauvegardée par le programme.

Le taux d'émission spontanée par unité d'énergie $\hbar\omega$ est donné par l'équation

$$r_{spont}(h\omega)^\nu = \left(\frac{n_r q^2 \omega}{\pi \hbar c^3 \epsilon_0 m_0^2} \right) \sum_{n,m} \int \rho_r^{2D}(E) \frac{\Gamma/(2\pi)}{(E - \hbar\omega)^2 + (\Gamma/2)^2} f_c^n (1 - f_\nu^m) \|I_{m,n}\|^2 \|M_b^\nu\|^2 dE \quad (3.26)$$

où :

- ν désigne la polarisation TE ou TM
- $\rho_r^{2D} = m_r / \pi \hbar^2 L_z$ est la densité d'états à deux dimensions
- m_r est la masse réduite
- n_r est l'indice de réfraction du matériau
- $I_{m,n}$ est l'intégrale de recouvrement entre la fonction d'onde des trous et celle des électrons
- M_b^ν un élément matriciel dépendant de la polarisation
- Γ est l'étalement spatial dû à la forme Lorentzienne des fonctions
- f fait référence à la distribution de Fermi-Dirac

Les détails sur le calcul du taux d'émission spontanée sont disponibles dans [209].

Modèle Capture-Escape

L'approche standard pour simuler le comportement d'une LED consiste à utiliser le modèle de transport *drift-diffusion*. Dans les puits quantiques le simulateur résout l'équation de Schrödinger-Poisson de manière itérative et utilise ensuite le résultat pour calculer l'émission spontanée à partir des masses effectives du modèle k-p. Néanmoins, le modèle *drift-diffusion* seul ne reflète pas le comportement réel des porteurs de charges dans le puits quantique et les barrières. En effet, ce modèle suppose que les porteurs liés (notés 2D) du puits sont en équilibre avec les porteurs des couches massives (*bulk*, notés 3D) et ne fait aucune différence entre eux dans les équations. Cette simplification est à l'origine d'un certain nombre de comportements non réalistes observés lors des simulations par ATLAS [241]. Pour cette raison, un nouveau modèle a été développé par SILVACO [209] [241]. Ce modèle, appelé **capture-escape model**, et incrémenté par la commande **well.capt**, calcule de manière exacte la densité des porteurs liés 2D dans le puits en détaillant le taux de capture des porteurs de la barrière vers le puits et la fuite des porteurs du puits vers la barrière.

Dans ce modèle les équations de continuité dans les barrières (équations 3.7) sont modifiées de la façon suivante :

$$\frac{\partial n^{3D}}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_n + (G_n - R_n) - R_{capt,n}^{3D \rightarrow 2D} \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial p^{3D}}{\partial t} = -\frac{1}{q} \text{div} \vec{J}_p + (G_p - R_p) - R_{capt,p}^{3D \rightarrow 2D} \quad (3.28)$$

n^{3D} représente la densité des porteurs "bulk" dans les barrières et $R_{capt,p}^{3D \rightarrow 2D}$ est le taux de capture de ces porteurs 3D par le puits 2D. L'équation de continuité des porteurs 2D du puits quantique devient quant à elle :

$$\frac{\partial n^{2D}}{\partial t} = \frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_n^{2D} - R_{sp} + R_{capt,n}^{3D \rightarrow 2D} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial p^{2D}}{\partial t} = -\frac{1}{q} \operatorname{div} \vec{J}_p^{2D} - R_{sp} + R_{capt,p}^{3D \rightarrow 2D} \quad (3.30)$$

Le taux de capture $R_{capt,n,p}^{3D \rightarrow 2D}$ est donné par la relation

$$R_{capt,n,p}^{3D \rightarrow 2D} = \frac{(n,p)^{3D}}{\tau_{n,p}^{capt}} \sum_{\nu} \left(1 - f(E_{F,\nu}^{2D}, E_{\nu}) \right) \left[1 - \exp\left(\frac{E_{F,\nu}^{2D} - E_F^{3D}}{k_B T} \right) \right] \quad (3.31)$$

où n^{3D} est la densité de porteurs "bulk" 3D, $\tau_{n,p}^{capt}$ est le temps de capture, $E_{F,\nu}^{2D}$ est le niveau de Fermi de la sous-bande ν , E_F^{3D} est le niveau de Fermi local du bulk et E_{ν} est la sous-bande d'énergie. La somme est effectuée sur toutes les sous-bandes d'énergie. f est la fonction de Fermi-Dirac. $\tau_{n,p}$ est fixé par l'utilisateur et nous choisissons ici $\tau_n^{capt} = \tau_p^{capt} = 700$ fs [242][216].

Lorsque le modèle **capture escape** est activé, la commande **well.wwspond** permet de prendre en compte les recombinaisons spontanées pouvant advenir entre les états liés de deux puits adjacents. Cette commande est particulièrement utile pour les puits quantiques de type II tels que les puits InGaN/ZnGeN₂ que nous allons considérer par la suite [209].

Les phénomènes de recombinaisons non-radiatives (type SRH, et Auger) sont également pris en compte par les commandes **capt.srh** et **capt.auger**. Les temps de vie des porteurs, définis par les commandes **capt.srh.taup** et **capt.srh.taun** sont pris égaux aux temps de vie standards τ_n et τ_p définis dans l'équation 3.15. Il en est de même pour les coefficient Auger **capt.augerp** et **capt.augern**, égaux à C_p et C_n de l'équation 3.17.

3.3 Simulation du comportement d'une LED bleue standard

L'objet de cette section n'est pas de décrire en détail les LED bleues modélisées avec SILVACO/ATLAS mais d'en présenter les principales caractéristiques électro-optiques en vue de l'ajout d'une couche de ZnGeN₂ dans la zone active.

3.3.1 LED à multipuits quantiques (MQW)

Cette partie présente les résultats de la simulation de la LED standard illustrée sur la figure 3.3 avec les modèles et les paramètres matériaux décrits plus haut. La zone active de cette LED comporte cinq puits quantiques de 30 Å (3 nm) d'épaisseur composés d'InGaN à 16% d'indium. Le diagramme de bandes du système à l'équilibre est représenté sur la figure 3.8.

La figure 3.9 illustre le diagramme de bandes pour une densité de courant égale à 1A/cm². L'insert représente un des puits quantiques et les fonctions d'ondes des électrons et des trous y sont représentées. Nous pouvons noter la pente des bandes de conduction et de valence plus importante dans le puits quantique lorsque $V \neq 0$. Ce phénomène entraîne une séparation spatiale des fonctions d'ondes, plus connue sous le nom d'*effet Stark*, responsable de la chute d'efficacité des LED lorsque la densité de courant augmente. Dans le cas des LED bleues cette pente reste faible mais elle augmente avec la concentration d'indium dans l'InGaN.

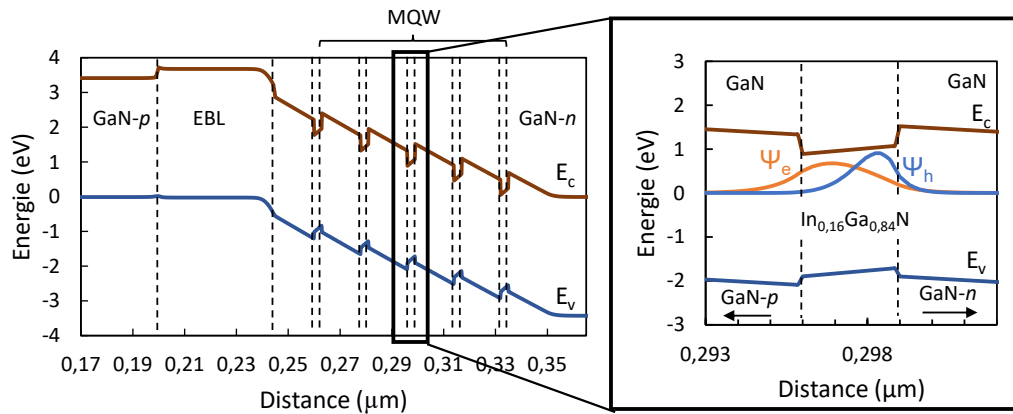


Figure 3.8 – Diagramme de bandes de la LED à l'équilibre ($V=0V$)

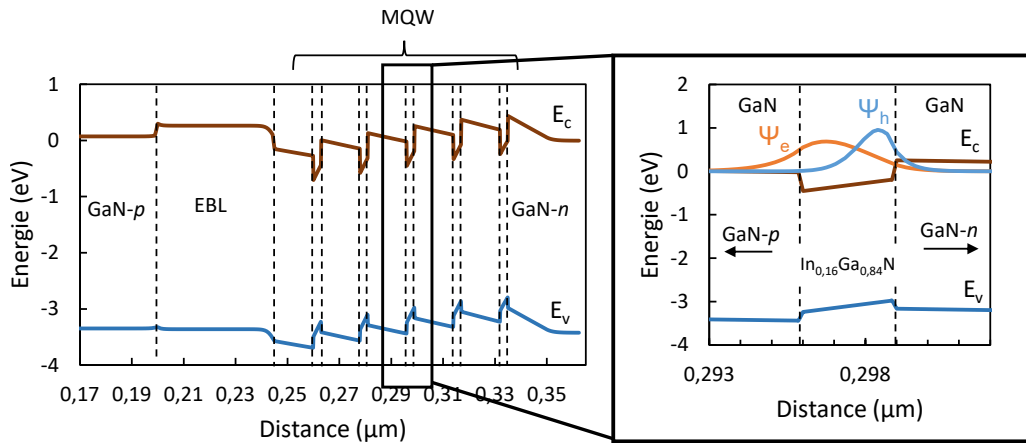


Figure 3.9 – Diagramme de bandes de la LED pour une densité de courant égale à $1 A/cm^2$ et zoom sur un des puits quantiques.

Caractéristiques J(V) et L(J)

Lors de nos simulations nous nous attacherons tout d'abord à étudier les comportements électriques et lumineux des architectures LED à travers les caractéristiques J(V) (ou V(J)) et L(J). La figure 3.10 illustre les caractéristiques V(J) et L(J) de la LED bleue simulée. Le détail de la caractéristique J(V) est quant à lui visible en figure 3.11.

Nous notons tout d'abord que la LED présente une tension de seuil de l'ordre de 3.1 V. La tension de seuil est la tension minimale à appliquer pour que la LED émette de la lumière. Sa valeur dépend essentiellement du gap des semiconducteurs formant la LED mais aussi de son architecture. La tension de seuil a tendance à augmenter avec le nombre de puits quantiques de la LED [241]. La puissance lumineuse de sortie L est une fonction croissante de la densité de courant et atteint une valeur de 125 mW pour une densité de courant de $200 A/cm^2$.

D'après la figure 3.11, il semble que la caractéristique J(V) puisse être décomposée en 5 régimes, notés A, B, C, D et E et représentés par des lignes verticales noires en pointillés. Ces régimes correspondent vraisemblablement aux différents mécanismes de transports dans la LED suggérés par Hirsch et Barrière [243].

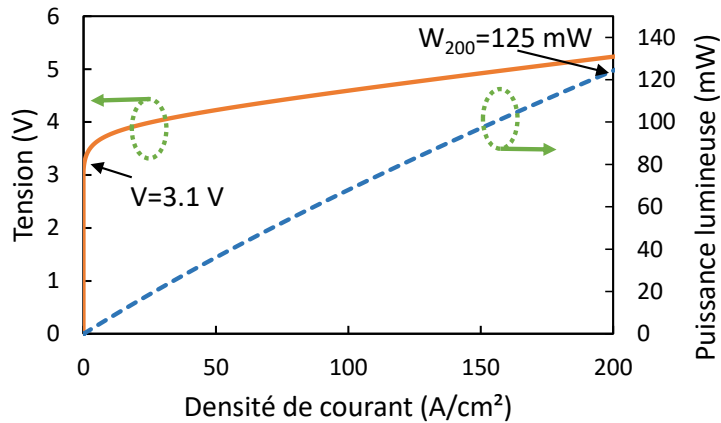


Figure 3.10 – Caractéristiques $V(J)$ et $L(J)$ de la LED standard à multipuits émettant dans le bleu.

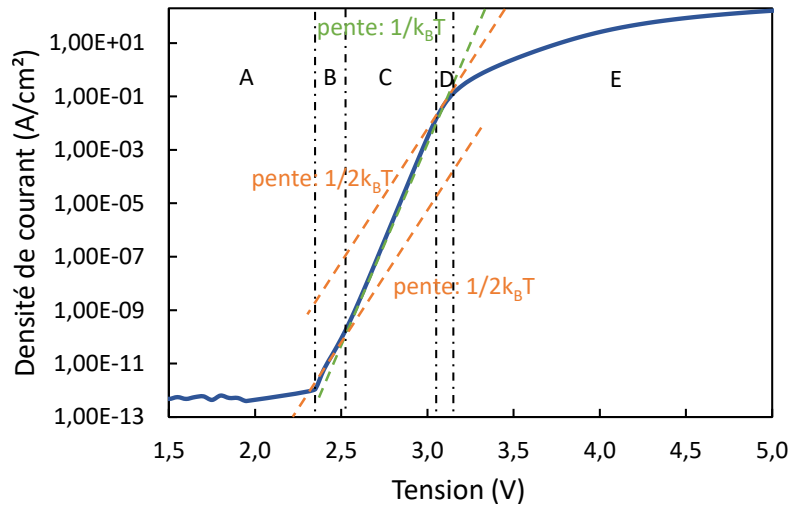


Figure 3.11 – Caractéristique $J(V)$ de la LED standard à multipuits émettant dans le bleu.

Régime A Le premier régime correspond à des tensions inférieures à 2.4V. Dans ce régime, les fluctuations de la densité de courant sont dues au bruit numérique de la simulation causé par le choix d'une précision de calcul moyenne. Augmenter la précision de calcul permettrait de limiter les effets de bruits mais engendrerait une augmentation conséquente du temps de calcul. Dans la littérature, ce premier régime correspondant au premier régime décrit par Hirsch et Barrière. Pour de très faibles tensions, le courant est assimilable à un courant de fuite dans une résistance [243].

Régime B et C Les régimes B et C, respectivement pour des tensions comprises entre 2.4 et 2.5 V et 2.5 et 3 V, correspondent au deuxième régime décrit par Hirsch et Barrière. Dans ces deux régimes, la densité de courant est une fonction exponentielle de la tension. En échelle semi-logarithmique, la pente de la caractéristique dans le régime B est $1/2k_B T$ et $1/k_B T$ dans le régime C. Ce comportement semble indiquer que le courant dans le premier sous-domaine est dominé par un courant de génération-recombinaison type SRH alors que le second sous-domaine est dominé par un courant de *drift-diffusion* [243].

Régime D Dans le domaine D, pour des tensions comprises entre 3 et 3.1 V le courant augmente toujours exponentiellement avec la tension mais avec une pente plus faible égale à $1/2k_B T$.

Régime E Le dernier régime correspond aux fortes tensions. La caractéristique n'est plus une fonction exponentielle de la tension appliquée mais semble atteindre un régime de saturation. Ce domaine correspond au troisième régime introduit par Hirsch et Barrière [243].

Efficacité quantique externe

L'efficacité quantique externe EQE ("*External Quantum Efficiency*, en anglais) définie par le rapport :

$$\text{EQE} = \frac{\text{nombre de photons sortant de la LED par seconde}}{\text{nombre d'électrons injectés dans la LED par seconde}} = \frac{P/(h\nu)}{I/q} \quad (3.32)$$

L'efficacité quantique externe peut être décomposée en deux termes :

$$\text{EQE} = \text{IQE} \cdot \eta_{\text{Extraction}} \quad (3.33)$$

Le graphe 3.12 représente la valeur de coefficient d'extraction de différentes LED [6]. Dans ce manuscrit et conformément à ce que nous pouvons trouver dans la littérature [208], l'efficacité d'extraction des LED simulées est supposée constante, égale à 80%. Le rendement des LED simulées sera donc égal à

$$\text{EQE} = 0.8 \cdot \text{IQE} \quad (3.34)$$

La figure 3.13 illustre l'efficacité quantique externe de la LED standard en fonction de a) la ten-

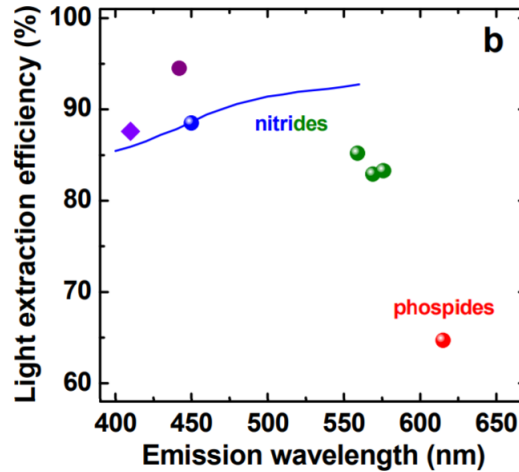


Figure 3.12 – Efficacité d'extraction de différentes LED calculée par S. Karpov [6]

sion et de la densité de courant b). La figure c) correspond, elle, à l'efficacité quantique externe en fonction de la densité de courant en échelle semi-logarithmique en x . L'efficacité quantique externe est une fonction croissante jusqu'à une tension égale à 3.1 V, qui correspond approximativement à la tension de seuil de la LED puis elle décroît avec la tension. La valeur maximale de l'EQE est de 0.73 (73%). Le tracé en échelle semi-logarithmique permet de déterminer avec

précision la densité de courant correspondant au maximum de l'EQE, ici $j=1 \text{ A/cm}^2$. Nous pouvons également mesurer la décroissance de l'efficacité ("*droop*") à 100 A/cm^2 : pour une densité de courant égale à 100 A/cm^2 , l'EQE est de 0.57, soit un "*droop*" de 22% par rapport à la valeur maximale. Cette valeur est en adéquation par rapport aux EQE de la littérature et notamment celles mesurées par Liu *et al.* pour les LED bleues [37].

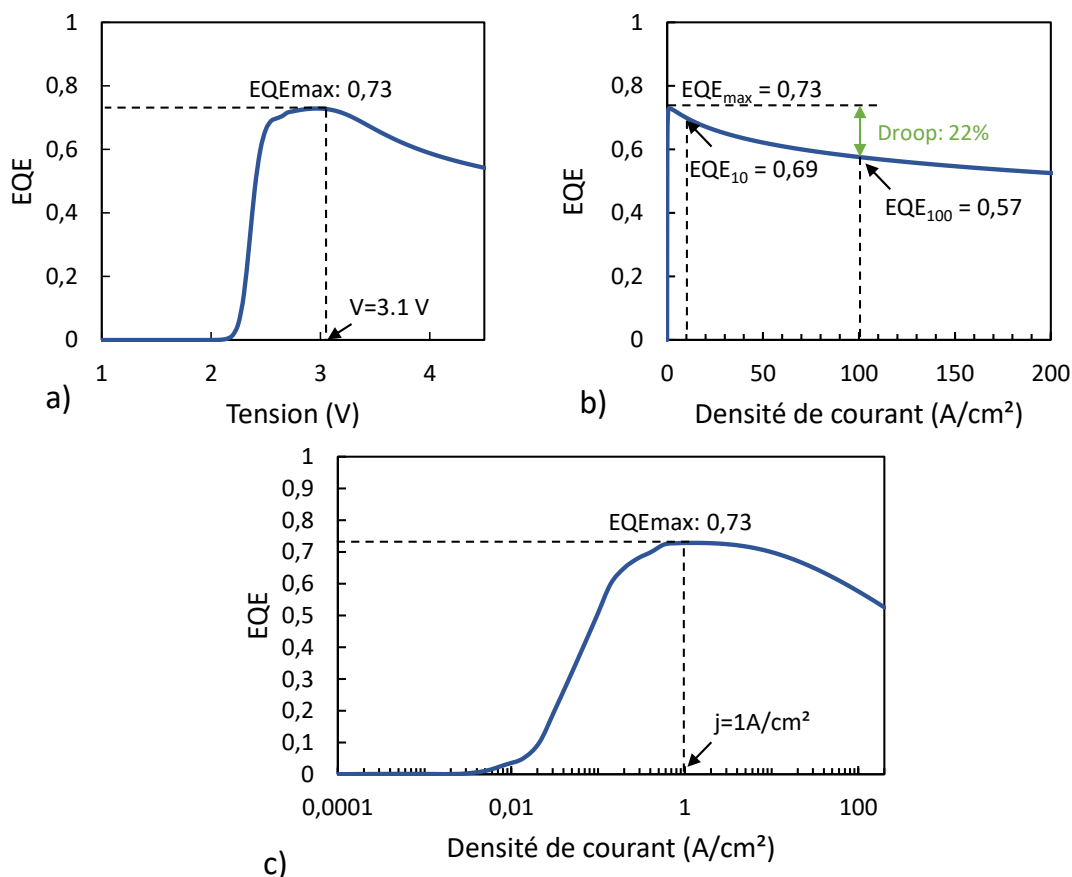


Figure 3.13 – Efficacité quantique externe de la LED standard à multipuits quantiques émettant dans le bleu en fonction de la densité de courant.

3.3.2 Cas de la LED à un seul puits quantique

Bien que les LED réelles comportent en général entre 4 et 6 puits quantiques, nous ne considérerons par la suite uniquement des LED à un seul puits quantique (SQW). La LED standard à un seul puits quantique sera donc la LED de référence pour l'ensemble de ce manuscrit. Ceci permettra d'éviter les problèmes de convergence des simulations lors de l'ajout de la couche de ZnGeN_2 et de limiter les temps de calcul. Dans cette partie nous allons donc voir quelles sont les caractéristiques de la LED standard bleue à un puits quantique. La structure de la LED étudiée ici est identique à celle présentée précédemment hormis pour la zone active qui ne comporte qu'un seul puits d' InGaN à 16% d'indium d'épaisseur 30 \AA .

Diagramme de bandes et émission spontanée

Les figures 3.14 et 3.15 illustrent les diagrammes de bandes de cette LED à l'équilibre et à une densité de courant égale à 1 A/cm^2 .

La figure 3.16 illustre l'émission spontanée de la LED. Le graphique 3.16 a) représente la zone

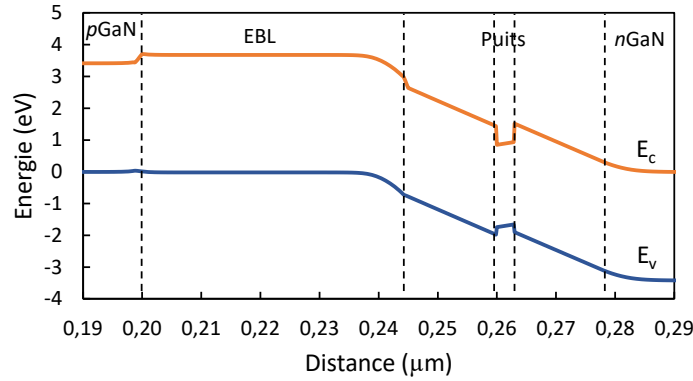


Figure 3.14 – Diagramme de bandes pour la LED à simple puits quantique à l'équilibre.

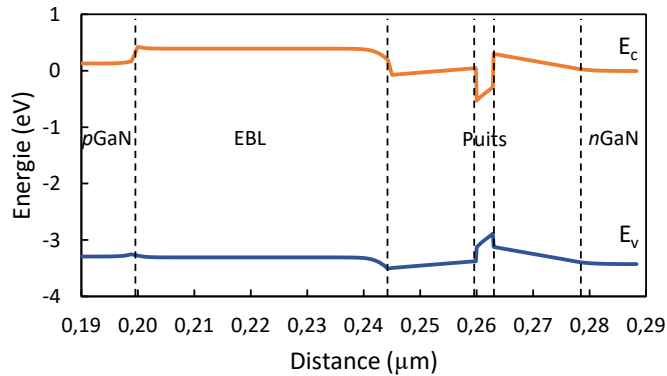


Figure 3.15 – Diagramme de bandes pour la LED à simple puits quantique pour une densité de courant égale à 1 A/cm^2 .

active de la LED à simple puits quantique. Les fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h ainsi que les niveaux d'énergie y sont également représentés. $1e$ et $2e$ correspondent aux premiers niveaux excités de la bande de conduction et $1hh$, $2hh$ aux niveaux excités de la bande de valence des trous lourds ("heavy hole"). La transition entre les niveaux $1e$ et $1hh$ d'énergie $E_{1e \rightarrow 1hh}$ est responsable du pic d'émission spontanée. Ainsi, la position du pic d'émission spontanée est entièrement déterminée par la position des niveaux d'énergie $1e$ et $1hh$. Cette remarque est fondamentale pour la suite de notre travail puisque l'introduction de la couche de ZnGeN_2 va entraîner un décalage des niveaux d'énergie et donc un décalage de la longueur d'onde d'émission de la LED.

Le graphique 3.16 b) représente le spectre d'émission spontanée de la LED pour différentes densités de courants comprises entre 1 A/cm^2 et 200 A/cm^2 . L'émission de la LED n'est pas monochromatique mais présente tout de même un maximum pour une longueur d'environ 464 nm .

Le graphique 3.16 c) représente le taux de recombinaisons radiatives (émission spontanée) et est obtenue en intégrant le spectre d'émission spontanée sur l'ensemble des longueurs d'onde. Ce

taux est égal à $5.5 \times 10^{28} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour une densité de courant de 200 A/cm^2 .

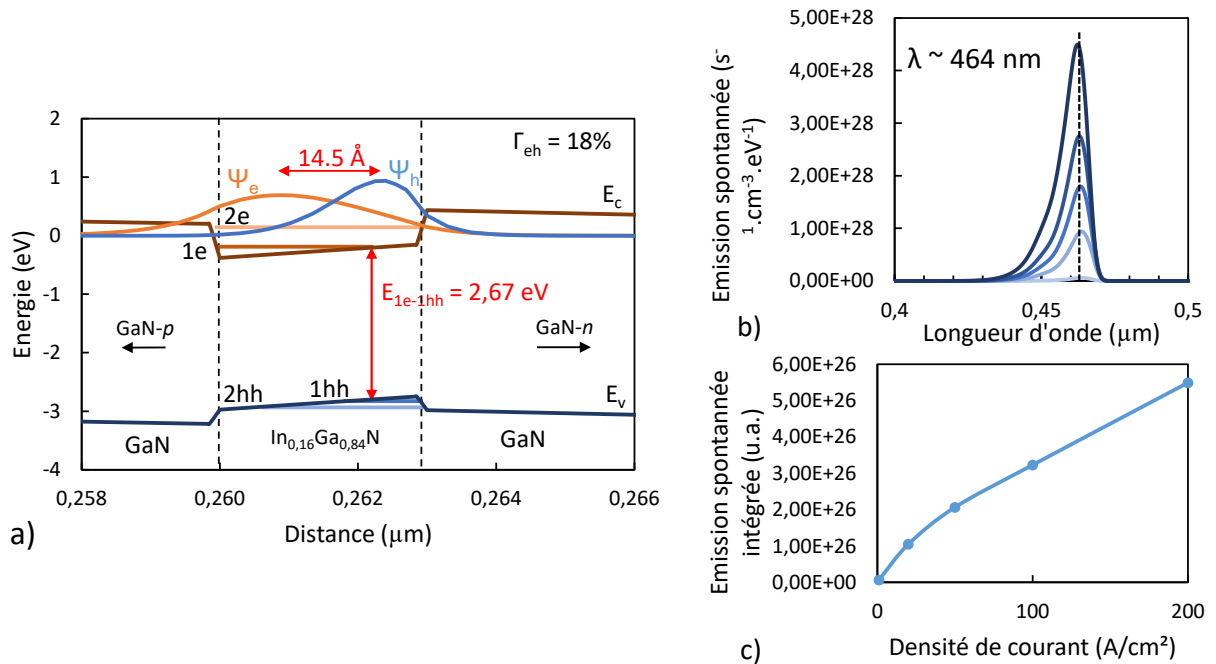


Figure 3.16 – a) Schéma de la zone active et des niveaux d'énergie pour une densité de courant égale à 1 A/cm^2 b) Spectre d'émission spontanée pour des densités de courant de 1 A/cm^2 , 20 A/cm^2 , 50 A/cm^2 , 100 A/cm^2 et 200 A/cm^2 . c) Taux de recombinaisons radiatives (Émission spontanée intégrée)

Caractéristiques électriques

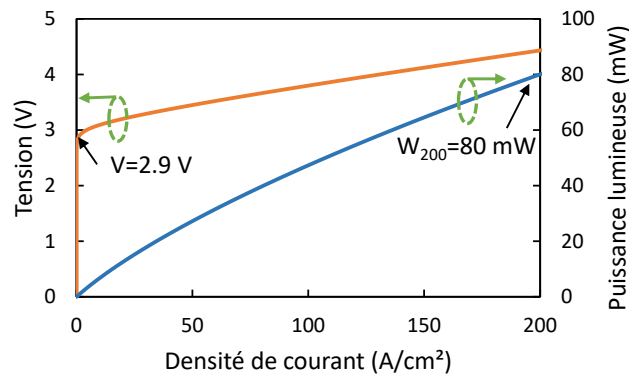


Figure 3.17 – Efficacité quantique externe de la LED standard à multipuits quantiques émettant dans le bleu en fonction de la densité de courant.

Les caractéristiques $V(J)$ et $L(J)$ sont illustrées sur la figure 3.17. La tension de seuil est approximativement égale 2.9 V. Elle était de 3.1 V pour la LED à 5 puits quantiques. Le décalage vers les hautes tensions avec l'augmentation du nombre de puits quantiques est un phénomène observé expérimentalement [244] et théoriquement [241] [244].

La puissance lumineuse de sortie $L(J)$ augmente avec la densité de courant et atteint 80 mW pour une densité de courant de 200 A/cm^2 . La LED à multipuits atteignait 125 mW,

ce qui est normal puisque chaque puits contribuait (en différentes proportions) à la puissance de sortie.

Efficacité quantique externe

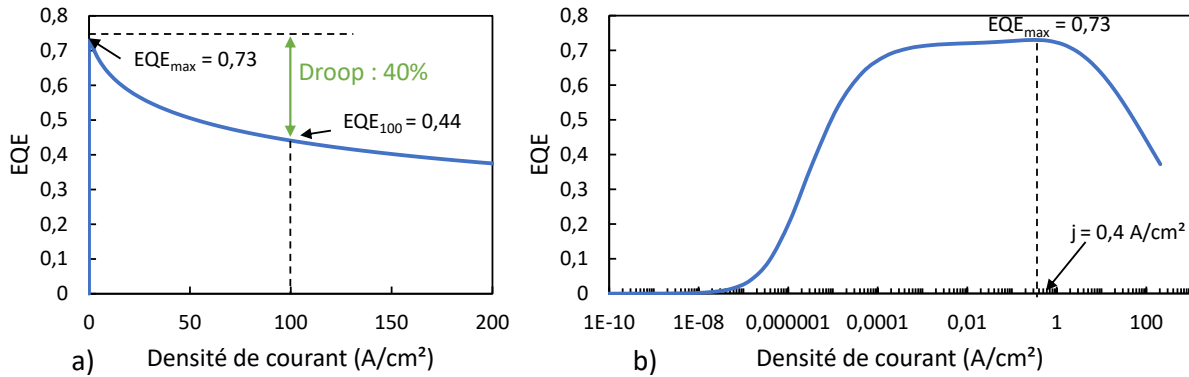


Figure 3.18 – Efficacité quantique externe de la LED standard à multipuits quantiques émettant dans le bleu en fonction de la densité de courant.

La dernière quantité intéressante est l'efficacité quantique externe représentée sur la figure 3.18 en fonction de la densité de courant. La figure 3.18 a) est tracée en échelle linéaire et met en évidence une efficacité maximale de 73% et un "droop" à 100 A/cm² de 40%. La figure 3.18 b) est tracée en échelle semi-logarithmique en x , ce qui permet de déterminer la densité de courant correspondant à la valeur maximale de l'EQE, $j(EQE_{\max})=0.4$ A/cm².

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence les principales caractéristiques du logiciel de simulation utilisé ainsi que les modèles physiques mis en œuvre dans cette thèse pour décrire le fonctionnement des LED. Les équations de Schrödinger-Poisson sont résolues de manière itérative dans les puits quantiques, le modèle *drift-diffusion* (dans les matériaux *bulk*) et le modèle *capture-escape* (dans les puits) sont utilisés pour décrire les transports des porteurs de charges. Les recombinaisons Auger et SRH sont prises en compte comme mécanismes de recombinaisons non-radiatives.

Nous avons montré comment SILVACO/ATLAS permettait de rendre compte de manière fidèle du comportement des LED standards à base d'InGaN émettant dans le bleu.

Dans la suite de cette thèse, et notamment dans le chapitre suivant, nous partirons d'une LED bleue composée d'un seul puits quantique à base d'InGaN à 16% d'Indium. Au sein de ce puits nous insérerons une fine couche de ZnGeN₂ (ou d'un autre matériau de la même famille dans le chapitre 6) et nous examinerons la modification du comportement des structures LED sur le plan électrique ou optique.

Introduction d'une couche de ZnGeN_2

Sommaire

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.1 Paramètres utilisés pour la simulation | 81 |
| 4.2 Étude de l'ajout d'une couche de ZnGeN_2 dans une structure LED | 83 |
| 4.2.1 Structure étudiée | 83 |
| 4.2.2 Effet sur l'émission spontanée | 84 |
| 4.2.3 Effet sur le comportement électrique | 87 |
| 4.2.4 Effet sur l'efficacité de la LED | 89 |
| 4.3 Ajout d'une barrière d'AlGaN | 90 |
| 4.3.1 Effet sur le diagramme de bandes et l'émission spontanée | 90 |
| 4.3.2 Influence de l'épaisseur de la barrière d'AlGaN | 93 |
| 4.3.3 Influence de la concentration d'aluminium dans la barrière d'AlGaN | 96 |
| 4.4 Ajout d'une deuxième barrière d'AlGaN | 100 |
| 4.4.1 Diagramme de bandes | 100 |
| 4.4.2 Fonctions d'ondes et concentrations | 101 |
| 4.4.3 Comportement électrique et efficacité quantique | 102 |

Introduction

Dans cette partie nous décrivons les résultats de l'ajout d'une couche de ZnGeN_2 dans une structure LED classique telle que celle étudiée dans le chapitre précédent.

4.1 Paramètres utilisés pour la simulation

Paramétrer un nouveau matériau dans ATLAS

Les matériaux du type ZnGeN_2 ne sont pas implémentés dans la bibliothèque des matériaux connus par Silvaco, il faut donc les créer. Pour créer un nouveau matériau dans Atlas il faut tout d'abord lui donner un nom puis spécifier la classe à laquelle appartient le matériau (conducteur, isolant ou semi-conducteur). Par défaut, tous les matériaux créés sont considérés comme étant isolants. Enfin, il faut définir un matériau, connu par Atlas, qui se rapproche le plus, d'un point de vue cristallographique, du matériau que l'on souhaite créer. Dans le cas du ZnGeN_2 il s'agit du GaN. Une fois ces trois éléments définis, il est possible de rentrer les valeurs physiques correspondant au nouveau matériau (paramètre de maille, gap, affinité, masse effective,

polarisation,...). Pour toutes les valeurs physiques inconnues, Atlas prendra par défaut celle du matériau par défaut définit auparavant (ici le GaN).

Paramètres utilisés pour ZnGeN₂

Le logiciel ATLAS étant paramétré pour les matériaux de type Wurtzite, nous utiliserons les paramètres de maille suivants pour ZnGeN₂ : $a_w(\text{ZnGeN}_2) = 3.195 \text{ \AA}$ et $c_w(\text{ZnGeN}_2) = 5.15 \text{ \AA}$ (avec la convention $a_o = 2a_w$ et $c_w = c_o$ (voir Chapitre 2, équations 2.19)). Les polarisations spontanées et piézoélectriques sont données, respectivement, dans les tableaux 2.9 et 2.11 du Chapitre 2. Le gap est pris égal à 3.4 eV et l'affinité électronique est choisie de telle sorte que le décalage des bandes d'énergies à l'équilibre entre GaN et ZnGeN₂ soit $\Delta E_c = 1.0 \text{ eV}$ et $\Delta E_v = 1.1 \text{ eV}$ [206].

Le point délicat concerne la définition des masses effectives de ZnGeN₂, nécessaires pour calculer le diagramme de bandes. Les masses effectives des matériaux Zn-IV-N₂ ont été déterminées par *Punya et al.* [3] et apparaissant dans le tableau 2.7 du chapitre 2. Néanmoins, le logiciel ATLAS utilise le modèle $k \cdot p$ 3 bandes, activé par la commande **zw.kp**.

Ce modèle est parfaitement adapté aux nitrures d'élément III en phase wurtzite. La théorie est par exemple décrite par *Kim et al.* [202] et définit 6 masses effectives. Les indices *hh*, *lh* et *sh* font référence respectivement aux trous lourds ("*heavy hole*"), trous légers ("*light hole*") et "*split off*", qui sont les trois niveaux au sommet de la bande de valence. Les masses effectives sont définies par les équations [245] :

$$\begin{aligned}
 -(m_{hh}^{\parallel})^{-1} &= \tilde{A}_1 + \tilde{A}_3 \\
 -(m_{lh}^{\parallel})^{-1} &= \tilde{A}_1 + \tilde{A}_3 \\
 -(m_{sh}^{\parallel})^{-1} &= \tilde{A}_1 \\
 -(m_{hh}^{\perp})^{-1} &= \tilde{A}_2 + \tilde{A}_4 + \tilde{A}_5 \\
 -(m_{lh}^{\perp})^{-1} &= \tilde{A}_2 + \tilde{A}_4 - \tilde{A}_5 \\
 -(m_{sh}^{\perp})^{-1} &= \tilde{A}_2
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Les paramètres \tilde{A}_i sont déterminés à partir de calculs *ab initio* [202] et leurs valeurs pour les matériaux III-N sont déjà incrémentée dans la bibliothèque d'ATLAS.

Les masses effectives m_{hh}^{\parallel} , m_{lh}^{\parallel} , m_{sh}^{\parallel} , m_{hh}^{\perp} , m_{lh}^{\perp} et m_{sh}^{\perp} sont les paramètres à entrer dans Silvaco pour fixer le diagramme de bande. Nous avons vu dans le chapitre 2 équation 2.14 que, dans le cas de la maille orthorhombique de ZnGeN₂, les masses effectives sont définies dans le système des représentations irréductibles *a1*, *b1* et *b2* et il y a 9 masses effectives pour la bande de valence :

$$\begin{aligned}
 -(m_z^{a1})^{-1} &= A_1 \\
 -(m_z^{b2})^{-1} &= A_1 + A_2 + A_3 \\
 -(m_z^{b1})^{-1} &= A_1 + A_2 - A_3 \\
 -(m_x^{a1})^{-1} &= B_1 + C_1 \\
 -(m_x^{b2})^{-1} &= B_1 + B_2 + B_3 + C_1 + C_2 + C_3 \\
 -(m_x^{b1})^{-1} &= B_1 + B_2 - B_3 + C_1 + C_2 - C_3 \\
 -(m_y^{a1})^{-1} &= B_1 - C_1 \\
 -(m_y^{b2})^{-1} &= B_1 + B_2 + B_3 - C_1 - C_2 - C_3 \\
 -(m_y^{b1})^{-1} &= B_1 + B_2 - B_3 - C_1 - C_2 + C_3
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

$$\begin{aligned}
 -(m_y^{b1})^{-1} &= B_1 + B_2 - B_3 - C_1 - C_2 + C_3
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

Il faut donc parvenir à trouver une correspondances entre les deux systèmes d'équations 4.1 et 4.2. Les valeurs A_i , B_i et C_i sont données dans le tableau 2.6 du chapitre 2.

Pour les matériaux en phase wurtzite, en posant $A_1 = \tilde{A}_1$, $A_2 = \tilde{A}_3$, $A_3 = 0$, $B_1 = \tilde{A}_2$, $B_2 = \tilde{A}_4$, $B_3 = 0$, $C_1=0$, $C_2 = 0$ et $C_3 = \tilde{A}_5$ les équations 4.2 deviennent les équations 4.1. Cette constatation permet d'écrire les équivalences suivantes entre les masses effectives, exactes pour les matériaux de type wurtzite et approximées pour la maille orthorhombique :

$$\begin{aligned} m_{hh}^{\parallel} &= 1/2(m_z^{b1} + m_z^{b2}) \\ m_{lh}^{\parallel} &= 1/2(m_z^{b1} + m_z^{b2}) \\ m_{sh}^{\parallel} &= m_z^{a1} \end{aligned} \tag{4.4}$$

$$\begin{aligned} m_{hh}^{\perp} &= 1/2(m_x^{b2} + m_y^{b1}) \\ m_{lh}^{\perp} &= 1/2(m_x^{b1} + m_y^{b2}) \\ m_{sh}^{\perp} &= 1/2(m_x^{a1} + m_y^{a1}) \end{aligned} \tag{4.5}$$

Ainsi les masses effectives pour ZnGeN₂ que nous entrons dans le logiciel de simulation sont données dans le tableau 4.1 (nous donnons également les masses pour ZnSnN₂ et GaN) :

| Paramètres | ZnGeN ₂ | ZnSnN ₂ | GaN |
|----------------------|--------------------|--------------------|------|
| m_{hh}^{\parallel} | 2.34 | 2.17 | 1.85 |
| m_{lh}^{\parallel} | 2.34 | 2.17 | 1.85 |
| m_{sh}^{\parallel} | 0.15 | 0.12 | 0.17 |
| m_{hh}^{\perp} | 2.55 | 2.14 | 2.04 |
| m_{lh}^{\perp} | 0.2 | 0.15 | 0.18 |
| m_{sh}^{\perp} | 1.96 | 1.88 | 1.96 |

Tableau 4.1 – Masses effectives de ZnGeN₂, ZnSnN₂, GaN

4.2 Étude de l'ajout d'une couche de ZnGeN₂ dans une structure LED

4.2.1 Structure étudiée

Le schéma 4.1 représente la structure étudiée dans cette partie. Celle-ci est en grande partie identique à la LED étudiée dans le chapitre précédent précédent. Les couche GaN-*p*, GaN-*n* et EBL restent inchangées, seule la zone active est modifiée. En effet, une couche de ZnGeN₂ est insérée du côté *p* du puits quantique d'InGaN. La concentration en indium, x_{In} , reste constante égale à 16% et l'épaisseur de la couche d'InGaN est de 30 Å, comme précédemment.

Nous choisissons, pour commencer notre étude, une épaisseur de ZnGeN₂ de 6 Å. La zone active de la nouvelle LED aura donc une épaisseur totale de 36 Å et sera composée d'un puits de type II ZnGeN₂ /In_{0.16}Ga_{0.84}N. Afin de limiter les temps de calculs et les problèmes de convergence des simulations nous nous limiterons dans la suite de ce manuscrit à une LED à un seul puits quantique ("SPQ", pour "Simple Puits Quantique").

Le schéma 4.2 représente les décalages des bandes d'énergie (ou "offset" de bandes) à l'équilibre (0V) et en l'absence de polarisation (puits carré) de la LED de référence. La zone active est bien un puits quantique de type II puisque le maximum de la bande de valence et le minimum

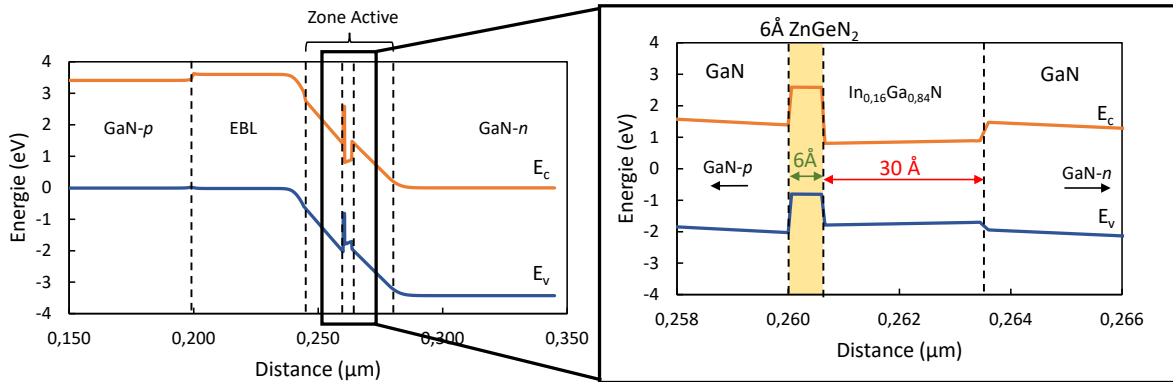


Figure 4.1 – Structure de la LED étudiée à l'équilibre et zoom sur la zone active composée d'un puits quantique de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$.

de la bande de conduction se trouvent séparés spatialement dans deux matériaux différents. Le maximum de la bande de valence se trouve dans le ZnGeN_2 alors que le minimum de la bande de conduction se trouve dans l' InGaN . ΔE_c et ΔE_v sont respectivement les décalages des bandes de conduction et de valence aux différentes interfaces. *Punya et al.* [206] détermine les décalages de bandes pour l'interface $\text{ZnGeN}_2/\text{GaN}$ à l'équilibre : $\Delta E_c=1.0$ eV et $\Delta E_v=1.1$ eV. A l'interface GaN/InGaN le ratio $\Delta E_c/\Delta E_v$ reste par défaut égal à 0.7/0.3 ce qui signifie que 70% de la différence d'énergie de gap ΔE_g entre le GaN et l' InGaN est assignée à la bande de conduction, contre 30% à la bande de valence. Dans le cas de l' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ cela correspondant à $\Delta E_c=0.43$ eV et $\Delta E_v=0.19$ eV. Le décalage de bandes à l'interface $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ est $\Delta E_c=1.43$ eV et $\Delta E_v=0.9$ eV.

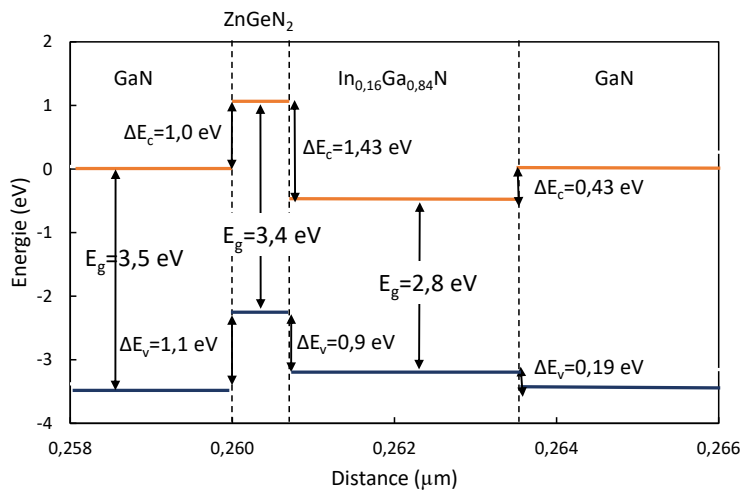


Figure 4.2 – Décalage des bandes à l'équilibre dans le puits de type II

4.2.2 Effet sur l'émission spontanée

Nous comparons ici deux structures : d'une part la LED standard de type I $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et d'autre part la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$. Les zones actives des deux LEDs ainsi que les diagrammes de bandes à l'équilibre sont représentés sur la figure 4.3. La couche de ZnGeN_2 est, pour commencer, insérée du côté p du puits. La figure 4.4 représente les mêmes

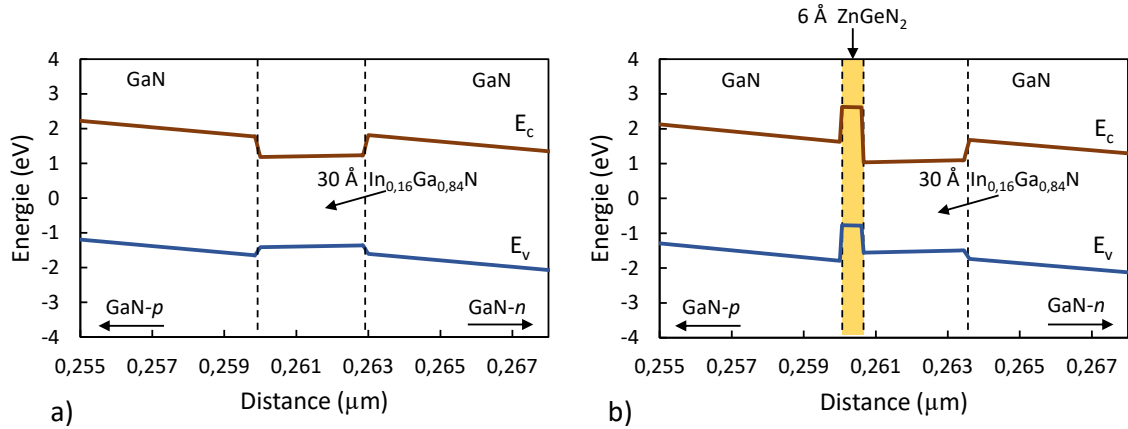


Figure 4.3 – Comparaison entre le puits initial de type I $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et le puits de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ à l'équilibre (0V).

structures à une densité de courant de 1 A/cm^2 . Pour une densité de courant non nulle nous observons dans les deux structures une courbure des bandes dans le puits, signe de l'existence d'un champ électrique dû à la polarisation spontanée et piézoélectrique. Dans le cas d'une LED à 16% cette courbure reste néanmoins assez faible. Les fonctions d'ondes des électrons et des trous, notées respectivement Ψ_e et Ψ_h , ainsi que les premiers niveaux excités des électrons (1e et 2e) et des trous lourds (1hh et 2hh) sont représentés sur les schémas 4.4a) et b). Deux points

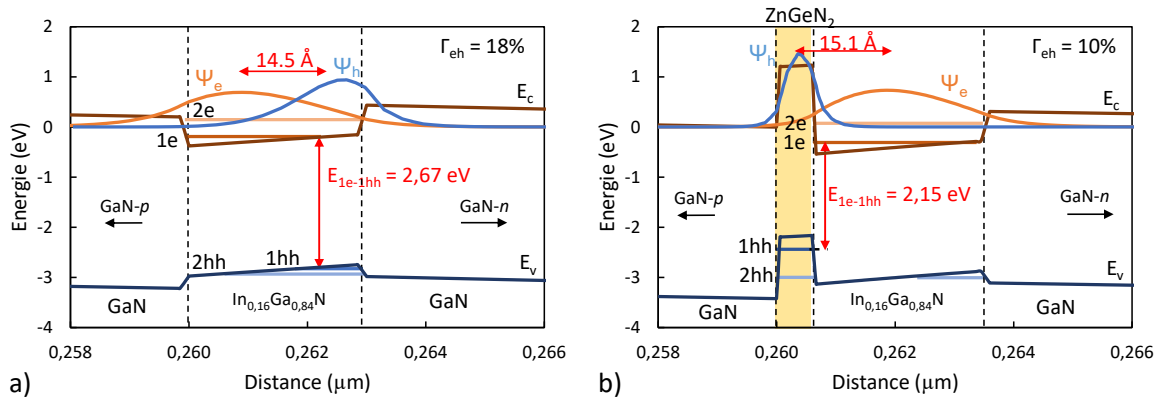


Figure 4.4 – Structure de bandes et niveaux d'énergie à $j = 1 \text{ A/cm}^2$ a) pour le puits de type I $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et b) pour le puits de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$.

essentiels sont à mettre évidence. Tout d'abord, les fonctions d'ondes des électrons et des trous ne sont plus localisées au même endroit. Dans le cas d'une structure classique de type I (Fig. 4.4 a)) les électrons sont localisés "à gauche" du puits, du côté p et les trous "à droite", du côté n . Mais les deux restent confinés dans la couche d'InGaN. A l'inverse, dans une structure de type II (Fig. 4.4 b)), les trous sont fortement localisés dans la couche de ZnGeN_2 alors que les électrons restent centrés dans l'InGaN. Cette remarque constitue le point de départ de notre travail. En effet, si les trous restent localisés dans la couche de ZnGeN_2 , en modifiant la position de celle-ci au sein de la couche d'InGaN il devrait être possible de trouver une position optimale qui maximise le taux de recouvrement entre les fonctions d'ondes Ψ_e et Ψ_h tout en maintenant une longueur d'émission élevée. Ce point sera abordé dans le chapitre suivant.

La deuxième remarque concerne les niveaux d'énergie dans le puits. Dans le cas du puits

d'In_{0.16}Ga_{0.84}N de 30 Å de type I les valeurs des premiers niveaux d'énergie propres sont les suivants :

$$E_{1e} = -0.18eV \quad (4.6)$$

$$E_{2e} = 0.124eV \quad (4.7)$$

$$E_{1hh} = -2.85eV \quad (4.8)$$

$$E_{2hh} = -2.924eV \quad (4.9)$$

La transition fondamentale 1e→1hh a pour énergie $E_{1e \rightarrow 1hh} = 2.67$ eV, soit 463 nm. Dans le puits quantique de type II on observe une modification des niveaux d'énergie : du fait du fort décalage des bandes de conduction et de valence entre le GaN, l'InGaN et le ZnGeN₂, les niveaux d'énergie 1e, 2e mais surtout les niveaux d'énergie des trous lourds 1hh, 2hh sont décalés. Les niveaux d'énergie des électrons restent dans l'InGaN mais les niveaux dans trous 1hh et 2hh se trouvent dans le ZnGeN₂. Les énergies propres sont dans ce cas :

$$E_{1e} = -0.28eV \quad (4.10)$$

$$E_{2e} = 0.12eV \quad (4.11)$$

$$E_{1hh} = -2.43eV \quad (4.12)$$

$$E_{2hh} = -2.95eV \quad (4.13)$$

En particulier l'énergie du niveau 1hh est plus élevée que dans le cas du puits simple d'InGaN. La transition fondamentale 1e→1hh a une énergie $E_{1e \rightarrow 1hh}$ plus faible, 2.15 eV contre 2.67 eV, et, en conséquence, le puits de type II va émettre à une plus haute longueur d'onde, ici 575 nm. La figure 4.5 a) représente l'émission spontanée de la LED de type II ZnGeN₂/In_{0.16}Ga_{0.84}N

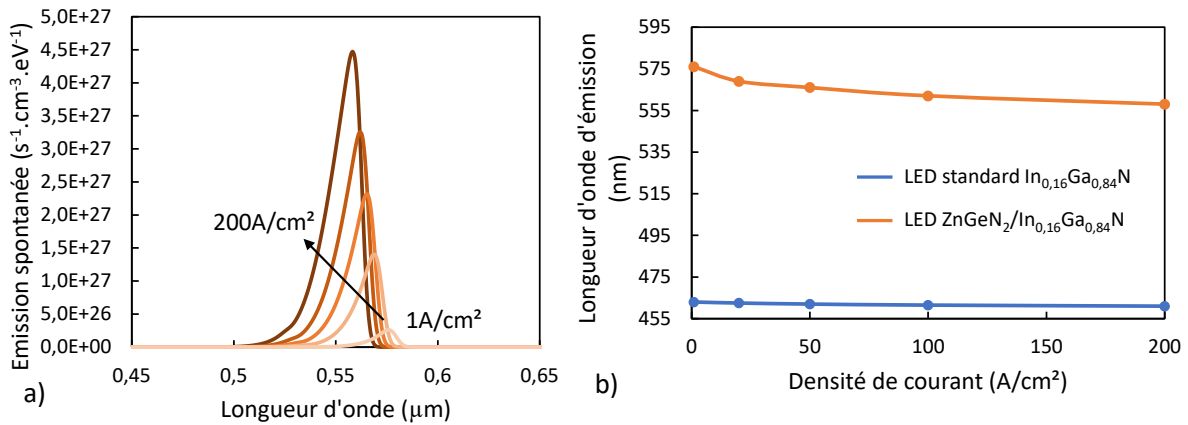


Figure 4.5 – a) Emission spontanée de la LED de type II ZnGeN₂/In_{0.16}Ga_{0.84}N pour des densités de courant égales à 1 A/cm², 20 A/cm², 50 A/cm², 100 A/cm² et 200 A/cm² et b) comparaison des longueurs d'ondes d'émission avec la LED de type I In_{0.16}Ga_{0.84}N.

pour des densités de courant comprises entre 1 A/cm² et 200 A/cm². La figure 4.5 b) compare les longueurs d'onde d'émission de la LED standard In_{0.16}Ga_{0.84}N de type I et la LED de type II ZnGeN₂/In_{0.16}Ga_{0.84}N. Comme attendu, la LED standard émet à une longueur d'onde de 463 nm à 1 A/cm² avec un décalage vers le bleu d'environ 3 nm pour une densité de courant de 200 A/cm². La LED de type II émet, elle, à 576 nm (à 1A/cm²) mais présente un décalage plus important vers le bleu avec l'augmentation de la densité de courant (18 nm à 200 A/cm²).

Cette constatation est le point fondateur de notre étude. En effet, l'ajout d'une couche de ZnGeN_2 au sein d'un puits d' InGaN à 16% d'indium permettrait d'obtenir une LED émettant à de plus hautes longueurs d'ondes et donc de dépasser le "green gap". La position des niveaux d'énergie des trous dans la couche de ZnGeN_2 dépend de l'épaisseur de cette couche. Les niveaux électroniques dépendent eux de l'épaisseur du puits d' InGaN . Ainsi, en faisant varier la position et l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 dans le puits d' InGaN nous obtenons un degré de liberté supplémentaire pour la transition fondamentale $E_{1e \rightarrow 1hh}$, ce qui permettra de balayer une plage de longueur d'onde d'émission spontanée importante. Ce point essentiel sera détaillé par la suite.

Étudions à présent le comportement électrique et lumineux de cette nouvelle architecture de LED en comparaison avec celle de la LED initiale de type I.

4.2.3 Effet sur le comportement électrique

La figure 4.6 a) ci-après illustre la caractéristique $J(V)$ simulée de la LED de type I et de la LED de type II. La tension de seuil de la LED de type II est légèrement supérieure à celle de la LED de type I, 3.1 V contre 2.9 V. Il faut donc appliquer une tension plus importante pour obtenir la même densité de courant. La figure 4.6 b) illustre le comportement lumineux des deux LED simulées. La LED de type II présente une puissance lumineuse de sortie près de 10 fois inférieure à la LED standard initiale (8.7 mW contre 80 mW pour une densité de courant de 200 A/cm^2).

Les détails de la caractéristique $I(V)$ pour la LED de type II sont illustrés sur la figure 4.7. Pour

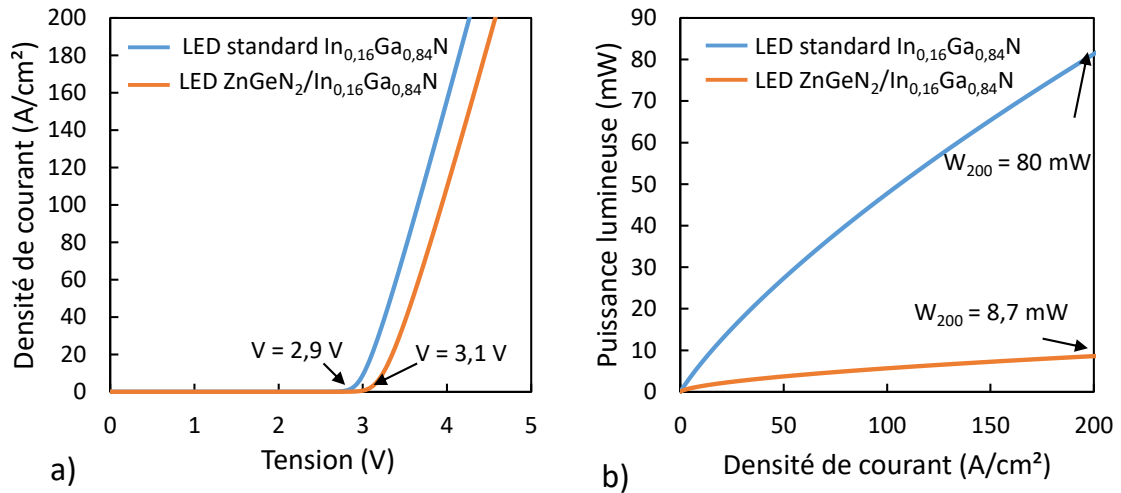


Figure 4.6 – a) Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour la LED de type I $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$. b) Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour les deux structures étudiées.

plus de lisibilité, l'ordonnée est représentée en échelle logarithmique et seule la caractéristique de la LED $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ apparaît ici, le lecteur pourra se référer au chapitre précédent pour l'étude de la caractéristique de la LED standard de type I. Il semble que l'évolution de la densité de courant J en fonction de la tension appliquée V puisse être décomposée en 5 régimes notés A, B, C, D et E, délimités par des lignes verticales en pointillés. Comme pour le cas de la LED standard, ces régimes peuvent être associés aux régimes décrits décrits par Hirsch et Barrière dans [243].

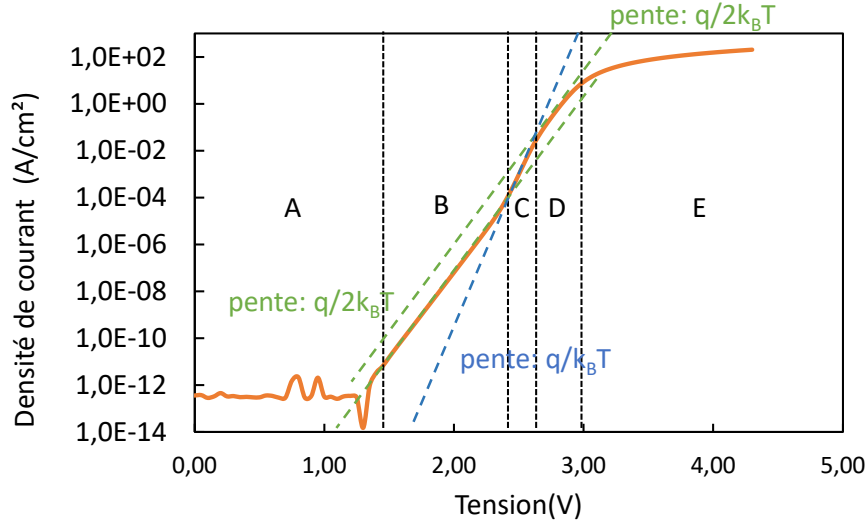


Figure 4.7 – Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour la LED de type II ZnGeN₂/In_{0.16}Ga_{0.84}N.

Régime A de la caractéristique J(V)

Pour des tensions inférieures à 1.4 V, les fluctuations de la densité de courant sont dues au bruit numérique de la simulation. En augmentant la précision des calculs (et donc le temps de calcul) il est possible de calculer plus exactement les valeurs très faibles dans cette zone.

Régimes B et C de la caractéristique J(V)

Le second domaine, également décrit par Hirsch et Barrière dans [243] peut ici se décomposer en deux sous-domaines B et C, respectivement compris entre les tensions 1.4 V et 2.4 V, et 2.4 V et 2.6 V. Dans ces deux régimes la caractéristique J(V) a globalement un comportement exponentiel et la densité de courant peut s'exprimer localement par la relation 4.14 :

$$J = J_S \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) \quad (4.14)$$

avec n le facteur d'idéalité. Dans le premier sous-domaine, la pente de la caractéristique J(V) est en $q/2k_B T$ tandis que le deuxième sous-domaine présente une pente plus forte en $q/k_B T$. Cette constatation traduit la prédominance dans le premier sous-domaine d'un courant de recombinaison de type SRH (correspondant à la pente $q/2k_B T$) alors que le deuxième sous-domaine est dominé par un courant de *drift-diffusion* (correspondant à la pente $q/k_B T$). Nous remarquons que la zone B est largement plus étendue que la zone C, ceci est dû au fait que nous ne considérons ici qu'un seul puits quantique. En effet, comme nous l'avons décrit dans la partie précédente dans le cas d'une LED à multi-puits la zone C est prédominante.

Régimes D et E de la caractéristique J(V)

Le troisième régime correspond au régime de forte injection et peut lui aussi être décomposé en deux sous-domaines respectivement compris entre les tensions 2.6 V et 3 V, et 3 V et plus. Dans le premier sous-régime, la densité de courant augmente toujours exponentiellement en fonction de la tension appliquée. Cependant la pente de la caractéristique J(V) est plus faible

($q/2k_B T$). Dans le deuxième sous-régime, la densité de courant n'augmente plus exponentiellement, la LED entre dans un régime pseudo-résistif.

4.2.4 Effet sur l'efficacité de la LED

L'EQE de la LED de type II modélisée en fonction de la densité de courant est illustrée sur la figure 4.8. Nous la comparons ici à la LED de type I initiale. Les EQE des deux structures augmentent avec la densité de courant jusqu'à atteindre une valeur maximale pour une densité de courant j_{\max} d'environ 0.4 A/cm^2 pour la LED standard et 0.03 A/cm^2 pour la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$. Lorsque la densité de courant est supérieure à j_{\max} , l'efficacité de la LED diminue drastiquement.

Selon la figure 4.7 nous pouvons constater que le rendement de la LED commence à diminuer lorsque la densité de courant quitte le régime exponentiel de la zone C. La valeur maximale

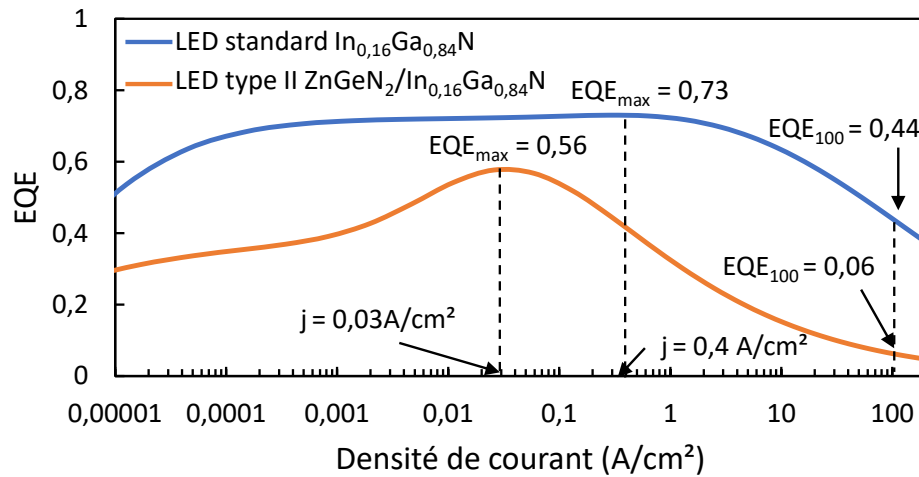


Figure 4.8 – Efficacité quantique externe de la LED de type I $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ (courbe bleue) et la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ (courbe orange) en fonction de la densité de courant.

de l'EQE de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ (56%) est inférieure à celle de la LED standard (73%). Le droop est lui aussi plus important lors de l'ajout d'une couche de ZnGeN_2 . Il est de pratiquement 90% à 100 A/cm^2 contre 40% pour une LED standard.

Conclusion

Les différentes constatations de cette section peuvent nous amener à penser que l'ajout d'une couche de ZnGeN_2 dans un puits d' InGaN standard n'a pas grand intérêt puisqu'il dégrade les performances de la LED bleue qui est déjà bien maîtrisée sur le plan industriel. Néanmoins, le point fondamental reste l'augmentation de la longueur d'onde d'émission de la LED, qui passe de 460 nm à 575 nm , alors que la concentration d'indium reste constante à 16%. L'idéal est de comparer deux LED émettant à la même longueur pour bien se rendre compte de l'intérêt du ZnGeN_2 , ce que nous ferons pour les LED vertes dans le chapitre suivant. Nous allons à présent étudier l'impact de l'ajout d'une barrière d' AlGaIn dans le puits quantique de type II initialement décrit.

4.3 Ajout d'une barrière d'AlGaN

4.3.1 Effet sur le diagramme de bandes et l'émission spontanée

Dans la littérature nous retrouvons quelques exemples de l'ajout d'une barrière d'AlGaN dans les puits GaN/InGaN [246] [247]. Cette barrière sert à la relaxation des contraintes entre le GaN et l'InGaN et a pour effet d'améliorer le recouvrement des fonctions d'ondes et donc l'émission spontanée de la LED [104]. Voyons donc si cet effet est vérifié dans le cas d'une LED de type II.

Les deux structures comparées dans cette partie sont représentées sur la figure 4.9, avec d'une part la structure de type II ZnGeN₂/In_{0,16}Ga_{0,84}N décrite précédemment et d'autre part une structure de type II ZnGeN₂/In_{0,16}Ga_{0,84}N où une couche d'AlGaN a été insérée du côté *p* du puits quantique. Nous commençons ici par insérer une couche d'AlGaN non intentionnellement dopée de 15 Å d'épaisseur à 20% d'aluminium. Nous verrons par la suite l'impact de l'épaisseur et de la concentration d'aluminium sur les performances de la LED.

L'émission spontanée de la LED avec AlGaN est illustrée sur la figure 4.10 a) pour des densités

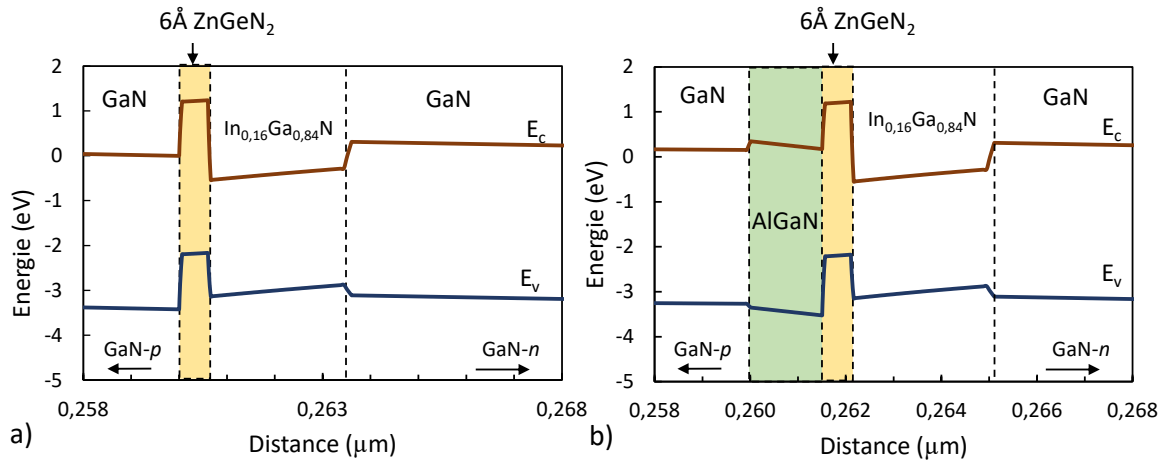


Figure 4.9 – Diagramme de bandes à 1 A/cm² de la LED de type II ZnGeN₂/In_{0,16}Ga_{0,84}N a) sans barrière d'AlGaN b) avec une barrière d'AlGaN de 15 Å d'épaisseur et une concentration d'aluminium $x_{Al}=0.2$.

de courant comprises entre 1 A/cm² et 200 A/cm². Les graphes 4.10 b) et 4.10 c) comparent les taux de recombinaisons spontanées ainsi que les longueurs d'ondes d'émission pour les deux structures. Le taux de recombinaisons spontanées est obtenu en intégrant le spectre d'émission Fig. 4.10 a) sur l'ensemble des longueurs d'ondes.

D'après le graphe 4.10 b) nous observons une légère diminution de la longueur d'onde d'émission lors de l'ajout de la couche d'AlGaN. Pour une densité de courant de 200 A/cm², l'émission passe de 560 nm sans AlGaN à 556 nm avec AlGaN. Nous observons toujours le traditionnel décalage vers le bleu avec l'augmentation de la densité de courant. L'émission spontanée est, quant à elle, plus importante dans le cas de la LED avec AlGaN pour toutes les densités de courant, ce qui suggère un meilleur taux de recouvrement des fonctions des électrons et des trous au sein de la structure.

Afin de vérifier cette hypothèse, les fonctions d'ondes des électrons et des trous sont représentées sur la figure 4.11 pour une densité de courant de 1 A/cm².

Dans les deux cas la fonction d'onde des trous reste localisée dans la couche de ZnGeN₂ et celle des électrons dans l'InGaN. Notons néanmoins que la distance entre les maxima des fonctions

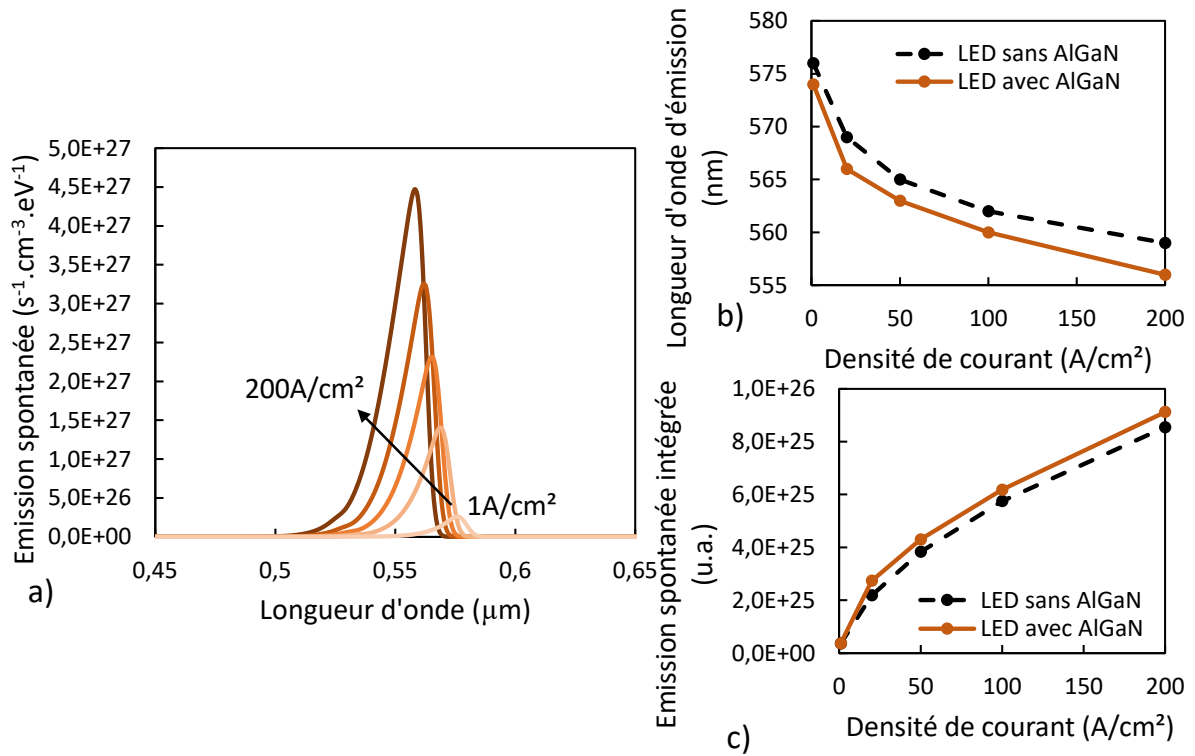


Figure 4.10 – a) Émission spontanée de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$ avec une barrière d'AlGaN à 20% d'aluminium et 15 Å d'épaisseur pour différentes densité de courant b) Comparaison des longueurs d'ondes d'émission pour une LED sans barrière et avec barrière d'AlGaN c) Comparaison des émissions totales des deux structures avec et sans AlGaN.

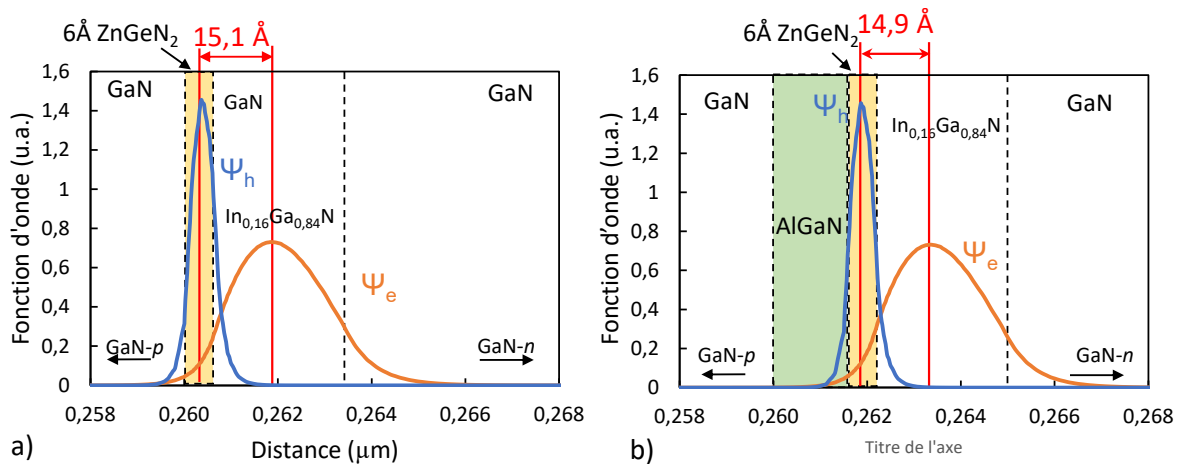


Figure 4.11 – Fonctions d'onde des électrons et des trous à $1\text{A}/\text{cm}^2$ pour la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$ a) sans AlGaN et b) avec une barrière d'AlGaN à 20% d'aluminium et 15 Å d'épaisseur.

d'onde passe de $15,1\text{Å}$ à $14,9\text{Å}$ lors de l'ajout d'AlGaN, ce qui indique un meilleur taux de recouvrement des fonctions d'ondes.

La même conclusion est possible lors de l'examen des concentrations en électrons et en trous dans les puits quantiques, représentés sur la figure 4.12 pour le cas sans AlGaN et 4.13 pour le

cas avec AlGaIn. Les zones de recouvrements sont représentées en rouge dans les inserts. Nous pouvons noter que la concentration en électrons est pratiquement multipliée par deux lors

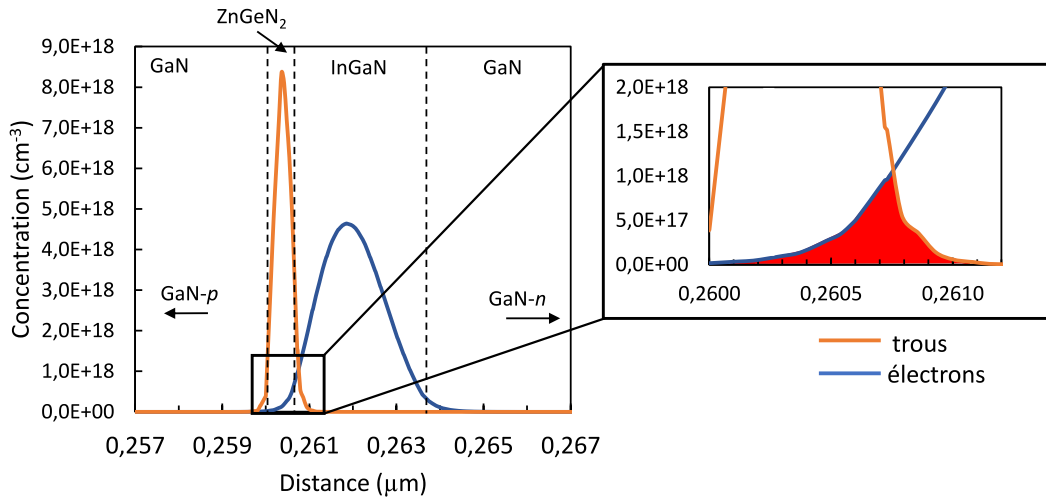


Figure 4.12 – Concentrations des électrons et des trous pour la LED de type II sans AlGaIn à 1 A/cm².

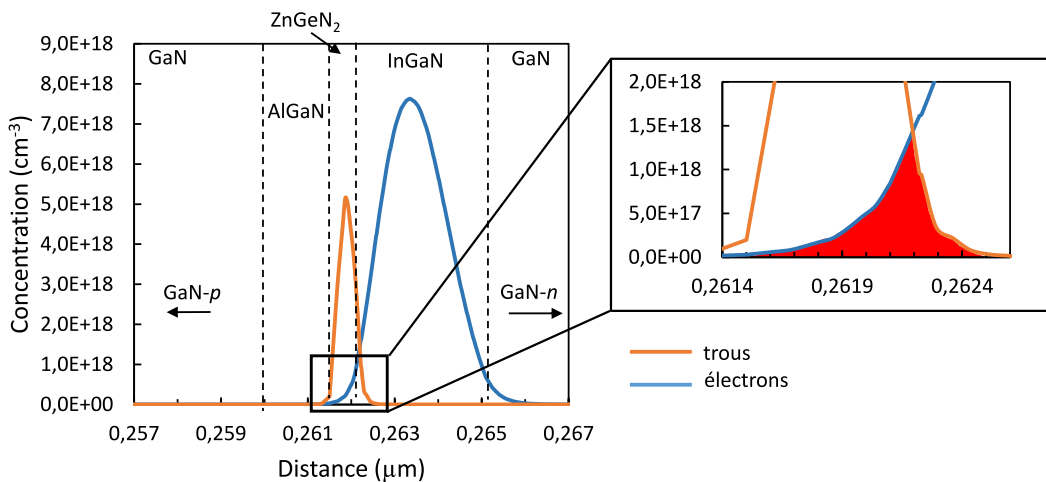


Figure 4.13 – Concentrations des électrons et des trous pour la LED de type II avec une barrière d'AlGaIn de 15 Å et 20% d'aluminium à 1 A/cm².

de l'ajout de la barrière d'AlGaIn avec un pic à $7.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ contre 4.5×10^{18} dans le cas sans AlGaIn. À l'inverse, la concentration en trous diminue et passe de $8.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sans AlGaIn à $5.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ avec AlGaIn. La couche d'AlGaIn agit comme une couche de blocage électronique en limitant la fuite des électrons vers le côté *p* de la LED. Les trous, eux, se retrouvent piégés par la couche d'AlGaIn qui agit comme un puits, ce qui explique la concentration en trous inférieure dans la zone active. Le graphique ne permet pas de rendre compte de la concentration en trous dans la couche d'AlGaIn car il ne représente que les porteurs liés qui participent à l'émission spontanée (donc les porteurs présents dans le puits quantique) et non pas l'ensemble des porteurs de la LED. La zone de recouvrement des concentrations en électrons et en trous, représentée en rouge dans les inserts, est plus importante dans le cas de la LED avec barrière d'AlGaIn. L'introduction d'une barrière d'AlGaIn du côté *p* du puits quantique semble donc améliorer les

performances de la LED à base de ZnGeN_2 . Dans la partie suivante nous allons étudier l'impact de l'épaisseur de cette barrière et de la concentration en aluminium.

4.3.2 Influence de l'épaisseur de la barrière d'AlGaN

La première étape consiste à déterminer l'impact de l'épaisseur de la barrière d'AlGaN. Dans les simulations ci-après nous fixons donc la composition en aluminium $x_{\text{Al}}=0.2$ (soit 20% d'aluminium), qui est la valeur communément utilisée dans les couches de blocage électronique à base d'AlGaN.

Émission spontanée

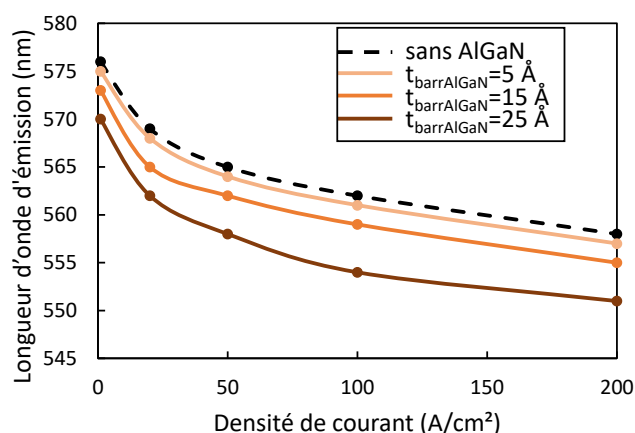


Figure 4.14 – Émission spontanée en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de barrière.

Le graphique 4.14 compile les longueurs d'onde d'émission en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs d'AlGaN. Plus l'épaisseur de la couche d'AlGaN est importante plus les longueurs d'ondes d'émission sont faibles. Par exemple, à 200 A/cm^2 , l'émission de la LED avec une barrière d'AlGaN de 5 \AA est de 557 nm et 550 nm pour une épaisseur de 25 \AA . Le décalage vers le bleu avec l'augmentation de la densité de courant, toujours présent, s'amplifie également avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Alors qu'il est de 12 nm pour une épaisseur de 5 \AA , il passe à presque 20 nm pour une épaisseur de 25 \AA . L'augmentation de l'épaisseur de la barrière d'AlGaN semble donc avoir un effet négatif sur la longueur d'onde d'émission de la LED. Étudions à présent le comportement électrique et lumineux des différentes structures simulées.

Caractéristiques $J(V)$ et $L(I)$

La figure 4.15 ci-après illustre la caractéristique $J(V)$ des LED simulées en fonction de l'épaisseur de la barrière d'AlGaN. La courbe 4.15 a) est tracée en échelle linéaire alors que la courbe 4.15 b) est représentée en échelle semi-logarithmique en y . Pour une tension donnée, la densité de courant diminue avec l'épaisseur de la couche d'AlGaN et cette variation est d'autant plus remarquable que la tension est basse. Ce point semble cohérent avec le fait que plus la couche est épaisse plus les porteurs, et notamment les trous, ont besoin d'énergie pour la traverser. Nous retrouvons également les cinq domaines de fonctionnement déjà mentionnés dans le chapitre 3. Pour des tensions inférieures à 3.2 V les caractéristiques $J(V)$ ont une croissance exponentielle

(domaines B, C et D). L'étendue du domaine A (bruit) augmente avec l'épaisseur. A l'inverse, le domaine B, dominant dans la LED sans AlGaIn, diminue et tend même à disparaître au profit du domaine C. Quelque soit l'épaisseur les pentes restent globalement les mêmes, égales à $1/2k_B T$ dans le domaine C et $1/k_B T$ dans le domaine D. Pour des tensions supérieures à 3 V, les caractéristiques $J(V)$ saturent et la densité de courant reste une fonction décroissante de l'épaisseur de la barrière. Les caractéristiques $L(I)$ des LED simulées sont illustrées dans la figure 4.16. Ici,

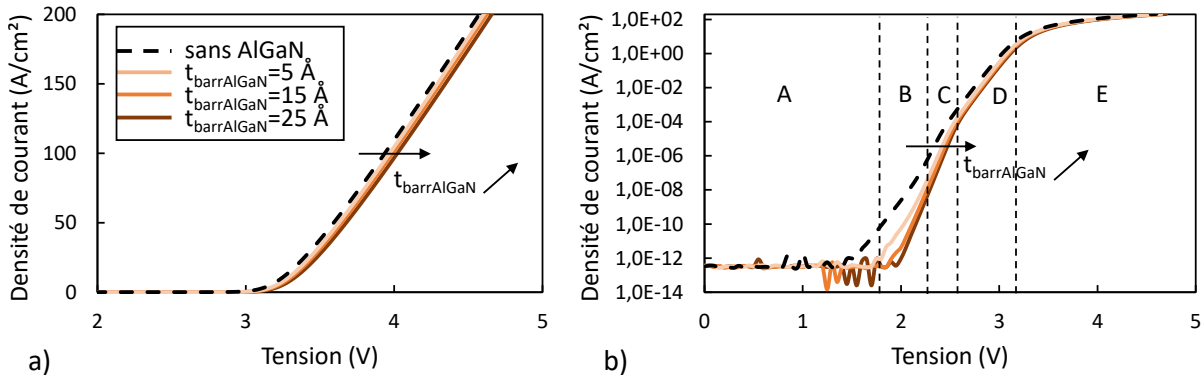


Figure 4.15 – Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour différentes épaisseurs de barrière.

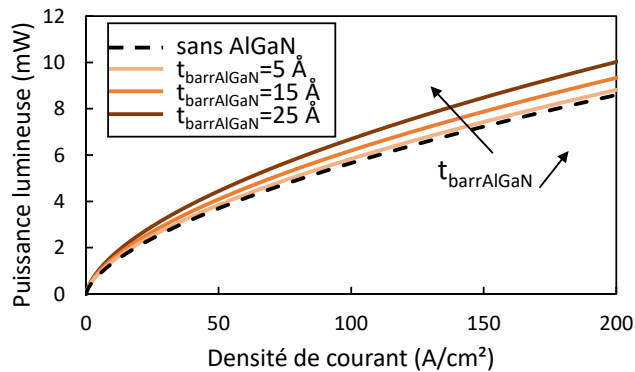


Figure 4.16 – Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de barrière.

la puissance lumineuse de sortie est une fonction croissante de l'épaisseur de la barrière.

Efficacité quantique externe

Enfin, les efficacités quantiques externes des LED en fonction de la densité de courant sont représentées sur la figure 4.17 en échelle semi-logarithmique en x . Et les graphiques de la figure 4.18 en montrant les points essentiels tels que la valeur maximale de l'EQE et la densité de courant correspondante ainsi que la valeur de l'EQE à 10 et 100 A/cm^2 .

Quelque soit l'épaisseur de la barrière d'AlGaIn les efficacités quantiques ont toutes la même allure : elles augmentent avec la densité de courant jusqu'à leur maximum EQE_{max} atteint pour une densité de courant j_{max} puis elles décroissent de manière drastique.

La courbe a) de la figure 4.18 montre que la valeur maximale de l'EQE atteint un pic à 57.9% pour une couche d'AlGaIn d'épaisseur 5 Å puis décroît linéairement en fonction de l'épaisseur.

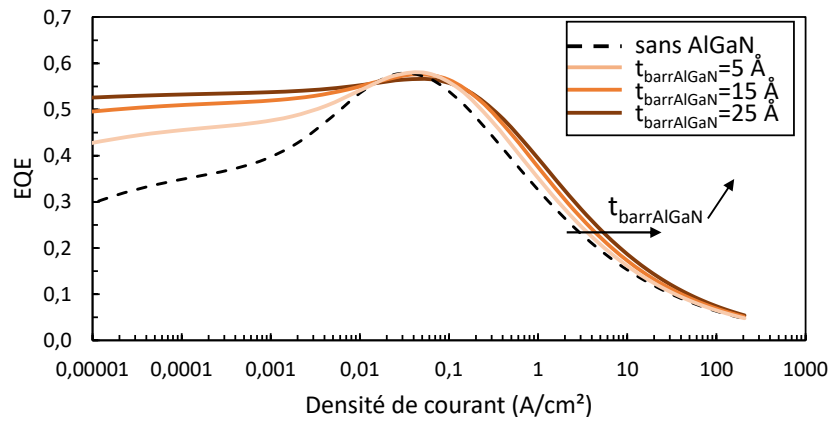


Figure 4.17 – Efficacité quantique externe en fonction de la densité de courant (échelle logarithmique) pour différentes épaisseurs de barrière.

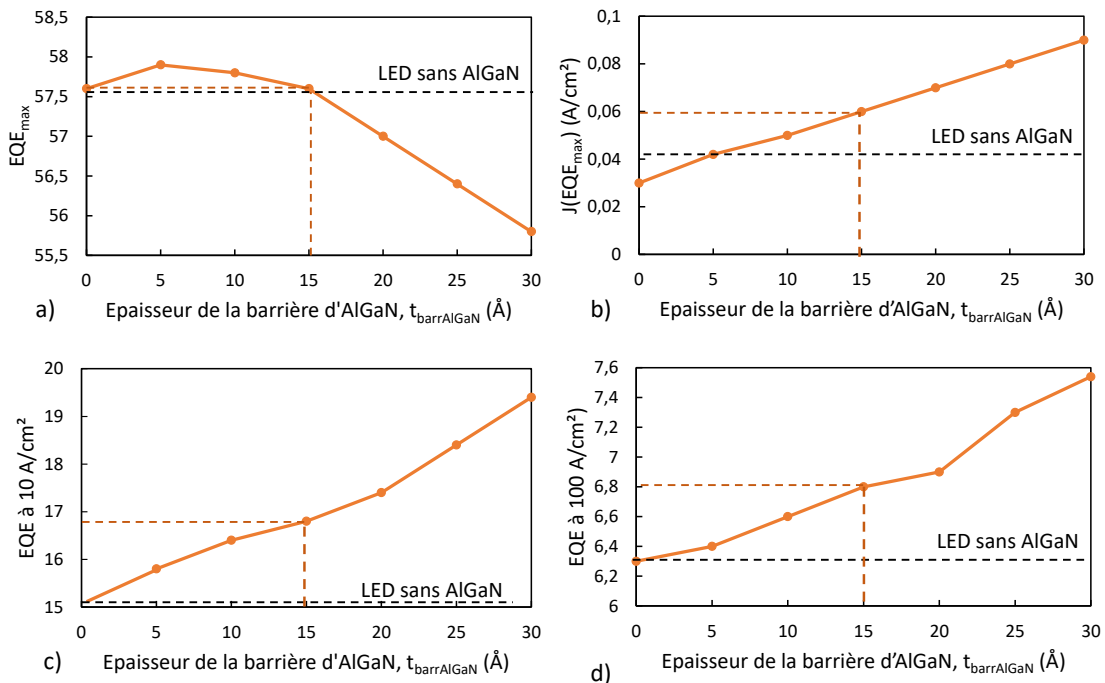


Figure 4.18 – a) Efficacité quantique maximale b) densité de courant correspondant à l'EQE maximale c) valeur de l'EQE à 10 A/cm^2 et d) à 100 A/cm^2 pour différentes épaisseurs de barrière d'AlGaN. Les valeurs correspondant à la LED sans barrière d'AlGaN sont représentées en pointillés.

Lorsque l'épaisseur est supérieure à 16 \AA la valeur maximale de l'EQE de la LED avec AlGaN est inférieure à celle de la LED sans AlGaN (57.6%). La valeur de la densité de courant correspondant au maximum de l'EQE, représentée sur la courbe 4.18 b), est une fonction croissance de l'épaisseur de la barrière. $j(\text{EQE}_{\text{max}}) = 0.03 \text{ A/cm}^2$ pour une LED sans AlGaN et $j(\text{EQE}_{\text{max}}) = 0.06 \text{ A/cm}^2$ pour une LED avec une barrière d'AlGaN de 30 \AA d'épaisseur.

Les courbes c) et d) nous montrent que pour les grandes densités de courants (supérieures à 0.1 A/cm^2) l'efficacité quantique est une fonction croissance de l'épaisseur de la barrière. Néanmoins, les courbes tendent à se superposer au delà de 10 A/cm^2 . En effet, alors qu'à 10 A/cm^2 l'EQE d'une LED avec une barrière de 30 \AA est de 5 points supérieure à celle de la LED sans

AlGaN, la différence n'est plus que de 1.2 points à 100 A/cm².

A partir des courbes précédentes et en prenant en compte la dégradation de la longueur d'onde d'émission avec l'augmentation de l'épaisseur (Fig.4.14), il semble qu'une épaisseur de 15 Å reste un bon compromis entre l'amélioration des performances (EQE_{max} supérieure à la LED sans AlGaN) et le maintien d'une longueur d'onde d'émission assez élevée.

4.3.3 Influence de la concentration d'aluminium dans la barrière d'AlGaN

Dans les simulations présentées ci-après, la composition en aluminium dans la barrière d'AlGaN prend respectivement les valeurs 0.1, 0.2 et 0.3, correspondant à des énergies de bande interdite de la barrière d'AlGaN de 3.56 eV, 3.70 eV et 3.86 eV. Ainsi les barrières pour les électrons et les trous dans les LED simulées augmentent avec la composition en aluminium dans la couche d'AlGaN, pour laquelle nous fixons l'épaisseur à 15 Å.

Diagramme de bandes

La figure 4.19 illustre les diagrammes de bandes à l'équilibre pour les LED simulées avec les différentes compositions en aluminium, x_{Al} , de la barrière d'AlGaN d'épaisseur 15 Å. L'augmentation de la concentration en aluminium induit une augmentation de la largeur de la bande interdite de la barrière d'AlGaN et une courbure de bandes plus importante dans le puits de type II ZnGeN₂/In_{0.16}Ga_{0.84}N et la barrière d'AlGaN. Nous observons aussi un abaissement des énergies des bandes de conduction et de valence dans le puits du fait de l'augmentation de la discontinuité de polarisation aux interfaces AlGaN/ZnGeN₂ et AlGaN/GaN, et donc de la discontinuité de champ électrique aux mêmes interfaces. En effet, l'augmentation de la concentration x_{Al} induit, entre autre, une augmentation du désaccord de maille entre les différents matériaux.

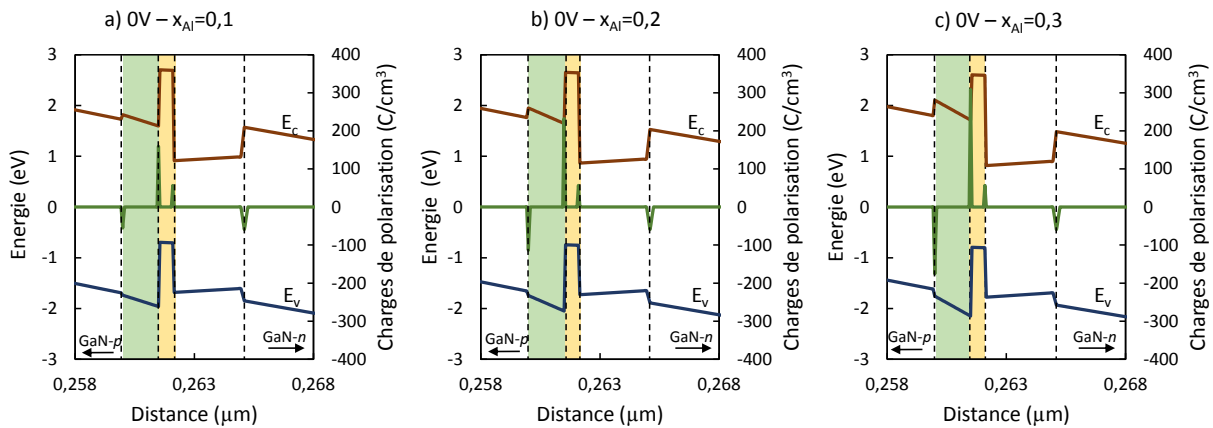


Figure 4.19 – Diagramme de bandes à l'équilibre pour les LED à différentes compositions en aluminium de la barrière d'AlGaN d'épaisseur 15 Å : a) $x_{Al}=0.1$, b) $x_{Al}=0.2$ et c) $x_{Al}=0.3$. Les charges de polarisation aux interfaces sont également représentées en vert foncé (échelle de droite).

Émission spontanée

L'évolution de l'émission spontanée de la LED simulée en fonction de la densité de courant est illustrée sur la figure 4.20 pour différentes concentrations d'aluminium, x_{Al} . A courant constant, la longueur d'onde d'émission est une fonction décroissante de la concentration d'aluminium.

De plus, le décalage vers le bleu lorsque que la densité de courant augmente, tend à s'accroître avec la concentration en aluminium. Il semble donc qu'en ce qui concerne la longueur d'onde d'émission, une concentration en aluminium dans la barrière inférieure à 20% soit préférable, pour ne pas perdre l'intérêt de l'ajout de la couche de ZnGeN₂.

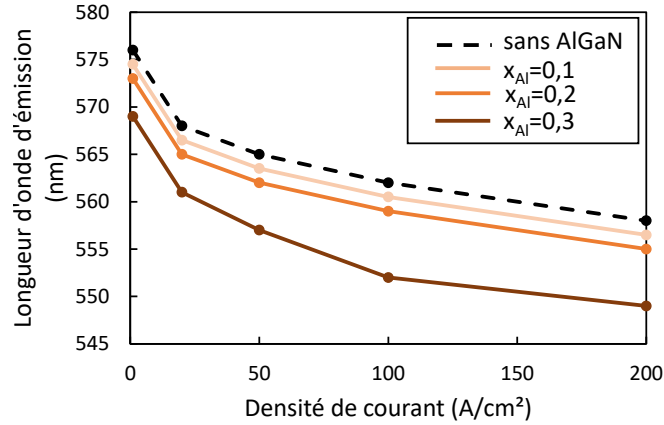


Figure 4.20 – Émission spontanée en fonction de la densité de courant pour différentes concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN.

Caractéristiques I(V) et L(I)

La figure 4.21, ci-après, illustre la caractéristique $J(V)$ simulée en fonction de la composition en aluminium x_{Al} de la barrière d'AlGaN. La caractéristique est représentée en échelle linéaire sur la courbe a) et en échelle semi-logarithmique sur la courbe b). Nous retrouvons encore ici les domaines caractéristiques A, B, C, D et E.

Néanmoins, le domaine B, très présent dans la LED sans AlGaN a tendance à disparaître au

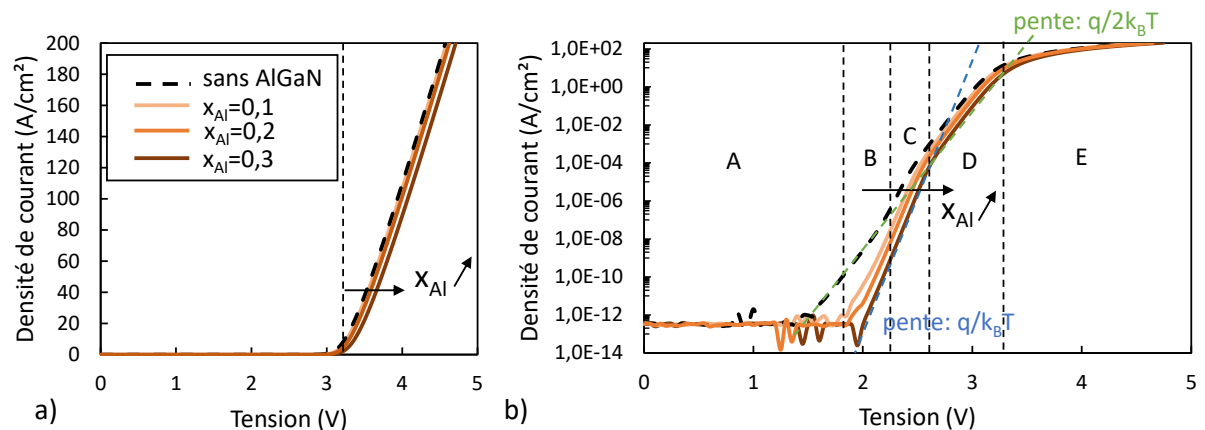


Figure 4.21 – Densité de courant en fonction de la tension appliquée pour différentes concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN.

profit du domaine C avec l'augmentation de la composition x_{Al} . Pour des tensions inférieures à 3.2 V, dans les domaines C et D, toutes les caractéristiques $J(V)$ sont des fonctions exponentielles de la tension appliquée, avec sensiblement la même pente $q/k_B T$ dans le domaine C et $q/2k_B T$ dans le domaine D. Dans le domaine E, pour les fortes densités de courant ($V > 3.2$

V), les caractéristiques $J(V)$ n'ont plus une évolution exponentielle, entrent dans un régime de saturation et finissent par quasiment se superposer.

Pour une densité de courant donnée, lorsque la composition x_{Al} augmente, les caractéristiques $J(V)$ se décalent vers les tensions élevées. Ce décalage aura tendance à diminuer avec l'augmentation de la tension. Dans la zone C, il est d'environ 158 mV. A une tension donnée, la densité de courant est fonction décroissante de la composition x_{Al} . Ces phénomènes reflètent l'accroissement de la barrière énergétique que doivent surmonter les porteurs de charge, et notamment les trous, avec la composition d'aluminium.

Le comportement lumineux des LED simulées est représenté sur la figure 4.22 en fonction de la densité de courant pour les différentes compositions x_{Al} . Quelque soit la composition x_{Al} ,

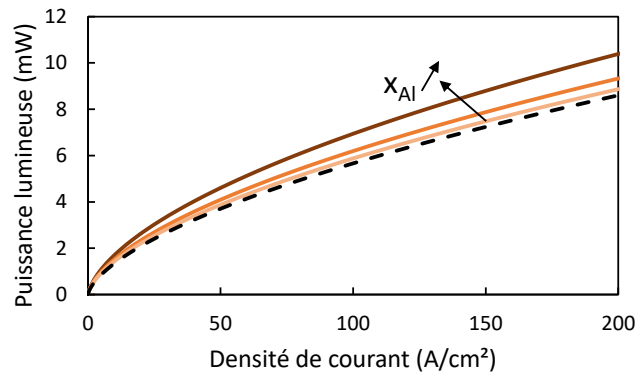


Figure 4.22 – Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour différentes concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN.

la puissance lumineuse de sortie est fonction croissante de la densité de courant. A densité de courant constante, nous observons une augmentation de la puissance lumineuse de sortie avec la composition x_{Al} . Cette différence augmente avec le courant et à 200 A/cm², la puissance est de 10.3 mW pour $x_{Al}=0.3$ contre 8.5 mW pour $x_{Al}=0.1$, soit une augmentation de presque 20%. Il faut néanmoins nuancer cette amélioration par la dégradation de la longueur d'onde d'émission lorsque x_{Al} augmente.

Efficacité quantique externe

La figure 4.23 illustre l'efficacité quantique externe des LED simulées en fonction de la densité de courant et de la composition en aluminium de la barrière d'AlGaN ; en échelle semi-logarithmique en x . Les graphes de la figure 4.24 en montrent les principaux points remarquables.

En fonction de la densité de courant, l'EQE augmente, atteint sa valeur maximale EQE_{max} puis décroît. La courbe de la figure 4.24 a) indique que la valeur maximale de l' EQE_{max} est atteinte pour une composition de 0.1 puis diminue avec x_{Al} . Pour une composition supérieure à 0.2, l' EQE_{max} est inférieure à la valeur de l' EQE_{max} de la LED sans AlGaN. Il faut néanmoins remarquer que les variations de l' EQE_{max} restent faibles puisqu'on ne perd qu'1% entre $x_{Al}=0.1$ et $x_{Al}=0.3$. La densité de courant $j(EQE_{max})$, pour laquelle l'EQE est maximale est une fonction croissante de la composition (courbe 4.24 b)), ce qui reste cohérent avec l'évolution des caractéristiques $J(V)$. Pour les grandes densités de courant (supérieures à 0.2 A/cm²), l'EQE augmente avec la composition en aluminium de la barrière. Ce résultat s'explique par l'augmentation de la bande interdite de l'AlGaN et par conséquent de la barrière contre la fuite des électrons hors du puits. L'effet de la couche d'AlGaN sur les fonctions d'ondes décrit précédemment figure 4.11 se trouve amplifié avec l'augmentation de la barrière et donc le recouvrement des fonctions d'ondes

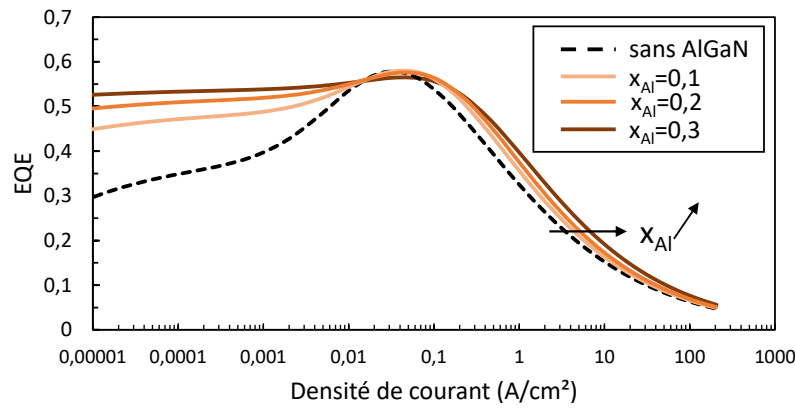


Figure 4.23 – Efficacité quantique externe en fonction de la densité de courant (échelle logarithmique) pour différentes concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN.

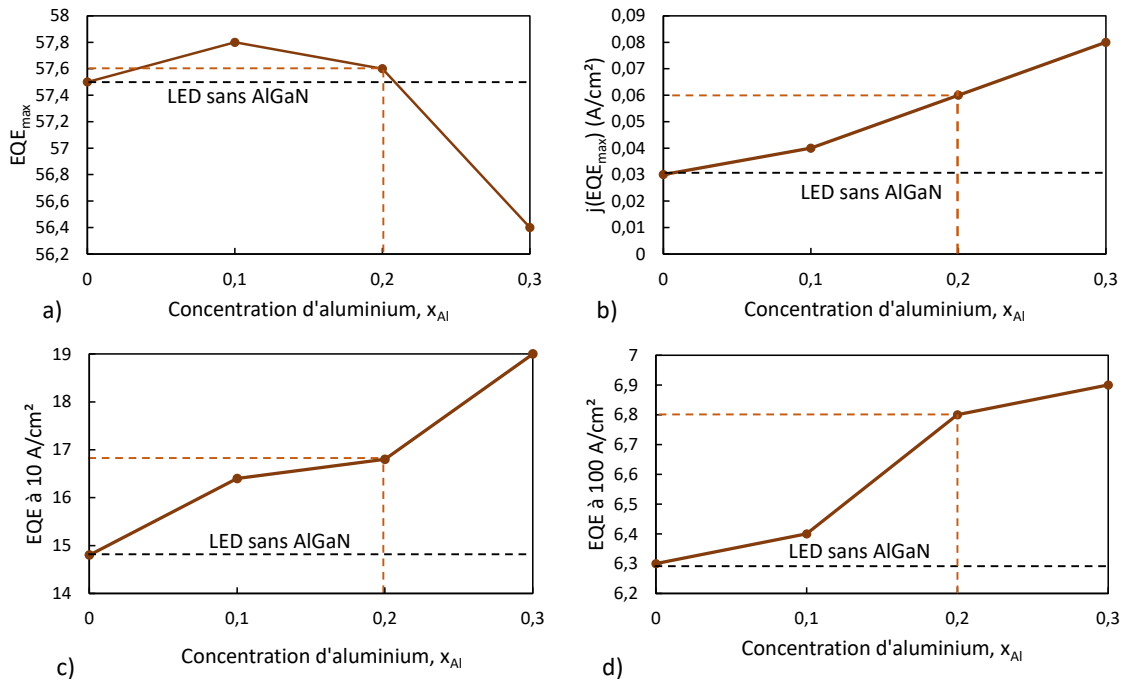


Figure 4.24 – a) Efficacité quantique maximale b) densité de courant correspondant à l'EQE maximale c) valeur de l'EQE à 10 A/cm² et d) à 100 A/cm² pour différents concentrations d'aluminium dans la barrière d'AlGaN.

est meilleur. Le *droop* a, lui aussi, tendance à diminuer avec la composition : il est de 71.5% à 10 A/cm² pour $x_{Al}=0.1$, contre 66% à 10 A/cm² pour $x_{Al}=0.3$.

Conclusion

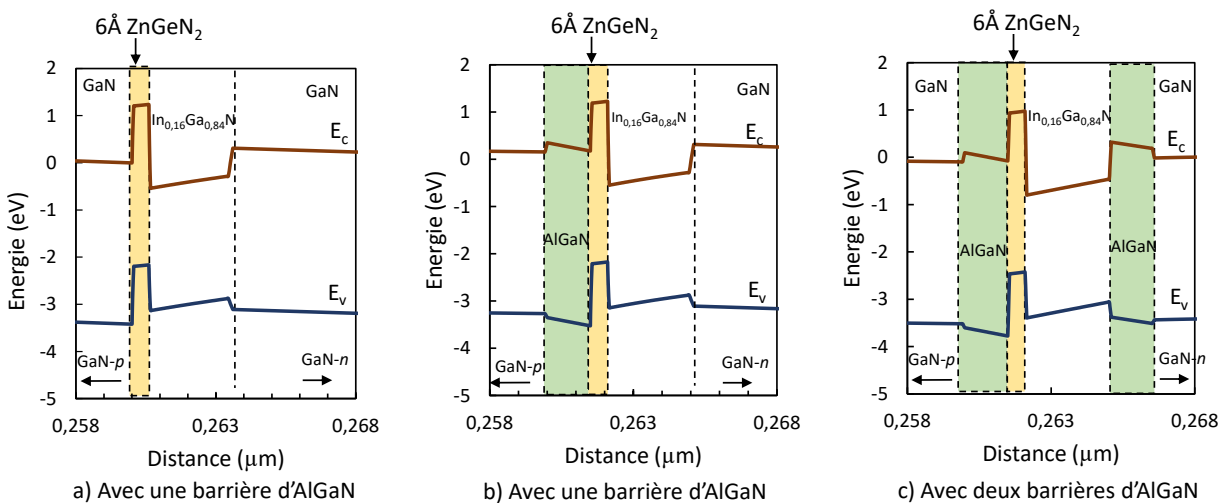
D'après cette étude, le bon compromis pour avoir une efficacité quantique optimale et une moindre dégradation de la longueur d'émission serait d'utiliser une couche d'AlGaN de 15 Å d'épaisseur avec une composition en aluminium égale à $x_{Al}=0.2$.

4.4 Ajout d'une deuxième barrière d'AlGaN

Nous avons vu que la couche d'AlGaN avait comme effet principal de recentrer les fonctions des électrons et des trous afin d'augmenter leur recouvrement. La couche d'AlGaN a été ajoutée du côté *p* du puits. A présent, voyons si les capacités de la LED peuvent encore être améliorée en ajoutant une deuxième couche d'AlGaN mais cette fois du côté *n*. Ainsi le puits serait entouré de part à d'autre par des barrières d'AlGaN. Nous choisissons ici une barrière de 15 Å d'épaisseur à 20% d'aluminium mais les résultats présentés sont également valables dans les autres cas (épaisseur et concentration d'aluminium). Nous comparons les trois structures suivantes : sans barrière d'AlGaN, avec une barrière d'AlGaN côté *p* et avec deux barrières d'AlGaN de part et d'autre du puits. Tous les autres paramètres de la simulation restent inchangés, notamment la concentration d'indium dans le puits, la position et l'épaisseur de la couche de ZnGeN₂.

4.4.1 Diagramme de bandes

La figure 4.25 ci-après illustre les diagrammes de bandes à 1A/cm² des trois structures. Lors de l'ajout de la deuxième barrière, nous observons un abaissement des énergies des bandes



de conduction et de valence ainsi qu'une courbure de bandes plus importantes dans le puits dans le cas de la LED avec deux barrières. Ce phénomène peut être dû à l'apparition de nouvelles discontinuités dans le champ électrique lié à la polarisation aux interfaces AlGaN/InGaN et AlGaN/GaN.

Vérifions pour commencer les longueurs d'onde d'émission de la nouvelle structure avec deux couches d'AlGaN, représentées figure 4.26.

Le graphe 4.26 b) compare les positions des pics d'émission en fonction de la densité de courant pour les trois structures. L'ajout d'une deuxième couche d'AlGaN fait chuter la longueur d'onde d'émission de presque 10 nm à 1 A/cm² et le "blue shift" est plus prononcé que dans le cas d'une LED ne comportant qu'une barrière. Le graphe 4.26 c), obtenu en intégrant le spectre d'émission spontanée sur l'ensemble des longueurs d'ondes, met en évidence la dégradation de l'intensité d'émission spontanée. Alors que l'ajout d'une barrière d'AlGaN amplifiait l'émission spontanée de la LED, il semble que la présence d'une deuxième barrière soit néfaste, l'émission spontanée devenant même inférieure à celle de la LED sans AlGaN.

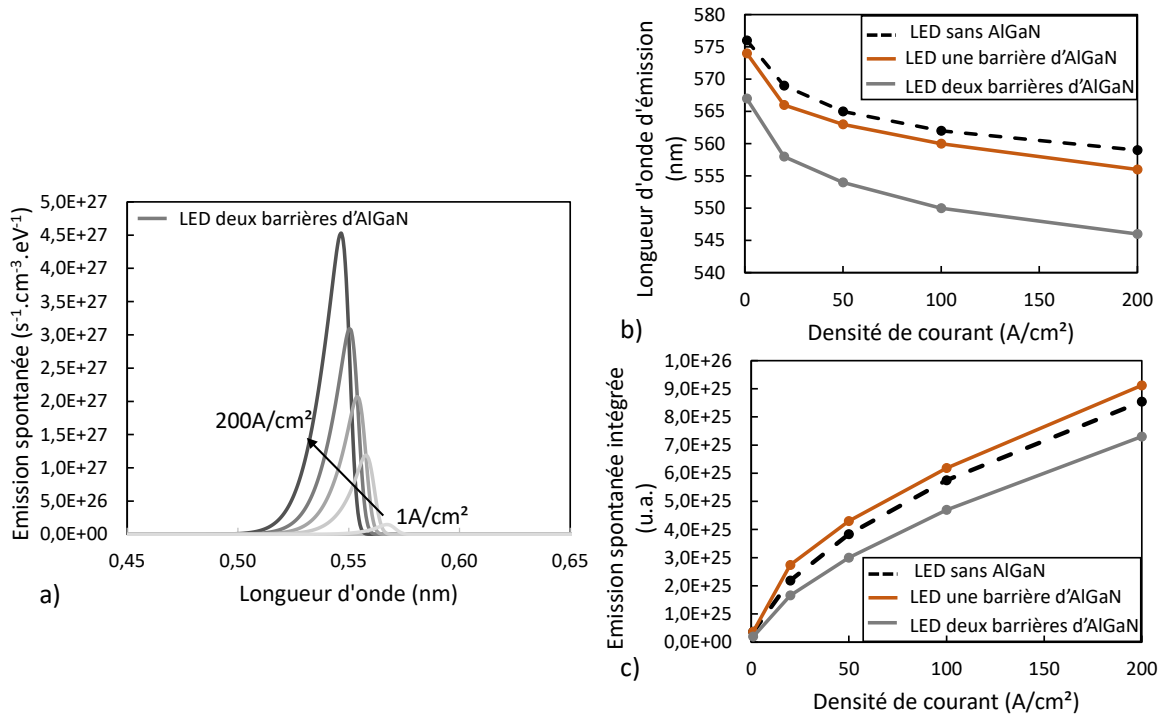


Figure 4.26 – a) Emission spontanée de la LED avec deux barrières d'AlGaN en fonction de la longueur d'onde pour des densités de courants de 1 A/cm^2 , 20 A/cm^2 , 50 A/cm^2 , 100 A/cm^2 et 200 A/cm^2 . b) Comparaison des pics d'émission en fonction de la densité de courant et c) Comparaison de l'intensité de l'émission spontanée pour les trois structures comparés avec respectivement les données pour la LED sans AlGaN en pointillés noir, la LED avec une barrière d'AlGaN en orange et la LED avec deux barrières d'AlGaN en gris.

4.4.2 Fonctions d'ondes et concentrations

Afin de mieux comprendre ce phénomène, les fonctions d'ondes et les concentrations en électrons et en trous dans les trois structures sont illustrées respectivement sur les figures 4.27 et 4.28 pour une densité de courant de 1 A/cm^2 .

La représentation des fonctions d'ondes des électrons et des trous conforte notre hypothèse que l'ajout d'une deuxième barrière d'AlGaN améliore le taux de recouvrement des fonctions d'ondes de électrons et des trous. En effet, sans AlGaN la distance entre les maxima était de 15.1 Å, elle passe à 14.9 Å avec une barrière d'AlGaN côté p et 13.7 Å avec deux barrières de part et d'autre du puits. On pourrait donc penser, a priori, que l'ajout de cette deuxième barrière devrait améliorer les capacités de la LED. L'examen des concentrations en électrons et en trous au sein du puits vient contredire cette hypothèse.

La figure 4.28 illustre les concentrations des porteurs liées (c'est à dire qui participent à l'émission spontanée) au sein du puits, à une densité de courant de 1 A/cm^2 . Nous avons déjà remarqué sur la figure 4.13 que l'ajout d'une barrière d'AlGaN du côté p , limitait la fuite des électrons du côté p mais piégeait également les trous hors du puits. La concentration en électrons était donc plus forte et celle des trous plus faible que dans le cas d'une LED sans AlGaN. Lors de l'ajout d'une deuxième barrière côté n nous observons la situation inverse : la concentration en électron est largement plus faible (inférieure à 2×10^{18}) que dans le cas sans AlGaN alors que la concentration en trous a largement augmenté (1.6×10^{19}). La diminution de la concentration en électrons peut s'expliquer facilement par la hauteur plus importante de la barrière énergétique

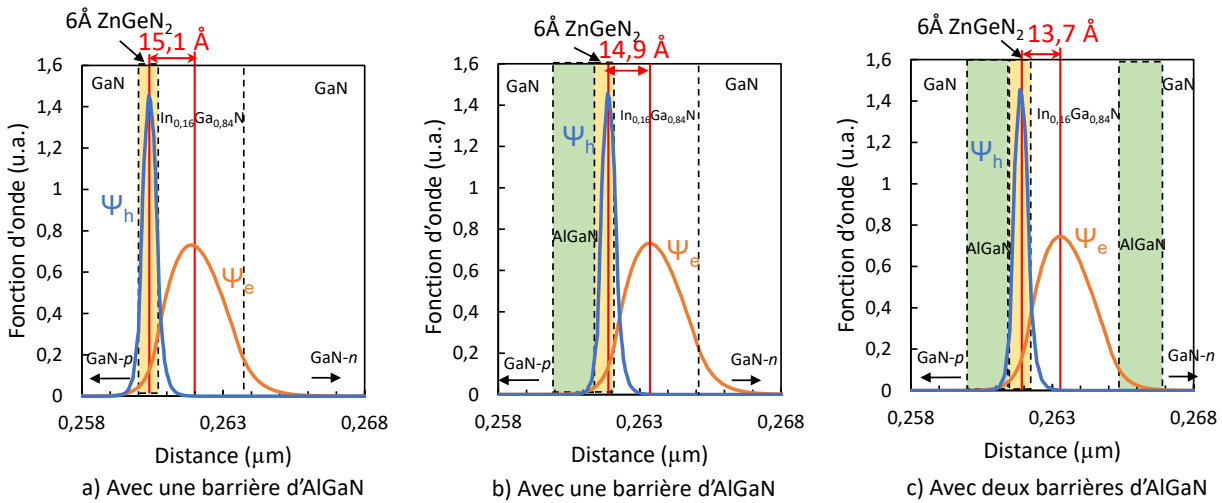


Figure 4.27 – Fonctions d'ondes des électrons et des trous, respectivement notées Ψ_e (courbe orange) et Ψ_h (courbe bleue) pour une densité de courant de 1 A/cm^2 pour a) la LED sans AlGaN b) la LED avec une barrière d'AlGaN c) la LED avec deux barrières d'AlGaN.

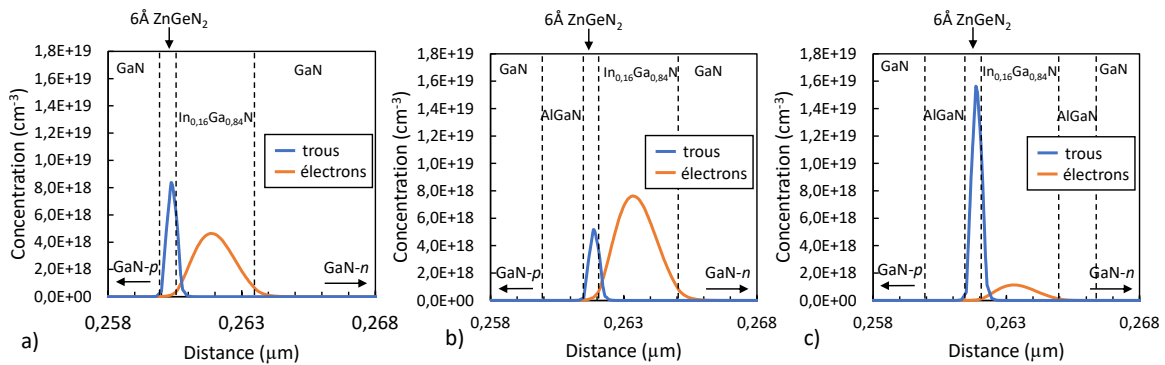


Figure 4.28 – Concentrations en électrons et en trous dans le puits quantique pour une densité de courant de 1 A/cm^2 pour a) la LED sans AlGaN b) la LED avec une barrière d'AlGaN c) la LED avec deux barrières d'AlGaN. Les électrons sont représentés en orange et les trous en bleu.

que doivent franchir les électrons pour entrer dans le puits (250 meV). La couche d'AlGaN du côté n agit également comme une barrière pour les trous qui auraient tendance à quitter le puits de côté n . Ils se retrouvent ainsi piégés dans le puits, et plus particulièrement dans la couche de ZnGeN₂, d'où l'augmentation de leur concentration. Nous remarquons néanmoins que la zone de recouvrement des concentrations dans la structure avec deux barrières est beaucoup plus faible que dans les deux autres cas, ce qui est cohérent avec la dégradation de l'intensité de l'émission spontanée observée figure 4.26.

4.4.3 Comportement électrique et efficacité quantique

Les caractéristiques $J(V)$ et $L(J)$ des trois structures simulées sont représentées sur la figure 4.29 ci-après. La caractéristique $J(V)$ montre un décalage vers les tensions élevées (environ 400 mV) dans le cas de la LED avec deux barrières par rapport aux deux autres structures qui ont des caractéristiques plutôt similaires. La puissance lumineuse de la LED avec deux barrières d'AlGaN, figure 4.29 b), est inférieure à celle de la LED sans AlGaN. Pour une densité de

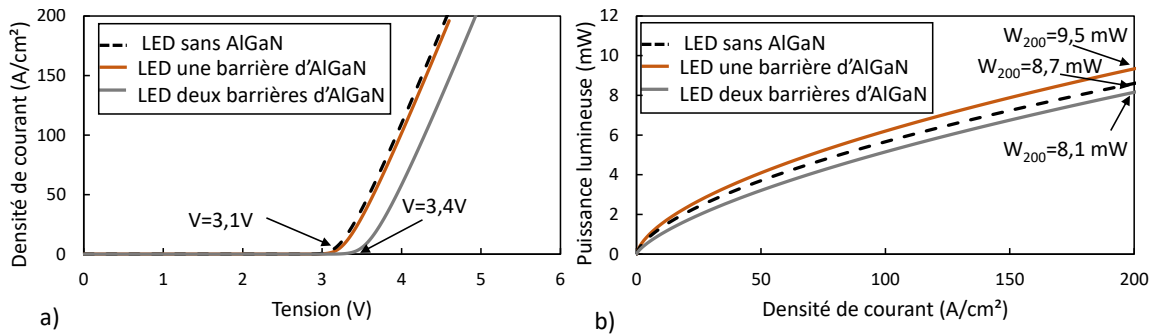


Figure 4.29 – a) Caractéristique $J(V)$ et b) $L(J)$ des trois structures simulées avec respectivement, en pointillés noirs la LED sans AlGaN, en orange la LED avec une barrière d'AlGaN et en gris la LED avec deux barrières d'AlGaN.

courant de 200 A/cm^2 , la puissance de sortie de la LED sans AlGaN est de 8.7 mW , avec une barrière d'AlGaN elle passe à 9.5 mW mais redescend à 8.1 mW lors de l'ajout de la deuxième barrière.

L'impact néfaste de cette deuxième barrière se retrouve finalement au niveau de l'efficacité

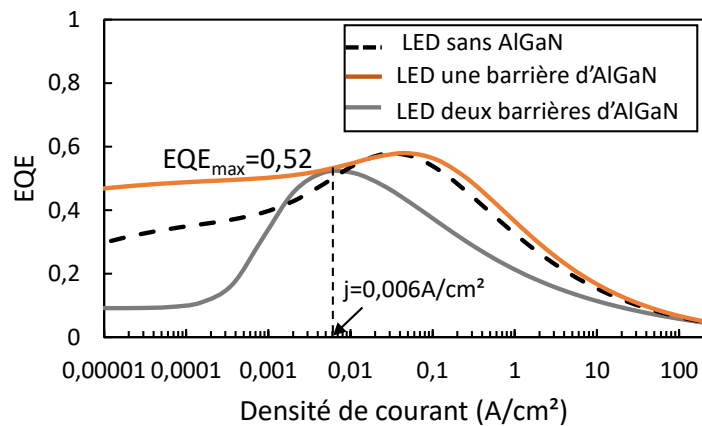


Figure 4.30 – Efficacité quantique externe des trois structures simulées en fonction de la densité de courant avec respectivement, en pointillés noirs la LED sans AlGaN, en orange la LED avec une barrière d'AlGaN et en gris la LED avec deux barrières d'AlGaN

quantique de la LED représentée figure 4.30. Les efficacités des deux autres structures sont également rappelées. L'EQE présente la même forme globale : une augmentation avec la densité de courant jusqu'à la valeur maximal EQE_{\max} atteinte pour $j(EQE_{\max}) = 0.006 \text{ A/cm}^2$ puis décroît. Cette décroissance semble moins abrupte que dans le cas de la LED sans AlGaN ou avec une seule couche d'AlGaN mais le maximum de l'EQE est plus faible (52% contre 57.5% sans AlGaN), ce qui est cohérent avec les observations précédentes. Le *droop* plus faible peut s'expliquer par le piégeage des porteurs (électrons et trous) dans le puits du fait des barrières énergétiques des couches d'AlGaN de part et d'autre.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'impact de l'ajout d'une couche de ZnGeN_2 d'épaisseur 6 \AA du côté p d'un puits quantique standard composé d'une couche d'InGaN de 30 \AA

à 16%. Malgré la dégradation du comportement lumineux et électrique de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$, notamment au niveau de l'EQE, par rapport à la LED standard initiale, le point fondamental à retenir est l'augmentation de la longueur d'onde d'émission qui passe de 460 nm à 575 nm alors même que la concentration d'indium reste à 16%.

La localisation des trous dans la couche de ZnGeN_2 laisse supposer qu'en faisant varier la position de cette couche au sein du puits d' InGaN , il est possible de trouver une position optimale où le recouvrement des fonctions d'ondes serait maximal. La variation de l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 doit aussi avoir un impact sur la longueur d'émission, par modification des niveaux d'énergie des trous notamment.

Nous avons aussi démontré que l'ajout d'une couche d' AlGaN "à gauche" du puits, du côté p agissait comme une barrière pour les électrons, empêchant leur fuite hors du puits. Cette couche a également pour effet de recentrer la fonction d'onde des électrons et donc d'améliorer le taux de recombinaisons spontanées et donc l'efficacité de la LED par rapport à une LED sans AlGaN . L'étude de l'influence de l'épaisseur et de la composition en aluminium de cette barrière nous permet de conclure que le bon compromis entre l'amélioration de l'efficacité quantique et la dégradation de la longueur d'onde d'émission est atteint pour une barrière d'épaisseur 15 Å et une composition en aluminium de 0.2 (soit 20% d'aluminium).

5

Modification de la couche de ZnGeN_2 dans le puits de type II

Sommaire

| | | |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.1 | Évolution en fonction de l'épaisseur et de la position du ZnGeN_2 | 106 |
| 5.1.1 | Position du problème | 106 |
| 5.1.2 | Effet sur la longueur d'onde d'émission | 107 |
| 5.1.3 | Effet sur les fonctions d'ondes | 108 |
| 5.2 | Etude d'une LED de type II émettant dans le vert | 110 |
| 5.2.1 | Diagrammes de bandes et émission spontanée | 110 |
| 5.2.2 | Caractéristiques $J(V)$ et $L(J)$ | 113 |
| 5.2.3 | Efficacité quantique | 114 |
| 5.2.4 | Influence de l'ajout d'une barrière d'AlGaIn | 115 |
| 5.3 | Intérêt du ZnGeN_2 pour l'émission dans le rouge | 121 |
| 5.3.1 | Architectures de type II émettant dans le rouge | 123 |
| 5.3.2 | Diagramme de bandes et émission spontanée | 123 |
| 5.3.3 | Caractéristiques $J(V)$ et $L(I)$ | 125 |
| 5.3.4 | Efficacité quantique externe | 126 |
| 5.4 | Études des architectures présentant le meilleur taux de recouvrement | 127 |
| 5.4.1 | Diagrammes de bandes et émission spontanée | 127 |
| 5.4.2 | Caractéristiques $J(V)$ et $L(I)$ | 128 |
| 5.4.3 | Efficacité quantique externe | 129 |

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'insertion d'une couche de ZnGeN_2 dans un puits standard à 16% d'indium avait pour conséquence principale l'augmentation de la longueur d'onde d'émission de la LED. Lorsque le ZnGeN_2 est situé du côté p du puits nous avons néanmoins noté que le recouvrement des fonctions d'ondes des électrons et des trous n'était pas optimal car ces derniers restent localisés dans la couche de ZnGeN_2 . La LED de type II ainsi formée perd donc en efficacité.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'impact de la position et de l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 sur les performances de la LED simulée. Nous verrons ensuite en détail le cas d'un puits

émettant dans le vert et dans le rouge. Nous nous focaliserons enfin sur les structures possédant un taux de recouvrement maximal.

5.1 Évolution en fonction de l'épaisseur et de la position du ZnGeN_2

5.1.1 Position du problème

La LED simulée est celle de la partie précédente, avec un puits de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et une barrière d' AlGaN de 15 Å d'épaisseur et 20% d'aluminium. La couche d' InGaN a une épaisseur totale de 30 Å et la concentration d'indium reste fixée à 16% pour l'ensemble de l'étude. Les seuls paramètres qui varient ici sont l'épaisseur et la position de la couche de ZnGeN_2 . La figure 5.1 illustre la structure de bande de la LED simulée.

L'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 est notée Δ et nous considérerons des épaisseurs variant

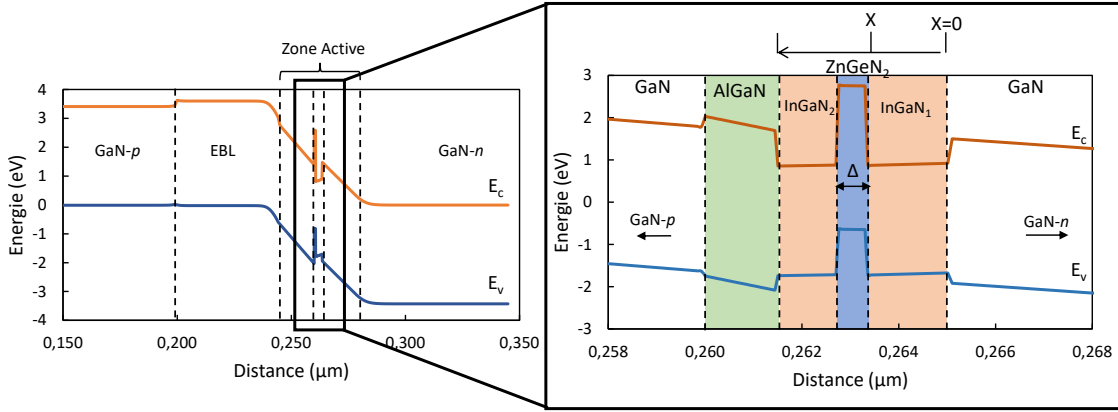


Figure 5.1 – Schéma de la structure LED avec pour zone active un puits quantique de type II $\text{InGaN}/\text{ZnGeN}_2$. La position et l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 sont données respectivement par les variables X et Δ .

entre 2 Å et 8 Å. Au delà de 8 Å nous observons des problèmes de convergence dans les simulations, probablement liés à la précision utilisée dans les calculs et à la définition du matériau ZnGeN_2 dans le logiciel. Il faut donc que la couche de ZnGeN_2 ait une épaisseur faible devant l'épaisseur du puits d' InGaN .

Nous faisons varier également la position de la couche de ZnGeN_2 dans le puits d' InGaN . C'est à dire que la couche initiale d' InGaN de 30 Å est décomposée en deux sous-couche d'épaisseurs respectives t_{InGaN1} et t_{InGaN2} telles que

$$t_{\text{InGaN}} = t_{\text{InGaN1}} + t_{\text{InGaN2}} = 30\text{Å}. \quad (5.1)$$

t_{InGaN1} correspond à la couche d' InGaN du côté n du puits et t_{InGaN2} à la couche du côté p . La position X de la couche de ZnGeN_2 est repérée par rapport à l'épaisseur t_{InGaN1} , comme indiqué sur la figure 5.1, telle que

$$X = t_{\text{InGaN1}} \quad (5.2)$$

$$\text{et } 0 \leq X \leq 30\text{Å} \quad (5.3)$$

Ainsi, d'après ces définitions, $X = 0$ correspond à une couche de ZnGeN_2 du côté n du puits et $X = 30\text{Å}$ à une couche du côté p du puits. La LED considérée dans le chapitre précédent correspond au cas $X = 30\text{Å}$ et $\Delta = 6\text{Å}$, la couche d' InGaN n'était pas scindée en deux et le ZnGeN_2 se trouvait collé à la couche d' AlGaN .

5.1.2 Effet sur la longueur d'onde d'émission

La première étude consiste à déterminer la position du pic d'émission spontanée des structures LED simulées. Le graphe 5.2 répertorie les longueurs d'onde d'émission à 1 A/cm^2 pour différentes positions de la couche de ZnGeN_2 et pour des épaisseurs Δ de 2, 4, 6 et 8 \AA . La courbe

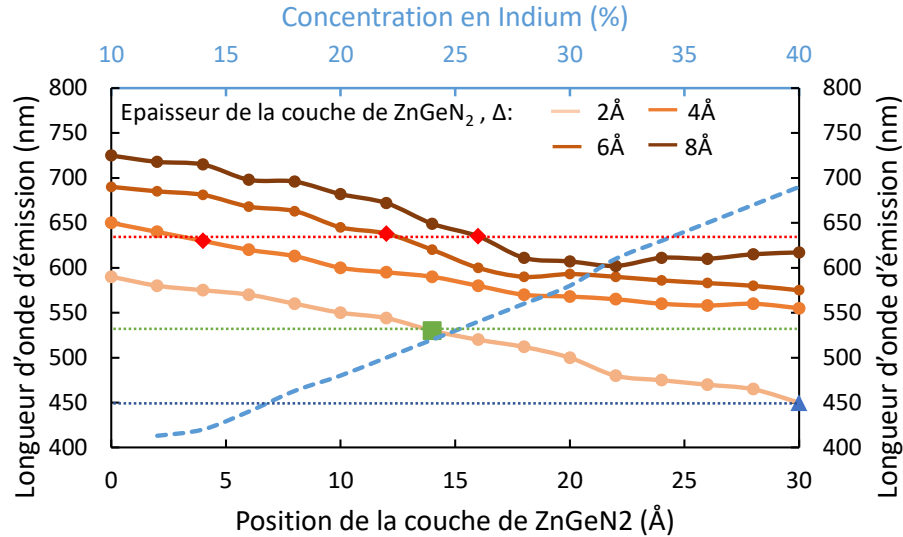


Figure 5.2 – Longueurs d'ondes d'émission à 1 A/cm^2 pour différentes positions et différentes épaisseurs de la couche ZnGeN_2 . Les lignes en pointillés représentent les longueurs d'ondes des LED émettant respectivement dans le bleu (460 nm), le vert (530 nm) et le rouge (630 nm). La courbe en pointillés bleus clairs (liée à l'axe horizontal de la même couleur) représente la longueur d'onde d'émission de la LED standard de type I en fonction de la concentration d'indium.

en pointillés bleus clairs (liée à l'axe horizontal de la même couleur) représente la longueur d'onde d'émission de la LED standard de type I en fonction de la concentration d'indium. Les lignes horizontales en pointillées représentent les longueurs d'ondes d'émission des LED bleue, verte et rouge, respectivement à 450 nm, 530 nm et 630 nm.

Plusieurs points sont à noter. Tout d'abord, notre intuition du chapitre précédent est vérifiée, la position et l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 ont bien une influence sur la modification de la longueur d'onde d'émission. En modifiant l'épaisseur et la position de la couche de ZnGeN_2 dans le puits d' InGaN à 16%, il est possible de balayer une plage de longueurs d'ondes importante, allant de 450nm (pour une épaisseur de ZnGeN_2 de 2 \AA à la position $X=30 \text{ \AA}$), à 725 nm pour une épaisseur de 8 \AA à la position $X=0$. L'entière du spectre visible peut donc être balayée avec la même concentration d'indium. C'est ce qui fait tout l'intérêt du matériau ZnGeN_2 car il permettrait ainsi de surmonter tous les problèmes liés au taux d'indium élevé que nous avons évoqué dans le chapitre 1 et donc de dépasser le *green gap*.

Pour une épaisseur de ZnGeN_2 , Δ , constante, nous observons une diminution de la longueur d'onde d'émission avec la position. Plus la couche de ZnGeN_2 se situe du côté n du puits plus la longueur d'onde d'émission sera importante. La courbe correspondant à une épaisseur de 8 \AA présente néanmoins une particularité car, si elle décroît jusqu'à la position $X=22$, elle recommence à augmenter légèrement après. L'amplitude de la plage de longueurs d'ondes atteinte à épaisseur constante est plus importante pour une couche de ZnGeN_2 de 2 \AA (environ 140nm) que pour les autres épaisseurs (autour de 100nm).

Pour une position X fixée, la longueur d'onde d'émission est une fonction croissante de l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2

Plusieurs points remarquables de ce graphe seront développés dans les paragraphes suivants et ont donné lieu à des publications notamment dans *Physica Status Solidi RRL*[248] :

- La configuration ▲ qui émet à la même longueur d'onde qu'une LED bleue standard (460 nm)
- La configuration ■ qui émet à la même longueur d'onde qu'une LED verte standard (530 nm)
- Trois configurations ◆ qui émettent à la même longueur d'onde qu'une LED rouge (630 nm)

5.1.3 Effet sur les fonctions d'ondes

Taux de recouvrement des fonctions d'ondes

Le calcul du taux de recouvrement des fonctions d'ondes électrons-trous permet de quantifier la probabilité de recombinaisons radiatives dans le puits. Le recouvrement M_{eh} entre les fonctions d'ondes des électrons et des trous est donné par l'équation

$$M_{eh} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_e \psi_h dz \quad (5.4)$$

Le taux de recombinaisons spontanée est donnée par $|M_{eh}|^2$. Le recouvrement est maximal pour un puits carré, sans champ électrique, entouré de barrières infinies, et comme les fonctions d'ondes sont supposées normées : $|M_{eh}|_{\max}^2 = 1$. Plus le taux de recouvrement est important plus la probabilité de trouver un électron et un trou au même endroit est importante et donc la probabilité de recombinaison est importante. Le graphique 5.3 représente le taux de recouvrement (calculé par ATLAS) des fonctions d'ondes ψ_e et ψ_h pour les différentes positions et épaisseurs de ZnGeN_2 à 1 A/cm^2 . Quelque soit l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 , les courbes ont toutes

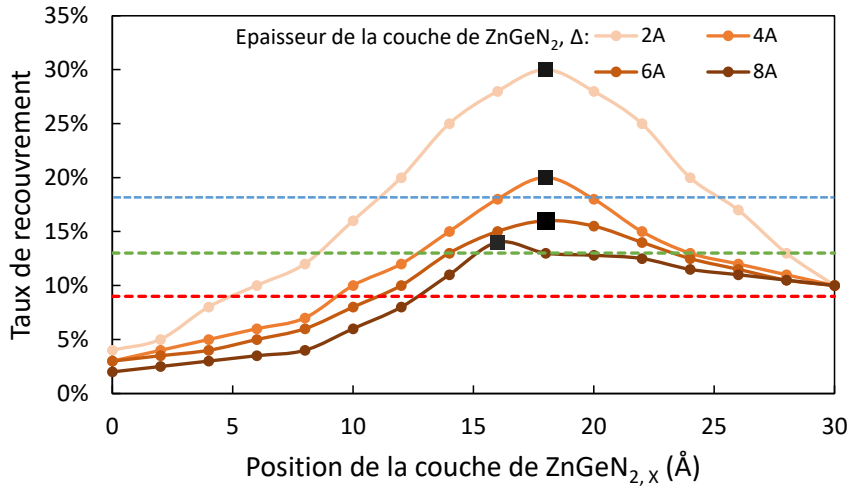


Figure 5.3 – Taux de recouvrement entre les fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h à 1 A/cm^2 pour différentes positions et différentes épaisseurs de la couche ZnGeN_2 . Les lignes en pointillés représentent les taux de recouvrement entre les fonctions d'ondes pour les LED émettant respectivement dans le bleu (460 nm), le vert (530 nm) et le rouge (630nm).

la même allure. Le taux de recouvrement augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale Γ_{\max} puis il diminue. Les lignes horizontales en pointillés correspondent au taux de recouvrement des LED standards de type I à base d'InGaN seul émettant dans le bleu (16% d'indium), le vert

(22% d'indium) et le rouge (35% d'indium). Pour les LED standards, nous observons une forte diminution du taux de recouvrement avec la concentration en indium, ce qui est cohérent avec l'effet Stark et la courbure des bandes d'énergie dans le puits développé dans le chapitre 1.

Ces lignes nous fournissent aussi une information importante concernant les configurations intéressantes : pour que l'ajout d'une couche de ZnGeN_2 soit intéressante il faut d'une part que le puits émette à la longueur d'onde désirée mais également que la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ présente un meilleur taux de recouvrement que la LED standard à base d'Indium émettant à la même longueur d'onde. Ainsi, nous voyons que d'après nos simulations, le ZnGeN_2 ne présente pas d'intérêt pour les LED émettant dans le bleu car pour toutes les configurations émettant dans cette gamme de longueur d'onde, le taux de recouvrement des LED est inférieur à celui dans la LED bleue standard (ligne horizontale en pointillés bleus).

Quatre points sont ici remarquables (matérialisés par les carrés noirs), ils correspondent aux configurations présentant le meilleur taux de recouvrement pour une épaisseur donnée et seront étudiés dans la dernière partie de ce chapitre.

Distance entre les fonctions d'ondes

La figure 5.4 illustre la distance entre les maxima des fonctions d'ondes des électrons et des trous pour différentes épaisseurs de ZnGeN_2 en fonction de la position X . Ces courbes sont cohérentes par rapport au graphique 5.3. En effet, lorsque la distance entre les maxima des fonctions d'ondes est minimale le taux de recouvrement des fonctions devient maximal (carrés noirs). Nous voyons ici l'intérêt de modifier la position de la couche de ZnGeN_2 au sein du puits

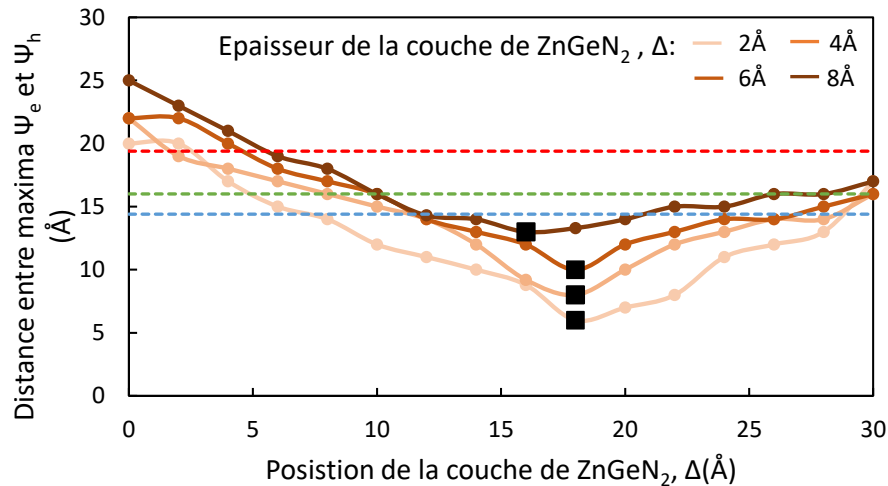


Figure 5.4 – Distance entre la maxima des fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h à 1 A/cm^2 pour différentes positions et différentes épaisseurs de la couche ZnGeN_2 . Les lignes en pointillés représentent les distances entre les maxima des fonctions d'ondes pour les LED émettant respectivement dans le bleu (460 nm), le vert (530 nm) et le rouge (630nm).

d' InGaN : en effet, les trous restant toujours localisés dans le ZnGeN_2 , en "rapprochant" cette couche du côté p de la LED nous tendons à faire diminuer la distance entre les maxima des fonctions d'ondes. Attention néanmoins à ne pas aller trop loin car si la couche d' InGaN du côté p devient trop fine les électrons vont se trouver localisés du côté n du puits (comme c'était le cas sur la figure 4.4 b) du chapitre 4) et la distance entre les maxima va ré-augmenter.

Efficacité quantique

La figure 5.5 représente l'évolution du maximum de l'efficacité quantique externe ainsi que sa valeur à 10 A/cm^2 en fonction de l'épaisseur et de la position de la couche de ZnGeN_2 . L'évolution de l'efficacité quantique externe est cohérente avec l'évolution de recouvrement des fonctions d'ondes.

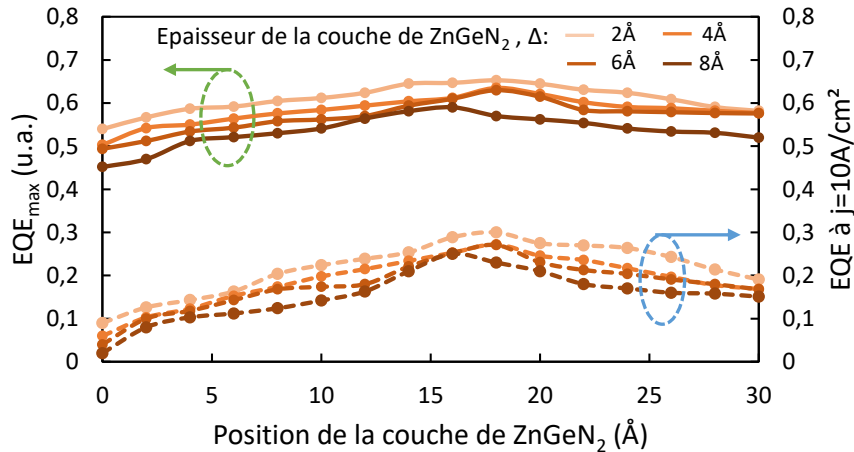


Figure 5.5 – Valeur maximale de l'efficacité quantique externe et valeur pour une densité de courant égale à 10 A/cm^2 , en fonction de la position de la couche de ZnGeN_2 et de son épaisseur.

5.2 Etude d'une LED de type II émettant dans le vert

Introduction

Dans la section précédente nous avons vu que certaines configurations de LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ permettent d'émettre dans le vert et le rouge. Ainsi, un des avantages potentiels du ZnGeN_2 est de pouvoir dépasser le *green gap* existant pour les LED à base de semiconducteurs III-N. Pour vérifier cette hypothèse nous allons à présent comparer les caractéristiques optiques et électriques de deux LED émettant à la même longueur d'onde (environ 530 nm) : la LED standard de type I à base d' InGaN et la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$. D'après le graphique 5.2 une configuration particulière avec ZnGeN_2 permet d'obtenir une émission spontanée aux alentours de 530 nm à 1 A/cm^2 . Il s'agit du cas où la couche de ZnGeN_2 a une épaisseur de 2 Å et est située à la position $X = 14$. C'est à dire que le puits d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ de 30 Å est scindé en deux sous-couches, respectivement de 14 Å d'épaisseur du côté n et de 16 Å d'épaisseur du côté p . Nous comparons cette structure avec un puits standard de type I de 30 nm d'épaisseur composé d' $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$, tel que décrit dans [249]. Nous considérons pour commencer une LED de type II sans barrière d' AlGaIn puis nous étudierons l'impact de cette barrière sur les performances de la LED.

5.2.1 Diagrammes de bandes et émission spontanée

La structure des LED simulées dispose de :

- Une partie $\text{GaN}-n$ de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur.
- Une partie $\text{GaN}-p$ de 200 nm d'épaisseur.

- Une couche de blocage électronique (EBL) en AlGaIn (à 20% d'aluminium) de 45 nm d'épaisseur.
- Une zone active propre à chaque LED

Comme seule la zone active diffère d'une LED à l'autre, nous nous contenterons de tracer le diagramme de bandes dans cette zone, comme nous le montre la figure 5.6. Le puits de type II,

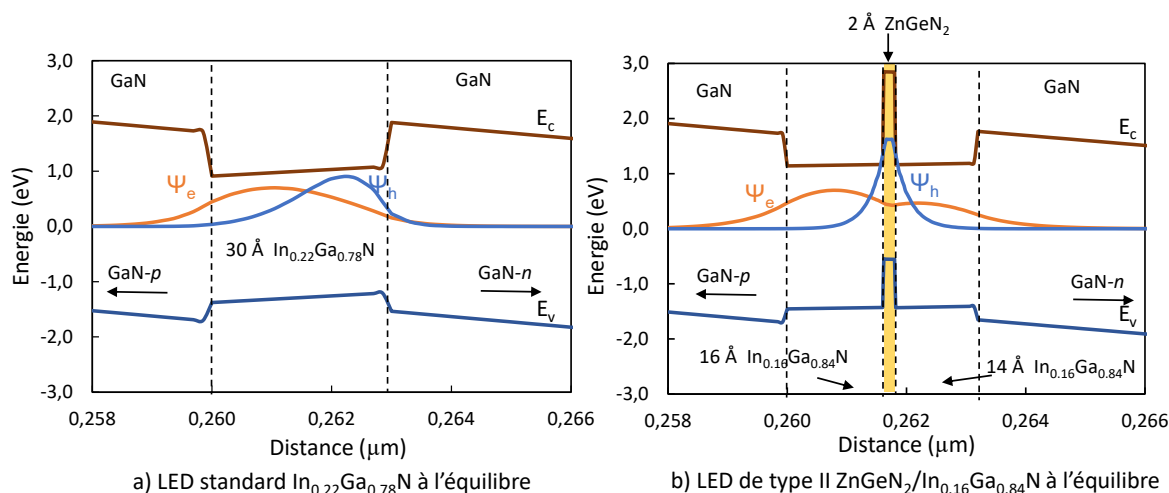


Figure 5.6 – Diagramme de bandes à l'équilibre a) de la LED standard de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ et b) de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ émettant toutes les deux dans le vert. Les fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h sont également représentées.

figure 5.6 b) est en fait composé de trois sous-couches adjacentes (de droite à gauche) :

- une couche d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ de 14 Å d'épaisseur.
- une couche de ZnGeN_2 de 2 Å d'épaisseur.
- une couche d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ de 16 Å d'épaisseur.

Le puits standard de type I est quant à lui composé d'une couche unique d' $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ de 30 Å d'épaisseur.

La figure 5.7 illustre le diagramme de bandes et les fonctions d'ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h pour une densité de courant de 1 A/cm².

La courbure de bandes dans le puits de type II est inférieure à celle du puits de type I, ce qui est cohérent avec la différence de concentration d'indium entre les couches d'InGaIn. En effet, dans le puits de type II la concentration d'indium est de 16% alors qu'elle est de 22% dans le puits de type I, ce qui augmente le désaccord de maille et la polarisation au sein de la structure. L'effet Stark quantique sera également plus important dans la LED de type I, induisant une séparation plus importante des fonctions d'ondes. En effet, pour une LED standard de type I à base d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$, comme celle représentée sur la figure 4.4 du chapitre précédent, la distance entre les maxima des fonctions d'onde était de 15 Å, contre 16 Å pour la LED à base d' $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ présentée ici.

L'introduction de la couche de ZnGeN_2 provoque une modification de la forme des fonctions d'ondes entre les deux structures : dans le puits de type II les trous restent fortement confinés dans la couche de ZnGeN_2 . La fonction d'onde des électrons présente quand à elle un double pic, avec un maximum dans la sous-couche d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ la plus épaisse. Nous voyons bien ici l'intérêt de déplacer la couche de ZnGeN_2 au sein du puits d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$, car la distance entre les maxima des fonctions d'ondes est largement réduite (10Å) par rapport à la LED de la figure 4.4 (chapitre précédent) où la couche de ZnGeN_2 était située tout à gauche de l' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$

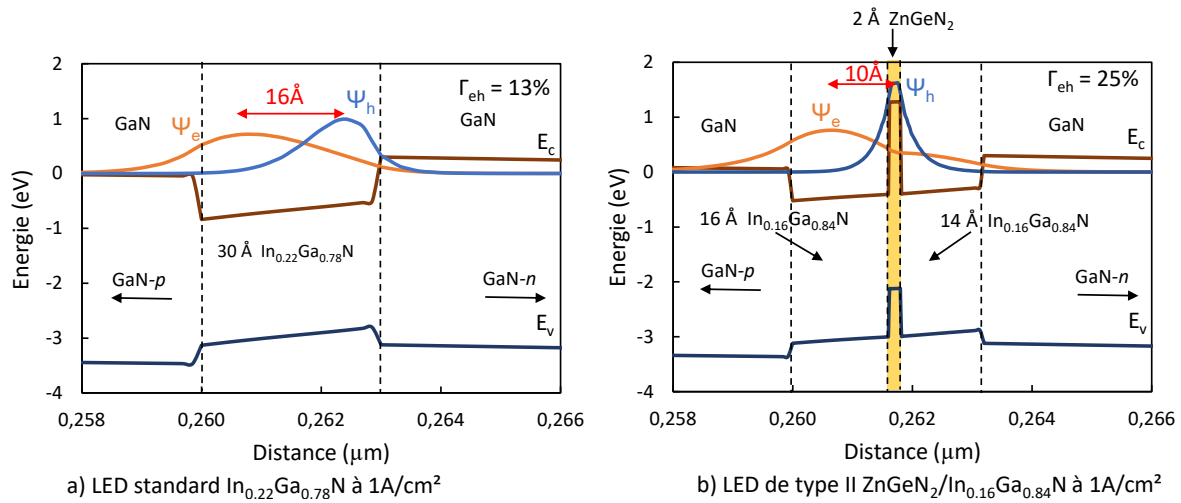


Figure 5.7 – Diagramme de bandes à une densité de courant égale à $1\text{A}/\text{cm}^2$ a) de la LED standard de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ et b) de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ émettant toutes les deux dans le vert ($\lambda \simeq 520\text{ nm}$). Les fonctions d’ondes des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h , ainsi que la distance entre leurs maximsa sont également représentées.

(15Å). Au final, Le taux de recouvrement de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ est largement meilleur (25%) que celui de la LED de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ émettant à la même longueur d’onde (13%).

Les spectres d’émission spontanée de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et de la LED

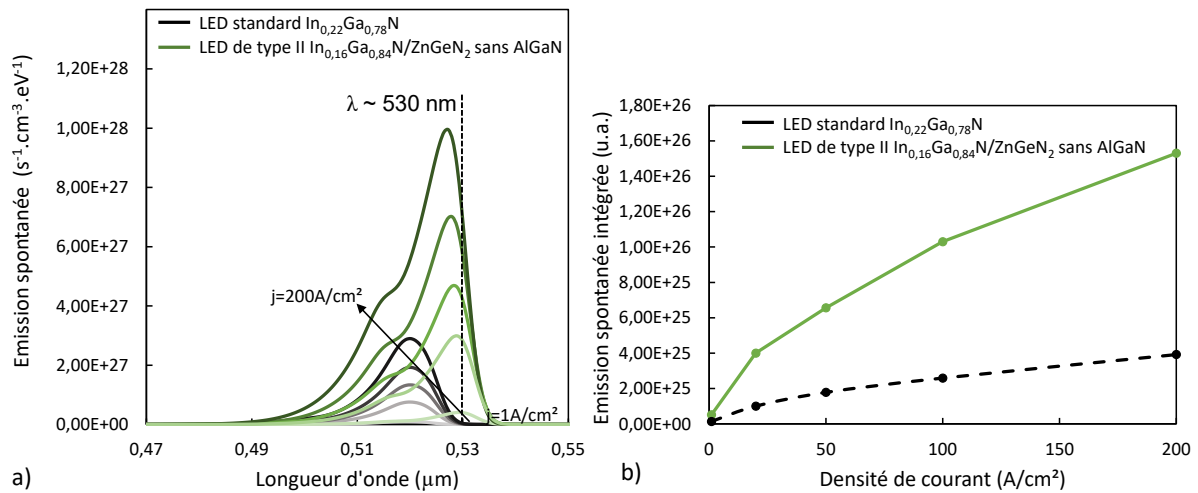


Figure 5.8 – a) Émission spontanée des deux LED simulées en fonction de la longueur d’onde pour des densités de courant variant entre $1\text{ A}/\text{cm}^2$ et $200\text{ A}/\text{cm}^2$. b) Comparaison de l’intensité des pics d’émission spontanée des deux structures en fonction de la densité de courant.

de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ sont illustrés sur la figure 5.8 a) pour différentes densités de courant. Pour le puits quantique de type II le spectre d’émission spontanée présente un épaulement. Son origine n’est pas connue avec certitude mais il pourrait être dû à des niveaux excités très proches dans la bande de valence permettant une transition énergétique différente du pic principal. Nous observons d’autre part une amélioration de l’émission spontanée dans LED de type II par rapport à la LED standard, et ce quelque soit la densité de courant. Pour une densité de courant

de 200 A/cm^2 , la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ présente une émission spontanée 3.5 fois plus intense que la LED de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$, avec un pic à $1.05 \times 10^{28} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ contre $2.94 \times 10^{27} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$.

La figure 5.8 b), obtenue en intégrant le spectre d'émission spontanée sur l'ensemble des longueurs d'ondes, représente le taux de recombinaisons radiatives. Conformément à ce qui est attendu, le taux de recombinaisons spontanées est multiplié par 4 dans le cas de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$.

5.2.2 Caractéristiques J(V) et L(J)

Étudions maintenant les comportements électriques et lumineux des LED simulées. La caractéristique J(V) en échelle linéaire est illustrée sur la figure 5.9 a). La LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ a une tension de seuil d'environ 2.9 V alors que celle de la LED de type I est d'environ 3 V. (Cette différence est probablement due à la différence entre les concentrations d'indium car ce décalage est également visible lors de l'augmentation de la concentration d'indium dans les LED de type I standards, comme illustré sur la figure 5.10)

A tension appliquée constante, la densité de courant dans la LED de type II est supérieure à

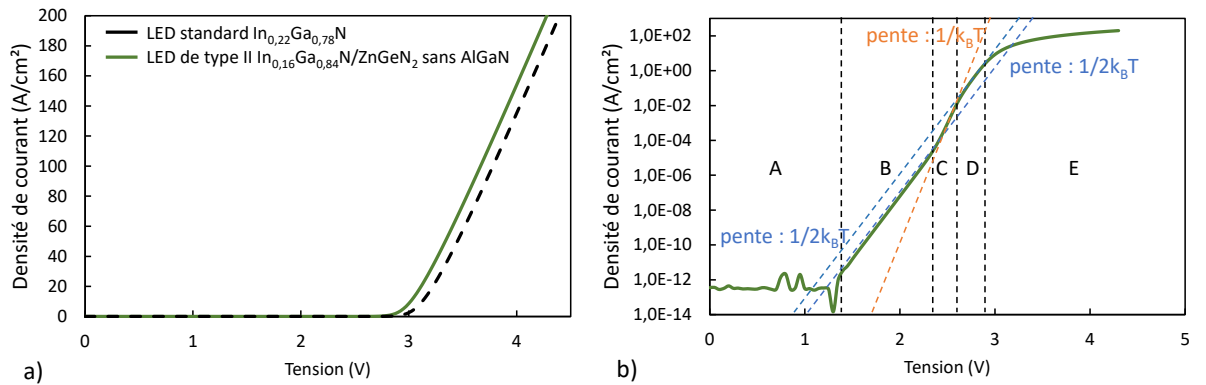


Figure 5.9 – a) Caractéristique J(V) de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ (en vert) et de la LED standard de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ émettant à la même longueur d'onde. b) Détails de la caractéristique J(V) de la LED de type II en échelle semi-logarithmique.

celle de la LED de type I.

La figure 5.9 b) représente les détails de la caractéristique J(V) de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$. Nous y retrouvons les cinq domaines décrits dans le chapitre précédent. Le domaine A correspond au bruit, les domaines B et D sont des exponentielles de pente $1/2k_B T$ et le domaine C un exponentielle de pente $1/k_B T$. Dans le domaine E, la caractéristique n'est plus une fonction exponentielle de la tension, et le courant commence à saturer.

Le comportement lumineux des deux LED simulées est illustré sur la figure 5.11 en fonction de la densité de courant. Quelque soit la densité de courant, la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ présente une puissance lumineuse de sortie supérieure à la LED de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$. Par exemple, pour une densité de courant de 200 A/cm^2 , la puissance lumineuse de sortie de la LED de type II (17.8 W) est 4.5 fois supérieure à celle de la LED de type I émettant à la même longueur d'onde.

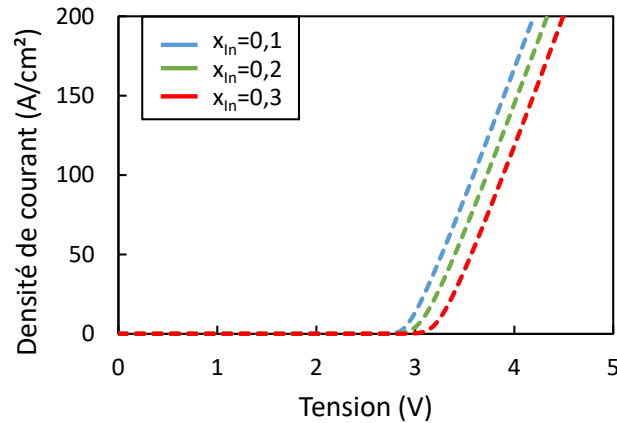


Figure 5.10 – Caractéristique $J(V)$ des LED standard de type I pour différentes compositions x d'indium dans le puits. L'épaisseur du puits d' $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ reste égale à 30\AA .

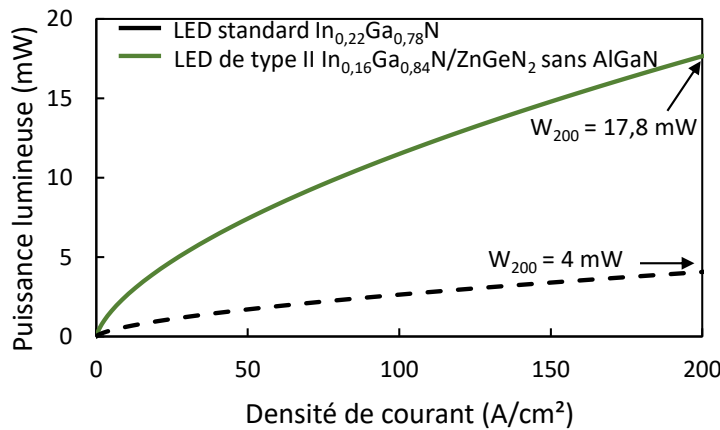


Figure 5.11 – Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ et la LED standard de type I $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$.

5.2.3 Efficacité quantique

Enfin, nous comparons les efficacités quantiques des deux LED sur la figure 5.12 ci-après. Les deux EQE ont la même allure générale, elles sont croissantes jusqu'à leur valeur maximale EQE_{max} atteinte pour une densité de courant $j(\text{EQE}_{\text{max}})$ puis elles décroissent rapidement.

La figure 5.12 b) en échelle semi-logarithmique permet de déterminer avec précision le maximum de l'EQE ainsi que la densité de courant $j(\text{EQE}_{\text{max}})$ correspondante.

Dans le cas de la LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$, la valeur EQE_{max} égale à 0.637 est atteinte pour une densité de courant $j(\text{EQE}_{\text{max}})$ égale à $0.039\text{A}/\text{cm}^2$. La LED de type I standard $\text{In}_{0.22}\text{Ga}_{0.78}\text{N}$ a pour maximum d' $\text{EQE}_{\text{max}}=0.22$ pour $j(\text{EQE}_{\text{max}})$ égale à $0.004\text{A}/\text{cm}^2$. La valeur de l' EQE_{max} de la LED de type I est comparable à celle de la plupart des LED vertes du commerce [249] (voir figure 5.13) même si OSRAM rapporte des LED vertes à 50% d'efficacité quantique [100]. Les faibles densités de courant correspondant au maximum sont dues au fait que la LED simulée ne contient qu'un seul puits quantique. L' EQE_{max} de la LED type II est donc trois fois plus élevée que celle de la LED de type I. Pour une densité de courant de $10\text{ A}/\text{cm}^2$, l'EQE atteint une valeur de 0.33 pour la LED de type II et 0.058 pour la LED de type I, soit respectivement des valeurs de *droop* de 48.2% pour la LED de type II et 73.2% pour la LED de type I. A $100\text{ A}/\text{cm}^2$, le *droop* est de 81.5% pour la LED de type II et de 91% pour la

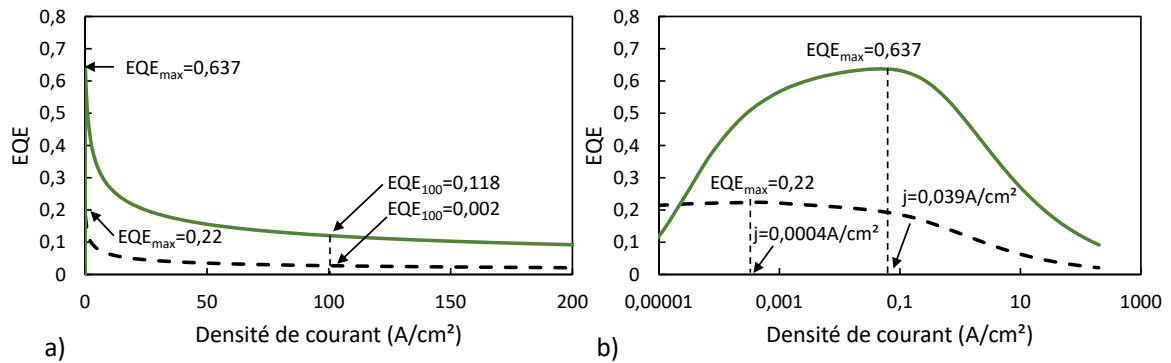


Figure 5.12 – a) Efficacité quantique des deux LED simulée en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique en fonction de la densité de courant.

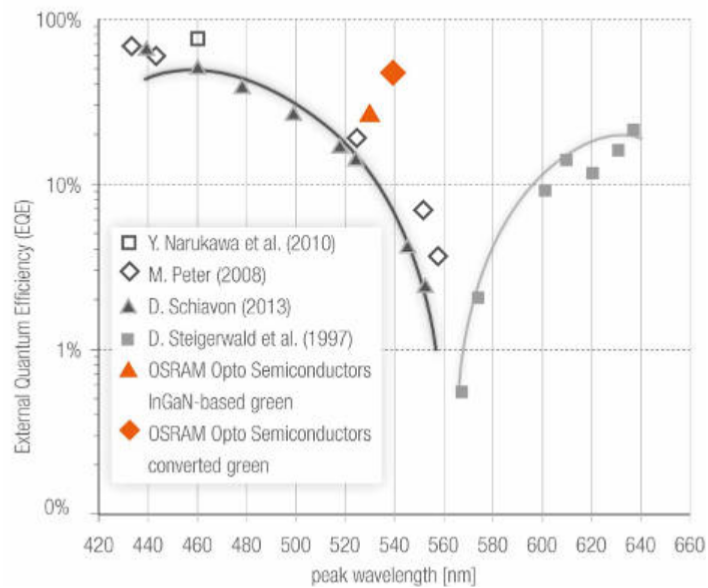


Figure 5.13 – Efficacité quantique des LED disponibles aujourd'hui dans la littérature [100].

LED de type I.

Conclusion

Dans cette partie nous avons vu que les LED vertes à base de puits quantique de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}$ étaient plus efficaces que les LED standards de type $\text{In}_{0,22}\text{Ga}_{0,78}\text{N}$. Ceci est principalement dû à la concentration d'indium inférieure et au meilleur taux de recouvrement entre les fonctions d'ondes. Ces LED possèdent également une puissance lumineuse de sortie supérieure aux LED vertes standards. Elles constituent donc une opportunité de dépasser le *green gap*.

Nous allons maintenant étudier l'intérêt de rajouter une couche d'AlGaIn au sein de la structure.

5.2.4 Influence de l'ajout d'une barrière d'AlGaIn

Les résultats de la partie précédente montrent l'avantage d'utiliser une couche de ZnGeN_2 dans un puits à faible concentration d'indium pour les LED émettant dans le vert. L'utilité de la

couche d'AlGaIn pour augmenter le recouvrement des fonctions d'ondes a été mise en évidence dans le chapitre précédent. Nous allons voir maintenant s'il en est de même pour la configuration de type II émettant dans le vert. Dans cette partie, une couche d'AlGaIn non intentionnellement dopée sera insérée du côté p du puits quantique de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$. Nous allons étudier l'impact de la composition en aluminium dans la barrière ainsi que son épaisseur.

Influence de la concentration d'aluminium

Pour commencer nous faisons varier la composition en aluminium x dans la barrière, son épaisseur restant fixée à 15 Å.

La figure 5.14 a) illustre le diagramme de bandes de la zone active à 1 A/cm², pour des compo-

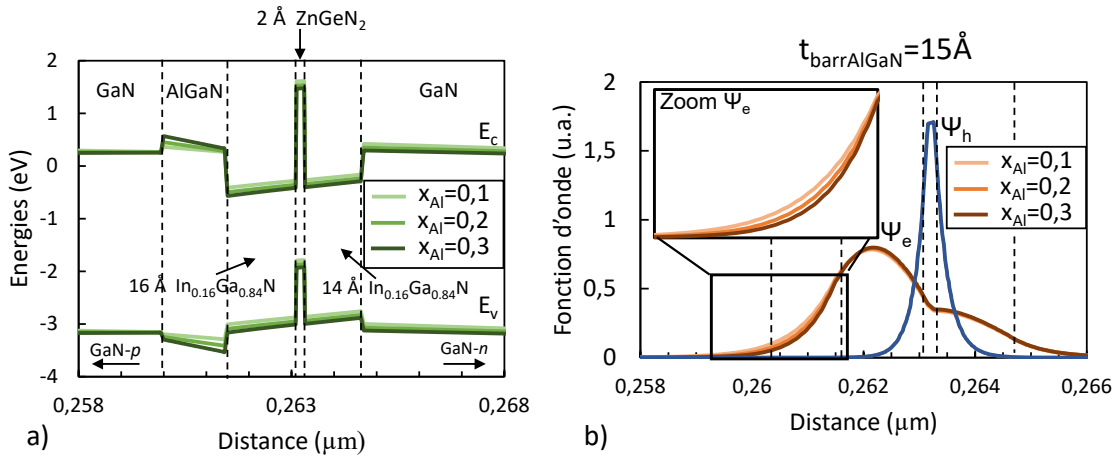


Figure 5.14 – a) Diagramme de bandes à 1 A/cm² pour des compositions d'aluminium dans la barrière égales à 0.1, 0.2 et 0.3. b) Fonctions d'ondes des électrons et des trous pour ces différentes composition d'aluminium à 1 A/cm².

tions d'aluminium égales à 0.1, 0.2 et 0.3. Nous observons un abaissement des bandes d'énergies dans le puits avec l'augmentation de la composition x . De plus, la pente des bandes dans la barrière d'AlGaIn augmente avec x du fait de la polarisation plus importante aux interfaces AlGaIn/GaN et AlGaIn/InGaIn.

La figure 5.14 b) représente les fonctions d'ondes des électrons et des trous en fonction de la composition de la barrière. Nous remarquons que la fonction d'onde des trous reste inchangée, confinée dans la couche de ZnGeN_2 . La fonction d'onde des électrons a, quant à elle, tendance à se décaler vers la droite, comme le montre l'insert. Ainsi, le taux de recouvrement des fonctions d'ondes augmentera avec la composition en aluminium et l'émission spontanée devrait donc s'améliorer.

Le schéma 5.15 corrobore cette hypothèse. En effet, la figure 5.15 a) compare les spectres d'émission spontanée des LED avec et sans barrière d'AlGaIn. Les positions des pics d'émission en fonction de la composition de la barrière sont rassemblées sur la figure 5.15 b) et le taux de recombinaisons spontanées est représenté sur la figure 5.15 c). Nous remarquons une amélioration de l'émission spontanée avec la composition d'aluminium. Mais l'augmentation de la composition en aluminium a également tendance à faire diminuer la longueur d'onde d'émission. Pour une LED sans AlGaIn nous observons un pic à 529.7 nm à 1 A/cm² alors qu'il se situe à 527 nm pour $x = 0.3$. Le *blue shift* en fonction de la densité de courant diminue également pour les grandes valeurs de x , il passe de 3nm pour une LED sans AlGaIn à 1 nm pour une barrière à 30% d'aluminium (entre 1 A/cm² et 200 A/cm²).

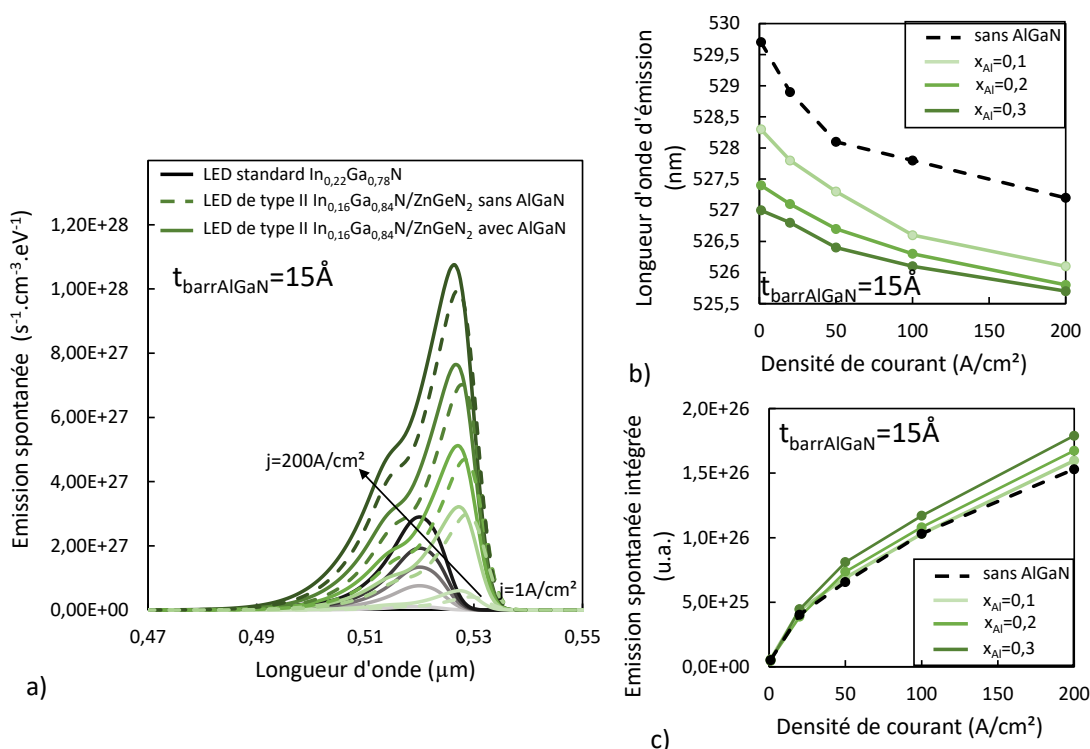


Figure 5.15 – a) Émission spontanée des LED simulées avec et sans AlGaN en fonction de la longueur d'onde pour des densités de courant variant entre 1 A/cm^2 et 200 A/cm^2 . b) Position des pics d'émission spontanées en fonction de la densité de courant pour différentes composition en aluminium. c) Comparaison de l'intensité des pics d'émission spontanée des structures en fonction de la densité de courant.

La figure 5.16 illustre la caractéristique $J(V)$ simulée en fonction de la composition en alu-

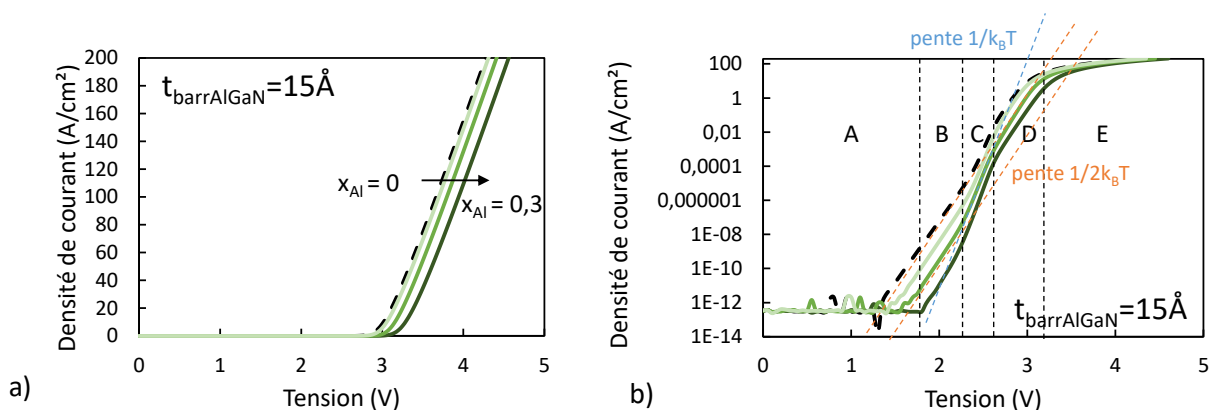


Figure 5.16 – Caractéristiques $J(V)$ en fonction de la composition en aluminium de la barrière a) en échelle linéaire b) en échelle semi-logarithmique en y.

minium de la barrière. Nous retrouvons les cinq domaines A, B, C, D et E déjà définis. Leurs tailles respectives varient en fonction de la composition en aluminium. Les domaines représentés sur le graphe correspondent à une composition $x = 0,3$. Dans les domaines B, C et D les caractéristiques $J(V)$ sont des fonctions exponentielles de la tension avec sensiblement la même

pende $1/2k_B T$ pour B et D et $1/k_B T$ pour C. Cependant, lorsque la composition en aluminium augmente, pour une densité de courant donnée, les caractéristiques $J(V)$ se décalent vers les tensions plus élevées. Lorsque la composition en aluminium de la barrière augmente de 0.1 à 0.3, le décalage vers les tensions élevées (environ 250 mV) de la partie exponentielle semble être cohérent avec l'augmentation de la bande interdite de l'AlGaN (environ 300 meV). En conséquence, ce décalage reflète l'accroissement de la barrière que doivent surmonter les porteurs de charges, notamment les trous, avec la composition d'aluminium. Dans le domaine E de saturation, il semble que plus la composition en aluminium est faible plus la saturation est rapide et importante. Le comportement lumineux des LED simulées en fonction de la densité de courant

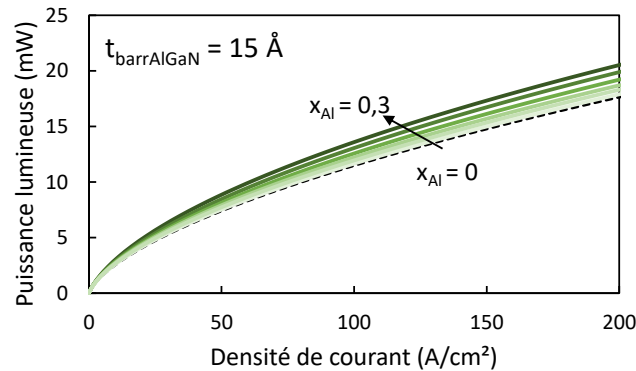


Figure 5.17 – Puissance lumineuse de sortie des LED simulées en fonction de la densité de courant pour différentes compositions x .

est illustré sur la figure 5.17 pour différentes compositions x . La puissance lumineuse est une fonction croissante de la composition en d'aluminium. Le dernier point intéressant concerne l'ef-

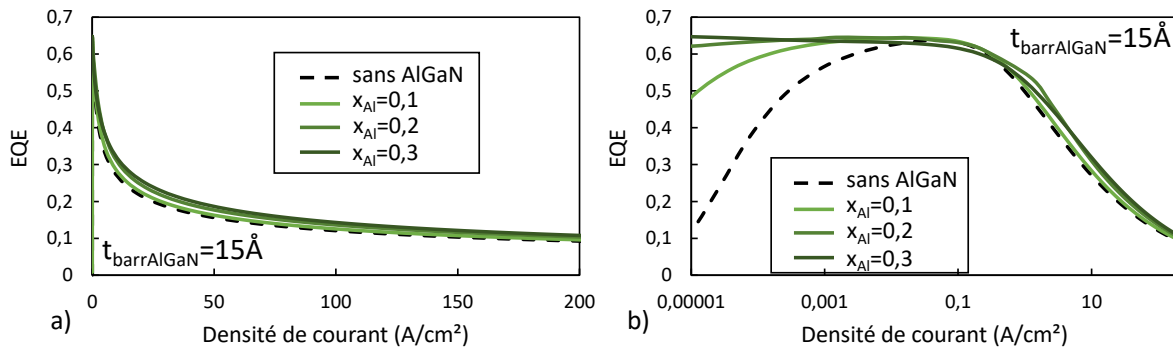


Figure 5.18 – Efficacité quantique externe des structures simulées pour différentes compositions en aluminium en fonction de la densité de courant a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique.

ficacité quantique des structures, dont l'allure est représentée en échelle linéaire sur la figure 5.18 a) et en échelle semi-logarithmique sur la figure 5.18 b). Les points remarquables de ces courbes sont rassemblés dans les graphes de la figure 5.19. Les compositions en aluminium variant ici de 0 à 1 ($x = 0$ correspond à une couche de GaN et $x = 1$ à une couche d'AlN). Le graphe 5.19 a) illustre l'évolution de l'EQE maximale en fonction de la composition x . Nous remarquons que la courbe atteint un maximum pour $x = 0.3$ puis décroît, il en est de même pour les valeurs de l'EQE à 10 A/cm^2 (graphe 5.19 c)) et à 100 A/cm^2 (graphe 5.19 d)). Ce phénomène peut s'expliquer par le désaccord de maille croissant entre la couche d'AlGaN et GaN/InGaN lorsque

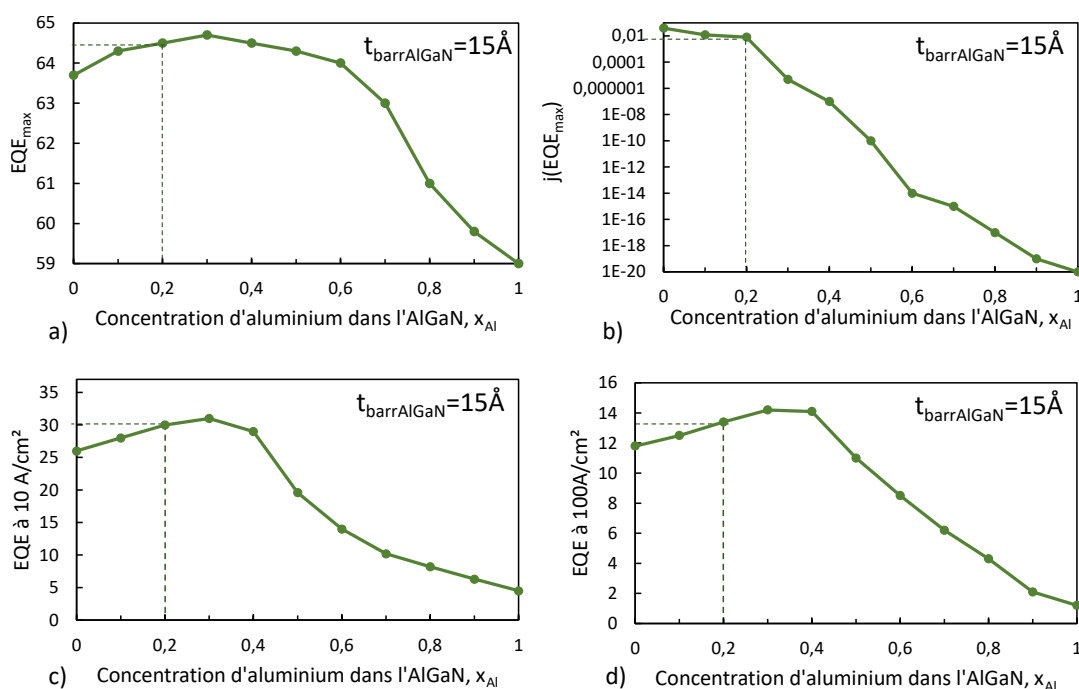


Figure 5.19 – a) Effacité quantique maximale b) densité de courant correspondant à l'EQE maximale c) valeur de l'EQE à 10 A/cm^2 et d) à 100 A/cm^2 pour les différentes compositions en aluminium de la barrière d'AlGaIn.

x augmente. La densité de courant correspondant à l'efficacité maximale (graphe 5.19 b)) est quant à elle une fonction décroissante de la composition x . Les lignes en pointillés correspondent aux valeurs pour une barrière d'AlGaIn de 15 \AA d'épaisseur à 20% d'aluminium, qui semble être un bon compromis entre la valeur de l'EQE et la dégradation de la longueur d'émission.

Influence de l'épaisseur de la barrière

Étudions à présent l'impact de l'épaisseur de la barrière d'AlGaIn sur le comportement des LED simulées. Nous choisissons pour cela une couche d'AlGaIn à 20% d'aluminium et nous faisons varier l'épaisseur de la barrière de 0 \AA à 30 \AA . La figure 5.20 rassemble les données concernant l'émission spontanée de ces structures. Nous voyons qu'à densité de courant constante la longueur d'onde d'émission diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la barrière. Le décalage vers le bleu avec l'augmentation de la densité de courant diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Le *blue shift* est de 3 nm pour une LED sans barrière d'AlGaIn alors qu'il est quasiment nul au delà de 20 \AA . Nous observons une nette différence entre les épaisseurs inférieures ou égales à 15 \AA et les épaisseurs supérieures. La longueur d'onde d'émission pour les faibles épaisseurs se situe aux alentours de 528 nm alors qu'elle chute sous les 520 nm au delà de 20 \AA . Le taux de recombinaisons radiatives (figure 5.20 b)) augmente avec l'épaisseur jusqu'à 15 \AA puis nous observons une stagnation des valeurs, les courbes pour 20 \AA et 30 \AA se superposant.

Les caractéristiques $J(V)$ des LED simulées en fonction de l'épaisseur de la barrière d'AlGaIn sont illustrées sur la figure 5.21. La figure 5.21 a) en échelle linéaire ne permet pas de distinguer les différentes courbes, nous traçons donc la caractéristique $J(V)$ en échelle semi-logarithmique en y (figure 5.21 b)). Pour des tensions inférieures à 3.1 V , les caractéristiques $J(V)$ augmentent exponentiellement avec la tension avec des pentes approximativement égales puis tendent vers

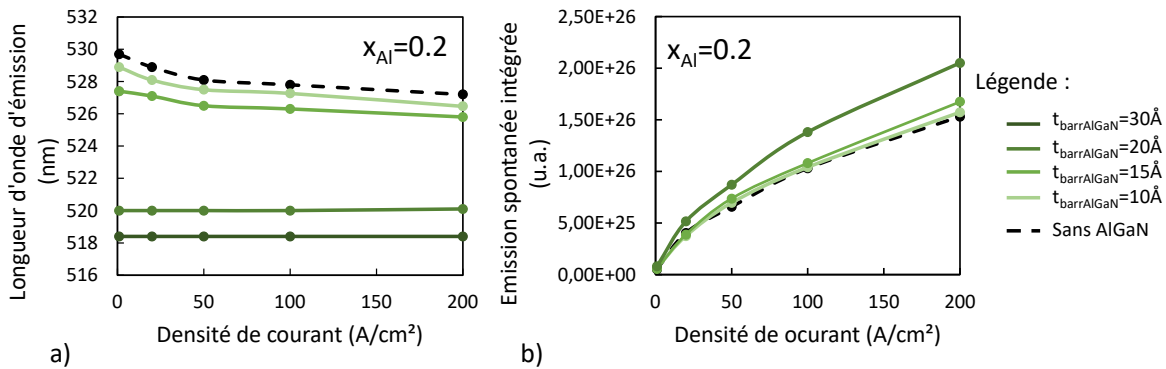


Figure 5.20 – a) Longueurs d'onde d'émission en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de barrière. b) Taux de recombinaisons spontanées en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de barrière.

un régime de saturation. Pour une tension donnée, la densité de courant diminue avec l'épaisseur de la barrière et cette variation est d'autant plus remarquable que la tension est basse (domaine B). Les courbes semblent se chevaucher dans les domaines D et E.

La puissance lumineuse de sortie des différentes LED simulées est représentée sur la figure 5.22.

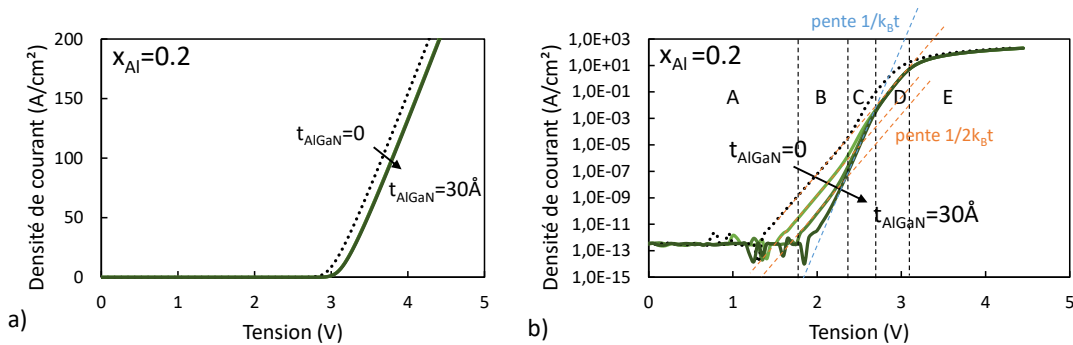


Figure 5.21 – Caractéristiques $J(V)$ pour différentes épaisseurs a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique en y.

La puissance lumineuse est une fonction croissante de la densité de courant. Pour une densité de courant fixée, la puissance lumineuse augmente avec l'épaisseur. Néanmoins, comme pour l'émission spontanée, nous observons un changement de comportement au delà de 20\AA avec une saturation de la puissance lumineuse.

Le dernier point concerne l'évolution de l'efficacité quantique des structures simulées, illustrée sur la figure 5.23 en échelles linéaires et semi-logarithmique. Nous observons une différence de comportement pour les épaisseurs supérieures ou égales à 20\AA . Les points remarquables de ces courbes sont rassemblés sur les graphes de la figure 5.24. Nous remarquons que l'efficacité quantique maximale présente un maximum pour une épaisseur de 15\AA puis décroît rapidement avec l'épaisseur. La densité de courant correspondant à l'efficacité maximale est une fonction décroissante de l'épaisseur. Les efficacités à 10 A/cm^2 et 100 A/cm^2 présentent quant à elles un maximum pour une épaisseur de 30\AA . Le *droop* est donc moins important pour les grandes épaisseurs de barrière.

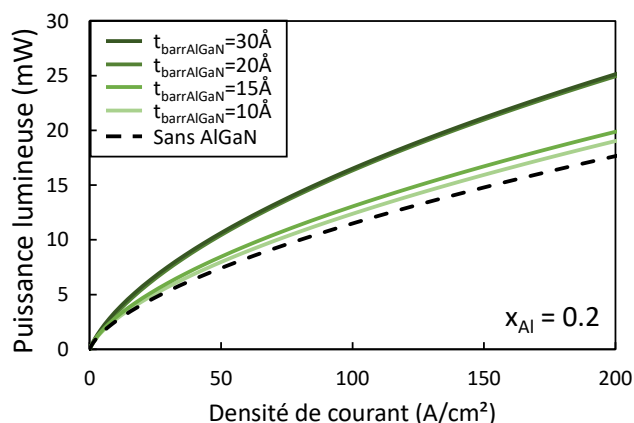


Figure 5.22 – Puissance lumineuse de sortie des LED simulées en fonction de la densité de courant pour différentes épaisseurs de la barrière d'AlGaN

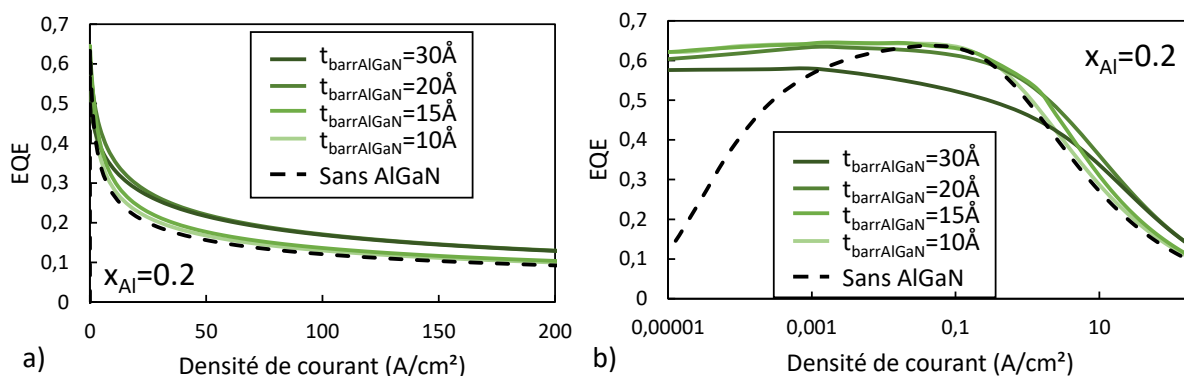


Figure 5.23 – a) Émission spontanée des deux LED simulées en fonction de la longueur d'onde pour des densités de courant variant entre 1 A/cm² et 200 A/cm². b) Comparaison de l'intensité des pics d'émission spontanée des deux structures en fonction de la densité de courant.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre l'intérêt de l'ajout d'une couche de ZnGeN_2 pour une émission dans le vert. En effet, la nouvelle architecture LED de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ possède des performances largement supérieures à celles des LED vertes standards de type I. De plus, l'ajout d'une barrière d'AlGaN permet d'augmenter le taux de recouvrement des fonctions d'ondes et donc d'améliorer l'émission spontanée de la LED. Notre étude sur l'impact de la composition et de l'épaisseur de la barrière a montré une dégradation de la longueur d'onde d'émission avec la composition et l'épaisseur ainsi qu'une amélioration de la puissance lumineuse de sortie. Il semble qu'une épaisseur de 15 Å et une concentration en aluminium de 20% soit la configuration optimale présentant un bon compromis entre une dégradation faible de la longueur d'onde d'émission et une bonne amélioration de l'efficacité quantique. Ainsi, dans les parties suivantes nous considérerons des structures LED possédant une telle barrière.

5.3 Intérêt du ZnGeN_2 pour l'émission dans le rouge

La réalisation de LED rouges à base de semiconducteurs III-N pose problème à cause de l'effet Stark dû à un large désaccord de maille entre GaN et InGaN pour les fortes concentrations

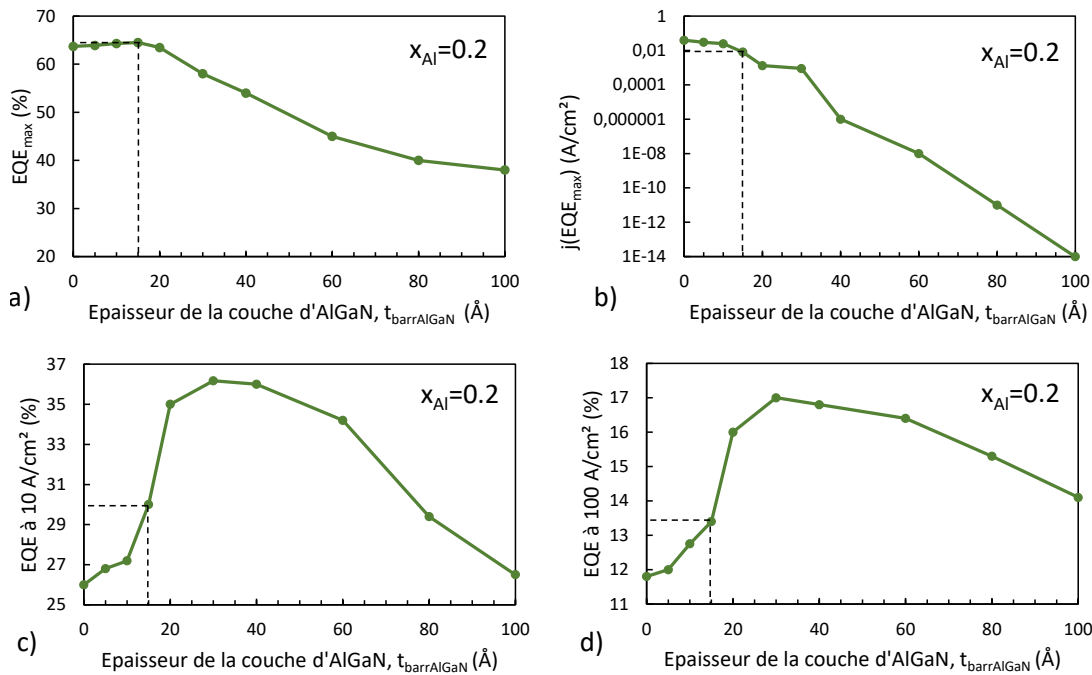


Figure 5.24 – a) Émission spontanée des deux LED simulées en fonction de la longueur d’onde pour des densités de courant variant entre 1 A/cm^2 et 200 A/cm^2 . b) Comparaison de l’intensité des pics d’émission spontanée des deux structures en fonction de la densité de courant.

d’indium. Nous ne retrouvons donc que très peu d’exemple de LED rouge à base d’InGaIn, la plupart étant à base de phosphures (AlInGaP). Hwang *et al.* [106] rapportent néanmoins en 2014 la croissance par MOVPE de LED rouge à base de multipuits d’InGaIn. Une couche d’AlGaIn est également insérée pour améliorer les performances de la LED. Les caractéristiques de cette LED sont rassemblées sur la figure 5.25. Nous observons une émission vers 629 nm. La puissance lumineuse de la LED atteint 8 mW pour 250 mA et la valeur maximale de l’efficacité quantique est de 3%, ce qui reste largement inférieur à l’efficacité quantique atteinte pour les LED bleues. Nous avons vu dans la partie précédente l’intérêt du ZnGeN_2 pour des émissions dans le vert

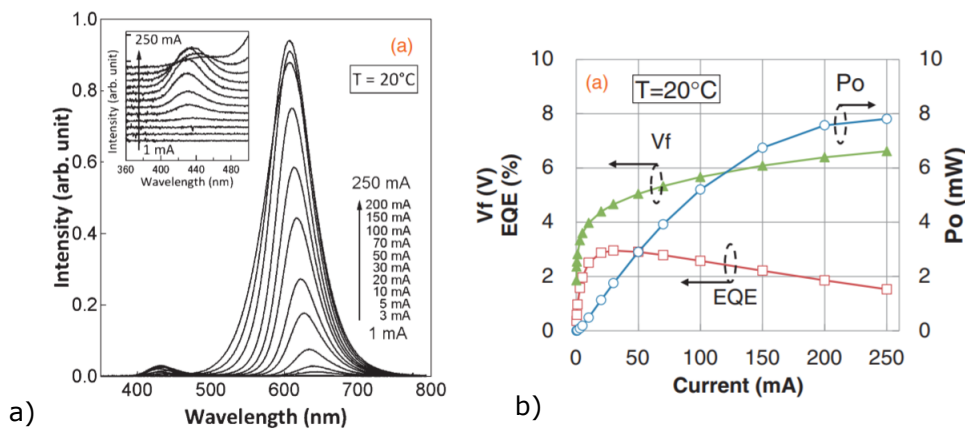


Figure 5.25 – Caractéristique $V(I)$ (courbe verte, V_f), puissance lumineuse $L(I)$ (courbe bleue, P_0) et efficacité quantique (courbe rouge, EQE) de la LED rouge obtenue par MOCVD. D’après [106]

mais le graphe 5.2 nous montre également que plusieurs architectures $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ permettent d'obtenir une émission dans le rouge. Dans cette section nous allons donc étudier les caractéristiques de ces LED rouges à base de puits quantique de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$.

5.3.1 Architectures de type II émettant dans le rouge

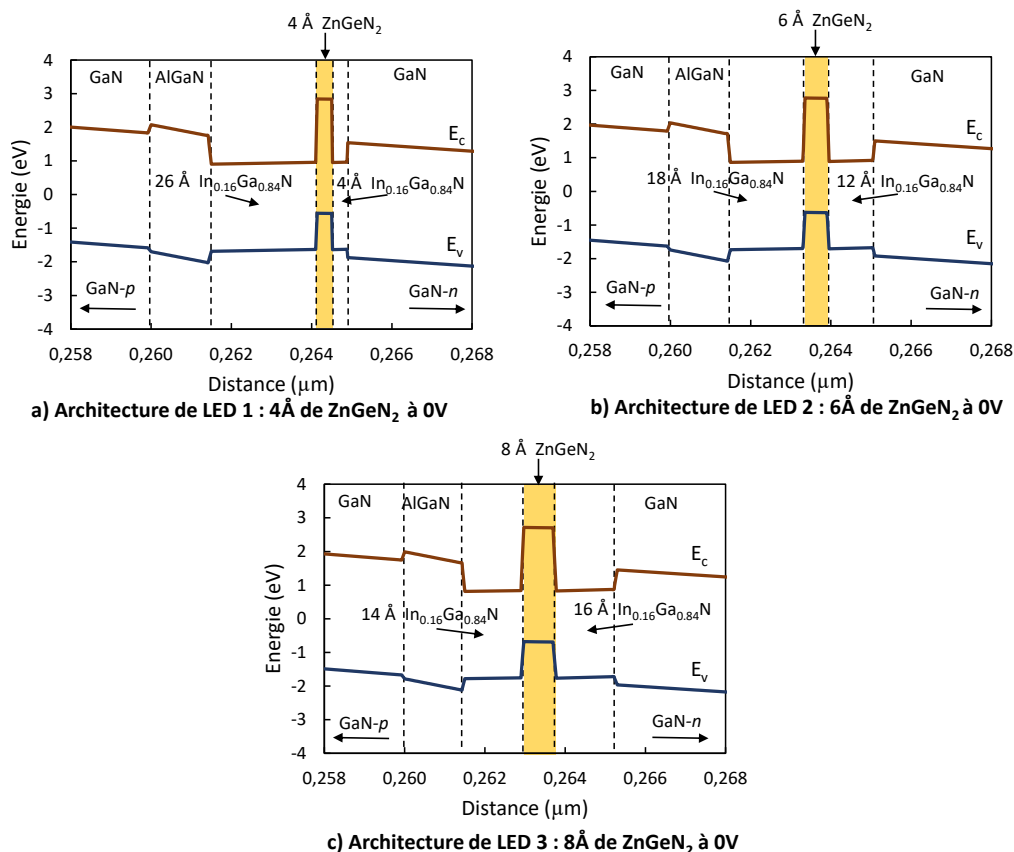


Figure 5.26 – Structure de bandes à l'équilibre des trois configurations LED émettant aux alentours de 630 nm.

D'après le graphe 5.2 il existe trois architectures LED émettant à 630 nm. Nous les noterons respectivement LED1, LED2, LED3, correspondant aux configurations suivantes (les structures de bandes à l'équilibre sont représentées sur la figure 5.26) :

- **LED 1** : 4 Å- $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ /4 Å- ZnGeN_2 /26 Å- $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$
- **LED 2** : 12 Å- $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ /6 Å- ZnGeN_2 /18 Å- $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$
- **LED 3** : 16 Å- $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ /8 Å- ZnGeN_2 /14 Å- $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$

5.3.2 Diagramme de bandes et émission spontanée

La figure 5.27 représente les diagrammes de bandes des structures à une densité de courant de 1 A/cm². Les fonctions d'ondes des électrons et des trous ainsi que la distance les deux maxima sont également représentées. Nous remarquons que la fonction d'onde des trous est située dans la couche de ZnGeN_2 quelque-soit la configuration considérée. La fonction d'onde des électrons, elle, dépend de la position et de l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 mais présente toujours un pic principal dans la couche d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ la plus épaisse (ici, à gauche, du côté p). La distance

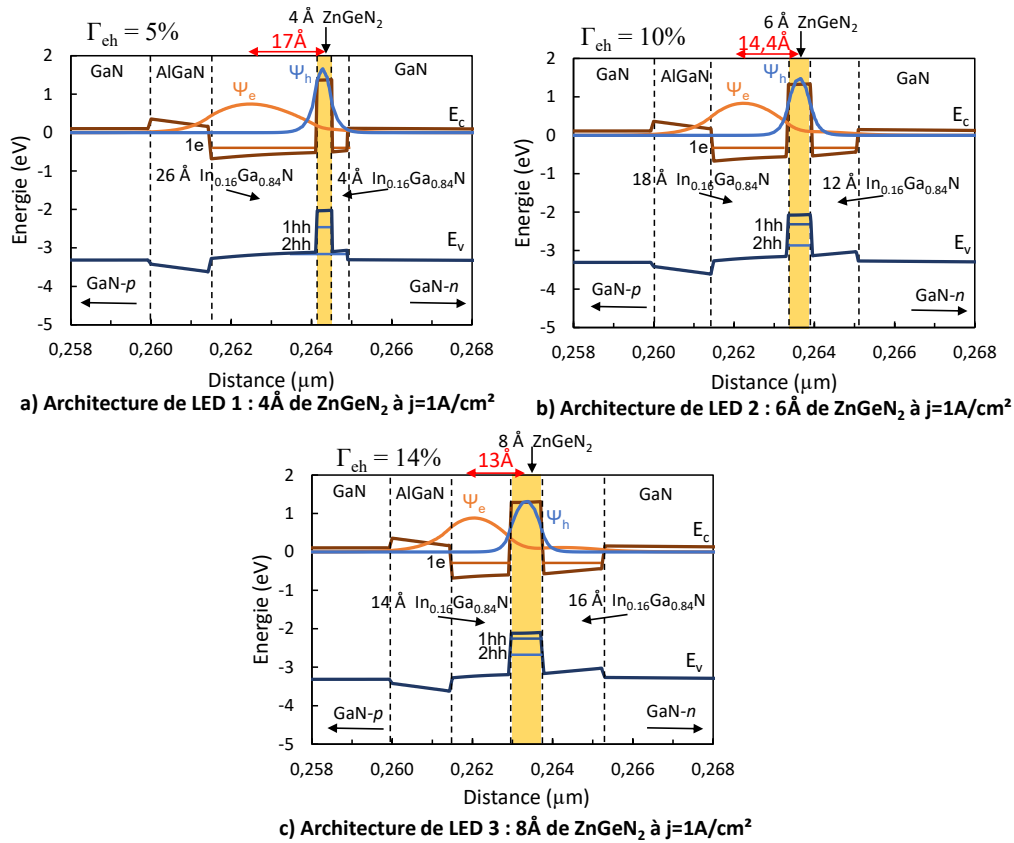


Figure 5.27 – Structure de bandes à une densité de courant égale à $1\text{ A}/\text{cm}^2$ des trois configurations LED émettant aux alentours de 630 nm . Les fonctions d’ondes des électrons et des trous ainsi que les niveaux d’énergie sont également représentés.

entre les maxima des fonctions d’ondes dépend de la configuration choisie : elle est égale à 17 Å pour la LED 1, 14.4 Å pour la LED 2 et 13 Å pour la LED 3. Les taux de recouvrement sont respectivement égaux à 5%, 10% et 14%, ce qui laisse présager que la configuration LED 3 ($16\text{ Å-In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/8\text{ Å-ZnGeN}_2/14\text{ Å-In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$) donnera la LED la plus efficace.

La figure 5.28 rassemble les résultats concernant l’émission spontanée des LED simulées. Le graphique 5.28 a) montre l’émission spontanée des trois configurations en fonction de la longueur d’onde pour une densité de courant égale à $1\text{ A}/\text{cm}^2$. Les trois LED émettent aux alentours de 630 nm à $1\text{ A}/\text{cm}^2$ mais, comme attendu, la LED 3 présente le pic le plus intense. La figure 5.28 b) indique la position du pic d’émission spontanée en fonction de la densité de courant. A $1\text{ A}/\text{cm}^2$, les pics d’émission se trouvent respectivement à 631 nm , 637 nm et 635 nm , et à $200\text{ A}/\text{cm}^2$, respectivement, à 615 nm , 627 nm et 625 nm . Nous remarquons que la LED 1 présente un *blue shift* plus important ($\approx 16\text{ nm}$) que les LED2 et LED3 ($\approx 10\text{ nm}$). Le taux de recombinaisons radiatives, obtenu en intégrant le spectre d’émission sur l’ensemble des longueurs d’ondes, est représenté sur la figure 5.28 c). La LED 3 est celle qui possède le taux de recombinaisons spontanées le plus élevé, quelque soit la densité de courant considérée. A $200\text{ A}/\text{cm}^2$, il est de $5 \times 10^{25}\text{ s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ pour la LED 1, $7 \times 10^{25}\text{ s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ pour la LED 2 et $9 \times 10^{25}\text{ s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ pour la LED 3.

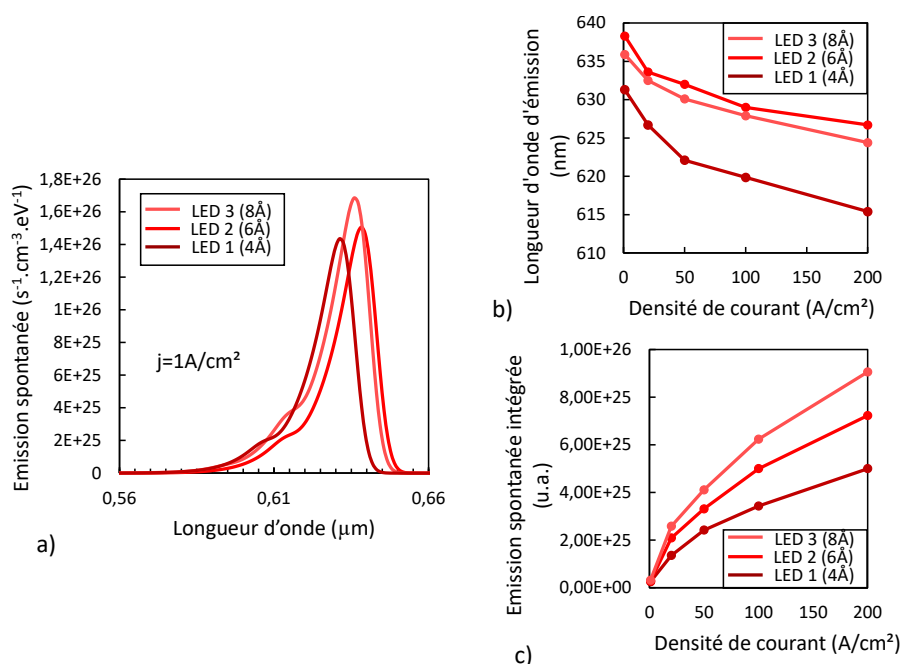


Figure 5.28 – a) Émission spontanée des trois LED simulées en fonction de la longueur d'onde pour une densité de courant de 1 A/cm^2 . b) Position du pic d'émission en fonction de la densité de courant. c) Comparaison de l'intensité des pics d'émission spontanée des trois structures en fonction de la densité de courant.

5.3.3 Caractéristiques J(V) et L(I)

Les caractéristiques $J(V)$ des trois LED émettant dans le rouge sont représentées sur la figure 5.29. La figure 5.29 a) en échelle linéaire indique une tension de seuil des trois LED aux alentours de 3.0 V mais ne permet pas de différencier précisément les structures, nous traçons donc en figure 5.29 b) les caractéristiques en échelle semi-logarithmique en y . Nous remarquons la présence des 5 domaines déjà décrits précédemment [243] (les droites verticales en pointillés correspondent aux domaines relatifs à la LED 1). Les caractéristiques des trois LED présentent une croissance exponentielle similaire de pente $1/2k_B T$ dans les domaines B et D (droites en pointillés oranges) et $1/k_B T$ dans le domaines C (droites en pointillés vertes), mais elles ont tendance à se décaler vers les hautes tensions avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 . Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur totale de la zone active. La taille des domaines varie également en fonction des LED considérées : les domaines B et C auront tendance à augmenter avec l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 alors que le domaine D diminue.

Pour une tension donnée, la densité de courant est en fonction décroissante de l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 . A l'inverse, à densité de courant constante, la tension est une fonction croissante de l'épaisseur de la couche de ZnGeN_2 . Le décalage entre les caractéristiques est plus important pour les faibles tensions (entre les LED 1 et 3 il est de 200 mV dans le domaine B et 147 mV dans le domaine C) puis les courbes tendent à se superposer au de-là de 2.5 V.

La figure 5.30 illustre la puissance lumineuse de sortie des trois LED. La puissance lumineuse de sortie est une fonction croissante de la densité de courant et l'ordre des courbes est en accord avec l'évolution du taux de recouvrement dans les structures. Ainsi la LED 3 présente bien la plus forte puissance lumineuse, 10.5 mW à 200 A/cm^2 contre 7.9 mW pour la LED 2 et 5.6 mW

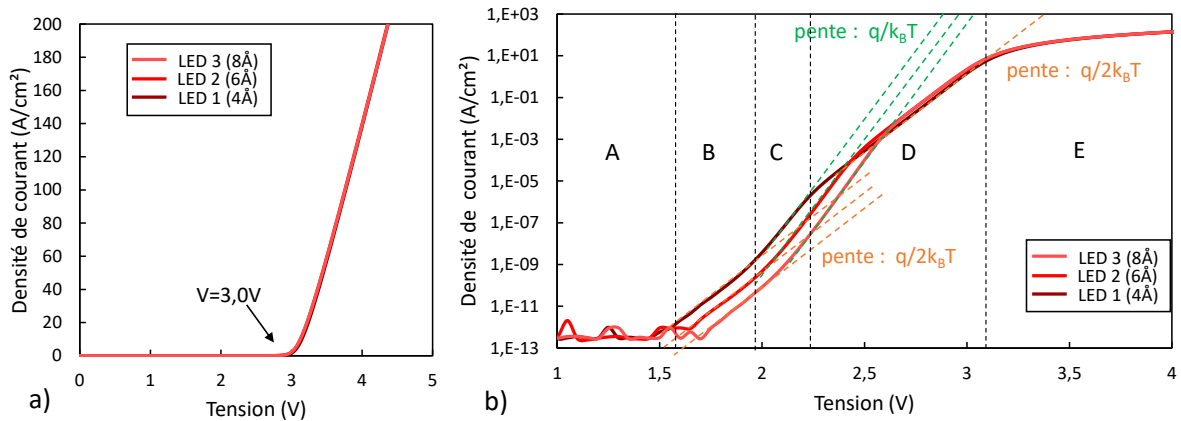


Figure 5.29 – Caractéristique $J(V)$ des trois structures LED a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique en y. Les domaines A, B, C, D et E de Hirsch et Barrière [243] ainsi que les pentes des courbes sont également représentées.

pour la LED 1. La LED 3 est donc 1.9 fois plus lumineuse que la LED 1.

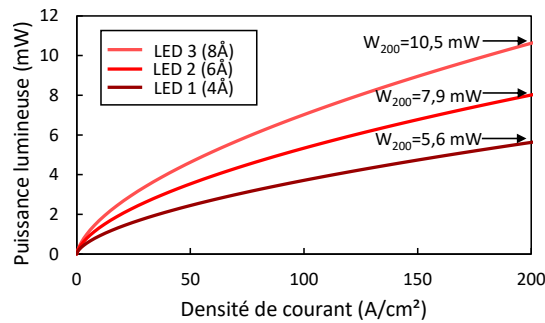


Figure 5.30 – Puissance lumineuse de sortie des trois structures en fonction de la densité de courant.

5.3.4 Efficacité quantique externe

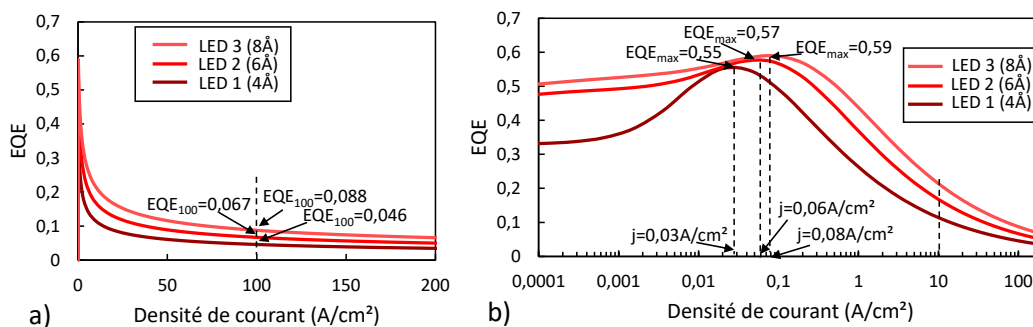


Figure 5.31 – Efficacité quantique externe des trois LED simulée en fonction de la densité de courant a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique

Le dernier point à examiner concerne l'efficacité quantique des trois LED, représentée sur la figure 5.31. La figure 5.31 b) tracée en échelle semi-logarithmique en x nous permet de déterminer

la valeur maximale de l'EQE ainsi que la densité de courant j_{\max} correspondant. La LED 3 est celle qui présente la valeur la plus élevée (59% à 0.08 A/cm²), suivie de la LED 2 (57% à 0.06 A/cm² et enfin la LED 1 (55% à 0.03 A/cm²). La décroissance de l'efficacité quantique avec la densité de courant est très importante pour ces structures puisqu'à 100 A/cm² les efficacités quantiques chutent respectivement à 8.8%, 6.7% et 4.6% soit un *droop* de 85% pour la LED 3, 88% pour la LED 2 et 92% pour la LED 1. Mais nous voyons cependant l'intérêt de ces structures pour l'émission dans le rouge car jusqu'à présent, les LED rouges à base d'InGaN ne dépassent pas 3% d'efficacité.

Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié l'intérêt des puits quantiques de type II ZnGeN₂/In_{0.16}Ga_{0.84}N pour l'émission dans le rouge. Nous avons mis en évidence trois structures LED permettant d'obtenir une émission aux alentours de 630 nm. La LED 3, composée du puits 16 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N/8 Å-ZnGeN₂/14 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N est la configuration qui permet d'obtenir le meilleur taux de recouvrement, ainsi que l'émission spontanée, la puissance lumineuse et l'efficacité quantique maximale. Cette LED semble également être la plus accessible expérimentalement car la couche de ZnGeN₂ a une épaisseur de 8 Å et les couches d'In_{0.16}Ga_{0.84}N ont sensiblement la même épaisseur.

5.4 Études des architectures présentant le meilleur taux de recouvrement

Les graphes 5.4 et 5.3 représentent l'évolution de la distance entre les fonctions d'ondes des électrons et des trous ainsi que le taux de recouvrement entre les fonctions d'ondes. D'après ces courbes, nous pouvons mettre en évidence quatre points remarquables présentant la distance minimale entre les fonctions d'ondes ou le taux de recouvrement optimal pour une épaisseur donnée de la couche de ZnGeN₂.

Ces points seront notés respectivement LED_{max}(2Å), LED_{max}(4Å), LED_{max}(6 Å) et LED_{max}(8 Å) et correspondent aux configurations suivantes :

- LED_{max}(2 Å) : 18 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N/2 Å-ZnGeN₂/12 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N
- LED_{max}(4 Å) : 18 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N/4 Å-ZnGeN₂/12 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N
- LED_{max}(6 Å) : 18 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N/6 Å-ZnGeN₂/12 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N
- LED_{max}(8 Å) : 16 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N/8 Å-ZnGeN₂/14 Å-In_{0.16}Ga_{0.84}N

Les architectures des LED à l'équilibres sont représentées sur la figure 5.32.

5.4.1 Diagrammes de bandes et émission spontanée

La figure 5.33 illustre les diagrammes de bandes des LED simulées pour une densité de courant de 1 A/cm². Les fonctions d'ondes ainsi que le taux de recouvrement y sont également représentés. Le taux de recouvrement est ici une fonction décroissante de l'épaisseur de la couche de ZnGeN₂. L'architecture LED_{max}(2 Å) possède un taux de recouvrement maximal de 29% alors qu'il n'est que de 13.8% pour la LED_{max}(8 Å). L'évolution des fonctions d'ondes en fonction de l'épaisseur de la couche explique cette décroissance. En effet, plus la couche de ZnGeN₂ est épaisse plus le pic secondaire (à droite) de la fonction d'onde des électrons s'abaisse, entraînant une diminution de l'aire commune aux deux courbes.

Le graphe 5.34 représente les concentrations des électrons et des trous pour une densité de courant égale à 1 A/cm². Nous remarquons que la concentration des trous dans la couche de

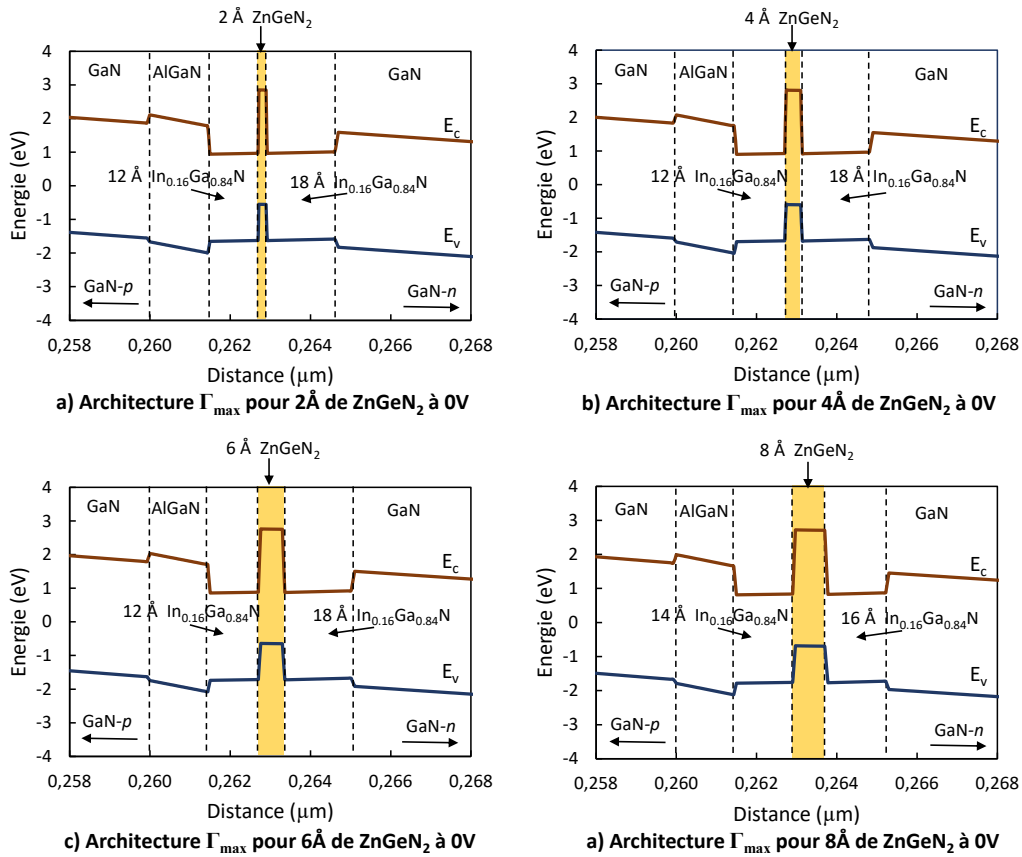


Figure 5.32 – Diagramme de bandes à l'équilibre des architectures LED présentant le taux de recouvrement maximal.

ZnGeN_2 augmente avec l'épaisseur. Elle présente un pic à 3.0×10^{19} pour 2 Å et à 5.0×10^{19} pour 8 Å. La répartition des électrons dans les couches d' $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ varie également : pour une épaisseur de 2 Å les deux pics sont d'intensités équivalentes ($0.9 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ à gauche et $0.7 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ à droite) alors que pour 8 Å le pic de gauche est largement dominant ($3.2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ contre $0.2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ à droite). La concentration en électrons a donc tendance à augmenter du côté p du puits et à diminuer du côté n .

Les longueurs d'ondes d'émission des différentes structures en fonction de la densité de courant sont rassemblées sur la figure 5.35. Les architectures $\text{LED}_{\text{max}}(2 \text{ \AA})$, $\text{LED}_{\text{max}}(4 \text{ \AA})$, $\text{LED}_{\text{max}}(6 \text{ \AA})$ et $\text{LED}_{\text{max}}(8 \text{ \AA})$ présentent, respectivement, une émission spontanée aux alentours de 510 nm, 571 nm, 590 nm et 639 nm, avec un *blue shift* de 1 nm, 3 nm, 3 nm et 14 nm entre 1 A/cm² et 200 A/cm². Ainsi, la longueur d'onde d'émission ainsi que le *blue shift* ont tendance à augmenter avec l'épaisseur de ZnGeN_2 considérée.

5.4.2 Caractéristiques $J(V)$ et $L(I)$

Les caractéristiques $J(V)$ des différentes structures simulées sont représentées en échelle linéaire sur la figure 5.36 a) et en échelle semi-logarithmique en x sur la figure 5.36 b). Le tracé en échelle linéaire nous indique une tension de seuil aux alentours de 3.0 V mais ne permet pas de différencier les courbes. Sur la figure 5.36 b) nous mettons en évidence un décalage vers les hautes tensions avec l'augmentation de l'épaisseur. Les courbes présentent toujours la même allure, avec une croissance exponentielle mais un régime de saturation au delà de 3.0 V. Le déca-

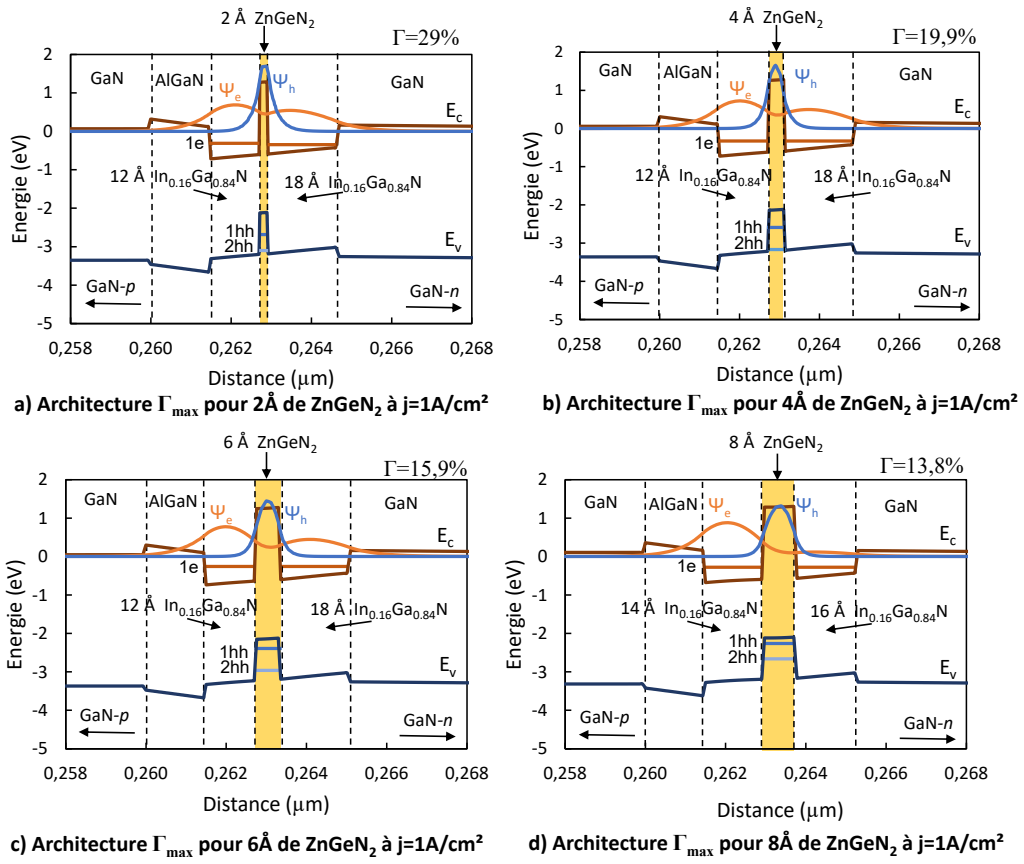


Figure 5.33 – Diagrammes de bandes à $1 A/cm^2$ pour les architectures présentant le taux de recouvrement maximal. Les fonctions d'ondes des électrons et des trous y sont également représentées.

lage en tension est d'autant plus faible que la tension est faible puis les courbes se superposent. Le comportement lumineux des différentes architectures est illustré sur la figure 5.37. La puissance lumineuse de sortie est une fonction croissante de la densité de courant. A densité de courant constante, elle est une fonction décroissante de l'épaisseur de ZnGeN₂. Ainsi à 200 A/cm², les puissances lumineuses de sorties des structures LED_{max}($\Delta \text{ \AA}$) ($2 < \Delta < 8$) sont respectivement égales à 21.5 mW, 16.2 mW, 14.6 mW et 10.5 mW.

5.4.3 Efficacité quantique externe

Le dernier point concerne l'évolution de l'efficacité des différentes LED. L'EQE est illustrée sur la figure 5.38 en fonction de la densité de courant. Nous y indiquons également la valeur de l'EQE maximale ainsi que la densité de courant correspondante. Nous remarquons que la valeur maximale de l'EQE est une fonction décroissante de l'épaisseur de ZnGeN₂, ainsi les valeurs EQE_{max} des structures LED_{max}($\Delta \text{ \AA}$) ($2 < \Delta < 8$) sont respectivement égales à 65.3%, 63.5%, 63% et 59%. La valeur $j(EQE_{\max})$ est quant à elle croissante avec l'épaisseur : $3 \times 10^{-4} A/cm^2$ pour LED_{max}(2 Å),

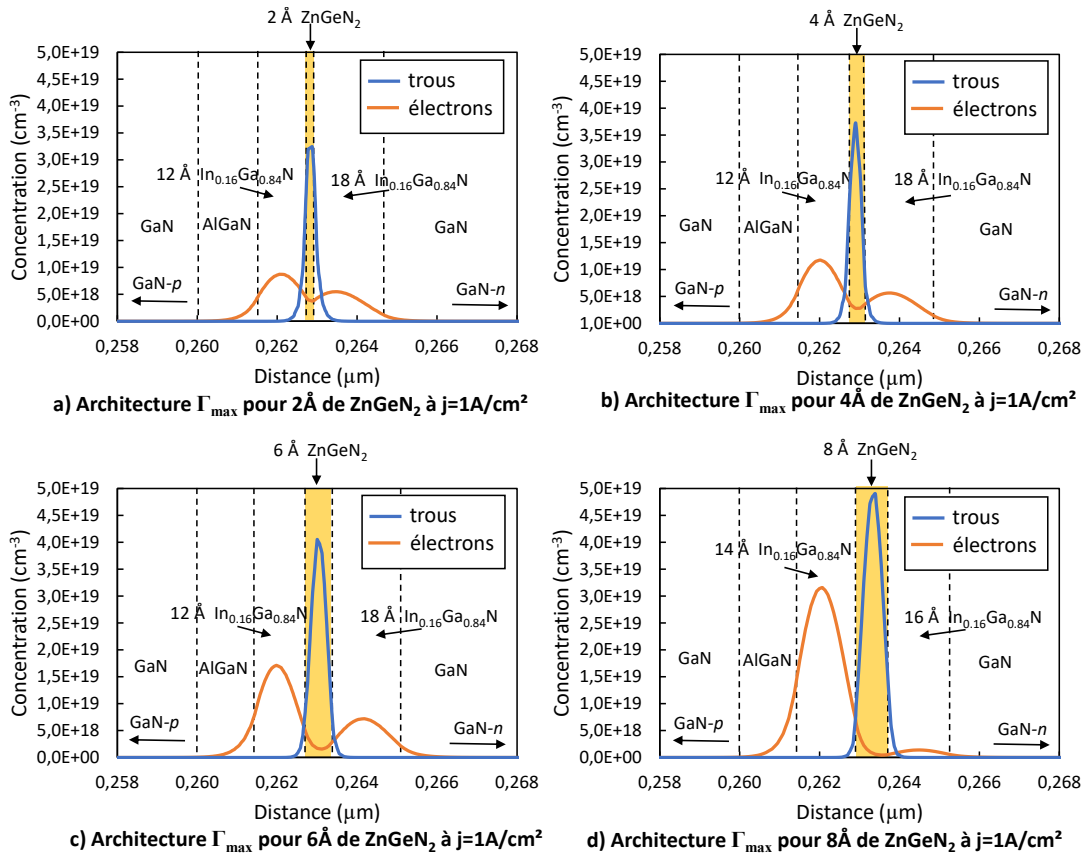


Figure 5.34 – Concentrations en électrons et en trous dans les puits quantiques à une densité de courant égale à $1\text{A}/\text{cm}^2$.

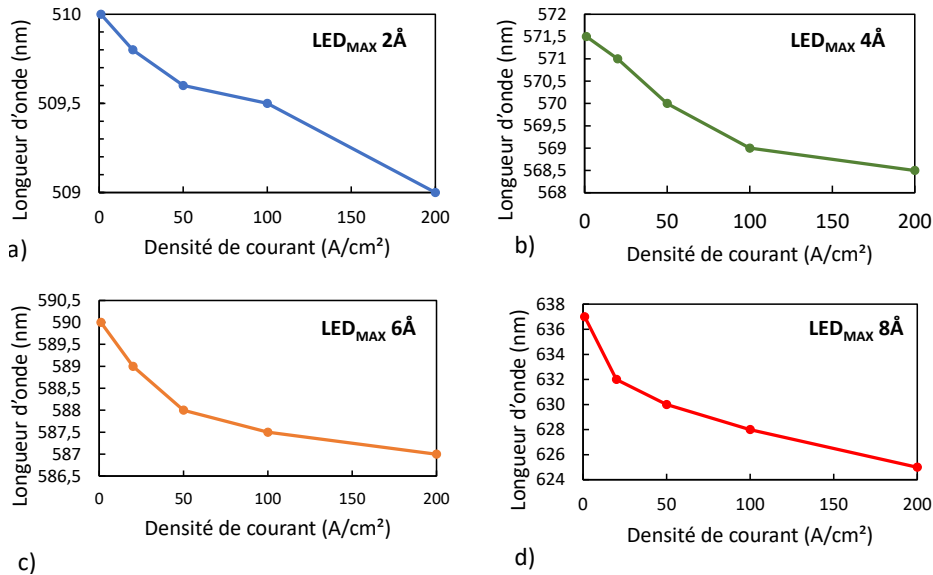


Figure 5.35 – Position du pic d'émission d'émission spontanée en fonction de la densité de courant pour les différentes structures simulées.

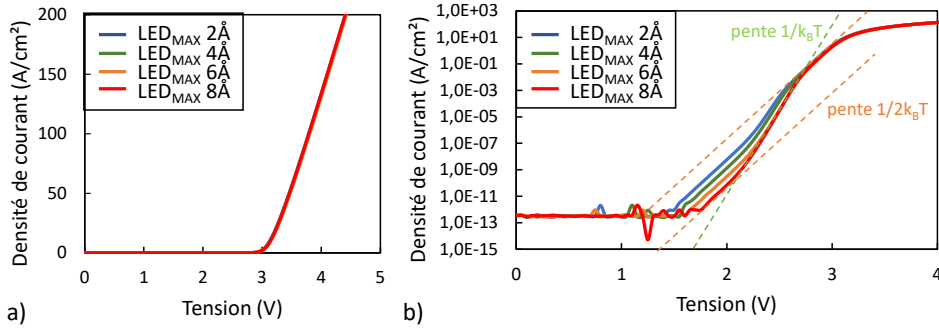


Figure 5.36 – Caractéristiques $J(V)$ des structures simulées a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-logarithmique en x . Les pentes des courbes sont également représentées.

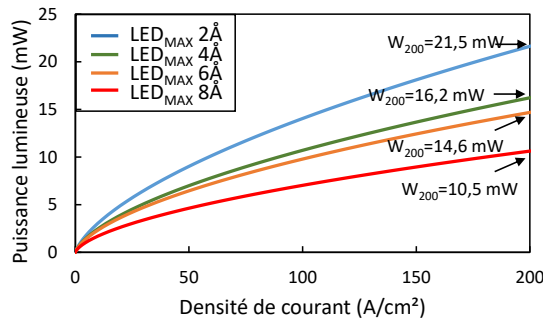


Figure 5.37 – Puissance lumineuse de sortie des différentes structures en fonction de la densité de courant.

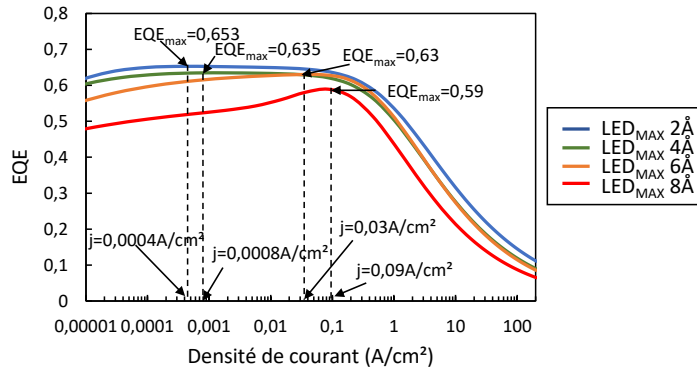


Figure 5.38 – Efficacité quantique externe des différentes architectures en fonction de la densité de courant.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'impact de l'épaisseur et de la position de la couche de ZnGeN_2 sur la longueur d'onde d'émission et les caractéristiques opto-électroniques des LED ainsi formées. Nous avons mis en évidence différentes configurations épaisseur/position remarquables permettant d'obtenir des émissions spontanées dans le vert et le rouge. La formation d'un puits quantique de type II $\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ permet d'améliorer le taux de recouvrement des LED par rapport à des LED standards de type I à base d' InGaN seul. Ainsi, les performances (puissance lumineuse et efficacité quantique) de ces nouvelles structures sont largement meilleures que celles des LED standards de la littérature.

L'introduction d'une couche de ZnGeN_2 semble donc être une solution efficace pour augmenter la longueur d'onde d'émission des LED et ainsi dépasser le *green gap*, en gardant une concentration d'indium dans le puits faible. Cela permettra en outre de garder une bonne qualité de l'alliage d'InGaN et une faible densité de dislocations. L'effet Stark sera également réduit par rapport aux LED présentant un fort taux d'indium.

Dans le chapitre suivant nous allons étudier l'intérêt des alliages quaternaires type $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ pour les dispositifs opto-électroniques.

6

Étude de l'alliage $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$

Sommaire

| | | |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.1 | Paramètres du matériau $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ | 134 |
| 6.1.1 | Paramètres de maille | 135 |
| 6.1.2 | Gap de l'alliage | 136 |
| 6.1.3 | Offset de bande | 136 |
| 6.2 | Caractéristiques des LED à base de $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ | 138 |
| 6.2.1 | Structures de bandes et émission spontanée | 138 |
| 6.2.2 | Caractéristiques électriques et lumineuses | 139 |
| 6.2.3 | Efficacité quantique externe | 141 |
| 6.3 | Cas du ZnSnN_2 | 141 |

Introduction

Les alliages sont largement utilisés dans le cas des matériaux III–V pour en modifier les propriétés, notamment le paramètre de maille et le gap, et permettre ainsi leur croissance sur différents substrats, ou couche épitaxiale, et émettre dans différentes longueur d'onde. La possibilité de modifier la bande interdite est un point fondamental pour l'utilisation d'un matériau en opto-électronique. Dans le cas des matériaux Zn–IV–N₂, l'alliage le plus étudié est $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$. Comme nous l'avons énoncé dans le premier chapitre de cette thèse, les alliages $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ présentent un défaut majeur : au delà de défaut 20% d'Indium, il y a un défaut de miscibilité, il en résulte alors un matériau de faible qualité et des LED peu efficaces. A l'inverse, des études expérimentales récentes ont montré que l'alliage $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ ne présente pas cette séparation de phase [174][250][175]. Deux groupes rapportent la croissance de $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ par pulvérisation cathodique sur substrat saphir [250] et sur GaN [174]. Le graphique 6.1 montre les mesures de diffraction X attestant de la cristallinité de l'alliage quelque soit la composition x . Nahrang *et al.* [174] déterminent également la valeur théorique de l'enthalpie de formation des alliages et la compare à celle de l'InGaN. Les résultats sont reportés graphe 6.2. Nous voyons que les paramètres calculés sont plus faibles pour le $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$, ce qui indique que le germanium (Ge) et l'étain (Sn) seront plus facilement miscibles dans le sous-réseau cationique Sn/Ge que ne le sont l'indium (In) et le gallium (Ga) pour l'InGaN. Il en résultera une meilleure homogénéité du matériau final, ce que nous observons expérimentalement [174].

Ainsi, à l'instar des nitrures du groupe III, les alliages quaternaires obtenus à partir de matériaux Zn–IV–N₂ offrent la possibilité de modifier leur gap et pourraient permettre le développement

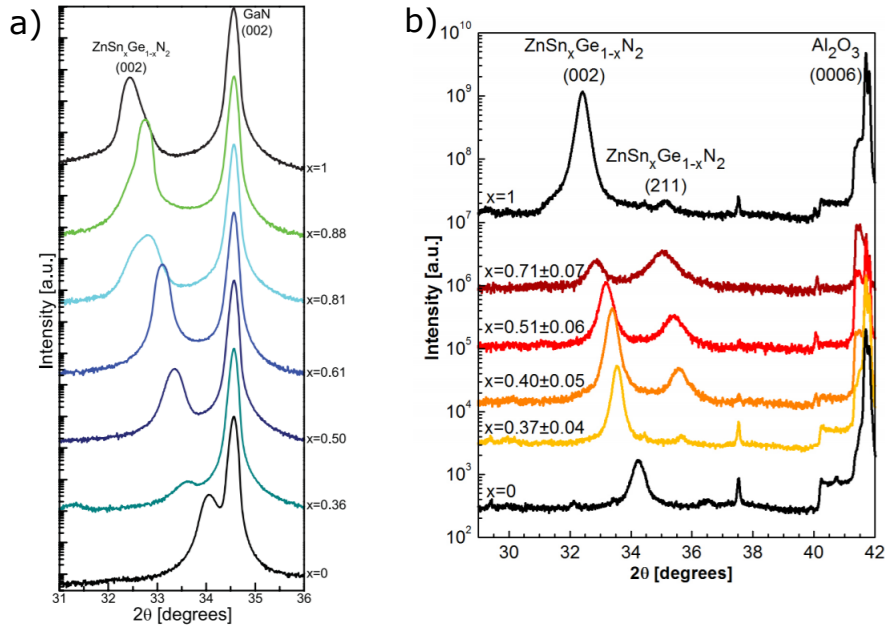


Figure 6.1 – a) Mesures de diffraction X du $Zn(Sn, Ge)N_2$ a) sur GaN [174] et b) sur saphir [250]

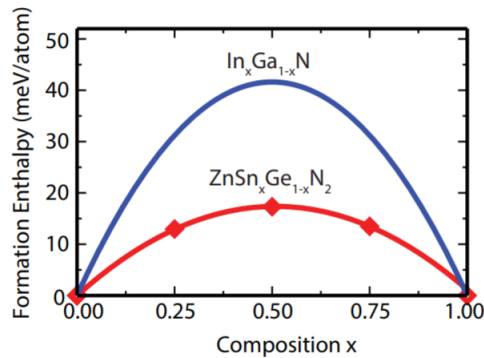


Figure 6.2 – Valeurs théoriques des enthalpies de formation pour le $Zn(Sn, Ge)N_2$ et l' $InGaN$ [174]

de LED efficaces émettant sur une large gamme de longueur d'onde. Néanmoins, leur intégration en opto-électronique nécessite encore de nombreuses études, notamment sur les concentrations de porteurs, le dopage, ou la structure de bandes.

Dans ce chapitre nous allons extrapoler les paramètres de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ à partir de ceux de $ZnGeN_2$ et $ZnSnN_2$ afin de les introduire dans les architectures de LED précédemment décrites.

6.1 Paramètres du matériau $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$

L'alliage quaternaire $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ est formé à partir des matériaux $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$ de la même façon que l' $In_xGa_{1-x}N$ est formé à partir du GaN et de l' InN . Ainsi les paramètres physiques de ces matériaux pourront s'exprimer à partir de ceux des composés ternaires.

6.1.1 Paramètres de maille

Les paramètres de maille théoriques pour les composés ternaires $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$ sont rappelés dans le tableau 6.1. En particulier, le paramètre de maille a de la maille orthorhombique

| Paramètres | $ZnSnN_2$ | $ZnGeN_2$ |
|------------|-----------|-----------|
| a (Å) | 6.70 | 6.39 |
| b (Å) | 5.81 | 5.41 |
| c (Å) | 5.42 | 5.15 |

Tableau 6.1 – Valeurs des paramètres de maille orthorhombique pour les composés ternaires $ZnSnN_2$ et $ZnGeN_2$ [174].

pour l'alliage quaternaire est déterminé par la loi de Vegard Eq.6.1 :

$$a_{ZnSn_xGe_{1-x}N_2} = x \times a_{ZnSnN_2} + (1 - x) \times a_{ZnGeN_2} \quad (6.1)$$

A partir de la formule 6.1 nous traçons sur le graphique 6.3 a) l'évolution des paramètres de maille a (dans la convention *wurtzite* $a_w = a_o/2$) de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ et de $In_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition x . Comme les hétéroépitaxies se font sur GaN, le paramètre de maille du GaN est également représenté. Nous représentons ici les paramètres de maille de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ dans la convention de la maille de type wurtzite, c'est à dire $a_w = a/2$. Le désaccord de maille entre

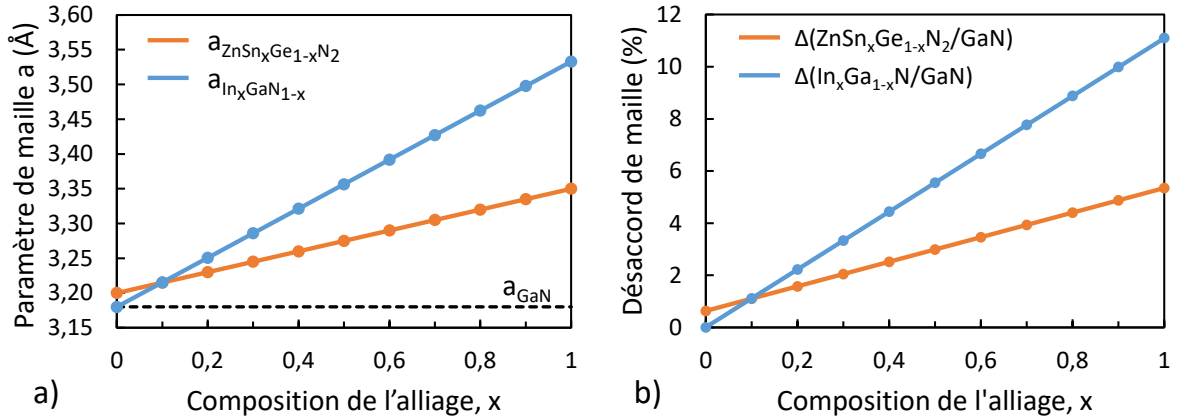


Figure 6.3 – a) Valeurs théoriques des paramètres de maille a pour le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ et $In_xGa_{1-x}N$ et b) désaccord entre les paramètres de maille a des composés en fonction de la composition x .

$Zn(Sn, Ge)N_2$ et GaN est défini par :

$$\Delta a = \frac{a_{ZnSn_xGe_{1-x}N_2} - a_{GaN}}{a_{GaN}} \quad (6.2)$$

Le graphe 6.3 b) illustre l'évolution du désaccord de maille en fonction de la composition. Nous y faisons également apparaître les valeurs correspondant à $In_xGa_{1-x}N$. Nous remarquons que le désaccord de maille entre le $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ et le GaN varie entre 0.6% (pour $x=0$) et 5.3% (pour $x=1$) et reste globalement deux fois inférieur au désaccord de maille entre $In_xGa_{1-x}N$ et le GaN. Ainsi, les dispositifs opto-électroniques à base d'hétéro-jonction GaN/ $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ devraient garder une efficacité quantique non négligeable même pour des compositions x élevées.

6.1.2 Gap de l'alliage

Le gap du composé quaternaire est déterminé à partir de l'équation :

$$E_g(ZnSn_xGe_{1-x}N_2) = x \times E_g(ZnSnN_2) + (1 - x) \times E_g(ZnGeN_2) - x \times (1 - x) \times b \quad (6.3)$$

avec $E_g(ZnSnN_2) = 1.8$ eV, $E_g(ZnGeN_2) = 3.4$ eV et b le paramètre de courbure. Nous choisissons ici la valeur de b prédite théoriquement par Narang *et al.* [174], $b = 0.69$ eV. La valeur expérimentale mesurée est de 0.29 eV [174] et Punya *et al.* prédisent une valeur $b = 0.5$ eV pour une composition x égale à 0.5 [195]. Notons néanmoins que, quelque soit la valeur choisie, b reste très inférieur au paramètre de courbure dans le cas de l'InGaN, où $b = 1.4$ eV. Donc l'expression du gap de l'alliage suit approximativement la loi de Vegard et varie linéairement avec la composition x .

La variation de l'énergie de bande interdite de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ et de $In_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition de l'alliage est représentée sur la figure 6.4 a). Le gap de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ varie de 3.4 eV (pour $x=0$, $ZnGeN_2$) à 1.8 eV ($x=1$, $ZnSnN_2$), ce qui est prometteur pour atteindre des longueurs d'ondes très élevées dans les dispositifs opto-électroniques.

La figure 6.4 b) illustre les mesures expérimentales du gap d'absorption de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$

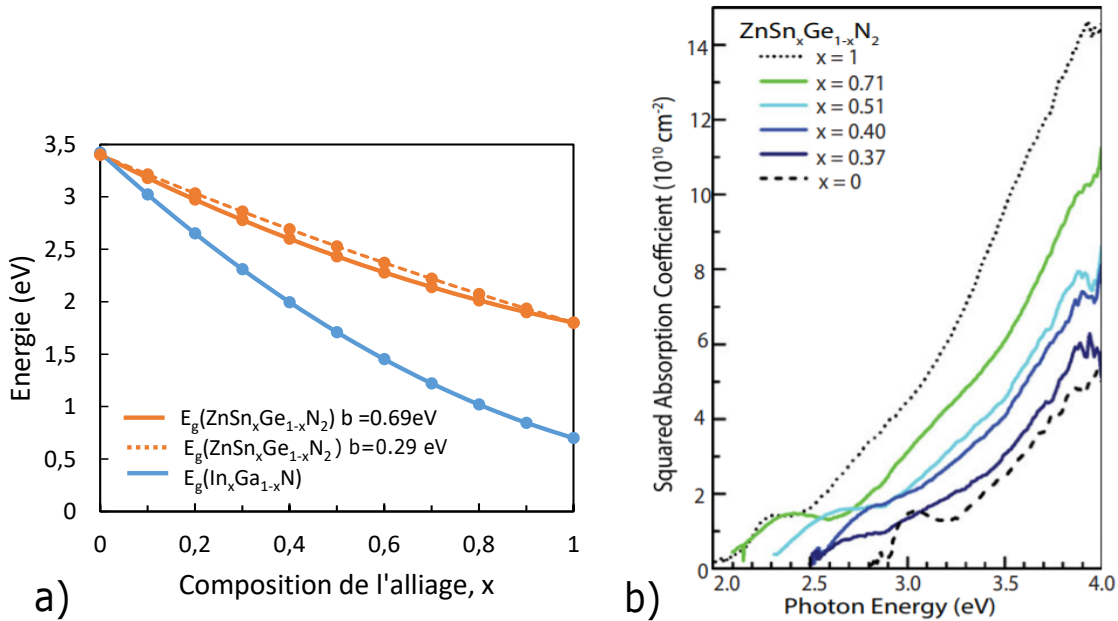


Figure 6.4 – a) Evolution du gap de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ et de $In_xGa_{1-x}N$ en fonction de la composition de l'alliage x (La courbe en pointillés représente le gap pour $b = 0.29$ eV) b) Mesures expérimentales du gap optique par ellipsométrie d'après [174].

réalisées par Narang *et al.* [174]. Ces mesures sont en bon accord avec les prédictions théoriques de l'équation 6.3.

6.1.3 Offset de bande

Le dernier paramètre essentiel pour la simulation dans ATLAS est le décalage de bandes entre le GaN et l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. Punya *et al.* [206] déterminent les offset théoriques de

bandes de conduction et de valence entre GaN/ZnSnN₂ et GaN/ZnGeN₂ à l'équilibre :

$$\begin{aligned} \Delta E_c(\text{GaN}/\text{ZnSnN}_2) &= -0.3\text{eV} & \text{et} & & \Delta E_c(\text{GaN}/\text{ZnGeN}_2) &= 1.0 & (6.4) \\ \Delta E_v(\text{GaN}/\text{ZnSnN}_2) &= 1.4\text{eV} & \text{et} & & \Delta E_v(\text{GaN}/\text{ZnGeN}_2) &= 1.1 \end{aligned}$$

L'ensemble des variables est représenté sur le schéma 6.5. Comme par ailleurs la couche de ZnSn_xGe_{1-x}N₂ sera insérée dans un puits d'In_{0.16}Ga_{0.84}N, il est judicieux de déterminer les offsets de bandes entre ZnSn_xGe_{1-x}N₂ et In_{0.16}Ga_{0.84}N pour les différentes compositions x . Rappelons que nous avons $\Delta E_c(\text{GaN}/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N})=0.43$ eV et $\Delta E_v(\text{GaN}/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N})=0.19$ eV. En supposant que le décalage de bandes varie linéairement avec la composition de l'alliage,

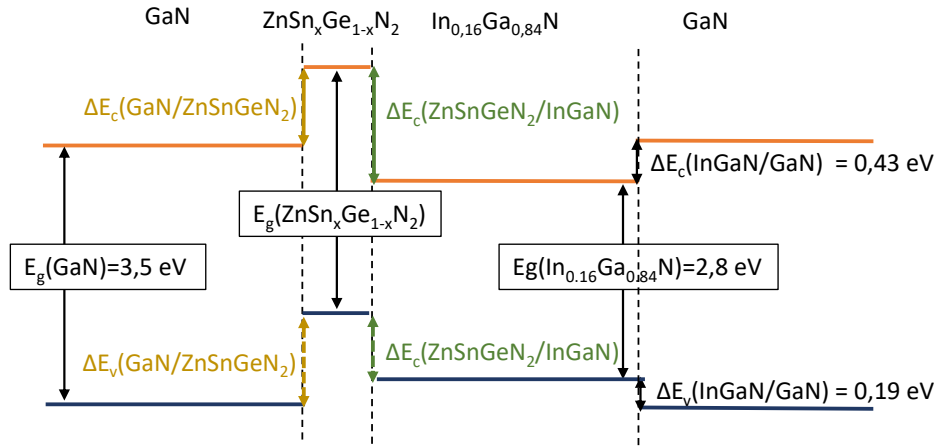


Figure 6.5 – Décalage des bandes à l'équilibre dans le puits de type II

nous traçons sur le graphe 6.6 l'évolution des différents offsets entre ZnSn_xGe_{1-x}N₂ et GaN et entre ZnSn_xGe_{1-x}N₂ et In_{0.16}Ga_{0.84}N, $\Delta E_c(\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2/\text{GaN})$, $\Delta E_v(\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2/\text{GaN})$, $\Delta E_c(\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N})$ et $\Delta E_v(\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N})$. Concernant le dé-

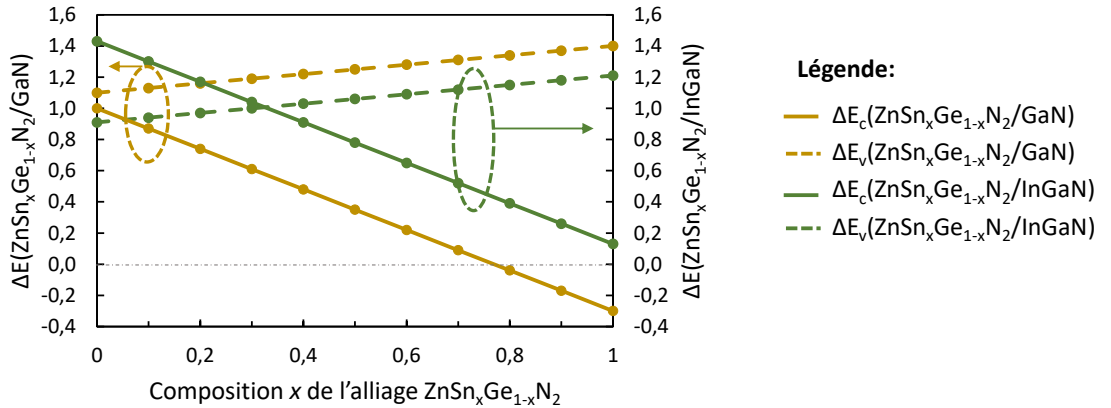


Figure 6.6 – Évolution en fonction de la composition x des différents offsets de bandes entre $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ et GaN et entre $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ et $In_{0.16}Ga_{0.84}N$

calage entre les bandes de conduction, nous remarquons que $\Delta E_c(\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N})$ reste positif quelque soit la composition x de l'alliage ZnSn_xGe_{1-x}N₂. A l'inverse, $\Delta E_c(\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2/\text{GaN})$ est positif pour des compositions inférieures à $x=0.8$ puis devient négatif. Pour les bandes de valence, les décalages $\Delta E_v(\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2/\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N})$ et $\Delta E_v(\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2/\text{GaN})$ restent

quant à eux positifs quelque soit la composition.

Ainsi, le puits $ZnSn_xGe_{1-x}N_2/In_{0.16}Ga_{0.84}N$ restera un puits quantique de type II quelque soit la composition de l'alliage puisque le minimum de la bande de conduction restera dans l' $In_{0.16}Ga_{0.84}N$ et le maximum de la bande de valence sera dans $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. Les diagrammes de bandes à l'équilibre pour différentes compositions x sont par exemple représentés sur la figure 6.7.

6.2 Caractéristiques des LED à base de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$

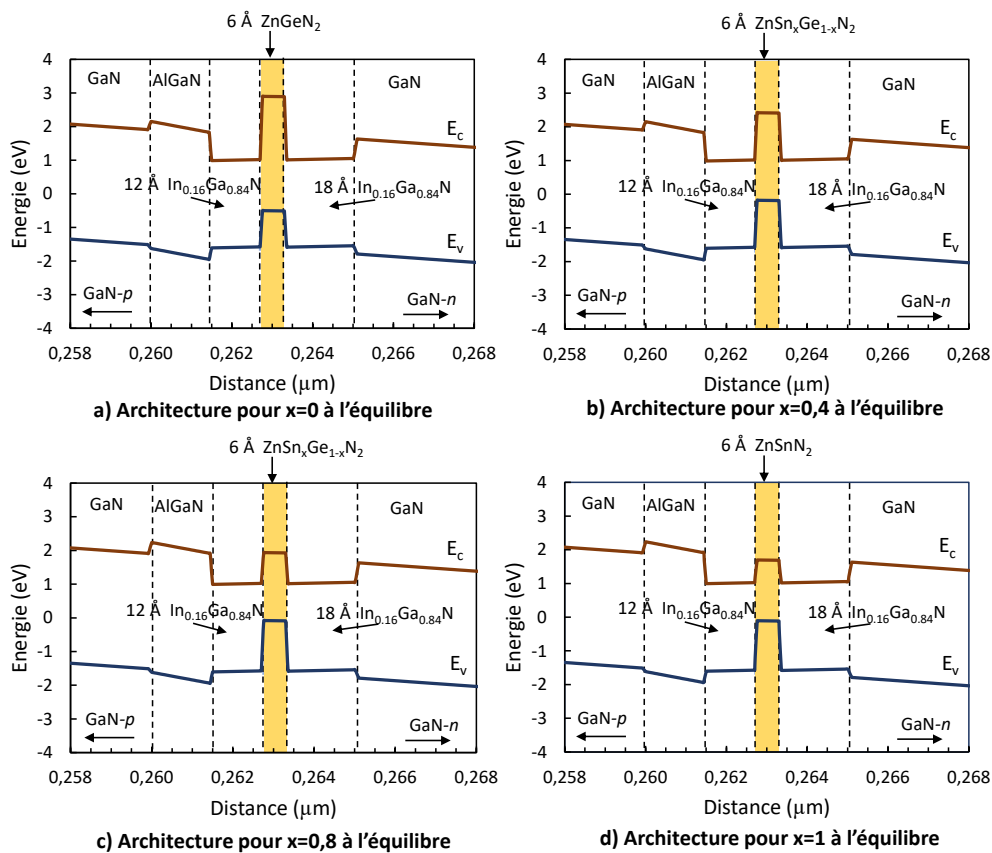


Figure 6.7 – Structure de bandes à l'équilibre des architectures LED à base de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ pour différentes compositions x .

Dans cette partie nous choisissons arbitrairement d'insérer dans le puits d' $In_{0.16}Ga_{0.84}N$ une couche d'épaisseur constante (6Å) de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. La configuration choisie est celle de la partie 5.4 du chapitre précédent pour laquelle le taux de recouvrement entre les fonctions d'onde pour $ZnGeN_2$ est optimal. Ainsi, le puits quantique de type II sera formé de trois parties : 18Å- $In_{0.16}Ga_{0.84}N$ /6Å- $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ /12Å- $In_{0.16}Ga_{0.84}N$. Les diagrammes de bandes à l'équilibre des différentes architectures LED sont représentés sur la figure 6.7 pour $x=0$ ($ZnGeN_2$), $x=0.4$, $x=0.8$ et $x=1$ ($ZnSnN_2$). Une couche d'AlGaN de 15Å d'épaisseur à 20% d'aluminium est également insérée du côté p du puits.

6.2.1 Structures de bandes et émission spontanée

La figure 6.8 illustre les diagrammes de bandes pour différentes compositions x à une densité de courant égale à 1 A/cm^2 . Les fonctions d'ondes des électrons et des trous ψ_e et ψ_h sont également représentées. Nous remarquons que les trous restent confinés dans la couche de $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ quelque soit la composition x . La forme de la fonction d'onde des électrons, elle, varie avec la composition. Lorsque l'*offset* de bande entre $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ et $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}$ est important, comme dans le cas de ZnGeN_2 , la fonction d'onde des électrons est poussée à l'extérieur de la couche de ZnGeN_2 (elle présente deux pics bien distincts de part et d'autre de la couche). Ce qui a un impact négatif sur le taux de recouvrement des fonctions d'onde. A l'inverse, lorsque l'*offset* diminue (pour ZnSnN_2 par exemple) ce phénomène est moins visible, les deux pics sont moins distincts et le taux de recouvrement est donc meilleur.

La position du pic d'émission spontanée de la LED à 1 A/cm^2 en fonction de la composition

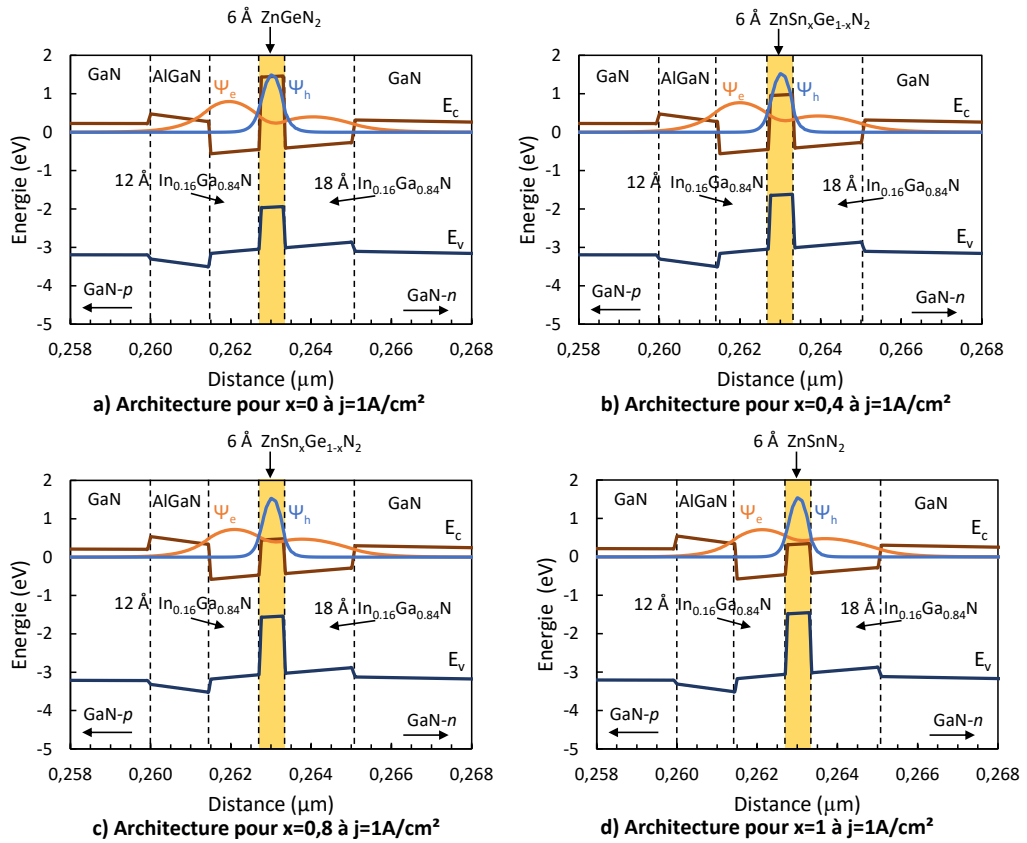


Figure 6.8 – Structure de bandes pour une densité de courant égale à 1A/cm^2 des architectures LED à base de $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ pour différentes compositions x .

de l'alliage est représentée sur la figure 6.9. Nous remarquons que la longueur d'onde d'émission spontanée est une fonction croissante de la composition de l'alliage $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$, elle passe de 590 nm pour $x=0$ (ZnGeN_2) à 800 nm pour $x=1$ (ZnSnN_2), soit une augmentation de plus de 200 nm . Nous voyons donc ici tout l'intérêt de jouer sur la composition en Sn de $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$.

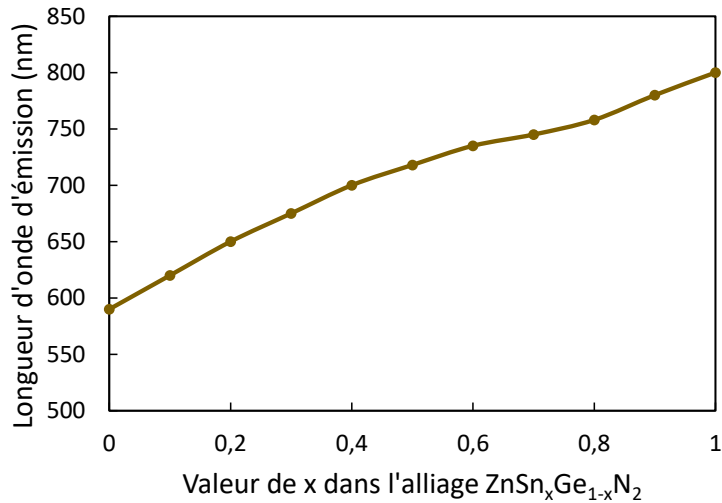


Figure 6.9 – Longueur d'onde d'émission à $1A/cm^2$ en fonction de la composition x de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

6.2.2 Caractéristiques électriques et lumineuses

Les caractéristiques $J(V)$ et $L(J)$ pour différentes compositions x sont illustrées sur les figures 6.10 et 6.11.

La figure 6.10 représente l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension pour

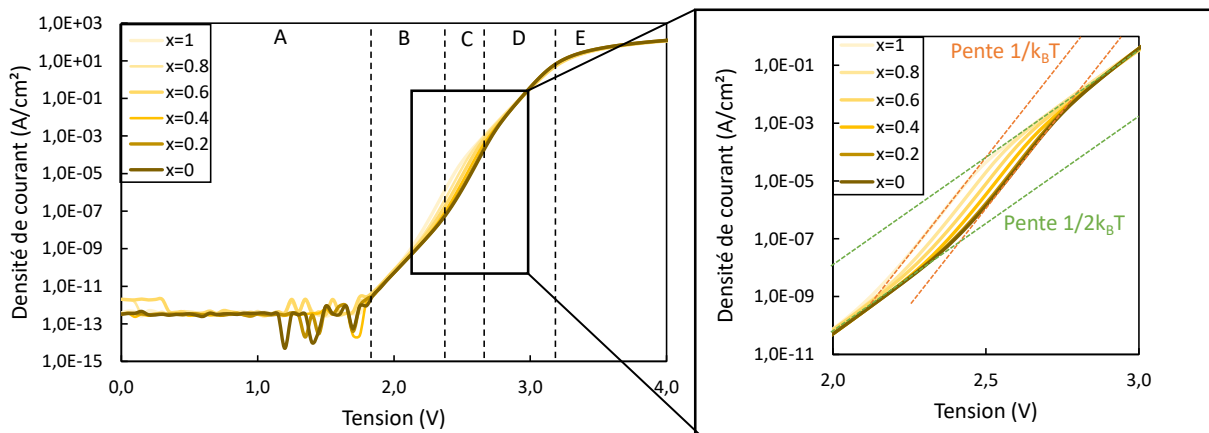


Figure 6.10 – Évolution de la densité de courant en fonction de la tension pour différentes compositions x de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$.

les différentes compositions x . Nous retrouvons les domaines caractéristiques présentant une évolution exponentielle. Les courbes tendent à se superposer, hormis dans une zone comprise entre 2.2 V et 3V, représentée dans l'insert. Dans cette zone, l'augmentation de la composition x tend à décaler les caractéristiques $J(V)$ vers les faibles tensions. A densité de courant constante, la tension est une fonction décroissante de x et à tension constante, la densité de courant est une fonction croissante de x .

Aux alentours de 2.5 V, le décalage en tension entre $x=0$ et $x=1$ est approximativement de 160 mV puis il tend à diminuer jusqu'à superposition des différentes courbes vers $V = 3$ V.

La puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant est représentée sur la figure 6.11 a) et la figure 6.11 b) illustre l'évolution de la puissance lumineuse à $200 A/cm^2$

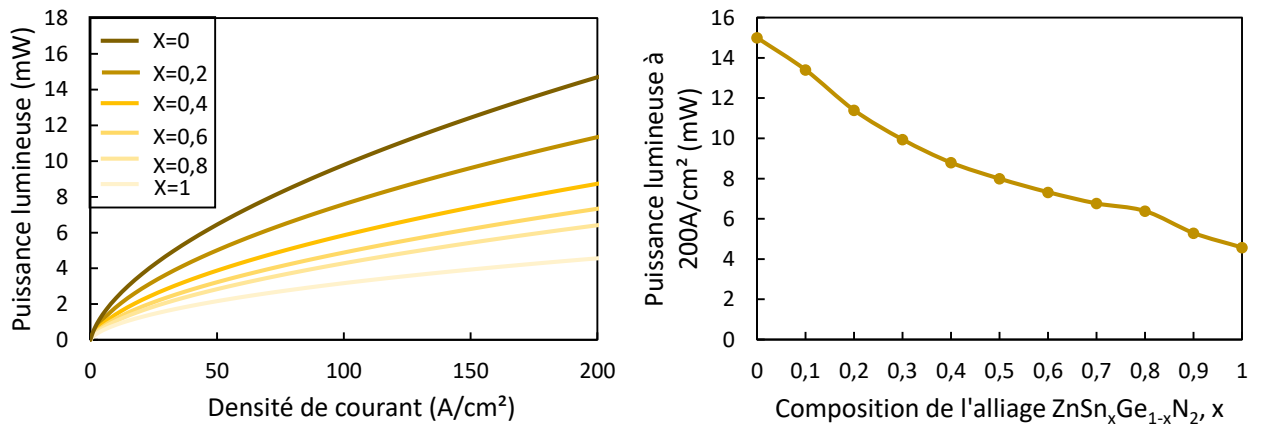


Figure 6.11 – a) Puissance lumineuse de sortie en fonction de la densité de courant pour différentes compositions x de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ b) Évolution de la valeur de la puissance lumineuse à $200 A/cm^2$ en fonction de la composition de l'alliage.

en fonction de la composition de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$. Quelque soit la composition x , la puissance lumineuse de sortie est une fonction croissante de la densité de courant. Cependant l'augmentation est d'autant plus forte que la valeur de x est faible. Ainsi, à $200 A/cm^2$ la puissance lumineuse de sortie est de 15 mW pour $x=0$ ($ZnGeN_2$) alors qu'elle chute à 5 mW pour $x=1$ ($ZnSnN_2$).

6.2.3 Efficacité quantique externe

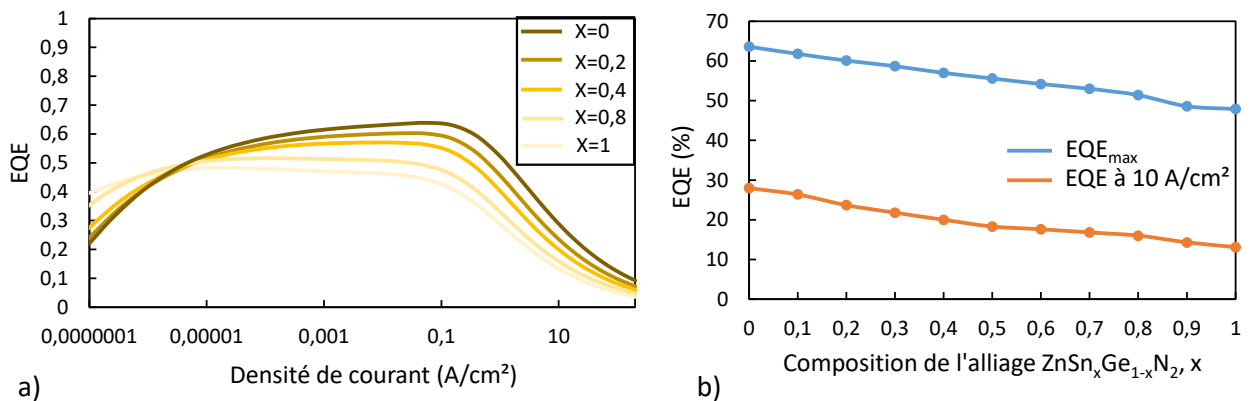


Figure 6.12 – a) Efficacité quantique des différentes architectures en fonction de la densité de courant pour différentes compositions x de l'alliage $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ et b) Évolution de l'efficacité maximale et à $10 A/cm^2$ en fonction de la composition x .

Le dernier point à étudier concerne l'évolution de l'efficacité quantique des différentes structures en fonction de la densité de courant, illustrée sur la figure 6.12 a) en échelle semi-logarithmique. La figure 6.12 b) rassemble les valeurs maximales de l'EQE en fonction de la composition x ainsi que les valeurs à $10 A/cm^2$. Nous voyons que l'efficacité des LED se dégrade avec l'augmentation de x ($EQE_{max} = 65.3\%$ pour $x=0$ et $EQE_{max} = 50\%$ pour $x=1$). La valeur à $10 A/cm^2$ suit la même progression. Le *droop* à $10 A/cm^2$ reste globalement stable avec la composition de l'alliage (perte d'efficacité d'environ 60%).

6.3 Cas du $ZnSnN_2$

Afin de terminer notre étude sur $ZnGeN_2$ et ses alliages, nous regardons à présent ce qu'il se passe si nous insérons dans le puits d' $In_{0.16}Ga_{0.84}N$ une couche de $ZnSnN_2$ dont nous faisons varier l'épaisseur et la position. Cette étude est similaire à celle développée avec le $ZnGeN_2$ dans le chapitre 5.

La figure 6.13 rassemble les résultats concernant la longueur d'onde d'émission à $1A/cm^2$ pour

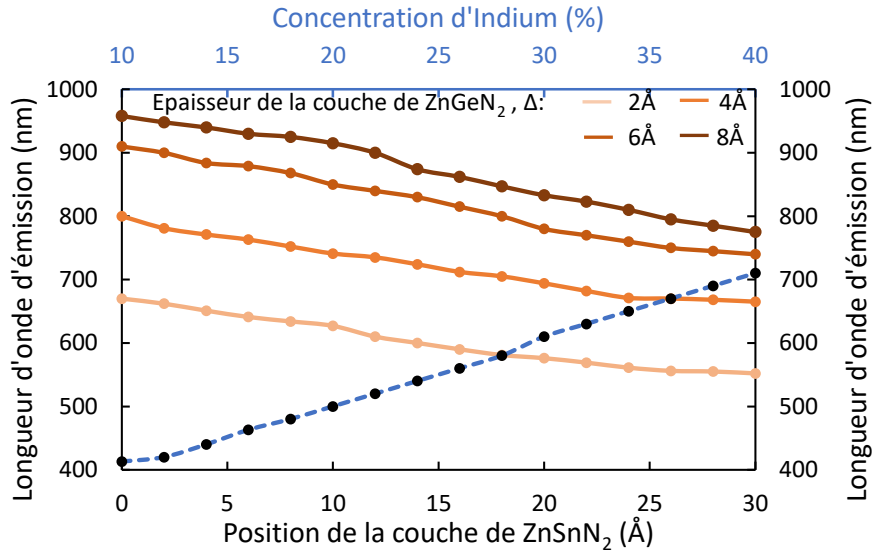


Figure 6.13 – Longueur d'onde d'émission à $1A/cm^2$ en fonction de l'épaisseur et de la position de la couche de $ZnSnN_2$

différentes épaisseur de $ZnSnN_2$ et différentes positions. La courbe en pointillés correspond à la longueur d'onde d'émission d'une LED standard à base d' $InGaN$ en fonction de la concentration d'indium.

Ces résultats sont très impressionnants puisque pour des épaisseurs variant de 2Å à 8Å il est possible de balayer un spectre de longueurs d'ondes extrêmement large allant de 550nm à plus de 950nm , soit des longueurs d'ondes non accessibles avec un puits d' $InGaN$ simple.

Une étude théorique des puits quantiques à base de $ZnSnN_2$ a été menée récemment par Gorai *et al.* [143] [144]. L'auteur introduit une couche de $ZnSnN_2$ dans un puits d' $In_{0.20}Ga_{0.80}N$ et compare ce puits de type II avec un puits d' $In_{0.35}Ga_{0.65}N$ classique émettant à la même longueur d'onde ($\lambda \simeq 685\text{nm}$). Les diagrammes de bandes des deux structures sont représentés sur la figure 6.14. Les résultats montrent une amélioration du taux de recouvrement des fonctions d'ondes électrons/trous par rapport aux LED classiques $In_{0.35}Ga_{0.65}N$ émettant dans le rouge. Le taux de recombinaisons radiatives dans le puits quantique de type II est sept fois plus important que dans la LED classique $GaN/In_{0.35}Ga_{0.65}N$. Gorai *et al.* étudie également l'impact de l'épaisseur et de la position de la couche de $ZnSnN_2$ ainsi que de la concentration d'indium dans l' $InGaN$ sur la longueur d'onde d'émission et le taux de recouvrement (voir figures 6.15).

Il faut néanmoins souligner que l'auteur se base sur les *offsets* de bandes erronés initialement calculés par Punya *et al.* [207] et ne tient pas compte des corrections apportées [206]. Les longueurs d'onde d'émission sont donc légèrement surestimées par rapport aux résultats présentés dans cette thèse.

Une étude récente (juillet 2018) par Zhao *et al.* [251] met en évidence l'intérêt de l'insertion d'une couche de $ZnSnN_2$ pour des émissions dans le jaune à partir d'une couche d' $InGaN$ à 10%

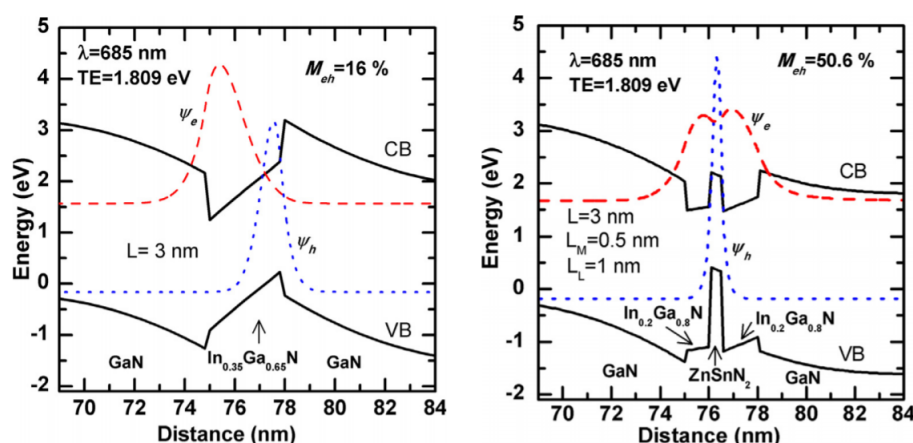


Figure 6.14 – Diagramme de bandes et fonctions d'ondes des deux structures comparées : a) puits standard $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ de type I et b) puits de type II $\text{ZnSnN}_2/\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$. D'après [144].

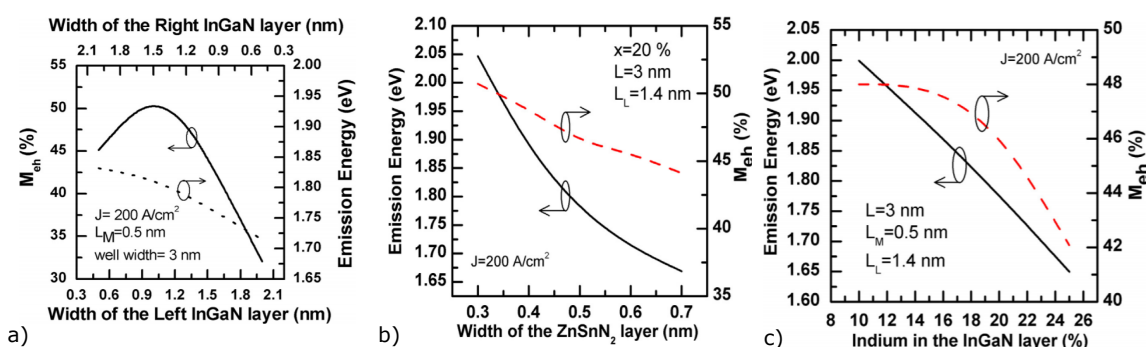


Figure 6.15 – Evolution du taux de recouvrement des fonctions d'ondes et de la longueur d'onde d'émission a) en fonction de la position de la couche de ZnSnN_2 (épaisseur fixe) b) en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnSnN_2 (position L_L fixée) et c) en fonction de la concentration d'indium dans l' InGaN (couche de ZnSnN_2 fixée). L correspond à l'épaisseur totale du puits, L_M à l'épaisseur de la couche de ZnSnN_2 et L_L à l'épaisseur de la couche d' InGaN située à gauche (indique donc la position de la couche de ZnSnN_2 dans le puits). D'après [144].

d'indium.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'intérêt des alliages du type $\text{ZnSn}_s\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ pour modifier la longueur d'onde d'émission des LED. Dans un premier temps nous avons donc déterminé les principales propriétés de ces alliages en fonction de la composition x , notamment le paramètre de maille. Il est intéressant de remarquer que le désaccord de maille $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2/\text{GaN}$ est largement plus faible que dans $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$, laissant présager des hétérostructures de meilleure qualité dans le premier cas. De plus, la bande interdite de $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$ variant de 1.8 eV pour ZnSnN_2 à 3.4 eV pour ZnGeN_2 , l'utilisation de ces alliages permet de balayer un large spectre de longueurs d'ondes.

Dans l'objectif d'une intégration au sein de dispositifs opto-électroniques nous avons également déterminé les *offset* de bandes entre InGaN et $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$. Quelque soit la composition x les puits formés par la superposition d'une couche d' InGaN et d'une couche de $\text{ZnSn}_x\text{Ge}_{1-x}\text{N}_2$

restent des puits de type II. Ces configurations présentent donc toutes des propriétés intéressantes au niveau de la position des fonctions d'onde des électrons et des trous.

La seconde partie de ce chapitre a consisté en l'étude des caractéristiques optiques et électriques d'une architecture LED contenant une couche de 6 Å de $ZnSn_xGe_{1-x}N_2$ à une position donnée. En fonction de la concentration x la longueur d'onde d'émission passe de 590 nm pour $ZnGeN_2$ à 800 nm pour $ZnSnN_2$. Le $ZnSnN_2$ semble donc être prometteur pour obtenir de très grandes longueurs d'ondes.

Pour finir nous avons donc étudié plus en détail les LED de type II $InGaN/ZnSnN_2$. Afin de balayer le spectre des longueurs d'ondes nous avons fait varier la position de la couche de $ZnSnN_2$ ainsi que son épaisseur et nous avons comparé nos résultats à ceux de la littérature.

Conclusions générales et perceptives

Ce travail de thèse s'est déroulé conjointement entre le CEA-LETI à Grenoble et l'Institut Jean Lamour (Université de Lorraine) à Nancy dans le but d'étudier l'intérêt du matériau ZnGeN_2 pour les dispositifs LED à base de semiconducteurs III-N et d'évaluer les caractéristiques opto-électroniques des architectures ainsi formées par des simulations numériques.

Nous avons en premier lieu examiné les propriétés des LED standards à base de semiconducteurs III-N. L'alliage $(\text{In}, \text{Ga})\text{N}$, largement utilisé au niveau industriel, permet en théorie de balayer tout le spectre visible de longueurs d'ondes. Mais en pratique, ces LED présentent une chute drastique de leur efficacité quantique au delà de 20% d'indium, le *green gap*. La croissance de LED à forte concentration d'indium se révèle donc difficile, d'une part à cause de la faible miscibilité de l'indium dans le GaN (phénomène de ségrégation) et du "*pulling effect*" et d'autre part en raison de l'état de contrainte en compression de l' InGaN sur le GaN. Cette contrainte provoque de plus, l'apparition d'un champ électrique interne responsable de l'effet Stark confiné quantique dans les puits quantiques InGaN/GaN . L'effet Stark induit une séparation spatiale des fonctions d'ondes des électrons et des trous, réduisant leur taux de recouvrement, et, par conséquent, l'efficacité de la LED. Cet effet tend à s'accroître avec l'augmentation de l'épaisseur du puits et de la concentration d'indium. Plusieurs solutions ont été proposées pour remédier à ce problème mais toutes restent basées sur l'utilisation de matériaux III-N. Une autre voie possible consiste à introduire une nouvelle famille de matériaux au sein de la zone active des LED, les matériaux de type Zn-IV-N_2 .

Ces matériaux dérivent des semiconducteurs III-N en remplaçant le groupe III alternativement par un élément du groupe II (Zn) et du groupe IV (Ge, Si ou Sn) et possèdent des propriétés cristallographiques proches de celles des matériaux III-V, notamment au niveau des paramètres de maille (le désaccord de maille entre ZnGeN_2 et GaN est inférieur à 1%). La bande interdite de ces matériaux, variant de 1.8 eV à 3.4 eV, permet de balayer un large spectre de longueurs d'ondes. De plus, le large décalage de bandes entre InGaN et ZnGeN_2 , ainsi que la compatibilité de leurs organisations cristallographiques, permet la formation d'hétérostructures de type II présentant des caractéristiques intéressantes pour les dispositifs opto-électroniques. Néanmoins, ces matériaux très prometteurs sont encore difficiles à obtenir expérimentalement. Ainsi, pour tester leur validité au sein de structures LED nous nous sommes appuyés sur des simulations numériques menées avec le logiciel ATLAS de SILVACO.

Notre programme de simulation intègre les principaux mécanismes physiques présents dans les LED. Les structures de bandes sont calculées à partir du modèle $k \cdot p$ 6 bandes qui prend en compte les effets de tension, l'enchevêtrement des bandes de valence ainsi que les polarisations spontanées et piézoélectriques. Les mécanismes de recombinaisons non radiatives SRH et Auger sont également pris en compte. La structure LED de référence, permettant de tester la fiabilité de notre programme, est constituée d'un puits quantique d' InGaN à 16% d'indium d'une épaisseur de 3 nm. Cette structure de référence émet à 460 nm et possède une efficacité quantique

maximum de 73% ainsi qu'un *droop* à 100 A/cm² de 40%.

L'introduction d'une couche de 6 Å de ZnGeN₂ du côté *p* de ce puits d'In_{0.16}Ga_{0.84}N a pour conséquence principale un décalage de la longueur d'onde d'émission, qui passe de 460 nm à 575 nm. Les fonctions d'ondes des électrons et des trous sont elles aussi impactées, avec un fort confinement des trous dans la couche de ZnGeN₂. L'efficacité maximale de la LED obtenue est néanmoins plus faible que celle de la LED de référence (environ 56%) notamment à cause du taux de recouvrement plus faible entre les fonctions d'ondes. Néanmoins, ce résultat permet de mieux comprendre l'intérêt de l'ajout de la couche de ZnGeN₂, qui permet d'obtenir une longueur d'émission élevée tout en conservant une faible concentration d'indium (16%) dans le puits.

La suite de notre étude nous a permis de corrélérer la longueur d'onde d'émission de la LED et le couple (position, épaisseur) de la couche de ZnGeN₂ au sein de puits d'In_{0.16}Ga_{0.84}N. Pour des épaisseurs de ZnGeN₂ comprises entre 2 et 8 Å le spectre de longueurs d'ondes s'étend de 450 nm à 730 nm. Nous avons mis en évidence plusieurs configurations remarquables dont celles émettant dans le vert (environ 530 nm) et dans le rouge (environ 630 nm) et nous avons comparé les caractéristiques de ces LED avec les LED vertes et rouges à base d'InGaN disponibles dans le commerce ou la littérature pour les LED rouges. Ces nouvelles LED de couleur formées à partir de l'hétérostructure de type II In_{0.16}Ga_{0.84}N/ZnGeN₂ possèdent des efficacités quantiques largement plus élevées que celles des LED GaN/InGaN émettant à la même longueur d'onde. En particulier, l'EQE des LED vertes (57%) est pratiquement 3 fois plus élevée que celles des LED vertes à base d'In_{0.22}Ga_{0.74}N et celle des LED rouges (57% environ) est près de 30 fois plus élevée que les LED rouges à base d'In_{0.35}Ga_{0.65}N disponibles dans la littérature. Ainsi le ZnGeN₂ est un matériau très prometteur pour le développement des dispositifs opto-électroniques émettant dans le vert et le rouge.

Le dernier point concerne l'utilisation des alliages du type ZnSn_{*x*}Ge_{1-*x*}N₂. Nous avons dans un premier temps déterminé les propriétés de ces matériaux (paramètres de maille, gap, *offset* de bandes). Puis nous avons étudié le comportement des architectures LED à base de puits InGaN/ZnSnGeN₂. L'utilisation d'une couche de ZnSnN₂ est particulièrement intéressante puisqu'elle permet d'atteindre des longueurs d'onde de l'ordre de 950 nm.

Il faut cependant souligner que les résultats présentés dans ce document sont uniquement issus de la simulation numérique. Ils sont donc soumis aux différents modèles physiques choisis dans ATLAS. Une mise en œuvre expérimentale est maintenant la prochaine étape pour démontrer le potentiel réel de ces nouvelles structures LED à base de puits InGaN/ZnSnGeN₂.

En conclusion, nous avons montré dans ce travail l'intérêt d'intégrer une nouvelle famille de nitrures, les Zn-IV-N₂, dans les LED à base de GaN. A partir d'une concentration en indium faible (ici 16%), il est possible de faire varier la longueur d'onde d'émission des puits InGaN/Zn-IV-N₂ entre 450 nm et 950 nm. Ces matériaux présentent ainsi le potentiel de dépasser le *green gap* et les limitations liées à la forte concentration en indium nécessaire à la réalisation de LED "pur" InGaN vertes et rouges. Ce travail ouvre donc la voie à l'élaboration de dispositifs efficaces à base de semiconducteur nitrures émettant dans l'ensemble du spectre visible, du bleu au rouge et jusqu'à l'infrarouge.

Bibliographie

- [1] U. DoE, “Energy savings forecast of solid-state lighting in general illumination applications,” 2014.
- [2] T. R. Paudel and W. R. Lambrecht *Physical Review B*, vol. 79, no. 24, p. 245205, 2009.
- [3] A. Punya, W. R. Lambrecht, and M. van Schilfgaarde *Physical Review B*, vol. 84, no. 16, p. 165204, 2011.
- [4] U. G. S. F. Sheet, “Rare earth elements—critical resources for high technology,” *Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology*, 2002.
- [5] S. Nakamura, S. Pearton, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode. 2nd.* Berlin : Springer, 2000.
- [6] S. Y. Karpov *Proc.SPIE*, vol. 9768, pp. 9768 – 9768 – 17, 2016.
- [7] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, and T. Mukai *Journal of physics D : Applied physics*, vol. 43, no. 35, p. 354002, 2010.
- [8] J. M. Phillips, M. E. Coltrin, M. H. Crawford, A. J. Fischer, M. R. Krames, R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, Y. Ohno, L. E. Rohwer, J. A. Simmons, *et al. Laser & Photonics Reviews*, vol. 1, no. 4, pp. 307–333, 2007.
- [9] I. Vurgaftman and J. R. Meyer *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 6, pp. 3675–3696, 2003.
- [10] A. Punya and W. R. Lambrecht *Physical Review B*, vol. 85, no. 19, p. 195147, 2012.
- [11] C. Bayram, J. Ott, K. Shiu, C. Cheng, Y. Zhu, J. Kim, M. Razeghi, and D. Sadana *Advanced Functional Materials*, vol. 24, pp. 4492–4496, 2014.
- [12] C. Kittel, *Physique de l’état solide*. Dunod Sciences Sup, 8e édition ed., 2007.
- [13] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233, 1999.
- [14] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt *Physical Review B*, vol. 56, no. 16, p. R10024, 1997.
- [15] F. Bernardini and V. Fiorentini *physica status solidi (a)*, vol. 190, no. 1, pp. 65–73, 2002.
- [16] L. C. de Carvalho, A. Schleife, and F. Bechstedt *Phys Rev B*, vol. 84, p. 195105, 2011.
- [17] L. C. Lew Yan Voon, M. Willatzen, M. Cardona, and N. E. Christensen *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. 10703–10714, 1996.
- [18] Y. P. Varshni *physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, 1967.
- [19] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. A. III, E. E. Haller, H. Lu, and W. J. Schaff *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 25, pp. 4741–4743, 2002.

- [20] G. Orsal, Y. E. Gmili, N. Fressengeas, J. Streque, R. Djerboub, T. Moudakir, S. Sundaram, A. Ougazzaden, and J. Salvestrini *Opt. Mater. Express*, vol. 4, no. 5, pp. 1030–1041, 2014.
- [21] A. Rogalski, P. Martyniuk, and M. Kopytko *Applied Physics Reviews*, vol. 4, no. 3, p. 031304, 2017.
- [22] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*. Paris, 2002.
- [23] O. Ambacher, J. Majewski, C. Miskys, A. Link, M. Hermann, M. Eickhoff, M. Stutzmann, F. Bernardini, V. Fiorentini, V. Tilak, *et al. Journal of physics : condensed matter*, vol. 14, no. 13, p. 3399, 2002.
- [24] O. Ambacher, J. Smart, J. Shealy, N. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. Schaff, L. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, *et al. Journal of applied physics*, vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233, 1999.
- [25] P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allègre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 9, pp. 1252–1254, 2001.
- [26] B. Thibeault, M. Mack, and S. DenBaars, “Enhanced light extraction in leds through the use of internal and external optical elements,” 2004.
- [27] A. I. Zhmakin *Physics Reports*, vol. 498, no. 4-5, pp. 189–241, 2011.
- [28] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. Hu, S. DenBaars, and S. Nakamura *Applied physics letters*, vol. 84, no. 6, pp. 855–857, 2004.
- [29] C. Huh, K.-S. Lee, E.-J. Kang, and S.-J. Park *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 11, pp. 9383–9385, 2003.
- [30] R. Windisch, C. Rومان, B. Dutta, A. Knobloch, G. Borghs, G. Dohler, and P. Heremans *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, vol. 8, no. 2, pp. 248–255, 2002.
- [31] J. Cesario, M. U. Gonzalez, S. Cheylan, W. L. Barnes, S. Enoch, and R. Quidant *Optics express*, vol. 15, no. 17, pp. 10533–10539, 2007.
- [32] T. V. Teperik, V. V. Popov, F. J. G. de Abajo, M. Abdelsalam, P. N. Bartlett, T. A. Kelf, Y. Sugawara, and J. J. Baumberg *Optics express*, vol. 14, no. 5, pp. 1965–1972, 2006.
- [33] J.-J. Chen, Y.-K. Su, C.-L. Lin, S.-M. Chen, W.-L. Li, and C.-C. Kao *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 20, no. 13, pp. 1193–1195, 2008.
- [34] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T. Gmitter, and A. Scherer *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 16, pp. 2174–2176, 1993.
- [35] S. Möller and S. Forrest *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 5, pp. 3324–3327, 2002.
- [36] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S.-i. Nagahama *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34, 1995.
- [37] L. Jun-Lin, Z. Jian-Li, W. Guang-Xu, M. Chun-Lan, X. Long-Quan, D. Jie, Q. Zhi-Jue, W. Xiao-Lan, P. Shuan, Z. Chang-Da, W. Xiao-Ming, F. Wen-Qing, and J. Feng-Yi *Chinese Physics B*, vol. 24, no. 6, p. 067804, 2015.
- [38] M. Peter, A. Laubsch, W. Bergbauer, T. Meyer, M. Sabathil, J. Baur, and B. Hahn *physica status solidi (a)*, vol. 206, no. 6, pp. 1125–1129, 2009.
- [39] A. Laubsch, M. Sabathil, W. Bergbauer, M. Strassburg, H. Lugauer, M. Peter, S. Lutgen, N. Linder, K. Streubel, J. Hader, *et al. physica status solidi c*, vol. 6, no. S2 2, pp. S913–S916, 2009.
- [40] A. Laubsch, M. Sabathil, J. Baur, M. Peter, and B. Hahn *IEEE transactions on electron devices*, vol. 57, no. 1, pp. 79–87, 2010.

-
- [41] K. Fujiwara, H. Jimi, and K. Kaneda *physica status solidi c*, vol. 6, no. S2 2, pp. S814–S817, 2009.
- [42] X. Li, X. Ni, J. Lee, M. Wu, Ü. Özgür, H. Morkoç, T. Paskova, G. Mulholland, and K. Evans *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 12, p. 121107, 2009.
- [43] Y.-D. Lin, A. Chakraborty, S. Brinkley, H. C. Kuo, T. Melo, K. Fujito, J. S. Speck, S. P. DenBaars, and S. Nakamura *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 26, p. 261108, 2009.
- [44] S.-P. Chang, T.-C. Lu, L.-F. Zhuo, C.-Y. Jang, D.-W. Lin, H.-C. Yang, H.-C. Kuo, and S.-C. Wang *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 5, pp. H501–H503, 2010.
- [45] N. Gardner, G. Müller, Y. Shen, G. Chen, S. Watanabe, W. Götz, and M. Krames *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 24, p. 243506, 2007.
- [46] J. Piprek *physica status solidi (a)*, vol. 207, no. 10, pp. 2217–2225, 2010.
- [47] M.-H. Kim, M. F. Schubert, Q. Dai, J. K. Kim, E. F. Schubert, J. Piprek, and Y. Park *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 18, p. 183507, 2007.
- [48] M. F. Schubert, S. Chhajed, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. D. Koleske, M. H. Crawford, S. R. Lee, A. J. Fischer, G. Thaler, and M. A. Banas *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 23, p. 231114, 2007.
- [49] J. Xie, X. Ni, Q. Fan, R. Shimada, Ü. Özgür, and H. Morkoç *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 12, p. 121107, 2008.
- [50] S. Hwang, W. Jin Ha, J. Kyu Kim, J. Xu, J. Cho, and E. Fred Schubert *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 18, p. 181115, 2011.
- [51] D. S. Meyaard, G.-B. Lin, Q. Shan, J. Cho, E. Fred Schubert, H. Shim, M.-H. Kim, and C. Sone *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 25, p. 251115, 2011.
- [52] J. . Hader, J. . Moloney, and S. . Koch *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 22, p. 221106, 2010.
- [53] B. Monemar and B. Sernelius *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 18, p. 181103, 2007.
- [54] Y. Shen, G. Mueller, S. Watanabe, N. Gardner, A. Munkholm, and M. Krames *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 14, p. 141101, 2007.
- [55] J. Hader, J. Moloney, B. Pasenow, S. Koch, M. Sabathil, N. Linder, and S. Lutgen *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 26, p. 261103, 2008.
- [56] K. T. Delaney, P. Rinke, and C. G. Van de Walle *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 19, p. 191109, 2009.
- [57] B. Pasenow, S. Koch, J. Hader, J. Moloney, M. Sabathil, N. Linder, and S. Lutgen *physica status solidi c*, vol. 6, no. S2 2, pp. S864–S868, 2009.
- [58] J. Wang, L. Wang, W. Zhao, Z. Hao, and Y. Luo *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 20, p. 201112, 2010.
- [59] M. H. Crawford *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 15, no. 4, pp. 1028–1040, 2009.
- [60] D. C. Nguyen, *Contribution à l'optimisation du rendement d'électroluminescence des LED de puissance : décorrélation des différentes composantes du rendement*. PhD thesis, 2017.
- [61] I. Ho and G. B. Stringfellow *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 18, pp. 2701–2703, 1996.
- [62] A. Masago, M. Uemoto, T. Fukushima, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 2, p. 021001, 2017.

- [63] J. Adhikari and D. A. Kofke, “Molecular simulation study of miscibility of ternary and quaternary InGaAlN alloys,” *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 11, pp. 6129–6137, 2004.
- [64] A. Koukitu and H. Seki *Journal of Crystal Growth*, vol. 189-190, pp. 13 – 18, 1998.
- [65] N. A. El-Masry, E. L. Piner, S. X. Liu, and S. M. Bedair *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 1, pp. 40–42, 1998.
- [66] D. Doppalapudi, S. N. Basu, K. F. Ludwig, and T. D. Moustakas *Journal of Applied Physics*, vol. 84, no. 3, pp. 1389–1395, 1998.
- [67] V. Potin, E. Hahn, A. Rosenauer, D. Gerthsen, B. Kuhn, F. Scholz, A. Dussaigne, B. Damilano, and N. Grandjean *Journal of Crystal Growth*, vol. 262, no. 1, pp. 145 – 150, 2004.
- [68] D. Gerthsen, E. Hahn, B. Neubauer, V. Potin, A. Rosenauer, and M. Schowalter *physica status solidi (c)*, no. 6, pp. 1668–1683, 2003.
- [69] D. Behr, J. Wagner, A. Ramakrishnan, H. Obloh, and K.-H. Bachem *Applied physics letters*, vol. 73, no. 2, pp. 241–243, 1998.
- [70] H. Cho, J. Lee, N. Sharma, C. Humphreys, G. Yang, C. Kim, J. Song, and P. Yu *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 16, pp. 2594–2596, 2001.
- [71] M. Takeguchi, M. McCartney, and D. J. Smith *Applied physics letters*, vol. 84, no. 12, pp. 2103–2105, 2004.
- [72] N. Wieser, O. Ambacher, H.-P. Felsl, L. Görgens, and M. Stutzmann *Applied physics letters*, vol. 74, no. 26, pp. 3981–3983, 1999.
- [73] D. Koleske, A. Wickenden, R. Henry, and M. Twigg *Journal of crystal growth*, vol. 242, no. 1-2, pp. 55–69, 2002.
- [74] A. M. Armstrong, M. H. Crawford, and D. D. Koleske *Applied Physics Express*, vol. 7, no. 3, p. 032101, 2014.
- [75] J. Hirth *Acta materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 93–104, 2000.
- [76] . S. Rosner, E. Carr, M. Ludowise, G. Girolami, and H. Erikson *Applied physics letters*, vol. 70, no. 4, pp. 420–422, 1997.
- [77] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai *Japanese journal of applied physics*, vol. 37, no. 10B, p. L1195, 1998.
- [78] D. Holec, Y. Zhang, D. S. Rao, M. J. Kappers, C. McAleese, and C. J. Humphreys *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 12, p. 123514, 2008.
- [79] M. Leyer, J. Stellmach, C. Meissner, M. Pristovsek, and M. Kneissl *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 23, pp. 4913–4915, 2008.
- [80] Z. Liliental-Weber, K. Yu, M. Hawkrige, S. Bedair, A. Berman, A. Emara, D. Khanal, J. Wu, J. Domagala, and J. Bak-Misiuk *physica status solidi c*, vol. 6, no. 12, pp. 2626–2631, 2009.
- [81] M. Müller, G. Smith, B. Gault, and C. Grovenor *Acta Materialia*, vol. 60, no. 10, pp. 4277–4285, 2012.
- [82] K. Pantzas, G. Patriarche, G. Orsal, S. Gautier, T. Moudakir, M. Abid, V. Gorge, Z. Djebbour, P. Voss, and A. Ougazzaden *physica status solidi (a)*, vol. 209, no. 1, pp. 25–28, 2012.
- [83] M. Reed, N. El-Masry, C. Parker, J. Roberts, and S. Bedair *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 25, pp. 4121–4123, 2000.

-
- [84] A. Sakharov, V. Lundin, and E. Zavarin *Fiz. Tekh. Poluprovodn*, vol. 43, p. 841, 2009.
- [85] H. Wang, D. Jiang, U. Jahn, J. Zhu, D. Zhao, Z. Liu, S. Zhang, Y. Qiu, and H. Yang *Physica B : Condensed Matter*, vol. 405, no. 22, pp. 4668–4672, 2010.
- [86] J. Matthews, S. Mader, and T. Light *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no. 9, pp. 3800–3804, 1970.
- [87] R. People and J. Bean *Applied Physics Letters*, vol. 47, no. 3, pp. 322–324, 1985.
- [88] S.-E. Park, O. Byungsung, and C.-R. Lee *Journal of Crystal Growth*, vol. 249, no. 3-4, pp. 455–460, 2003.
- [89] S. Pereira *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 1, pp. 164–169, 2006.
- [90] M. Pristovsek, J. Stellmach, M. Leyer, and M. Kneissl *physica status solidi c*, vol. 6, no. S2 2, pp. S565–S569, 2009.
- [91] G. Stringfellow *Journal of Crystal Growth*, vol. 312, no. 6, pp. 735–749, 2010.
- [92] S. Pereira, M. Correia, E. Pereira, K. O’donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, and E. Alves *Physical Review B*, vol. 64, no. 20, p. 205311, 2001.
- [93] K. Hiramatsu, Y. Kawaguchi, M. Shimizu, N. Sawaki, T. Zheleva, R. F. Davis, H. Tsuda, W. Taki, N. Kuwano, and K. Oki *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 2, 1997.
- [94] Y. Inatomi, Y. Kangawa, T. Ito, T. Suski, Y. Kumagai, K. Kakimoto, and A. Koukitu *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 56, no. 7, p. 078003, 2017.
- [95] S. Chichibu, A. Abare, M. Minsky, S. Keller, S. Fleischer, J. Bowers, E. Hu, U. Mishra, L. Coldren, S. DenBaars, *et al.* *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 14, pp. 2006–2008, 1998.
- [96] T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 4A, p. L382, 1997.
- [97] N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Laügt, and J. Massies *Journal of applied physics*, vol. 86, no. 7, pp. 3714–3720, 1999.
- [98] D. S. Sizov, R. Bhat, A. Zakharian, J. Napierala, K. Song, D. Allen, and C.-e. Zah *Applied Physics Express*, vol. 3, no. 12, p. 122101, 2010.
- [99] D. S. Sizov, R. Bhat, A. Zakharian, K. Song, D. E. Allen, S. Coleman, and C.-e. Zah *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 17, no. 5, pp. 1390–1401, 2011.
- [100] A. Löffler and M. Binder, “Cranking up the efficacy of green leds,” *Compound semiconductor*, 2013.
- [101] T. Shioda, H. Yoshida, K. Tachibana, N. Sugiyama, and S. Nunoue *physica status solidi (a)*, vol. 209, no. 3, pp. 473–476, 2012.
- [102] T. H. Ngo, B. Gil, P. Valvin, B. Damilano, K. Lekhal, and P. De Mierry *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 12, p. 122103, 2015.
- [103] T. Doi, Y. Honda, M. Yamaguchi, and H. Amano *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 8S, p. 08JB14, 2013.
- [104] T.-Y. Seong, J. Han, H. Amano, and H. Morkoç, *III-Nitride based light emitting diodes and applications*. Springer, 2013.
- [105] S. Saito, R. Hashimoto, J. Hwang, and S. Nunoue *Applied Physics Express*, vol. 6, no. 11, p. 111004, 2013.

- [106] J.-I. Hwang, R. Hashimoto, S. Saito, and S. Nunoue *Applied Physics Express*, vol. 7, no. 7, p. 071003, 2014.
- [107] M. J. Davies, F. C.-P. Massabuau, P. Dawson, R. A. Oliver, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys *physica status solidi (c)*, vol. 11, no. 3-4, pp. 710–713, 2014.
- [108] T. Li, Q. Wei, A. Fischer, J. Huang, Y. Huang, F. Ponce, J. Liu, Z. Lochner, J.-H. Ryou, and R. Dupuis *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 4, p. 041115, 2013.
- [109] N. Nanhui, W. Huaibing, L. Jianping, L. Naixin, X. Yanhui, H. Jun, D. Jun, and S. Guangdi *Journal of crystal growth*, vol. 286, no. 2, pp. 209–212, 2006.
- [110] J. Son, S. Lee, T. Sakong, H. Paek, O. Nam, Y. Park, J. Hwang, J. Kim, and Y.-H. Cho *Journal of crystal growth*, vol. 287, no. 2, pp. 558–561, 2006.
- [111] P. Törmä, O. Svensk, M. Ali, S. Suihkonen, M. Sopanen, M. Odnoblyudov, and V. Bougrov *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 23, pp. 5162–5165, 2008.
- [112] Y. Xia, W. Hou, L. Zhao, M. Zhu, T. Detchprohm, and C. Wetzel *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 57, no. 10, pp. 2639–2643, 2010.
- [113] S. J. Leem, Y. C. Shin, K. C. Kim, E. H. Kim, Y. M. Sung, Y. Moon, S. M. Hwang, and T. G. Kim *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 1, pp. 103–106, 2008.
- [114] K. Sugimoto, Y. Denpo, N. Okada, and K. Tadatomo *physica status solidi (c)*, vol. 13, no. 5-6, pp. 270–273, 2016.
- [115] W. Lundin, A. Nikolaev, A. Sakharov, E. Zavarin, G. Valkovskiy, M. Yagovkina, S. Usov, N. Kryzhanovskaya, V. Sizov, P. Brunkov, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, vol. 315, no. 1, pp. 267–271, 2011.
- [116] C.-L. Tsai, G.-C. Fan, and Y.-S. Lee *Applied Physics A*, vol. 104, no. 1, pp. 319–323, 2011.
- [117] S. Nakamura, M. Senoh, S.-i. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, *et al.* *Japanese journal of applied physics*, vol. 36, no. 12A, p. L1568, 1997.
- [118] Y.-S. Chen, L.-C. Yao, Y.-L. Lin, L. Hung, C.-F. Huang, T.-Y. Tang, J.-J. Huang, W.-Y. Shiao, and C. Yang *Journal of crystal growth*, vol. 297, no. 1, pp. 66–73, 2006.
- [119] C.-F. Huang, T.-Y. Tang, J.-J. Huang, W.-Y. Shiao, C. Yang, C.-W. Hsu, and L. Chen *Applied physics letters*, vol. 89, no. 5, p. 051913, 2006.
- [120] A. Even, G. Laval, O. Ledoux, P. Ferret, D. Sotta, E. Guiot, F. Levy, I.-C. Robin, and A. Dussaigne in *Gallium Nitride Materials and Devices XII*, vol. 10104, p. 101040G, International Society for Optics and Photonics, 2017.
- [121] A. Even, G. Laval, O. Ledoux, P. Ferret, D. Sotta, E. Guiot, F. Levy, I. Robin, and A. Dussaigne *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 26, p. 262103, 2017.
- [122] A. Romanov, T. Baker, S. Nakamura, J. Speck, and E. U. Group *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 2, p. 023522, 2006.
- [123] T. Wernicke, L. Schade, C. Netzel, J. Rass, V. Hoffmann, S. Ploch, A. Knauer, M. Weyers, U. Schwarz, and M. Kneissl *Semiconductor science and technology*, vol. 27, no. 2, p. 024014, 2012.
- [124] T. Wernicke, S. Ploch, V. Hoffmann, A. Knauer, M. Weyers, and M. Kneissl *physica status solidi (b)*, vol. 248, no. 3, pp. 574–577, 2011.
- [125] S. Ploch, T. Wernicke, D. V. Dinh, M. Pristovsek, and M. Kneissl *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 3, p. 033526, 2012.

-
- [126] R. Farrell, E. Young, F. Wu, S. DenBaars, and J. Speck *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, no. 2, p. 024001, 2012.
- [127] S. Sundaram, R. Puybaret, X. Li, Y. El Gmili, J. Streque, K. Panztas, G. Orsal, G. Patriarche, P. L. Voss, J. P. Salvestrini, *et al. physica status solidi (a)*, vol. 212, no. 4, pp. 740–744, 2015.
- [128] W. Goh, G. Patriarche, P. Bonanno, S. Gautier, T. Moudakir, M. Abid, G. Orsal, A. Sirenko, Z.-H. Cai, A. Martinez, *et al. Journal of Crystal Growth*, vol. 315, no. 1, pp. 160–163, 2011.
- [129] S. Sundaram, R. Puybaret, Y. El Gmili, X. Li, P. Bonanno, K. Pantzas, G. Orsal, D. Troadec, Z.-H. Cai, G. Patriarche, *et al. Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 16, p. 163105, 2014.
- [130] Q. Li, K. R. Westlake, M. H. Crawford, S. R. Lee, D. D. Koleske, J. J. Figiel, K. C. Cross, S. Fatholouloumi, Z. Mi, and G. T. Wang *Optics express*, vol. 19, no. 25, pp. 25528–25534, 2011.
- [131] C. Chiu, T.-C. Lu, H. Huang, C. Lai, C. Kao, J. Chu, C. Yu, H.-C. Kuo, S. Wang, C. Lin, *et al. Nanotechnology*, vol. 18, no. 44, p. 445201, 2007.
- [132] H. Zhao, G. Liu, J. Zhang, J. D. Poplawsky, V. Dierolf, and N. Tansu *Optics express*, vol. 19, no. 104, pp. A991–A1007, 2011.
- [133] H. Zhao, G. Huang, G. Liu, X. Li, J. D. Poplawsky, S. T. Penn, V. Dierolf, and N. Tansu in *Device Research Conference, 2009. DRC 2009*, pp. 221–222, IEEE, 2009.
- [134] H. Zhao, G. Liu, X.-H. Li, R. Arif, G. Huang, J. Poplawsky, S. T. Penn, V. Dierolf, and N. Tansu *IET optoelectronics*, vol. 3, no. 6, pp. 283–295, 2009.
- [135] R. A. Arif, H. Zhao, Y.-K. Ee, and N. Tansu *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 44, no. 6, pp. 573–580, 2008.
- [136] S.-H. Park, D. Ahn, and J.-W. Kim *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 4, p. 041109, 2009.
- [137] J. Park and Y. Kawakami *Applied physics letters*, vol. 88, no. 20, p. 202107, 2006.
- [138] S.-H. Park, J. Park, and E. Yoon *Applied physics letters*, vol. 90, no. 2, p. 023508, 2007.
- [139] H. Zhao, G. Liu, and N. Tansu *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 13, p. 131114, 2010.
- [140] R. A. Arif, H. Zhao, and N. Tansu *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 1, p. 011104, 2008.
- [141] S.-H. Park, Y.-T. Lee, and J. Park *Optical and quantum electronics*, vol. 41, no. 11-13, pp. 779–785, 2009.
- [142] L. Han, K. Kash, and H. Zhao *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 10, p. 103102, 2016.
- [143] A. Gorai and D. Biswas *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 158, pp. 553–557, 2018.
- [144] A. Gorai *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 82, pp. 25–30, 2018.
- [145] L. Lahourcade, N. C. Coronel, K. T. Delaney, S. K. Shukla, N. A. Spaldin, and H. A. Atwater *Advanced Materials*, vol. 25, no. 18, pp. 2562–2566, 2013.
- [146] N. Feldberg, B. Keen, J. Aldous, D. Scanlon, P. Stampe, R. Kennedy, R. Reeves, T. Veal, and S. Durbin in *Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 002524–002527, IEEE, 2012.
- [147] L. Wöhler and O. Bock *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 134, pp. 221–250, 1924.

- [148] H. H. Franck and V. Louis *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 242, pp. 128–137, 1939.
- [149] J. Guyader and J. Lang *Rev. Chim. Miner.*, vol. 8, pp. 33–61, 1971.
- [150] E. Dow *Inorganic Chemistry*, vol. 10, no. 5, 1971.
- [151] J. David *Revue de chimie minérale*, vol. 9, no. 5, p. 717, 1972.
- [152] J. David, Y. Laurent, and J. Lang *Bulletin de la société française de minéralogie et de cristallographie*, vol. 93, no. 2, p. 153, 1970.
- [153] P. Eckerlin, A. Rabenau, and H. Nortmann *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 353, no. 3-4, pp. 113–121, 1967.
- [154] P. Eckerlin *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 353, no. 5-6, pp. 225–235, 1967.
- [155] M. Wintenberger, J. Guyader, and M. Maunaye *Solid State Communications*, vol. 11, no. 11, pp. 1485–1488, 1972.
- [156] M. Maunaye, R. Marchand, J. Guyader, Y. Laurent, and J. Lang *Bull. Soc. fr. Miner. Cristallogr.*, vol. 94, pp. 561–564, 1971.
- [157] J. Gaudé and J. Lang *C. R. Heb. Acad. Sc. C*, vol. 268, no. 20, p. 1785, 1969.
- [158] F. Kawamura, N. Yamada, M. Imai, and T. Taniguchi *Crystal Research and Technology*, vol. 51, no. 3, pp. 220–224, 2016.
- [159] R. Viennois, T. Taliercio, V. Potin, A. Errebbahi, B. Gil, S. Charar, A. Haidoux, and J.-C. Tédénac *Materials Science and Engineering : B*, vol. 82, no. 1, pp. 45–49, 2001.
- [160] M. Maunaye and J. Lang *Materials Research Bulletin*, vol. 5, no. 9, pp. 793–796, 1970.
- [161] M. Wintenberger, M. Maunaye, and Y. Laurent *Materials Research Bulletin*, vol. 8, no. 9, pp. 1049–1053, 1973.
- [162] T. Endo, Y. Sato, H. Takizawa, and M. Shimada *Journal of materials science letters*, vol. 11, no. 7, pp. 424–426, 1992.
- [163] W. L. Larson, H. P. Maruska, and D. A. Stevenson *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 121, no. 12, pp. 1673–1674, 1974.
- [164] T. Misaki, K. Tsuchiya, D. Sakai, A. Wakahara, H. Okada, and A. Yoshida *physica status solidi (c)*, no. 1, pp. 188–191, 2003.
- [165] T. Misaki, A. Wakahara, H. Okada, and A. Yoshida *physica status solidi (c)*, no. 7, pp. 2890–2893, 2003.
- [166] T. Misaki, A. Wakahara, H. Okada, and A. Yoshida *Journal of crystal growth*, vol. 260, no. 1, pp. 125–129, 2004.
- [167] J. Muth, A. Cai, A. Osinsky, H. Everitt, B. Cook, and I. Avrutsky *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 831, 2004.
- [168] L. D. Zhu, P. Maruska, P. E. Norris, P. Yip, and L. Bouthillette *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 537, 1998.
- [169] N. Feldberg, J. Aldous, W. Linhart, L. Phillips, K. Durose, P. Stampe, R. Kennedy, D. Scanlon, G. Vardar, R. Field III, *et al. Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 4, p. 042109, 2013.
- [170] T. D. Veal, N. Feldberg, N. F. Quackenbush, W. M. Linhart, D. O. Scanlon, L. F. Piper, and S. M. Durbin *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 24, 2015.

-
- [171] A. N. Fioretti, A. Zakutayev, H. Moutinho, C. Melamed, J. D. Perkins, A. G. Norman, M. Al-Jassim, E. S. Toberer, and A. C. Tamboli *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 11017–11028, 2015.
- [172] R. Qin, H. Cao, L. Liang, Y. Xie, F. Zhuge, H. Zhang, J. Gao, K. Javaid, C. Liu, and W. Sun *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 14, p. 142104, 2016.
- [173] S. Kikkawa and H. Morisaka *Solid state communications*, vol. 112, no. 9, pp. 513–515, 1999.
- [174] P. Narang, S. Chen, N. C. Coronel, S. Gul, J. Yano, L.-W. Wang, N. S. Lewis, and H. A. Atwater *Advanced Materials*, vol. 26, no. 8, pp. 1235–1241, 2014.
- [175] A. M. Shing, N. C. Coronel, N. S. Lewis, and H. A. Atwater *APL Materials*, vol. 3, no. 7, p. 076104, 2015.
- [176] P. C. Quayle, G. T. Junno, K. He, E. W. Blanton, J. Shan, and K. Kash *physica status solidi (b)*, vol. 254, no. 8, pp. 1600718–n/a, 2017.
- [177] K. Du, C. Bekele, C. Hayman, J. Angus, P. Pirouz, and K. Kash *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 6, pp. 1057–1061, 2008.
- [178] T. J. Peshek, T. R. Paudel, K. Kash, and W. R. L. Lambrecht *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 235213, 2008.
- [179] J. Dyck, J. Colvin, P. Quayle, T. Peshek, and K. Kash *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, no. 6, pp. 2920–2925, 2016.
- [180] P. C. Quayle, E. W. Blanton, A. Punya, G. T. Junno, K. He, L. Han, H. Zhao, J. Shan, W. R. L. Lambrecht, and K. Kash *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 205207, 2015.
- [181] A. Osinsky, V. Fuflyigin, L. Zhu, A. Goulakov, J. Graff, and E. Schubert in *High Performance Devices, 2000. Proceedings. 2000 IEEE/Cornell Conference on*, pp. 168–172, IEEE, 2000.
- [182] B. Cook, H. Everitt, I. Avrutsky, A. Osinsky, A. Cai, and J. Muth *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 12, p. 121906, 2005.
- [183] A. Mintairov, J. Merz, A. Osinsky, V. Fuflyigin, and L. Zhu *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 18, pp. 2517–2519, 2000.
- [184] T. Cloitre, A. Sere, and R. Aulombard *Superlattices and Microstructures*, vol. 36, no. 4, pp. 377–383, 2004.
- [185] A. M. Shing, Y. Tolstova, N. S. Lewis, and H. A. Atwater *Scientific Reports*, vol. 7, 2017.
- [186] F. Deng, H. Cao, L. Liang, J. Li, J. Gao, H. Zhang, R. Qin, and C. Liu *Optics letters*, vol. 40, no. 7, pp. 1282–1285, 2015.
- [187] Q.-H. Zhang, J. Wang, C.-W. Yeh, W.-C. Ke, R.-S. Liu, J.-K. Tang, M.-B. Xie, H.-B. Liang, and Q. Su *Acta Materialia*, vol. 58, no. 20, pp. 6728 – 6735, 2010.
- [188] E. W. Blanton, K. He, J. Shan, and K. Kash *Journal of Crystal Growth*, vol. 461, no. Supplement C, pp. 38 – 45, 2017.
- [189] A. Zykov, F. Grekov, and V. Zykov *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, vol. 47, no. 1, pp. 201–204, 1974.
- [190] E. W. Blanton, K. He, J. Shan, and K. Kash *Journal of Crystal Growth*, vol. 461, pp. 38–45, 2017.
- [191] T. J. Peshek, T. R. Paudel, K. Kash, and W. R. Lambrecht *Physical Review B*, vol. 77, no. 23, p. 235213, 2008.

- [192] P. C. Quayle, K. He, J. Shan, and K. Kash *MRS Communications*, vol. 3, no. 3, pp. 135–138, 2013.
- [193] W. R. Lambrecht, E. Alldredge, and K. Kim *Physical Review B*, vol. 72, no. 15, p. 155202, 2005.
- [194] B. Gil, *III-Nitride Semiconductors and their modern devices*, vol. 18. OUP Oxford, 2013.
- [195] A. Punya, T. R. Paudel, and W. R. Lambrecht *physica status solidi (c)*, vol. 8, no. 7-8, pp. 2492–2499, 2011.
- [196] T. R. Paudel and W. R. Lambrecht *Physical Review B*, vol. 78, no. 11, p. 115204, 2008.
- [197] S. Chen, P. Narang, H. A. Atwater, and L.-W. Wang *Advanced Materials*, vol. 26, no. 2, pp. 311–315, 2014.
- [198] S. Limpijumng, S. N. Rashkeev, and W. R. Lambrecht *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 4, no. S1, pp. 600–605, 1999.
- [199] J. Muth, J. D. Brown, M. Johnson, Z. Yu, R. Kolbas, J. Cook, and J. Schetzina *Materials Research Society Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*, vol. 4, no. S1, pp. 502–507, 1999.
- [200] NREL, “Materials database,” tech. rep., <https://materials.nrel.gov>, 2016.
- [201] J. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, J. H. C. Casey, B. P. Keller, U. Mishra, and S. Denbaars *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 2572–, 11 1997.
- [202] K. Kim, W. R. Lambrecht, B. Segall, and M. van Schilfgaarde *Physical Review B*, vol. 56, no. 12, p. 7363, 1997.
- [203] A. Wright *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 6, pp. 2833–2839, 1997.
- [204] D. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt *Physical Review B*, vol. 71, no. 3, p. 035117, 2005.
- [205] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. Hamann *Physical Review B*, vol. 72, no. 3, p. 035105, 2005.
- [206] A. P. Jaroenjittichai, S. Lyu, and W. R. L. Lambrecht *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 079907, 2017.
- [207] A. Punya and W. R. L. Lambrecht *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 075302, 2013.
- [208] J. Piprek *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 5, pp. 424–426, 2014.
- [209] Silvaco, ed., *ATLAS User’s Manual*, vol. 12. 2015.
- [210] W. Shockley and W. Read Jr *Physical review*, vol. 87, no. 5, p. 835, 1952.
- [211] R. N. Hall *Physical review*, vol. 87, no. 2, p. 387, 1952.
- [212] L. E. Black in *New Perspectives on Surface Passivation : Understanding the Si-Al₂O₃ Interface*, pp. 15–28, Springer, 2016.
- [213] M. Auf der Maur, B. Galler, I. Pietzonka, M. Strassburg, H. Lugauer, and A. Di Carlo *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 13, p. 133504, 2014.
- [214] J. Piprek, F. Römer, and B. Witzigmann *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 10, p. 101101, 2015.
- [215] V. Malyutenko in *Light-Emitting Diodes : Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XVIII*, vol. 9003, p. 90031T, International Society for Optics and Photonics, 2014.

-
- [216] H. Zhao, G. Liu, J. Zhang, R. A. Arif, and N. Tansu *Journal of Display Technology*, vol. 9, no. 4, pp. 212–225, 2013.
- [217] J. Son, S. Lee, H. Paek, T. Sakong, K. Ha, O. Nam, and Y. Park *physica status solidi c*, vol. 4, no. 7, pp. 2780–2783, 2007.
- [218] E. Kioupakis, P. Rinke, K. T. Delaney, and C. G. Van de Walle *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 16, p. 161107, 2011.
- [219] H. Morkoç, *Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth*, vol. 1. John Wiley & Sons, 2009.
- [220] R. Van Overstraeten and H. De Man *Solid-State Electronics*, vol. 13, no. 5, pp. 583–608, 1970.
- [221] A. Chynoweth *physical review*, vol. 109, no. 5, p. 1537, 1958.
- [222] D. Fitzgerald and A. Grove in *Electron Devices Meeting, 1967 International*, pp. 102–104, IEEE, 1967.
- [223] J. M. Langer and W. Walukiewicz in *Materials Science Forum*, vol. 196, pp. 1389–1394, Trans Tech Publ, 1995.
- [224] M. Boroditsky, I. Gontijo, M. Jackson, R. Vrijen, E. Yablonovitch, T. Krauss, C.-C. Cheng, A. Scherer, R. Bhat, and M. Krames *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 7, pp. 3497–3504, 2000.
- [225] L. Meiners and H. Wieder *Materials Science Reports*, vol. 3, no. 3-4, pp. 139–216, 1988.
- [226] G. Hurkx, D. Klaassen, and M. Knuvers *IEEE Transactions on electron devices*, vol. 39, no. 2, pp. 331–338, 1992.
- [227] E. Kane *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 12, no. 2, pp. 181–188, 1960.
- [228] A. Chynoweth, W. Feldmann, and R. Logan *Physical Review*, vol. 121, no. 3, p. 684, 1961.
- [229] G. Hurkx, D. Klaassen, M. Knuvers, and F. O’hara in *Electron Devices Meeting, 1989. IEDM’89. Technical Digest., International*, pp. 307–310, IEEE, 1989.
- [230] F. Della Sala, A. Di Carlo, P. Lugli, F. Bernardini, V. Fiorentini, R. Scholz, and J.-M. Jancu *Applied physics letters*, vol. 74, no. 14, pp. 2002–2004, 1999.
- [231] F. Renner, P. Kiesel, G. Döhler, M. Kneissl, C. Van de Walle, and N. Johnson *Applied physics letters*, vol. 81, no. 3, pp. 490–492, 2002.
- [232] J. Piprek in *Gallium Nitride Materials and Devices VII*, vol. 8262, p. 82620E, International Society for Optics and Photonics, 2012.
- [233] J. Piprek and S. Li *Optical and Quantum Electronics*, vol. 42, no. 2, pp. 89–95, 2010.
- [234] H. Ünlü and A. Asenov *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 35, no. 7, p. 591, 2002.
- [235] J. Piprek, *Nitride semiconductor devices : principles and simulation*. John Wiley & Sons, 2007.
- [236] S. L. Chuang and C. S. Chang *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 2491–2504, 1996.
- [237] S. L. Chuang and C. S. Chang *Semiconductor Science and Technology*, vol. 12, p. 252, 1997.
- [238] J. M. Luttinger and W. Kohn *Physical Review*, vol. 97, no. 4, p. 869, 1955.
- [239] J. Luttinger *Physical Review*, vol. 102, no. 4, p. 1030, 1956.
- [240] E. O. Kane *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 1, no. 4, pp. 249 – 261, 1957.

- [241] S. Atlas *Blue LED simulation, the simulation standard*, vol. 79, pp. 6–13, 2016.
- [242] Y.-C. Lu, C.-Y. Chen, H.-C. Wang, C. Yang, and Y.-C. Cheng *Journal of applied physics*, vol. 101, no. 6, p. 063511, 2007.
- [243] L. Hirsch and A. S. Barrière *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 8, pp. 5014–5020, 2003.
- [244] J. Piprek *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 5, p. 051118, 2014.
- [245] M. Suzuki, T. Uenoyama, and A. Yanase *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 8132–8139, 1995.
- [246] H. Zhao, R. A. Arif, Y.-K. Ee, and N. Tansu *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 45, pp. 66–78, 2009.
- [247] H. Zhao, R. A. Arif, Y.-K. Ee, and N. Tansu *Optical and quantum electronics*, vol. 40, no. 5-6, pp. 301–306, 2008.
- [248] R. Mélanie, H. Béragère, and M. Patrice *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, p. 1800173, 2018.
- [249] L. Jun-Lin, Z. Jian-Li, W. Guang-Xu, M. Chun-Lan, X. Long-Quan, D. Jie, Q. Zhi-Jue, W. Xiao-Lan, P. Shuan, Z. Chang-Da, *et al. Chinese Physics B*, vol. 24, no. 6, p. 067804, 2015.
- [250] N. C. Coronel, L. Lahourcade, K. T. Delaney, A. M. Shing, and H. A. Atwater in *Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 003204–003207, IEEE, 2012.
- [251] M. R. Karim and H. Zhao *Journal of Applied Physics*, vol. 124, no. 3, p. 034303, 2018.
- [252] S. Pearton, M. Overberg, C. Abernathy, N. Theodoropoulou, A. Hebard, S. Chu, A. Osinsky, V. Fuflyigin, L. Zhu, A. Polyakov, *et al. Journal of applied physics*, vol. 92, no. 4, pp. 2047–2051, 2002.
- [253] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 1, no. 11, p. 1941, 1989.
- [254] T. Misaki, X. Wu, A. Wakahara, and A. Yoshida in *Proc. Int. Workshop Nitride Semiconductors IPAP Conf. Series*, vol. 1, p. 685, 2000.
- [255] V. L. Shaposhnikov, A. V. Krivosheeva, F. Arnaud D’Avitaya, J.-L. Lazzari, and V. E. Borisenko *physica status solidi (b)*, vol. 245, no. 1, pp. 142–148, 2008.
- [256] T. R. Paudel and W. R. Lambrecht *Physical Review B*, vol. 76, no. 11, p. 115205, 2007.
- [257] T. R. Paudel. PhD thesis, Case Western Reserve University, 2009.
- [258] A. Punya and W. R. Lambrecht in *Materials Science Forum*, vol. 717, pp. 1331–1334, Trans Tech Publ, 2012.
- [259] W. Lambrecht and B. Segall *Physical Review B*, vol. 45, no. 3, p. 1485, 1992.
- [260] A. Petukhov, W. Lambrecht, and B. Segall *Physical Review B*, vol. 49, no. 7, p. 4549, 1994.
- [261] U. Berger and W. Schnick *Journal of alloys and compounds*, vol. 206, no. 2, pp. 179–184, 1994.
- [262] P. Hohenberg and W. Kohn *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [263] W. Kohn and L. J. Sham *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [264] U. von Barth and L. Hedin *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 5, no. 13, p. 1629, 1972.
- [265] J. P. Perdew and Y. Wang *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, p. 13244, 1992.

-
- [266] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [267] M. Methfessel, M. van Schilfgaarde, and R. Casali in *Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, pp. 114–147, Springer, 1999.
- [268] T. Kotani and M. van Schilfgaarde *Physical Review B*, vol. 81, no. 12, p. 125117, 2010.
- [269] T. J. Peshek, J. C. Angus, and K. Kash *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 1, pp. 185–189, 2008.
- [270] K. A. Gschneidner *Solid state physics*, vol. 16, pp. 275–426, 1964.
- [271] K.-P. Huber, *Molecular spectra and molecular structure : IV. Constants of diatomic molecules*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [272] V. Wathélet, B. Champagne, D. H. Mosley, J.-M. André, and S. Massidda *Chemical physics letters*, vol. 275, no. 5-6, pp. 506–512, 1997.
- [273] R. Lima, P. Dionisio, W. Schreiner, and C. Achete *Solid state communications*, vol. 79, no. 5, pp. 395–398, 1991.
- [274] M. Huang and Y. Feng, “Theoretical prediction of the structure and properties of Sn_3N_4 ,” 2004.
- [275] M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. V. Faleev *Physical Review B*, vol. 74, no. 24, p. 245125, 2006.
- [276] M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. Faleev *Physical review letters*, vol. 96, no. 22, p. 226402, 2006.
- [277] T. Kotani, M. van Schilfgaarde, and S. V. Faleev *Physical Review B*, vol. 76, no. 16, p. 165106, 2007.
- [278] L. Hedin *Physical Review*, vol. 139, no. 3A, p. A796, 1965.
- [279] L. Hedin and S. Lundqvist *Solid state physics*, vol. 23, pp. 1–181, 1970.
- [280] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson *Physical Review B*, vol. 49, no. 23, p. 16214, 1994.
- [281] M. Cardona and M. Thewalt *Reviews of modern physics*, vol. 77, no. 4, p. 1173, 2005.
- [282] A. Rodina, M. Dietrich, A. Göldner, L. Eckey, A. Hoffmann, A. L. Efros, M. Rosen, and B. Meyer *Physical Review B*, vol. 64, no. 11, p. 115204, 2001.
- [283] W. R. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. K. Meyer *Physical review B*, vol. 65, no. 7, p. 075207, 2002.
- [284] G. L. Bir and G. E. Pikus, *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*, vol. 624. Wiley New York, 1974.
- [285] Y. M. Sirenko, J.-B. Jeon, K. Kim, M. Littlejohn, and M. Stroschio *Physical Review B*, vol. 53, no. 4, p. 1997, 1996.
- [286] X. Gonze *Physical Review B*, vol. 55, no. 16, p. 10337, 1997.
- [287] X. Gonze and C. Lee *Physical Review B*, vol. 55, no. 16, p. 10355, 1997.
- [288] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 18, p. 1861, 1987.
- [289] D. Vanderbilt and R. King-Smith *Physical Review B*, vol. 48, no. 7, p. 4442, 1993.
- [290] R. Resta *Reviews of modern physics*, vol. 66, no. 3, p. 899, 1994.
- [291] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 6, pp. 3343–3344, 1996.

- [292] I. Guy, S. Muensit, and E. Goldys *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 26, pp. 4133–4135, 1999.
- [293] S. Muensit, E. Goldys, and I. Guy *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 25, pp. 3965–3967, 1999.
- [294] J. Chen, Z. H. Levine, and J. W. Wilkins *Applied physics letters*, vol. 66, no. 9, pp. 1129–1131, 1995.
- [295] Y. Fujii, S. Yoshida, S. Misawa, S. Maekawa, and T. Sakudo *Applied Physics Letters*, vol. 31, no. 12, pp. 815–816, 1977.
- [296] J. Miragliotta, D. Wickenden, T. Kistenmacher, and W. Bryden *JOSA B*, vol. 10, no. 8, pp. 1447–1456, 1993.
- [297] S. N. Rashkeev, W. R. Lambrecht, and B. Segall *Physical Review B*, vol. 57, no. 7, p. 3905, 1998.
- [298] M. Veithen, X. Gonze, and P. Ghosez *Physical Review B*, vol. 71, no. 12, p. 125107, 2005.
- [299] X. Jiang, M. Miao, and W. R. Lambrecht *Physical Review B*, vol. 71, no. 20, p. 205212, 2005.
- [300] S. Limpijumnong and C. G. Van de Walle *Physical Review B*, vol. 69, no. 3, p. 035207, 2004.
- [301] J. Bai, T. Wang, and S. Sakai *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 8, pp. 4729–4733, 2000.
- [302] S. Chuang and C. Chang *Semiconductor Science and Technology*, vol. 12, no. 3, p. 252, 1997.