

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY- ANNABA
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

**Synthèse et étude des propriétés structurales et physiques
des Nanocristaux par co-implantation ionique**

Option

Matière et Rayonnement

Par

Radouane GRAINE

Soutenue le : 04 /05/2016

DIRECTEUR DE THESE :

M. Rafik CHEMAM

Professeur

UBMA

DEVANT LE JURY

PRESIDENT:

M. Hocine MERADJI

Professeur

UBMA

EXAMENATEURS:

M. Nacereddine DEMAGH

Professeur

U. Sétif

M. Mohamed HAMIDOUCHE

Professeur

U. Sétif

M. Rachid AYACHE

Professeur

U. Batna

M. Mokhtar GHERS

Professeur

UBMA

ملخص

الغرس الأيوني هي تقنية مستخدمة في علم المواد من أجل تغيير الخصائص الفيزيائية والكيميائية والكهربائية للأجسام الصلبة. تستخدم هذه العملية في تصنيع أنصاف النواقل لتكوين جسيمات نانو متريية. قمنا في هذه الدراسة بغرس الأندسيوم و الأزوت في وسطين الأول السليكون أحادي البلورة ذو الاتجاه <111> من النوع (ن) بجرعة متوسطة قدرها 4.30×10^{16} ذرة/سم² الغرس تم وفق الطاقات التالية (In (10, 46, 180 keV), N (13, 35 KeV) على التوالي و الثاني أكسيد السليكون ذو السمك 260 نانومتر مكونة على عينة من السليكون المبلور ذو الاتجاه <111> بتركيز متوسط قدره $10^{16} \times 5.20$ ذرة/سم² الغرس تم وفق الطاقات التالية (12, 28 keV) (In (23, 63, 180 keV) N على التوالي. هذه المقادير اختيرت بطريقة تسمح بضمان وجود تركيز بين 5 حتى 10 بالمائة من المادة المغروسة على عمق متوسط يصل إلي 100 نانومتر. العينات المحضرة عولجت حراريا في درجة حرارة 500° يعقبه تسخين إضافي في 900°C في فترات زمنية مختلفة 10 دقائق إلي 9 ساعات تحت ضغط غاز النيتروجين و هذا لعلاج العيوب البلورية الناتجة عن عملية الغرس.

هناك العديد من الطرق لتحديد عمق و بنية طور المادة المزروعة InN منها استخدام طريقة رذرفورد للاستطارة الخلفية من أجل كشف وتحديد الشحنات المتراكمة من الأيونات المغروسة، مما يمكن من قياس الجرعة المعطاة بشكل مستمر، باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM, DRX, RBS). ولمعرفة شكل و نسبة تركيز العناصر على السطح نستخدم المجهر الإلكتروني و مجهر الطاقة الذرية (AFM, MEB). أما الدراسة الضوئية فكانت بواسطة مطيافية رامان، ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية والاشعاع الفوتوني.

نتائج هذه التحليلات وضحت أن البنية البلورية ل InN هي بنية الألماس وحجم الجسيمات يتراوح ما بين 8-18 نانومتر. كما تجدر الإشارة إلى وجود In₂O₃ ذات تركيب المكعب المركزي الجسم. التحليل بواسطة التألق الفوتوني في درجة حرارة العادية بين وجود انبعاث ضوئي عند الطول موجة ما بين 620 نانومتر إلى حوالي 696 نانومتر (نزوح نحو الأحمر) يترافق هذا النزوح مع ازدياد في الشدة عند زيادة وقت تسخين.

في الجزء الثاني من الدراسة أدخلنا النتائج التجريبية (ثوابت الشبكة) ل InN ذات تركيب مكعب ممرکزي الجسم والألماس باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) لإيجاد الخصائص البنيوية الالكترونية والضوئية. تم باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريبا لكثافة المحلية (LDA) قمنا بحساب خصائص التوازن الستاتيكي بمعرفة وسيط الشبكة معامل الانضغاط ومشتقه، نتائجا هي على اتفاق تام مع أعمال أخرى. ان حساب البنية الالكترونية بينت أن الفجوة الطاقية مباشرة في الاتجاه $\Gamma \rightarrow \Gamma$ من خلال الدراسة الضوئية قمنا باستخراج مختلف الانتقالات الضوئية بين مستويات الطاقة من خلال تغير الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي بدلالة الطاقة.

RESUME

L'implantation ionique a connu un grand essor ces dernières années dans la technologie des semi-conducteurs pour la formation des nanoparticules à des profondeurs contrôlées. Pour le synthétiser, le nitrure d'indium est implanté sur deux substrats : le silicium (Si) et le dioxyde de silicium (SiO₂).

L'implantation de l'indium et de l'azote a été réalisée sur le substrat de silicium <111> avec des énergies (13,35 keV) pour N et (10, 46, 180) KeV pour In et une dose moyenne de 4.30×10^{16} at./cm². L'autre implantation a été sur le dioxyde de silicium d'une épaisseur de 260 nm. Les énergies d'implantations sont (23, 63, 180KeV) pour In et (12,28 keV) N avec une dose moyenne de 5.20×10^{16} at./cm². Les énergies ont été choisies pour atteindre une concentration atomique de 5 à 10% à une profondeur moyenne d'environ 100 nm. Nous avons effectué des traitements thermiques sur ces derniers à 500°C suivis par un recuit complémentaire à 900°C avec la croissance du temps de recuit allant de 10 min à 9h sous un flux d'azote. Ces traitements servent à guérir les défauts de structure pour différents temps de recuit. Les analyses RBS montrent un réarrangement des atomes d'indium dans les deux matrices (Si et SiO₂) à des profondeurs bien déterminées. Les échantillons ont été caractérisés par des analyses morphologique (AFM et MEB), structurales par (RBS, DRX, TEM) et optiques (Spectroscopie Raman, Spectrophotométrie UV-Visible et Photoluminescence).

La caractérisation structurale des nanoparticules InN dans le SiO₂ confirme la formation d'InN stœchiométrique dans la phase Hexagonale, la taille de nanoparticule entre 10 -18 nm. Les mesures de photoluminescence par laser, à température ambiante, montrent un déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde (décalage vers le rouge de 620 nm à 696 nm) avec la l'augmentation du temps de recuit.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons utilisé les résultats expérimentaux comme paramètres d'entrée pour une méthode ab-initio, en l'occurrence la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) afin d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de l'InN. Dans ce cadre, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), avec les approximations du gradient généralisé (GGA) et de la densité locale (LDA), a été utilisée. Les paramètres d'équilibre ont été déterminés à savoir : le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Nos résultats sont en parfaite concordance avec les travaux disponibles dans la littérature. L'investigation des propriétés électroniques a montré l'existence d'un gap direct suivant la direction de haute symétrie $\Gamma \rightarrow \Gamma$. Dans la partie optique, plusieurs grandeurs ont été étudiées, notamment la fonction diélectrique où on a pu, à partir de sa partie imaginaire, déceler les différentes transitions inter-bandes.

ABSTRACT

Ion-implantation is a powerful technique for the formation of compound semiconductor nanocrystal precipitates in a host medium. The aim is to elaborate quantum dots for device technology purposes.

To synthesize (InN) implanted on substrates Si and SiO₂, the implanted indium and nitrogen on a silicon substrate <111>, we chose a medium dose 4.30×10^{16} at./cm². The respective implantation energies In (10, 46, 180KeV), N (13, 35 keV) respective. High dose 5.20×10^{16} ions/cm² implantations of Indium and Nitrogen ions have been performed in a 206 nm thick SiO₂ layer thermally grown on <100> silicon. The respective implantation energies In (23, 63, 120 KeV), N (12, 28 keV) have been chosen to produce 5–10 at % profiles overlapping at a mean depth of about 100 nm. Thermal treatments between 500°C and 900°C for different annealing times lead to the formation of InN nanometre precipitates and to cure the oxide defects.

The resulting depth distributions, the crystalline structure and the size distribution of NCs were investigated using RBS, TEM, X-ray diffraction, Raman techniques and PL. We observed from the RBS spectrum the shift and the narrowing of the distributions corresponding to the formation of the stoichiometric compound InN and In₂O₃, the total quantity of each element remaining slightly unchanged after annealing which means that there is no significant out diffusion of impurities. The main feature of the photoluminescence (PL) measurements at room temperature in the InN/SiO₂ samples is an intense peak localized at (red-shift 620 nm, à 696 nm), to increase the annealing time.

In the second part of the work we carried out ab-initio calculations of structural, electronic and optical properties of Indium nitride (InN) compound in both Zinc blende and Wurtzite phases, using the fullpotential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), within the framework of density functional theory (DFT). For the exchange and correlation potential, local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) were used. Moreover, the alternative form of GGA proposed by Engel and Vosko (EV-GGA) and modified Becke–Johnson schemes (mBJ) were also applied for band structure calculations.

Ground state properties such as lattice parameter, bulk modulus and its pressure derivative are calculated. Results obtained for band structure of these compounds have been compared with experimental results as well as other first principle computations. Our results show good agreement with the available data. The calculated band structure shows a direct band gap. $\Gamma \rightarrow \Gamma$ in the optical properties section, several optical quantities are investigated; in particular we have deduced the inter-band transitions from the imaginary part of the dielectric function.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de physique des rayonnements (**LPR**) de l'université d'Annaba, sous la direction du Professeur, **Rafik CHEMAM** à l'université Badji Mokhtar Annaba.

Je tiens à le remercier vivement pour ses conseils, ses encouragements et l'aide qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur **MERADJI Hocine**, Professeur à l'université d'Annaba et directeur du laboratoire LPR, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens également à remercier Les professeurs suivants de leurs aide et soutiens, **M. Abdessettar ELAKERMI, M. Sebti GHEMID, M. Adel BOUCHAREB** et **M. Reda ATTALAH**.

J'adresse mes sincères remerciements à Prof. **MERADJI Hocine**, Prof. **AYACHE Rachid**, Prof. **DEMAGH Nacereddine**, Prof. **HAMIDOUCHE Mohamed** et Prof **GHERS Mokhtar** d'avoir accepté d'être membre dans le jury de thèse. Qu'ils trouvent ici mes reconnaissances les plus respectueuses.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

ملخص.....	I
RESUME	III
ABSTRACT.....	IV
REMERCIEMENTS	V
TABLE DES MATIERES	VI
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS SYMBOLES	XVII
Introduction Générale	1
Chapitre I: Le Nitrure d’Indium Et Eléments Théoriques Fondamentaux	
I.1. Introduction.....	6
I.2. Applications du nitrure d’indium.....	6
I.3. Etat de l’art	6
I.3.1. Le nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par année.....	7
I.3.2. Le nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par pays.....	8
I.3.3. Nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par domaine scientifique.....	8
I.3.4. Propriétés générales du nitrure d’indium.....	9
A. Propriétés structurales	9
B. Propriétés électroniques	10
B.1. Structure des bandes d’énergie.....	10
B.2. Masses effectives.....	10
C. Propriétés optiques	11
I.4. Conclusion	11
I.5. Références.....	12
CHAPITRE II: Elaboration Des Nanoparticules Par Implantation Ionique	
II.1. Introduction	14
II.2. Les bases de l’implantation ionique.....	14
II.2.1. Avantages et inconvénients de l’implantation ionique	16
A. Avantages	16
B. Inconvénients	16
II.2.2. Principes de l’interaction ion-matière	16
II.2.3. Collision binaire et pouvoir d’arrêt	16
II.2.4. Facteur Cinématique.....	17
II.2.5. L’énergie transférée aux atomes cibles.....	18
II.2.6. Perte d’énergie de l’ion dans la matière.....	18
II.2.7. Pouvoir d’Arrêt Total.....	19
A. Pouvoir d’Arrêt Nucléaire.....	20
B. Parcours des ions implantés	23
II.3. Profil de distribution des atomes implantés	25
II.4. Rétrodiffusion, érosion superficielle et canalisation	25
II.5. Les défauts.....	27
II.5.1. Défauts ponctuels	27
II.5.2. Défauts secondaires	27
II.6. Conclusion.....	29

II.7. Références	30
CHAPITRE III: Dispositifs Expérimentaux Pour l'Elaboration Des Nanocristaux	
III.1 Introduction.....	32
III.2 Dispositifs expérimentaux pour l'élaboration des nanocristaux.....	32
III.2.1. Implanter ionique	32
III.2.2. Le four tubulaire.....	34
III.3. Techniques de caractérisation utilisées	35
III.3.1 Diffraction de Rayons X (DRX)	35
III.3.2. Rétrodiffusion coulombienne (R.B.S.)	37
A. Principe de la technique RBS	37
B. Etude du spectre RBS	38
B.1 Détermination de la nature des éléments (composition chimique)	39
B.2. Détermination des paramètres d'implantation	40
B.3. Détermination de la concentration de l'élément implanté	40
B.4. Détermination du parcours projeté	41
B.5. Détermination de la déviation standard ΔR_p	41
B.6. Matériaux composés.....	42
B.7. Le rapport stoechiométrique.....	42
B.8. Accélérateur Van de Graaff.....	43
III.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)	45
III.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	46
III.3.5. Microscopie Électronique en Transmission (TEM).....	46
A. Principe du TEM.....	46
B. Préparation des lames par la technique de polissage par tripode	48
III.3.6. Spectroscopie Raman	49
III.3.7. Photoluminescence.....	49
III.4. Conclusion	50
III.5. Références	51
Chapitre IV: Méthodes Ab-initio	
IV.1. Introduction.....	53
IV.2. Equation de Schrödinger.....	53
IV.3. Approximation de Born-Oppenheimer	54
IV.4. Approximation de Hartree-Fock	54
IV.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	57
IV.5.1. Equations de Kohn et Sham.....	58
IV.5.2. L'approximation de la densité locale (LDA).....	59
A. L'approximation de Ceperly et Alder.....	60
B. L'approximation de Hedin et Lundqvist.....	61
IV.5.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	62
IV.5.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)	62
IV.5.5. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité	64
IV.6. La méthode des ondes planes augmentées et linéarités (FP-LAPW)	65
IV.6.1. La méthode APW.....	65
IV.6.2. Principe de la méthode FP-LAPW.....	67
IV.7. Considérations techniques du WIEN2k.....	69

IV.7.1. Initialisation	69
IV.7.2. Calcul SCF.....	70
IV.7.3. Calcul des propriétés.....	70
IV.8. Conclusion	72
IV.9. Références.....	73
CHAPITRE V: Synthèse et Propriétés des Nanocristaux «InN»	
V.1. Introduction.....	77
V.2. Préparation des échantillons.....	77
V.3. Co-implantation de l'indium et de l'azote dans le silicium	77
V.3.1. Simulation des Profils Plats	77
V.3.2. Traitement thermique	80
V.3.3. Etude RBS.....	80
V.3.4. Effet du traitement thermique	81
V.3.5. Conclusion de la première partie :	82
V.4. Co-implantation du l'nitrure et de l'azote dans la silice	83
V.4.1. Simulation des Profils Plats	83
V.4.2. Traitement thermique :.....	85
V.4.3. Caractérisation structurales	85
A. Etude RBS.....	85
B. Etude par Diffraction des Rayons X (DRX)	87
C. Etude par Microscope Electronique à Transmission (MET).....	90
D. Etude par Spectroscopie Raman (SR).....	92
E. Etude de l'état de surface par AFM et MEB	94
V.4.4. Caractérisation optiques	96
A. Caractérisation par spectroscopie UV-visible-infrarouge.....	96
A.1. Réflexion optique.....	96
A.2. Estimation de la taille des cristallites	99
B. Etude par photoluminescence.....	100
B.1. Photoluminescence par lampe xénon	100
B.1.1. L'influence de la température sur la photoluminescence.....	100
B.1.2. Effet de la correction de PL.....	103
B.1.3. Interprétation des résultats de la photoluminescence :.....	107
B.1.4. Effet de balancement par excitation	111
B.2. Etude de la photoluminescence par laser à température ambiante.....	112
C. Mesure de la durée de vie de la luminescence	114
V.5. Conclusion.....	116
V.6. Références:.....	117
CHAPITRE VI: Résultats de calcul par la simulation	
VI.1. Introduction.....	121
VI.2. Détails des calculs.....	121
VI.3. Propriétés structurales de compose InN.....	121
VI.4. Propriétés électroniques du composé InN	124
VI.4.1. Structure de bandes	124
VI.4.2. Densité d'états (DOS).....	127

VI.5. Etude des propriétés optiques	129
VI.5.1. Rappel théorique	129
VI.5.2. La partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction	130
VI.5.3. La partie imaginaire de la fonction diélectrique	132
VI.6. Conclusion	133
VI.7. Références.....	134
Conclusion générale	136
Annexe	140

LISTE DES FIGURES

LIST DES FIGURES

CHAPITRE I :

Figure I-1: Nombre des publications sur les semi-conducteurs InN depuis 1998	7
Figure I-2: Nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par pays	8
Figure I-3: Nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par domaine.....	8
Figure I-4: Maille cristalline de InN dans deux phase Wurtzite et Zinblende	9
Figure I-5: La structure de bandes d'InN en utilisant les approximations de la GGA	10

CHAPITRE II :

Figure II-1: La synthèse de NCs par faisceau d'ions dans une matrice de SiO ₂	15
Figure II-2: Différents phénomènes pouvant se produire au cours d'une implantation.....	15
Figure II-3: Collision binaire entre deux particules: présentés dans les deux systèmes SL et CM. ...	17
Figure II-4: Sections efficaces d'arrêt en fonction de la racine carrée de l'énergie en unités LSS.....	22
Figure II-5: Composantes Nucléaire et Electronique du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident. I: Arrêt Nucléaire II : Arrêt Electronique III : Zone de Bethe-Bloch.	22
Figure II-6: Représentation schématique du parcours de l'ion dans la matière et définitions du parcours projeté et des dispersions longitudinale et transversale.	23
Figure II-7: Simulation du profil des ions antimoine de 100 keV implantés dans le silicium à différentes doses.....	26
Figure II-8: Défauts ponctuels: a) Diffusion interstitielle Simple, b) Diffusion lacunaire, c) Diffusion assistée par les auto-interstitiels, d) Mécanisme de diffusion : « Frank-Turnbull », e) Mécanisme de diffusion : « Kick-out ».....	27
Figure II-9: Répartition des défauts secondaires par rapport aux défauts primaires et dopants implantés	28

CHAPITRE III:

Figure III-1: Schématique d'un implantateur ionique moyen courant.....	34
Figure III-2: Four tubulaire.	34
Figure III-3: schéma du four tubulaire.	35
Figure III-4: Image du diffractomètre de IPCMS.....	36
Figure III-5: Principe de la DRX sous incidence rasante.....	36
Figure III-6: Diffraction de faisceaux de rayons X en mode $\theta/2\theta$	36
Figure III-7: Principe de rétrodiffusion des particules chargées (RBS)	38
Figure III-8: Spectre RBS typique d'ions In implantés dans une couche SiO ₂	39
Figure III-9 : Simulation RBS sur un spectre d'In et N non recuit.	40
Figure III-10: Spectre de rétrodiffusion RBS en mode Random d'un échantillon de Silicium implanté à l'arsenic.	41
Figure III-11: Accélérateur Van de Graaff KN 4000 horizontal.....	43
Figure III-12: Schéma de l'ensemble de l'accélérateur électrostatique de particules Van de Graaff avec les trois extensions et chambre à réaction.....	44

Figure III-13: Principe de l'microscopie à force atomique.....	45
Figure III-14: Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB).	46
Figure III-15: Schéma de principe du MET (à gauche), photo du dispositif utilisé MET TOPCON EM-002B.....	47
Figure III-16: Tripode utilisé pour la préparation des lames pour observation MET.	48
Figure III-17: Montage de l'échantillon sur la grille en cuivre.....	48
Figure III-18: Principe du fonctionnement du spectromètre Raman.	49
Figure III-19: Spectrofluoromètre SPEX F112AI.....	50
CHAPITRE IV:	
Figure IV-1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	64
Figure IV-2: Potentiel «Muffin-Tin.».....	65
Figure IV-3: Le code WIEN2K.	71
CHAPITRE V :	
Figure V-1: Variation de R_p et ΔR_p de l'indium et l'azote en fonction de l'énergie dans une substrat de silicium par SRIM.....	79
Figure V-2: Profils plats implantés dans le silicium pour chaque élément implanté In et N.....	79
Figure V-3: Profils obtenus par simulation pour chaque élément implanté.....	79
Figure V-4: Simulation RBS sur un spectre d'In et N non recuit.	80
Figure V-5: Profil plat théorique et expérimental de l'In/Si.	81
Figure V-6: Spectre RBS d'un échantillon implanté par InN/Si à une dose de 4.30×10^{16} at./cm ²	81
Figure V-7: Variation de R_p et ΔR_p de l'indium et l'azote en fonction de l'énergie dans un substrat de silice par SRIM.....	84
Figure V-8: Profils plats implantés dans l'oxyde de silicium pour chaque élément In et N.....	84
Figure V-9: Profils simulés pour chaque élément In et N dans la silice.	84
Figure V-10: Simulation RBS sur un spectre d'In et N non recuit.	86
Figure V-11: Profil plat théorique et expérimental de l'In/SiO ₂	86
Figure V-12: Spectres RBS des échantillons co-implanté par In+N dans SiO ₂ à une dose de 5.24×10^{16} at./cm ²	87
Figure V-13 : Spectres DRX en mode rasant d'un échantillon co-implanté par In+N dans SiO ₂ et recuit à 900°C pendant 30 min.....	88
Figure V-14: Simulation du pic DRX par deux Gaussiennes	89
Figure V-15: Image MET d'un échantillon InN/SiO ₂ , recuit à 500°C 3h avec et le spectre RBS.	90
Figure V-16: Image HRTEM sur un échantillon co-implanté par In+N dans la silice et recuit à 500°C pendant 30 min.	91
Figure V-17: Spectroscopie Raman de dispersion des phonons dans InN.....	93
Figure V-18: Images AFM présent sur un échantillon co-implanté par In+N dans la silice et recuit à 500°C pendant 3h.....	94

Figure V-19: Images AFM présent sur un échantillon co-implanté par In+N dans la silice et recuit à 500°C pendant 9h.....	95
Figure V-20: Image MEB de la surface de l'échantillon InN/SiO ₂ recuit à 500°C pendant 6 h.	95
Figure V-21: Distribution des tailles des nc pour l'échantillon recuit 500°C pendant 6 h.	96
Figure V-22: Spectres de réflexion en fonction de la longueur d'onde.....	97
Figure V-23: La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv).....	98
Figure V-24: Variation du gap en fonction du rayon moyen des cristallites d'InN comparées avec des valeurs expérimentales.....	99
Figure V-25: Spectres d'excitation à 600nm recuit à 500°C.....	101
Figure V-26: Spectres d'émission d'In+N/SiO ₂ : recuit à 500°C 1h.....	101
Figure V-27: Spectres d'émission brut d'In+N/SiO ₂ : 305nm recuit à 500°C.....	102
Figure V-28: diagramme de Vegard pour le système d'alliage pseudo-binaire InN-In ₂ O ₃ pour les deux valeur du gap de l'InN 1,9 et 0,7 eV d'après Alexandrov et al.[38].....	102
Figure V-29: spectre caractéristique de la lampe xénon.	103
Figure V-30: Spectres d'émission brut d'In+N/SiO ₂ : 305nm recuit à 500°C.....	104
Figure V-31: Spectres d'émission corrigés d'In+N/SiO ₂ : 305nm recuit à 500°C.	104
Figure V-32: Spectres d'émission brut d'In+N/SiO ₂ : 325nm recuit à 500°C.....	105
Figure V-33: Spectres d'émission corrigés d'In+N/SiO ₂ : 325nm recuit à 500°C.....	105
Figure V-34: Spectres d'émission brut d'In+N/SiO ₂ : 250nm recuit à 500°C.....	106
Figure V-35: Spectres d'émission corrigés d'In+N/SiO ₂ : 250nm recuit à 500°C.....	106
Figure V-36: Déconvolution d'un spectre de PL par trois gaussiennes.....	107
Figure V-37: diagramme de Vegard pour le système d'alliage pseudo-binaire InN-In ₂ O ₃ pour les trois valeurs du gap de l'InN 1,9, 1,5 et 0,7 eV.....	108
Figure V-38: Variation du gap en fonction du rayon moyen des cristallites d'InN comparées avec des valeurs expérimentales.....	110
Figure V-39: spectres d'émission de In+N recuits à 500°C 6h.	111
Figure V-40: Spectres de PL d'InN/SiO ₂ montrant l'effet de la température en fonction de longueurs d'onde pour une excitation à 355 nm.	112
Figure V-41: Spectres de PL d'InN/SiO ₂ montrant l'effet de la température en fonction de longueurs d'onde pour une excitation à 355 nm.	113
Figure V-42: Spectres de PL d'InN/SiO ₂ montrant l'effet de la température en fonction de longueurs d'onde pour une excitation à 355 nm.	113
Figure V-43: Evolution normalisée de l'aire des pics de la PL en fonction du temps.....	114
Figure V-44: Evolution de l'aire des pics de la PL en fonction du temps.....	114
Figure V-45: durée de vie de la luminescence de l'InN en fonction.....	114
Figure V-46: Mesure de la durée de vie de InN/SiO ₂ recuit à 500°C.....	115
CHAPITRE VI :	
Figure VI-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume.....	123

Figure VI-2: Les structures de bandes du composé ZB-InN en utilisant les approximations mBJ et GGA.	125
Figure VI-3: Les structures de bandes du composé WZ-InN en utilisant les approximations GGA et EV-GGA.	125
Figure VI-4: Densité d'états totale et partielle.	128
Figure VI-5: Partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour la phase InN(ZB et WZ)	131
Figure VI-6: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour la phase InN(ZB et WZ).	131
Figure VI-7: La partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour la phase InN(ZB et WZ).....	132

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I :

Tableau I-1: Indice de réfraction et constantes diélectriques expérimentaux, de l'InN 11

CHAPITRE V:

Tableau V-1: les conditions d'implantations d'In et N par profils plats dans Si..... 78

Tableau V-2: les valeurs théoriques avec les valeurs ajustées..... 78

Tableau V-3: les taux de perte et la couche décapées..... 78

Tableau V-4: Taux de perte d'indium dans Si en fonction de la température et temps de recuit..... 82

Tableau V-5: les conditions d'implantations d'In et N par profils plats dans SiO₂..... 83

Tableau V-6: les valeurs théoriques avec les valeurs ajustées 83

Tableau V-7: les taux de perte et la couche décapées 83

Tableau V-8: Taux de perte d'indium dans SiO₂ en fonction de la température et temps de recuit..... 87

Tableau V-9: Identification des pics observés sur les spectres DRX en mode rasant des échantillons co-implantés par In+N dans SiO₂..... 89

Tableau V-10: Les modes de dispersions de phonons dans InN. 94

Tableau V-11 : Résultats de la simulation de spectres UV-Visible- infrarouge..... 98

Tableau V-12 : Résultats de la déconvolution du spectres PL pour une excitation à 305 nm..... 108

Tableau V-13 : Résultats de la déconvolution des spectres PL pour une excitation à 305 nm 109

Tableau V-14 : Résultats de la déconvolution du spectres PL pour une excitation à 325 nm..... 110

Tableau V-15 : Résultats obtenus d'après les images TEM et les mesures UV-Visible 110

Tableau V-16 : Résultats de la convolution du spectre PL par laser 113

Tableau V-17: résultats des mesures de la durée de vie sur la série InN /SiO₂ recuit à 500°C..... 115

CHAPITRE VI :

Tableau VI-1: Paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivé. 123

Tableau VI-2: Les valeurs des différents niveaux énergétiques du composé InN(énergie en eV). 126

Tableau VI-3: Localisation des différentes transitions optiques. 132

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS SYMBOLES

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS SYMBOLES

R_p : Parcours Projeté

ΔR_p : Déviation Standard sur R_p

S_e : Pouvoir d'arrêt électronique

S_n : Pouvoir d'arrêt Nucléaire

NPs: nanoparticules

In: indium

N: nitrure

Si silicium

SiO_2 : d'oxyde de silicium

T : La transmission.

d: l'épaisseur de l'échantillon.

E_g : l'énergie de gap optique.

$h\nu$: l'énergie des photons incidents.

α : coefficient d'absorption

ρ : densité électronique.

$E_{xc}(\rho)$: énergie d'échange et de corrélation

Notations et constantes

Constantes fondamentales $1eV=1.602189.10^{-19}j$

Constante de Boltzmann $k_B = 1.38066.10^{-23} J/K$

Constante de Planck $h = 6.62618.10^{-34} Js$

Constante de Planck réduite $\hbar = h/2\pi = 1.054589.10^{-34} Js$

Masse de l'électron $m_e = 9.10953.10^{-31} kg$

Célérité de la lumière dans le vide $V = 2.997925.10^8 m/s$

L'énergie des photons incidents $h\nu(eV) = 1240/\lambda (nm)$

Permittivité diélectrique du vide $\epsilon_0 = 8.854.10^{-12} F/m$

Constante diélectrique relative $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$

Propriétés du silicium (Si: 300 K)

Paramètres de maille $a = 0.543 nm$

Masse atomique $M = 28.09g. mole^{-1}$

Masse volumique $\rho = 2.33 g.cm^{-3}$

Nombre atomes par unité de volume $N = 5.0 10^{22} cm^{-3}$

Energie du Gap $E_g = 1.12 eV$

L'indice de réfraction $n = 1.46$

Constante diélectrique $\epsilon = 11.9$

Température de fusion $T_f = 1451^\circ \text{C}$

Propriétés de la silice (SiO₂ : 300 K)

Paramètres de maille $a = 0.563 \text{ nm}$

Masse atomique $M = 60.08 \text{ g. mole}^{-1}$

Masse volumique $\rho = 2.27 \text{ g.cm}^{-3}$

Nombre atomes par unité de volume $N = 2.3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

Constante diélectrique $\epsilon = 3.9$

L'indice de réfraction $n = 1.46$

Energie du Gap $E_g = 9 \text{ eV}$

Température de fusion $T_f = 1973^\circ \text{C}$.

ABREVIATIONS SYMBOLES

SL : système de référence du laboratoire

CM : système de Centre de Masse

DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité

FP-LAPW: La méthode des ondes planes augmentées et linéarités

GGA: L'approximation du gradient généralisé

mBJ: Modifie Becke-Johnson schèmes

RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy

DRX: Diffraction des Rayons X

TEM: Microscope Electronique à Transmission

AFM: Microscopie à Force Atomique

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

PL : Photoluminescence

Introduction Générale

Introduction Générale

Durant ces dernières années, le développement des composées III-V (InN, GaN, GaAs, AlN et BN) a été spectaculaire. Ces composés présentent des performances bien supérieures à celles des semiconducteurs plus classiques comme le silicium. Ce sont des matériaux de choix pour toutes les applications micro-électroniques et optoélectroniques. Hors les caractéristiques de ces matériaux et des composants sont sensibles à l'état de surface et de l'interface [1]. L'étude des propriétés physiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructurés présente un grand intérêt pour la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsqu'on diminue la taille des composants à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de cet objet s'en trouvent modifiées et même améliorées. La synthèse des micro-systèmes et nano-systèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes ne cesse de se développer.

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration des semi-conducteurs tels que la techniques PIMBE (Plasma-Induced Molecular Beam Epitaxy)[2], la MBE (Molecular Beam Epitaxy), RPE-CVD (Remote-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) et la synthèse par faisceau d'ions [3-7]. Et la méthode chimique spray pyrolyse, sont les plus utilisées, mais elles nécessitent la mise en œuvre des lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et plus accessibles, notamment la méthode de l'implantation ionique.

Dans notre travail nous avons choisi l'implantation ionique comme technique de dopage de nos échantillons pour ses avantages que nous allons décrire par la suite et pour sa totale compatibilité avec la technologie d'élaboration des dispositifs semiconducteurs. En effet, l'implantation ionique, suivie d'un traitement thermique, permet la synthèse directe qui est parfaitement contrôlée, des nanocristaux enterrés dans des matériaux hôtes tels que Si, SiO₂, Al₂O₃ [8-11].

Le nitrure d'indium fait partie des nouveaux matériaux III-V actuellement étudiés. Il semble capable de performances intéressantes, en particulier au niveau de l'optoélectronique pour la conception des lasers à semi-conducteurs. La croissance de nitrure d'indium a longtemps été contrariée pour plusieurs raisons, telles que la faible température de dissociation, une vitesse de croissance lente, un manque de substrats adaptés en maille ou possédant des coefficients thermiques proches des nitrures[12, 13]. Ainsi, on annonçait initialement un gap aux environs de 1,9 eV [14], récemment revu à la baisse aux environs de 0,7 eV [15], mais une valeur de 1,5 eV a apparut dans la littérature bien avant[16]. Tout le monde s'accorde cependant sur un point, la photoluminescence pour ce matériau se situe aux environs de 0,8 eV. Alors qu'observe-t-on réellement? Il existe une

seule certitude : un gap se situant entre 0,7 eV et 1,9 eV est très intéressant sur le plan des applications futures.

Le domaine spectral compris entre 0,7 eV et 2,2 eV [17] couvre le domaine des télécommunications par fibre optique. Toutes les applications se situant dans le domaine de la détection et de l'émission infrarouge (LED) sont également envisageables dans la mesure où les précurseurs permettant la synthèse du nitrure d'indium sont peu toxiques, ce qui s'inscrit parfaitement dans le cadre d'une politique de développement durable.

Ce travail de thèse a été consacré à la synthèse et l'étude des propriétés structurales et physiques des nanocristaux par co-implantation ionique. Nous avons utilisé les résultats expérimentaux comme paramètres d'entrée pour une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).

La présente thèse comporte une introduction générale avec six chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique générale et une description du matériau étudié dans son aspect fondamental, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques, et optiques du nitrure d'indium (InN) dans deux phases (phases Zincblende et Wurtzite).

Dans le deuxième chapitre, nous récapitulons les avantages et inconvénients de l'implantation ionique, puis nous présentons les principes fondamentaux de l'interaction ion-matière, enfin nous étudierons les différents types de défauts que nous pourrions rencontrer.

Dans le troisième chapitre de cette étude, nous nous intéressons aux techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons. Un bref descriptif du principe de ces différentes méthodes, est donné. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement d'en rappeler le principe, la mise en œuvre et les principaux renseignements que l'on peut obtenir et d'autre part pour faciliter la lecture du cinquième chapitre portant sur les résultats expérimentaux.

Nous verrons dans le quatrième chapitre, les notions de base de la théorie (DFT), à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Khon et l'approche de Khon et Sham, ainsi que les approximations de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), et le potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ) et leurs différentes versions, qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre

les n équations de Khon- Sham correspondant à n électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-consistant. Nous avons détaillé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) utilisée dans ce travail.

Dans le cinquième chapitre, nous discuterons la synthèse et l'étude des propriétés structurales et optiques des nanocristaux dans les éléments des groupes III-V (nitrure d'indium) par co-implantation ionique. Où nous présenterons les principaux résultats des différentes techniques utilisées.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats de simulation des propriétés structurales, électroniques et optiques du semiconducteur InN pour les deux phases (Zinc-blende et Würtzite). La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) est employée dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [18, 19], pour le calcul théorique des propriétés électroniques de l'InN. La valeur du gap obtenue est comparée à celle mesurée expérimentalement.

Enfin le manuscrit sera terminé par une conclusion générale dans laquelle sera établi un bilan des travaux réalisés

Références

- [1] S.B. khalifa, "Élaboration d'hétérostructures d'InN/InP et de semi-conducteurs III-V poreux Caractérisations physico-chimique, optique et électrique", in, **2008**.
- [2] V. Lebedev, V. Cimalla, F.M. Morales, J.G. Lozano, D. Gonzalez, C. Mauder, O. Ambacher, "Effect of island coalescence on structural and electrical properties of InN thin films", *Journal of Crystal Growth*, 300 (**2007**) 50-56.
- [3] M. Kuball, J.W. Pomeroy, M. Wintrebert-Fouquet, K.S.A. Butcher, H. Lu, W.J. Schaff, "A Raman spectroscopy study of InN", *Journal of Crystal Growth*, 269 (**2004**) 59-65.
- [4] Ö. Tuna, H. Behmenburg, C. Giesen, H. Kalisch, R.H. Jansen, G.P. Yablonskii, M. Heuken, "Dependence of InN properties on MOCVD growth parameters", *physica status solidi (c)*, 8 (**2011**) 2044-2046.
- [5] S. Dhara, P. Magudapathy, R. Kesavamoorthy, S. Kalavathi, V.S. Sastry, K.G.M. Nair, G.M. Hsu, L.C. Chen, K.H. Chen, K. Santhakumar, T. Soga, "Nitrogen ion beam synthesis of InN in InP(100) at elevated temperature", *Applied Physics Letters*, 88 (**2006**) 241904.
- [6] B. Lacroix, M.P. Chauvat, P. Ruterana, K. Lorenz, E. Alves, A. Syrkin, "The high sensitivity of InN under rare earth ion implantation at medium range energy", *Journal of Physics D-Applied Physics*, 44 (**2011**) 295402.
- [7] Y.-K. Huang, C.-P. Liu, Y.-L. Lai, C.-Y. Wang, Y.-F. Lai, H.-C. Chung, "Structural and optical properties of cubic-InN quantum dots prepared by ion implantation in Si (100) substrate", *Applied Physics Letters*, 91 (**2007**) 091921.
- [8] C.W.W. Atsushi Ishizumi, Yoshihiko Kanemitsu, "Space-resolved photoluminescence of ZnS:Cu,Al nanocrystals fabricated by sequential ion implantation", *Applied Physics Letters*, 84 (**2004**) 2397.
- [9] I.M.A. L.A Boatner, R.A Zuhr, E Sonder, J.D Budai, D.O Henderson, "Microstructure of sulfide nanocrystals formed by ion-implantation", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 148 (**1999**) 957.
- [10] J.D.B. C. W. White, A. L. Meldrum, S. P. Withrow, R. A. Zuhr, E. Sonder, A. Purezky, D. B. Geohegan, J. G. Zhua, D. O. Henderson, "Ion Beam Synthesis Of Cds, ZnS, And PbS Compound Semiconductor Nanocrystals", *MRS Fall Meeting*, 504 (**1997**) 399.
- [11] L.A.B. A Meldrum, C.W White, "Nanocomposites formed by ion implantation: Recent developments and future opportunities", *Nucl. Instr. And Meth. B* 178 (**2001**) 7-16.
- [12] A.H. A.G. Bhuiyan, A. Yamamoto "Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties", *J. Appl. Phys*, 94 (**2003**) 2779-2808.
- [13] Y.S. Y. Nanishi, T. Yamaguchi Jpn "RF-Molecular Beam Epitaxy Growth and Properties of InN and Related Alloys", *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 (**2003**) 2549.
- [14] T.L. Tansley, C.P. Foley, "Optical band gap of indium nitride", *J. Appl. Phys*, 59 (**1986**) 3241.
- [15] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, "Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap", *Phys Status Solidi B*, 229 (**2002**) R1-R3.
- [16] V.A. Tyagai, A.M. Evstigneev, A.N. Krasiko, A.F. Andreeva, V.Y. Malakhov, "Optical-properties of indium nitride films", *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, 11 (**1977**) 1257-1259.
- [17] T.L.T. K.S.A. Butcher, "InN, latest development and a review of the band-gap controversy", *Superlattices and Microstructures* 38 (**2005**) 1-37.
- [18] W.K. P. Hohenberg, "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, 136 (**1964**) B864-B871.
- [19] W.a.S. Kohn, L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev*, 140 (**1965**) A1133--A1138.

Chapitre I: Le Nitrure d'Indium Et Eléments Théoriques Fondamentaux

I.1. Introduction

Les nanomatériaux sont définis comme des systèmes pour les quels au moins une de leurs dimensions est inférieure ou égale à 100 nm. On distingue les nanomatériaux à deux dimensions (super réseaux, plaquettes d'épaisseur nanométrique), ceux à une dimension (nanofils, nanotubes) et ceux à zéro dimension (nanosphères, nanoparticules). Le premier objectif de cette étude consiste en l'évolution et la formation des nanoparticules.

Les propriétés structurales, électroniques et optiques du nitrure d'indium (InN) intrinsèque ne sont pas très connues en raison des difficultés liées à sa synthèse. Ce problème est généralement lié à sa faible stabilité thermique. Plusieurs études ont rapporté des valeurs du gap comprises entre 0,7 et 2,2 eV[1]. Dans cette section, nous allons exposer l'état de l'art et les propriétés générales du nitrure d'indium à savoir ses différentes structures cristallines ainsi que ses propriétés électroniques, et optiques.

I.2. Applications du nitrure d'indium

Le Nitrure d'Indium trouve aujourd'hui son application majeure dans le domaine des diodes électroluminescentes. Depuis leur apparition sur le marché au début des années 90, les LED en InN, occupent une place prépondérante au point de représenter environ 75% du marché des LED. Les applications de ces diodes sont majoritairement civiles : l'éclairage des téléphones portables et autres applications mobiles (58% des LED à base de nitrures), l'éclairage public (feux de signalisation) ou l'affichage publicitaire (13%) mais encore dans le domaine automobile (phares ou éclairage de tableau de bord) qui représente 13% du marché [2].

I.3. Etat de l'art

En Algérie, la recherche scientifique est devenue un secteur stratégique pour le développement scientifique et technologique. La science des matériaux et nanoparticules se présente actuellement, parmi les nouvelles technologies, comme un domaine à forte valeur ajoutée qui peut toucher à divers secteurs dans plusieurs applications, nous présentons un état des lieux de cette discipline en se basant sur des données émanant du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, et de la Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique (DGRSDT), qui considèrent la recherche avec toutes ses composantes (financement, pôles de compétence, ressources humaines) une porte d'entrée pour l'analyse du secteur de la nanoparticule en Algérie, sous ses trois composantes, nanotechnologie, photonique et électronique.

I.3.1. Le nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par année

La Figure I-1 montre l'évolution du nombre de publications sur les semi-conducteurs InN au cours des dernières années dans la base de données ScienceDirect. Celui-ci augmente tout au long des années, allant de 1009 publications en 2003 jusqu'à 1445 publications en 2015.

Cette évolution vertigineuse et qui plus est enregistrée en moins de deux décennies dénote du potentiel plus qu'appréciable de l'InN et de l'intérêt grandissant qu'il suscite auprès de la communauté scientifique qui a, ces dernières années, déployé des efforts de recherche considérables couronnés par ce résultat. En effet, cet intérêt est dû à ses propriétés tant convoitées notamment dans les domaines de la microélectronique de puissance, des hautes fréquences et celui de l'optoélectronique dans les domaines spectraux bleu et ultra-violet (LEDs, Photodétecteurs).

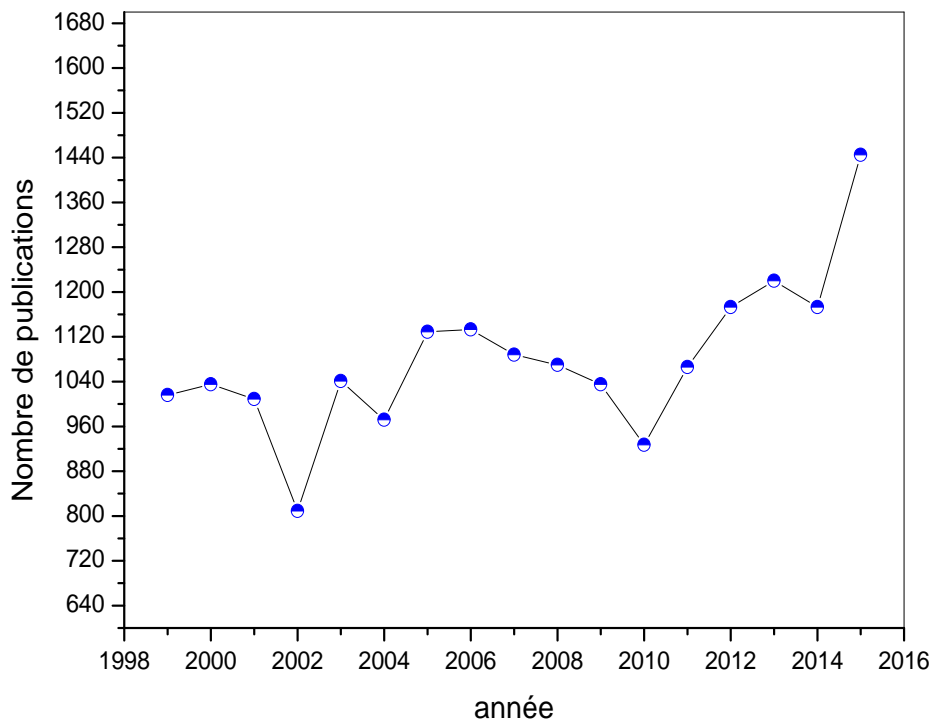


Figure I-1: Nombre des publications sur les semi-conducteurs InN depuis 1998

I.3.2. Le nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par pays

La Figure I-2 représente le nombre de publications sur les semi-conducteurs InN par pays, les USA est en tête suivie par Japon, et plus loin l'Allemagne. La position d'Algérie par rapport aux autres pays est, bien qu'appréciable, à consolider.

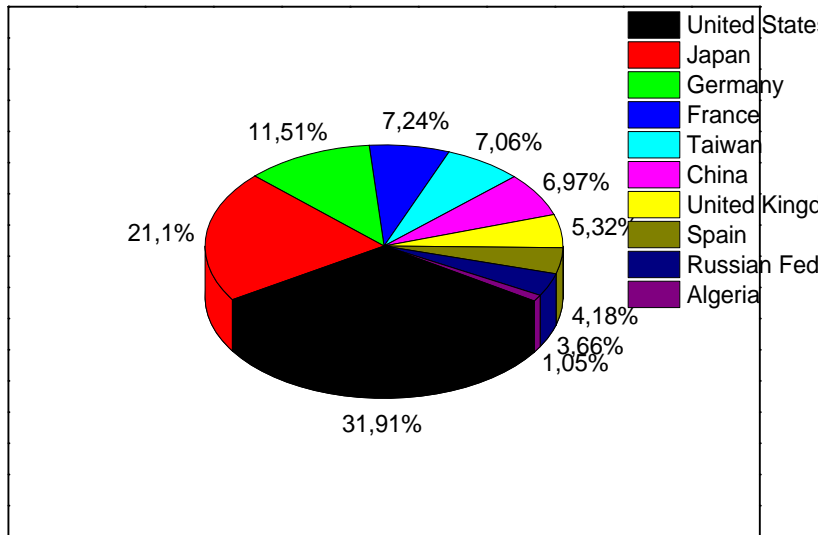


Figure I-2: Nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par pays.

I.3.3. Nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par domaine scientifique

En projetant le nombre global de la publication sur l'InN sur les domaines d'application, (voir Figure I-3), on voit clairement que certains domaines sont encore très négligés par apport à d'autres, comme la médecine (0,4 %) et la biochimie (0,9%).

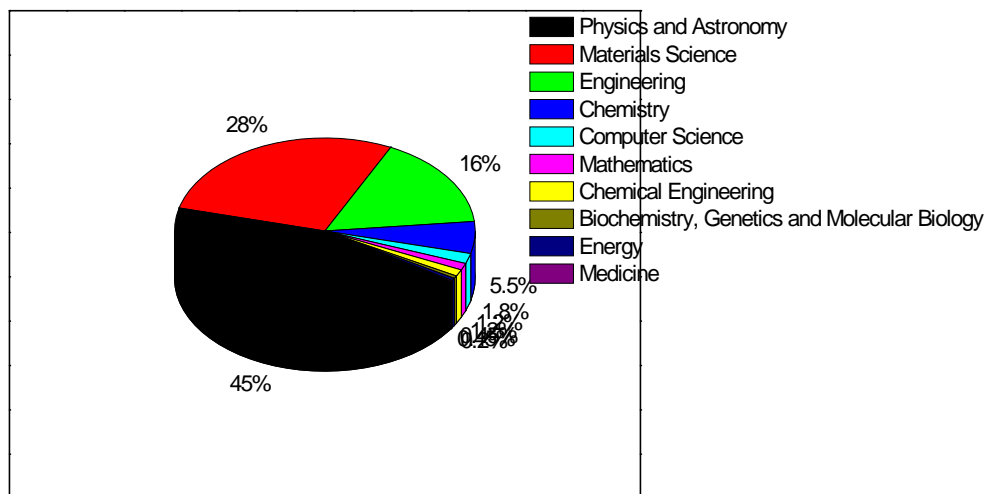


Figure I-3: Nombre des publications sur les semi-conducteurs InN par domaine.

I.3.4. Propriétés générales du nitrure d'indium

A. Propriétés structurales

Le nitrure d'indium peut exister sous deux structures cristallines différentes, la structure Zinc blende (cubique) et la structure Wurtzite (hexagonale) qui est la phase la plus stable d'un point de vue thermodynamique. La maille cristalline est un prisme droit de hauteur c dont la base est hexagonale d'arêtes de même longueur a , formant un angle de 120° (voir Figure I-4).

Les paramètres de maille à température ambiante utilisés pour la structure Wurtzite donnés par deux références : $a = 0,354 \text{ nm}$, $c = 0,571 \text{ nm}$, $u = 0,375$ [3] et $a = 0,3501 \text{ nm}$, $c = 0,5669 \text{ nm}$ [4]

Le rapport c/a est proche de la valeur attendue théoriquement dans une structure hexagonale qui est de $\sqrt{3/8}$.

La structure Zinc blende peut être représentée par deux réseaux cubiques à faces centrées occupés l'une par les atomes de nitrure et l'autre par les atomes d'indium et décalés d'un quart de la diagonale principale de la maille soit $(1/4, 1/4, 1/4)$, avec un paramètre de maille expérimental égale à $0,498 \text{ nm}$ [5], et théoriques égale à $0,493\text{--}0,498$ [6-8].

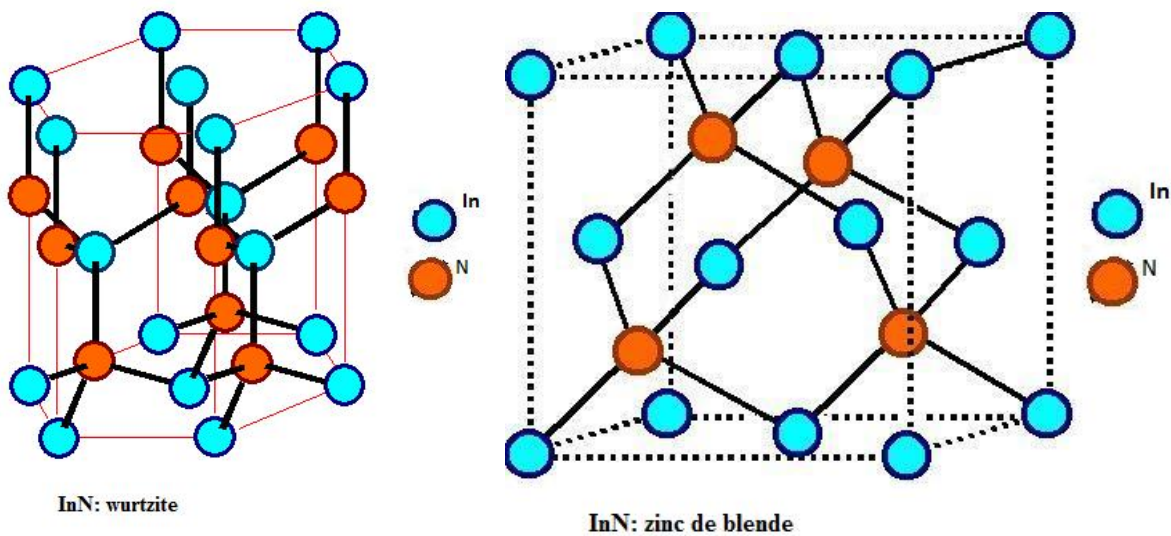
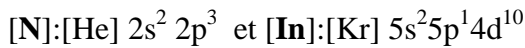


Figure I-4: Maille cristalline de InN dans deux phase Wurtzite et Zincblende.

B. Propriétés électroniques

B.1. Structure des bandes d'énergie

Les structures électroniques de la bande de nitrure d'indium sont:



Le nitrure d'indium est un semiconducteur à bande d'énergie interdite directe. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ de la zone de Brillouin. Les valeurs des différents niveaux énergétiques ont été calculées par différents auteurs, elles sont de 0,399 eV [9] 0.7- 0.9 eV [10-13], 1,52 eV [14] et de 1,890 eV [15].

La Figure I-5 présente la structure de bandes dans les deux phases cristallines pour l'InN d'après nos calculs [9] en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

B.2. Masses effectives

La masse effective des électrons dans l'InN (Wurtzite), a été mesurée par plusieurs auteurs en utilisant des techniques expérimentales très variées. Les valeurs obtenues dans la direction Z et la direction perpendiculaire, sont similaires $m_e = 0,11m_0$ [16]. Les masses des trous sont : m_{hh} (trous lourds) = $1,63m_0$, m_{lh} (trous légers) = $0,27m_0$, m_s (split-off band) = $0,65m_0$ [17].

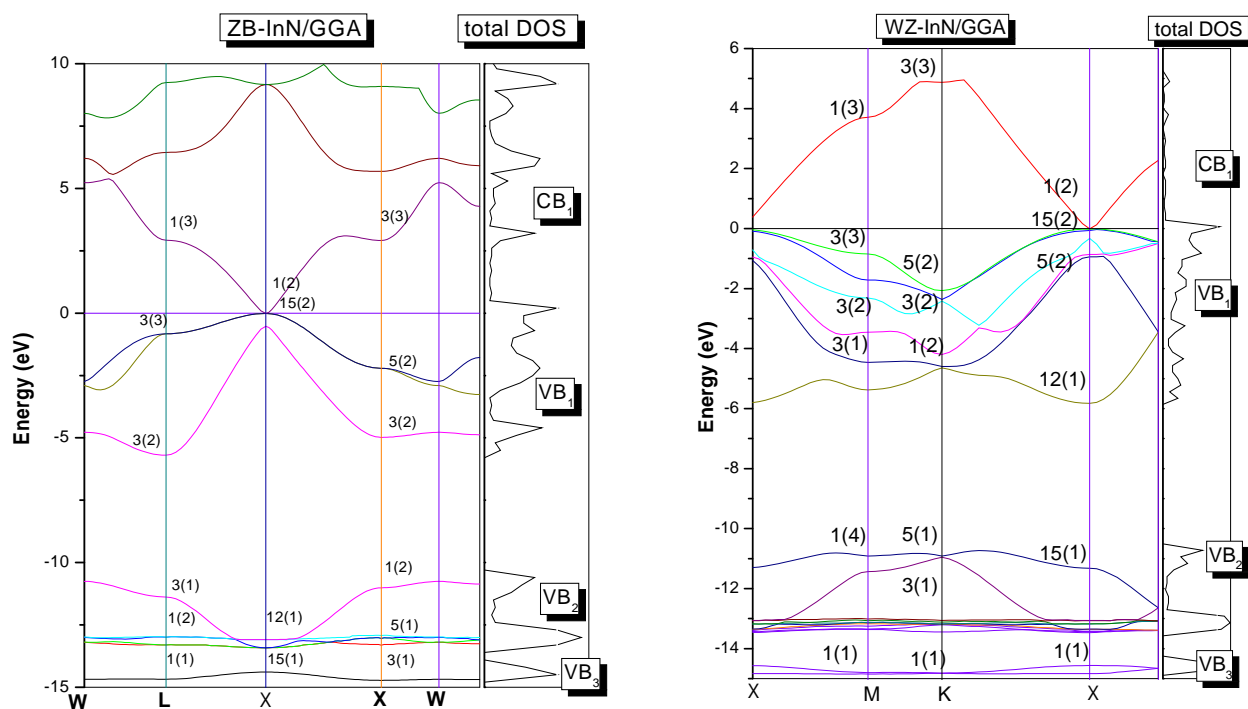


Figure I-5: La structure de bandes d'InN en utilisant les approximations de la GGA.

C. Propriétés optiques

Dans les InN (Wurtzite) ; les composantes du tenseur diélectrique, parallèle et perpendiculaire à l'axe c, sont différentes. Il y a une dispersion importante des valeurs des constantes diélectriques citées dans la littérature. Le Tableau I-1 regroupe quelques valeurs expérimentales des constantes diélectriques, énergie des phonons optiques et coefficient de recombinaison radiative [1].

n ($\lambda=1.55\mu\text{m}$)	(statique)	(haute fréquence)	Energie des phonons optiques (meV)	Coefficient de recombinaison radiative ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
2,65 - 3,12	15,3	8,4	73	2×10^{-10}

Tableau I-1: Indice de réfraction et constantes diélectriques expérimentaux, de l'InN.

I.4. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présentés l'importance et le grand potentiel de ce matériaux dans la technologie moderne et les différentes applications dont il joue un rôle important dans la fabrication des composants qui entre dans le domaine de la photonique aux hautes fréquences, l'optoélectronique et d'autres applications. Dans le prochain chapitre, nous nous intéressons à la technique d'élaboration de l'InN utilisée dans le travail faisant l'objet de cette thèse, à savoir, l'implantation ionique.

I.5. Références

- [1] T.L.T. K.S.A. Butcher, "InN, latest development and a review of the band-gap controversy", Superlattices and Microstructures 38 (2005) 1-37.
- [2] L. Bodiou, "Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺ pour nouveaux dispositifs électroluminescents, Atomic Physics. ", in, Université de Caen, 2007.
- [3] J.S.N. A. F. Wright, "Explicit treatment of the gallium electrons in GaN using the plane wave pseudopotential method", Phys Rev B, 50 (1994) 2159--2165.
- [4] J.S.N. A. F. Wright, "Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN", Phys Rev B, 51 (1995) 7866--7869.
- [5] J.R. S Strite, D J Smith J. Sariel, N. Manning, H. Chen, W. J. Choyke, H. Morkoç, "An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular beam epitaxy Properties of cubic GaN grown on GaAs", Bull. Am. Phys. Soc, 37 (1992) 346
- [6] N.E. Christensen, I. Gorczyca, "Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure", Phys. Rev. B, 50 (1994) 4397--4415.
- [7] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, "Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors", Physical Review B, 46 (1992) 10086-10097.
- [8] A. Munoz, K. Kunc, "Structure and static properties of indium nitride at low and moderate pressures", Journal of Physics Condensed Matter, 5 (1993) 6015.
- [9] R.C. R Graine, F Z Gasmi, R Nouri, H Meradji, R Khenata "First principles calculations of structural, electronic and optical properties of InN compound", International Journal of Modern Physics B 29 (2015) 1550028
- [10] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, "Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap", Phys Status Solidi B, 229 (2002) R1-R3.
- [11] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, "Unusual properties of the fundamental band gap of InN", Applied Physics Letters, 80 (2002) 3967-3969.
- [12] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto, "Optical bandgap energy of wurtzite InN", Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 1246-1248.
- [13] S.-H.W. Pierre Carrier, "Theoretical study of the band-gap anomaly of InN", Journal of Applied Physics, 97 (2005) 033707.
- [14] M. Sparvolia, R.D. Mansano, J.F.D. Chubaci, , "Study of Indium Nitride and Indium Oxynitride Band Gaps", Materials Research, 16(4) (2013) 850-852.
- [15] S. Adachi, "Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors", Wiley, England, (2005).
- [16] T.C.C. Y.C. Yeo, M.F. Li, "Electronic band structures and effective mass parameters of wurtzite InN and GaN", Appl Phys Lett, 83 (1998) 1429.
- [17] <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/InN/index.html>, in.

***CHAPITRE II: Elaboration Des
Nanoparticules Par Implantation Ionique***

II.1. Introduction

L'implantation ionique est l'une des techniques les plus utilisées pour la modification de la structure des matériaux pour des applications technologiques bien définies. Elle joue un rôle important dans l'industrie microélectronique pour le dopage des semi-conducteurs. Dans ce chapitre nous présentons les avantages et les inconvénients de l'implantation ionique, puis nous présentons les principes fondamentaux de l'interaction ion-matière, enfin nous présenterons les différents types de défauts que nous pourrions rencontrer.

II.2. Les bases de l'implantation ionique

L'implantation ionique consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à des énergies variant de quelques électrons volts à quelques mégasélectron volts. Lors de sa pénétration dans le substrat l'ion va perdre progressivement son énergie cinétique par collision élastique et inélastique avec les atomes de la cible pour finir par se placer dans une position interstitielle ou de substitution où il peut être électriquement, et optiquement actif selon la qualité du substrat. Ce processus de collision engendré par les ions accélérés va déplacer les atomes de la cible ce qui permettra la création des défauts de différents types que nous discuterons un peu plus loin dans ce chapitre.

L'implantation ionique a été appliquée la première fois dans l'industrie au début des années 70, pour former des nano cristaux d'argent et d'or à l'intérieur d'une matrice de silice. Cependant, il n'y avait, à cette période, pas d'applications claires pour de tels nanocomposites [1]. Ce n'est qu'avant les années 90 que l'implantation ionique est devenue une technique indispensable en recherche pour synthétiser ce type de matériaux. Aujourd'hui, plusieurs groupes sur les cinq continents sont activement impliqués dans la synthèse des nanocomposés par implantation ionique et des sessions entières dans des conférences sont consacrées à ce sujet. La popularité croissante de l'implantation ionique est due en grande partie à sa flexibilité et sa souplesse.

L'implantation ionique crée des situations de sursaturation à l'état solide des atomes implantés, c'est-à-dire atteindre une concentration supérieure à la solubilité limite de l'élément implanté dans la matrice hôte. Cette sursaturation peut s'étendre, selon les paramètres d'implantation (dose, énergie, température), de la surface jusqu'à une profondeur de plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres. L'implantation ionique permet de créer des situations hors équilibre thermodynamique, donc un recuit thermique est indispensable afin de retrouver l'équilibre dans le substrat et guérir les défauts créés en surface et en volume. En outre, ce traitement thermique fait activer les implants ce qui fait apparaître des précipités et la création des éventuelles nanoparticules, comme il est schématisé sur la Figure II-1[2].

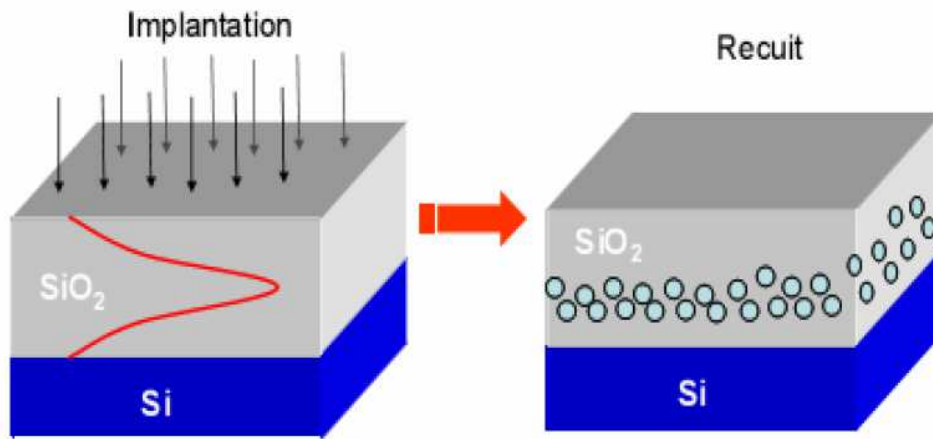


Figure II-1: La synthèse de NCs par faisceau d'ions dans une matrice de SiO_2 .

L'implantation ionique est caractérisée par :

- La distribution des ions dans le substrat.
- Les défauts créés par l'implantation dans le substrat.

La Figure II-2 montre schématiquement les diverses interactions quand des ions incidents énergétiques viennent frapper la matière.

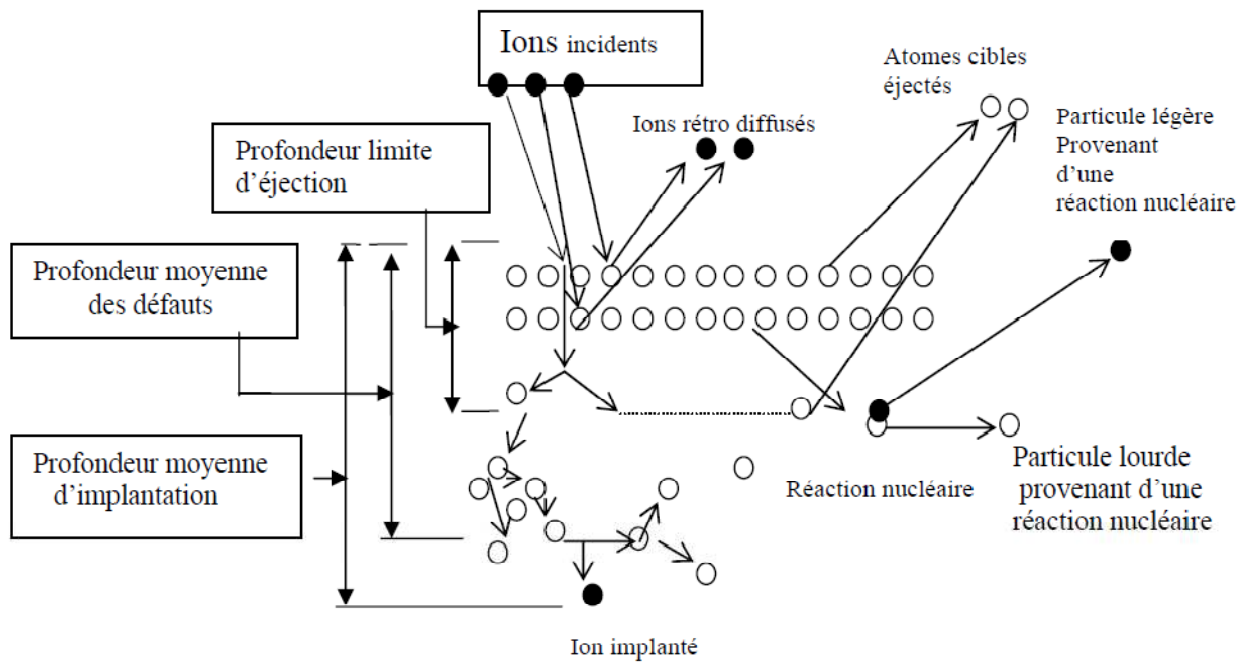


Figure II-2: Différents phénomènes pouvant se produire au cours d'une implantation.

II.2.1. Avantages et inconvénients de l'implantation ionique

A. Avantages

Le choix de cette technique est basé sur les différents avantages qu'elle offre:

- L'implantation se réalise à plus basse température que la diffusion.
- La possibilité de contrôle de la dose d'ions introduits par le choix de l'énergie du faisceau et de la dose.
- L'énergie des ions permet de pouvoir contrôler la profondeur d'implantation et de déterminer l'épaisseur du substrat modifié.
- La possibilité de traiter tous genres de matériaux (isolants, semi-conducteurs et conducteurs).
- La possibilité de ne traiter qu'une partie du matériau (en cachant l'autre par un masque).
- La possibilité d'effectuer un traitement de surface qui n'affecte pas les propriétés et la composition du matériau en volume.

B. Inconvénients

- Les surfaces à traiter doivent être en vue directe du faisceau.
- Les épaisseurs traitées sont faibles ($<1\mu\text{m}$). (Mais les améliorations apportées par l'implantation sont souvent conservées sur des profondeurs supérieures à l'épaisseur traitée).
- La diffusion inévitable de certaines espèces implantées durant le recuit.
- Le phénomène de canalisation est observé lorsque le faisceau incident est aligné avec un axe cristallographique majeur. Il permet de réduire la probabilité de rétrodiffusion du faisceau et la profondeur de pénétration devient très importante. Pour éviter ce phénomène, il est préférable de tourner l'échantillon de quelques degrés par rapport à la normale.

II.2.2. Principes de l'interaction ion-matière

II.2.3. Collision binaire et pouvoir d'arrêt

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

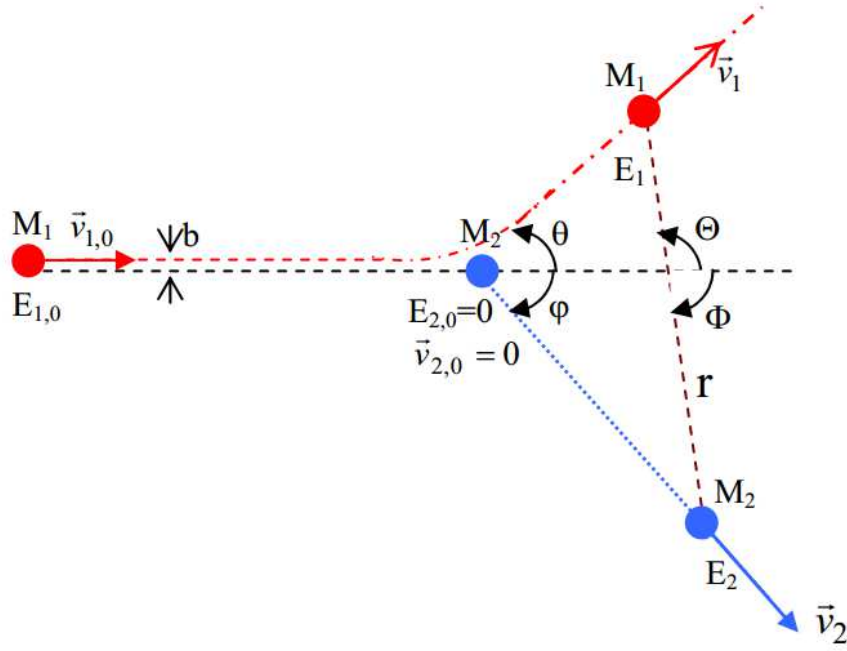


Figure II-3: Collision binaire entre deux particules: présentés dans les deux systèmes SL et CM.

La conservation de l'énergie cinétique donne.

$$E_{1,0} = E_1 + E_2 \quad (\text{II.1})$$

$$\frac{1}{2} M_1 v_{1,0}^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \quad (\text{II.2})$$

La conservation de la quantité de mouvement donne.

$$M_1 \vec{v}_{1,0} = M_1 \vec{v}_1 + M_2 \vec{v}_2 \quad (\text{II.3})$$

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

$$M_1 v_{1,0} = M_1 v_1 \cos(\theta) + M_2 v_2 \cos(\varphi) \quad (\text{II.4})$$

$$M_1 v_1 \sin(\theta) = M_2 v_2 \sin(\varphi) \quad (\text{II.5})$$

II.2.4. Facteur Cinématique

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

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

K : est le facteur cinématique de la rétrodiffusion caractéristique de chaque type d'atome entrant en collision. Les valeurs de K sont calculées et tabulées par différents auteurs [3, 4].

II.2.5. L'énergie transférée aux atomes cibles

Pour calculer l'énergie transmise à la cible, on introduit la vitesse v_2 dans les équations de conservation d'énergie

$$M_1 \vec{v}_{1,0} = M_1 \vec{v}_1 + M_2 \vec{v}_2 \quad (\text{II.7})$$

$$v_2 = \frac{2M_1}{M_1 + M_2} \cos(\theta) v_{1,0} \quad (\text{II.8})$$

en la remplaçant dans les équations on trouve que l'énergie transmise est donnée par :

$$T = E_2 = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2(\varphi) E_{1,0} \quad (\text{II.9})$$

et on peut réécrire la relation dans le système du Centre de Masse (CM)

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_{1,0} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad (\text{II.10})$$

Θ : L'angle de diffusion dans le système du centre de masse

On peut déduire que l'énergie maximale qu'on peut transmettre est égale à :

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_{1,0} \quad (\text{II.11})$$

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

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= \frac{\phi}{2} \\ \tan(\theta) &= \frac{\sin(\Theta)}{\cos(\Theta) + \frac{M_1}{M_2}} \\ \Theta &= \pi - \phi \\ \Theta &= \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{+\infty} \frac{b}{\sqrt{1 - \frac{V(r)}{Ec.0} - \frac{b^2}{r^2}}} dr \\ E_{c,0} &= \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_{1,0} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.12})$$

B : est le paramètre d'impact, variable aléatoire définie sur la Figure II-3, est l'énergie cinétique dans le système de centre de masse (CM) et b est le rayon de collision c'est-à-dire la distance minimale entre les deux partenaires (pour un b donné).

II.2.6. Perte d'énergie de l'ion dans la matière

Une particule chargée pénétrant dans un solide, va perdre progressivement son énergie cinétique par différents types d'interaction avec les atomes de la cible jusqu'à son arrêt total à une

certaine profondeur. Elle peut aussi rebondir à la surface (Rétrodiffusion), mais c'est un événement très peu probable. La perte d'énergie est due aux différents types d'interactions suivant l'énergie des projectiles (perte d'énergie nucléaire, électronique et perte par génération de photons, réaction nucléaire).

- **Perte d'énergie nucléaire** : due à des collisions élastiques des ions pénétrant à faible vitesse avec les noyaux des atomes cibles.
- **Perte d'énergie électronique** : due à des collisions inélastiques des ions pénétrant à grande vitesse entrant en collision avec les électrons des atomes de la cible en excitant ou ionisant ses atomes.
- **Perte par génération de photons** : due à des phénomènes relativistes quand les projectiles ont des énergies très élevées.
- **Perte par réaction nucléaire** : due à des réactions nucléaires entre l'atome cible et le projectile incident pour des énergies élevées.

II.2.7. Pouvoir d'Arrêt Total

Dans le cas de l'implantation ionique, les deux phénomènes intervenant dans la perte d'énergie sont les pertes d'énergie électronique et nucléaire car l'énergie des ions incidents est de quelques keV à quelques MeV. L'interaction entre le projectile et un atome cible est donc décrite en supposant deux processus distincts : la collision entre les deux noyaux et les interactions avec les électrons. Le premier correspond à la répulsion coulombienne qui provoque une déviation importante de la trajectoire. Le second est lié aux excitations et aux ionisations des électrons qui correspondent à autant d'énergie perdue par l'ion, mais qui n'infléchissent pas sa direction.

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

La perte d'énergie peut s'exprimer par [5]:

$$\langle \Delta E \rangle = \sum_i T_i P_i = N \Delta x \int T d\sigma(E, T) \quad (\text{II.13})$$

Avec i : Le nombre d'interactions des ions avec les atomes de la cible.

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

$$\frac{dE}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E}{\Delta x} \right) \quad (\text{II.14})$$

On définit aussi la section efficace d'arrêt comme étant l'interaction de la particule avec un constituant élémentaire de la cible par :

$$S(E) = \frac{1}{N} P(E) = \int T d\sigma(E, T) \quad (\text{II.15})$$

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

$$NS_t(E) = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{Total} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{Electronique} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{Nucleaire} = NSe(E) + NS_n(E) \quad (\text{II.16})$$

A. Pouvoir d'Arrêt Nucléaire

Comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent, le pouvoir d'arrêt nucléaire (collisions élastiques) est dominant à faible vitesse. L'énergie cédée par l'ion incident à l'atome cible est donnée par la relation II.9. On définit également la section efficace de diffusion c'est à dire la probabilité $d\sigma(\Theta)$ que se produise une collision amenant la déviation Θ par:

$$\sigma = \pi b^2 \Rightarrow d\sigma = 2\pi b \cdot db = 2\pi \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4 dT}{M_2 V^2 T^2} \quad (\text{II.17})$$

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

$$\Delta E = -N\Delta x \int_0^\infty T(E_{ion,0}, b, \Theta) d\sigma = -N\Delta x \int_0^\infty T(E_{1,0}, b, \Theta) 2\pi b db \quad (\text{II.18})$$

et la section efficace d'arrêt nucléaire s'exprime par :

$$S_n = \frac{P_n(E)}{N} = -\frac{1}{N} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \int_0^\infty T(E_{1,0}, b, \Theta) 2\pi b db \quad (\text{II.19})$$

Pour calculer la section efficace d'arrêt on peut réduire le problème à une seule variable en utilisant la relation II.11. Toutefois, d'après cette relation, la détermination de l'angle de déflexion Θ en fonction de b nécessite la connaissance du potentiel $V(r)$, et pour cette raison plusieurs modèles ont été proposés pour le calcul de $V(r)$. Ils sont presque tous basés sur le potentiel coulombien ($1/r$).

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

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{II.20})$$

où Z_1 et Z_2 sont les numéros atomiques du projectile et de la cible et $\phi(r/a)$ la fonction d'écran qui tend vers 1 quand r diminue. a est le rayon d'écran estimé par Bohr [6] à partir du modèle atomique de Thomas-Fermi :

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} a_0 (Z_1^X + Z_2^X)^{-y/3} = 0.8854 a_0 (Z_1^X + Z_2^X)^{-y/3} \quad (\text{II.21})$$

a_0 est le rayon de Bohr est vaut 0.529 \AA .

La section efficace, c'est à dire la probabilité que se produise une collision amenant la déviation θ_c est :

$$d\sigma(\theta_c) = 2\pi p dp = -2\pi p \left(\frac{dp}{d\theta_c} \right) d\theta_c \quad (\text{II.22})$$

Et finalement, la section efficace d'arrêt est :

$$S_n = \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T(\theta_c) d\sigma(\theta_c) \quad (\text{II.23})$$

T_{\max} est donné par l'équation II.10 avec $\theta_c=180^\circ$. T_{\min} est plus difficile à définir. Il est pris de l'ordre de l'énergie de déplacement des atomes de la cible. Pour intégrer cette équation, Lindhard, Scharff et Schiøtt [7] introduisent des variables réduites, ε et ρ respectivement proportionnelles à l'énergie et au parcours R de l'ion :

$$\varepsilon = \left[\frac{4\pi\varepsilon_0 a}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right] E \quad (\text{II.24})$$

$$\rho = N\pi a^2 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} R \quad (\text{II.25})$$

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

$$S_{LSS} = \frac{\varepsilon}{\pi a^2 \gamma E} S(E) \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (\text{II.26})$$

De nombreux travaux comparent les mérites de telle ou telle fonction d'écran [8, 9]. Dans le domaine traditionnel de l'implantation ($\varepsilon < 30$), la section efficace d'arrêt nucléaire prend la forme analytique universelle suivante [10].

$$S_n = \frac{N \ln(1 + 1.21\varepsilon)}{2(\varepsilon + 0.0065\varepsilon^{0.154} + 0.242\varepsilon^{1/2})} \quad (\text{II.27})$$

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

$$S_e = k\varepsilon^{1/2} \quad (\text{II-28})$$

K : dépend de M_1 , M_2 , Z_1 , Z_2 et donc, à l'inverse du pouvoir d'arrêt nucléaire, le ralentissement électronique ne peut pas être représenté sous la forme d'une courbe universelle. Néanmoins, pour les projectiles usuels, k varie entre 0,1 et 0,2 (du plus lourd au plus léger) et les pouvoirs d'arrêt en fonction de l'énergie, dans le domaine d'intérêt, se comportent comme indiqué sur la Figure II-4. Sur cette figure, le pouvoir d'arrêt électronique est représenté pour $k = 0,15$.

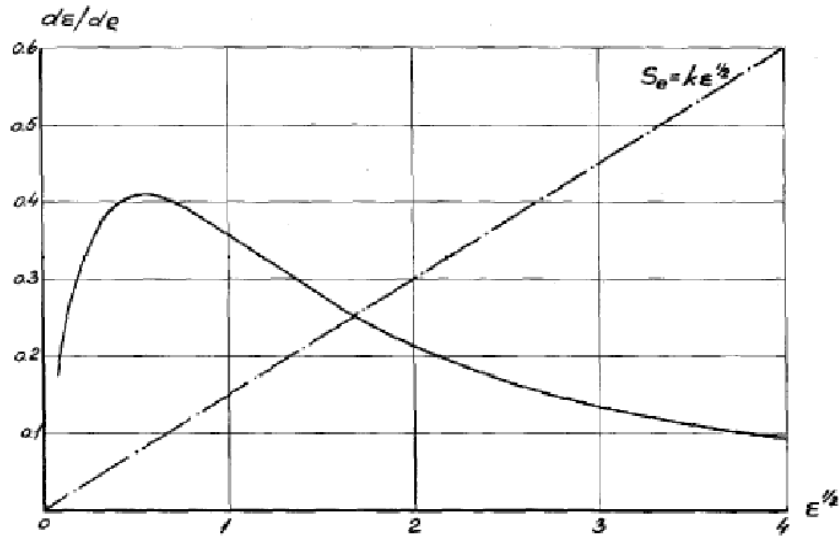


Figure II-4: Sections efficaces d'arrêt en fonction de la racine carrée de l'énergie en unités LSS.

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

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

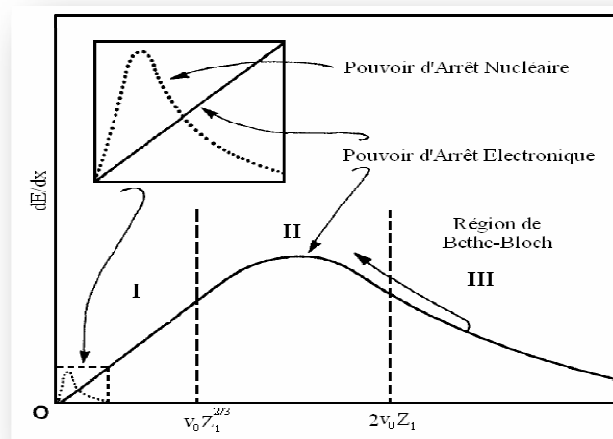


Figure II-5: Composantes Nucléaire et Electronique du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident. I: Arrêt Nucléaire II : Arrêt Electronique III : Zone de Bethe-Bloch.

Ces trois régions principales sont :

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

B. Parcours des ions implantés

La distance totale parcourue par un ion le long de sa trajectoire est appelée parcours (noté R), mais ce qui nous intéresse, c'est plutôt la distance parcourue dans la direction d'incidence, que l'on appelle parcours projeté R_p . Le processus du ralentissement étant essentiellement statistique, les paramètres pertinents sont le parcours projeté moyen (noté \bar{R}_p) et la dispersion des valeurs autour de \bar{R}_p , caractérisée par un écart type longitudinal ΔR_p et transversal ΔR_\perp (voir Figure II-6).

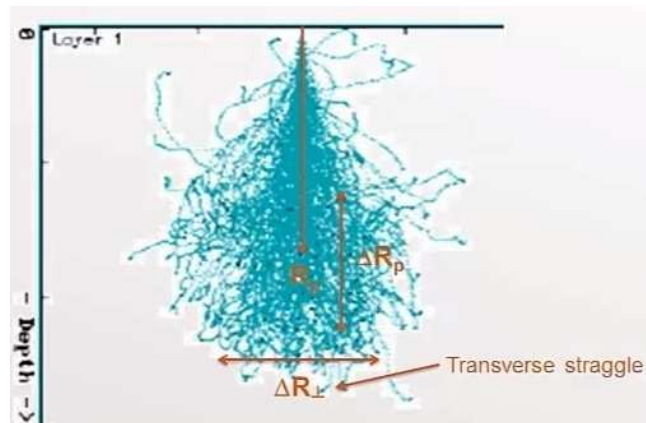


Figure II-6: Représentation schématique du parcours de l'ion dans la matière et définitions du parcours projeté et des dispersions longitudinale et transversale.

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

L'énergie moyenne du projectile à une profondeur x est donnée par :

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dX} \right)_T dx \quad (\text{II.29})$$

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

$$R = \int_0^R dx = \int_0^{E_{1,0}} \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx} \right)} = \frac{1}{N} \int_0^{E_{1,0}} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(x)} \quad (\text{II.30})$$

Mais le parcours réel ne nous intéresse pas beaucoup. Par contre, les paramètres très importants dans l'implantation ionique sont le parcours projeté R_p et la déviation standard ΔR_p pour calculer ces grandeurs, les notions liées à la collision binaire et aux pouvoirs d'arrêt sont appliquées au problème statistique d'une succession de collisions. Pour cela, il existe deux solutions :

- **La résolution d'une équation de transport [7]**
- **Une approche de type Monte Carlo [11].**

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

$$\frac{\partial f(R, E)}{\partial R} = N \int [f(R, E - T) - f(R, E)] d\sigma_n - \frac{\partial f(R, E)}{\partial E} \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (\text{II.31})$$

Cette équation ne peut pas être résolue sous cette forme. Il est possible de développer f en moments f_n , de réécrire l'équation pour les f_n et de la résoudre. Par définition, $f_1 = R_p$ est le moment d'ordre 1 :

$$f_1 = R_p = \int_0^{+\infty} x f(x, E) dx \quad (\text{II.32})$$

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

$$f_2 = \Delta R_p^2 = \int_0^{+\infty} (x - R_p)^2 f(x, E) dx \quad (\text{II.33})$$

II.3. Profil de distribution des atomes implantés

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

$$C(x) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \quad (\text{II.34})$$

II.4. Rétrodiffusion, érosion superficielle et canalisation

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

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

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

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

$$x_s = \frac{S}{N} \phi \quad (\text{II.35})$$

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

$$C(x) = \frac{N}{2S} \left(\operatorname{erf} \frac{x - R_p + x_s}{\sqrt{2}\Delta R_p} - \operatorname{erf} \frac{x - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p} \right) \quad (\text{II.36})$$

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

$$C(x) = \frac{N}{2S} \operatorname{erfc} \frac{x - R_p}{\sqrt{2}\Delta R_p} \quad (\text{II.37})$$

avec une concentration maximale, située à la surface, donnée par :

$$C_{\max} = \frac{N}{2S} \operatorname{erfc} \frac{-R_p}{\sqrt{2\Delta R_p}} \approx \frac{N}{S} \quad (\text{II.38})$$

Les profils à forte dose évolueront comme le montre la Figure II-7 [12]. L'érosion superficielle est donc le seul phénomène qui limite véritablement la quantité d'atomes que l'on peut introduire dans un matériau par implantation.

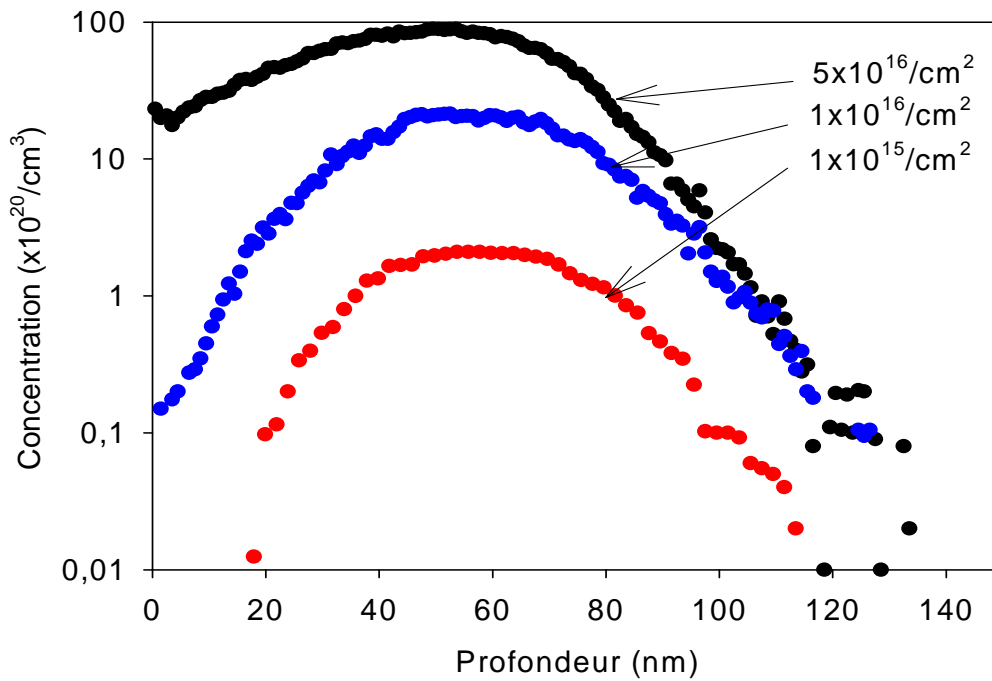


Figure II-7: Simulation du profil des ions antimoine de 100 keV implantés dans le silicium à différentes doses.

II.5. Les défauts

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

II.5.1. Défauts ponctuels

Ce sont des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques (voir Figure II-8):

1- Les atomes en position interstitielle (atomes situés entre les atomes du cristal).

2- Les impuretés substitutionnelles:

Elles mettent en jeu deux types de mécanismes de diffusion

- Le mécanisme lacunaire (site laissé vacant dans le réseau)
- Le mécanisme de diffusion assisté par les auto-interstitiels.

3- Le mécanisme « Frank-Turnbull » (lacune et interstitiel de charges opposées).

4- Le mécanisme « kick-out ».

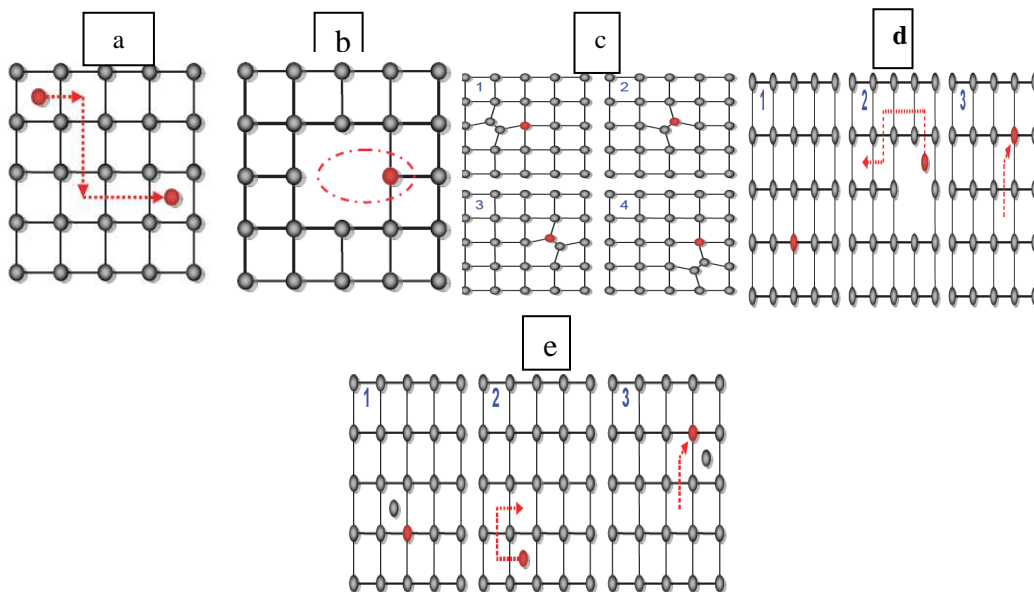


Figure II-8: Défauts ponctuels: a) Diffusion interstitielle Simple, b) Diffusion lacunaire, c) Diffusion assistée par les auto-interstitiels, d) Mécanisme de diffusion : « Frank-Turnbull », e) Mécanisme de diffusion : « Kick-out ».

II.5.2. Défauts secondaires

Les défauts secondaires apparaissent dans le matériau cible après implantation et recuit. Suite à un phénomène d'accumulation, on assiste à une association des défauts ponctuels en boucles de dislocation pendant le processus thermique. Si on regarde une implantation monoénergétique, on

observe dans la partie correspondant au freinage électronique une concentration de défauts peu importante, qui présente une guérison quasi-complète après recuit.

Par contre, en s'approchant du parcours projeté moyen, on voit une concentration de boucles de dislocations allongées dont la concentration avec l'augmentation de profondeur cette distribution suit le profil de dopants implantés. Cette coïncidence a été expliquée par une forte interaction entre l'atome dopant et les défauts (voir Figure II-9) [13]. Ces boucles de dislocations se forment à partir des atomes du matériau cible délocalisés de leur site (interstitiel) par les dopants, les dopants se positionnant à leurs places en sites substitutionnels pendant le recuit thermique.

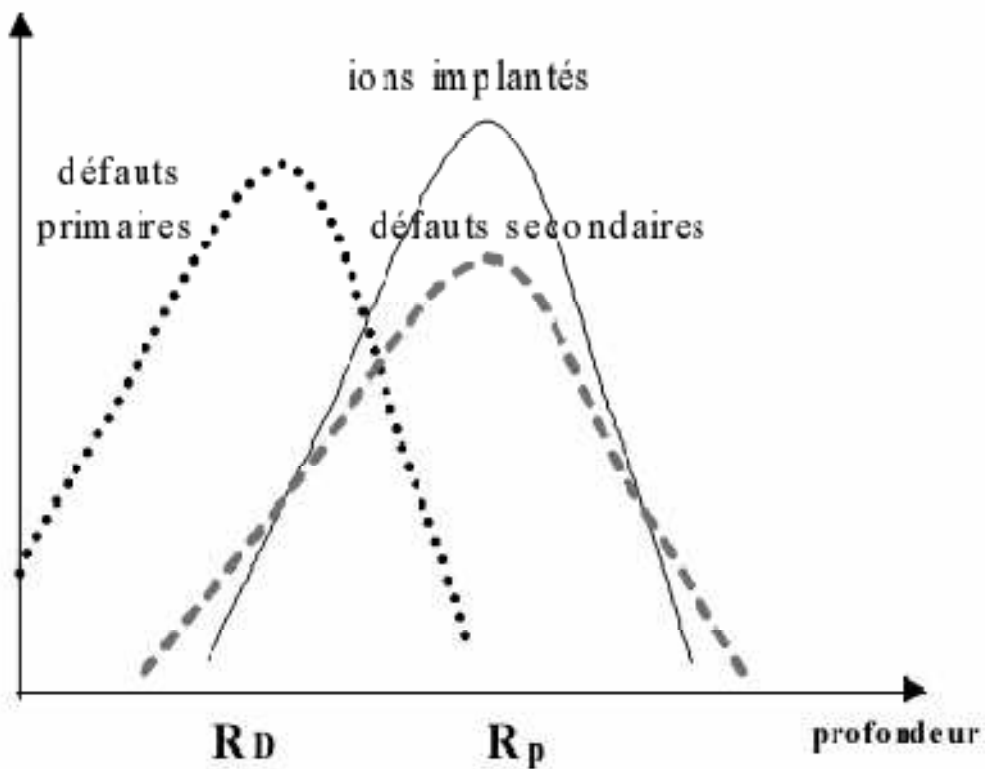


Figure II-9: Répartition des défauts secondaires par rapport aux défauts primaires et dopants implantés

II.6. Conclusion

L'implantation ionique a été choisie pour tous les avantages qu'elle présente: rapidité, homogénéité, reproductibilité, faible diffusion latérale, maîtrise de l'énergie d'implantation et contrôle de quantité d'ions introduits. Les mécanismes physico-chimiques qui déterminent les profils de dopage et l'endommagement sont connus en détails. Peu d'innovations sont donc à attendre dans le domaine de l'implantation appliqué à la technologie conventionnelle. Pourtant, de nouveaux besoins se manifestent, visant par exemple à étendre le domaine d'énergie, pour réaliser aussi bien des jonctions très superficielles que des caissons très profonds ou encore à réduire le bilan thermique du dopage, ce qui pose le problème de l'influence des défauts résiduels transitoirement présents sur la diffusion des dopants.

II.7. Références

- [1] W. Schockley, "*Forming Semiconductive Devices By Ionic Bombardment*", US Patent 278 (1954) 7564.
- [2] C. D'orleans, "*Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leur propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie*", in, Université de Louis pasteur Strasbourg I 2003.
- [3] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicole, "*Backscattring Spertrometry*", New York, Academic Press Inc, 1978.
- [4] M.N. J R Tesmer, "*Handbook of Modem Ion Beam Materials Analysis* ", 1995.
- [5] C. Lehmann, , "*Interaction of Radiation With Solids and Elementary Defect* ", 1977.
- [6] N. Bohr, "*The penetration of atomic particles through matter*", Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-Fys. Medd, 18 (1948) 1-144.
- [7] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, "*Integral Equations Governing Radiation Effects*", 1963.
- [8] W.D.a.H. Wilson, L. G. and Biersack, J. P., "*Calculations of nuclear stopping, ranges, and stragglng in the low-energy region*", Phys. Rev. B, 15 (1977) 2458.
- [9] J. Ziegler, J. Biersack, "*The Stopping and Range of Ions in Matter*", in: D.A. Bromley (Ed.) *Treatise on Heavy-Ion Science*, Springer US, 1985, pp. 93-129.
- [10] J.F. Ziegler, "*Handbook of Ion Implantation Technology*", ISBN 0 444 89735 6 (1992).
- [11] O.S.O. M T Robinson, "*The channeling of energetic atoms in crystal lattices*", Phys. Letters, 2 (1963).
- [12] W.E. W Möller, "*Tridyn-A TRIM simulation code including dynamic composition changes*", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2 (1984) 814-818.
- [13] J.F.Gibbons, W.S.Myloie, "*projected Range Statistics-Semiconductor and Related Materials*", Dowden,Hutchinson and Ross Publisher, Stroudburg (PA), 1975.

CHAPITRE III: Dispositifs Expérimentaux Pour l'Elaboration Des Nanocristaux

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux techniques expérimentales utilisées, pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons. Un bref descriptif du principe de ces différentes méthodes, est donné. Cette partie n'a pas pour objectif de détailler les aspects théoriques de chaque méthode, mais seulement d'en rappeler le principe, la mise en œuvre et les principaux renseignements que l'on peut obtenir et d'autre part pour faciliter la lecture du cinquième chapitre portant sur les résultats expérimentaux.

- Dans un premier temps, nous présentons d'abord les techniques de l'implantation ionique, le recuit thermique, puis les méthodes de caractérisation utilisées morphologiques, structurales et optiques.
- Il est donc nécessaire et intéressant de présenter succinctement les principes de base de ces techniques:
- Le four tubulaire
- La diffraction des rayons X (DRX)
- La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)
- Microscopie à force atomique (AFM)
- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)
- Microscopie Électronique en Transmission (TEM)
- Spectroscopie Raman (SR)
- Photoluminescence (PL).

III.2 Dispositifs expérimentaux pour l'élaboration des nanocristaux

III.2.1. Implanter ionique

Suivant leur utilisation dans les différentes filières de la microélectronique, les implanteurs sont classés selon deux catégories : les implanteurs moyen courant (maximum $3 \mu\text{A}$) et les implanteurs fort courant ($3 \mu\text{A} < I < 30 \mu\text{A}$). La gamme d'énergie accessible est la même dans les deux catégories, typiquement de 10 à 200 keV. La différence entre les deux groupes réside dans leur capacité de traitement et leur souplesse d'utilisation respectives. Un implanteur moyen courant traite une seule cible à la fois.

Les ions y sont distribués uniformément à l'aide d'un système de balayage électrostatique. La limitation en courant est liée à la difficulté d'évacuer, sous forme de calories, une quantité suffisante de l'énergie déposée par le faisceau.

Sur un implantateur fort courant, typiquement plusieurs dizaines de cibles sont montées sur une roue tournant à grande vitesse devant le faisceau. Ce déplacement des cibles constitue l'une des directions de balayage, l'autre étant de nature électrostatique ou mécanique. Dans cette configuration, les problèmes d'échauffement sous faisceau sont moins sévères.

L'implanteur ionique de 200 kV du laboratoire ICUBE de l'Université de Strasbourg, est un implantateur moyen courant EATON 200 MC. Il est équipé d'un aimant d'analyse pour la sélection en masse après une pré-accélération de 20 kV.

- La caractéristiques de la l'implanteur ionique:
- Faisceaux disponibles : éléments solides et gazeux jusqu'à la masse 115(In) à des tensions comprises entre 10 et 200 kV pour des ions de charge unité.
- Courants : quelques centaines de μA .
- Taille du faisceau : 5 mm.
- Balayage : électrostatique sur une surface pouvant aller jusqu'à 10 cm x 10 cm.
- Température d'implantation : - 150 °C à + 600 °C.
- Chambre d'implantation : commune avec la ligne de faisceau de l'accélérateur 4 MV.
- Les principaux composants d'un implantateur sont représentés dans la Figure III-1. L'implanteur est constitué essentiellement de trois parties distinctes :
- **La source** : c'est une source d'ions à filament (équipée d'un four pour vaporiser les espèces solides) et les optiques d'extraction et de formation du faisceau produisent un faisceau d'ions positifs à énergie relativement basse (20 KeV).
- **Mise en forme du faisceau** : A la sortie de l'aimant, le faisceau passe à travers une ouverture de résolution, puis il est accéléré dans une colonne d'accélération (jusqu'à 200 kV). Après l'accélération, le faisceau est focalisé en traversant les lentilles quadripôles, puis il passe à travers un système de déflection (pour éliminer les espèces neutres). Enfin, il est soumis à des plaques de balayage sur X et Y, afin de balayer toute la cible à implanter.
- **Chambre d'implantation** : Elle est dotée d'un goniomètre qui permet de positionner l'échantillon. L'ensemble des trois parties est soumis à un vide poussé de l'ordre de 10^{-7} torr.

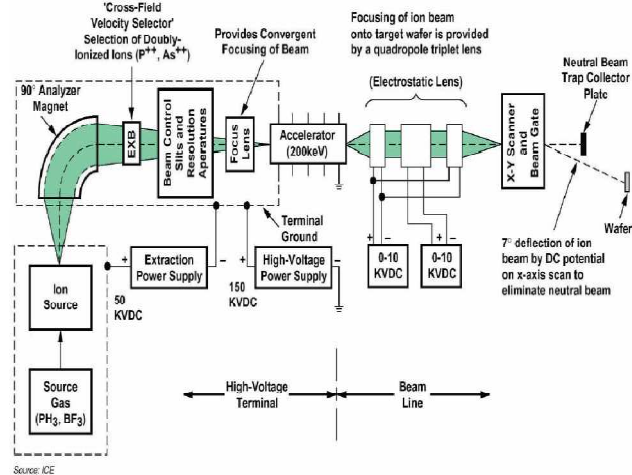


Figure III-1: Schématique d'un implanteur ionique moyen courant.

III.2.2. Le four tubulaire

Le four utilisé au laboratoire ICUBE (voir Figure III-2) est un four Carbolite de type CTF 12/75/700 qui peut atteindre une température maximale de 1150°C. On utilise un tube en quartz dans lequel sont placés les échantillons pour le recuit. Les recuits peuvent être effectués sous atmosphère d'azote, d'oxygène et de mélange Argon-Hydrogène.

Les principaux composants de ce four sont représentés dans la Figure III-3. Il est constitué principalement des éléments suivants :

- **Un tube en quartz** : où on place les échantillons. Ce tube est relié par un manchon métallique à un système de pompage.
- **Des fils résistifs** : ces fils sont montés en spirale et entourent le tube pour le chauffage.
- **Un Thermocouple** : pour mesurer la température.



Figure III-2: Four tubulaire.

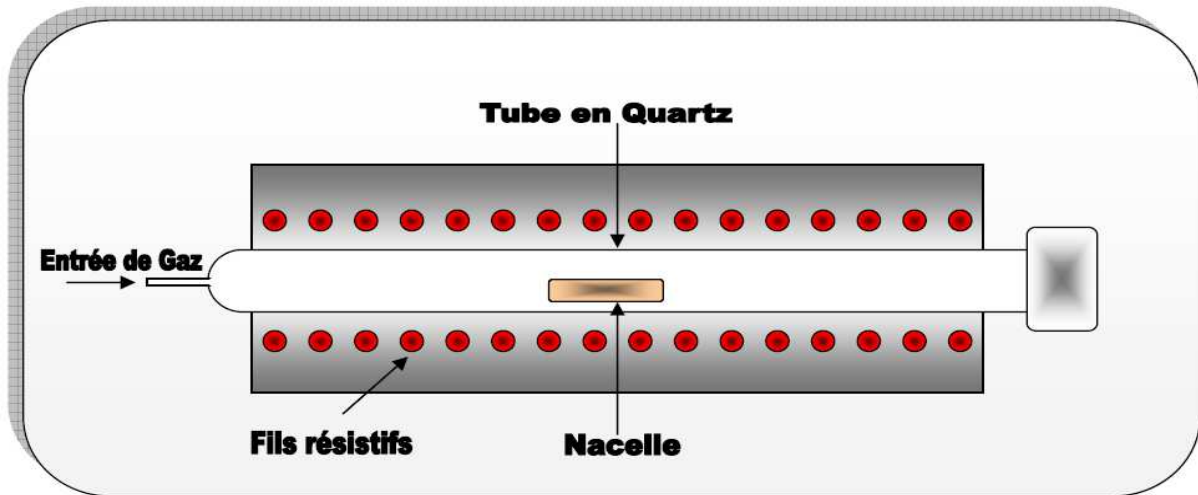


Figure III-3: schéma du four tubulaire.

III.3. Techniques de caractérisation utilisées

III.3.1 Diffraction de Rayons X (DRX)

Nous utilisons la diffraction de rayons X pour identifier les phases cristallines présentes et caractériser la qualité cristalline des échantillons. Les photons X sont diffusés par les charges électroniques autour des noyaux atomiques et aussi par les électrons libres; en conséquence les spectres DRX sont influencés par le positionnement des atomes dans le réseau cristallin, l'orientation des cristaux et le nombre de charges libres ou liées.

Les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées en mode rasant du laboratoire IPCMS de Strasbourg (voir Figure III-4). Le diffractomètre est de type Siemens D8. L'incidence rasante consiste à fixer l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon à une valeur constante α et à déplacer le détecteur sur le cercle goniométrique pour un angle 2θ (voir Figure III-5), les plans orientés selon l'angle de Bragg par rapport au faisceau incident vont diffracter et leurs positions sont données par la relation de Bragg suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III-1})$$

-
- d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans référencés par les indices de Miller (h,k,l)
- λ est la longueur d'onde des rayons X.
- θ l'angle de diffraction et n l'ordre de diffraction (voir Figure III-6). Pour les cristaux cubiques, comme les InN et GaN, la distance inter-réticulaire d_{hkl} , est donnée par la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{III-2})$$

où a est le paramètre de maille élémentaire du réseau.



Figure III-4: Image du diffractomètre d'IPCMS.

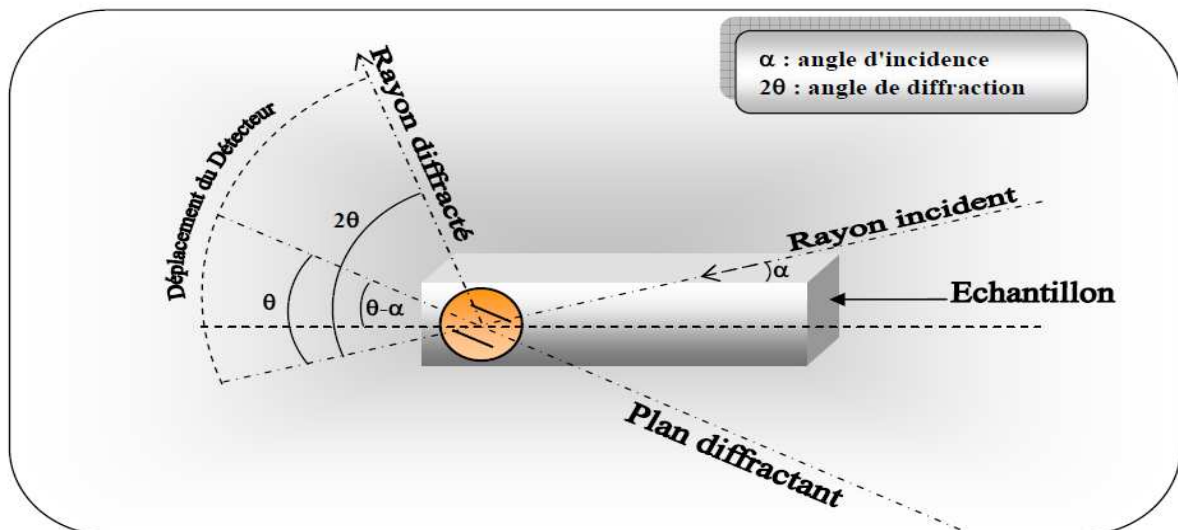


Figure III-5: Principe de la DRX sous incidence rasante.

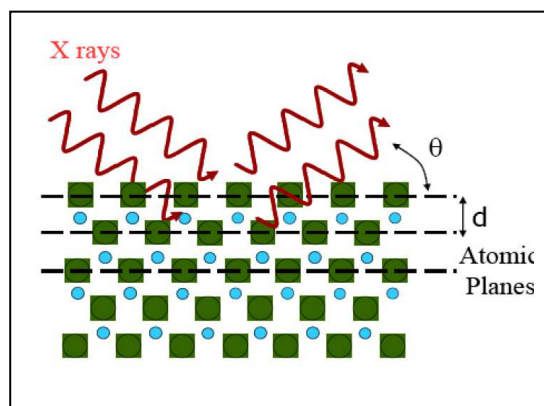


Figure III-6: Diffraction de faisceaux de rayons X en mode $\theta/2\theta$

III.3.2. Rétrodiffusion coulombienne (R.B.S.)

La rétrodiffusion coulombienne, connue sous le nom RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) [1], est une puissante méthode d'analyse qui sera beaucoup utilisée dans ce travail de thèse. Le principe de cette technique a été mis en évidence par Ernest Rutherford (1871-1937), puis il a été vérifié expérimentalement en 1913 par Geiger et Marsden [2].

Depuis, l'intérêt pour cette technique n'a cessé de croître, essentiellement en raison du caractère absolu de l'analyse quantitative qu'elle permet de faire.

La technique R.B.S. est aussi un moyen d'analyse non destructif. Elle permet de donner des informations sur une profondeur allant de quelques centaines d'angströms jusqu'à $1\mu m$.

Elle fournit des informations quantitatives et qualitatives sur la nature et la composition de l'échantillon à analyser.

A. Principe de la technique RBS

Le principe de la technique R.B.S. est schématisé sur la Figure III-7. Une particule incidente légère, chargée électriquement, de masse M_1 et d'énergie E_0 , entre en collision avec un atome de la cible de masse M_2 . En utilisant les lois de la conservation de l'énergie pour une collision élastique, on peut écrire :

$$E = K E_0 \quad (\text{III-3})$$

où K est le facteur cinématique défini au chapitre II,

$$K = \left(\frac{M_1 \cos(\theta) + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (\text{III-4})$$

- E_0 est l'énergie incidente, E est l'énergie après collision, et $\theta = \pi - (\theta_1 + \theta_2)$ étant l'angle de rétrodiffusion (voir Figure III-7). L'énergie E de l'ion incident à une profondeur x, est donnée par :

$$E = E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx_1} \right) dx_1 \quad (\text{III-5})$$

- D'une façon analogue, l'ion rétrodiffusé à une profondeur x sort de la cible avec une énergie E_1 :

$$E_1 = KE - \int_x^0 \left(\frac{dE}{dx_1} \right) dx_1 \quad (\text{III-6})$$

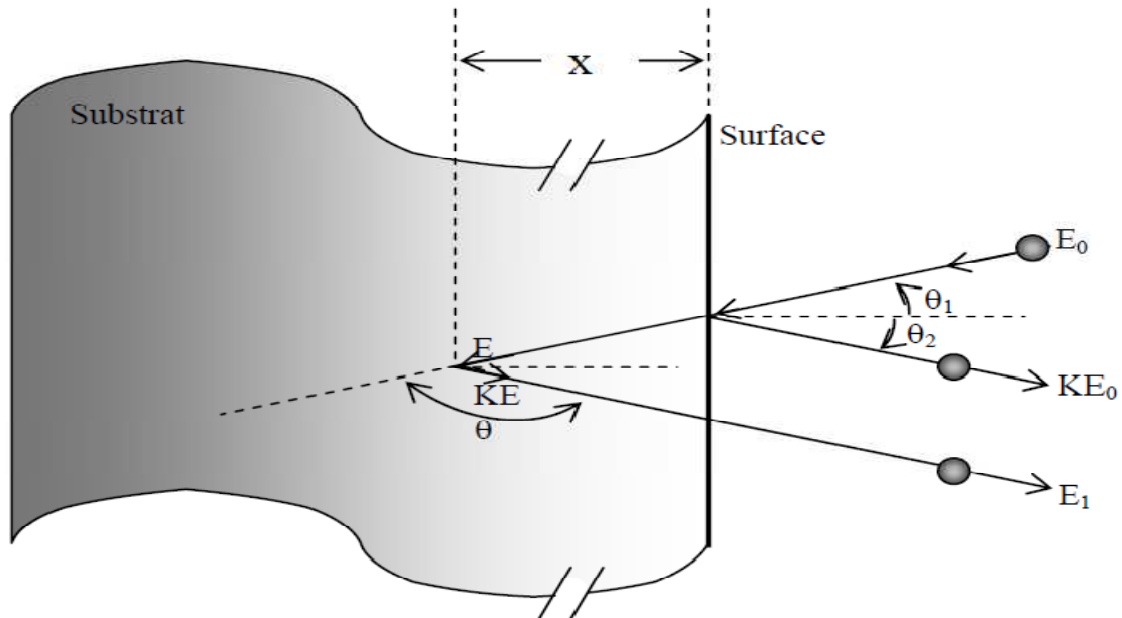


Figure III-7: Principe de rétrodiffusion des particules chargées (RBS)

B. Etude du spectre RBS

Un spectre RBS représente une répartition énergétique des ions rétrodiffusés (en général ce sont des ions He^+) (voir Figure III-8). Cette répartition permet d'avoir des informations liées à la nature des éléments présents dans la cible, des ions implantés et leurs doses, leurs profondeurs et même de savoir s'il y a une réaction entre certains éléments ou non.

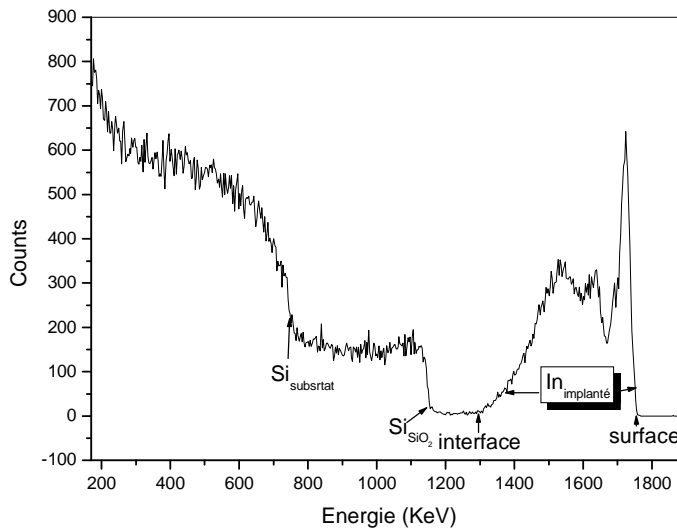


Figure III-8: Spectre RBS typique d'ions In implantés dans une couche SiO₂

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

Afin de déterminer la nature de chaque pic dans un spectre RBS, il faut en premier lieu faire un étalonnage du spectre en trouvant l'équivalence canaux-énergies. Ce qui consiste à trouver les paramètres Γ et B qui permettent de convertir les canaux en énergie suivant la relation :

$$E = \Gamma C + B \quad (\text{III-7})$$

E est l'énergie correspondant au canal C alors que Γ et B donnent respectivement la pente de cette droite en KeV/canal et l'énergie au canal zéro.

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

B.2. Détermination des paramètres d'implantation

La simulation du spectre RBS permet de déterminer les différents paramètres d'implantation comme la dose d'implantation, la nature des éléments implantés, leurs profils d'implantation, la profondeur projeté R_p et la déviation standard ΔR_p . Le logiciel le plus généralement utilisé est le RUMP (**R**utherford **U**niversel **M**anipulation **P**rogram) [3] développé par M. L. R. Doolittle. Ce dernier nous permet de déterminer les différents paramètres précédemment mentionnés. Le logiciel RUMP va créer lors de la simulation un spectre simulé, on ajuste les différents paramètres d'implantation jusqu'à l'obtention d'une bonne concordance entre les deux spectres (voir Figure III-9).

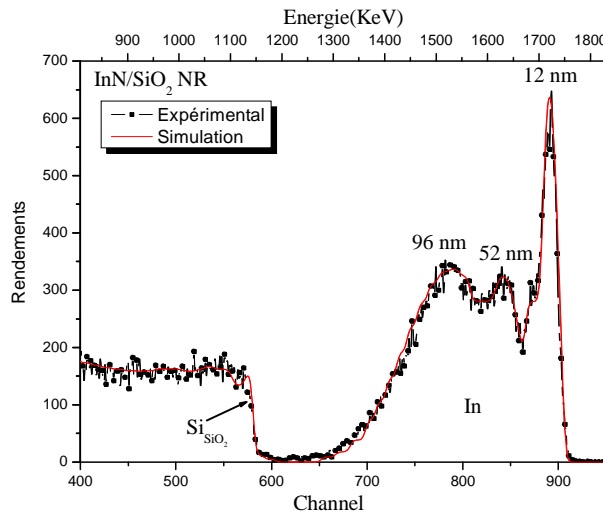


Figure III-9 : Simulation RBS sur un spectre d'In et N non recuit.

B.3. Détermination de la concentration de l'élément implanté

La concentration d'une impureté A, dans un substrat S, calculée à partir du spectre R.B.S. comme il est montré sur la Figure III-10, est donnée par

$$(Nt)_A = \frac{A_A \cdot \sigma_s(E_0)}{H_s \cdot \sigma_A(E_0)} \cdot \frac{\Gamma}{[\epsilon_0]_s} \quad (\text{III-8})$$

- où A_A est l'aire du pic (le nombre des ions α rétrodiffusés par l'élément A), H_s représente le rendement de rétrodiffusion sur le substrat en surface, $\sigma_s(E)$ est la section efficace de diffusion du substrat et $\sigma_A(E)$ est la section efficace de diffusion du dopant. Γ représente la pente de conversion obtenue lors de l'étalonnage de la chaîne de détection.
- La limite de détection de la technique RBS est estimée pour une énergie incidente de 2MeV par la relation suivante:

$$(Nt)_i = \left[\frac{Z(\text{substrat})}{Z(\text{dopant})} \right]^2 \cdot 10^{14} \text{ atome / cm}^2 \quad (\text{III-9})$$

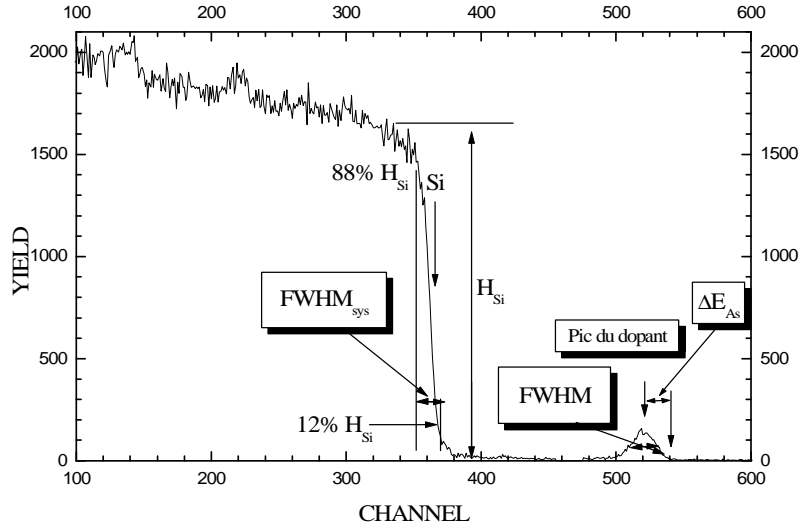


Figure III-10: Spectre de rétrodiffusion RBS en mode Random d'un échantillon de Silicium implanté à l'arsenic.

B.4. Détermination du parcours projeté

La technique RBS permet de déterminer le parcours projeté ou la profondeur de pénétration d'ions implantés qui est donné par:

$$R_p = \frac{\Delta E}{N_s [\varepsilon_0]_{dopant}^{substrat}} \quad (\text{III-10})$$

- où N_s est la densité atomique du substrat (at./cm^3), ΔE représente la variation associée à l'impureté convertie en énergie, cette variation étant due à la perte d'énergie dans le substrat, (voir Figure III-10). $[\varepsilon_0]_{dopant}^{substrat}$ est la section efficace d'arrêt du projectile dans le substrat, après rétrodiffusion sur un atome dopant.

B.5. Détermination de la déviation standard ΔR_p

La déviation standard dans R_p est donnée par :

$$\Delta R_p = FWHM (\text{corrigée}) / (2.355 N_s [\varepsilon_0]_{dopant}^{substrat}) \quad (\text{III-12})$$

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

La résolution en énergie du système est calculée à partir du front de montée du spectre du substrat, en considérant les hauteurs du spectre à 12 % et 88 % (voir Figure III-10). La dispersion en énergie du projectile est calculée à partir de l'équation de Bohr.

La correction dans la largeur à mi-hauteur est donnée par :

$$FWHM(\text{Corrigé}) = \sqrt{FWHM^2 - FWHM_{\text{SYS}}^2 - \Omega_B^2} \quad (\text{III-12})$$

- Bohr en 1915 [4] a estimé la valeur de la dispersion d'énergie dans un substrat d'épaisseur t par:

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 Z_2 N t \quad (\text{III-13})$$

- Où Z_1 est le nombre atomique du projectile incident, Z_2 est le nombre atomique de la cible, e représente la charge de l'électron et N est la densité de la cible. On met.

$$S^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 Z_2 N \quad (\text{III-14})$$

D'où la dispersion en énergie a la forme finale :

$$\Omega_B^2 = S^2 t \quad (\text{III-15})$$

B.6. Matériaux composés

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

$$\varepsilon^{A_x B_y} = x\varepsilon^A + y\varepsilon^B \quad (\text{III-16})$$

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

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos(\theta_1)} \varepsilon_{\text{in}}^{AB} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon_{\text{out},A}^{AB} \quad (\text{III-17})$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos(\theta_1)} \varepsilon_{\text{in}}^{AB} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon_{\text{out},B}^{AB} \quad (\text{III-18})$$

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

$$[\varepsilon]_A^{AB} = \frac{K_A}{\cos(\theta_1)} \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon^{AB}(K_A E_0) \quad (\text{III-19})$$

$$[\varepsilon]_B^{AB} = \frac{K_B}{\cos(\theta_1)} \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \varepsilon^{AB}(K_A E_0) \quad (\text{III-20})$$

B.7. Le rapport stœchiométrique

Pour calculer le rapport stœchiométrique du composé $A_x B_y$ à partir du spectre RBS, on peut utiliser la relation suivante :

$$\frac{x}{y} = \frac{A_A \sigma_B [\varepsilon]_A^{AB}}{A_B \sigma_A [\varepsilon]_B^{AB}} = \frac{A_A Z_B^2 [\varepsilon]_A^{AB}}{A_B Z_A^2 [\varepsilon]_B^{AB}} \quad (\text{III-21})$$

- où A_A et A_B représentent l'aire des pics des éléments A et B respectivement.

B.8. Accélérateur Van de Graaff

L'accélérateur de particules chargées est un équipement lourd permettant tous les types d'analyses dites « nucléaires » : RBS/Canalisation, ERDA, PIXE et NRA. L'accélérateur utilisé au sein du laboratoire ICUBE/Strasbourg est de type Van de Graaff, Modèle KN 4000 horizontal (voir Figure III-11). Il permet de délivrer un faisceau de particules chargées monoénergétique de protons (H^+), alpha (He^+) ou de deutons (D^+) dans une gamme d'énergie allant de 1 à 4 MeV. Les principaux composants de l'accélérateur sont représentés dans la Figure III-12. Il est constitué essentiellement de:

- ✓ **Le générateur de tension:** constitué principalement d'une courroie qui transporte les charges (électrons) entre la masse et l'électrode haute tension.
- ✓ **La source:** dans la source (située au terminal) on injecte sous faible pression le gaz (hydrogène, deutérium, hélium) emmagasiné dans des bouteilles. Le gaz est ionisé par une décharge haute fréquence.
- ✓ **Le Tube accélérateur:** est constitué d'un empilement d'électrodes équipotentielles percées qui diminuent progressivement la tension du terminal. On y injecte les ions, qui, en atteignant la masse, ont une énergie cinétique bien déterminée.
- ✓ **L'extension:** elle est constituée par plusieurs tubes métalliques sous vide reliant les différents éléments installés sur le parcours du faisceau (vannes - lentilles – aimants).
- ✓ **Les équipements annexes:** ils sont destinés à assurer le bon fonctionnement de l'accélérateur (pompes primaires, pompes secondaires,...)

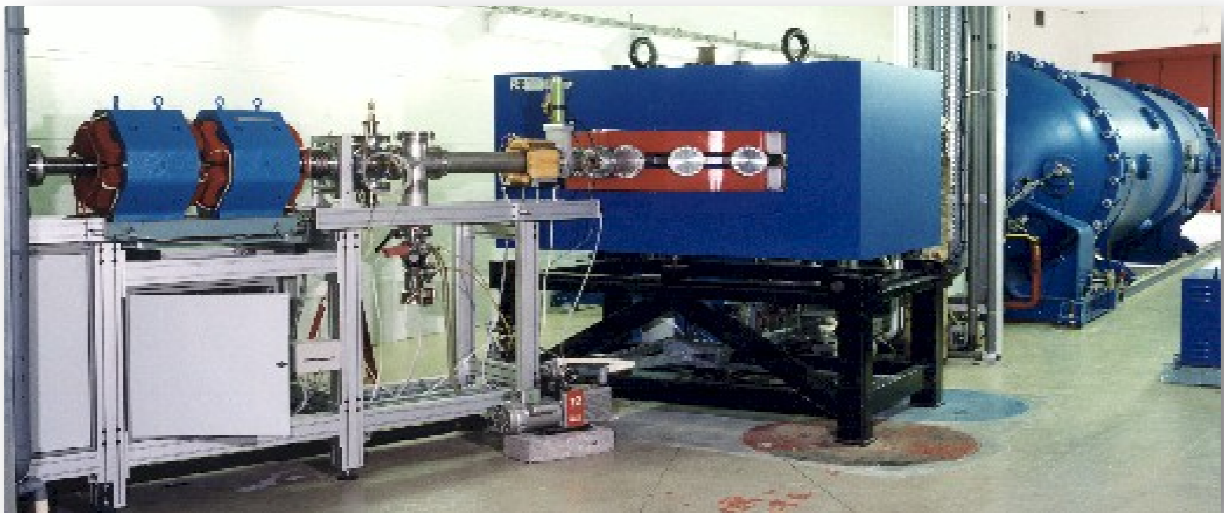


Figure III-11: Accélérateur Van de Graaff KN 4000 horizontal

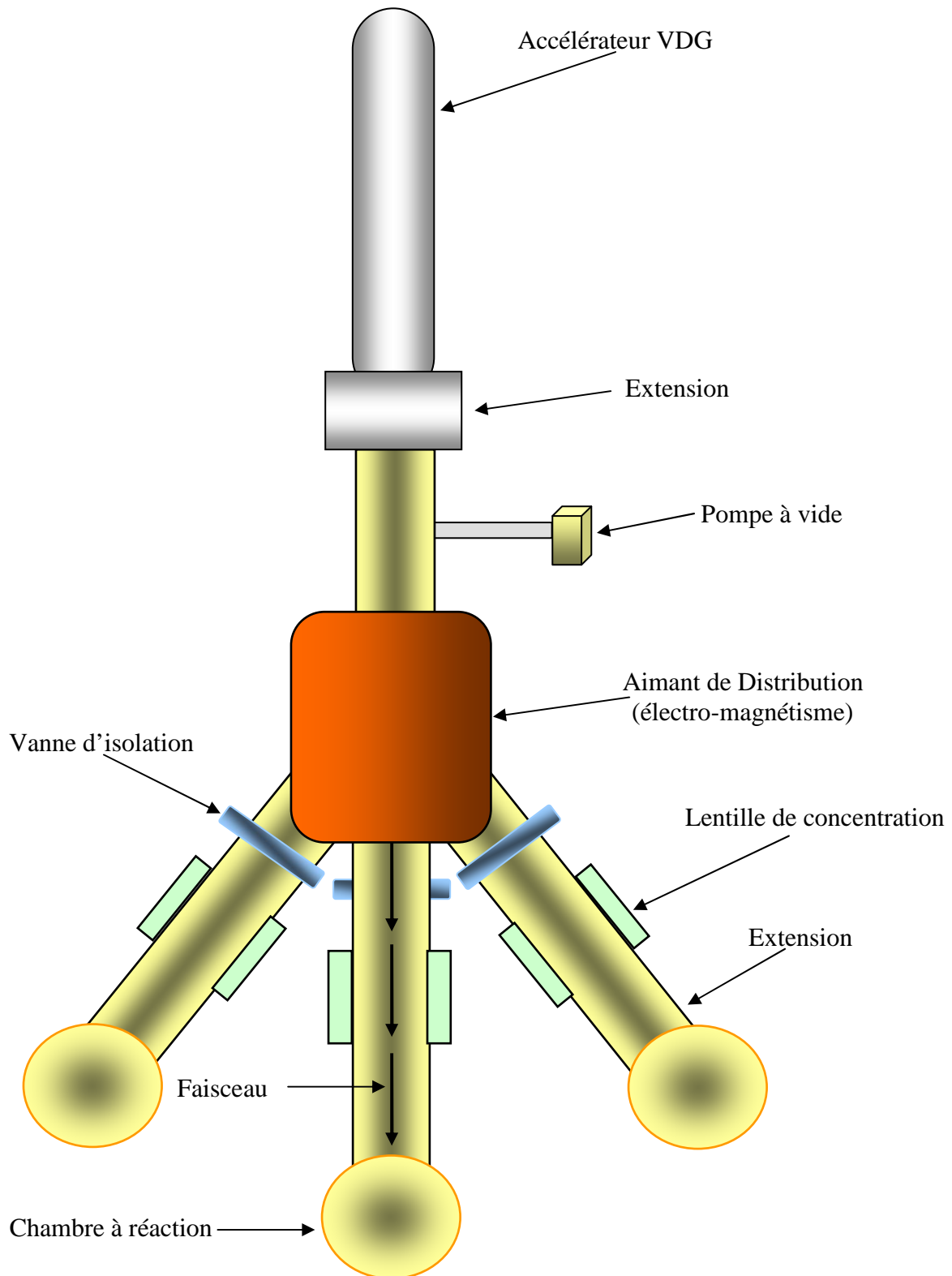


Figure III-12: Schéma de l'ensemble de l'accélérateur électrostatique de particules Van de Graaff avec les trois extensions et chambre à réaction.

III.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La technique AFM se sert d'un cantilever (micro-levier) en Si ou SiN (voir Figure III-13) avec une pointe très fine pour mesurer la force entre la pointe et la surface. En ajustant la hauteur entre la pointe et la surface, à l'aide de pieds piézoélectriques et un système électronique de feedback, une force constante est maintenue sur la pointe pendant son balayage sur la surface. Ce mode de fonctionnement du microscope s'appelle «mode contact».

Des microscopes peuvent aussi fonctionner dans le «mode tapping» dans lequel l'appareil ajuste la distance entre la pointe et l'échantillon pour garder une fréquence de vibration constante. Ce mode permet de suivre la forme en relief de la surface. Dans ce mode la phase des vibrations, pour une fréquence constante, dépend des propriétés locales mécaniques et chimiques à la surface donnant la possibilité de faire des images (images de phase) avec un contraste chimique à l'échelle nanométrique. L'appareil travaille sous atmosphère normale et peut, dans les meilleurs des cas, atteindre une résolution en profondeur de 0,1 nm et une résolution latérale de 1 nm.

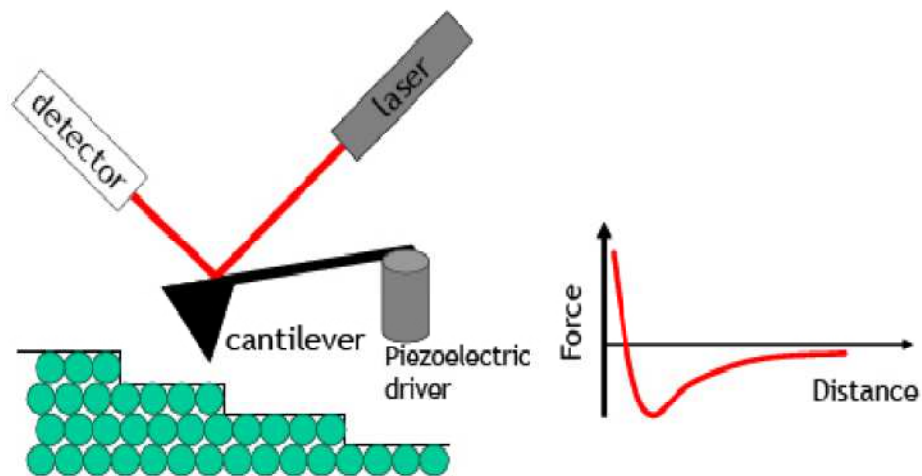


Figure III-13: Principe de l'microscopie à force atomique.

III.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique, basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle est utilisée pour des études morphologiques (observation et métrologie d'objets et de nano objets), pour la détermination de la microstructure et de la composition chimique des phases des matériaux analysés. Nous avons utilisé le MEB du laboratoire IPCMS/Strasbourg. Le schéma de principe d'un MEB est illustré sur la Figure III-14.

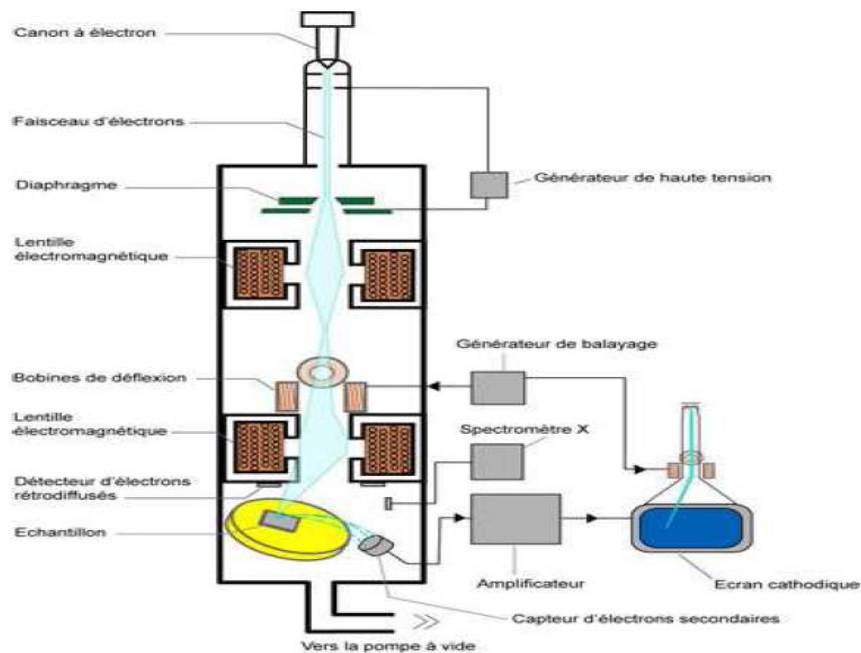


Figure III-14: Schéma du principe d'un microscope à balayage (MEB).

III.3.5. Microscopie Électronique en Transmission (TEM)

A. Principe du TEM

Un microscope électronique en transmission (pour Transmission Electron Microscope (TEM)), opère sur les mêmes principes qu'un microscope optique mais utilise les électrons au lieu de la lumière. C'est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Le premier microscope à transmission a été construit par RUSKA en 1932 qui a reçu le Prix Nobel pour cette découverte en 1986.

Dans le microscope électronique à transmission on bombarde un échantillon mince (épaisseur de l'ordre du micron) avec des électrons d'énergie voisine de 100 KeV et on étudie les électrons transmis. En traversant l'échantillon, ces électrons subissent :

- ✓ des collisions élastiques avec les noyaux des atomes qui donnent lieu à des changements de trajectoires pratiquement sans perte d'énergie (diffusions élastiques).
- ✓ des collisions inélastiques avec perte d'énergie au cours desquelles les électrons incidents excitent ou éjectent les électrons de la cible (diffusions inélastiques).
- ✓ des diffractions sur le réseau si le matériau est cristallin.

On peut obtenir une image en focalisant ces électrons sur un écran fluorescent avec une lentille (objectif). En effet, si on place un diaphragme après l'objectif et si une particule diffusante se trouve dans l'échantillon, seule une partie des rayons diffusés sera transmise et l'intensité de l'image sera plus faible. Cette image s'appelle image de microstructure en champ clair. Le microscope utilise et de type Topcon 002B- du laboratoire IPCMS de Strasbourg (voir Figure III-15).

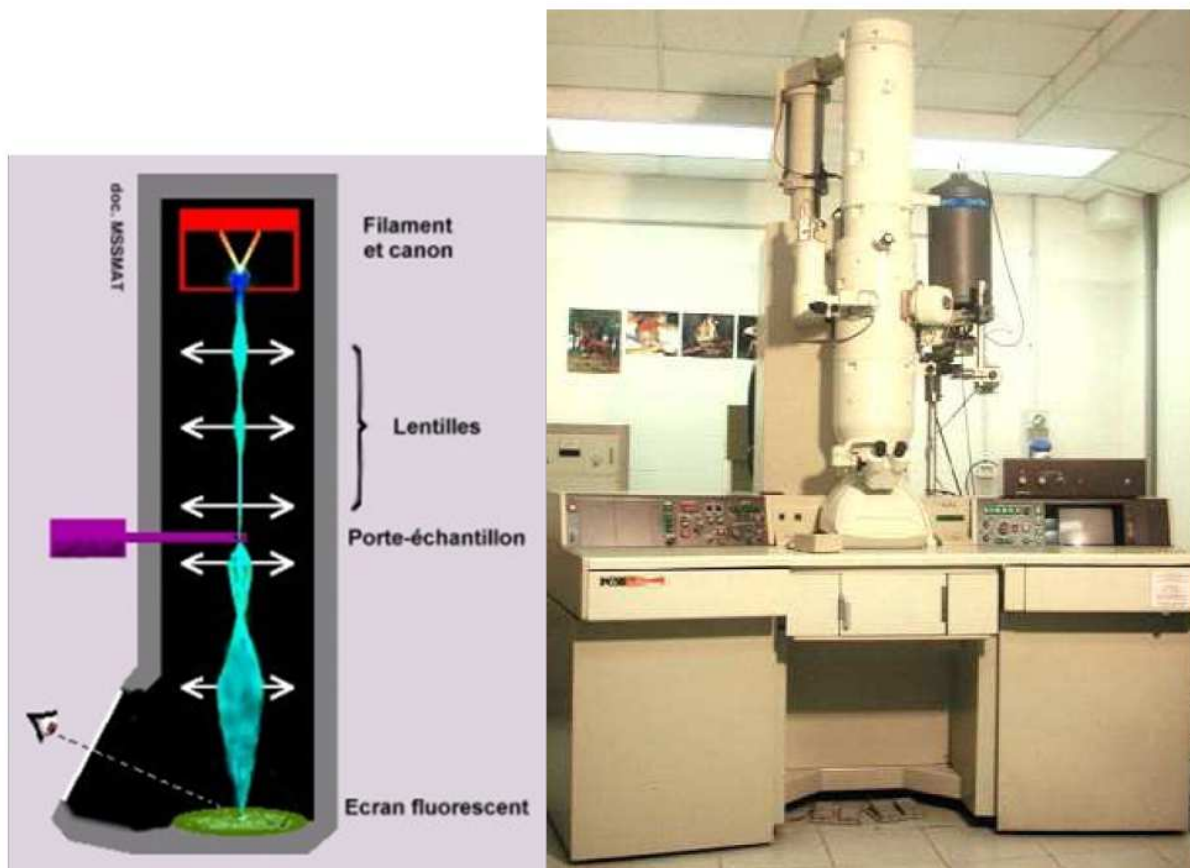


Figure III-15: Schéma de principe du MET (à gauche), photo du dispositif utilisé MET TOPCON EM-002B.

B. Préparation des lames par la technique de polissage par tripode

La préparation des lames est d'une importance majeure pour les observations MET. A cet effet il est nécessaire de préparer et d'obtenir des lames très minces de quelques dizaines de nanomètres avec une surface d'une haute qualité optique. Etant impérativement transparentes pour les électrons, les lames doivent donc avoir des surfaces sans microfissures et sans rayures, l'obtention d'une lame de telle qualité nécessite un polissage adéquat. Pour cette raison, nous avons utilisé la technique de polissage mécanique dite « TECHNIQUE TRIPODE ». Cette technique a initialement été mise au point et développée par Klepeis et al [5]. Dans les laboratoires d'IBM Fishkill (NY). Le polissage par la technique tripode est un polissage exclusivement mécanique. Comme son nom l'indique, on utilise dans cette technique un tripode (voir Figure III-16). La Figure III-17 montre un échantillon préparé par cette méthode collé à un porte échantillon circulaire en cuivre.



Figure III-16: Tripode utilisé pour la préparation des lames pour observation MET.



Figure III-17: Montage de l'échantillon sur la grille en cuivre.

III.3.6. Spectroscopie Raman

Le spectromètre Raman permet de trouver les différents modes de vibration des échantillons afin de vérifier la formation de certain composé et de leur qualité structurale et stoechiométrique. Le spectromètre Raman que nous avons utilisé est celui du laboratoire ICUBE de Strasbourg de type Labram (Jobin-Yvon) équipé d'un détecteur CCD et de trois sources excitatrices : un laser He-Ne (633 nm, 15mW), un laser Argon (514,5 nm, 20 mW)) et une diode laser NIR (785 nm, 40 mW) (voir Figure III-18).

Ce laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope, la tache de focalisation de la lumière a un diamètre de $0,86 \mu\text{m}$ (diamètre de col) avec un objectif du grossissement $\times 100$ (pour $\lambda = 532\text{nm}$). La résolution spectrale est d'environ $1,1 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant le réseau 1800 traits/mm.

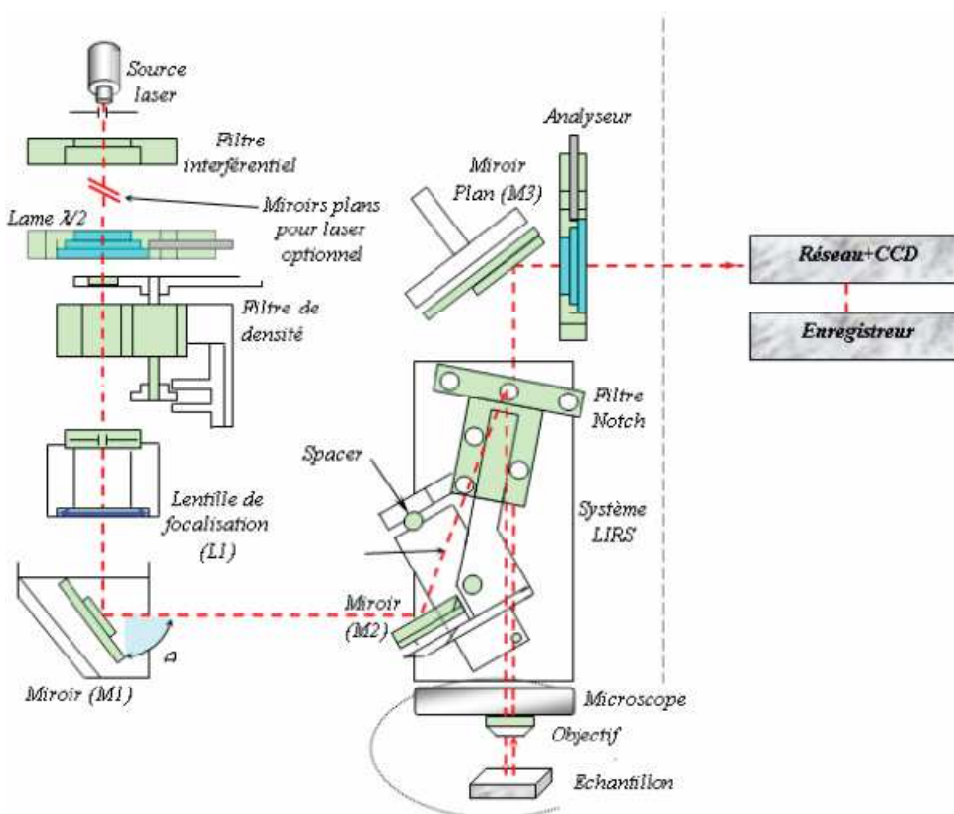


Figure III-18: Principe du fonctionnement du spectromètre Raman.

III.3.7. Photoluminescence

Pour la mesure de la photoluminescence (PL) à la température ambiante, nous avons utilisé le spectrofluoromètre modèle SPEX F112AI (Figure III-19) du laboratoire ICUBE. Il est constitué de trois parties séparées, en plus de la source et du détecteur. Les trois parties du spectrofluoromètre sont :

- **Le monochromateur d'excitation:** il permet de sélectionner une seule longueur d'onde (rayonnement monochromatique) pour exciter l'échantillon (spectre d'excitation).
- **Le compartiment pour l'échantillon :** il permet de placer (fixer), l'échantillon sur un support adapté.
- **Le monochromateur d'émission:** il permet d'enregistrer la lumière émise par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde (spectre d'émission).
- Aussi, pour réaliser les mesures PL, on a besoin d'une source de rayonnement. Dans notre cas, nous avons utilisé deux sources :
- **Lampe xénon:** cette lampe génère une lumière blanche dont le spectre caractéristique, dans l'intervalle 240-600 nm.
- **Laser:** la source laser émet deux longueurs d'ondes de 355nm et 532 nm. L'enregistrement est contrôlé automatiquement par un ordinateur à l'aide d'un logiciel spécial (DATAMAX) et permet de
- visualiser en temps réel les mesures. Il y a plusieurs types d'acquisition, mais dans nos mesures, on a utilisé uniquement le mode d'acquisition émission ou le mode d'acquisition excitation.



Figure III-19: Spectrofluoromètre SPEX F112AI

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation de nos échantillons, nous avons détaillé un peu quelques techniques et leurs principe théoriques vu leur importance dans notre travail de thèse. Dans le prochain chapitre, nous parlerons sur les méthodes Ab-initio et les principales approximations utilisées et leurs bases théoriques.

III.5. Références

- [1] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, "*Backscattering Spectrometry* Académie Press New York", k (1978).
- [2] H. Geiger, E. Marsden, "*The laws of Defl exion of alpha-Particles through Large Angles*", Phil. Mag, 27 (1913) 604-623.
- [3] L.R. Doolittle, "*A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis*", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 15 (1986) 227-231.
- [4] N.Bohr, "*On the decrease of velocity of swiftly moving electrified particles in passing through matter*", Philosophical Magazine, 30 (1915) 581-612.
- [5] J.S. Klepeis, J.P. Benedict, R. Anderson, "*Specimen preparation for transmission electron microscopy of materials*", ed. BRAVMAN et al., MRS Symposium Proceedings,, 115 (1988) 179.

Chapitre IV : Méthodes Ab-initio

IV.1. Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre les notions de base de la théorie DFT, à savoir les théorèmes d'Hohenberg et Khon et l'approche de Khon-Sham, ainsi que les approximations LDA, GGA, EV-GGA et mBJ et leurs différentes versions qui peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie d'échange-corrélation. La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre les n équations de Khon-Sham correspondant à n électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif en utilisant la méthode du champ auto-consistant. Nous allons détailler la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW utilisée dans ce travail.

IV.2. Equation de Schrödinger

Obtenir des prédictions à partir des calculs ab-initio passe par la détermination de la fonction d'onde du système étudié. Les concepts de la chimie quantique sont issus de la physique quantique appliquée aux systèmes moléculaires. Le but est de décrire un système composé de M noyaux et N électrons par une fonction de leurs coordonnées c'est la fonction

$$\psi = \psi(X_1, X_2, \dots, X_N; R_1, R_2, \dots, R_M) \quad (\text{IV. 1})$$

Les grandeurs physiques observables sont obtenues à l'aide de l'opérateur que l'on applique à la fonction d'onde. Cette dernière, par définition, décrit entièrement un système de particules dans un état donné. Elle est la résolution de l'équation de Schrödinger pour ce système:

$$H\psi = E\psi \quad (\text{IV. 2})$$

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

Pour un système moléculaire à (ions, électrons)

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

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

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

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

U_{ee} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

La solution de l'équation (IV.2) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

IV.3. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [1, 2], également connue sous le nom d'approximation adiabatique, est une technique utilisée en chimie quantique. La masse du noyau étant largement plus grande que la masse de l'électron, la position du noyau prise comme constante avec cette approximation ; le mouvement des électrons peut ainsi être considéré comme découplé du mouvement du noyau, ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. Cette technique, qui fournit une bonne approximation est devenue une des fondations de l'étude des systèmes moléculaires.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les interactions noyaux-noyaux sont éliminés. Les équations du mouvement de Newton sont résolues pour les noyaux et les électrons sont traités de façon quantique, c'est à dire qu'il faut résoudre l'équation de Schrödinger électronique à N électrons :

$$\left\{ - \sum_{\text{electrons}} \frac{\nabla_e^2}{2} + U_{e-n}(r) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right\} \Psi = E_{el} \Psi \quad (\text{IV. 4})$$

L'énergie totale est la somme des contributions électroniques et des noyaux. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree [3].

IV.4. Approximation de Hartree-Fock

Partant du constat presque trivial qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on sait traiter le cas d'un atome avec un seul électron, il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome complexe sur la base du cas mono électronique : H_1^1 . Une des premières tentatives fut celle de Hartree [3] qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono électroniques.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \quad (\text{IV. 5})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin; en d'autres termes le principe

d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ζ doit être introduite, elle prend la valeur $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. Pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [4, 5] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique Ψ est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono électroniques ψ_i

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{IV. 6})$$

Où $\psi_j(x) = \varphi_j(r_j)\chi(\zeta_j)$ avec ζ_j la variable de spin $\left(\pm \frac{1}{2}\right)$ et où les fonctions de spin sont orthonormées : $\alpha_i(\zeta_i)\alpha_j(\zeta_j) = \delta(\zeta_i, \zeta_j)$.

En remplaçant la fonction et l'hamiltonien par leurs expressions, en tenant compte des conditions d'orthonormalisation de chaque fonction d'onde (fonction de spin comprise) on montre que l'énergie électronique peut s'écrire :

$$E_e = \sum_j \varphi_j^*(r) \left(-\frac{1}{2} \Delta_r + V_C(j) \right) \varphi_j(r) dr^3 + E_H + E_X \quad (\text{IV. 7})$$

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

Où l'on a posé :

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{IV. 8})$$

et

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\zeta_i, \zeta_j) \int \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{IV. 9})$$

(Intégrales d'échanges)

Pour s'assurer ensuite que Ψ correspond bien à l'état fondamental d'énergie minimum E_{HF} on procède à un calcul variationnel qui conduit à résoudre l'équation aux valeurs propres suivante :

$$-\frac{1}{2} \Delta \varphi_j(r) + (V_C(r) + V^H(r) + V_j^X(r)) \varphi_j(r) = \varepsilon_j \varphi_j(r) \quad (\text{IV. 10})$$

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

$$V^H(r) = \int \frac{\varphi_i^*(r') \varphi_i(r')}{|r-r'|} dr'^3 \quad (\text{IV. 11})$$

et le potentiel d'échange :

$$V_j^*(r) = \int \frac{n_j^*(r, r')}{|r-r'|} dr'^3 \quad (\text{IV. 12})$$

avec la densité d'échange définie par :

$$n_j^*(r, r') = - \frac{\sum_i \delta(\zeta_i, \zeta_j) \varphi_i^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j^*(r) \varphi_j(r')}{\varphi_j^*(r) \varphi_j(r')} \quad (\text{IV. 13})$$

Où

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

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

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

$$\sum_j \int \varphi_j^* (T_j + V_C(j)) \varphi_j d\tau_j = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (\text{IV. 14})$$

ce qui donne pour l'énergie totale :

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (\text{IV. 15})$$

à laquelle on ajoute une énergie E_Z , énergie d'interaction entre noyaux afin d'obtenir l'énergie totale du système.

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono électronique de façon auto cohérente : à partir d'un ensemble d'états initiaux. Cette méthode qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendu que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant ψ comme une somme de déterminants de Slater.

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

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

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une formulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [6] et Fermi [7]. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de la structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Notons qu'il est attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales ou à la limite si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques.

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à N électrons en interaction, comme une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ .

$$E = E(\rho) \tag{IV. 16}$$

Hohenberg et Kohn [8] ont montré que la densité de l'état fondamental n'est autre que la densité qui minimise $E(\rho)$, et toutes les autres propriétés sont des fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{IV. 17}$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin haut et bas.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \tag{IV. 18}$$

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

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

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (IV. 19)$$

où $F(\rho)$ est une fonction universelle qui ne dépend pas du système et V_{ext} est le potentiel créé par les noyaux.

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

$$F(\rho) = T(\rho) + W(\rho) \quad (IV. 20)$$

où T est l'énergie cinétique et W le terme d'interaction électronique. $W(\rho)$ peut lui même s'écrire comme un terme de Hartree-Fock représentant l'énergie électrostatique classique d'une densité de charge ρ , plus des termes quantiques E_{xc}

$$W(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}(\rho) \quad (IV. 21)$$

Et l'énergie totale devient

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + E_{xc}(\rho) \quad (IV. 22)$$

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

IV.5.1. Equations de Kohn et Sham

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction un autre système modèle où les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham [9] qui est en fait une équation de Schrödinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique $\rho(r) = \sum_i \psi_i(r)^* \psi_i(r)$ couplage inclus dans la solution obtenue d'une manière itérative. Pour l'expansion d'orbitales en termes de base de fonctions d'ondes, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ce choix fixé, les orbitales sont utilisées pour trouver une meilleure densité ρ à travers le cycle auto-cohérent. Kohn et Sham. ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto cohérente (self consistent) de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger, appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \right\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (IV. 23)$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (IV. 24)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (IV. 25)$$

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (IV. 26)$$

et

$$V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (IV. 27)$$

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

$$E(\rho) = \sum_{ioccup} \varepsilon_i - \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{XC}(\rho) - \int V_{XC}(r)\rho(r)dr \quad (IV. 28)$$

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

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange et de corrélation est l'approximation de la densité locale LDA [8-10]. Cette approximation part de l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons a la même densité que celle du point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [11]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité varie de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme la sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [12, 13]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%). Dans ce cas l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r))dr \quad (IV. 29)$$

Avec :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_{XC}^{hom}(\rho(r)) \quad (IV. 30)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{\text{hom}}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (\text{IV. 31})$$

Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{IV. 32})$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

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

$$E_{xc} = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{IV. 33})$$

A. L'approximation de Ceperly et Alder

Dans cette approximation l'énergie $\varepsilon_x(\rho)$ est considérée comme étant l'énergie de Dirac:

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV. 34})$$

avec

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV. 35})$$

ce qui donne:

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV. 36})$$

L'énergie de corrélation ε_c est paramétrisée par perdew et zunger [14] par un calcul de Monte Carlo. Ainsi en posant :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV. 37})$$

a) pour $r_s < 1$:

$$\varepsilon_c = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s \quad (\text{IV. 38})$$

b) pour $r_s \geq 1$:

$$\varepsilon_c = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.334 r_s} \quad (\text{IV. 39})$$

B. L'approximation de Hedin et Lundqvist

L'approximation e de Hedin et Lundqvist [15] est la plus usitée , pour déterminer séparément les termes d'échange et de corrélation.

Pour le terme d'échange, il est donné par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi \alpha r_s} \quad (\text{IV. 40})$$

Ou r_s est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)} \quad (\text{IV. 41})$$

Le terme du potentiel d'échange prend la forme suivante :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \varepsilon_s(r_s) \quad (\text{IV. 42})$$

L'énergie de corrélation est exprimée comme :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{ce^2}{2} \left[(1 + X^2) \text{Log}(1 + 1/X) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{IV. 43})$$

$A=21$, $C=0,045$ et $X = \frac{r_s}{A}$

Le potentiel de corrélation est donné par :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{Ce^2}{2} \text{Log}\left(1 + \frac{1}{X}\right) \quad (\text{IV. 44})$$

Pour la corrélation, il n'existe pas d'expression analytique, même dans l'approximation du gaz homogène. Une expression analytique en été déduite par interpolation par Vosko, Wilk et Nusair [16, 17]. C'était la fonctionnelle locale la plus utilisée pour la corrélation jusqu'en 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew et Wang [18].

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

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et de corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. La GGA[19, 20] permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Dans cette approche, l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par :

$$E_{XC}^{GGA} = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (IV. 45)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation [21, 22] Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur corrige par fois la LDA [23, 24].

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

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [25] a été récemment publiée par Tran et Blaha [26]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémente dans la dernière version du code ab-initio WIEN2K.

Tran et Blaha [27] ont testé le potentiel d'échange propose par Becke et Johnson (BJ) [25] qui à été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte *c.-a.-d.* Le potentiel effectif optimise (OEP) « the Optimized Effective Potentiel (OEP) ». Ils ont constate que l'utilisation du potentiel BJ combine au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [26] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus couteuses (a cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [28-30] et la méthode GW [31-33].

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [26] a la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ} = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \frac{\sqrt{2t_\sigma(r)}}{\rho_\sigma(r)} \quad (IV. 46)$$

Où $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$ est la densité des électrons, $t_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla\psi_{i,\sigma}^* \nabla\psi_{i,\sigma}$

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right) \quad (\text{IV. 47})$$

est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [34] qui a été propose pour modéliser le potentiel coulombien crée par le trou d'échange. Le terme x_{σ} dans l'équation IV.47 a été déterminé a partir de ρ_{σ} , $\nabla\rho_{\sigma}$, $\nabla^2\rho_{\sigma}$ et t_{σ} tandis que le terme b_{σ} a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{IV. 48})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation IV.46, c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho_{\sigma}(r)}{\rho(r)}$ [26]:

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{\nabla\rho(r')}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV. 49})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0,012$ (sans dimension) et $\beta=1,023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation IV.46 a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA,

$U_x^{LDA} = -\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_{\sigma})^{\frac{1}{3}}$ (Quelque soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. En plus,

le potentiel BR $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [10] ($U_{x,\sigma}^{BR} \approx U_{x,\sigma}^{Slater}$). Il en résulte que le potentiel BR se réduit à 3/2 du

potentiel U_x^{LDA} , et le second terme de l'équation IV.46 (sans $(3c-2)$) se réduit en $-\frac{1}{2} U_x^{LDA}$ puisque

$$t_{\sigma} = \left(\frac{3}{20} \right) (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_{\sigma})^{\frac{5}{3}} \text{ pour une densité constante.}$$

Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit. En variant c pour un matériau donné, il a été constaté [26] que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c . Spécifiquement, pour les solides ayant des petits gaps, c_{opt} (la valeur de c qui mène à un accord parfait par rapport à l'expérience) s'étends de 1,1 à 1,3 alors que pour les solides d'un gap plus large, c_{opt} est plus grand (sa valeur varie de 1,4 à 1,7).

En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Scéenne Hybrid Functional, HSE) [35], Tran et Blaha [26] ont utilisé l'équation IV.46 pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation IV.46 est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange « exacte » est donnée par c .

IV.5.5. La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité

La résolution des équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la Figure IV-1. En introduisant une densité de départ ρ^{in} , l'équation séculaire $(H - \epsilon_i S)C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation IV-28, si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \tag{IV. 50}$$

i : représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

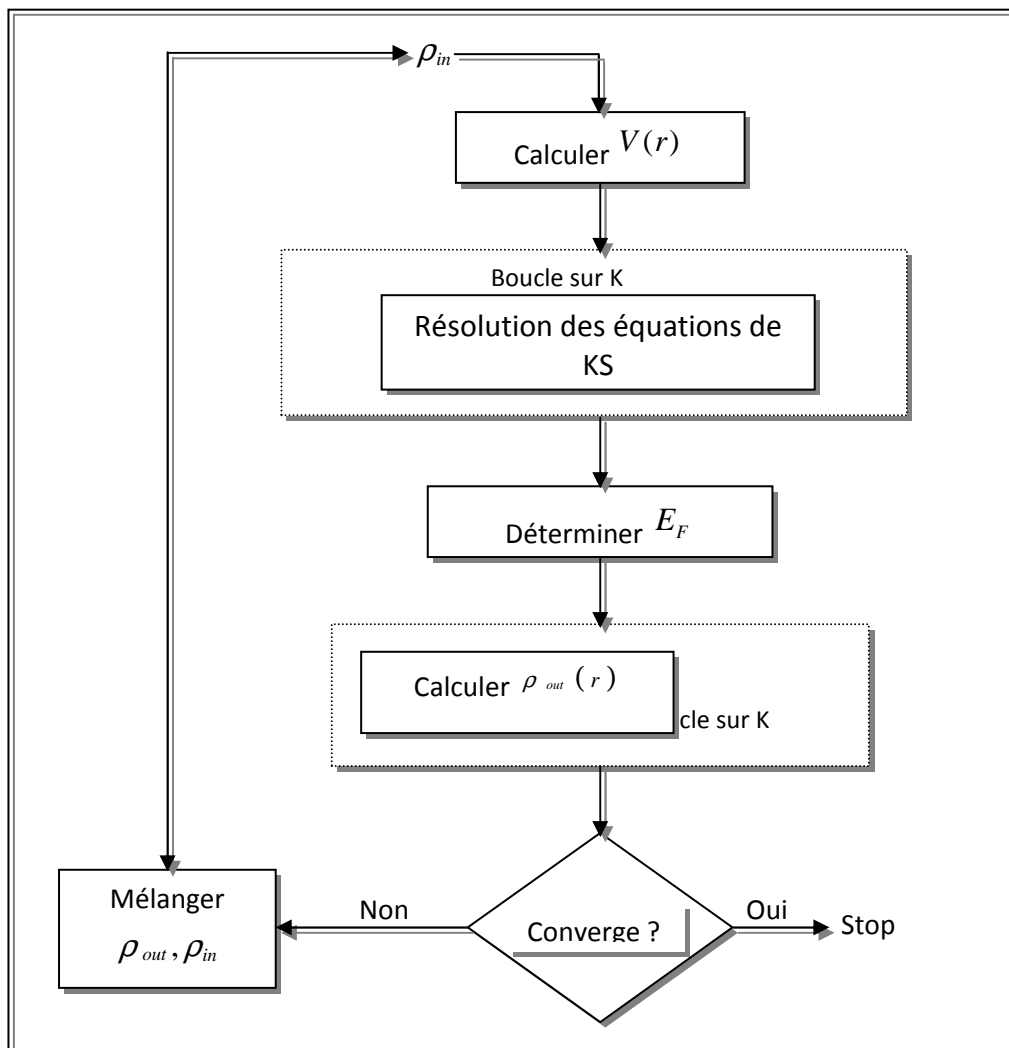


Figure IV-1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [36], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [37, 38] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [39]).

Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{jm} V_{lm}(r) Y_{jm}(r) & \text{a l'intérieur de sphère} \\ \sum_K V_K e^{ikr} & \text{a l'extérieur de sphère} \end{cases} \quad (\text{IV. 51})$$

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

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

IV.6.1. La méthode APW

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article[37]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle Figure IV-2.

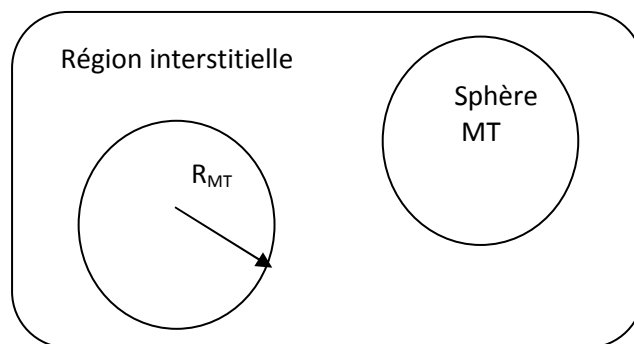


Figure IV-2: Potentiel «Muffin-Tin.»

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{fm} \left[A_{fm} U_f(r) + B_{fm} \dot{U}_f(r) \right] Y_{fm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (IV. 52)$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{fm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{fm} .

La fonction $U_f(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_f \right\} r U_f(r) = 0 \quad (IV. 53)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_f l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [36] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (IV. 54)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation IV.54 et en l'intégrant par parties.

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

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

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

$$A_{fm} = \frac{4\pi i^f}{\Omega^{1/2} U_f(R_\alpha)} \sum_G C_G j_f(k+g|R_\alpha) Y_{fm}^*(K+G) \quad (IV. 55)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{fm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_f sont appelés les coefficients variationnels de la

méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_f(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (IV.55). En effet, suivant la valeur du paramètre E_f , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [40] et par Andersen [36]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_f(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_f(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

IV.6.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_f(r)Y_{f m}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_f Y_{f m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_f sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_f Y_{f m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E_f \right\} r\dot{U}(r) = rU_f(r) \quad (\text{IV. 56})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_f et \dot{U}_f assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{f m} \left[A_{f m} U_f(r) + B_{f m} \dot{U}_f(r) \right] Y_{f m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{IV. 57})$$

où les coefficients $B_{f m}$ correspondent à la fonction \dot{U}_f et sont de même nature que les coefficients $A_{f m}$. Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme

dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_f diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_f et de l'énergie E_l .

$$U_f(E, r) = U_f(E_f, r) + (E - E_f) \dot{U}_f(E, r) + O((E - E_f)^2) \quad (\text{IV. 58})$$

où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_f)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_f)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_f , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_f est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_f sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW. Takeda et Kubler [41] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{f1} proche de E_{f2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [42] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

IV.7. Considérations techniques du WIEN2k

Le code WIEN2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [43]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [44, 45], les systèmes supraconducteurs à haute température [46], les minéraux [47], les surfaces des métaux de transition [48], les oxydes non ferromagnétiques [49] et les molécules [50].

Le code WIEN2K est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELLSCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la Figure IV-3, le calcul se fait en trois étapes:

IV.7.1. Initialisation

Pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

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

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

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

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

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

IV.7.2. Calcul SCF

Le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

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

IV.7.3. Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

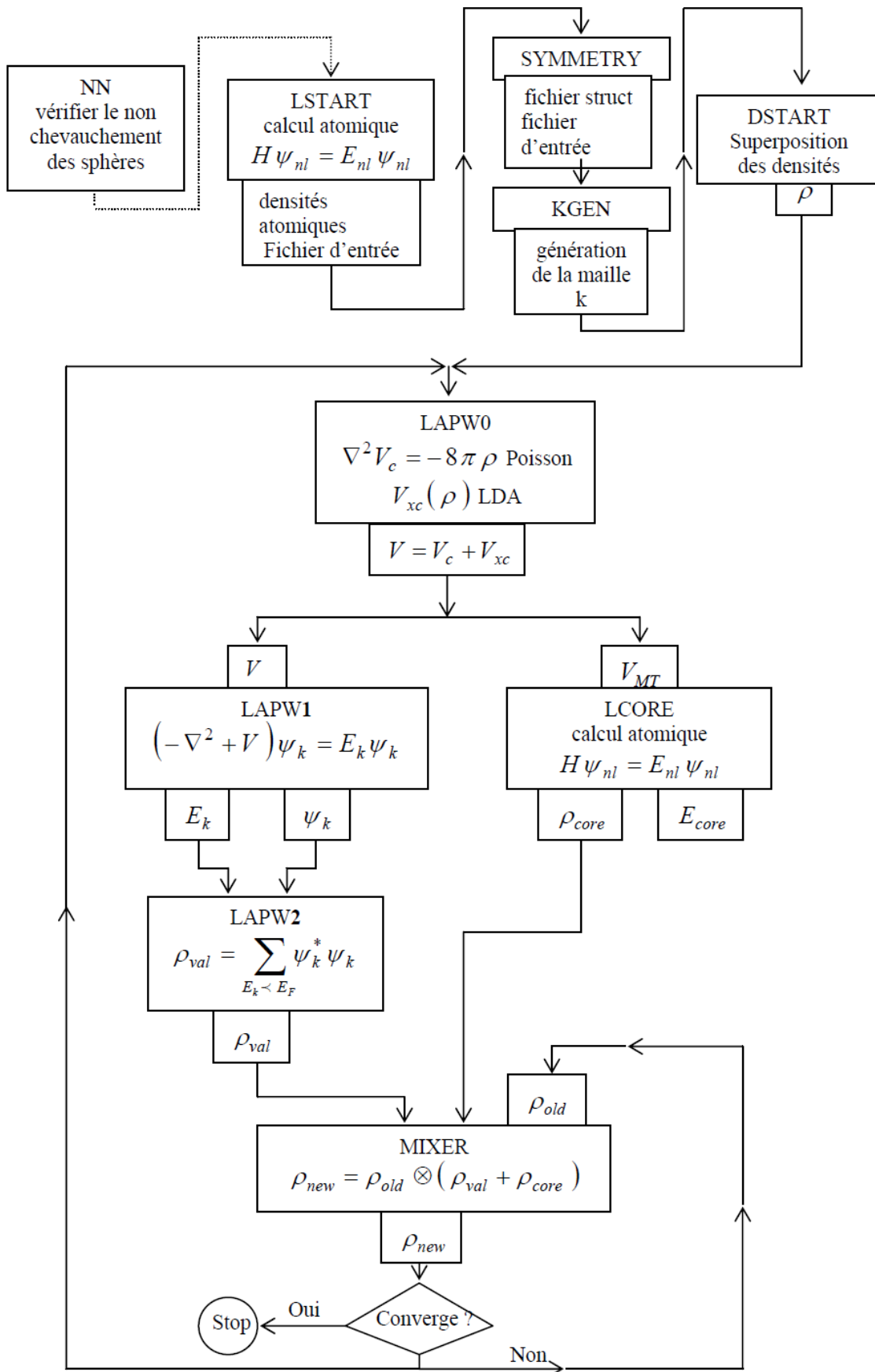


Figure IV-3: Le code WIEN2K.

IV.8. Conclusion

La théorie de la DFT mise en place par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 60 permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Cette théorie très répandue en physique du solide est utile pour évaluer finement les propriétés des matériaux à l'échelle atomique.

Pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'nitride d'indium, nous avons utilisé le code WIEN2k. Lequel est l'implémentation de la méthode des ondes planes augmentées et linéarités (FP-LAPW). Elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui traite le phénomène de l'échange et de la corrélation. Elle emploie l'approximation du (LDA, GGA EV-GGA et mBJ). Dans le prochain chapitre nous allons exposer et discuter les différents résultats obtenus durant notre travail de recherche.

IV.9. Références

- [1] J.R.O. M. Born, "*Zur Quantentheorie der Molekeln*", Annalen der Physik, 389 (1927) 457–484.
- [2] J. Hafner, "*atomic-scale computational materials science*", Acta Mater, 48 (2000) 71-92.
- [3] D.R. Hartree, "*The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*", Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 (1928) 89-110.
- [4] V.A. Fock, "*Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*", Zeits Phys, 61 (1930) 126-148.
- [5] V.A. Fock, "*Application of the Generalized Hartree Method to the Sodium Atom*", Zeits Phys, 62 (1930) 795.
- [6] Thomas, L.H. proc.Camb, "*The calculation of atomic fields*", Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23 (1927) 542-548.
- [7] E.Z. Fermi, "*Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*", Zeitschrift für Physik, 48 (1928) 73-79.
- [8] R.G. Parr, W. Yang, "*Density Functional Theory of atoms and molecules*", New York, 1989.
- [9] W.a.S. Kohn, L. J., "*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*", Phys. Rev, 140 (1965) A1133--A1138.
- [10] J.C. Slater, "*A Simplification of the Hartree-Fock Method*", Phys Rev, (1951) 385.
- [11] B.J.A. D.M. Ceperley, "*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*", Phys. Rev, 45 (1980) 566.
- [12] R.O.Jones, O. Gunnarson, "*The density functional formalism, its applications and prospects*", Reviews of Modern Physics, 61 (1989) 689.
- [13] J.K.a.V. Eyert, "*Electronic structure calculations, in: Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics*", VCH Verlagsgesellschaft ed., Weinheim, 1992.
- [14] J.P. Perdew, A. Zunger, "*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*", Phys Rev B, 23 (1981) 5048.
- [15] L. Hedin, B. Lundqvist, "*Explicit local exchange-correlation potentials*", J. Phys, C4 (1971) 2064.
- [16] L.W. S.H. Vosko, M.Nusair, "*Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*", Can.J. Phys. , 58 (1980) 1200.
- [17] L.W. S H Vosko, "*Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals*", Phys Rev B, 22 (1980) 3812
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, "*Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*", Phys Rev B, 33 (1986) 88800
- [19] J.P. Perdew, "*Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*", Phys Rev Lett B, 33 (1986) 8800.
- [20] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, "*Generalized Gradient Approximation Made Simple*", Phys. Rev. Lett, 77 (1996) 3865.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "*Generalized gradient approximation made simple*", Physical Review Letters, 77 (1996) 3865-3868.
- [22] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh, C.Fiolhais, "*Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*", Phys.Rev, B46 (1992) 6671.
- [23] G.Garcia, C.Elsasser, S.Louie, M.Cohen, "*Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids*", Phys.Rev. B, 46 (1992) 9829--9832.
- [24] P.B. A.Zapan, K.Schwartz, J.P.Perdew, "*Pressure-induced phase transitions in solid Si, SiO2 and Fe: Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals*", Phys.Rev.Lett B, 58 (1998) 11266

- [25] E.R.J. A. D. Becke, "This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Council for the Arts through a Killam Research Fellowship to A.D.B.", J. Chem. Phys, 124 (2006) 221101.
- [26] F. Tran, P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential", Phys. Rev. Lett, 102 (2009) 226401.
- [27] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, "Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential", Journal of Physics: Condensed Matter, 19 (2007) 196208.
- [28] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria, R.L. Martin, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional.", J. Chem. Phys, 123 (2005) 174101.
- [29] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, J.G. Angyan, "Screened hybrid density functionals applied to solids", J. Chem. Phys, 124 (2006) 154709.
- [30] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber, J.G. Angyan, "Screened hybrid density functionals applied to solids", J. Chem. Phys, 125 (2006) 249901.
- [31] M.S. W. G. Aulbur, A. Gorling "Exact-exchange-based quasiparticle calculations", Phys. Rev. B, 62 (2000) 7121.
- [32] S.V. Faleev, M.V. Schilfgaarde, T. Kotani, "Bose-Einstein Condensation of Particle-Hole Pairs in Ultracold Fermionic Atoms Trapped within Optical Lattices", phys Rev Lett, 93 (2004) 126406.
- [33] M. Shishkin, M. Marsman, G. Kresse, "Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections", Phys. Rev. Lett, 99 (2007) 246403.
- [34] M.R.R. A. D. Becke, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model", Phys. Rev. A 39 (1989) 3761.
- [35] A.V. Krukau, G.E. Scuseria, J.P. Perdew, A. Savin, "Hybrid functionals with local range separation", THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 129 (2008) 124103.
- [36] O.K. Andersen, "Linear methods in band theory", Phys. Rev. B, 12 (1975) 3060--3083.
- [37] J.C. Slater, "Wave Functions in a Periodic Potential", Phys. Rev, 51 (1937) 846-851.
- [38] J.C. Slater, "Atomic Radii in Crystals", Additional information on J. Chem. Phys, 41 (1964) 3199.
- [39] T.L. Loucks, "The Augmented Plane Wave Method", Nuclear Physics, Section A, 105 (1967) 705-705.
- [40] D.D. Koelling, G.O. Arman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper", J. Phys. F: Metal Phys, 5 (1975) 2041.
- [41] T. Takeda, J. Kubler, "Linear methods for fully relativistic energy-band calculations", Journal of Physics F: Metal Physics, 9 (1979) 661.
- [42] S. David, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states", Phys. Rev. B 43 (1991) 6388--6392.
- [43] K.S. P. Blaha, G. K.H.Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. , "WIEN 2K, An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties ", Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien,Austria, 2001.
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, "ELECTRIC FIELD GRADIENT IN Cu₂₀ FROM BAND STRUCTURE CALCULATIONS", Hypexfine Interactions, 52 (1989) 153-159.
- [45] P.a.B. Dufek, Peter and Schwarz, Karlheinz, "Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ⁷⁵Fe", Phys.Rev.Lett, 75 (1995) 3545--3548.
- [46] C.A.-D. Karlheinz Schwarz, and Peter Blaha, "Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}", PHYSICAL REVIEW B, 42 (1990) 2051.
- [47] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, "Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite ", A. Mineralogist, 81 (1996) 545.
- [48] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Sceffer, "Frustrated H-induced instability of Mo(110)", Phys.Rev.Lett, 74 (1995) 1387-1390.

- [49] W.W. X.-G. Wang, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, and M. Scheffler, "*The hematite (Fe_2O_3) (0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry*", Phys. Rev. Letters, 81 (**1998**) 1038--1041.
- [50] P.R. B. Kohler, M. Scheffler, "*Anomalies in He atom scattering spectra of the H-covered Mo (110) and W(110) surfaces*", Computer physics communications, 94 (**1996**) 31-48.

CHAPITRE V: Synthèse et Propriétés des Nanocristaux «InN»

V.1. Introduction

Dans ce chapitre nous discutons la synthèse et l'étude des propriétés structurales et optiques des nanocristaux du nitrure d'indium (InN) par co-implantation ionique. Cette technique d'implantation est largement utilisée dans la technologie des semi-conducteurs pour la formation des nanoparticules à des profondeurs contrôlées. Nous avons choisi cette technique parce qu'elle permet d'implanter les différents éléments avec une flexibilité et un contrôle irréprochable et de créer des situations hors équilibre thermodynamiques.

Dans notre travail de thèse, nous avons opté pour la formation du nitrure d'indium car il a des applications dans le domaine des diodes électroluminescentes et entre dans la fabrication des LED à taux de 75% [1].

V.2. Préparation des échantillons

Dans notre travail, nous avons implanté séquentiellement en profils plats des éléments du groupe III-V (indium et nitrure) dans deux matrices différentes. La première matrice est de silicium (Si) et la deuxième est d'oxyde de silicium (SiO_2) d'une épaisseur de 206 nm sur un substrat de Si $\langle 111 \rangle$ dopé n, l'objectif est de suivre l'évolution et la formation des nanoparticules d'InN. Après implantation un traitement thermique est nécessaire pour guérir les défauts de structures et de permettre la formation du composé InN et d'activer les dopants.

V.3. Co-implantation de l'indium et de l'azote dans le silicium

V.3.1. Simulation des Profils Plats

Notre étude a été réalisée sur des échantillons de Silicium monocristallin $\langle 111 \rangle$ dopé n. Notre objectif est de co-implanter en profils plats sur une profondeur de 100 nm de l'indium et de l'azote. Pour atteindre notre but, on doit au préalable optimiser les conditions d'implantation: la dose et l'énergie des ions *In* et *N*, donc nous avons utilisé le programme SRIM 2008 [2] afin de calculer le R_p et ΔR_p en fonction de l'énergie (voir Figure V-1) et de calculer le facteur de sputtering. Mais pour trouver la dose optimale on a utilisé un autre programme que nous avons réalisé qui prend en considération le phénomène de sputtering (phénomène d'érosion superficielle) dans la couche de silicium. Ce phénomène fait reculer les profils vers la surface sous l'effet du décapage de la couche implantée et donc notre programme prend en considération cette perte dans la couche afin d'ajuster les vraies valeurs de R_p , et donc obtenir une bonne superposition des profils (voir Figure V-3).

La procédure de travail consiste à planter chaque élément individuellement (In et N) à trois énergies différentes au plus, donc selon trois profils gaussiens, les valeurs choisies sont illustrées sur le Tableau V- 1. La Figure V-2 montre les profils gaussiens implantés de chaque élément avec leurs profils totaux. La superposition des deux profils totaux (voir Figure V-3) montre le bon recouvrement des deux profils. A la fin de ce calcul, on obtient un profil plat pour chaque élément. Ils doivent aussi se recouvrir. On constate que trois énergies sont suffisantes pour obtenir des concentrations uniformes et identiques des deux éléments principaux sur environ 100 nm. Nous avons trouvé une dose totale finale de 4.30×10^{16} at./cm² pour l'indium et l'azote avec un taux de perte total réelle de 5,07% (voir Tableau V- 1, Tableau V- 2). Le facteur de sputtering donné par SRIM et de l'ordre de 0,7 pour l'azote et de 2,8 pour l'indium. La couche totale décapée est de 30,66 nm (voir Tableau V- 3), cette valeur a été estimée par la relation suivante :

$$x = f \times \frac{\Phi}{C} \quad (V. 1)$$

Où : f : le facteur de sputtering (décapage)

Φ : La dose par unité de surface (at./cm²)

C : La concentration (at./cm³)

Simulation d'une implantation de l'InN par profils plats dans Si					
Atome	N			In	
Facteur de sputtering	0,7			2,8	
Energie (keV)	35	13	180	46	10
Dose (10^{+16} at./cm ²)	3,70	1.00	3.20	0,80	0,30

Tableau V- 1 : les conditions d'implantations d'In et N par profils plats dans Si.

	Dose (at./cm ²)			
	Théorique	Réelle	Perdue	Taux de perte
N	$4,7 \times 10^{16}$	$4,31 \times 10^{16}$	$3,95 \times 10^{15}$	8,40%
In	$4,3 \times 10^{16}$	$4,26 \times 10^{16}$	$0,39 \times 10^{15}$	0,92%

Tableau V- 2 : les valeurs théoriques avec les valeurs ajustées

Taux de perte théorique total	4,83%
Taux de perte réelle total	5,07%
Total couche décapées (Å)	306,60

Tableau V- 3 : les taux de perte et la couche décapées

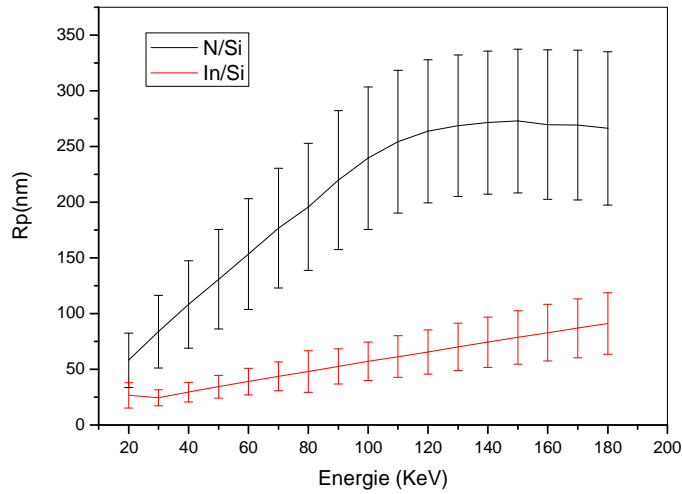


Figure V-1: Variation de R_p et ΔR_p de l'indium et l'azote en fonction de l'énergie dans un substrat de silicium par SRIM.

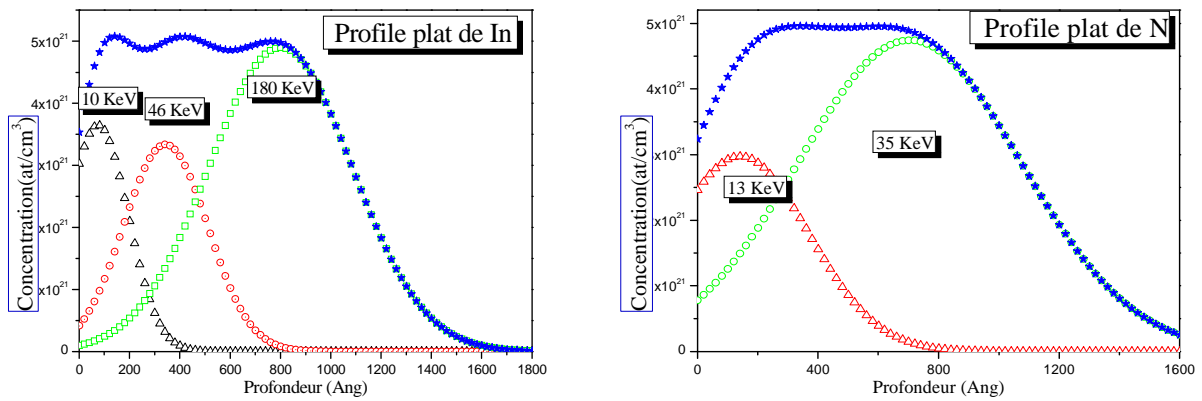


Figure V-2: profils plats implantés dans le silicium pour chaque élément implanté In et N.

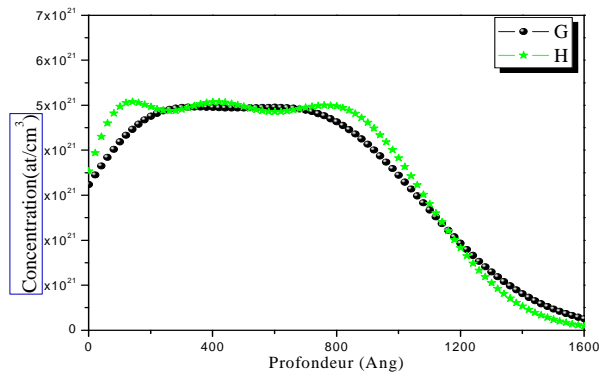


Figure V-3: Profils obtenus par simulation pour chaque élément implanté.

V.3.2. Traitement thermique

Après implantation, un recuit thermique est nécessaire pour guérir les défauts de structure et de permettre aux éléments implantés de former le composé stœchiométrique InN et d'activer les dopants afin de les mettre en sites interstitiels. Pour cette raison nous avons effectué des traitements thermiques sous un flux d'azote à des températures allant de 500°C jusqu'à 900°C à différents temps de recuit variant de 10 min à 9 h.

V.3.3. Etude RBS

L'analyse RBS a été effectuée par un faisceau d'ions d'hélium à une énergie de 2 MeV avec une géométrie de $\theta=50^\circ$ et $\varphi=70^\circ$ par rapport à la normale de la surface. Cette géométrie a été choisie afin d'obtenir une bonne résolution en profondeur. La Figure V-4 montre un spectre RBS d'un échantillon non recuit co-implantés à une dose de 4.30×10^{16} at./cm² successivement par de l'indium et de l'azote. Pour vérifier les doses implantées expérimentalement et leurs profondeurs de pénétration on doit faire une simulation par RUMP, sur la même figure, on voit le bon accord entre les deux spectres simulé et expérimental. La première chose à signaler est qu'on ne peut pas observer le pic d'azote car la technique RBS n'est pas sensible aux éléments légers. Concernant le pic d'indium on a obtenu une bonne simulation par deux gaussiennes, la première est localisée près de la surface à 24 nm et la deuxième, plus profonde, à 66 nm.

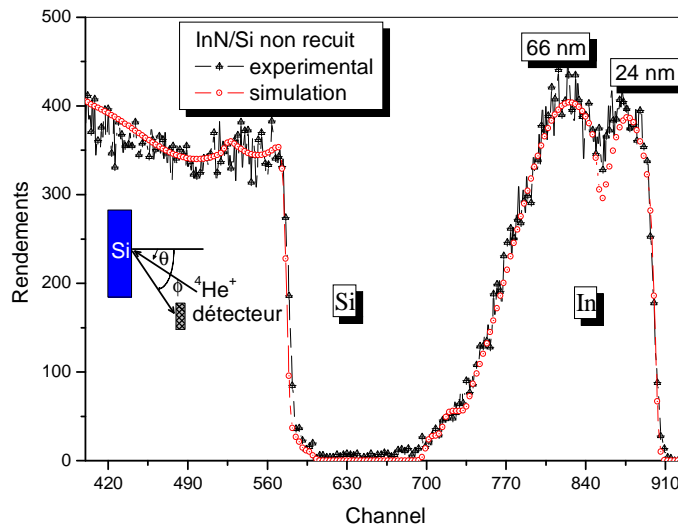


Figure V-4: Simulation RBS sur un spectre d'In et N non recuit.

La Figure V-5 illustre le spectre que nous avons calculé comparé avec le spectre expérimental donné par RBS. On note le bon accord entre ces deux spectres, ce qui prouve que notre simulation est très bonne et les valeurs utilisées lors de l'implantation sont les bonnes valeurs.

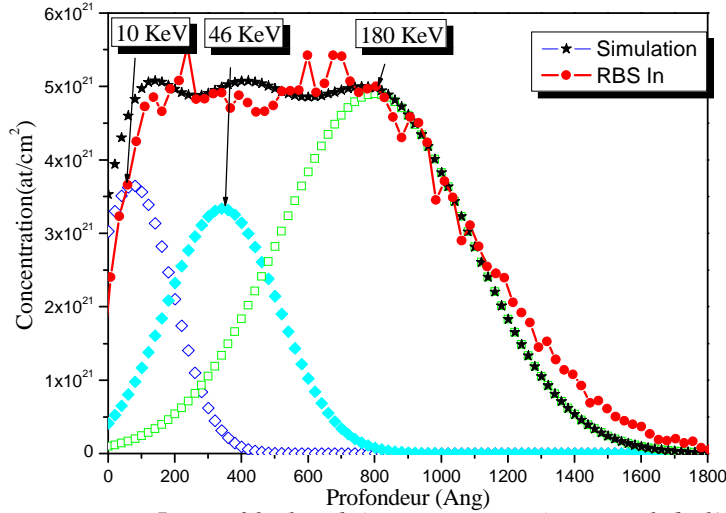


Figure V-5: Profil plat théorique et expérimental de l'In/Si.

V.3.4. Effet du traitement thermique

La Figure V-6 illustre des spectres RBS recuit à différentes température entre 500°C et 900°C, pendant différents temps de recuit (voir Tableau V- 4). Les spectres montrent une migration importante de l'indium en profondeur ($\cong 120 \text{ nm}$). D'autre part, on signale une perte moins importante de l'indium en fonction de la température et du temps de recuit d'où en atteint un taux maximale de 2,48% après un recuit à 500°C 9h (voir Tableau V- 4).

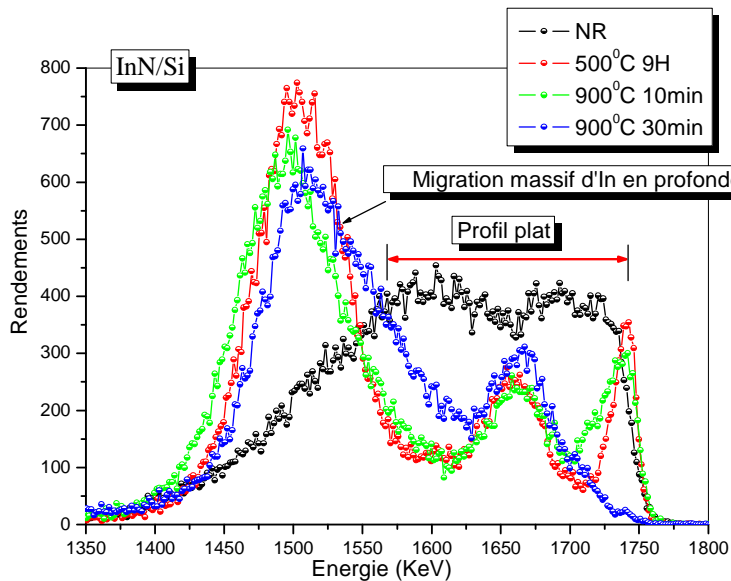


Figure V-6: Spectre RBS d'un échantillon implanté par InN/Si à une dose de $4.30 \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$.

<i>Recuits</i>	<i>Taux de perte (%)</i>
NR	0
500°C 9 h	2.48
900°C 10 min	0.47
900°C 30 min	0.80

Tableau V- 4 : Taux de perte d'indium dans Si en fonction de la température et temps de recuit

V.3.5. Conclusion de la première partie :

Dans cette première partie nous avons co-implanté l'indium et l'azote dans une couche de silicium monocristallin <111> en profils plats. Les échantillons ont subi différents traitement thermique à différents temps de recuit. Le spectre RBS réalisé sur l'échantillon non recuit montre un bon accord entre le spectre théorique et le spectre expérimental. Ceci nous motive d'avantage afin d'améliorer notre programme de calcul. Les spectres RBS montrent une migration importante de l'Indium en profondeur avec une exodiffusion négligeable de ces éléments en fonction des conditions de recuit. Malheureusement nous n'avons pas pu aller loin dans cette série car les mesures de photoluminescence réalisées sur les différents échantillons ne sont pas bonnes (les courbes ne sont pas présentées).

V.4. Co-implantation du l'nitrure et de l'azote dans la silice

V.4.1. Simulation des Profils Plats

Notre implantation a été effectuée sur une couche de SiO₂ d'une épaisseur de 206 nm déposée sur du Si <111> dopé N. Ces échantillons sont co-implantés successivement par des ions de l'indium et du nitrure à différentes énergies avec des doses calculées afin d'obtenir des profils plats (voir Tableau V- 5), le calcul est similaire à celui réalisé en première partie, les valeurs de R_p et ΔR_p sont illustrées sur la Figure V-7, la dose théorique moyenne totale de l'implantation et de 5.2×10^{16} ion/cm² pour chaque éléments (voir Tableau V- 6). Le facteur de sputtering calculé est de 0,45 pour l'azote et 2,8 pour l'indium ce qui donne un taux de perte réel totale de 4,00% et une couche décapée de $\cong 25,9$ nm (voir Tableau V- 7).

La procédure de travail est que celle de la première série où on implante chaque élément individuellement (In et N) à trois énergies différentes au plus, donc selon trois profils gaussiens, les valeurs choisies sont illustré sur le Tableau V- 5. La Figure V-8 montre les profils gaussiens implantés de chaque élément avec leurs profils totaux. La superposition des deux profils totaux (voir Figure V-9) montre le bon recouvrement des deux profils.

Simulation d'une implantation de l'InN par profils plats dans SiO ₂					
Atome	N			In	
Facteur de sputtering	0,45			2,8	
Energie (keV)	28	12	180	63	23
Dose (10 ⁺¹⁶ at./cm ²)	4,50	1.20	3.70	1,00	0,50

Tableau V- 5 : les conditions d'implantations d'In et N par profils plats dans SiO₂.

	Dose (at./cm ²)			
	Théorique	Réelle	Perdue	Taux de perte
N	5,7x10 ¹⁶	5,31x10 ¹⁶	3,93x10 ¹⁵	6,90%
In	5,2x10 ¹⁶	5,17x10 ¹⁶	2,59x10 ¹⁴	0,50%

Tableau V- 6: les valeurs théoriques avec les valeurs ajustées

Taux de perte théorique total	3,84%
Taux de perte réelle total	4,00%
Total couche décapées (Å)	258,69

Tableau V- 7 : les taux de perte et la couche décapées

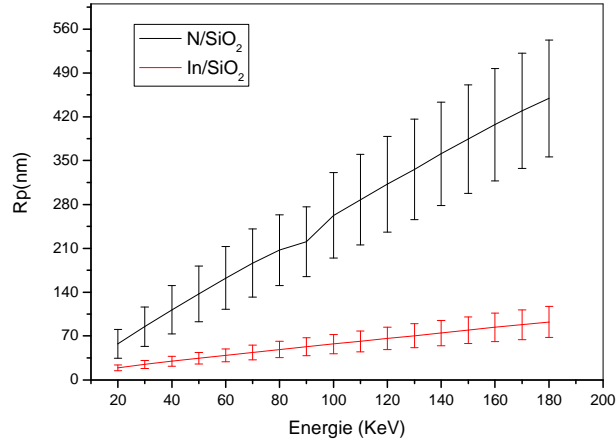


Figure V-7: Variation de R_p et ΔR_p de l'indium et l'azote en fonction de l'énergie dans un substrat de silice par SRIM.

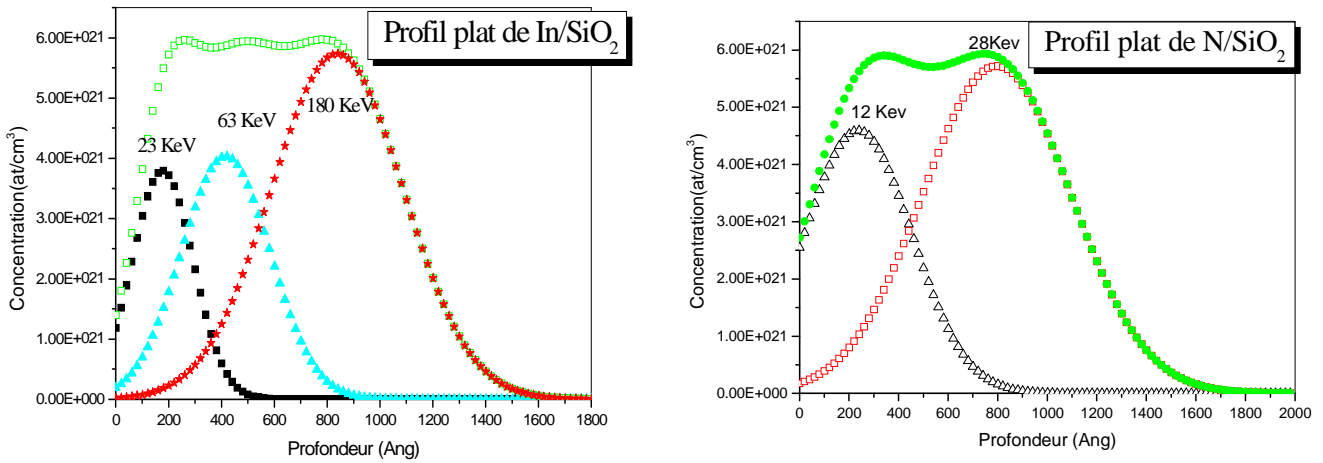


Figure V-8: profils plats implantés dans l'oxyde de silicium pour chaque élément In et N.

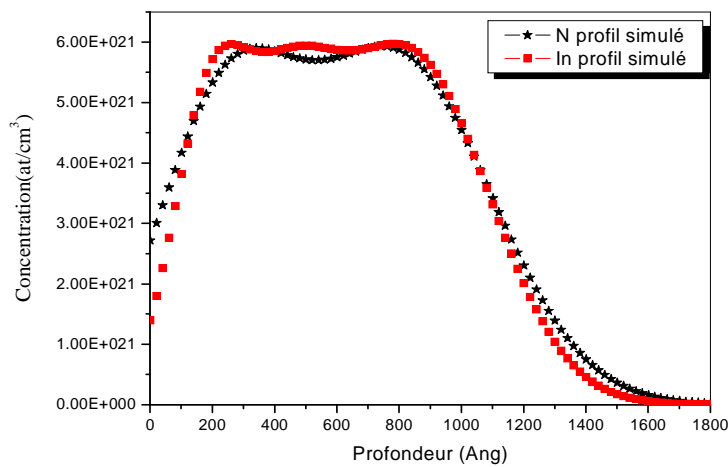


Figure V-9: Profils simulés pour chaque élément In et N dans la silice.

V.4.2. Traitement thermique :

Après implantation, un recuit thermique est nécessaire pour guérir les défauts de structure, de rétablir l'état de surface et de permettre aux éléments implantés de former le composé stœchiométrique InN et d'activer les dopants afin de les mettre en sites interstitiels. Pour cette raison nous avons effectué des traitements thermiques sous un flux d'azote à des températures allant de 500°C jusqu'à 900°C à différents temps de recuit variant de 10 min à 9 h.

L'analyse des échantillons a été effectuée par différentes techniques tels que AFM et MEB pour l'étude morphologiques, RBS, DRX, TEM pour l'analyse structurale et en fin pour les propriétés optiques nous avons utilisé la spectroscopie Raman, spectrophotométrie UV-Visible et photoluminescence par lampe et laser à température ambiante.

V.4.3. Caractérisation structurales

A. Etude RBS

Le spectre RBS de l'indium et l'azote co-implantés dans un substrat de SiO₂ (voir Figure V-10) montre que la distribution de l'indium est bien séparée, ceci est dû à la grande différence entre masse atomique de celui là et les masses atomiques des autres éléments (silicium, oxygène et azote). Cependant, la distribution de l'azote ne peut pas être observée parce que la technique RBS est moins sensible aux atomes légers. L'analyse RBS a été effectuée par un faisceau d'ions d'hélium à une énergie de 2 MeV avec une géométrie de $\theta=60^\circ$ et $\phi=80^\circ$ par rapport à la normale de la surface. Cette géométrie a été choisie afin d'obtenir une bonne résolution en profondeur.

Nous avons utilisé le programme RUMP afin de simuler le spectre RBS non recuit. Les résultats montrent que pour avoir une bonne concordance entre le spectre RBS et celui de la simulation, il faut utiliser trois gaussiennes localisées à 12 nm, 52 nm et 96 nm dans la couche de la silice. Ces valeurs sont très proches de ceux estimées par nos paramètres d'implantation (voir Figure V-11). Le profil d'indium obtenu est plat sur environ 100 nm dans la couche de la silice avec une concentration atomique qui présente presque 10 % de la concentration de la couche de silice.

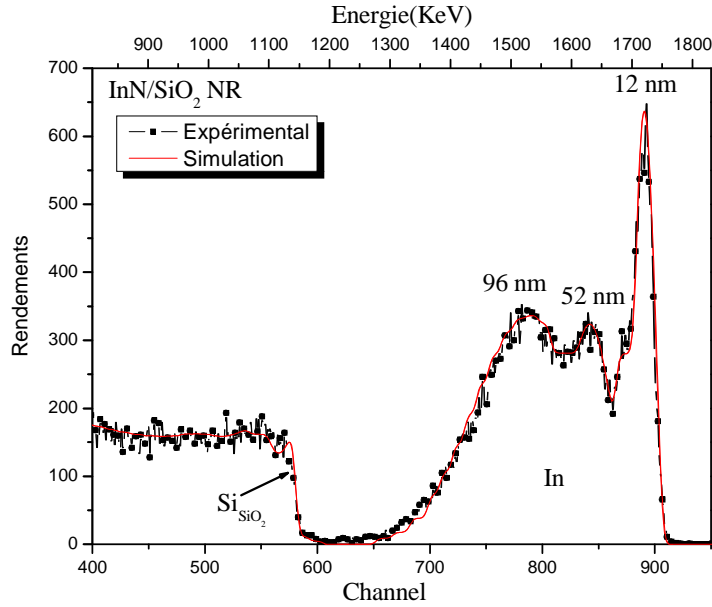


Figure V-10: Simulation RBS sur un spectre d'In et N non recuit.

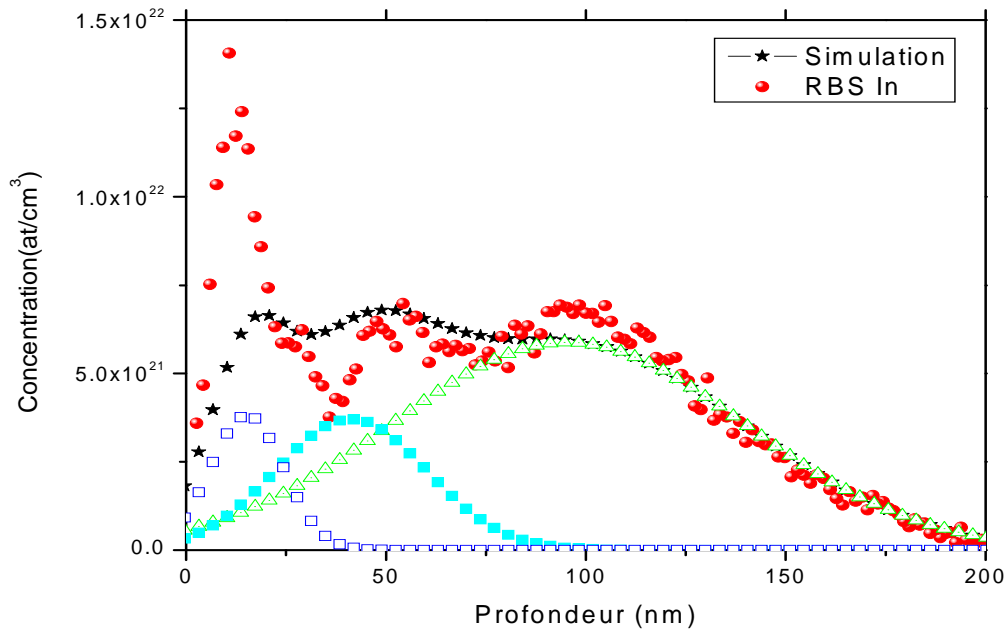


Figure V-11: Profil plat théorique et expérimental de l'In/SiO₂.

L'analyse RBS effectuée sur la série InN implantée dans la silice et qui a subi un recuit thermique à 500°C et à 900°C sur des temps de recuits allant de 30 min à 9 h (voir Figure V-12) montre qu'une éventuelle réaction chimique peut être produite entre les deux dopants indium et azote. Cette conclusion est fondée sur les observations effectuées sur les spectres RBS où une migration de l'indium vers la surface et un rétrécissement du pic d'indium ont été observées.

Ces observations ne sont pas suffisantes pour confirmer la formation du composé InN stœchiométrique mais sont encourageante pour dire qu'une réaction chimique peut avoir lieu entre les dopants. Donc des analyses supplémentaires sont indispensables afin de confirmer la formation du composé InN. D'autre part, la quantité d'indium dans le substrat a été étudiée en fonction des conditions de recuit, le résultat de notre étude est illustré sur le Tableau V- 8. Sur ce tableau le taux de perte est modéré, acceptable et concluant qu'on n'a pas une exodiffusion importante des dopants en fonction des recuits.

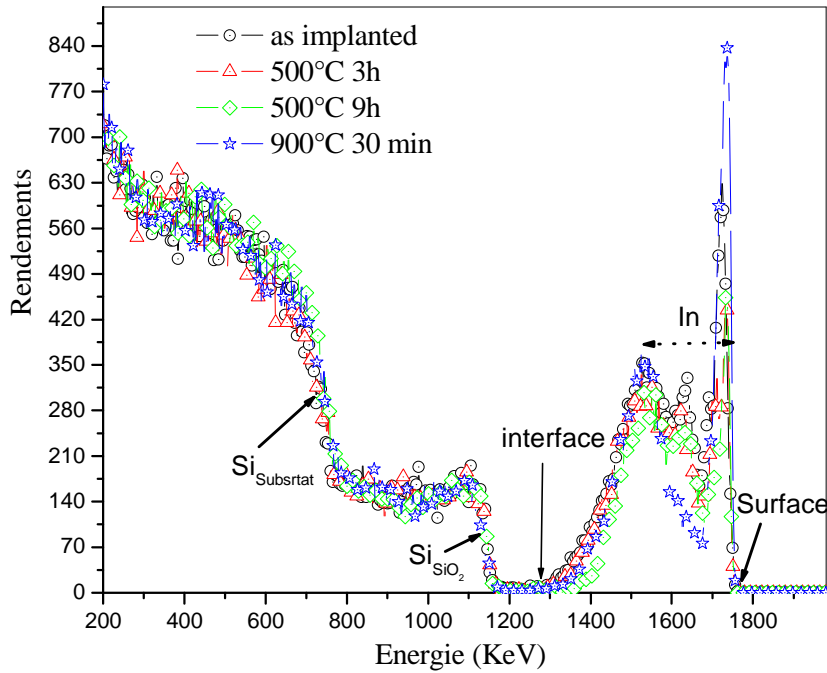


Figure V-12: Spectres RBS des échantillons co-implanté par In+N dans SiO₂ à une dose de 5.24×10^{16} at./cm².

Conditions de Recuits	Taux de perte (%)
NR	0
500°C @ 1 h	2.79
500°C @ 3 h	6.85
500°C @ 6 h	10.35
900°C @ 30 min	4.61

Tableau V- 8 : Taux de perte d'indium dans SiO₂ en fonction de la température et temps de recuit

B. Etude par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les spectres DRX sont obtenus en mode rasant GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) à différents angles d'incidences α (0,2°, 0,5° et 1°). Les spectres DRX sont effectués sur un échantillon co-implanté par l'indium et l'azote et recuit à une température de 900°C pendant 30 min (voir Figure V-13). Les spectres DRX montrent clairement la coexistence de deux structures stœchiométriques.

Il s'agit des deux composés InN et In₂O₃. Le dépouillement des différents pics montre que le composé InN est formé en phase hexagonale mais l'In₂O₃ se trouve en phase cubique. Les paramètres de maille de l'InN en phase hexagonale correspondent au fichier JCPDS n° 79-2498 et au travail de Yeh et al.[3].

Les paramètres de maille de cette configuration sont les suivantes a=0,353 nm et c=0,571 nm et u= 1,6145. Mais en ce qui concerne les paramètres de maille de la phase In₂O₃ dans la structure cubique où a=1,011 nm les résultats correspondent au fichier JCPDS n° 06-0416. Nous avons aussi trouvé des pics correspondants à l'indium métallique à 32,94° (JCPDS n° 85-1409) et à la silice à 55,32° (JCPDS n° 33-1161).

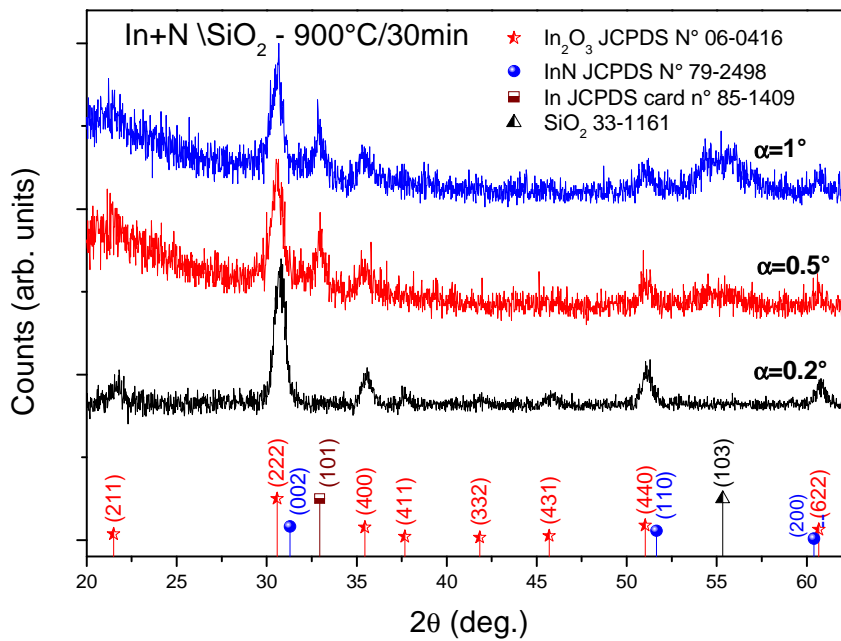


Figure V-13 : Spectres DRX en mode rasant d'un échantillon co-implanté par In+N dans SiO₂ et recuit à 900°C pendant 30 min.

Dans le Tableau V- 9 nous avons présenté l'identification des différents pics, on signale ici qu'il y a des pics doubles qui peuvent être attribués au deux structures InN et In₂O₃ en même temps (voir Figure V-14). Nous avons aussi calculé la taille des nanoparticules à partir des spectres de diffraction de rayons X en utilisant la relation de Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta)} \quad (V. 2)$$

où D est la taille des cristallites, β la largeur à mi-hauteur intrinsèque et K est une constante de valeur très proche de l'unité, égale 0,94. De nombreux résultats obtenus en utilisant cette formule montrent une erreur de 10% à 30 % sur les tailles. La taille des cristallites a tendance à être surestimée. Cette relation a été utilisée juste pour avoir une idée sur la taille des nanoparticules. Les résultats de ces mesures donnent des valeurs moyennes entre 8,28 nm et 13,41 nm pour les deux

structures confondues. Ces valeurs sont encourageantes pour continuer notre étude où les tailles sont très petites et cela est bien pour l'étude de la photoluminescence. Cette étude sera abordé dans les sections suivantes.

Angle 2θ(degré)	éléments	hkl	FWHM(degré)	D(nm)
21,49	In ₂ O ₃	221	0,93	8,90
30,58	In ₂ O ₃	222	0,80	10,33
31,30	InN	002	0,80	10,33
32,94	In	101	0,45	18,28
35,45	In ₂ O ₃	400	0,68	12,10
37,68	In ₂ O ₃	411	0,88	9,45
41,84	In ₂ O ₃	332	1,00	8,28
45,68	In ₂ O ₃	431	0,90	9,28
51,01	In ₂ O ₃	440	0,71	11,66
51,66	InN	110	0,71	11,66
55,32	SiO ₂	103	2,72	3,06
60,41	InN	200	0,62	13,41
60,66	In ₂ O ₃	622	0,62	13,41

Tableau V- 9 : Identification des pics observés sur les spectres DRX en mode rasant des échantillons co-implantés par In+N dans SiO₂.

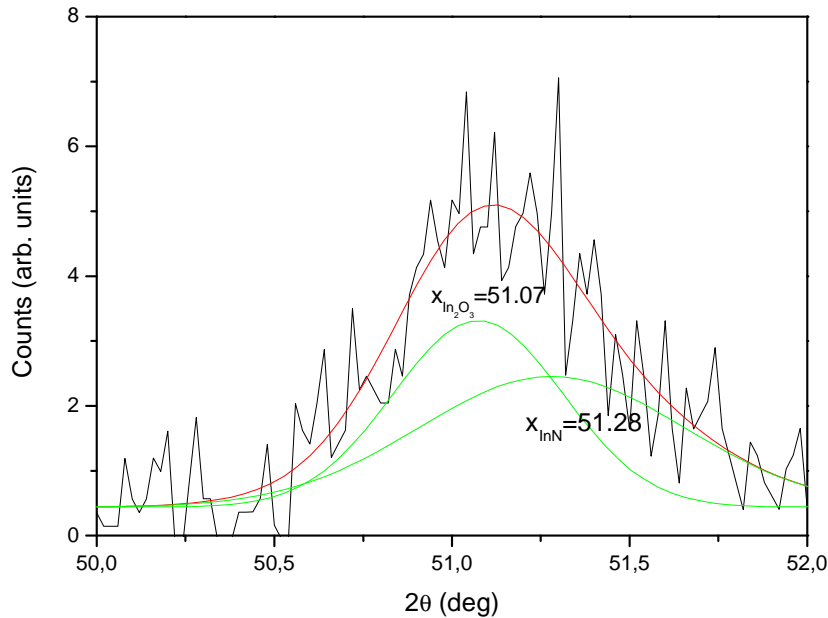


Figure V-14: Simulation du pic DRX par deux Gaussiennes

C. Etude par Microscope Electronique à Transmission (MET)

Avant de faire passer les échantillons au TEM, nous les avons préparés par la méthode tripod sous forme de lames à partir des échantillons recuits à 500°C pendant 3h. La Figure V-15 illustre une bonne concordance entre l'image TEM superposée avec le profil expérimental RBS. L'image TEM montre une distribution importante en profondeur avec des nano-objets de quelques nanomètres en surface.

L'image montre l'existence de trois rangées parallèles à la surface. La première rangée est près de la surface avec des nanoparticules de tailles importantes, la deuxième est un peu profonde mais d'une largeur un peu fine et la dernière bande est située presque au milieu de la couche d'oxyde avec une largeur importante. En ce qui concerne la position et la largeur des trois rangées de nanoparticules les mesures s'accrochent bien avec les positions des pics sur les spectre RBS. On voit également l'existence de formes pyramidales et demi-sphérique et sphérique en surface et dans la couche près de la surface leurs tailles varient entre 20 nm et 60 nm.

Ces nanoparticules ne sont pas intéressantes sur le plan photoluminescences, mais nous nous intéressons beaucoup aux petites nanoparticules pour cette raison nous avons effectué des observations TEM à haute résolution (voir Figure V-16).

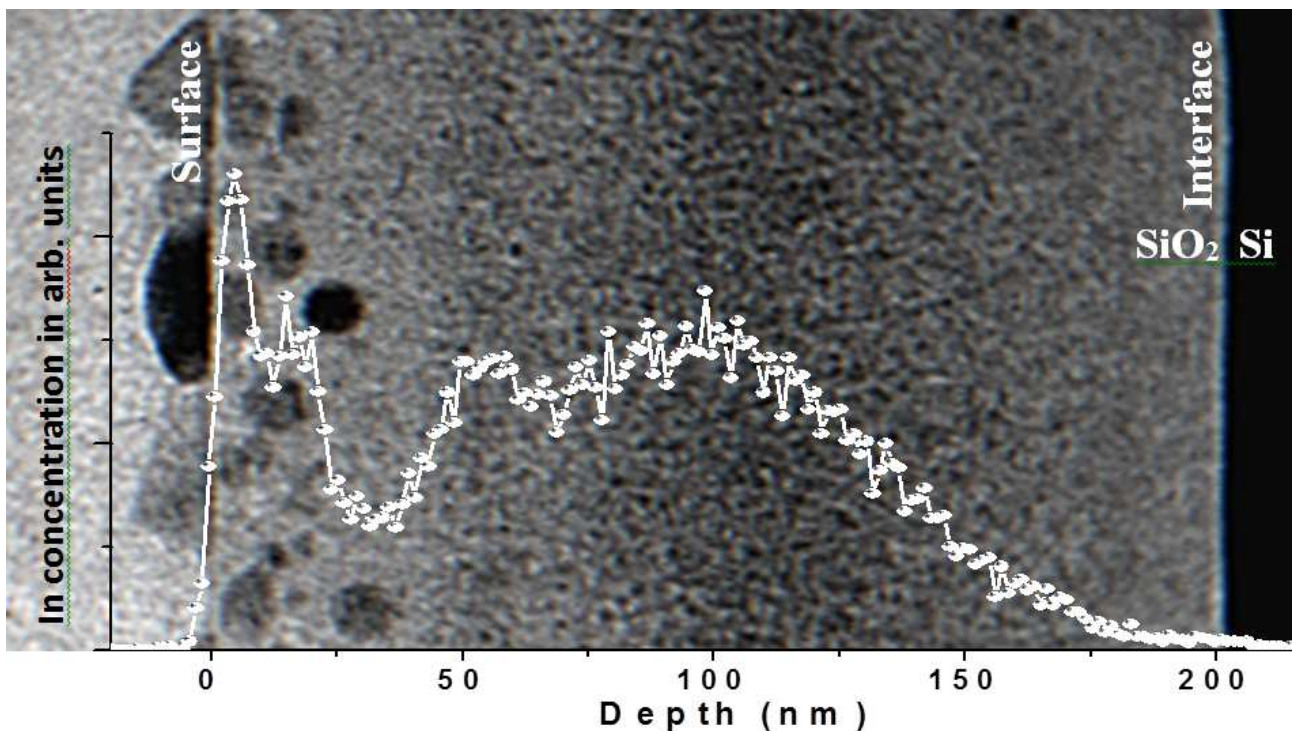


Figure V-15: Image MET d'un échantillon InN/SiO₂, recuit à 500°C 3h avec et le spectre RBS.

Les images TEM réalisées à haute résolution montrent clairement la cristallinité des nanoparticules d'où les plans cristallographiques sont très nets, la taille des nano-cristaux sont de l'ordre de 8 nm à 15 nm ce résultat est en bonne accord avec les mesures DRX. Une analyse approfondie révèle la coexistence de deux types de matériaux, ces conclusions sont basés sur le calcul de la distance inter planaire, d'après l'image illustrée sur la Figure V-16-a, on a trouvé deux distances inter planaires $d_{(002)}= 0.289$ nm et $d_{(100)}= 0.308$ nm propre à la structure InN hexagonale (voir la fiche JCPDS N°:79-2498). Mais sur la Figure V-16-b le calcul de la distance inter planaire $d_{(222)}=0.290$ nm correspond au matériau In_2O_3 en phase cubique d'après la fiche JCPDS N°: 06-0416.

Nos résultats sont concordants avec ceux rapportés par Santhana Raman [4] et font l'objet d'un article récemment publié dans « Thin Solid Films » [5]. Donc les observations HRTEM confirment la formation des nanoparticules InN et In_2O_3 dans la configuration cristalline.

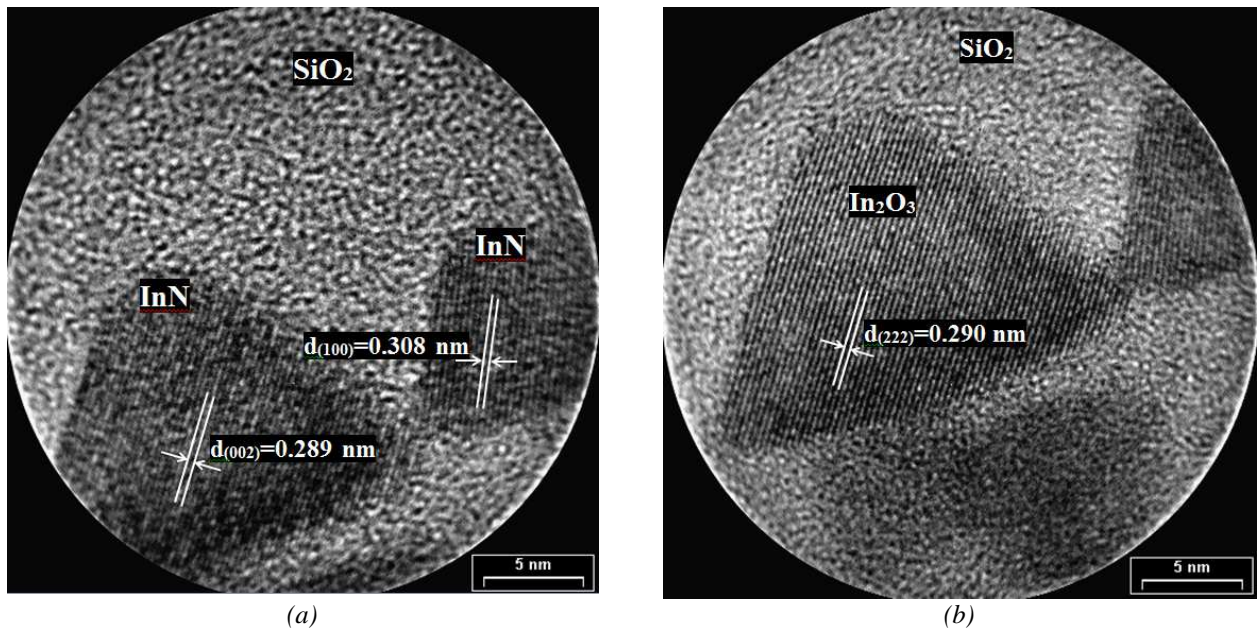


Figure V-16: Image HRTEM sur un échantillon co-implanté par In+N dans la silice et recuit à 500°C pendant 30 min.

D. Etude par Spectroscopie Raman (SR)

Pour réaliser des mesures RAMAN nous avons utilisé un spectromètre de type RAMAN LABRAM ARAMIS (Jobin Yvon) qui fonctionne à température ambiante et dans l'intervalle de fréquences de 200-900 cm^{-1} . Les échantillons sont excités par un laser Nd-YAG de longueur d'onde 532 nm avec une puissance maximale de 90 mW/cm^2 à la surface de l'échantillon.

La Figure V-17 montre le spectre Raman obtenu à partir des échantillons InN/SiO_2 recuit à 500°C de 1h à 6h comparés avec un échantillon non implanté. On a identifié deux modes des phonons B_1 , et A_1 . Et un pic à 372 cm^{-1} nommé G.

Avant de commenter les spectres RAMAN, on va parler du point de vue théorique sur notre matériau InN. Notre matériau se trouve dans une configuration hexagonale appartenant au groupe d'espace $C_{6v}^4(\text{P6}_3\text{mc})$ (n°186). D'après la théorie des groupes, on s'attendrait d'observer les modes optiques des phonons suivants [6], un mode A_1 , un mode E_1 , deux modes E_2 et deux modes B_1 . Malheureusement, la plupart des pics sont localisés autour du pic de silicium à 520.5 cm^{-1} , donc ils sont noyés dans ce pic de silicium, pour cette raison nous avons observé seulement trois pics qui sont loin du pic de silicium (voir Tableau V- 10).

Les spectres Raman typiques des échantillons co-implantés par l'indium et le nitrure dans SiO_2 et recuit à 500°C à différents temps de recuits comparés avec un échantillon non-implanté donc avec seulement une couche de SiO_2 à la surface sont illustrés dans la Figure V-17. On note ici qu'afin de simplifier la comparaison, les spectres sont déplacés verticalement. Nous observons l'apparition de trois nouveaux pics comparée à échantillon non-implanté. Deux pics importants se sont localisés approximativement à 233.9 cm^{-1} et 583.9 cm^{-1} indiqués par B_1 (Low) et A_1 (LO) respectivement et un troisième pic faible est localisé à 372 cm^{-1} nommé G. l'assignement des modes Raman et leurs fréquences sont résumés dans le Tableau V- 10 et sont comparés avec d'autres travaux [7-11].

Nos valeurs sont en bon accord avec les résultats d'autres auteurs. Il faut signaler que les petites différences entre nos valeurs et les autres travaux sont dues à la technique de croissance adoptée ou à la fréquence laser utilisée [12]. Les deux modes B_1 (Low) et A_1 (LO) sont dûs au sous couche de l'InN, ils sont dans en bon accord avec les modes des phonons connus de l'InN. Ce résultat confirme la formation de composé d'InN stœchiométrique. Le mode Raman B_1 est normalement silencieux, son activation dans le présent cas est probablement due à l'existence de haute concentration de défauts de structure tel que les lacunes d'azote et d'oxygène ou les impuretés de silicium, le mode A_1 (LO) reflète le désordre dans le composé InN.

D'après la courbe de dispersion des phonons [13, 14], le pic nommé G est localisé dans la région interdite entre la branche acoustique à 225 cm^{-1} et la branche optique à 445 cm^{-1} , donc le mode Raman à 372 cm^{-1} peut être attribué au gap mode.

La valeur du mode du gap G est en bon accord avec celle rapporté par Wang et al. [15] (voir le Tableau V- 10). Ces auteurs utilisent une simulation basé sur la méthode de récurrence «recursion method» [10, 16], ont montré que ce mode apparaît lorsque les atomes d'azote entourent les lacunes d'indium dans le composé [15] et disparaît progressivement lorsque en s'approche de la formation du composé InN stœchiométrique parfait.

La figure V-17 montre clairement que le pic nommé G disparaît lorsqu'on augmente le temps de recuit, puisque le recuit favorise la réaction chimique entre l'indium et l'azote afin de former le composé InN stœchiométrique. Il faut signaler qu'aucun pic du composé In_2O_3 n'a été observé dans l'analyse Raman. alors que Berengue *et al* ont observé les modes Raman suivants: 109, 135, 307, 366, 495, 517 et 630 cm^{-1} [17].

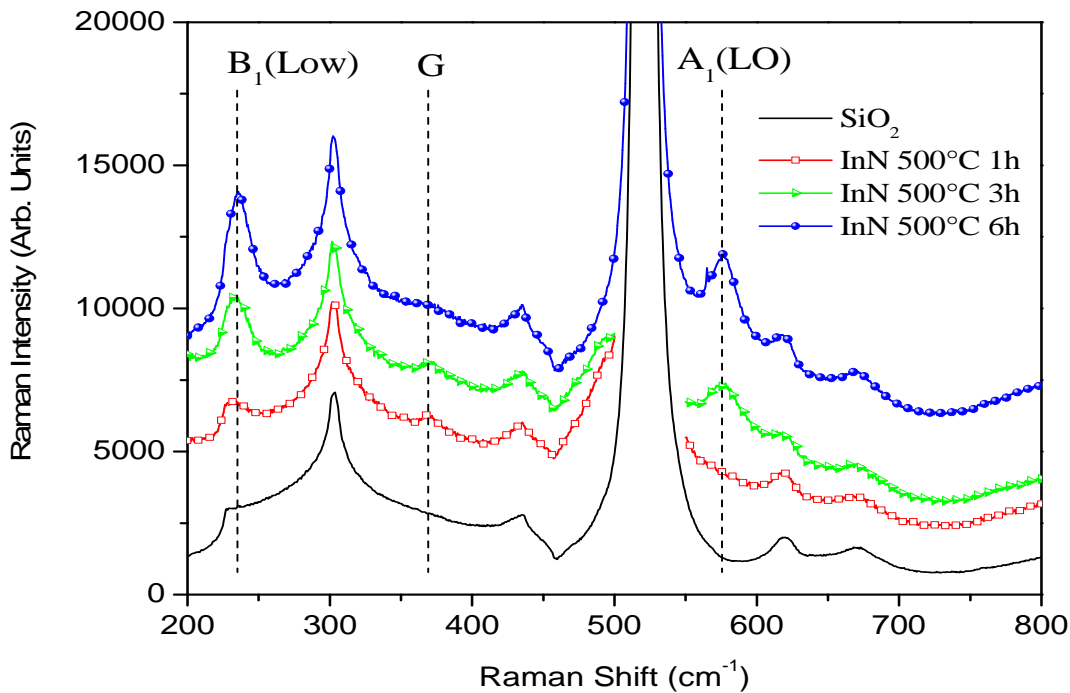


Figure V-17: Spectroscopie Raman de dispersion des phonons dans InN.

Mode	Present work	Ref [13]		Ref[18]		Ref[12]		Ref[15]		Ref[9]		Ref[14]	
	Exp.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Exp.	Exp.	Exp.	Exp.	Exp.		
B ₁ (Low)	233.9		202		270					223.7			
G(Gap)	372								375				
A ₁ (LO)	583.9	590	589	574		583	584	588.6		596			

Tableau V- 10 : Les modes de dispersions de phonons dans InN.

E. Etude de l'état de surface par AFM et MEB

Les images AFM prises sur les échantillons recuit à 500°C pendant 3h et 9h montrent une surface pleine de relief, ces reliefs sont uniformément réparties sur la surface (voir les Figure V-18, Figure V-19) le nombre des bosses augmentes en fonction du temps. La même remarque peut être observée sur l'image MEB (Figure V-20). On constate que l'augmentation de la rugosité de surface avec le temps de recuit est fortement corrélée avec une augmentation de la taille des grains dans nanoparticules InN. En effet, lorsque la durée du recuit augment la taille des grains augmentent également, cette augmentation est accompagnée par une migration des nanoparticules qui remontent à la surface, ce qui se traduit par des valeurs de rugosités de surface plus élevées, ce qui s'accorde bien avec les résultats RBS d'où on observe une accumulation du dopant en surface.

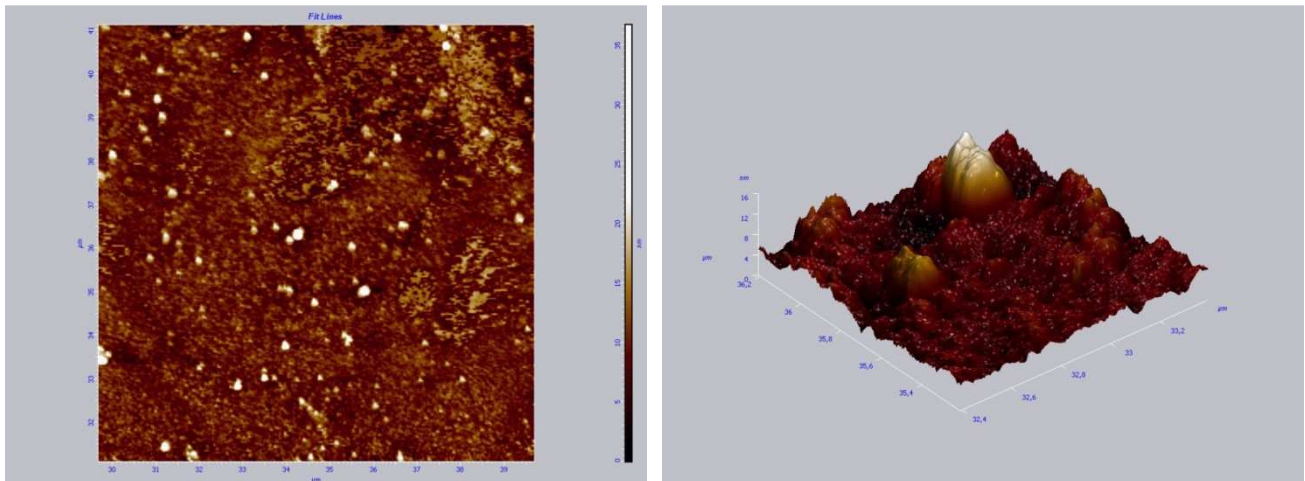


Figure V-18: Images AFM prises sur un échantillon co-implanté par In+N dans la silice et recuit à 500°C pendant 3h

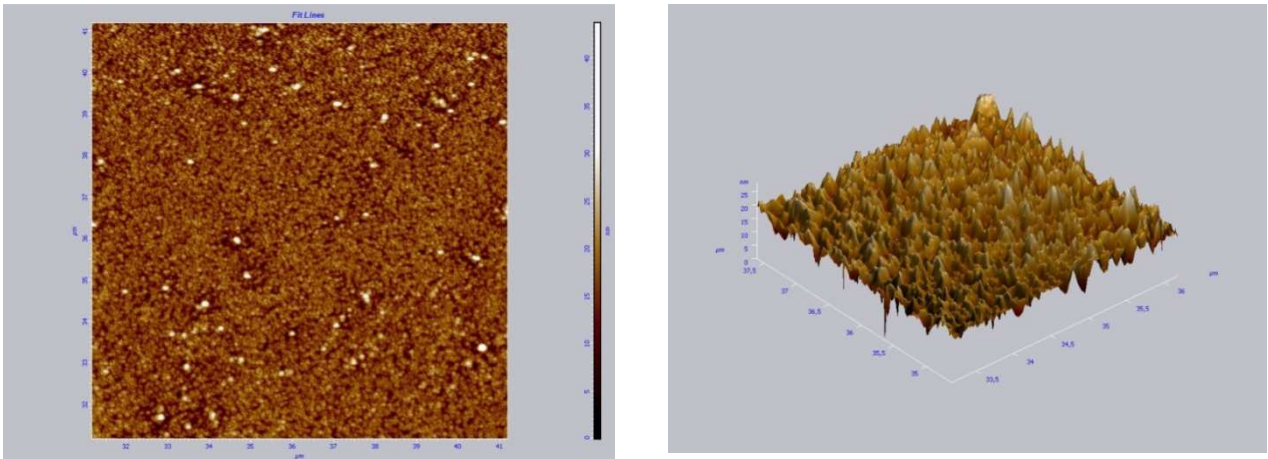


Figure V-19: Images AFM prises sur un échantillon co-implanté par In+N dans la silice et recuit à 500°C pendant 9h

Les images MEB (voir Figure V-20) montrent l'existence de nano objets en surface avec une densité importante ce qui explique l'existence du pic de surface observé sur les spectres RBS. L'image agrandie montre que les nanocristaux ont une forme relativement sphérique et leur densité est grande. De plus, on peut constater de façon qualitative une distribution de tailles.

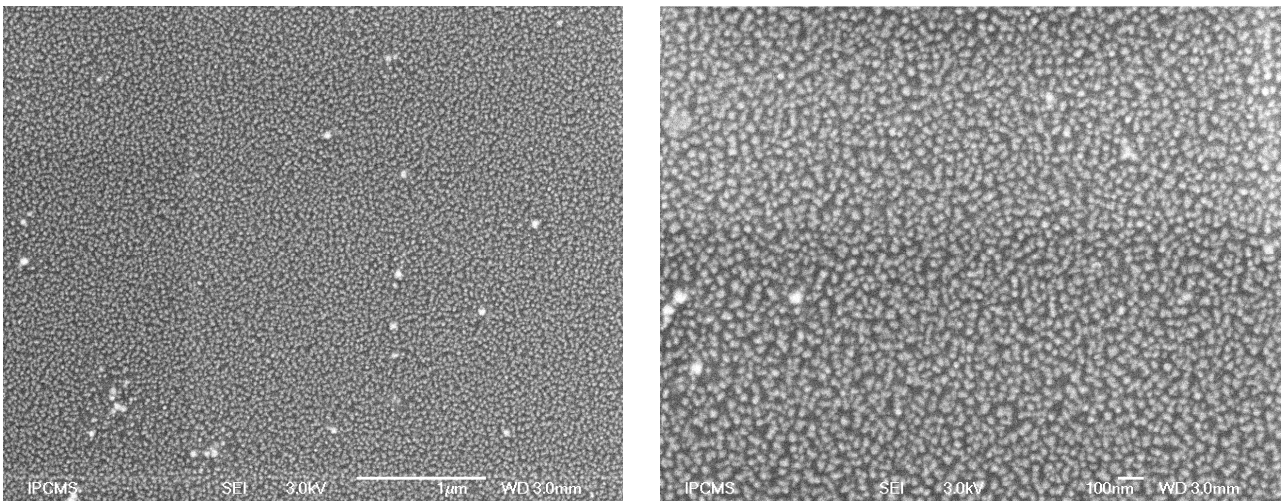


Figure V-20: Image MEB de la surface de l'échantillon InN/SiO₂ recuit à 500°C pendant 6 h.

La Figure V-21 présente un histogramme de distributions des tailles des nanocristaux obtenues à partir des images MEB. La forme de l'histogramme est proche de celle d'une gaussienne. La taille moyenne des nanocristaux est estimée à 16 nm avec l'existence des nanoparticules de grande taille au voisinage de 50 nm ce résultat s'accorde bien avec les images TEM.

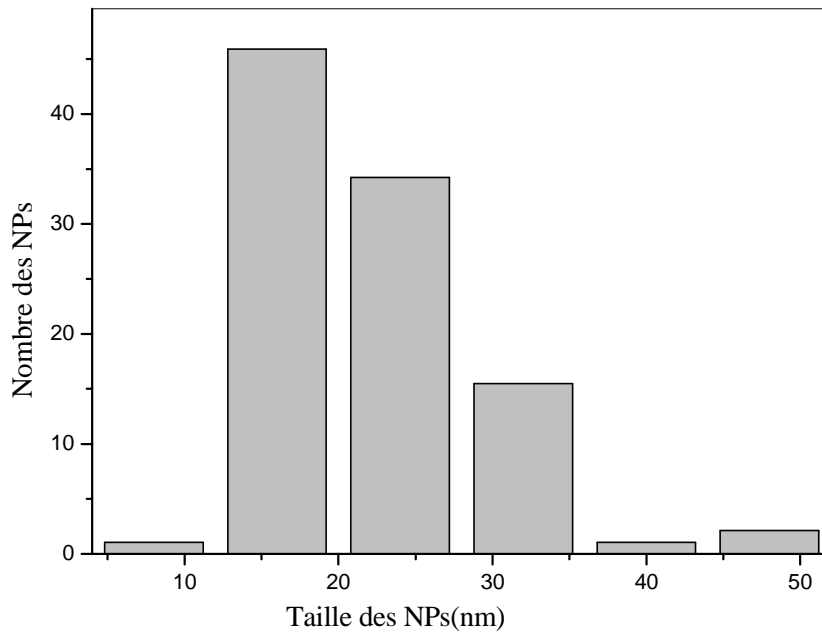


Figure V-21: Distribution des tailles des nc pour l'échantillon recuit 500°C pendant 6 h.

V.4.4. Caractérisation optiques

A. Caractérisation par spectroscopie UV-visible-infrarouge

A.1. Réflexion optique

La spectroscopie UV-visible-infrarouge a été utilisée pour déterminer la longueur d'onde d'absorption et calculer l'énergie de la bande interdite des nanoparticules d'InN. Les mesures ont été réalisées en utilisant un Spectrophotomètre UV-Vis-PIR Perkin-Elmer Lambda 950 de l'IPCMS de Strasbourg. La Figure V-22 montre le spectre de réflexion en fonction de la longueur d'onde. On observe une faible absorption dans la région infrarouge comprise entre 1000 nm (1.24 eV) et 2400 nm (0.51 eV), mais dans la région ultraviolet-visible comprise entre 200 nm (6.2 eV) et 800 nm (1.55 eV) Les spectres de réflexions présentent trois endroits où l'absorption est importante.

À partir du spectre d'absorption, il est possible de calculer la valeur de l'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur, E_g (eV), en utilisant l'équation V.3 peut être déterminée à partir de la loi de Tauc [19]

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (V. 3)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{V. 4})$$

où :

T : est la transmission.

d= 0.5-0.6 mm: l'épaisseur de l'échantillon.

A: est une constante (eVcm^{-2})

E_g (eV): l'énergie de gap optique.

$h\nu$ (eV):est l'énergie des photons incidents.

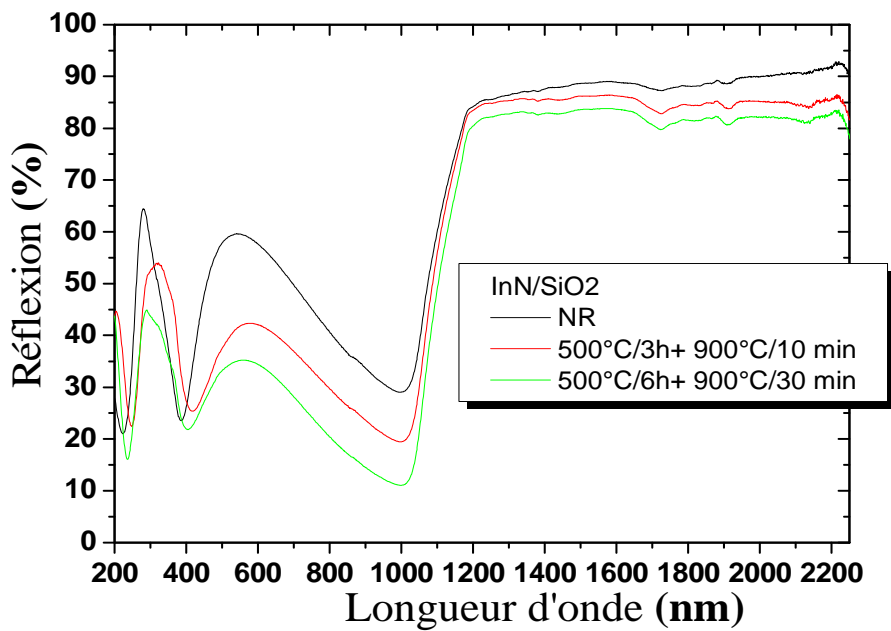


Figure V-22: Spectres de réflexion en fonction de la longueur d'onde.

La Figure V-23 montre la variation de $(ah\nu)^2$ en fonction de l'énergie à différentes conditions de recuits, l'interpolation de la partie linéaire de ces courbes permet de calculer les énergies de gap du matériau. Les résultats sont reportés dans le Tableau V- 11, en fonction de l'énergie incidente, ce qui permet de conclure que la transition optique est directe. D'autres part, on constate l'existence de trois gaps différents. Les valeurs moyennes de ces gaps sont les suivants, la première valeur est à 1,44 eV correspond à InN et l'InN:O, la deuxième valeur à 3,15 eV est attribuée à In_2O_3 avec les lacunes d'oxygène du type $B_{2\beta}(\text{O-Si-O})$ et pour la dernière valeur 5,23 eV correspond au gap du SiO_2 . Ces valeurs sont en bonne accord avec d'autres travaux voir tableau.

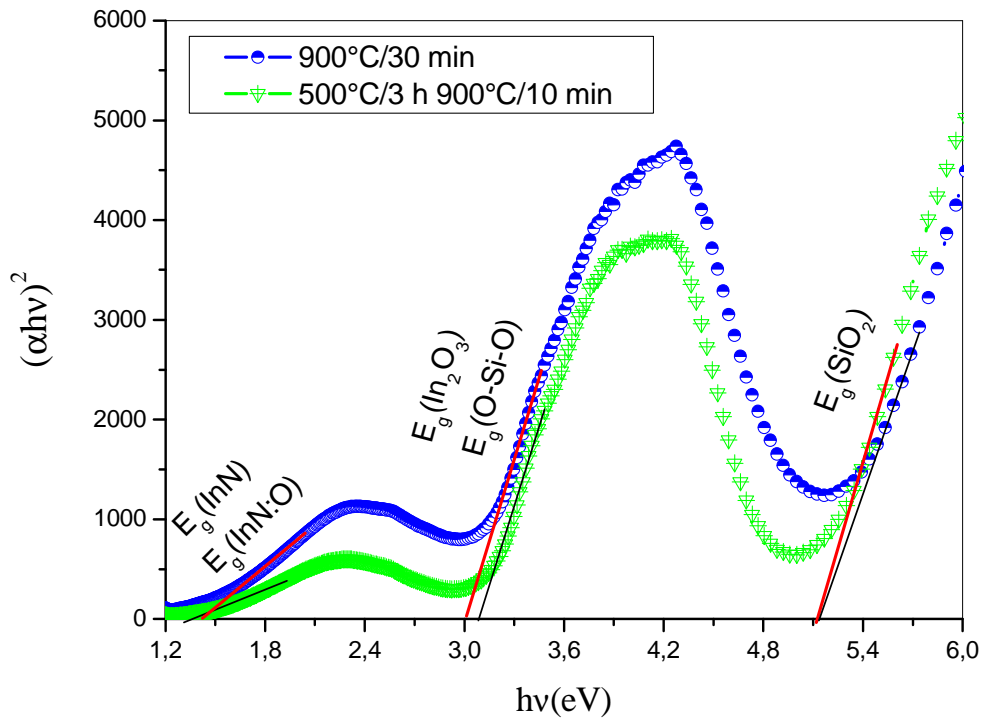


Figure V-23: La variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie des photons (hv)

Traitement	1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic	3 ^{ème} pic
non recuit	1,47	3,39	5,31
900°C/30 min	1,41	3,04	5,17
500°C/1h + 900°C/10 min	1,37	3,13	5,05
500°C/3h + 900°C/10 min	1,37	3,12	5,15
500°C/6h + 900°C/30 min	1,51	3,05	5,47
	$E_g(\text{InN})$ 1,5-2.2 eV [12, 20-25]	$E_g(\text{In}_2\text{O}_3)$ eV et 2.93-3.26 [27] 3.34-3.69 [28]	$E_g(\text{SiO}_2)$ eV 5.48 [34] 5.31[35]
	$E_g(\text{InN:O})$ 1,59 eV [26]	$E_g(\text{B}_{2\beta}(\text{O-Si-O}))$ eV 3,15 [29] 3,10[30-33]	

Tableau V- 11 : Résultats de la simulation de spectres UV-Visible- infrarouge.

A.2. Estimation de la taille des cristallites

En se basant sur le modèle de la masse effective, la taille moyenne des nanocristaux d'InN est déterminée en utilisant l'équation de Brus [36]:

$$E_g(R) = E_{g_0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad (V. 5)$$

$$E_g(R) = E_g + \frac{4.81}{R^2} - \frac{2.91}{R} \quad (V. 6)$$

où $E_g(R)$ est l'énergie du gap, $\mu=0.38 m_0$ est la masse réduite de l'exciton, pour l'InN, $m_e^*=0.11m_0$, $m_h^* = 0.27 m_0$, ϵ_r est la constante diélectrique relative d'InN à l'état massif, $\epsilon_r = 15.3$ [1].

R est le rayon moyen des cristallites d'InN, supposées sphériques.

E_{g_0} est la largeur de la bande interdite d'InN à l'état massif. On a pris trois valeurs de $E_{g_0} = 0.7, 1.5$ et $1,59$ eV [12, 25, 26, 37]

Les mesures UV donne une valeur moyenne de 1,44 eV. Ce décalage du gap peut être interprété par l'effet de confinement où le gap dépend de la taille des nanoparticules par la formule de Brus. La variation de l'énergie du gap en fonction du rayon moyen pour les cristallites d'InN est présentée sur la Figure V-24. D'après les images TEM et les mesures DRX on a trouvé des cristallites de taille entre 8 et 20 nm ce qui donne un rayon entre 4 et 10 nm en lien ces valeurs avec les mesures UV, on trouve (voir Figure V-24) des points très proches des courbes théoriques du gap d'InN à 1,5 eV. Donc ces points expérimentaux favorise la valeur de gap de l'InN massif et celui trouvé par absorption. Et explique aussi le désaccord déjà discuté sur la valeur du gap 0.7-2.2 eV [12, 20-25]. Un peu loin dans ce chapitre on va discuter profondément ce résultat et notre conclusion sur la valeur du gap de l'InN.

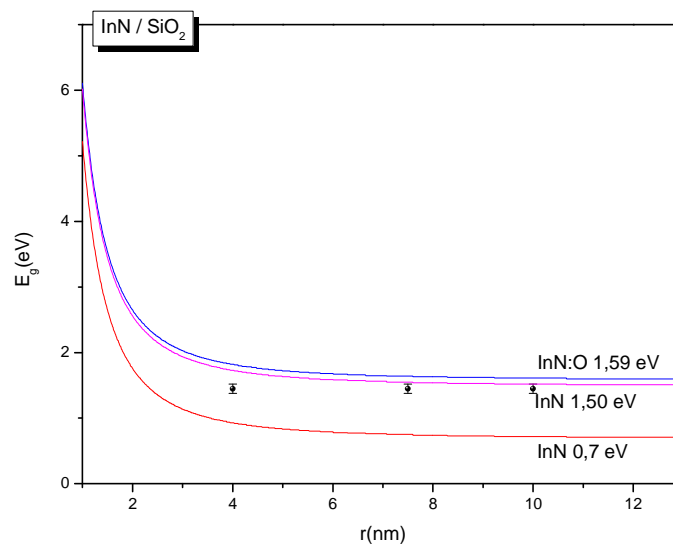


Figure V-24: Variation du gap en fonction du rayon moyen des cristallites d'InN comparées avec des valeurs expérimentales

B. Etude par photoluminescence

Pour la mesure de la photoluminescence à la température ambiante, nous avons utilisé deux sources:

* **Lampe xénon** : qui génère une lumière blanche dont le spectre caractéristique émis dans l'intervalle 240-600 nm (voir Figure V-29).

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

B.1. Photoluminescence par lampe xénon

B.1.1. L'influence de la température sur la photoluminescence

Dans cette partie, on suit l'évolution de la photoluminescence en fonction de la température de recuit. La Figure V-25 montre les spectres d'excitation en fonction du temps de recuit à 500°C, pour une émission dans l'orange à 600 nm. A partir de ces spectres, on détermine la longueur d'onde adéquate pour exciter ces échantillons. Les résultats montrent un maximum d'excitation à une valeur aux alentours de 305nm (4.06eV).

La Figure V-26 montre un spectre d'émission de (In+N)/SiO₂ pour une excitation à 305 nm, l'échantillon subi un recuit d'une heure à 500°C, sur cette image on observe trois pics localisés à 394 nm, 570 nm et 780 nm. Mais lorsqu'on augmente le temps de recuit de (1-9 h) à 500°C les trois pics observés bouge vers le bleu et le rouge. Par exemple le premier pic bouge de 2,91 eV vers 3,14 eV (425-394 nm) (décalage vers le bleu), le deuxième se déplace entre 2,17 eV et 2.06 eV (570-600 nm) (décalage vers le rouge), et le dernier à 1,59 eV (780 nm) le pic noyé dans les autres pics plus intense (voir Figure V-30).

Le premier pic qui varie entre 2,91 eV et 3,14 eV est lié aux lacunes d'oxygène de type B_{2β}(O-Si-O) qui a un gap de 3,15 [29-33] et aussi lié au composé In₂O₃ observé au DRX qui a un gap de 2,93 eV[27, 28].

Le deuxième pic est observé dans l'orange, il est attribué au composé InN:O, en d'autres termes cette luminescence est liée à la présence de l'oxygène dans l'InN cette phase métastable et joue le rôle d'une phase intermédiaire entre InN et In₂O₃. D'après la loi de Vegard le gap de l'InN:O variée entre le gap de InN 0,7 eV (où 1,9 eV) pur et In₂O₃ (3,75) d'après les travaux d'Alexandrov et al. [38, 39] (voir Figure V-28). Cette phase intermédiaire explique bien l'existence d'un gap un peu loin de celui connu dans la littérature. D'après le travail de Butcher et al. [40] ce gap dépend de la concentration d'oxygène dans la structure et donc sa contribution dans le composé InN:O, González et al. [41] ont observé par TEM l'existence de cette phase. De plus, Sparvoli et al. [42] ont trouvé un gap de 2,48 eV pour InN:O.

D'autres auteurs ont trouvé des valeurs du gap de l'InN entre 1,8 et 2,3 eV [23, 43-45]. Ils ont interprété ces valeurs par certains phénomènes physiques, comme la présence de l'oxygène comme nous avons discuté ça auparavant, la présence d'un excès d'azote, qui agit comme un donneur et la dernière interprétation c'est par effet Moss-Burstein [46, 47] qui fait augmenter le gap de sa valeur nominale de 1,89 eV aux valeurs mesurées dans l'intervalle 2,14-2,3 eV [45]

Le troisième pic à 1,59 eV (780 nm) est lié au composé InN. Sparvoli et al [42] ont trouvé un gap à 1,52 eV, aussi on peut l'interpréter par effet de confinement.

Pour une meilleure compréhension, on expliquera plus loin notre point de vue sur ces résultats avec notre conclusion concernant le gap de l'InN.

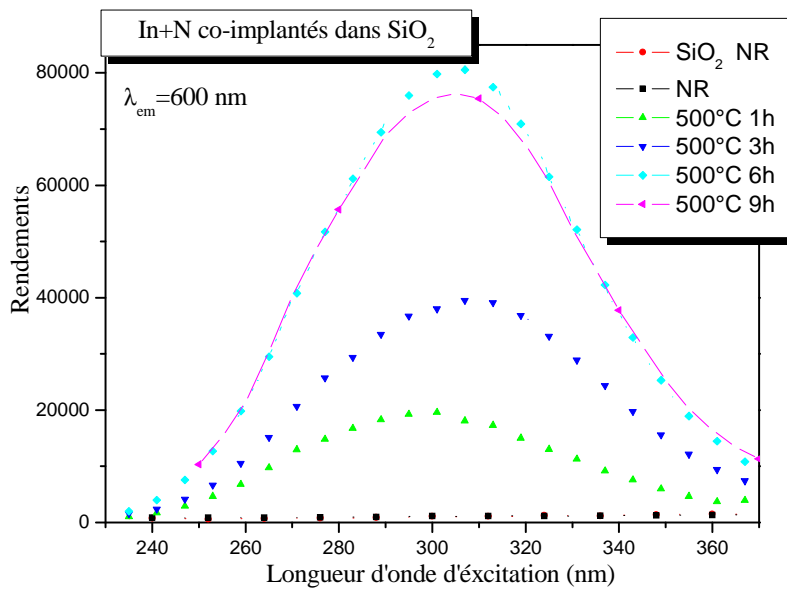


Figure V-25: Spectres d'excitation à 600nm recuit à 500°C.

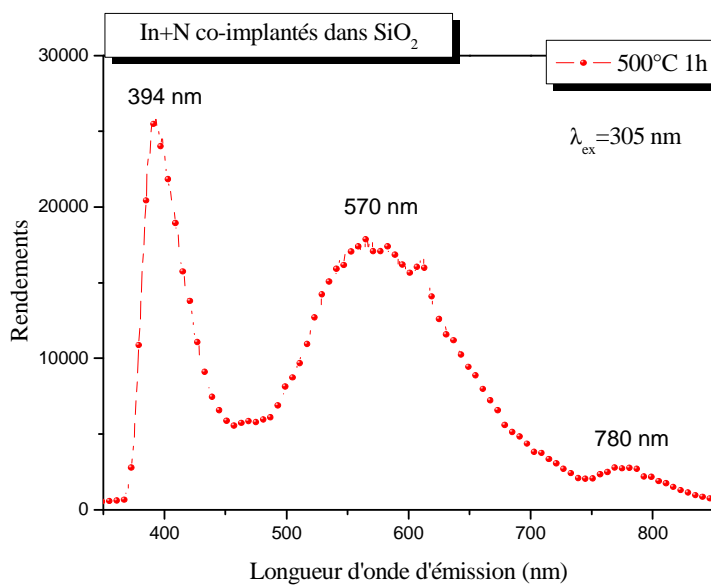


Figure V-26: Spectres d'émission d'In+N/SiO₂: recuit à 500°C 1h

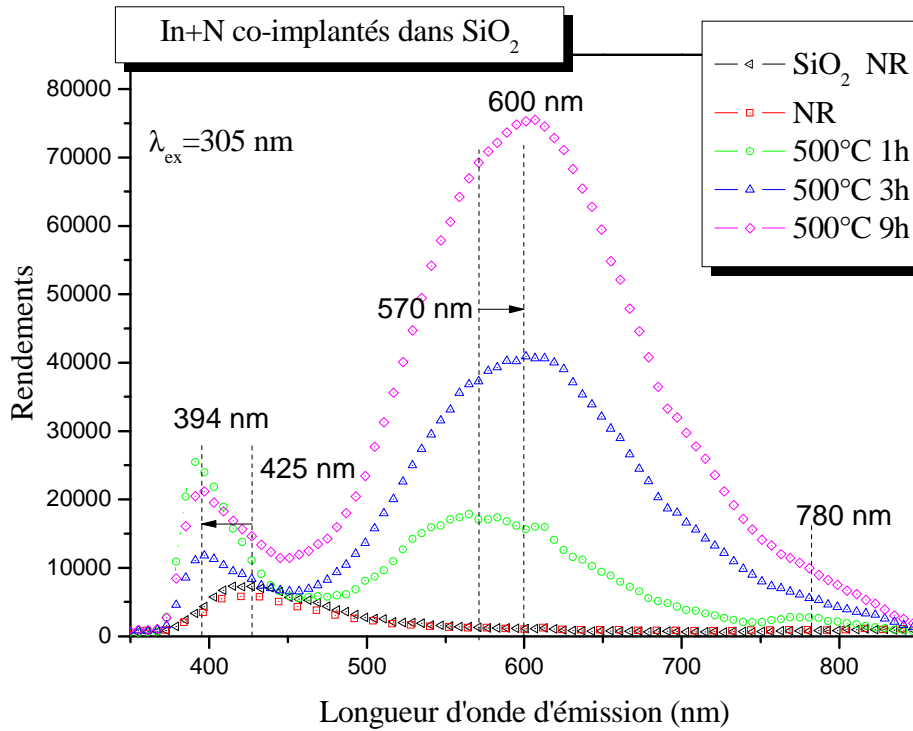


Figure V-27: Spectres d'émission brut d'In+N/SiO₂: 305nm recuit à 500°C.

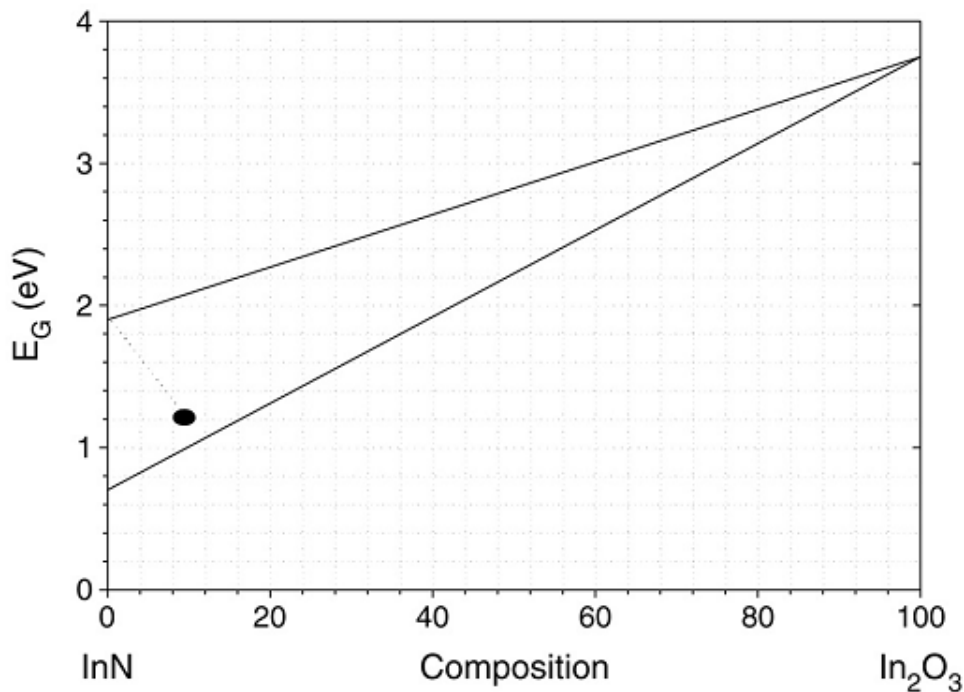


Figure V-28: diagramme de Vegard pour le système d'alliage pseudo-binaire InN-In₂O₃ pour les deux valeur du gap de l'InN 1,9 et 0,7 eV d'après Alexandrov et al.[38]

B.1.2. Effet de la correction de PL

On discutera maintenant l'effet de la correction sur les résultats de la PL. premièrement, on note que la lumière de la lampe n'est pas homogène (voir Figure V-29) et donc le PM (photo multiplicateur) ne sent pas la lumière de la même façon car il y a des zones avec des intensités assez importantes par rapport à d'autres zones. Pour cette raison, on fait la correction sur les courbes afin de rectifier l'inhomogénéité de notre spectre de la lampe. Les figures (Figure V-30, Figure V-32, Figure V-34) illustrent les spectres brut d'émission à 305 nm, 325 nm et 250 nm et les figures (Figure V-31, Figure V-33, Figure V-35) montrent les spectres corrigés par rapport au signal de la lampe. Le seul inconvénient dans le spectre corrigé et que la correction s'achève à 850 nm et la correction au-delà de cette valeur n'est plus valide et la courbe corrigée se diverge, pour cette raison, on utilise souvent les courbes brut pour une meilleure présentation. Mais la chose qui nous intéresse le plus est de connaître l'ordre de grandeur des intensités. Par exemple on observe que le pic à 776 nm sur les spectres brut et trop faible mais après correction il devient assez important et même dominant comme celui observé à une excitation à 250 nm.

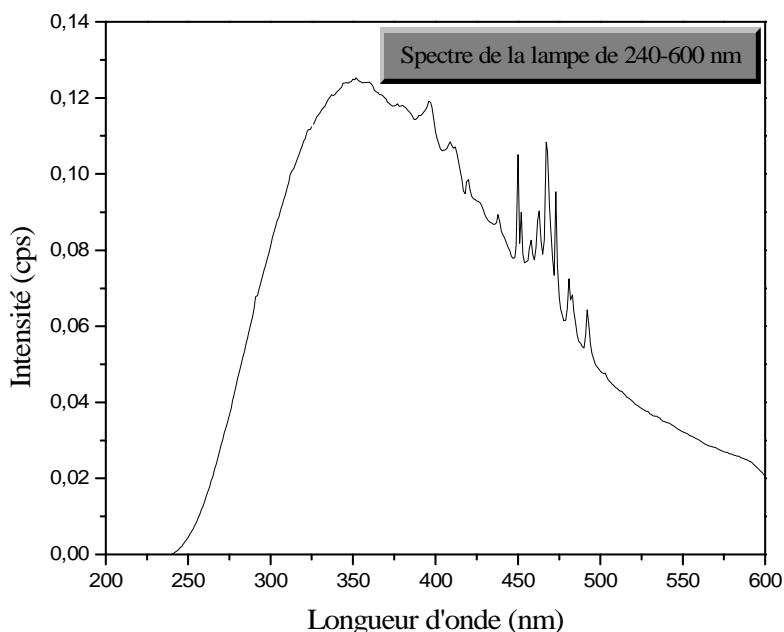


Figure V-29: spectre caractéristique de la lampe xénon.

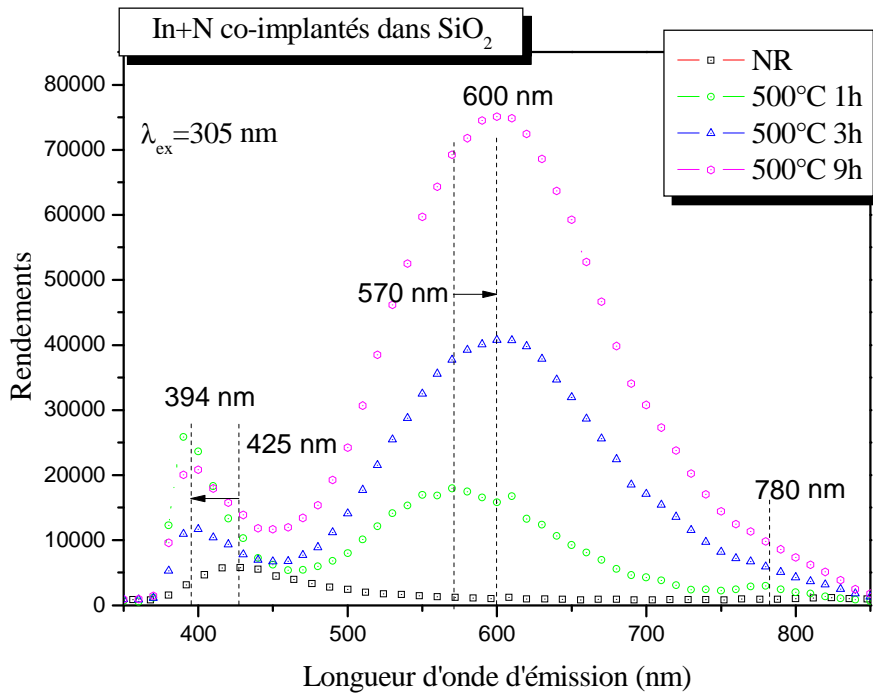


Figure V-30: Spectres d'émission brut d'In+N/SiO₂: 305nm recuit à 500°C.

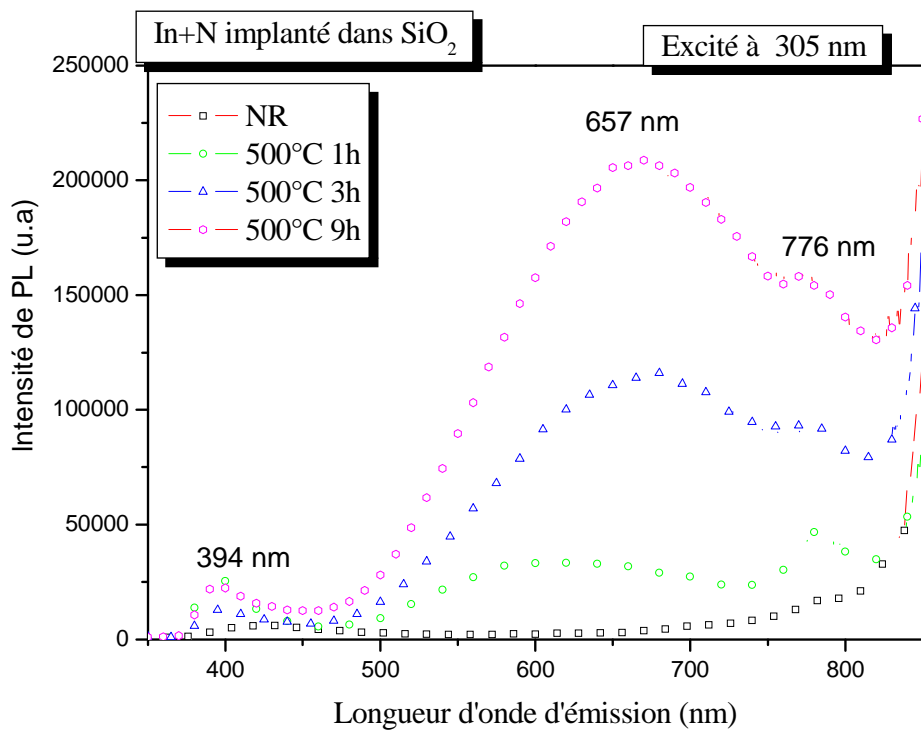


Figure V-31: Spectres d'émission corrigés d'In+N/SiO₂: 305nm recuit à 500°C.

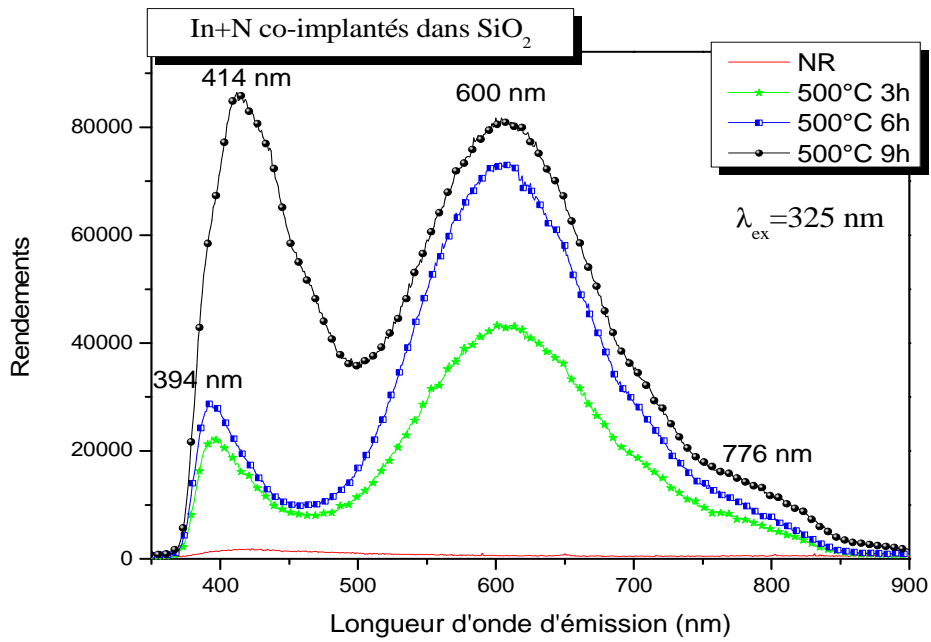


Figure V-32: Spectres d'émission brut d'In+N/SiO₂ : 325nm recuit à 500°C

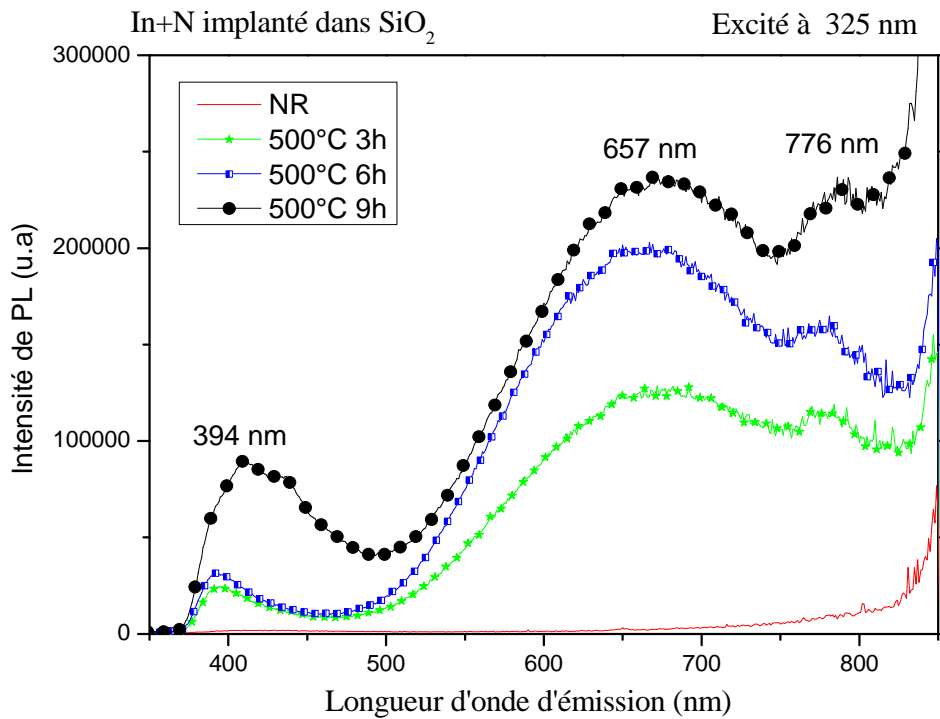


Figure V-33: Spectres d'émission corrigés d'In+N/SiO₂ : 325nm recuit à 500°C

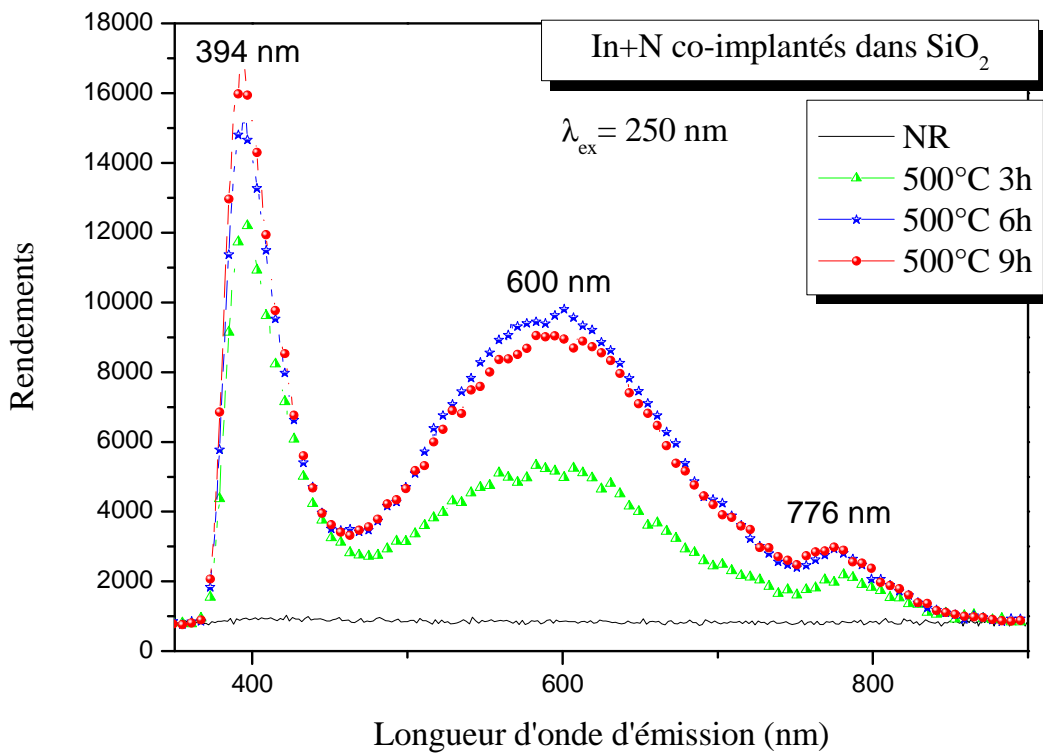


Figure V-34: Spectres d'émission brut d'In+N/SiO₂: 250nm recuit à 500°C

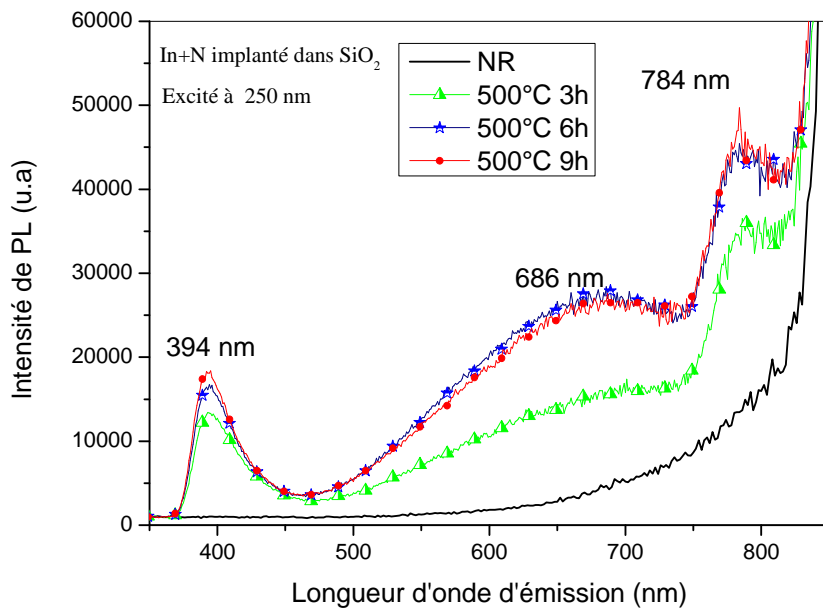


Figure V-35: Spectres d'émission corrigés d'In+N/SiO₂: 250nm recuit à 500°C

B.1.3. Interprétation des résultats de la photoluminescence :

Dans cette partie, nous donnons notre interprétation des résultats de la PL, la première remarque est que la luminescence s'étale sur tout le domaine visible (voir Figure V-30, Figure V-32, Figure V-34) et la deuxième chose importante à signaler est que nous pouvons exciter notre échantillon avec une large gamme des valeurs d'excitations.

D'après la Figure V-30 on observe un décalage vers le bleu du premier pic localisé à 2,91 eV (425 nm) vers 3,14 eV (394 nm) avec une augmentation de son intensité ce qui signifie que ce pic n'est pas un défaut mais probablement prouve la formation du composé In_2O_3 confirmé par les observations TEM et GIXRD.

Le deuxième pic dans l'orange fait un décalage vers le rouge entre 2,17 eV et 2.06 eV (570-600 nm). On peut expliquer ce résultat par deux phénomènes : le premier se basant sur la loi de Vegard où le décalage vers le rouge signifie que la phase métastable InN:O tend vers InN . Le deuxième phénomène est celui de confinement ou la taille des nanoparticules permet de faire varier la valeur du gap d'après la loi de Brus.

Avant de détailler ces deux hypothèses nous réalisons une déconvolution sur les spectres PL par trois Gaussiennes (Figure V-36) et les résultats sont rapportés dans le Tableau V- 12.

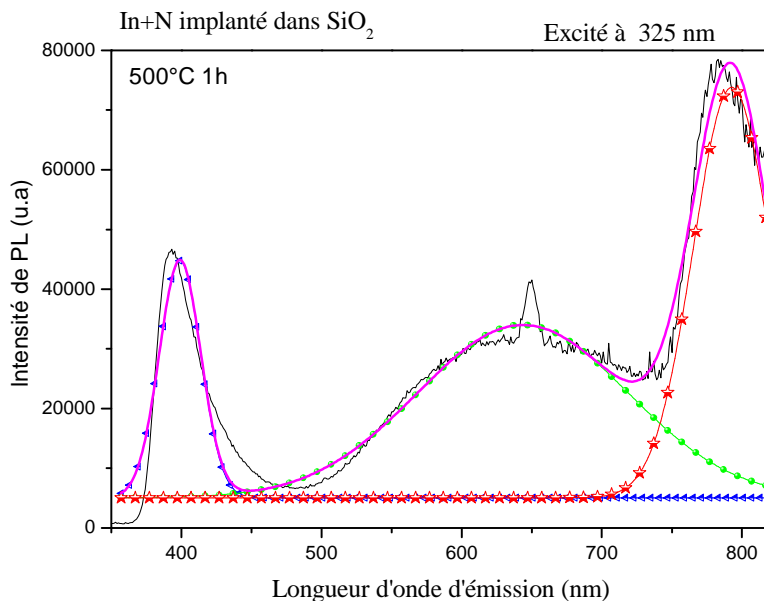


Figure V-36: Déconvolution d'un spectre de PL par trois gaussiennes

Donc, on peut avancer une première explication : en admettant que nous avons un l'alliage $(\text{InN})_{1-x}-(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ on peut le simplifier à $(\text{In}_{1+x}\text{N}_{1-x}\text{O}_{3x})$, lorsque $x=0$ on a la phase InN mais quand $x=1$ on bascule vers la phase In_2O_3 . Les valeurs entre du deuxième pic entre 1,86-1,98 eV correspondent à la phase métastable InN:O [23, 43] d'où on a calculé d'après la loi de Vegard la contribution de chaque phase InN et In_2O_3 . Si on suppose que le gap de l' InN est de 0,7 eV, les

calculs donnent une contribution de l'oxyde d'indium entre $\cong 50\%$ pour le pic à 660 nm et $\cong 33\%$ pour le pic à 790 nm. Mais si on considère que le gap est de 1,5 eV les pourcentages change de $\cong 20\%$ à $\cong 3\%$ respectivement (voir Tableau V- 12). La valeur du deuxième pic entre 1.52-1.57 eV s'accorde bien avec l'InN qui a un gap de 1,5 eV [12, 25]. Nous avons illustré ces valeurs sur la Figure V-37.

	Traitement	$\lambda(\text{nm})$	$E_g(\text{eV})$	InN $E_g = 0,7\text{eV}$	InN $E_g = 1,5\text{eV}$	InN $E_g = 1,9\text{eV}$
1 ^{er} pic	NR	425	2,92			
	500°C 1h	394	3,15			
	500°C 6h	394	3,15			
	500°C 9h	394	3,15			
2 ^{ème} pic	NR					
	500°C 1h	626	1,98	52,28	29,14	6,47
	500°C 6h	666	1,86	47,42	21,93	
	500°C 9h	664	1,87	47,65	22,27	
3 ^{ème} pic	NR					
	500°C 1h	796	1,56	35,01	3,50	
	500°C 6h	788	1,57	35,66	4,46	
	500°C 9h	816	1,52	33,45	1,19	

Tableau V- 12 : Résultats de la déconvolution des spectres PL pour une excitation à 305 nm

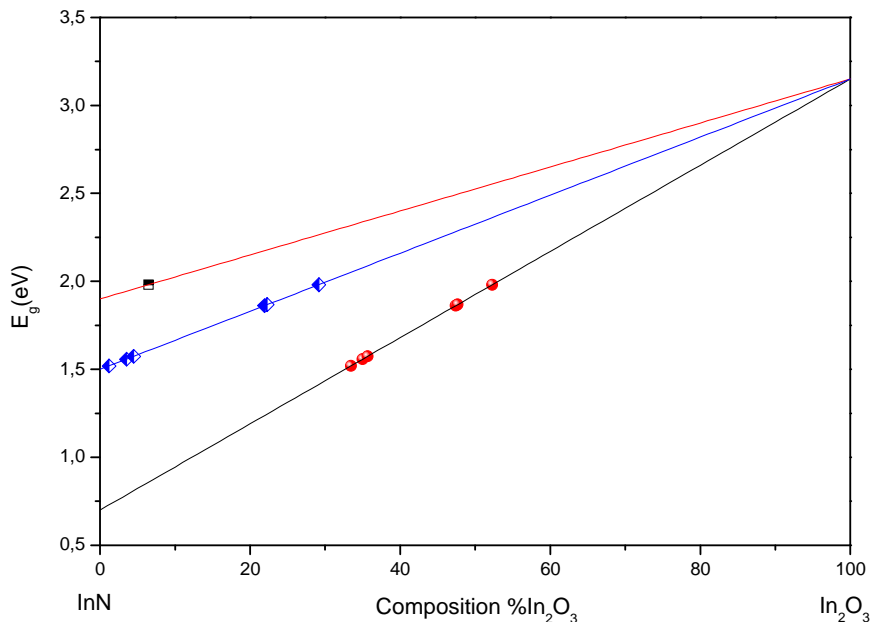


Figure V-37: diagramme de Vegard pour le système d'alliage pseudo-binaire InN-In₂O₃ pour les trois valeurs du gap de l'InN 1,9, 1,5 et 0,7 eV

La deuxième explication repose sur l'effet de confinement en utilisant la loi de Brus qui relie l'énergie du gap à la taille des cristallites. A partir des valeurs des pics des Gaussiennes on a utilisé la relation de Brus discuté auparavant pour remonter à la taille des cristallites (voir Tableau V- 13, Tableau V- 14). On a utilisé trois valeurs des gaps connues pour l'InN et nous avons illustré ces valeurs avec les énergies correspondantes et les résultats sont illustrés dans la Figure V-38. D'autre part, on a mesuré la taille des nanoparticules d'après les images TEM et on l'a ajoutée dans cette figure avec les valeurs d'absorption UV-visible (Tableau V- 15). D'après cette figure, on observe clairement que la taille des cristallites est entre 7,5 nm et 10 nm observés par TEM permet, suivant la relation de Brus, d'avoir la luminescence au voisinage de 1,5 eV qui correspond au gap déduit de la courbe de InN qui a un gap de 1,5 eV, le bon accord entre nos résultats et ceux de Brus nous permis de conclure que le gap de l'InN est à 1,5 eV. Pour les cristallites qui ont un rayon de 4 nm et suivant la relation de Brus, elle permet d'avoir une luminescence au voisinage de 2 eV ce qui correspond avec la phase InN:O donc avec la présence d'oxygène.

Donc, notre conclusion sur cette étude et la suivante :

- ✓ concernant la luminescence observée à 400 nm, elle est probablement due à l'oxyde d'indium et aux lacunes d'oxygène dans le silicium, le décalage vers le bleu observé avec l'augmentation de l'intensité du pic est dû probablement à la formation de l'oxyde d'indium dans la silice.
- ✓ Le deuxième pic à 660 nm correspond au nitrure d'indium avec la présence d'oxygène (Gonzalez et al)[41] cette phase est métastable, et sous le l'effet du recuit thermique, fait un décalage vers le rouge ce qui veut dire qu'elle cherche son équilibre en se rapprochant de l'InN pur.
- ✓ Et le dernier pic à $\cong 790 \text{ nm}$ correspond à la phase InN pur avec un gap de 1,5 eV ce qui concorde avec les mesures d'absorption et les images TEM.

305nm	InN		InN		InN					
	Eg = 0,7 eV		Eg = 1,5 eV		Eg = 1,59 eV					
	pic ₁ (nm)	pic ₂ (nm)	pic ₁ (eV)	pic ₂ (eV)	R ₁ (nm)	R ₂ (nm)	R ₁ (nm)	R ₂ (nm)	R ₁ (nm)	R ₂ (nm)
500°C 1h	626	796	1,98	1,56	1,83	2,22	2,87	6,76	3,15	>14
500°C 6h	666	788	1,86	1,57	1,92	2,19	3,27	6,62	3,74	>14
500°C 9h	664	816	1,87	1,52	1,91	2,25	3,22	9,73	3,69	>14

Tableau V- 13 : Résultats de la déconvolution des spectres PL pour une excitation à 305 nm

325nm					InN Eg = 0,7eV		InN Eg = 1,5eV		InN Eg = 1,59eV	
	pic ₁ (nm)	pic ₂ (nm)	pic ₁ (eV)	pic ₂ (eV)	R ₁ (nm)	R ₂ (nm)	R ₁ (nm)	R ₂ (nm)	R ₁ (nm)	R ₂ (nm)
500°C 1h	642	793	1,93	1,56	1,86	2,2	3,02	6,89	3,34	>14
500°C 6h	654	806	1,90	1,54	1,89	2,23	3,13	7,72	3,56	>14
500°C 9h	671	810	1,85	1,53	1,93	2,24	3,33	8,37	3,86	>14

Tableau V- 14 : Résultats de la déconvolution du spectres PL pour une excitation à 325 nm

R(nm) (TEM)	Eg (moyenne) (eV)		ΔE_g
	UV-Visible		
10	1,45		0,07
7,5	1,45		0,07
4	1,45		0,07

Tableau V- 15 : Résultats obtenus d'après les images TEM et les mesures UV-Visible

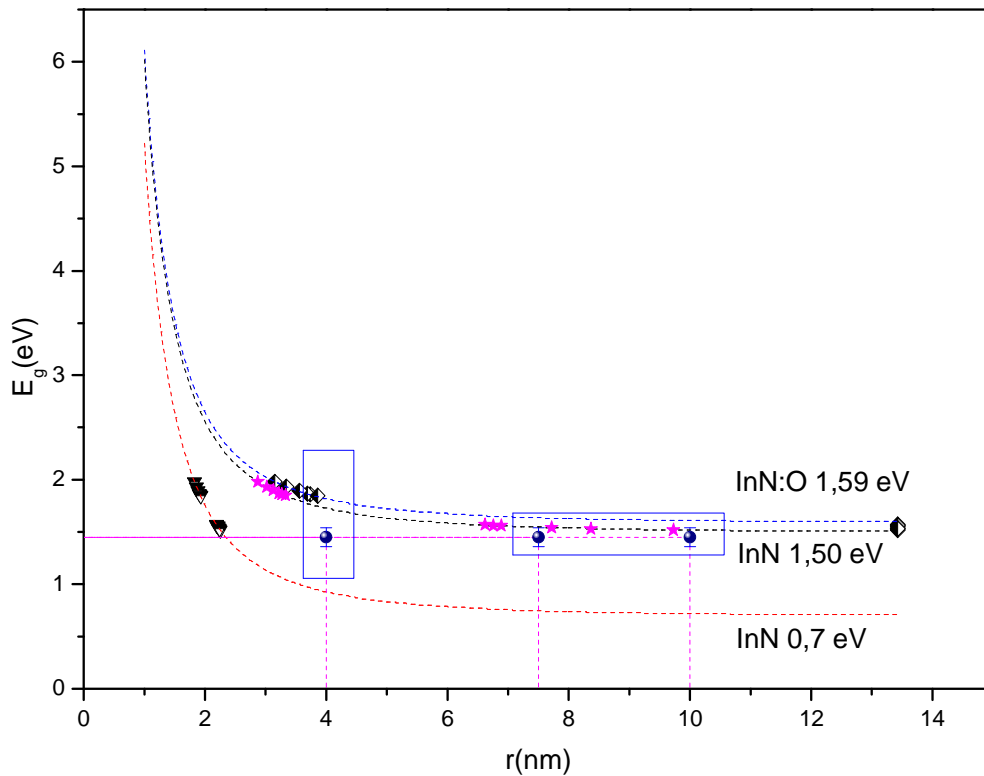


Figure V-38: Variation du gap en fonction du rayon moyen des cristallites d'InN comparées avec des valeurs expérimentales

B.1.4. Effet de balancement par excitation

Une autre remarque assez importante observée dans la photoluminescence par lampe illustrée dans la Figure V-39 où on observe un balancement d'intensité des deux pics localisés à 400 nm et 600 nm. Ce balancement dépend de la longueur d'onde d'excitation où on passe de la domination du premier pic à 250 nm, à l'égalité à 325 nm puis à la domination du deuxième pic à 305 nm. Ce phénomène étrange nous l'avons observé pour la première fois avec ce matériau. L'interprétation est compliquée et nous essayons toujours de le comprendre. Jusqu'à maintenant on pense que ce résultat prouve que l'excitatrice influence beaucoup le chemin de désexcitation ce qui permet au photon de choisir le chemin de désexcitation suivant l'énergie incidente du photon excitant.

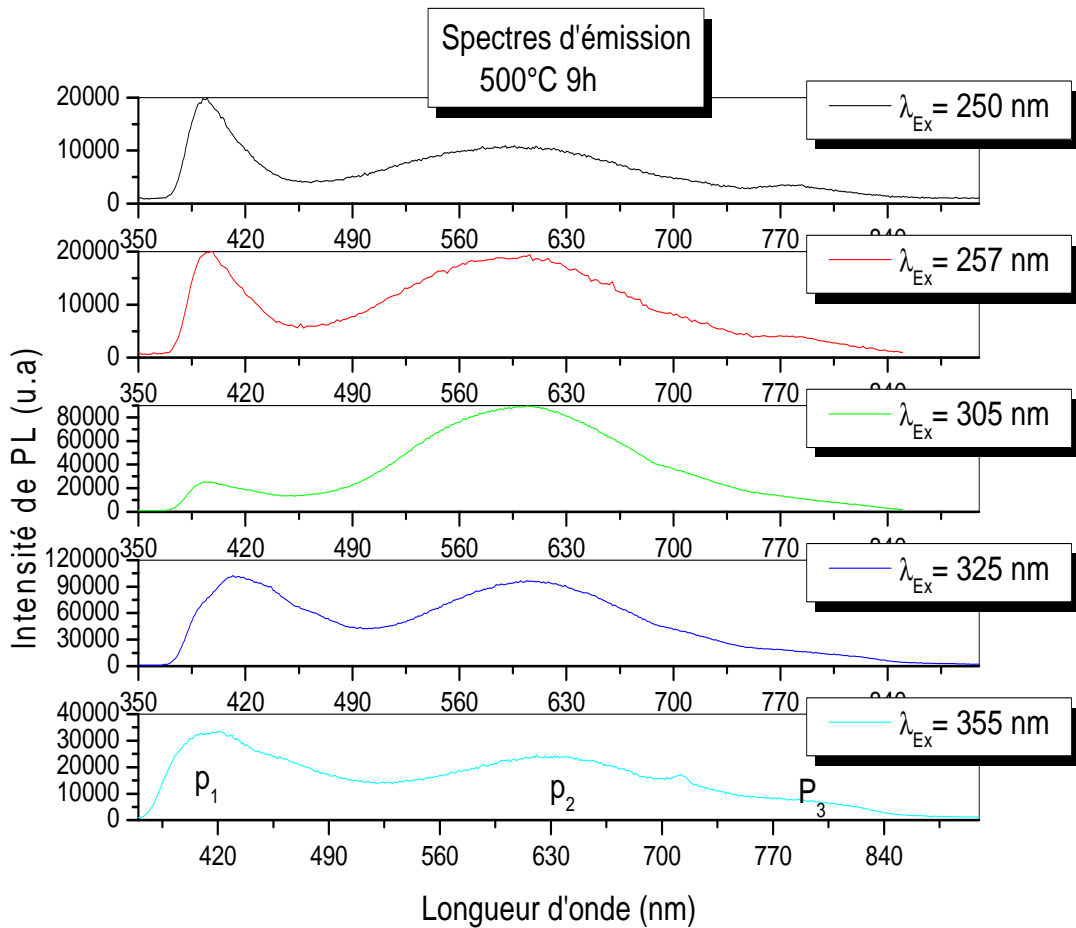


Figure V-39: spectres d'émission de InN recuits à 500°C 6h.

B.2. Etude de la photoluminescence par laser à température ambiante

Dans cette partie on va réaliser des mesures de la photoluminescence par laser, notre source laser est de type YAG:Nd, qui émet un faisceau à deux longueurs d'ondes à 355nm et 532 nm. Dans nos mesures on a utilisé un filtre pour sélectionner uniquement celui de 355 nm.

La Figure V-40 illustre le spectre de photoluminescence de (In+N)/SiO₂ à 355 nm, en fonction du temps de recuit à 500°C. Sur cette figure, on observe trois pics localisés à 394 nm (3.19eV) et 683 nm (1,81 eV) et 780 nm (1,59 eV). On atteint un maximum de luminescence après 9 heures de recuit.

On note que les spectres mesurés en utilisant la lampe et le laser sont un peu différents (voir Figure V-42) mais la comparaison n'est possible qu'après correction du spectre de la lampe. Après la correction, les deux spectres deviennent comparables. Donc la correction est indispensable mais le grand inconvénient est qu'elle est limitée à 850 nm.

Pour mieux comprendre l'origine de notre luminescence, on a fait une déconvolution sur le spectre de la PL (voir Figure V-4). La déconvolution est réalisée par trois gaussiennes et les résultats sont rapportés dans le Tableau V- 16, les positions des gaussiennes sont comparables avec celles déjà trouvés par la lampe.

Les figures (Figure V-43, Figure V-44) montrent l'évolution de l'aire des trois pics discutés auparavant, on observe que le pic à 400 nm perd de l'intensité mais les deux autres pics augmentent remarquablement en intensité. Avec un décalage vers le rouge du deuxième pic qui se trouve au voisinage de 660 nm.

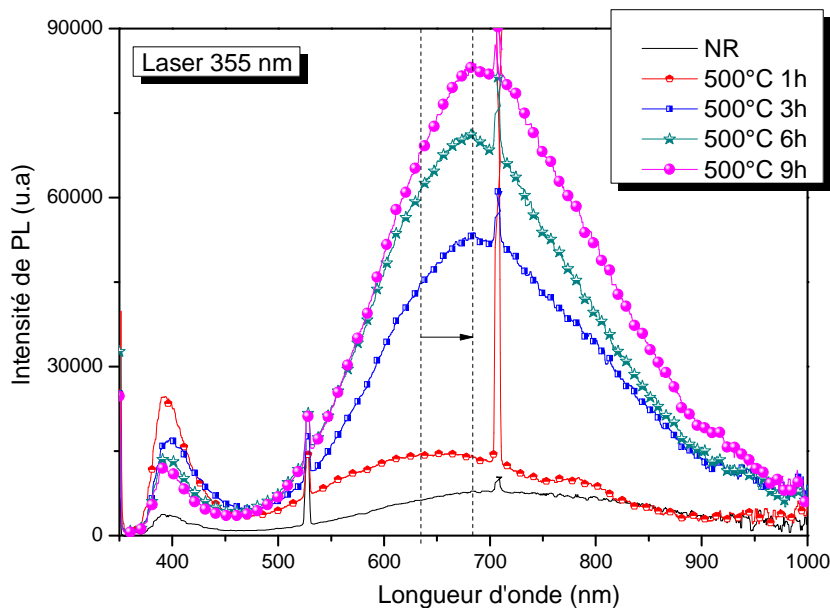


Figure V-40: Spectres de PL d'InN/SiO₂ montrant l'effet de la température en fonction de longueurs d'onde pour une excitation à 355 nm.

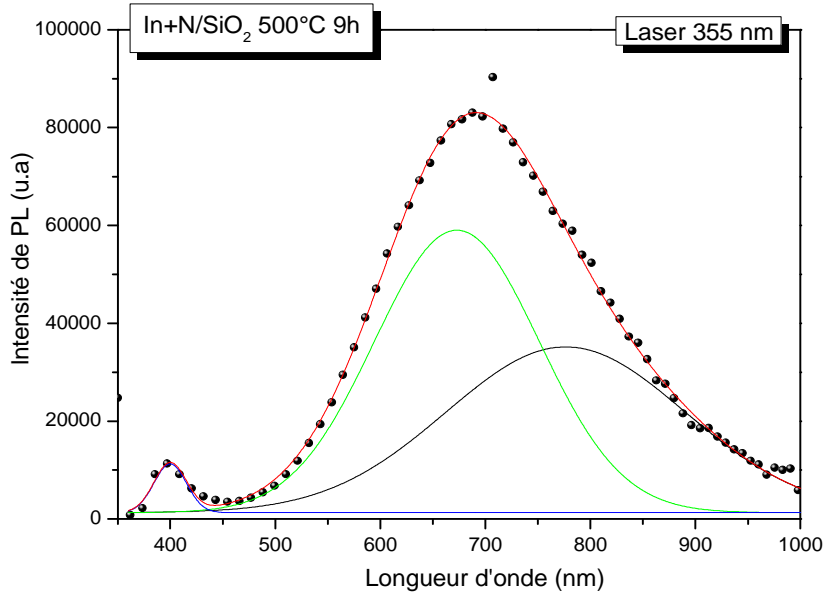


Figure V-41: Spectres de PL d'InN/SiO₂ montrant l'effet de la température en fonction de longueurs d'onde pour une excitation à 355 nm.

	Pic ₁ (nm)	Pic ₁ (eV)	Aire 1	Pic ₂ (nm)	Pic ₂ (eV)	Aire 2	Pic ₃ (nm)	Pic ₃ (eV)	Aire 3
500°C 1h	398	3,12	705062,25	651	1,90	2221820,90	791	1,57	236042,52
500°C 3h	404	3,07	705566,93	678	1,83	8114966,76	788	1,57	6024200,41
500°C 6h	401	3,09	464994,45	668	1,86	10565862,74	775	1,60	7046199,35
500°C 9h	400	3,10	385826,51	673	1,84	11360642,12	776	1,60	9676257,28

Tableau V- 16 : Résultats de la convolution du spectre PL par laser

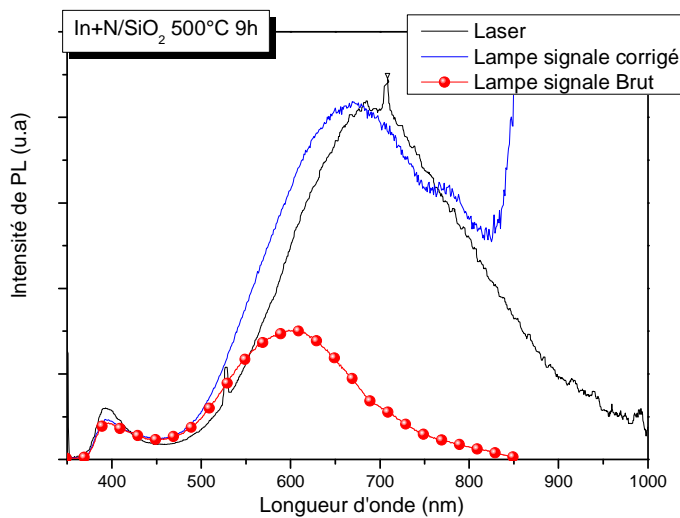


Figure V-42: Spectres de PL d'InN/SiO₂ montrant l'effet de la température en fonction de longueurs d'onde pour une excitation à 355 nm.

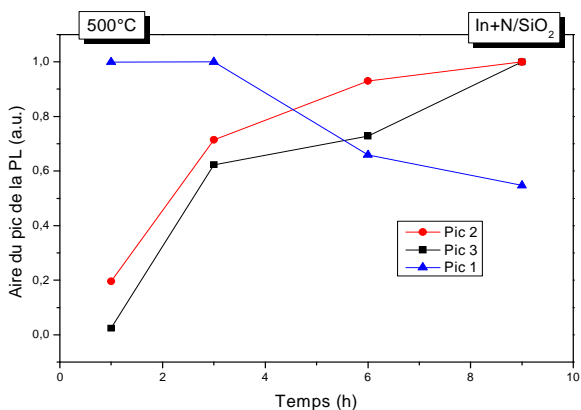


Figure V-43: Evolution normalisée de l'aire des pics de la PL en fonction du temps

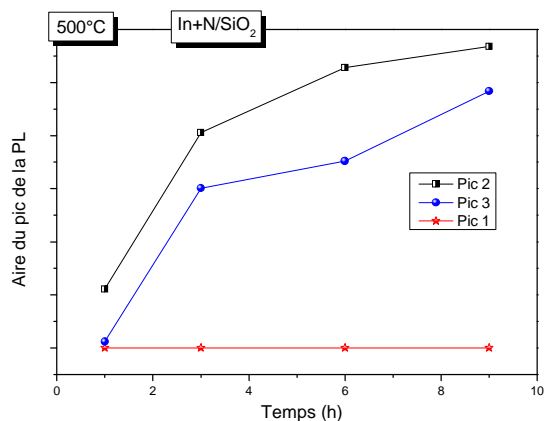


Figure V-44: Evolution de l'aire des pics de la PL en fonction du temps

C. Mesure de la durée de vie de la luminescence

Nous avons effectué des mesures de la durée de vie sur la luminescence de InN implanté dans SiO₂ la durée de vie moyenne et à 175 μ s à 400 nm et 269 μ s à 617 nm (voir Figure V-45). Les résultats des mesures de la durée de vie sont illustrés dans le Tableau V- 17. Les mesures de la durée de vie sont effectuées par un oscilloscope agilent connecté avec la chaîne de mesure de la photoluminescence. L'excitation se fait par laser Nd:YAG de 355 nm d'où on peut contrôler la fréquence et le courant injecté dans la diode laser. L'oscilloscope nous permet d'obtenir des images de signal observé dans chaque mesure avec les paramètres nécessaires (Figure V-46).

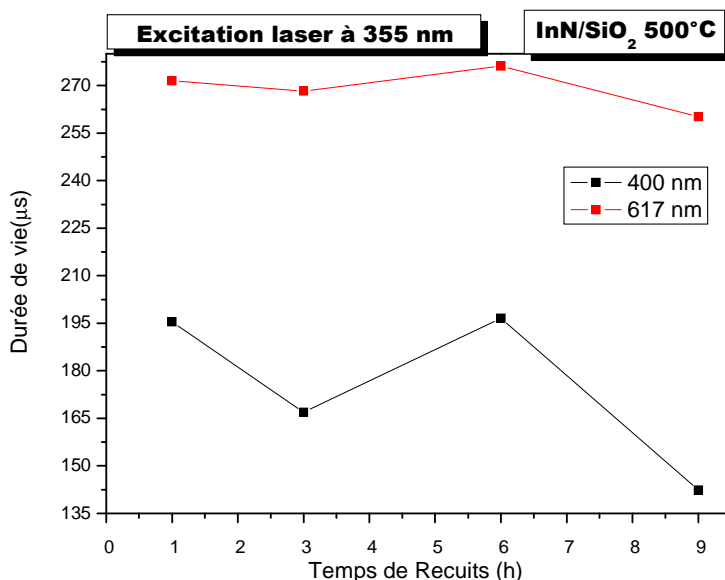


Figure V-45: durée de vie de la luminescence de l'InN en fonction du temps de recuit à 500°C

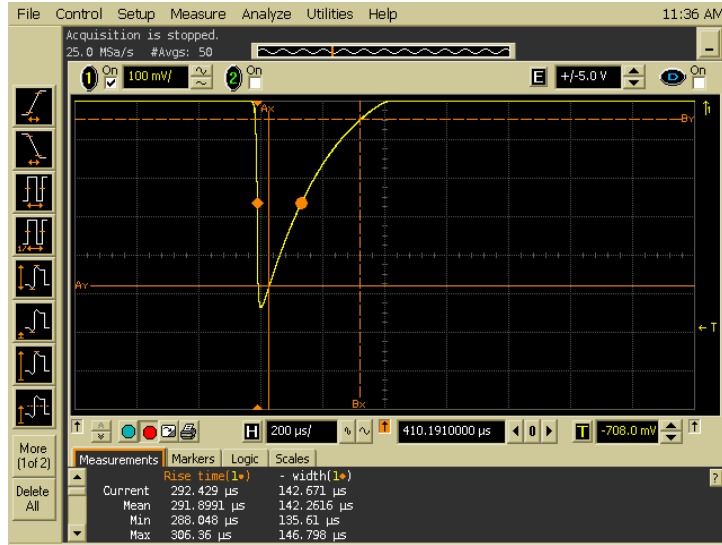


Figure V-46: Mesure de la durée de vie de InN/SiO₂ recuit à 500°C.

	400 nm	617 nm
SiO₂	140.104	256.201
non recuit	122.409	
500°C 1h	195.449	271.509
500°C 3h	166.884	268.278
500°C 6h	196.564	276.137
500°C 9h	142.261	260.111

Tableau V- 17 : résultats des mesures de la durée de vie sur la série InN /SiO₂ recuit à 500°C.

V.5. Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons pu faire une co-implantation de l'indium et de l'azote en profils plats sur une profondeur de 100 nm, dans deux matrices différentes : la première série dans le silicium <111> à une dose de 4.30×10^{16} at/cm² et l'autre dans la silice d'une épaisseur de 206 nm à une dose de 5.2×10^{16} at/cm². Les échantillons ont subi des recuits à différentes températures allant de 500°C jusqu'à 900°C, pour un temps allant de 10 min à 9h sous un flux d'azote. Les résultats sont très encourageants et on va les détailler dans la conclusion générale.

V.6. Références:

- [1] L. Bodiou, "Etude des mécanismes d'excitation et d'émission de couches minces de GaN dopées Eu^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour nouveaux dispositifs électroluminescents, Atomic Physics", in, Université de Caen, French, **2007**.
- [2] J. Ziegler, J. Biersack, "The Stopping and Range of Ions in Matter", in: D.A. Bromley (Ed.) Treatise on Heavy-Ion Science, Springer US, **1985**, pp. 93-129.
- [3] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, "Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors", Phys. Rev. B: Condens. Matter, 46 (**1992**) 10086-10097.
- [4] P.S. Raman, K.G.M. Nair, J. Ghatak, U.M. Bhatta, P.V. Satyam, S. Kalavathi, B.K. Panigrahi, V. Ravichandran, "Formation of embedded indium nitride and indium oxide nanoclusters in silica samples sequentially implanted with indium and nitrogen ions", Journal of Experimental Nanoscience, 8 (**2012**) 957-964.
- [5] R.C. R. Graine, F.Z. Gasmi, D. Muller, G. Schmerber, "Structural and phonon properties of InN synthesized by ion implantation in SiO_2 ", Thin Solid Films, 595 (**2015**) 108-112.
- [6] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, "First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals", Phys. Rev., 181 (**1969**) 1351-1363.
- [7] T. Inushima, T. Shiraishi, V.Y. Davydov, "Phonon structure of InN grown by atomic layer epitaxy", Solid State Commun., 110 (**1999**) 491-495.
- [8] C. Bungaro, K. Rapcewicz, J. Bernholc, "Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN", Phys. Rev. B: Condens. Matter, 61 (**2000**) 6720-6725.
- [9] N. Domenech-Amador, R. Cusco, L. Artus, T. Yamaguchi, Y. Nanishi, "Raman scattering study of anharmonic phonon decay in InN", Phys. Rev. B: Condens. Matter, 83 (**2011**) 245203.
- [10] J.J. Sinai, C. Wongtawatnugool, S.Y. Wu, "Use of the recursion method in the study of disordered-systems", Phys. Rev. B: Condens. Matter, 26 (**1982**) 1829-1837.
- [11] A. Tabata, A.P. Lima, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V. Lemos, B. Schottker, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, "Structural properties and Raman modes of zinc blende InN epitaxial layers", Appl. Phys. Lett., 74 (**1999**) 362-364.
- [12] M. Kuball, J.W. Pomeroy, M. Wintrebert-Fouquet, K.S.A. Butcher, H. Lu, W.J. Schaff, "A Raman spectroscopy study of InN", J. Cryst. Growth, 269 (**2004**) 59-65.
- [13] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D.J. As, A.P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbeck, H. Riechert, "Lattice dynamics of hexagonal and cubic InN: Raman-scattering experiments and calculations", Appl. Phys. Lett., 76 (**2000**) 2122-2124.
- [14] H.J. Kwon, Y.H. Lee, O. Miki, H. Yamano, A. Yoshida, "Raman spectra of indium nitride thin films grown by microwave-excited metalorganic vapor phase epitaxy on (0001) sapphire substrates", Appl. Phys. Lett., 69 (**1996**) 937-939.
- [15] J.B. Wang, Z.F. Li, P.P. Chen, W. Lu, T. Yao, "Raman study of gap mode and lattice disorder effect in InN films prepared by plasma-assisted molecular beam epitaxy", Acta. Mater., 55 (**2007**) 183-187.
- [16] J.J. Sinai, S.Y. Wu, Z.B. Zheng, "Lattice-dynamics of mixed III-V crystals", Phys. Rev. B: Condens. Matter, 31 (**1985**) 3721-3728.
- [17] O.M. Berengue, A.D. Rodrigues, C.J. Dalmaschio, A.J. Lanfredi, E.R. Leite, A.J. Chiquito, "Structural characterization of indium oxide nanostructures: a Raman analysis", Journal of Physics D: Applied Physics, 43 (**2010**) 045401.
- [18] J.S. Dycka, K. Kash, K. Kim, W.R.L. Lambrecht, C.C. Hayman, A. Argoitia, M.T. Grossner, W.L. Zhouc, J.C. Angus, "Characterization Of Bulk, Polycrystalline Indium Nitride Grown At Sub-Atmospheric Pressures", MRS Online Proceedings Library, 482 (**1997**).
- [19] F.Z. Tepehan, F.E. Ghodsi, N. Ozer, G.G. Tepehan, "Optical properties of sol-gel dip-coated Ta 2 O 5 films for electrochromic applications", Solar energy materials and solar cells, 59 (**1999**) 265-275.
- [20] K. Osamura, S. Naka, Y. Murakami, "Preparation and optical-properties of Ga1-xInxN thin-films", J. Appl. Phys., 46 (**1975**) 3432-3437.

- [21] N. Puychevrièr, M. Menoret, "Synthesis of III-V semiconductor nitrides by reactive cathodic sputtering", *Thin Solid Films*, 36 (1976) 141-145.
- [22] V.A. Tyagai, A.M. Evstigneev, A.N. Krasiko, A.F. Andreeva, V.Y. Malakhov, "Optical-properties of indium nitride films", *Sov. Phys. Semicond.*, 11 (1977) 1257-1259.
- [23] T.L. Tansley, C.P. Foley, "Optical band-gap of indium nitride", *J. Appl. Phys.*, 59 (1986) 3241-3244.
- [24] K.L. Westra, M.J. Brett, "Near ir optical-properties of sputtered InN films", *Thin Solid Films*, 192 (1990) 227-234.
- [25] T. Shubina, S. Ivanov, V. Jmerik, D. Solnyshkov, V. Vekshin, P. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, A. Kavokin, H. Amano, "Mie resonances, infrared emission, and the band gap of InN", *Phys. Rev. Lett.*, 92 (2004) 117407.
- [26] P. Šimek, D. Sedmidubský, K. Klímová, Š. Huber, P. Brázda, M. Mikulics, O. Jankovský, Z. Sofer, "Synthesis of InN nanoparticles by rapid thermal ammonolysis", *Journal of nanoparticle research*, 16 (2014) 1-11.
- [27] P. King, T.D. Veal, F. Fuchs, C.Y. Wang, D. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G.R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, "Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In₂O₃", *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 79 (2009) 205211.
- [28] M. Islam, M. Nuruzzaman, R. Roy, J. Hossain, K. Khan, "Investigation of Electrical and Optical Transport Properties of N-type Indium Oxide Thin Film".
- [29] S. Nagata, S. Yamamoto, A. Inouye, B. Tsuchiya, K. Toh, T. Shikama, "Luminescence characteristics and defect formation in silica glasses under H and He ion irradiation", *Journal of Nuclear Materials*, 367 (2007) 1009-1013.
- [30] L. Skuja, A. Streletsky, A. Pakovich, "A new intrinsic defect in amorphous SiO₂: twofold coordinated silicon", *Solid State Commun.*, 50 (1984) 1069-1072.
- [31] R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasagane, K. Nagasawa, Y. Hama, "Correlation of the 5.0- and 7.6-eV absorption bands in SiO₂ with oxygen vacancy", *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 39 (1989) 1337.
- [32] M. Leone, S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, "Optical absorption, luminescence and ESR spectral properties of point defects in silica", in H.S. Nalwa (Ed), *Silicon-based Materials and Devices*, 2001, pp. 1-50.
- [33] L. Skuja, "Isoelectronic series of twofold coordinated Si, Ge, and Sn atoms in glassy SiO₂: a luminescence study", *Journal of non-crystalline solids*, 149 (1992) 77-95.
- [34] L. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, "Quasiparticle band structures and optical spectra of β -cristobalite SiO₂", *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 69 (2004) 085102.
- [35] C. Sevik, C. Bulutay, "Theoretical study of the insulating oxides and nitrides: SiO₂, GeO₂, Al₂O₃, Si₃N₄, and Ge₃N₄", *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 6555-6565.
- [36] L. Brus, "Electronic wave-functions in semiconductor clusters - experiment and theory", *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 2555-2560.
- [37] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, "Small band gap bowing in In_{1-x}Ga_xN alloys", *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 4741-4743.
- [38] D. Alexandrov, K. Scott, A. Butcher, M. Wintrebert-Fouquet, "Energy band gaps of InN containing oxygen and of the In(x)Al(1-x)N interface layer formed during InN film growth", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 22 (2004) 954-961.
- [39] D. Alexandrov, K.S.A. Butcher, M. Wintrebert-Fouquet, "Absorption and photoluminescence features caused by defects in InN", *J. Cryst. Growth*, 269 (2004) 77-86.
- [40] K. Butcher, T. Tansley, "InN, latest development and a review of the band-gap controversy", *Superlattices Microstruct.*, 38 (2005) 1-37.
- [41] D. González, J. Lozano, M. Herrera, F. Morales, S. Ruffenach, O. Briot, R. García, "Phase mapping of aging process in InN nanostructures: oxygen incorporation and the role of the zinc blende phase", *Nanotechnology*, 21 (2010) 185706.

- [42] M. Sparvoli, R. Mansano, J. Chubaci, "Study of indium nitride and indium oxynitride band gaps", *Materials Research*, 16 (2013) 850-852.
- [43] M. Amirhoseiny, Z. Hassan, S. Ng, "Photoluminescence spectra of nitrogen-rich InN thin films grown on Si (110) and photoelectrochemical etched Si (110)", *Vacuum*, 101 (2014) 217-220.
- [44] T.L. Tansley, C.P. Foley, "Infrared-absorption in indium nitride", *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) 2092-2095.
- [45] S.K. Shrestha, H. Timmers, K.S. Butcher, M. Wintrebert-Fouquet, "Accurate stoichiometric analysis of polycrystalline indium nitride films with elastic recoil detection", *Current Applied Physics*, 4 (2004) 237-240.
- [46] E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb", *Phys. Rev.*, 93 (1954) 632.
- [47] T. Moss, "The interpretation of the properties of indium antimonide", *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 67 (1954) 775.

CHAPITRE VI: Résultats De Calcul Par La Simulation

VI.1. Introduction

Ce chapitre a pour objet le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques du semi-conducteur nitrure d'indium InN dans deux phases (Zinc-blende et Wurtzite,) en utilisant la méthode FP-LAPW associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2]. Les propriétés structurales calculées sont le pas du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, ainsi que les propriétés électroniques du composé InN. Nous employons le code WIEN2K [3]. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation, deux approximations ont été utilisées: l'approximation de la densité locale LDA développée par Wang et al [4]. Et l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew et al. [5]. Pour nos résultats concernant les propriétés électroniques, nous avons également appliqué l'approximation du gradient généralisé développée par Engel et Vosko (EV-GGA) [6], et l'approximations de Becke-Johnson modifiée (mBJ) [7].

VI.2. Détails des calculs

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à $l_{\max}=10$, et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $R_{\text{MT}}K_{\max}=7$. Puisque l'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRyd.

VI.3. Propriétés structurales de compose InN

Nous avons tracé l'énergie totale en fonction du volume du composé InN dans deux phases (ZB et WZ) Figure VI-1. Cette courbe est ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [8] pour trouver les paramètres de maille (a_0 et c), le paramètre interne u , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' . Dans le cas de la structure Wurtzite, on calcule l'énergie totale en fonction du rapport c/a et du paramètre interne u . Les résultats sont donnés dans le Tableau VI-1, et sont comparés avec des mesures expérimentales et des calculs ab-initio [8-11]. L'équation d'état de Murnaghan [8] et donnée par :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + cste \quad (\text{VI- 1})$$

où B et B' sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée, et V_0 le volume de la maille unitaire à l'état d'équilibre.

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$, tandis que le module de compressibilité B est déterminé à partir de la courbure de cette courbe et est donné par la relation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{VI- 2})$$

La dérivée du module de compressibilité B et déterminée par :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0 / V)^{B'}}{B' - 1} - 1 \right] + \text{cste} \quad (\text{VI- 3})$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{VI- 4})$$

D'après les Figure VI-1, nous constatons que la structure la plus stable est la structure Wurtzite vu que l'énergie correspondante est la plus basse, on remarque aussi l'absence d'une transition de phase de la structure cristalline Zinc-blende vers la phase Wurtzite.

En utilisant l'approximation GGA, le paramètre de maille a pour la phase ZB est surestimé par 1,20% mais pour la phase WZ les paramètres de mailles a, c sont surestimés par rapport aux valeurs expérimentales d'environ 0,28 % et 0,35 %. Le module de compression B est en bon accord avec les résultats théoriques disponibles, alors que le paramètre interne u de la phase WZ est surestimé de 3,46% par rapport à la valeur calculée par l'approximation LDA mais pour l'approximation GGA il donne la juste valeur.

En utilisant l'approximation LDA, nos calculs montrent que les paramètres de maille obtenus pour les deux structures ZB (a) et WZ (a, c) sont sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales de 0,80%, 0,28% et 2,97% respectivement.

Globalement nous pouvons dire que cette approximation choisie nous a donné des résultats concordant bien avec les mesures expérimentales et les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT.

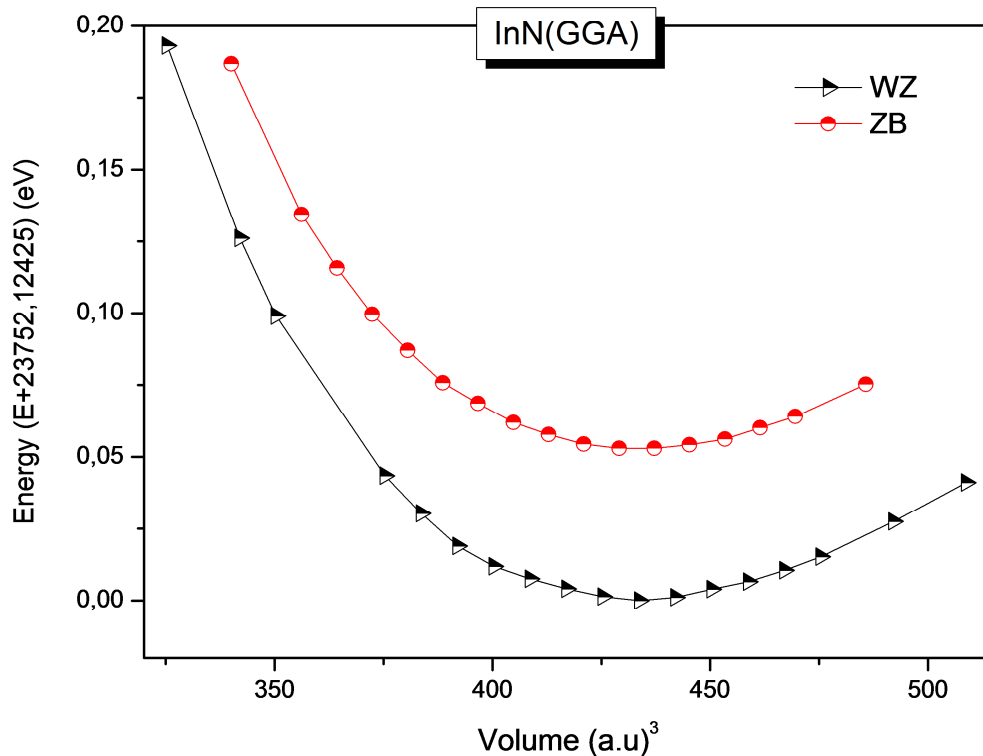


Figure VI-1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume.

	Paramètre du réseau a (Å)	Module de compressibilité B (GPa)	Dérivé de la module de compressibilité B'
InN (Zinc blende)			
Nos calculs GGA	5,04	122,10	4,64
Nos calculs LDA	4,94	147,24	4,37
Autres calculs	4,93–4,98 [9-12]	137-161[9, 11, 12]	3,9-4,3[13-15]
Expérience [16]	4,98		
InN (Wurtzite)			
Nos calculs GGA	a 3,55 c 5,73 c/a 1,61	121,58	4,4071
Nos calculs LDA	u 0,375 a 3,53 c 5,54 c/a 1,57	146,20	3,40
Autres calculs [11, 17]	u 0,388 a 3,501 c 5,669 c/a 1,619	139	
Expérience[11]	u 0,378 a 3,54 c 5,71 c/a 1,613 u 0,375		1,26. 1,39

Tableau VI-1: Paramètre du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), et sa dérivé.

VI.4. Propriétés électroniques du composé InN

VI.4.1. Structure de bandes

Les structures de bandes obtenues par la méthode FP-LAPW suivant les différentes directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin ont été obtenues en utilisant le paramètre du réseau optimisé dans nos calculs des propriétés structurales. Les figures (Figure VI-2, Figure VI-3) montrent les structures de bandes du composé InN dans les phases Zinc-blende et Wurtzite, calculées pour des constantes de réseau à l'équilibre, où le maximum de la bande de valence a été pris comme origine des énergies. Les deux phases Zinc-blende et Wurtzite, présentent des gaps directs le long de la direction Γ ($\Gamma_{15(2)} \rightarrow \Gamma_{1(2)}$). Les valeurs des différents gaps énergétiques obtenues par les différentes approximations (GGA, LDA, EV-GGA et mBJ) sont données dans le Tableau VI-2. Nous appliquons la mBJ en combinaison avec l'approximation GGA.

On peut remarquer que les valeurs des gaps sont sous-estimées par rapport à l'expérience, ce comportement est bien connu pour les approximations LDA et GGA, elles ont une forme simple qui n'est pas suffisamment flexible pour reproduire exactement le potentiel d'échange et de corrélation. Les gaps énergétiques calculés par l'approximation mBJ ont une bonne concordance avec l'expérience que ceux calculés par la LDA, GGA, et Vosko (EV-GGA).

La modification principale apportée par cette approximation mBJ est d'introduire un paramètre c dans la formule de la fonctionnelle du potentiel d'échange. Fixer $c=1$ revient à adopter la fonctionnelle de Becke et Johnson non modifiée [7]. Dans la version mBJ, le paramètre c devient une fonction affine de la racine carrée du gradient relatif moyen de la densité électronique :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (VI- 5)$$

Tels que α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0,012$ (sans dimension) et $\beta=1,023$ Bohr^{1/2}). La valeur de c est optimisée (c_{opt}) de sorte que la valeur calculée de l'énergie de gap de tous les solides concorde bien avec l'expérience.

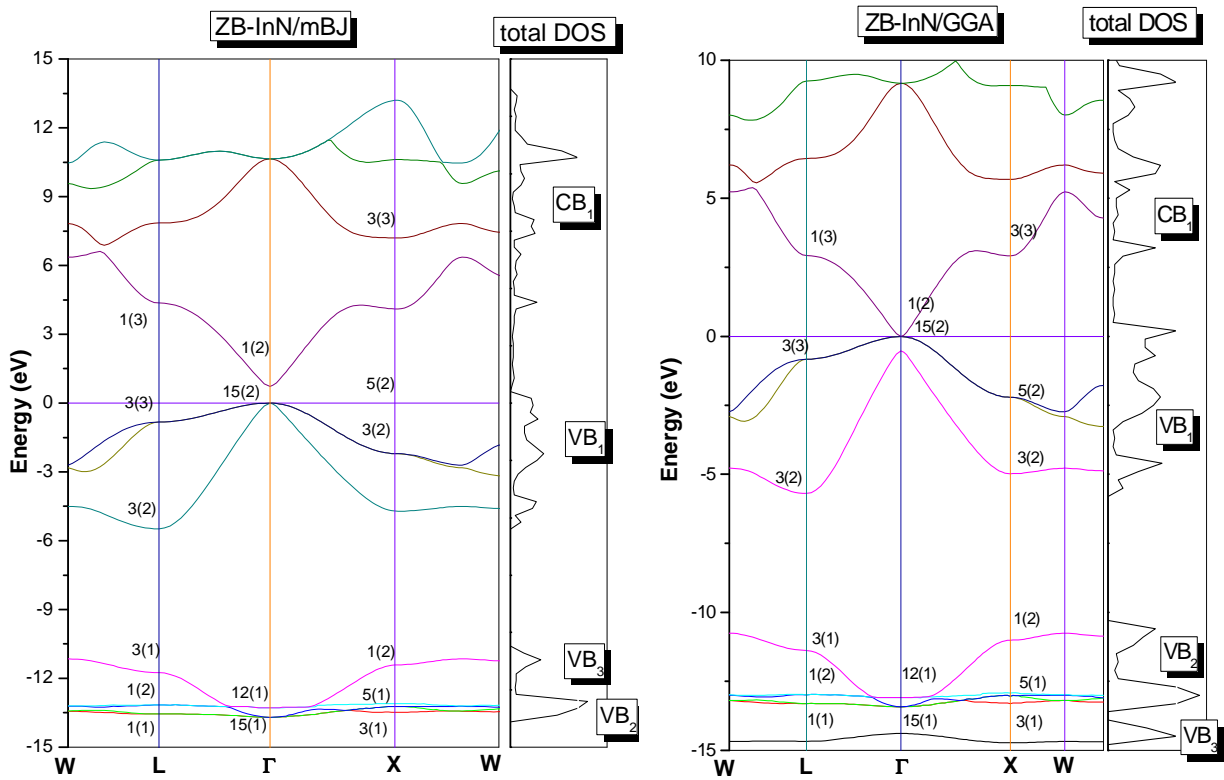


Figure VI-2: Les structures de bandes du composé ZB-InN en utilisant les approximations mBJ et GGA.

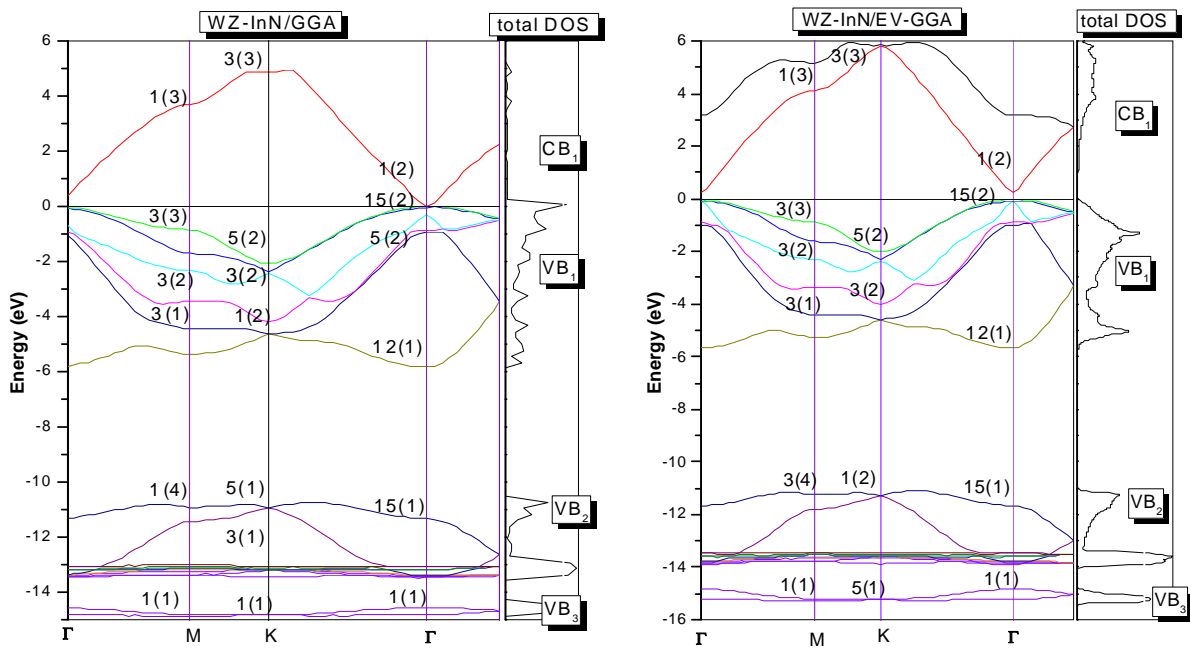


Figure VI-3: Les structures de bandes du composé WZ-InN en utilisant les approximations GGA et EV-GGA.

	travail actuel			
	LDA	GGA	EV- GGA	mBJ
	InN (Zinc-blende)			
L ₁ (1)	-15,00	-14,67	-15,28	-15,420
L ₁ (2)	-15,96	-12,99	-13,43	-13,160
L ₃ (1)	-11,23	-11,38	-11,73	-11,750
L ₃ (2)	-6,25	-5,69	-5,68	-5,480
L ₃ (3)	-0,94	-0,83	-0,88	-0,820
L ₁ (3)	3,21	2,92	3,84	4,360
Γ ₁₅ (1)	-14,88	-14,39	-14,96	-15,21
Γ ₁₂ (1)	-13,05	-13,08	-13,51	-13,28
Γ ₁₅ (2)	-0,005	-0,014	-0,264	-0,00002
Γ ₁ (2)	-0,005	-0,014	0,264	0,73029
X ₃ (1)	-15,03	-14,72	-15,35	-15,45
X ₅ (1)	-12,92	-12,92	-13,40	-13,10
X ₁ (2)	-10,85	-11,01	-11,35	-11,410
X ₃ (2)	-5,53	-4,98	-4,93	-4,70
X ₅ (2)	-2,52	-2,20	-2,29	-2,20
X ₃ (3)	2,84	2,90	3,74	4,105
Largeur de gap (eV) Γ ₁₅₍₂₎ →Γ ₁₍₂₎	0,00	0,00	0,529	0,73029
Autres calculs FP-LAPW	-0,480 [20]	0,0018[22] 0 [23]	0,142 [22]	
PP-PW	-0,400 [21]	-0,550 [21]		
Expérience 0.7- 0,9 [17-19]				
	InN(Wurtzite)			
Largeur de gap (eV)	0,017	0,019	0,251	0,399
Autres calculs FP-LAPW	0,170 [27]	0,192 [22]	0,355 [22]	
PP-PW	-0,270 [21]	-0,370 [11]		
Expérience 0,800[24] 1,890[25] 1,52 [26]				

Tableau VI-2: Les valeurs des différents niveaux énergétiques du composé InN (énergie en eV).

VI.4.2. Densité d'états (DOS)

La densité totale et partielle pour InN dans la phase Zinc-blende projetée, entre -16 et 10 eV en utilisant l'approximation GGA. La méthode du tétraèdre a été utilisée, celle-ci nécessite un grand nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin, 172 points ont été utilisés. On remarque Figure VI-4 que la densité d'état totale présente trois régions dans la bande de valence VB₁, VB₂, et VB₃.

- Une région profonde VB₃, comprise entre -16 et -14 eV est dominée principalement par la contribution des états 2s de l'anion N.
- La seconde région VB₂ comprise entre -14 et - 11 eV est dominée par les états 3d des cations In.
- Le haut de la bande de valence VB₁, qui est au dessus de -6 eV, est constitué par les états 2p des anions N.

On remarque une forte hybridation entre les états 3d d'In et les états 2s de N.

Le minimum de la bande de conduction CB₁ est constitué principalement par des états 3p du cation N.

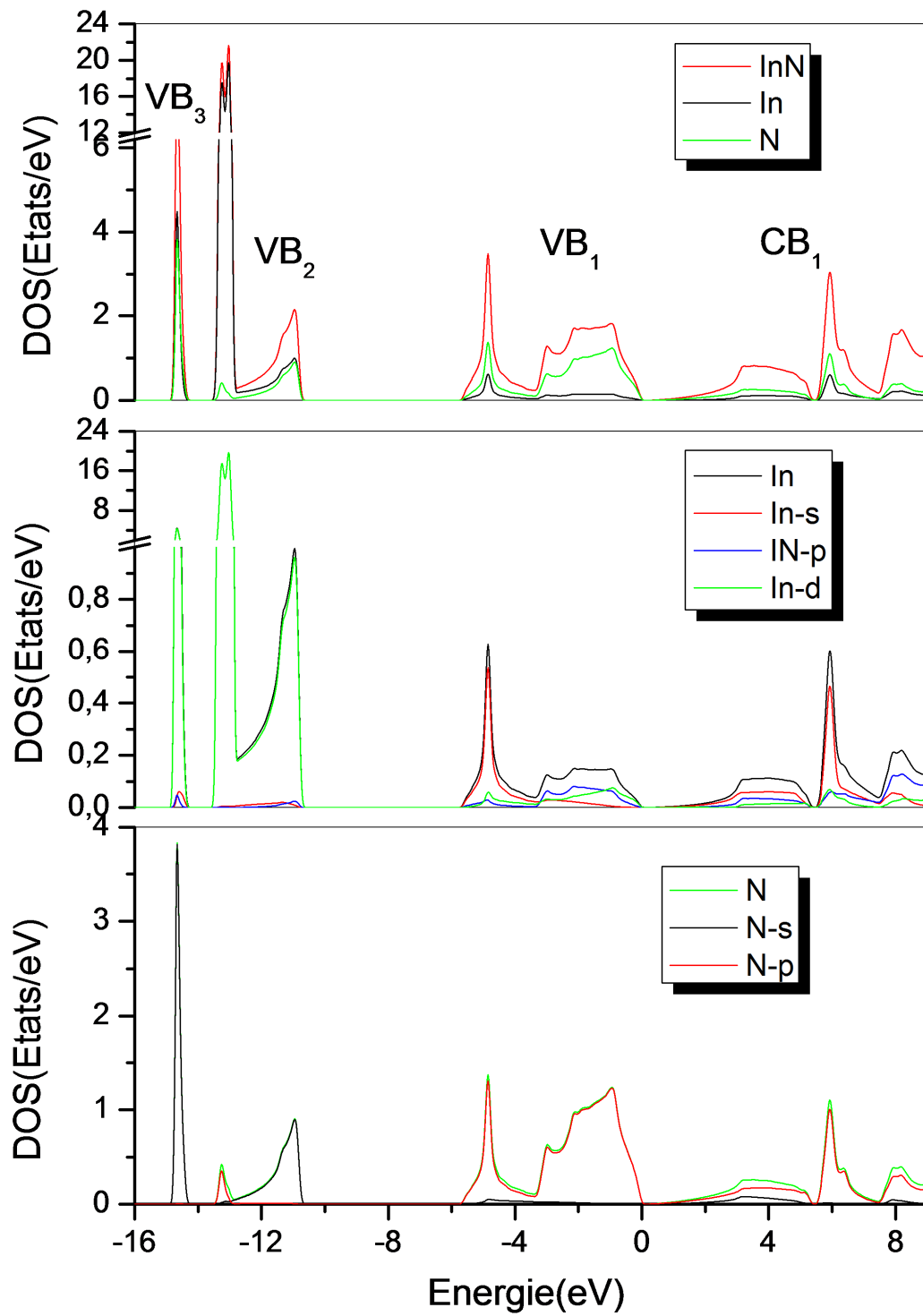


Figure VI-4: Densité d'états totale et partielle.

VI.5. Etude des propriétés optiques

Dans cette partie de notre travail, à savoir la détermination des propriétés optiques de composé InN, nous avons utilisé le paramètre du réseau optimisé dans les calculs des propriétés structurales. Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin à 172. Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous nous sommes contentés uniquement de l'utilisation de la GGA du fait que le choix de l'approximation à utiliser n'influe pas beaucoup sur les résultats. L'évolution des différentes grandeurs optiques est déterminée dans une gamme d'énergie allant de 0 à 15 eV.

VI.5.1. Rappel théorique

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites par la constante diélectrique $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Celle ci est la réponse optique du milieu à un champ électrique incident. La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que ε_1 est liée à la polarisation du milieu.

La partie imaginaire ε_2 à la fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions possibles entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,f} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{VI- 6})$$

où les $|\langle i|M|j \rangle|$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = p_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac : $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

La partie imaginaire ε_2 est obtenue directement à partir de la structure électronique, la partie réelle de la fonction diélectrique ε_1 est déduite de la partie imaginaire en utilisant les relations dites de Kramers- Kronig [28].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{VI- 7})$$

où

P : La partie principale de l'intégrale de Cauchy.

$n(\omega)$: L'indice de réfraction

$k(\omega)$: Le coefficient d'extinction sont calculés en fonction de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique [29], ils sont définis par

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI- 8})$$

$$k(\omega) = \left\{ -\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{VI- 9})$$

Lorsqu'une radiation lumineuse tombe sur un corps solide, elle interagit avec lui par échange d'énergie.

VI.5.2. La partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction

La variation de la partie réelle ε_1 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé InN(ZB et WZ) est représentée sur la Figure VI-5. Globalement, nous remarquons une ressemblance notable pour le spectre relatif à ces matériaux. A partir de cette courbe, on voit clairement que la valeur maximale de ε_1 correspond à l'énergie 0,0136 eV et 0,040 pour les phases InN(ZB et WZ). Ces valeur énergétique correspondent à la transition $\Gamma_{15(2)} \rightarrow \Gamma_{1(2)}$.

La valeur statique de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction sont $\varepsilon_1(0)=7,59$ et $n(0)=3,07$ pour la phase InN(ZB) et $\varepsilon_1(0)=8,81$ $n(0)=2,96$ et $\varepsilon_1(0)=9,69$ $n(0)=2,94$ dans les polarisations (100) et (001) pour la phase InN(WZ) respectivement. Cette dernière valeur est en bon accord avec d'autres travaux $\varepsilon_1(0)=8,4$ [30, 31].

Concernant l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie, celle ci est illustrée sur la Figure VI-6. L'indice de réfraction prend des valeurs maximales aux énergies 0,01eV pour la phase InN(ZB), et 0,23 et 4,42 dans les polarisations (100) et (001) pour la phase InN(WZ) respectivement. Les spectres de l'indice de réfraction présentent donc une résonnance dans le domaine de l'ultraviolet, et sa valeur n'est appréciable que dans une gamme d'énergie allant de 0- 14 eV.

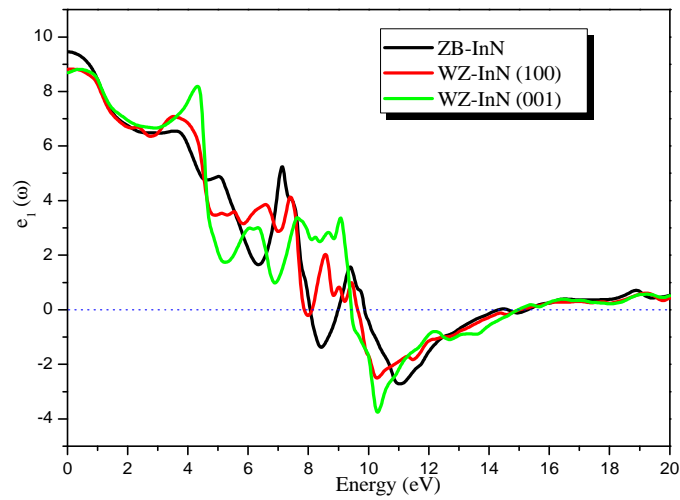


Figure VI-5: Partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour la phase InN(ZB et WZ). .

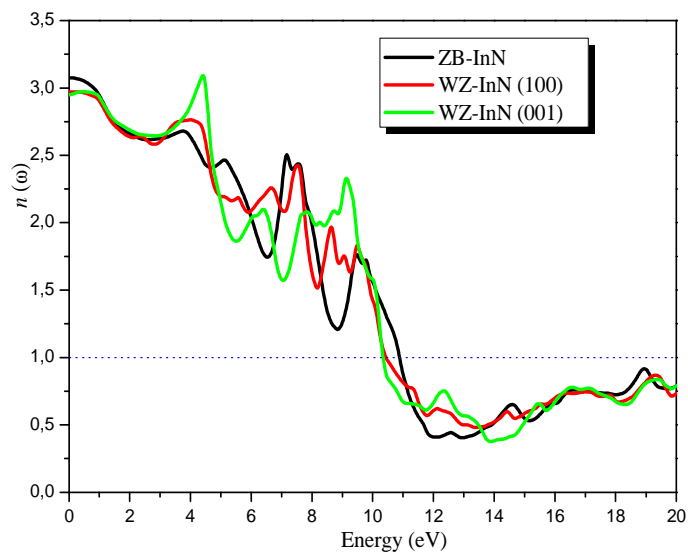


Figure VI-6: Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour la phase InN(ZB et WZ).

VI.5.3. La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_2 est liée à l'absorption du matériau, donc elle nous renseigne sur les différentes transitions optiques permises. Sa variation en fonction de l'énergie est illustrée sur la Figure VI-7. L'analyse de ces courbes montre que les premiers points critiques relatifs au début de l'absorption se situent à l'énergie 0,0136 eV et 0,040 eV pour les phases InN(ZB) et InN(WZ) respectivement. Ces valeurs énergétique correspondent au gap optique direct $\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$.

Le Tableau VI-3. Illustre les principales transitions optiques. Elles ont été identifiées à partir des structures de bande obtenues précédemment. Nos résultats n'ont pas été confrontés à d'autres travaux, ces derniers ne sont pas disponibles dans la littérature.

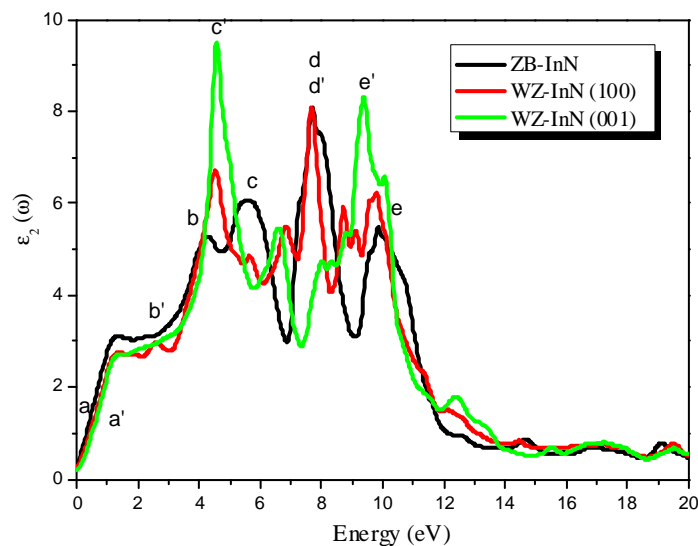


Figure VI-7: La partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour la phase InN(ZB et WZ).

	Le pic	L'énergie (eV)	Transitions optiques	
InN (Zinc Blende)	a	0,013	$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	
	b	4,25	$L_3(3) \rightarrow L_1(3)$	
	c	5,59	$X_5(2) \rightarrow X_3(3)$	
	d	7,68	$X_3(2) \rightarrow X_3(3)$	
	e	9,83	$L_3(2) \rightarrow L_1(3)$	
InN(Wurtzite)	$\epsilon_2(100)$	a'	0,019	$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$
		b'	2,57	$\Gamma_5(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$
		c'	4,55	$M_3(3) \rightarrow M_1(3)$
		d'	7,68	$K_3(2) \rightarrow K_3(3)$
		e'	9,37	$K_1(2) \rightarrow k_3(3)$
$\epsilon_2(001)$	a'	0,019	$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	
	c'	4,55	$M_3(3) \rightarrow M_1(3)$	
	e'	9,37	$K_1(2) \rightarrow k_3(3)$	

Tableau VI-3: Localisation des différentes transitions optiques.

VI.6. Conclusion

Dans cette partie, en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les propriétés structurales, électroniques et optiques de nitrure d'indium ont été étudiées. Les propriétés structurales de l'InN dans la phase Würtzite (la phase la plus stable), les paramètres du réseau, le paramètre interne u , sont déterminés par l'approximation gradient généralisé GGA et l'approximation de la densité locale LDA. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques.

L'étude des structures de bandes électroniques, les densités d'états, ont permis de faire les conclusions suivantes:

L'investigation des propriétés électroniques a montré que Le composé de InN possède un gap direct suivant la direction $\Gamma_{15(2)} \rightarrow \Gamma_{1(2)}$. La structure de bande de ces matériaux a été interprétée par le calcul de la densité d'état totale et partielle.

Les valeurs du gap trouvées par calcul par l'approximation (GGA, LDA, EV-GGA et mBJ) sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques semblables publiés. Cependant, les gaps pour l'indium et l'azote obtenus sont sous-estimés par rapport aux données expérimentales. Ceci est une limitation bien connue de la (DFT) qui n'est strictement parlant correcte que pour les propriétés de l'état fondamental, l'évaluation du gap quant à elle n'étant pas de ces dernières puisqu'elle fait intervenir les états excités de la bande de conduction.

A partir de la détermination de la fonction diélectrique et en particulier de sa partie imaginaire, nous avons décelé les différentes transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structures sur la courbe de la partie imaginaire. Les grandeurs statiques à savoir la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction calculés pour une fréquence nulle ont été également déterminées

VI.7. Références

- [1] P.a.K. Hohenberg, W., "*Inhomogeneous Electron Gas*", Phys. Rev., 186 (1964) B864-B871.
- [2] W.a.S. Kohn, L. J., "*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*", Phys. Rev, 140 (1965) A1133--A1138.
- [3] K.S. P. Blaha, G. K.H.Madsen, D. Kvasnicka, J. Luittz. , "*WIEN 2K, An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties* ", Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat, Wien,Austria, 2001.
- [4] J.P. Perdew, Y. Wang, "*Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy*", Physical Review B, 45 (1992) 13244-13249.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "*Generalized gradient approximation made simple*", Physical Review Letters, 77 (1996) 3865-3868.
- [6] S.H.V. E. Engel, "*Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations*", Physical Review B, 47 (1993) 13164-13174.
- [7] F.Tran, P. Blaha, "*Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*", Phys. Rev. Lett, 102 (2009) 226401.
- [8] F.D. Murnaghan, "*On the Theory of the Tension of an Elastic Cylinder*", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 30 (1944) 382-384.
- [9] N.E. Christensen, I. Gorczyca, "*Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure*", Phys. Rev. B, 50 (1994) 4397--4415.
- [10] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, "*Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors*", Physical Review B, 46 (1992) 10086-10097.
- [11] J.S.N. A. F. Wright, "*Consistent structural properties for AlN, GaN, and InN*", Phys Rev B, 51 (1995) 7866--7869.
- [12] A. Munoz, K. Kunc, "*Structure and static properties of indium nitride at low and moderate pressures*", Journal of Physics Condensed Matter, 5 (1993) 6015.
- [13] J.P. V. Cimalla, G. Ecke, R. Kosiba, O. Ambacher, L. Spieß, G. Teichert, H. L., W. J. Schaff "*Growth of cubic InN on r-plane sapphire*", Appl. Phys. Lett., 83 (2003) 3468-3470.
- [14] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, "*Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*", Journal of Applied Physics, 94 (2003) 3675-3696.
- [15] J.R.M. I Vurgaftman, L R Ram-Mohan, "*Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys*", Journal of Applied Physics 89 (2001) 5815.
- [16] J.R. S Strite, D J Smith J. Sariel, N. Manning, H. Chen, W. J. Choyke, H. Morko,c, "*An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular beam epitaxy Properties of cubic GaN grown on GaAs*", Bull. Am. Phys. Soc, 37 (1992) 346
- [17] V.Y. Davydov, A.A. Klochikhin, R.P. Seisyan, V.V. Emtsev, S.V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A.V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, J. Graul, "*Absorption and emission of hexagonal InN. Evidence of narrow fundamental band gap*", Phys Status Solidi B, 229 (2002) R1-R3.
- [18] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Y. Saito, Y. Nanishi, "*Unusual properties of the fundamental band gap of InN*", Applied Physics Letters, 80 (2002) 3967-3969.
- [19] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, E. Kurimoto, "*Optical bandgap energy of wurtzite InN*", Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 1246-1248.
- [20] S.H. Wei, "*Breakdown of the band-gap-common-cotion rule: The origin of the small band gap of InN*", Phys. Rev. B, 67 (2003) 165209.
- [21] C.a.V.d.W. Stampfl, Chris G., "*Energetics and electronic structure of stacking faults in AlN, GaN, and InN*", Phys. Rev. B, 57 (1998) R15052--R15055.
- [22] H.A.a.F.-e.-A. Rashid Ahmed, "*A first principle study of band structure of III-nitride compounds*", Physica B: Condensed Matter 370 (2005) 52.

- [23] C.a.V.d.W. Stampfl, C. G., "*Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation*", Phys. Rev. B, 59 (1999) 5521-5535.
- [24] W.W. J. Wu, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, Hai Lu, William J. Schaff, Yoshiki Saito and Yasushi Nanishi, "*Unusual properties of the fundamental band gap of InN*", Appl. Phys. Lett, 80 (2002) 3967
- [25] S. Adachi, "*Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*", Wiley, England, (2005).
- [26] M. Sparvolia, R.D. Mansano, J.F.D. Chubaci, , "*Study of Indium Nitride and Indium Oxynitride Band Gaps*", Materials Research, 16(4) (2013) 850-852.
- [27] B.B. Z. Dridi, P. Ruterana, "*Pressure dependence of energy band gaps for Al_xGa_{1-x}N, In_xGa_{1-x}N and In_xAl_{1-x}N*", New J. Phys. 4, 94 (2002) 1367-2630.
- [28] M.C. P Y Yu, "*Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*", Berlin Springer-Verlag, 233 (1999).
- [29] O.E. A. Delin, R. Ahuja , B. Johansson , MS. Brooks, T. Gasche , S. Auluck , JM. Wills . "*Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds*", Phys Rev B Condens Matter, 54 (1996) 1673-1681.
- [30] T. DAS, "*Theoretical study of the electronic and optical properties of photocatalytic inorganic materials*", in, université de nantes ufr sciences et techniques, 2012.
- [31] S. Adachi, "*Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information*", in: Department of electronic Engineering, Gunma University, Kiryu-Shi, 1999, pp. Gunma 376-8515.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à la synthèse et l'étude des propriétés structurales et physiques des Nanocristaux par co-implantation ionique. Nous avons utilisé les résultats expérimentaux comme paramètres d'entrée (inputs) pour une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).

Dans la première partie, nous avons implanté séquentiellement en profils plats des éléments du groupe III-V (Indium et Nitrure) dans deux matrices différentes. La première matrice est de silicium à une dose de $4,30 \times 10^{16}$ at./cm², et la deuxième est d'oxyde de silicium à une dose de $5,2 \times 10^{16}$ at./cm², la couche d'oxyde est d'une épaisseur de 206 nm formée sur un substrat de Si <111> dopé n, dans l'objectif est de suivre l'évolution et la formation des nanoparticules d'InN. Après implantation, un traitement thermique est nécessaire pour guérir les défauts de structures et de permettre la formation du composé InN et d'activer les dopants. Pour cette raison nous avons effectué des traitements thermiques sous un flux d'azote à des températures allant de 500°C jusqu'à 900°C à différent temps de recuit variant de 10 min à 9 h.

La caractérisation des échantillons a été effectuée par différentes techniques telles que la Microscopie à Force Atomique AFM et la Microscopie Electronique à Balayage MEB pour l'étude morphologiques, la Spectrométrie par Rétrodiffusion Rutherford RBS. Les spectres DRX sont obtenus en mode rasant GIXRD, Microscope Electronique à Transmission TEM pour l'analyse structurale et enfin pour les propriétés optiques nous avons utilisé la spectroscopie Raman, spectrophotométrie UV-Visible-infrarouge et photoluminescence par lampe et laser à température ambiante.

Le spectre RBS réalisé sur l'échantillon non recuit montre un bon accord entre le spectre théorique et le spectre expérimental. Ceci nous motive d'avantage afin d'améliorer notre programme de calcul.

Les spectres RBS effectués sur les échantillons d'indium et le nitrure co-implanté dans le silicium montrent une migration importante de l'indium en profondeur avec une exodiffusion négligeable de ces éléments en fonction des conditions de recuit. En revanche, ce phénomène d'exodiffusion devient plus important pour les échantillons implantés dans la silice, avec une diffusion importante vers la surface contrairement à ce que nous avons observé dans le silicium. Malheureusement nous n'avons pas pu aller loin dans cette série car les mesures de photoluminescence réalisées sur les différents échantillons ne sont pas bonnes pour le nitrure d'indium implanté dans le silicium.

D'autre part, l'analyse des spectres DRX obtenus en mode rasant GIXRD, à différents angles d'incidences ($0,2^\circ$, $0,5^\circ$ et 1°), confirme la formation du composé InN stœchiométrique dans la phase Hexagonal avec les paramètres de maille $a = 0,353$ nm, $c = 0,571$ nm, $u = 1,6145$ et la taille de nanoparticule entre 8 nm et 14 nm (en utilisant la méthode de Scherrer). Aussi, il est intéressant de remarquer la présence de l'oxyde d'indium In_2O_3 dans la phase cubique $a = 1,0118$ nm. Il existe également un autre composé pour l'indium et en phase tétragonale avec les paramètres de maille $a = 0,3251$ nm, $c = 0,4945$ nm et $u = 1,5211$.

Les images HRTEM montrent clairement la cristallinités des nanoparticules dont les plans cristallographiques sont très nets, la taille des nano-cristaux est de l'ordre de 8 nm à 15 nm.

Le calcul de la distance inter-planaire donne les deux valeurs $d_{(002)} = 0,289$ nm et $d_{(100)} = 0,308$ nm pour InN en structure hexagonale et $d_{(222)} = 0,289$ nm pour In_2O_3 en structure cubique. Ces résultats sont en bonne accord avec les mesures DRX.

L'image TEM montre l'existence de trois rangées parallèles à la surface. La première rangée est près de la surface avec des nanoparticules de tailles importantes, la deuxième est un peu profonde mais d'une largeur un peu fine et la dernière bande est située presque au milieu de la couche d'oxyde avec une largeur importante. En ce qui concerne la position et la largeur des trois rangées des nanoparticules, les mesures s'accordent bien avec les positions des pics sur le spectre RBS. On voit aussi l'existence de formes pyramidales et demi-sphérique et sphérique en surface et dans la couche près de la surface, leurs tailles varient entre 20 nm et 60 nm.

La caractérisation morphologique par AFM montre une surface pleine de reliefs, ces reliefs sont uniformément répartis sur la surface. Le nombre de bosses augmente en fonction du temps. On constate que l'augmentation de la rugosité de surface avec le temps de recuit est fortement corrélée avec une augmentation de la taille des grains dans les nanoparticules InN. On peut observer la même remarque sur l'image MEB. L'histogramme de taille effectué sur une image MEB donne la taille moyenne des nanostructures est estimée à 16 nm avec l'existence des nanoparticules de grande taille au voisinage de 50 nm.

Les résultats Raman confirment l'existence de trois modes de vibrations, $B_1(\text{Low})$, G et $A_1(\text{LO})$ propres à l'InN dans la configuration Hexagonale. Le pic nommé G est localisé dans la région interdite entre la branche acoustique à 225 cm^{-1} et la branche optique à 445 cm^{-1} , donc le mode Raman à 372 cm^{-1} peut être attribué au gap mode.

La simulation des spectres UV-visible-infrarouge a montré trois différents gaps. Les valeurs moyennes de ces gaps sont les suivants, la première valeur est à 1,44 eV correspond à l'InN et

l'InN:O, la deuxième valeur à 3,15 eV est attribuée à In₂O₃ avec les lacunes d'oxygène du type B₂ (O-Si-O) et la dernière valeur à 5,23 eV correspondant au gap du silice.

Le spectre d'émission de photoluminescence par lampe de xénon s'étale sur tout le domaine UV-Visible avec trois pics, le premier pic se déplace de 2,91 eV vers 3,14 eV (décalage vers le bleu), est lié aux lacunes d'oxygène de type B_{2β}(O-Si-O), et est aussi lié au composé In₂O₃. Le deuxième se déplace entre 2,17 eV et 2,06 eV (décalage vers le rouge), est attribué au composé InN:O. Le dernier pic à 1,59 eV est lié au composé InN.

Les mesures de la photoluminescence par laser à température ambiante, a montré deux pics localisés à 3,19 eV et 1,81 eV, un déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde (décalage vers le rouge) de 2 eV à 1,78 eV à cause de l'augmentation du temps de recuit.

Les mesures de la durée de vie sur la luminescence de InN implanté dans SiO₂ ont donné deux valeurs de durée de vie à 175 μs à 400 nm et 269 μs à 617 nm

Dans les résultats de calcul par la simulation, en utilisant la méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés structurales électroniques et optiques de l'InN pur ont été déterminées.

Les propriétés structurales du l'InN dans deux phases Zinc-blende et Wurtzite permettent de déterminer les paramètres du réseau, le paramètre interne u , en utilisant l'approximation GGA et LDA. La phase Wurtzite est la plus stable à la pression zéro (à l'équilibre). Les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés par l'expérience et ceux obtenus sur la base d'autres méthodes théoriques. Cependant l'étude des structures de bandes électroniques du l'InN présente un gap direct aux mêmes points mais les valeurs trouvées sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ceci est expliqué généralement par une déficience connue de la DFT. A partir de la détermination de la fonction diélectrique et en particulier de sa partie imaginaire nous avons décelé les différentes transitions optiques responsables de l'apparition des différentes structures sur la courbe de la partie imaginaire. Les grandeurs statiques à savoir la partie réelle de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction calculés pour une fréquence nulle ont été également déterminées.

En perspective, nous nous intéressons à utiliser d'autres techniques d'élaboration tels que par voies chimiques car elles sont moins coûteuses et simple à réaliser dans nos laboratoire, aussi on peut jouer sur le choix des éléments de notre composés en faisant certaine combinaisons afin d'améliorer notre luminescence. Et essayer en deuxième étape de réaliser des diodes luminescentes pour des applications technologiques.

Annexe



Structural and phonon properties of InN synthesized by ion implantation in SiO₂



R. Graine^{a,b}, R. Chemam^{a,*}, F.Z. Gasmi^a, D. Muller^c, G. Schmerber^d

^a Laboratoire LPR, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Annaba, BP 12, Annaba 23000, Algeria

^b Centre de Développement des Technologies Avancées, Unité de Recherche en Photonique et Optique (CDTA,URPO), Sétif 19000, Algeria

^c ICube, Université de Strasbourg Uds and CNRS (UMR7357), 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg, France

^d Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 du CNRS, Université de Strasbourg Uds-ECPM, 23 Rue du Loess, 67034 Strasbourg, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 June 2014

Received in revised form 23 October 2015

Accepted 23 October 2015

Available online 28 October 2015

Keywords:

Ion implantation
III-Nitride semiconductor
Structural defects
Nanoparticles
Heat treatment
Silicon
Silicon dioxide

ABSTRACT

Ion-implantation is a powerful technique for the formation of compound semiconductor nanocrystal precipitates in a host medium. The aim is to elaborate quantum dots for device technology purposes. High dose (5.2×10^{16} ions/cm²) implantations of Indium (In) and Nitrogen (N) ions have been performed in a 206 nm thick SiO₂ layer thermally grown on <111> silicon. The implantation energies have been chosen from 12 to 180 keV to produce 5–10 at.% profiles overlapping at a mean depth of about 100 nm. Thermal treatments between 500 °C and 900 °C for different annealing times lead to the formation of InN nanometric precipitates and to cure the oxide defects. In addition, the In₂O₃ and metallic indium phases have been observed. Their sizes, crystalline structures and depth distributions have been studied as a function of annealing temperature using grazing incidence X-ray diffraction, transmission electron microscopy, Rutherford back scattering spectrometry and Raman spectroscopy.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Research on nitride semiconductors (III-N) has exploded from the second half of the 1990s [1]. Indeed, their band gap that corresponds to the visible domain of the electromagnetic spectrum allows them to find applications in optoelectronics (LEDs, photodiodes, laser diodes) [2,3], solar cells [4], and heterostructure field effect transistors [5,6]. Indium and nitrogen (In, N) implantation into silica is an appropriate manner to form semiconducting buried layers which show very interesting properties permitting several applications.

The InN in wurtzite structure has lattice parameters $a = 3.53 \text{ \AA}$, $c = 5.70 \text{ \AA}$ at ambient temperature and pressure given by JCPDS card n° 79–2498 and Yeh et al.'s work [7]. Early absorption studies concluded that the InN band gap is 0.7 eV [8] while previous works [9–13] gave values lying in the range 1.7–2.2 eV.

Several techniques have been used to synthesize InN such as plasma-induced molecular beam epitaxy [14], molecular beam epitaxy, RF sputtering and remote-plasma enhanced chemical vapor deposition, metal organic chemical vapor deposition and ion beam synthesis [15–19]. Ion implantation has become a highly developed tool for modifying the structure and properties of semiconductors. The energetic implants are applied in doping semiconductor materials and formation

of insulator regions to isolate the active regions of circuits in the fabrication of optical active regions and also in the device application [14].

The aim of this work is to investigate the formation by ion implantation synthesis technique of nanocrystals (NCs) embedded in a silicon dioxide (SiO₂) matrix, using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Rutherford back scattering spectrometry (RBS) and Raman spectroscopy.

2. Experimental procedure

The samples used in this work are 206 nm thick thermally grown oxides (SiO₂) on n-type <111> silicon wafers in a clean room environment. Our goal was to achieve a constant (uniform) atomic concentration for each element over the whole attainable depth under different parameters of implantation (i.e. the lowest energy (12 keV) for the lightest element (N) and the highest energy (180 keV) for the heaviest element (In)). For that, sequential implantation of each element was performed at three energies in such a way to superpose the three Gaussian profiles leading to a uniform impurity distributions over the depth of more than 100 nm. The fluences and energies were calculated using a program developed in our laboratory, based on the SRIM 2000 code and taking into account the sputtering phenomenon [20]. Experimental values of bulk and surface binding energies were used as the SRIM input parameters [21]. The indium ions were implanted successively at 180 keV (3.7×10^{16} ions/cm²), 63 keV (1×10^{16} ions/cm²) and

* Corresponding author.

E-mail address: che_raf@yahoo.fr (R. Chemam).

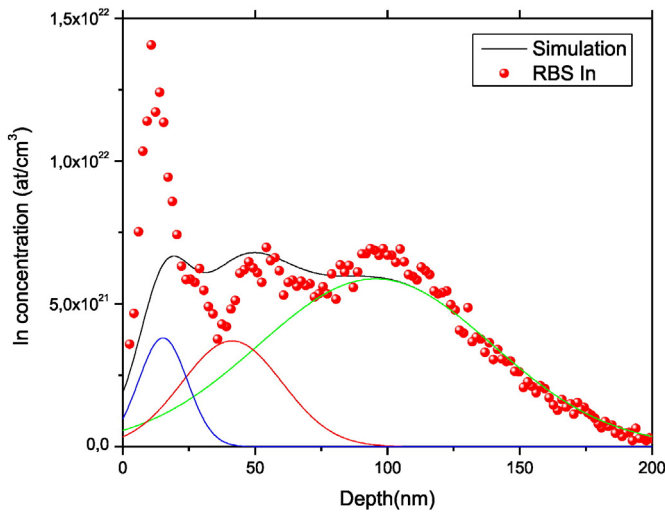


Fig. 1. As implanted In profile measured by RBS, compared to the simulation described in the text.

23 keV (5×10^{15} ions/cm²), leading to a total fluence of about 5.2×10^{16} ions/cm² (see Fig. 1). The nitrogen ions were then implanted at an equivalent total fluence of 4.5×10^{16} ions/cm² at 28 keV, and 1.2×10^{16} ions/cm² at 12 keV.

Heat treatment was performed in a conventional furnace under flowing high purity nitrogen (residual water concentration ≤ 3 ppmv), at various temperatures (ranging from 500 to 900 °C) and times (from 0.5 to 9 h). The hydrogen contamination in samples during annealing is frequently controlled by Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA). The hydrogen concentration level in bulk SiO₂ remains below the sensitivity limit of ERDA ($< 10^{20}$ at./cm²).

The depth profiles of each element were measured by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). We used 2 MeV He⁺ particles at a scattering angle of 160°. The RUMP program was utilized to simulate the RBS spectra [22]. The crystalline structure of the nanoparticles was studied by Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) using Cu K_α radiation (1.54,178 Å), with incidence angle ($\leq 1^\circ$) to estimate more

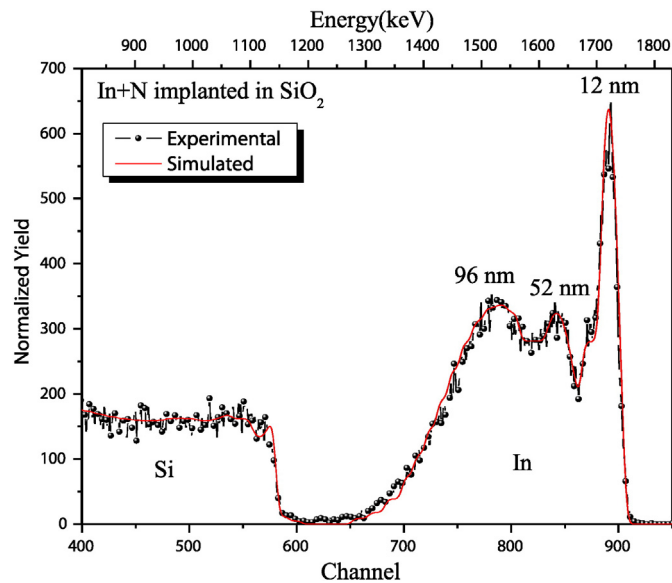


Fig. 2. RBS spectra of a SiO₂ sample implanted with In and N at a dose 5.2×10^{16} ions/cm²: as implanted (circle) and simulated (line).

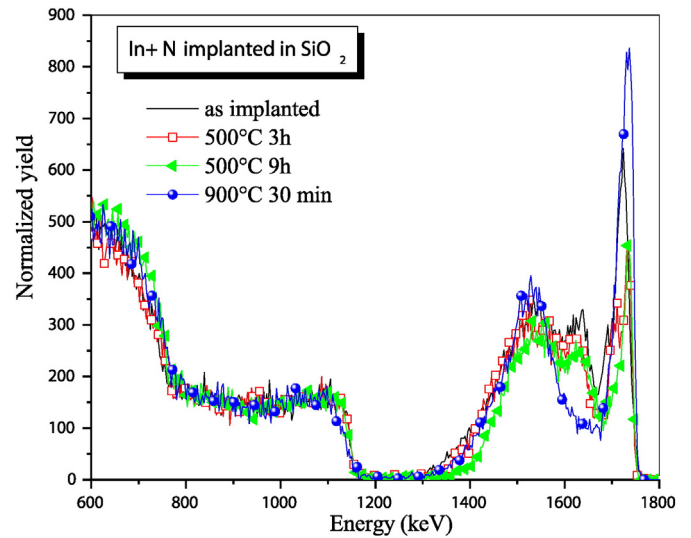


Fig. 3. RBS spectra of the as-implanted and annealed samples.

precisely their mean diameter. The Raman spectra were taken from RAMAN LABRAM ARAMIS (Jobin Yvon) at room temperature in frequency range of 200–900 cm⁻¹. The samples were excited by the continuous wave second harmonic of an Nd:YAG laser at 2.31 eV (532 nm).

3. Results and discussion

The RBS spectrum of the In and N implanted in SiO₂ substrate is showed in Fig. 2. The indium distribution is well separated due to the large difference between its atomic mass and the atomic masses of the other elements (silicon, oxygen and nitrogen). However, the nitrogen distribution cannot be observed because the RBS is less sensitive to light atoms. The depth resolution is enhanced using a 60° incidence angle and an 80° backward direction relative to the sample normal. The RUMP simulations of the indium distribution in the as-implanted spectrum (see Fig. 2) were fitted by three Gaussian distributions located at 12 nm, 52 nm and 96 nm in the Silica layer. These positions are closer to the ones estimated by the implanted simulation parameters (see Fig. 1). This gives good agreement between the fitted profile and the In distribution. As expected, indium concentration is almost constant, about 10 at.% relative to the SiO₂ concentration.

After annealing at various temperatures, ranging from 500 to 900 °C and different times from 0.5 to 9 h (see Fig. 3), In and N precipitation or chemical reaction between the two elements can occur. We observe shift and narrowing of the distributions, this is an indication for a possible formation of the stoichiometric compound InN. Further analyses will confirm the existence of this compound. The total quantity of indium element remains slightly unchanged after annealing; there is no significant outdiffusion of impurities (see Table 1).

The effect of the thermal treatment, at any of the temperatures used in this study, is to transform the mixed elements into stoichiometric compound InN precipitates, as evidenced by the presence of peaks corresponding to the hexagonal phase of this crystal in the GIXRD patterns

Table 1
Indium loss rate in SiO₂ for different annealing conditions.

Annealing conditions	Loss rate (%)
NR	0
500 °C 1 h	2.79
500 °C 3 h	6.85
500 °C 6 h	10.35
900 °C 30 min	4.61

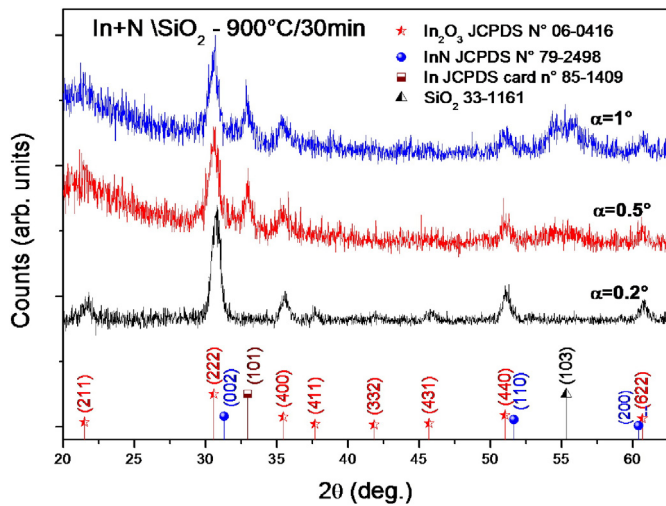


Fig. 4. GIXRD patterns of sample of In and N implanted in SiO_2 and annealed at 900°C for 30 min and for different glancing incidence angles.

(see Fig. 4). The GIXRD patterns were performed at different grazing angles α (0.2° , 0.5° and 1°). It is worth noting the presence of peaks corresponding to indium oxide (In_2O_3) precipitates in cubic configuration given by JCPDS card n° 06–0416. These peaks are weak for large angles and for small angles, they are more clearly observed. It is worth to notice that, the peaks corresponding to indium nitride and those of In_2O_3 are very close. In addition, we have found a peak which corresponds to indium in metallic phase located at 32.94° and another peak situated at 55.32° corresponding to SiO_2 phase.

The TEM observation confirmed GIXRD results (see Fig. 5). There are three regions with large nanoparticles at the surface with different shapes, pyramidal and spherical, the two other bands are located at about 50 nm and 100 nm from the surface in good agreement with RBS spectrum (see Fig. 4). The deepest band is broader than the band closer to the surface. The crystalline structure of the precipitates demonstrated by GIXRD measurements was confirmed by high resolution cross sectional TEM image. The analysis shows the coexistence of two types of materials: InN and In_2O_3 . The lattice constants of these were calculated to be about 0.290 nm which is in good approximation close to the In_2O_3 value viz. 0.292 nm given by JCPDS card n° 06–0416 (Fig.

6a) and 0.289 nm corresponding to InN phase (which is 0.286 nm according to JCPDS card n° 79–2498 and Yeh et al.'s work [7]) (Fig. 6b). The planes corresponding to these values are (002) for InN in hexagonal configuration and (222) for In_2O_3 in cubic configuration. The second interplanar distance found was 0.308 nm (see Fig. 6b) this is the closest value to InN interplanar distance viz. 0.306 nm corresponding to (100) plane for InN hexagonal configuration. Our results agree with [23], where the coexistence of indium oxide and InN phases was reported.

Now, we study the Raman spectrum achieved on our samples. Firstly, the InN has a hexagonal wurtzite structure belonging to a C_{6v}^4 ($P6_3mc$) (n° 186) space group. From group theory, one would expect one A_1 , one E_1 , two E_2 and two B_1 optical phonon modes [24]. Unfortunately, most of the peaks are located around the silicon peak at 520.5 cm^{-1} so they are dominated by the later, for this reason we have observed only three peaks which are far from the silicon peak (see Table 2).

Fig. 7 shows typical Raman spectra of InN implanted in SiO_2 , annealed at 500°C , for different times, compared with non-implanted sample with only SiO_2 in surface, note that in order to simplify the comparison the spectra are shifted vertically. We observe the appearance of three new peaks compared to non-implanted sample. Two important peaks centered at about 233.9 cm^{-1} , and 583.9 cm^{-1} , indicated by $B_1(\text{Low})$ and $A_1(\text{LO})$, respectively and a third weak peak located at 372 cm^{-1} indicated by G. The assignments of Raman modes and their frequencies are summarized in Table 2 and compared with other works [25–31].

Our values are in good agreement with other authors' results. It is necessary to note that the small differences between our values and the other authors may be due either to the adapted growth technique or to the used laser frequency [15]. Both $B_1(\text{Low})$ and $A_1(\text{LO})$ phonon modes which are due to the InN underlying layer, are in good agreement with known InN phonon modes. This confirms the formation of InN compound. The B_1 is normally silent Raman mode, its activation in the present case is probably due to existence of high concentration of structure defects such as nitrogen vacancies and oxygen or silicon impurities, the $A_1(\text{LO})$ mode reflects the disorder in InN compound.

According to the phonon dispersion curves [26,32], the G peak is located in the forbidden region between the acoustic branch 225 cm^{-1} and the optical phonon branch 445 cm^{-1} , so the Raman mode at 372 cm^{-1} can be attributed to the gap mode.

The gap mode value is in good agreement with that reported by Wang et al. [25] (see Table 2), these authors, using a simulation based on the recursion method [33,34], have shown that this mode appears in the presence of nitrogen atoms surrounded indium vacancies in the

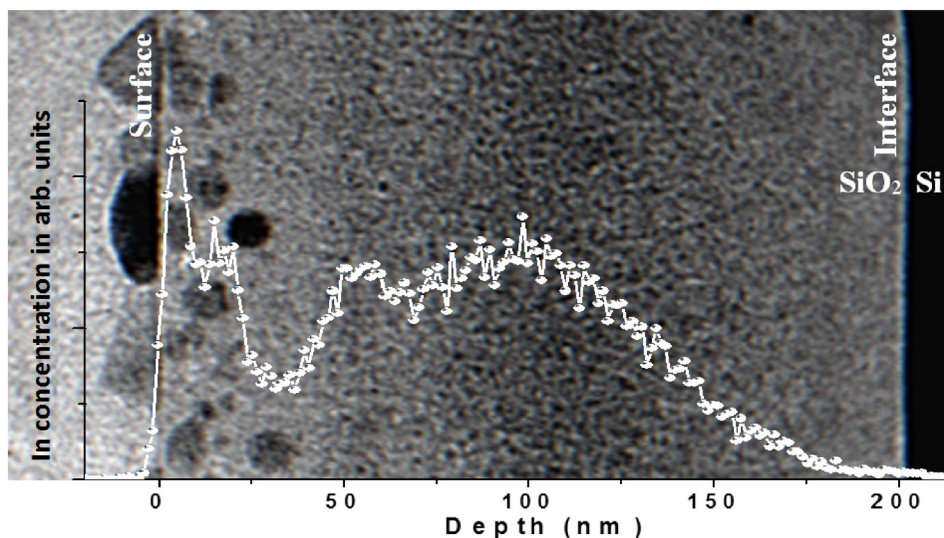


Fig. 5. Cross sectional TEM image of In and N implanted in SiO_2 and annealed at 500°C for 3 h with RBS spectrum of the same sample presented in nanoscale.

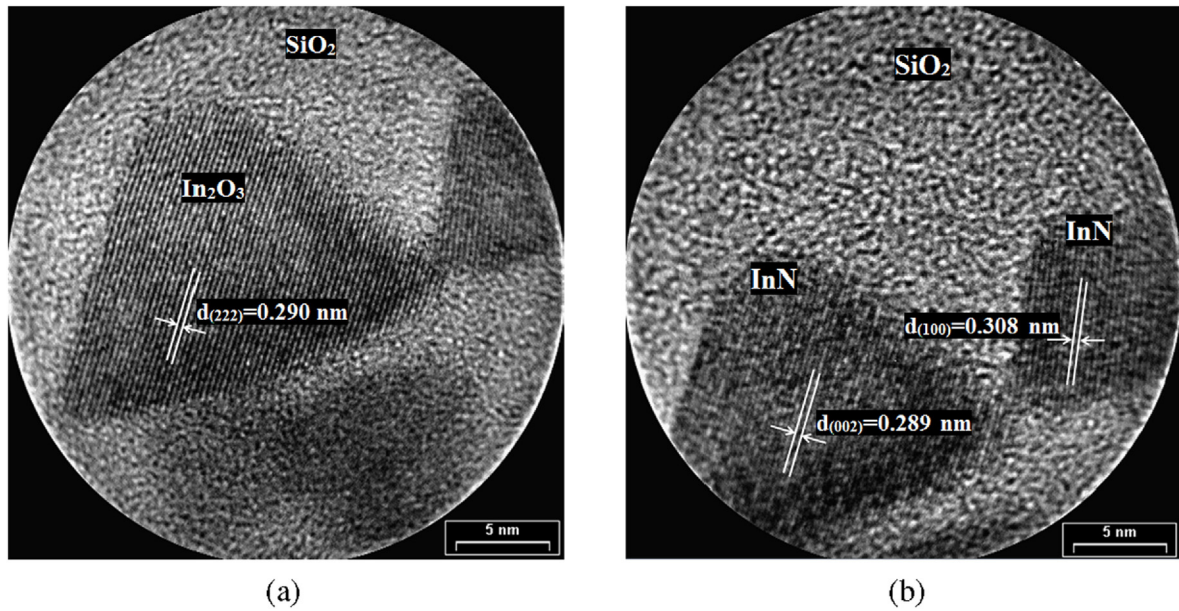


Fig. 6. High resolution cross sectional TEM image of InN nanocrystal buried into the SiO₂ layer.

compound [25] and disappears gradually when perfect stoichiometric InN compound is formed.

Fig. 7 shows clearly that the G peak decreases with increasing annealing time. This favors the chemical reaction which forms the InN compound. It is worth to notice that no In₂O₃ peaks were observed in Raman analysis.

4. Conclusion

In the present work, we have studied the formation of NCs in thermally grown 206 nm thick SiO₂ on Si <111>. The NCs were formed by sequential ion implantation of Indium and Nitrogen elements at high dose of 5.2 × 10¹⁶ ions/cm² and in flat profiles obtained by multi-energy implantation process and subsequent annealing treatments.

The resulting depth distributions, the crystalline structure and the size distribution of NCs were investigated using RBS, TEM, X-ray diffraction and Raman techniques. We observed from the RBS spectrum the shift and the narrowing of the distributions corresponding to the formation of the stoichiometric compound InN and In₂O₃, the total quantity of each element remaining slightly unchanged after annealing which means that there is no significant outdiffusion of impurities.

The GIXRD pattern measurements confirmed the formation of InN compound in wurtzite configuration with lattice parameters a = 3.53 Å, c = 5.71 Å. Also, the presence of indium oxide in cubic phase with a = 10.118 Å and indium in tetragonal phase with a = 3.251 Å, c = 4.945 Å and C = 1.5211. Besides, the cross section TEM shows three regions with large nanoparticles at the surface with different

shapes, pyramidal and spherical, the two other bands are located at about 50 nm and 100 nm from the surface which agree with RBS spectrum.

The Raman spectrum shows three peaks attributed to B₁(Low), A₁(LO) and G of the InN Raman phonon modes, which are in good agreement with published works. The G mode demonstrates that the increase of annealing time at 500 °C is required to obtain stoichiometric InN compound.

Acknowledgments

The authors are very grateful to all the members of implantation team of the ICube laboratory in Strasbourg and particularly to Mr. Y. LeGall and J. Bartringer.

Table 2
Zone-center phonon frequencies (cm⁻¹) in hexagonal InN compared with those obtained in previous calculations and experiments.

Mode	Present work exp.	Ref [26]		Ref [31]		Ref [15]	Ref [25]	Ref [27]	Ref [32]
		Exp.	Calc.	Exp.	Calc.				
B ₁ (Low)	233.9		202		270				223.7
G(Gap)	372							375	
A ₁ (LO)	583.9	590	589	574		583	584	588.6	596

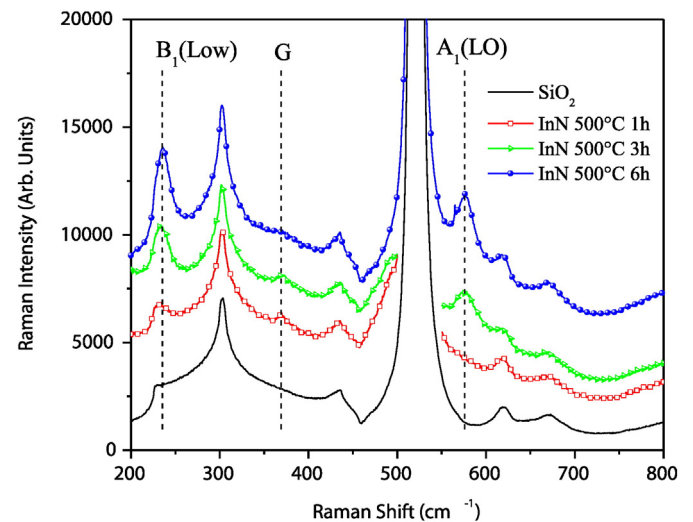


Fig. 7. Raman spectra of samples of SiO₂ and In and N implanted in SiO₂ and annealed at 500°C for different time.

References

- [1] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, Band parameters for nitrogen-containing semiconductors, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3675–3696.
- [2] S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, T. Mukai, Wavelength dependence of InGaN laser diode characteristics, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 40 (2001) 3075–3081.
- [3] H. Morkoç, *Nitride Semiconductors and Devices*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg GmbH, 1999.
- [4] J.M. Van Hove, R. Hickman, J.J. Klaassen, P.P. Chow, P.P. Ruden, Ultraviolet-sensitive, visible-blind GaN photodiodes fabricated by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2282–2284.
- [5] P.M. Asbeck, E.T. Yu, S.S. Lau, G.J. Sullivan, J.V. Hove, J. Redwing, Piezoelectric charge densities in AlGaIn/GaN HFEs, *Electron. Lett.* 33 (1997) 1230–1231.
- [6] E.T. Yu, X.Z. Dang, L.S. Yu, D. Qiao, P.M. Asbeck, S.S. Lau, G.J. Sullivan, K.S. Boutros, J.M. Redwing, Schottky barrier engineering in III–V nitrides via the piezoelectric effect, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1880–1882.
- [7] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 46 (1992) 10086–10097.
- [8] J. Wu, W. Walukiewicz, K.M. Yu, J.W. Ager, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff, Small band gap bowing in $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ alloys, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 4741–4743.
- [9] K. Osamura, S. Naka, Y. Murakami, Preparation and optical-properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ thin-films, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 3432–3437.
- [10] N. Puychevriev, M. Menoret, Synthesis of III–V semiconductor nitrides by reactive cathodic sputtering, *Thin Solid Films* 36 (1976) 141–145.
- [11] V.A. Tyagai, A.M. Evstigneev, A.N. Krasiko, A.F. Andreeva, V.Y. Malakhov, Optical-properties of indium nitride films, *Sov. Phys. Semicond.* 11 (1977) 1257–1259.
- [12] T.L. Tansley, C.P. Foley, Optical band-gap of indium nitride, *J. Appl. Phys.* 59 (1986) 3241–3244.
- [13] K.L. Westra, M.J. Brett, Near IR optical-properties of sputtered InN films, *Thin Solid Films* 192 (1990) 227–234.
- [14] V. Lebedev, V. Cimalla, F.M. Morales, J.G. Lozano, D. Gonzalez, C. Mauder, O. Ambacher, Effect of island coalescence on structural and electrical properties of InN thin films, *J. Cryst. Growth* 300 (2007) 50–56.
- [15] M. Kuball, J.W. Pomeroy, M. Wintrebert-Fouquet, K.S.A. Butcher, H. Lu, W.J. Schaff, A Raman spectroscopy study of InN, *J. Cryst. Growth* 269 (2004) 59–65.
- [16] Ö. Tuna, H. Behmenburg, C. Giesen, H. Kalisch, R.H. Jansen, G.P. Yablonskii, M. Heuken, Dependence of InN properties on MOCVD growth parameters, *Phys. Status Solidi C* 8 (2011) 2044–2046.
- [17] S. Dhara, P. Magudapathy, R. Kesavamoorthy, S. Kalavathi, V.S. Sastry, K.G.M. Nair, G.M. Hsu, L.C. Chen, K.H. Chen, K. Santhakumar, T. Soga, Nitrogen ion beam synthesis of InN in InP(100) at elevated temperature, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 241904.
- [18] B. Lacroix, M.P. Chauvat, P. Ruterana, K. Lorenz, E. Alves, A. Syrkin, The high sensitivity of InN under rare earth ion implantation at medium range energy, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 295402.
- [19] Y.-K. Huang, C.-P. Liu, Y.-L. Lai, C.-Y. Wang, Y.-F. Lai, H.-C. Chung, Structural and optical properties of cubic-InN quantum dots prepared by ion implantation in Si (100) substrate, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 091921.
- [20] J. Ziegler, J. Biersack, The Stopping and Range of Ions in Matter, in: D.A. Bromley (Ed.), *Treatise on Heavy-Ion Science*, Springer US 1985, pp. 93–129.
- [21] E. Vireton, P. Ganau, J.M. Mackowski, C. Michel, L. Pinar, A. Remillieux, P. Laprat, SiO₂-Ta₂O₅ sputtering yields – simulated and experimental results, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 95 (1995) 34–40.
- [22] L.R. Doolittle, A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 15 (1986) 227–231.
- [23] P.S. Raman, K.G.M. Nair, J. Ghatak, U.M. Bhatta, P.V. Satyam, S. Kalavathi, B.K. Panigrahi, V. Ravichandran, Formation of embedded indium nitride and indium oxide nanoclusters in silica samples sequentially implanted with indium and nitrogen ions, *J. Exp. Nanosci.* 8 (2012) 957–964.
- [24] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto, First-order Raman effect in wurtzite-type crystals, *Phys. Rev.* 181 (1969) 1351–1363.
- [25] J.B. Wang, Z.F. Li, P.P. Chen, W. Lu, T. Yao, Raman study of gap mode and lattice disorder effect in InN films prepared by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Acta Mater.* 55 (2007) 183–187.
- [26] G. Kaczmarczyk, A. Kaschner, S. Reich, A. Hoffmann, C. Thomsen, D.J. As, A.P. Lima, D. Schikora, K. Lischka, R. Averbeck, H. Riechert, Lattice dynamics of hexagonal and cubic InN: Raman-scattering experiments and calculations, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2122–2124.
- [27] N. Domenech-Amador, R. Cusco, L. Artus, T. Yamaguchi, Y. Nanishi, Raman scattering study of anharmonic phonon decay in InN, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 83 (2011) 245203.
- [28] T. Inushima, T. Shiraiishi, V.Y. Davydov, Phonon structure of InN grown by atomic layer epitaxy, *Solid State Commun.* 110 (1999) 491–495.
- [29] C. Bungaro, K. Rapcewicz, J. Bernholc, Ab initio phonon dispersions of wurtzite AlN, GaN, and InN, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 61 (2000) 6720–6725.
- [30] A. Tabata, A.P. Lima, L.K. Teles, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, V. Lemos, B. Schottker, T. Frey, D. Schikora, K. Lischka, Structural properties and Raman modes of zinc blende InN epitaxial layers, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 362–364.
- [31] J.S. Dyccka, K. Kash, K. Kim, W.R.L. Lambrecht, C.C. Hayman, A. Argoitia, M.T. Grossner, W.L. Zhou, J.C. Angus, Characterization Of Bulk, Polycrystalline Indium Nitride Grown At Sub-Atmospheric Pressures, *MRS Online Proceedings Library*, 482, 1997.
- [32] H.J. Kwon, Y.H. Lee, O. Miki, H. Yamano, A. Yoshida, Raman spectra of indium nitride thin films grown by microwave-excited metalorganic vapor phase epitaxy on (0001) sapphire substrates, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 937–939.
- [33] J.J. Sinai, S.Y. Wu, Z.B. Zheng, Lattice-dynamics of mixed III–V crystals, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 31 (1985) 3721–3728.
- [34] J.J. Sinai, C. Wongtawatnugool, S.Y. Wu, Use of the recursion method in the study of disordered-systems, *Phys. Rev. B Condens. Matter* 26 (1982) 1829–1837.

First principles calculations of structural, electronic and optical properties of InN compound

R. Graine^{*,†}, R. Chemam^{*,§}, F. Z. Gasmi^{*}, R. Nouri^{*}, H. Meradji^{*} and R. Khenata[‡]

^{*}*LPR Laboratory, Department of Physics, Faculty of Sciences,
University of Annaba, BP 12 Annaba 23000, Algeria*

[†]*CDTA: Center of Development of Advanced Technologies,
Research Unit in Photonic and Optics,
Mabouda City Sétif 19000, Algeria*

[‡]*LPQ3M Laboratory, Institute of Science and Technology,
University of Mascara, Algeria*

[§]*che_raf@yahoo.fr*

Received 16 July 2014

Revised 9 October 2014

Accepted 14 October 2014

Published 21 November 2014

We carried out *ab initio* calculations of structural, electronic and optical properties of Indium nitride (InN) compound in both zinc blende and wurtzite phases, using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), within the framework of density functional theory (DFT). For the exchange and correlation potential, local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) were used. Moreover, the alternative form of GGA proposed by Engel and Vosko (EV-GGA) and modified Becke–Johnson schemes (mBJ) were also applied for band structure calculations. Ground state properties such as lattice parameter, bulk modulus and its pressure derivative are calculated. Results obtained for band structure of these compounds have been compared with experimental results as well as other first principle computations. Our results show good agreement with the available data. The calculated band structure shows a direct band gap $\Gamma \rightarrow \Gamma$. In the optical properties section, several optical quantities are investigated; in particular we have deduced the interband transitions from the imaginary part of the dielectric function.

Keywords: DFT; FP-LAPW; band structure; optical properties.

PACS numbers: 71.15.Mb, 71.20.Nr, 71.15.Nc, 71.22.+i, 78.20.Ci

1. Introduction

Indium nitride (InN) belongs to the interesting material class of group-III nitrides which has attracted much attention due to the electrical and optical properties of its binary compounds. InN compound is of current interest for its potential applications in optoelectronic and high power/temperature electronic devices including light

emitting diodes, laser diodes^{1,2} solar blind photo detectors³ and heterostructure field effect transistors.^{4,5}

The InN band gap had originally been determined to be in the range from 1.7 to 2.2 eV,^{6–10} with some recent measurements suggesting alternatively a band gap in the range from 0.7 to 0.8 eV^{11–16} based on absorption and photoluminescence experiments. Due to the improvement crystal-growth techniques, it is now possible to obtain higher-quality InN samples.¹⁷ Up to now, InN samples in the metastable zinc-blende structure (ZB) were only known as part of ternary alloys. Recently the crystal growth of high quality (ZB) samples was reported.¹⁸

A number of theoretical and experimental studies on the electrical and optical properties of InN and the other group-III nitrides have been published. Much of the work concerning crystal growth and characterization of InN is summarized in a recent compilation by Bhuiyan *et al.*,¹⁹ whereas Vurgaftman and Meyer presented an updated version of their compilation of III–V ZB and wurtzite (WZ) compound semiconductors including the nitrides as well.^{20,21} In order to provide another reference for the exciting theoretical and experimental works on InN compound, we have used the full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method implemented in (WIEN2K) code²² to determine the structural, electronic and optical properties of this compound. The rest of the paper has been divided into three parts. In Sec. 2, we briefly describe the computational techniques used in this study. The most relevant results obtained for the structural, electronic and optical properties of InN are presented and discussed in Sec. 3. Finally, in Sec. 4, we summarize the main conclusions of our work.

2. Computational Methods

The wavefunction is expanded in atomic orbital's regions in spherical harmonics waves around the atomic positions; while in the region between the spheres, it is expanded in plane waves. The wavefunctions and their derivatives are made continuous at the boundary of the spheres. The FP-LAPW method places no restrictions on the form of crystalline potential and is known to yield reliable structural parameters for semiconductors, metals and insulators.

The calculations were performed using the FP-LAPW method²³ within the framework of the density functional theory (DFT)²⁴ as implemented in the WIEN2K code.²² We have used two functions for the exchange-correlation potentials, the local density approximation (LDA)²⁵ and the generalized gradient approximation (GGA).²⁶ In addition, and for electronic properties only, we also applied Engel and Vosko (EV–GGA)²⁷ and modified Becke–Johnson potential (mBJ)²⁸ schemes. The electronic configuration of InN is [In]: [Kr] $4d^{10}5s^25p^1$ and [N]: [He] $2s^22p^3$. In our computational work, we distinguish between the inner-shell electrons of In ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$), N ($1s^2$) and the valence band electrons of In ($4d^{10}5s^25p^1$) and N ($2s^22p^3$). InN crystallizes in ZB and WZ structures. The core states are self-consistently relaxed in a spherical approximation. Inside the

nonoverlapping spheres of muffin-tin (MT) radius R_{MT} around each atom, spherical harmonic expansion is used. We chose the plane wave basis set for the remaining space of the unit cell. The muffin-tin radius R_{MT} values for (In) and (N) in ZB structures are taken to be 2.2 a.u and 1.89 a.u, respectively. For WZ structure, the R_{MT} value is chosen to be 1.86 a.u for both elements. Maximum l value for the wavefunction expansion inside the atomic spheres was confined to $l_{\text{max}} = 10$. Plane wave cutoff of $K_{\text{max}} = 7.0/R_{\text{MT}}$ is chosen for the expansion of the wavefunctions in the interstitial region while the charge density was Fourier expanded up to $G_{\text{max}} = 14$. A mesh of 30 special k points for ZB and 48 for WZ structures are chosen in irreducible wedge of the Brillouin zone for the compound. All these values have been chosen in a way to ensure the convergence of the results.

3. Results and Discussion

3.1. Structural properties

The structural properties of the InN in the ZB and WZ structure were carried out using the FP-LAPW method. Figure 1 shows the total energy as a function of the volume for ZB and WZ InN with GGA calculation. In the ZB structure, the energy may be optimized only with respect to the lattice parameter (a). In the WZ structure, the energy optimization may be performed with respect to lattice parameter (a) and with respect to (c/a) ratio. The calculated total energies are fitted to

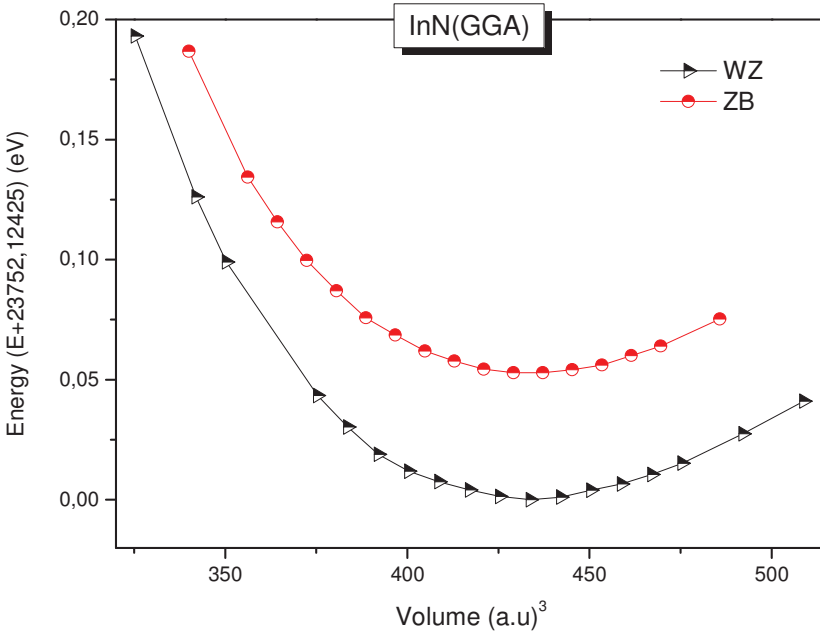


Fig. 1. (Color online) Total energy as a function of the volume for zinc blende and wurtzite InN with GGA calculation.

Table 1. Lattice constant a , bulk modulus B and pressure derivative B' .

	Lattice constant a (Å)	Bulk modulus B (GPa)	Pressure derivative B'
InN (Zinc blende)			
Present work GGA	5.04	122.10	4.64
Present work LDA	4.94	147.24	4.37
Calc.	4.93–4.98 (Refs. 32–35)	137–161 (Refs. 32, 34, 35)	3.9–4.3 (Refs. 18, 20, 21)
Exp.	4.98 (Ref. 30)		
InN (Wurtzite)			
Present work GGA	a 3.55 c 5.73 c/a 1.61 u 0.375	121.58	4.4071
Present work LDA	a 3.53 c 5.54 c/a 1.57 u 0.388	146.20	3.40
Calc. (Ref. 34)	a 3.501 c 5.669 c/a 1.619 u 0.378	139	
Exp. (Ref. 31)	a 3.54 c 5.71 c/a 1.613		1.26, 1.39

the Murnaghan equation of state²⁹ to determine the ground-state properties, such as the equilibrium lattice constants (a) and (c), the bulk modulus (B) and its pressure derivative (B'). The calculated equilibrium parameters (a , c ; B and B') and other available experimental and calculated values are summarized in Table 1. Our GGA lattice constants are 1.98% and 0.56% larger than the LDA values, for ZB and WZ structures, respectively. For the WZ structure the LDA result is 0.28% smaller than the experimental value, while the GGA one is 0.28% larger than the same experimental value. The GGA values of the bulk modulus are also smaller than those of the LDA by 24.16% for ZB structure and 12.53% for WZ one. Considering the general trend that the GGA usually overestimates the lattice parameters while LDA is expected to underestimate them, our GGA results are in reasonable agreement with the experimental data^{30,31} and previous theoretical results.^{18,20,21,32–35} The reported studies showed that the wurtzite phase is the most stable structure adopted by this compound.

3.2. Electronic band structure calculations

3.2.1. Electronic properties

The band structure of ZB and WZ phases of InN is calculated within LDA, GGA, EV-GGA and mBJ schemes. It is well known that both LDA and GGA underestimate the experimental energy band gap^{36,37} and that is an intrinsic feature of

DFT, DFT being a ground-state theory not suitable for describing excited-state properties, such as the energy gap. Engel and Vosko²⁷ by considering this short coming constructed a new functional form of the GGA (EV-GGA) which was able to better reproduce the exchange potential at the expense of less agreement as regards exchange energy when compared to experiment. This approach yields a better band splitting. The mBJ as proposed by Tran and Blaha²⁸ reproduces very well the step structure and derivative discontinuity of the exact exchange potential, which is an important result because only the semilocal quantities are used. So this semilocal orbital independent mBJ potential could catch the essentials of orbital dependent potentials (hybrid functionals) and predicts the energy bands more accurately such that calculated band gaps of the materials comes out in good agreement with experiments.^{38,39}

In both phases, a direct band gap $\Gamma \rightarrow \Gamma$ has been observed in Figs. 2-6. Our calculation gives band gap value of 0 eV with LDA, GGA, 0.529 eV with EV-GGA and 0.73029 eV with mBJ for ZB phase whereas the value of calculated band gap with LDA is 0.017 eV, with GGA is 0.019 eV, with EV-GGA is 0.251 eV and 0 eV, 399 eV with mBJ for WZ phase. It can be observed from Table 2, that our computed results are improved over the earlier theoretical results and are closer to the experimental ones.^{40,41} We note that the results obtained by pseudopotential (PP-PW)⁴² and full-potential (FP-LAPW)⁴³⁻⁴⁶ methods are in good agreement

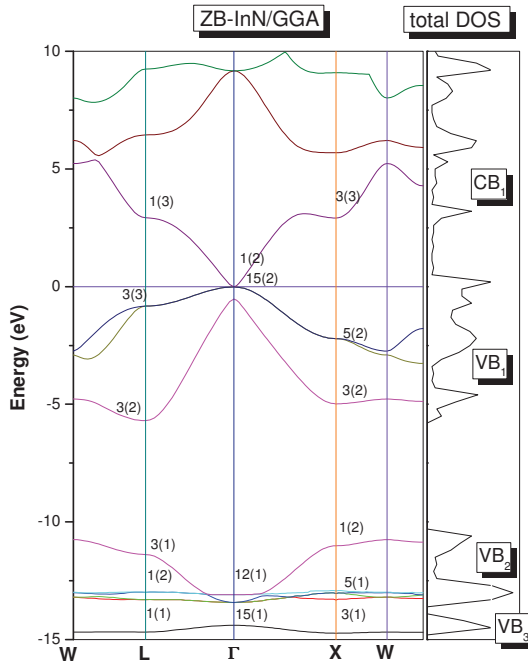


Fig. 2. (Color online) GGA band structure and the total DOS of InN (ZB).

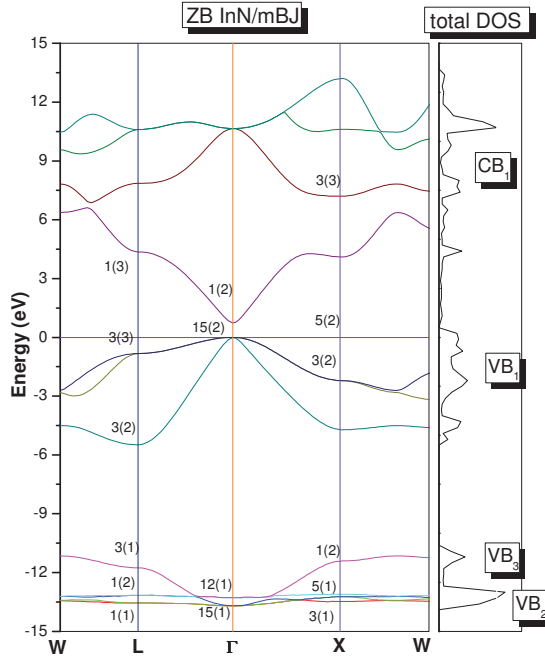


Fig. 3. (Color online) mBJ band structure and the total DOS of InN (ZB).

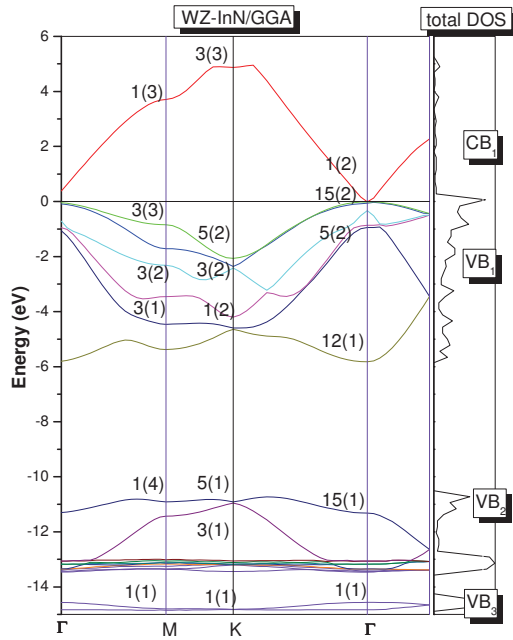


Fig. 4. (Color online) GGA band structure and the total DOS of InN (WZ).

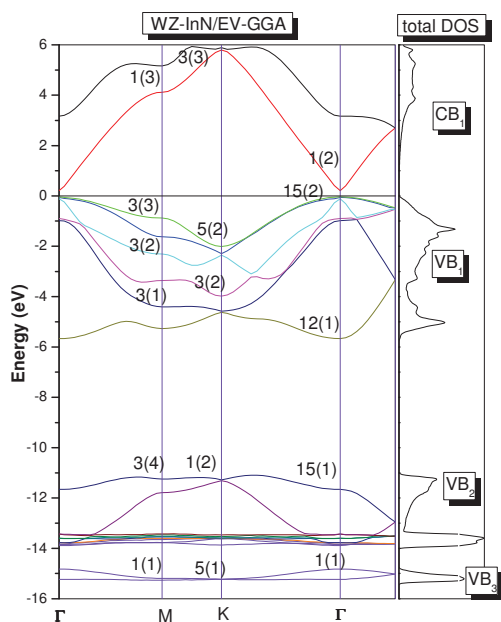


Fig. 5. (Color online) EV-GGA band structure and the total DOS of InN (WZ).

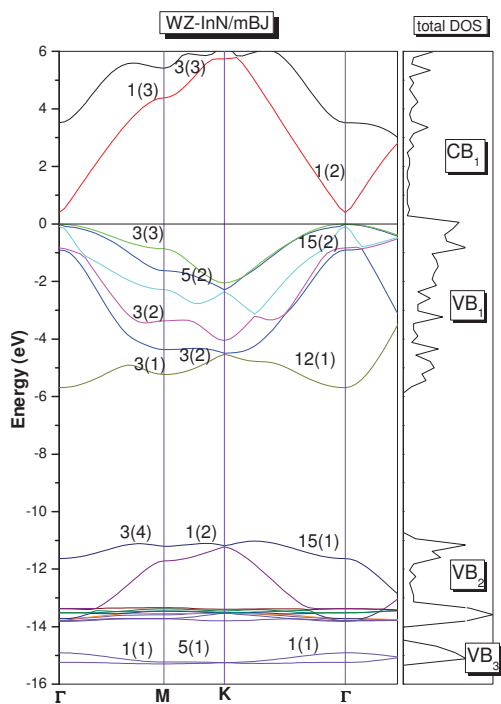


Fig. 6. (Color online) mBJ band structure and the total DOS of InN (WZ).

Table 2. Results of band gap for both phases zinc blende and wurtzite of InN.

	Present work			
	LDA	GGA	EV-GGA	mBJ
InN (zinc blende)				
$L_1(1)$	-15.00	-14.67	-15.28	-15.420
$L_1(2)$	-15.96	-12.99	-13.43	-13.160
$L_3(1)$	-11.23	-11.38	-11.73	-11.750
$L_3(2)$	-6.25	-5.69	-5.68	-5.480
$L_3(3)$	-0.94	-0.83	-0.88	-0.820
$L_1(3)$	3.21	2.92	3.84	4.360
$\Gamma_{15}(1)$	-14.88	-14.39	-14.96	-15.21
$\Gamma_{12}(1)$	-13.05	-13.08	-13.51	-13.28
$\Gamma_{15}(2)$	-0.005	-0.014	-0.264	-0.00002
$\Gamma_1(2)$	-0.005	-0.014	0.264	0.73029
$X_3(1)$	-15.03	-14.72	-15.35	-15.45
$X_5(1)$	-12.92	-12.92	-13.40	-13.10
$X_1(2)$	-10.85	-11.01	-11.35	-11.410
$X_3(2)$	-5.53	-4.98	-4.93	-4.70
$X_5(2)$	-2.52	-2.20	-2.29	-2.20
$X_3(3)$	2.84	2.90	3.74	4.105
Band gap energy (eV)				
$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$	0.00	0.00	0.529	0.73029
Other calculations				
FP-LAPW	-0.480 (Ref. 44)	0.0018 (Ref. 43) 0 (Ref. 45)	0.142 (Ref. 43)	
PP-PW	-0.400 (Ref. 42)	-0.550 (Ref. 42)		
Experiment 0.7–0.9 (Refs. 13, 14, 16, 40)				
InN (Wurtzite)				
Band gap energy	0.017	0.019	0.251	0.399
Other calculations				
FP-LAPW	0.170 (Ref. 46)	0.192 (Ref. 43)	0.355 (Ref. 43)	
PP-PW	-0.270 (Ref. 42)	-0.370 (Ref. 44)		
Experiment 0.780 (Ref. 40) 0.800 (Ref. 41) 1.890 (Ref. 50)				

with each other for InN compound. The computed mBJ band gap shows a significant improvement over GGA, LDA and EV-GGA. According to current calculations, mBJ performed better than other conventional DFT functionals to calculate band structure. For this reason, mBJ is a very effective method and it can be used for a wide range of semiconductors. One can notices that in the ZB phase, by using the GGA and LDA approximations, the compound adopt a semimetallic nature whereas in the wurtzite phase it is a semiconductor material. The obtained value of band gap using mBJ agrees well with experiment in the ZB phase whereas it is lower than the experimental one in the wurtzite structure.

3.2.2. Density of states

The essential ingredient in determining the electronic properties of solids is the energy distribution of the valence band electrons. Theoretical quantities such as total electronic energy of solid, the position of the Fermi level and tunneling probabilities of electrons call for detailed calculation of electronic density of states (DOS). Calculation of the DOS requires a very high degree of precision needing the use of a fine k point mesh in the first Brillouin zone (BZ). In our calculations we considered a k -mesh = 3000, the total DOS presents four regions: three valence regions VB₁, VB₂ and VB₃, and one conduction band (CB₁). Figure 7 shows the partial and total DOS for the InN. The electrons d contribute to the two bands, the band VB₁ and VB₂. The valence band of the highest VB₃, associate with electrons d and s , results from the hybridization of the $3d$ electrons of In⁺ and $2s$ N⁻. The first conduction band (CB₁) results from the orbital $2p$ N⁺.

3.3. Optical properties

The dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ of the electron gas, with its strong dependence on frequency has a significant effect on the physical properties of solids.

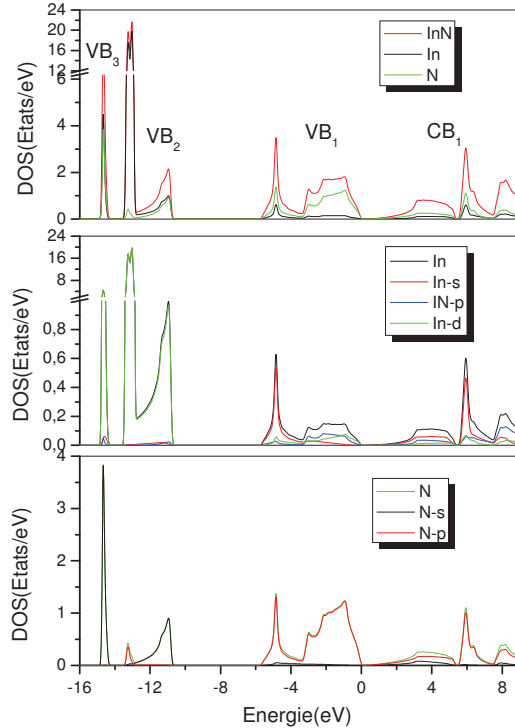


Fig. 7. (Color online) Total density of state of InN and angular momentum decomposition of the atom-project densities of states.

It describes the collective excitations of the Fermi sea, such as the volume and surface plasmons. The dielectric function depends on the electronic band structure of a crystal, and its investigation by optical spectroscopy is a powerful tool for the determination of the overall band behavior of a solid. It has two parts, real and imaginary.⁴⁷ The imaginary part of the complex dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ for cubic symmetry materials can be calculated by the following relation.^{47,48}

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k. \quad (1)$$

The integral is over the first Brillouin zone, the momentum dipole elements $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e \cdot \nabla | u_{vk} \rangle$, where e is the potential vector defining the electric field are matrix elements for direct transitions between valence band $u_{vk}(k)$ and conduction band $u_{ck}(k)$ states and the energy $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ is the corresponding transition energy.

The real part $\varepsilon_1(\omega)$ of the frequency-dependent dielectric function can be derived from the imaginary part using the Kramers–Kronig relations,

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)}, \quad (2)$$

where p implies the principal value of the integral. Knowledge of both real and imaginary parts of the frequency-dependent dielectric function allows the calculation of important optical functions such as the refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ as follows^{47,49}:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} - \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

At low frequency ($\omega = 0$), we get the following relation:

$$n(0) = \varepsilon^{1/2}(0).$$

Analysis of optical dielectric function spectra is one of the most productive tool for understanding the band structure and energy gap of crystalline materials. The calculated spectra have been rigidly shifted in order to correct for the DFT underestimation of the band gaps. We perform the scissor operator by an upward shift in energy of the optical quantities. To give an overview of optical properties of InN in ZB and WZ phases are calculated using GGA approximation, and in particular to show the different optical interband transitions, the optical functions such as $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, $n(\omega)$ and $k(\omega)$ are calculated and shown in Figs. 8(a)–8(d). The structures observed in $\varepsilon_2(\omega)$ [Fig. 8(b)] are attributed to electronic transitions from the occupied valence bands to the unoccupied bands during optical excitations, the main transitions are shown in Table 3. The results for the dispersive part of the dielectric

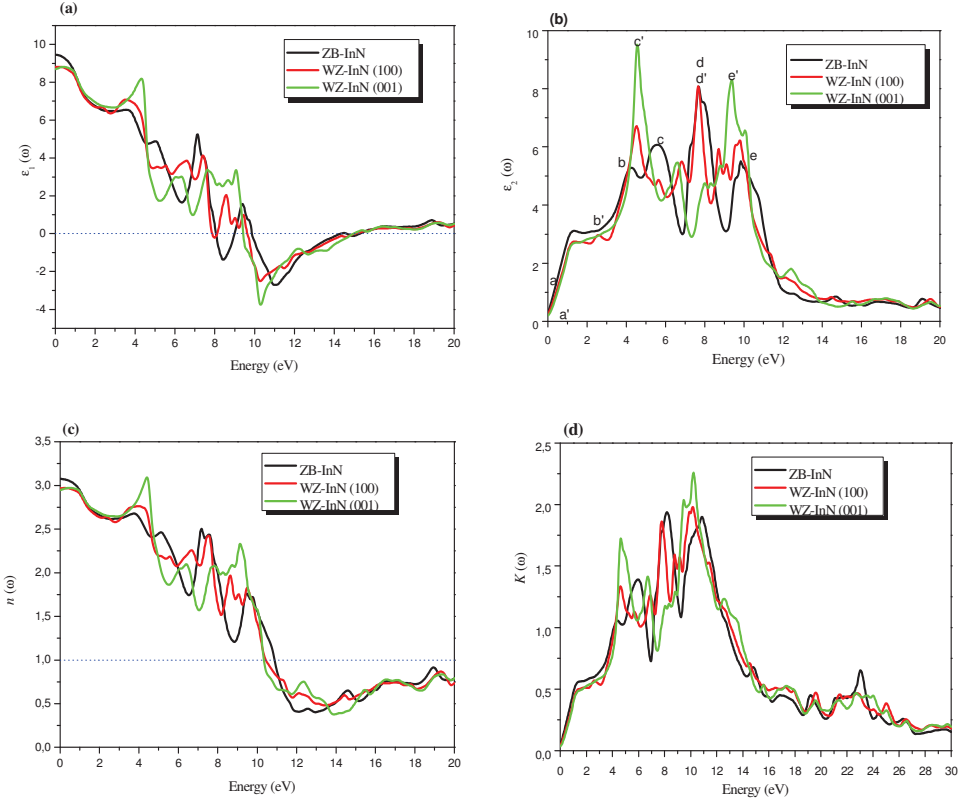


Fig. 8. (Color online) The calculated (a) $\epsilon_1(\omega)$ real, (b) $\epsilon_2(\omega)$ imaginary parts of complex dielectric constant, (c) the refractive index $n(\omega)$ and (d) the extinction coefficient $k(\omega)$ of InN in ZB and WZ phases are calculated using GGA approximation.

function $\epsilon_1(\omega)$ for the compound under investigation are given in Fig. 8(a). The main features in this curve are: a peak at around 0.0136 eV for ZB and 0.040 eV for WZ; a rather steep decrease between 0.0136 and 7.932 eV for ZB and 0.040 and 7.932 eV for WZ, after which $\epsilon_1(\omega)$ becomes negative; a minimum, followed by a slow increase toward zero at high energy. For the real dielectric function, the most important quantity is the zero frequency limit $\epsilon_1(0)$, since it gives the static dielectric constant in the zero frequency limit, it has the value 9.45 for InN–ZB and 8.81, 8.69 for InN–WZ in both polarizations directions (100) and (001), respectively.

The refractive index $n(\omega)$ and the extinction coefficient $k(\omega)$ are shown in Figs. 8(c) and 8(d), respectively. The calculated static refractive indices $n(0)$ are 3.07 for InN–ZB and 2.96, 2.94 for InN–WZ in both polarizations directions (100) and (001), respectively, which are in good agreement with the previous values: 3.691 (GGA), 2.516 (mBJ) and 2.569 (Exp.).^{51,52} The refractive index $n(\omega)$ has a maximum values, respectively, at energies $E = 0.01361$ eV for InN–ZB, $E = 0.2313$ eV and $E = 4.42185$ eV for InN–WZ. In the same order the local

Table 3. Imaginary parts transitions of InN in ZB and WZ phases are calculated using GGA.

		Peaks	Energy (eV)	Transitions of electrons
InN (Zinc blende)		<i>a</i>	0.013	$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$
		<i>b</i>	4.25	$L_3(3) \rightarrow L_1(3)$
		<i>c</i>	5.59	$X_5(2) \rightarrow X_3(3)$
		<i>d</i>	7.68	$X_3(2) \rightarrow X_3(3)$
		<i>e</i>	9.83	$L_3(2) \rightarrow L_1(3)$
InN (Wurtzite)	$\varepsilon_2(100)$	<i>a'</i>	0.019	$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$
		<i>b'</i>	2.57	$\Gamma_5(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$
		<i>c'</i>	4.55	$M_3(3) \rightarrow M_1(3)$
		<i>d'</i>	7.68	$K_3(2) \rightarrow K_3(3)$
		<i>e'</i>	9.37	$K_1(2) \rightarrow K_3(3)$
	$\varepsilon_2(001)$	<i>a'</i>	0.019	$\Gamma_{15}(2) \rightarrow \Gamma_1(2)$
		<i>c'</i>	4.55	$M_3(3) \rightarrow M_1(3)$
		<i>e'</i>	9.37	$K_1(2) \rightarrow K_3(3)$

maxima of the extinction coefficient $k(\omega)$ max are 8.12 from InN–ZB and 10.16 eV, 10.21 eV for InN–WZ.

4. Conclusions

Structural, electronic and optical properties of InN compound in the ZB and wurtzite phases has been studied using the FP-LAPW method within the DFT in the framework of LDA, GGA, EV-GGA and mBJ. The main results can be summarized as follows:

- (1) The structural parameters (the lattice parameters and bulk modulus) are in good agreement with the previous theoretical and experimental data. Wurtzite is the most stable phase adopted by this compound.
- (2) The calculated electronic band structure shows a direct band gap at the Γ point in the Brillouin zone. A good agreement with experiments was found when the mBJ scheme was used.
- (3) The optical properties have been presented in detail. Using the projected DOS and band structure we have analyzed the interband contribution to the optical properties of InN. It is hoped that the findings presented may provide reliable data for producing optoelectronic applications.

References

1. S. Nagahama et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 3075 (2001).
2. H. Morkoc, *Nitride Semiconductors and Devices* (Springer, New York, 1999).
3. J. M. Van Hove et al., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2282 (1997).
4. P. M. Asbeck et al., *Electron. Lett.* **33**, 1230 (1997).
5. E. T. Yu et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1880 (1998).
6. T. L. Tansley and C. P. Foley, *J. Appl. Phys.* **59**, 3241 (1986).
7. K. Osamura, S. Naka and Y. Murakami, *J. Appl. Phys.* **46**, 3432 (1975).

8. N. Puychevriev and M. Menoret, *Thin Solid Films* **36**, 141 (1976).
9. V. A. Tyagai *et al.*, *Sov. Phys. Semicond.* **11**, 1257 (1977).
10. K. L. Westra and M. J. Brett, *Thin Solid Films* **192**, 227 (1990).
11. J. Wu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4741 (2002).
12. T. V. Shubina *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 117407 (2004).
13. V. Y. Davydov *et al.*, *Phys. Status Solidi B* **229**, R1 (2002).
14. J. Wu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).
15. T. Inushima *et al.*, *J. Cryst. Growth* **227**, 481 (2001).
16. T. Matsuoka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1246 (2002).
17. V. V. Mamutin *et al.*, *Phys. Status Solidi A* **176**, 247 (1999).
18. V. Cimalla *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3468 (2003).
19. A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **94**, 2779 (2003).
20. I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.* **94**, 3675 (2003).
21. I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).
22. P. Blaha *et al.*, WIEN2K, *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, ISBN 3-9501031-1-2 (Vienna University of Technology, Austria, 2001).
23. D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 3107 (1977).
24. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
25. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
26. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
27. E. Engel and S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993).
28. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
29. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
30. S. Strite *et al.*, *Bull. Am. Phys. Soc.* **37**, 346 (1992).
31. A. Wright and J. Nelson, *Phys. Rev. B* **50**, 2159 (1994).
32. N. E. Christensen and I. Gorczyca, *Phys. Rev. B* **50**, 4397 (1994).
33. C. Y. Yeh *et al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 10086 (1992).
34. A. F. Wright and J. S. Nelson, *Phys. Rev. B* **51**, 7866 (1995).
35. A. Munoz and K. Kunc, *J. Phys. Condens. Matt.* **5**, 6015 (1993).
36. P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. B: Condens. Matt.* **50**, 7279 (1994).
37. G. B. Bachelet and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B: Condens. Matt.* **31**, 879 (1985).
38. D. J. Singh, *Phys. Rev. B: Condens. Matt.* **82**, 205102 (2010).
39. D. J. Singh, *Phys. Rev. B: Condens. Matt.* **82**, 155145 (2010).
40. P. Carrier and S. H. Wei, *J. Appl. Phys.* **97**, 033707 (2005).
41. J. Wu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3967 (2002).
42. C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **57**, R15052 (1998).
43. R. Ahmed, H. Akbarzadeh and Fazal-e-Aleem, *Physica B* **370**, 52 (2005).
44. S. H. Wei *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 165209 (2003).
45. C. Stampfl and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **59**, 5521 (1999).
46. Z. Dridi, B. Bouhafs and P. Ruterana, *New J. Phys.* **4**, 94.1 (2002).
47. B. Amin *et al.*, *J. Appl. Phys.* **109**, 023109 (2011).
48. F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic Press, New York, 1972).
49. M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
50. S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Wiley, England, 2005).
51. T. DAS, *Theoretical Study of the Electronic and Optical Properties of Photocatalytic Inorganic Materials* (Université de Nantes ufr Sciences et Techniques, 2012).
52. S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information* (Kluwer Academic Publisher, Boston, 1999).