



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière
Physique
Physique de la matière condensée

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
Bendhiab Hicham

Le : 24-6-2024

Analyse numérique de l'effet de la couche ZnGeN₂ sur les diodes électroluminescentes LEDs à base d'InGaN/GaN

Jury :

HAIF KHAIF	Ouanassa	MCB	Université Mohamed Khider de Biskra	Présidente
LAZNEK	Samira	MCB	Université Mohamed Khider de Biskra	Encadreur
MEFTAH	Amjad	Prof	Université Mohamed Khider de Biskra	Examinatrice

Année universitaire 2023/2024

REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à exprimer ma reconnaissance à **Dr. LAZNEK Samira** pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je la remercie pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail.

Merci à **Dr. HAIF KHAIF Ouanassa** et à **Pr. MEFTAH Amjad** d'avoir accepté d'évaluer mon travail au sein du jury de soutenance

Enfin, merci à tous mes collègues qui ont contribué à la réussite de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents qui m'ont encouragé tout au long de cette année.

A ma petite et ma grande famille et mes amis.

A mes collègues chacun avec son propre nom, dans notre groupe de physique de la matière condensée de l'année 2023/2024.

Résumé

Ce travail discute l'impact d'une couche de ZnGeN₂ insérée dans des puits LED InGaN/GaN de type I sur leurs caractéristiques électriques et optiques, à l'aide du simulateur Silvaco TCAD. Tout d'abord, la nouvelle structure est comparée aux LED standards basées sur InGaN type I. Il a été observé que l'ajout de la couche ZnGeN₂ aux LEDs In_{0.2}Ga_{0.8}N-QWs entraîne une variation de la longueur d'onde du bleu au rouge. Ensuite, l'impact du nombre de puits quantiques et de la fraction molaire d'In dans les puits des LED QWs de type II a été mis en évidence. L'augmentation du nombre de puits de deux à six QW génère des émissions spontanées au-delà de 530 nm, tout en maintenant une faible teneur en indium dans les puits ($x = 0,16$), améliorant ainsi les propriétés électriques et optiques. Une augmentation de la puissance lumineuse de 10,7 % à un courant de polarisation.

Mots clés : ZnGeN₂, simulateur Silvaco TCAD, type II, QWs.

ملخص

يناقش هذا العمل تأثير طبقة ZnGeN₂ التي تم إدخالها في آبار InGaN/GaN LED من النوع I على خصائصها الكهربائية والبصرية، باستخدام أداة محاكاة Silvaco TCAD. أولاً، تتم مقارنة البنية الجديدة بمصايح LED القياسية المستندة إلى نوع InGaN I. وقد لوحظ أن إضافة طبقة ZnGeN₂ إلى مصايح In_{0.2}Ga_{0.8}N-QWs LED تؤدي إلى تغيير في الطول الموجي من الأزرق إلى الأحمر. بعد ذلك، تم تسليط الضوء على تأثير عدد الآبار الكمومية والنسبة المولية في آبار النوع الثاني In_xGa_{1-x}N/ZnGeN₂ LEDs. تؤدي زيادة عدد الآبار من اثنين إلى ستة QW إلى توليد انبعاثات تلقائية تتجاوز 530 نانومتر، مع الحفاظ على محتوى منخفض من الإنديوم في الآبار ($x = 0.16$)، وبالتالي تحسين الخواص الكهربائية والبصرية. ولوحظت زيادة في الاستطاعة الضوئية بنسبة 10.7% عند تيار استقطاب قدره 40 سم².

الكلمات المفتاحية: ZnGeN₂، محاكي Silvaco TCAD، النوع II، QWs.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
 Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs	
I.1 Introduction	4
I.2 Physique des semi-conducteurs	4
I.2.1. Structure cristalline et bandes d'énergie	4
I.2.2 Isolant, semi-conducteur, conducteur	5
I.2.3 La jonction PN	6
I.2.4 Emission spontanée dans un semi-conducteur à gap direct	9
I.2.5 Recombinaison Auger	10
I.2.6 Recombinaison Shockley Read Hall- SRH-	10
I.3 Matériaux utilisés	11
I.3 .1 Le Nitrure de gallium-indium	11
I.3 .2 Présentation du matériau ZnGeN ₂	12
I.4 Hétérostructures et puits quantiques	14
 Chapitre II : Les LED	
II.1 Introduction	21
II.2.Définition	21
II.3. Principe de fonctionnement	22
II.4. Structure de base et fonctionnement	23
II.5.Différents types des LEDs	24
II.5.1 LED à homojonction	24
II.5.2 LED à hétérojonction	25
II.6. Classement selon la puissance	26
II.6.1 LED de faible puissance	26
II.6.2 LED de forte puissance	27
II.7 Les LED blanches	27
II.8 Couleur des Diodes électroluminescentes	28
II.9 Le spectre d'émission de la LED	29
II.10 Rendements de la diode électroluminescente	30
II.11 Le phénomène de ‘‘droop’’	31

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction	32
III.2. Le logiciel Silvaco Atlas	32
III.2. 1. Prise en compte des effets quantiques	34
III.2. 2. Définition du puits quantique	35
III.3.Représentation de structure simulée	35
III.4.Aspect de simulation	37
III.4.1.Mesh	37
III.4.2.Tonyplot	38
III.5.Résultats et discussions	39
III.5.1 Structure de bande d'énergie	39
III.5.2.Comparaison de l'émission spontanée pour la structure LED conventionnelle de type I et In _{0.2} Ga _{0.8} N/ZnGeN ₂ /In _{0.2} Ga _{0.8} N QWs de type II	41
III.5.3.Effet de la densité de courant d'injection sur l'émission spontanée de la structure LED In _{0.2} Ga _{0.8} N/ZnGeN ₂ QWs de type II	42
III.5.4.Effet de la fraction molaire (x) d'indium sur les caractéristiques électriques et optiques de la structure LED In _x Ga _{1-x} N/ZnGeN ₂ /In _x Ga _{1-x} N QWs de type II	46
III.5.5.Effet du nombre de puits quantiques sur les caractéristiques optiques et électriques de la structure LED In _{0.16} Ga _{0.84} N /ZnGeN ₂ QWs de type II	48
III.6.Conclusion.....	53
Conclusion générale	54
Références	56

Liste des figures

Figure I.1 : Formation des bandes d'énergie pour les électrons d'atomes de Si arrangés en mailles cristallines de type diamant.	4
Figure I.2 : Représentation des bandes d'énergie.	5
Figure I.3 : Jonction PN à l'équilibre thermodynamique [11]	6
Figure I.4 : Structure énergétique d'un semi-conducteur à gap direct [12].	8
Figure I.5 : Nitrure de gallium-indium	10
Figure I.6 : (a) : Vue du dessus schématique de l'interface GaN - ZnGeN ₂ . (b) : Représentation schématique de la maille de ZnGeN ₂ . [15].	11
Figure I.7 : Représentation schématique (a) d'un sous-réseau ordonné (maille orthorhombique) et (b) d'un sous-réseau désordonné (maille hexagonale) du cristal ZnGeN ₂ (schéma partiellement issu de [16]).	12
Figure I.8 : Évolution des paramètres de maille et bandes interdites pour les familles III-N et Zn-IV-N ₂ . Graphe issu de [20], modifié.	12
Figure I.9 Enthalpie de formation calculée pour les alliages In _x Ga _{1-x} N et ZnSn _x Ge _{1-x} N ₂ [24].	13
Figure I.10 : Schéma représentatif des trois différents types d'hétérostructures à la jonction entre deux matériaux.	14
Figure I.11 : Représentation schématique des électrons et trous (a) dans une homostructure et (b) dans une hétérostructure. Schémas issus de [25].	14
Figure I.12 : Représentation schématique des fonctions d'onde des électrons (en rouge) et des trous (en bleu) dans la zone active d'un puits quantique.	15
Figure I.13 : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un puits quantique élaboré sur plan polaire (à gauche) et sur plan non-polaire ou semi-polaire (à droite). ψ_e et ψ_h se recouvrent mieux dans la configuration non-polaire ou semi-polaire, la recombinaison radiative est favorisée. Schéma issu de [33].	16
Figure I.14 : Schéma de bandes de l'hétérostructure GaN-ZnGeN ₂ -GaN supposée de type I présentée dans le brevet US006121639A (Schéma extrait de [35], allégé pour une meilleure lisibilité).	17
Figure I.15 : Alignement de bande calculé pour les semi-conducteurs ZnO, GaN, ZnGeN ₂ et ZnSnN ₂ [37].	17
Figure I.16 : Représentation schématique d'une structure à puits quantique conventionnelle GaN-InGaN-GaN (a) et d'une structure GaNInGaN- ZnGeN ₂ -InGaN-AlGaN-GaN (b). La couche d'AlGaN sert à compenser les contraintes. Schéma issu de [53].	18
Figure II.1 : Jonction PN d'une diode [54].	19
Figure II.2 : Principe de fonctionnement de LED [56].	20
Figure II.3 : Structure de base d'une diode électroluminescente LED [54].	21
Figure II.4 : Circuit de polarisation de la LED.	22
Figure II.5 : Schéma de principe d'une LED à homojonction.	23
Figure II.6 : Schéma de principe d'une hétérojonction PN [59].	23

Figure II.7 : Schéma de principe d'un puits quantique PN.	24
Figure II.8 : Schéma d'une LED de faible puissance [61].	24
Figure II.9 : Schéma d'une LED de forte puissance [61].	24
Figure II.10 : LED blanche obtenue par l'association de LED rouge, verte et bleue.	25
Figure II.11 : Spectre d'émission de la LED blanche issue d'une LED bleue recouverte d'une couche de phosphore, [62]	26
Figure II.12 : Spectre d'émission d'une diode électroluminescente.	28
Figure I-13 : Rendement à la prise (WPE) de LEDs visibles III-N (symboles bleus) et III-P (symboles rouges) en fonction de leur longueur d'onde d'émission	29
Figure II.14 : La vue schématique de la structure de bande de la LED GaInN/GaN sous polarisation positive a été reproduite à partir de [65].	30
Figure II.15 : Représentation schématique de l'enceinte de pulvérisation cathodique. Les cathodes sont en configuration confocale vers le porte-substrat.	31
Figure III.1 – Description des entrées et des sorties dans Silvaco Atlas	33
Figure III.2 – Architecture générale d'un programme de simulation des dispositifs optoélectroniques dans Silvaco Atlas	34
Figure III.3 – Principe de simulation des dispositifs optoélectroniques dans Silvaco Atlas	35
Figure III.4. Diagramme schématique de la structure de LED étudiée avec 2-QWs dans la région active pour (a) GaN-InGaN-GaN de type I et (b) GaN-InGaN-ZnGeN ₂ -InGaN-GaN de type II.	36
Figure III.5. Maillage de la structure de la LED et discrétisation de ses régions	38
Figure III.6 : Structure de la LED (sans et avec une couche ZnGeN ₂ insérée dans les deux puits) et son diagramme de bande à un courant d'injection de 10A/cm ² .	39
Figure III.7. Les structures des bandes d'énergies (a) les QWs GaN/In _{0,2} Ga _{0,8} N/GaN de type I, (b) les QW In _{0,2} Ga _{0,8} N/ZnGeN ₂ /In _{0,2} Ga _{0,8} N de type II à 40 A/cm ² . Les fonctions d'onde de la première sous-bande de conduction (e1) et de la première sous-bande de valence (hh1) sont également représentées respectivement par des lignes bleues et rouges.	40
Figure III.8 Le recouvrement entre les fonctions d'onde des électrons et les fonctions d'onde de trous des deux structures de type I et de type II.	41
Figure III.9 : Spectres d'émission spontanée en fonction de la longueur d'onde pour les structures LED QW de type I et de type II à différentes densités de courant d'injection.	42
Figure III.10 : Profils d'énergie potentielle de la structure de LED QW In _{0,2} Ga _{0,8} N/ZnGeN ₂ /In _{0,2} Ga _{0,8} N de type II en fonction de la densité de courant d'injection.	43
Figure III.11 : Spectres d'émission spontanée de la structure LED QWS In _{0,2} Ga _{0,8} N/ZnGeN ₂ /In _{0,2} Ga _{0,8} N de type II en fonction de la densité de courant d'injection.	44
Figure III.12 Pics d'émission spontanée de la structure LED In _x Ga _{1-x} N/ZnGeN ₂ QWs de type II en fonction de la densité de courant avec fraction molaire d'Indium : x=0,16, 0,18 et 0,20.	45

Figure III.13 : Densité de courant d'injection en fonction de la tension de la structure de LED type II $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs en fonction de diverses fractions molaires (x) d'In	46
Figure III.14 : Efficacité quantique externe et puissance de sortie lumineuse de la structure LED $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II en fonction de diverses fractions molaires x d'In.	47
Figure III.15 : Spectres d'émission spontanée de la structure LED $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II en fonction de diverses fractions molaires x.	47
Figure III.16: Les concentrations d'électrons et des trous dans les régions actives de la structure LED $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QW de type II, (a) 2-QW, (b) 4-QW, (d) 6-QW et (c) le diagramme des bandes d'énergie de la structure 6-QW de type II sous densité de courant d'injection 40 A/cm^2 .	48
Figure III.17 : Densité de courant d'injection en fonction de la tension directe de la structure LED QW $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ de type II en fonction de différents nombres de QW.	49
Figure III.18 : Efficacité quantique externe et puissance de sortie lumineuse de la structure LED QW $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ de type II en fonction de différents nombres de QW.	50
Figure III.19 : Les taux de (a) recombinaison radiative, (b) SRH et (c) Auger à une densité de courant d'injection de 40 A/cm^2 pour la structure LED $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II.	51
Figure III.20 : Émission spontanée pour la structure LED $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II en fonction de différents nombres de QW.	52

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Diodes électroluminescentes à différentes couleurs	27
Tableau III. 1 : Paramètres des matériaux utilisés dans la simulation.	37
Tableau III. 2 : Modèles implémentés dans la simulation de la LED.	37
Tableau III.3 Effet de la densité de courant d'injection sur les longueurs d'onde et l'émission spontanée de la structure LED QWs de type II $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$.	43
Table III.4 : L'effet du nombre des puits quantique sur l'émission spontanée pour la structure LED $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II.	52

Introduction générale

Ces dernières années, les diodes électroluminescentes (LEDs) de couleur blanche ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur énorme potentiel pour les applications d'éclairage général économes en énergie [1.3]. Ils ont généralement été fabriqués en utilisant des QW InGaN/GaN. Le GaN peut présenter une émission sur toute la gamme visible correspondant à l'énergie de bande interdite de 0,67 à 3,42 eV en ajustant la composition de l'alliage [4, 6]. L'utilisation d'une fraction molaire élevée en In dans les LED QW InGaN/GaN pour élargir la bande d'émission de la longueur d'onde verte et surtout rouge conduit à de grands champs de polarisation piézoélectrique et spontanée qui affectent grandement la réduction de l'efficacité [7]. Pour cette raison, plusieurs études ont proposé une solution efficace pour améliorer l'efficacité en utilisant l'InGaN/ZnGeN₂ de type II dans la région active des LED QW.

Le nitrure de zinc-germanium (ZnGeN₂) est un nouveau semi-conducteur prometteur pour les dispositifs optoélectroniques tels que les LED ou les cellules photovoltaïques en raison de sa bande interdite large et directe. Les décalages de bande au niveau de l'hétérojonction jouent un rôle important dans les dispositifs semi-conducteurs précédents comme le démontrent les recherches récentes théoriques et expérimentales. En raison du décalage élevé de la bande de valence dans la structure de type II, le fort confinement des trous dans la couche de ZnGeN₂ permet l'utilisation d'un QW InGaN à plus faible teneur en In pour étendre l'émission, dans les régions de longueur d'onde rouge, par rapport au traditionnel. [8-10].

Les matériaux de type Zn-IV-N₂, notamment ZnGeN₂, ont des caractéristiques très proches du nitrure du troisième élément (et du GaN en particulier). Les matériaux III-V cristallisent dans la phase Wurtzite et les matériaux Zn-IV-N₂ dans la phase orthorhombique [11]. Les paramètres de réseau expérimentaux pour ZnGeN₂ sont $a = 3,1962 \text{ \AA} \pm 0,0032 \text{ \AA}$ et $c = 5,2162 \text{ \AA} \pm 0,0015 \text{ \AA}$ (rapport $c/a = 1,632$) avec ceux pour GaN ($a = 3,185 \text{ \AA}$ et $c = 5,18 \text{ \AA}$) [11]. De plus, la bande interdite des matériaux Zn-IV-N₂ couvre une large gamme de longueurs d'onde allant de l'infrarouge à l'ultraviolet, tout comme les matériaux III-V, et est donc intéressante pour les dispositifs électroluminescents [11]. Les valeurs des polarisations spontanée et piézoélectrique indiquent également que ces matériaux poseront moins de problèmes que leurs analogues III-V (effet Stark par exemple) [11].

Le travail est divisé en trois chapitres plus d'une introduction et une conclusion générale :

Dans le premier chapitre, nous présentons des notions générales concernant les semi-conducteurs, ainsi que les matériaux composés III-V et l'intérêt des nitrure d'éléments III en optoélectronique

Le deuxième chapitre est consacré à la description de la diode électroluminescente (LED), en présentant son principe de fonctionnement, ses caractéristiques, ses classifications, les phénomènes se produisant dans les semiconducteurs à gap direct telle que la recombinaison radiative et l'émission spontanée, et d'autres phénomènes comme le phénomène de Droop, ainsi que l'extraction lumineuse et rendement quantique.

Dans le troisième chapitre, nous étudions l'effet du nombre de puits quantiques et de la fraction molaire d'In sur les propriétés électroniques et optiques de la structure QWs de type II combinant InGaN et ZnGeN₂. Pour simuler les effets à l'échelle nanométrique dans les QW et leur impact sur les performances de l'appareil, nous avons utilisé le logiciel de simulation SILVACO. SILVACO/TCAD utilise la méthode k.p auto-cohérente à 3 bandes. Cette méthode prend en compte l'effet de la déformation, le champ de polarisation, les statistiques de Fermi, la dérive des porteurs, la polarisation intégrée et l'émission thermo-ionique aux hétéro-interfaces, ainsi que la recombinaison spontanée qui est liée aux défauts des porteurs Shockley-Read-Hall (SRH) dans le calcul de la structure de bande.

Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs

I.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous rappelons des notions générales sur les semi-conducteurs, à savoir : leurs définitions, les types de semi-conducteurs, La compréhension de la structure cristalline, Caractérisation par leur structure cristalline ordonnée où les atomes sont disposés de manière régulière, les types de gaps et la jonction PN, Cette jonction cruciale pour le fonctionnement des diodes. Des bandes d'énergie et des différents mécanismes de recombinaison, ainsi que l'ingénierie des hétérostructures et des puits quantiques, sont cruciales pour le développement de dispositifs électroniques et optoélectroniques avancés.

I.2 Physique des semi-conducteurs :

I.2.1. Structure cristalline et bandes d'énergie :

Considérons un atome de silicium Si isolé, les niveaux énergétiques de ses électrons sont discrets (voir le modèle de Bohr pour l'hydrogène). Lorsque l'on rapproche de ce dernier un atome identique, les niveaux énergétiques discrets de ses électrons se fractionnent en deux sous l'interaction réciproque des deux atomes. Plus généralement, lorsque l'on approche N atomes, les niveaux énergétiques se scindent en N niveaux. Ces N niveaux sont très proches les uns des autres et si la valeur de N est grande, ce qui le cas pour un cristal, ils forment une bande d'énergie continue. La notion de rapprochement des atomes est donnée par la distance interatomique.

A présent considérons des atomes de silicium Si arrangés aux nœuds d'un réseau périodique, mais avec une maille très grande de telle manière que les atomes puissent être considérés comme isolés. Les deux niveaux les plus énergétiques sont repérés par E_1 et E_2 . Rapprochons homothétiquement les atomes les uns des autres, les états énergétique électronique se scindent et forment deux bandes continues appelées **bande de conduction** (BC) et **bande de valence** (BV). La figure I.1 montre la formation de ces bandes en fonction de la distance interatomique. Pour les électrons d'un cristal de silicium ($d_0 = 2.35A^0$), on constate qu'il existe deux bandes continues d'énergie (BC et BV) et que ces bandes sont séparées par une bande interdite car d'énergie inaccessible aux électrons. Cette région interdite est appelée «gap» et sa largeur E_g est caractéristique du matériau. Notons que l'énergie du bas de la bande de conduction est notée E_C et que celle du haut de la bande valence est notée E_V ainsi nous avons l'égalité $E_g = E_C - E_V$. Précisons que les bandes continues d'énergie BC et BV ne sont

qu'une représentation des énergies accessibles par les électrons, ceci ne présage en rien de l'occupation effective de ces bandes par ces derniers.

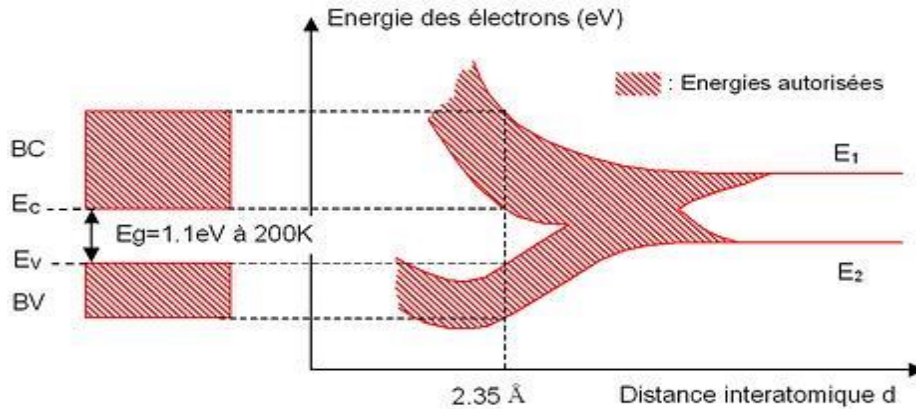


Figure I.1 : Formation des bandes d'énergie pour les électrons d'atomes de Si arrangés en mailles cristallines de type diamant

I.2.2 Isolant, semi-conducteur, conducteur :

Les matériaux solides peuvent être classés en trois groupes que sont les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. On considère comme isolants les matériaux de conductivité $\sigma < 10^{-8} (S/cm)$ (diamant $10^{-14} (S/cm)$), comme semi-conducteurs les matériaux tels que $10^{-8} < \sigma < 10^3 (S/cm)$ (silicium $10^5 (S/cm)$ à $10^3 (S/cm)$) et comme conducteurs les matériaux tels que $\sigma > 10^3 (S/cm)$ (argent $10^6 (S/cm)$)

Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction des populations électroniques des différentes bandes permises (Figure I.2). La conduction électrique résulte du déplacement des électrons à l'intérieur de chaque bande. Sous l'action du champ électrique appliqué au matériau l'électron acquiert une énergie cinétique dans le sens opposé au champ électrique. Considérons à présent une bande d'énergie vide, il est évident de par le fait qu'elle ne contient pas d'électrons, elle ne participe pas à la formation d'un courant électrique. Il en est de même pour une bande pleine. En effet, un électron ne peut se déplacer que s'il existe une place libre (un trou) dans sa bande d'énergie. Ainsi, un matériau dont les bandes d'énergie sont vides ou pleines est un **isolant**. Une telle configuration est obtenue pour des énergies de gap supérieures à $\sim 9eV$, car pour de telles énergies, l'agitation thermique à 300K, ne peut pas faire passer les électrons de la bande de valence à celle de conduction par cassure de liaisons électroniques. Les bandes d'énergie sont ainsi toutes vides ou toutes pleines.

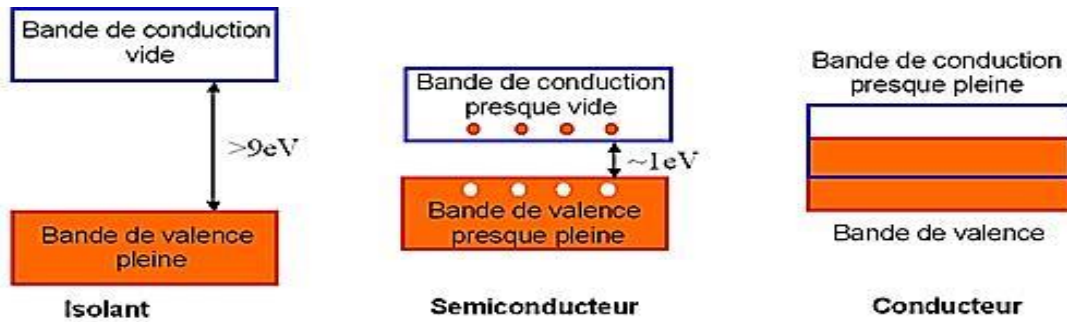


Figure I.2 : Représentation des bandes d'énergie.

Un **semi-conducteur** est un isolant pour une température de 0K. Cependant ce type de matériau ayant une énergie de gap plus faible que l'isolant (~1eV), aura de par l'agitation thermique (T=300K), une bande de conduction légèrement peuplée d'électrons et une bande de valence légèrement dépeuplée. Sachant que la conduction est proportionnelle au nombre d'électrons pour une bande d'énergie presque vide et qu'elle est proportionnelle au nombre de trous pour une bande presque pleine, on déduit que la conduction d'un semi-conducteur peut être qualifiée de «mauvaise».

Pour un **conducteur**, l'interpénétration des bandes de valence et de conduction implique qu'il n'existe pas d'énergie de gap. La bande de conduction est alors partiellement pleine (même aux basses températures) et ainsi la conduction du matériau est « élevée ».

I.2.3 La jonction PN :

Le dopage consiste à implanter des atomes (ou impuretés) à l'intérieur d'un semi-conducteur afin d'en modifier les propriétés électriques. Le semi-conducteur est alors dit extrinsèque. Un dopage de type P est obtenu en augmentant la densité des trous (par ajout d'accepteurs), et un dopage de type N en augmentant la densité d'électrons (par ajout de donneurs). On appelle N_d l'excédent de donneurs dans la région N et N_a l'excédent d'accepteurs dans la région P. Dans la pratique N_a et N_d sont toujours très supérieurs à n_i de sorte que les densités d'électrons et trous s'écrivent :

- Dans un semi-conducteur de type N

$$n \cong (N_d - N_a) \text{ et } p \cong \frac{n_i^2}{(N_d - N_a)} \tag{I.1}$$

- Dans un semi-conducteur de type P

$$p \cong (N_a - N_d) \text{ et } n \cong \frac{n_i^2}{(N_a - N_d)} \tag{I.2}$$

Dans chaque type de semi-conducteur, le niveau de Fermi se rapproche d'autant plus de la bande de porteurs majoritaires que le dopage est important. On exprime alors E_{Fn} et E_{Fp} les quasi-niveaux de Fermi dans les semi-conducteurs extrinsèques types N et P par les relations :

$$E_{Fn} = E_c - kT \cdot \ln\left(\frac{N_c}{N_d - N_a}\right) \tag{I.3}$$

$$E_{Fp} = E_v - kT \cdot \ln\left(\frac{N_v}{N_a - N_d}\right) \tag{I.4}$$

Une jonction PN est la juxtaposition de ces deux régions d'un même semi-conducteur. La mise en contact de ces deux types de semi-conducteur en x_0 (Figure I.3) entraîne la diffusion des électrons et des trous. Cette diffusion fait apparaître une zone de charge d'espace (ZCE) d'épaisseur W . Nous notons x_p et x_n les limites de la ZCE dans les zones P et N.

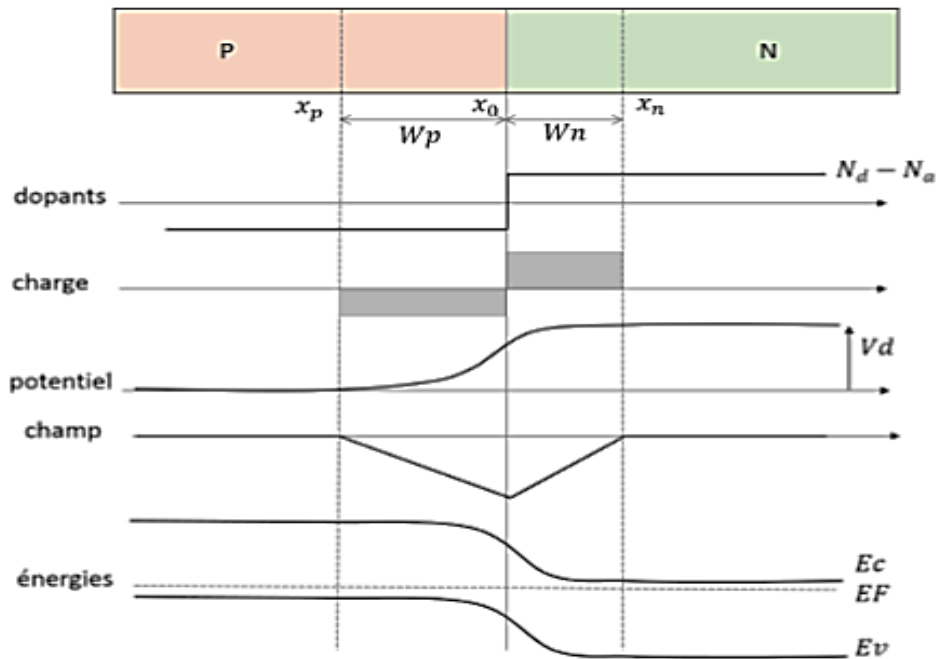


Figure I.3 : Jonction PN à l'équilibre thermodynamique [12]

La charge d'espace est positive côté N et négative coté P, car elle résulte de la présence de donneurs ionisés N_d et des accepteurs ionisés N_a . En dehors de la ZCE, le semiconducteur est neutre et la densité de charge est nulle. On peut ainsi résumer la densité de charge ρ dans les différentes régions :

$$\rho(x) = 0 \quad \text{pour } x < x_p \text{ et } x > x_n \quad (\text{I.5})$$

$$\rho(x) = -q \cdot N_a \quad \text{pour } x_p < x < x_0 \quad (\text{I.6})$$

$$\rho(x) = q \cdot N_d \quad \text{pour } x_0 < x < x_n \quad (\text{I.7})$$

La zone de charge d'espace s'étend dans les régions P et N (W_n et W_p) en satisfaisant l'équation :

$$N_a W_p = N_d W_n \quad (\text{I.8})$$

Cette équation traduit que la zone de charge d'espace s'étend principalement dans la région la moins dopée.

La présence de cette zone de charge d'espace entraîne l'existence d'un champ électrique et d'une variation de potentiel. La tension associée, appelée tension de diffusion, est donnée par la relation :

$$V_d = \left(\frac{k.T}{q} \right) \cdot \ln \left(\frac{N_a - N_d}{n_i^2} \right) \quad (\text{I.9})$$

Le champ électrique dans la structure peut s'exprimer sous la forme :

$$E = - \frac{q \cdot N_a}{\epsilon} (x - x_p), \quad \text{pour } x_p < x < x_0 \quad (\text{I.10})$$

$$E = \frac{q \cdot N_d}{\epsilon} (x - x_n), \quad \text{pour } x_0 < x < x_n \quad (\text{I.11})$$

Enfin, l'évolution des bandes de valence et de conduction est représentée (Figure I.3). Elle résulte de l'alignement du niveau de Fermi dans toute la structure avons étudié jusqu'à présent la jonction PN à l'équilibre thermodynamique. Lorsqu'une polarisation est appliquée, la barrière de potentiel est modifiée et par conséquent une diffusion des porteurs apparaît d'une région vers l'autre. La tension appliquée, notée V, s'ajoute à la tension de diffusion V_d . Lorsque la tension appliquée est négative, la différence de potentiel aux bornes de la ZCE augmente. La diffusion des porteurs majoritaire est impossible, seuls les porteurs minoritaires, propulsés par le champ électrique, passent dans la région opposée. C'est le courant de conduction. A l'inverse, lorsque la polarisation appliquée est positive, la barrière de potentiel n'est plus suffisante pour empêcher la diffusion des porteurs. Les électrons diffusent de la région N vers la région P, et

les trous de la région P vers la région N. Le courant circulant dans la jonction s'exprime alors sous la forme :

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{I.12})$$

Où I_s est le courant de saturation.

I.2.4 Emission spontanée dans un semi-conducteur à gap direct :

Au zéro absolu, un semi-conducteur est isolant, avec une bande de valence pleine et une bande de conduction vide. Cependant, les électrons peuvent être excités (thermiquement, électriquement ou optiquement) de la bande de valence vers la bande de conduction. Ils laissent alors dans la bande de valence une lacune, pseudo-particule appelée trou. Une fois l'électron dans la bande de conduction, il peut se désexciter vers la bande de valence, remplissant ainsi le trou. Cette recombinaison électron-trou peut être accompagnée par l'émission d'un photon. C'est l'émission spontanée à la base du fonctionnement des LED.

Cette émission est caractérisée par la conservation de l'énergie et du moment. L'énergie du photon, dont dépend sa longueur d'onde (λ), est celle du gap du semi-conducteur (E_g).

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (\text{I.13})$$

h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide. La lumière émise par un semi-conducteur est donc intrinsèquement quasi-monochromatique et dépend du gap du matériau semi-conducteur utilisé (Figure I.4).

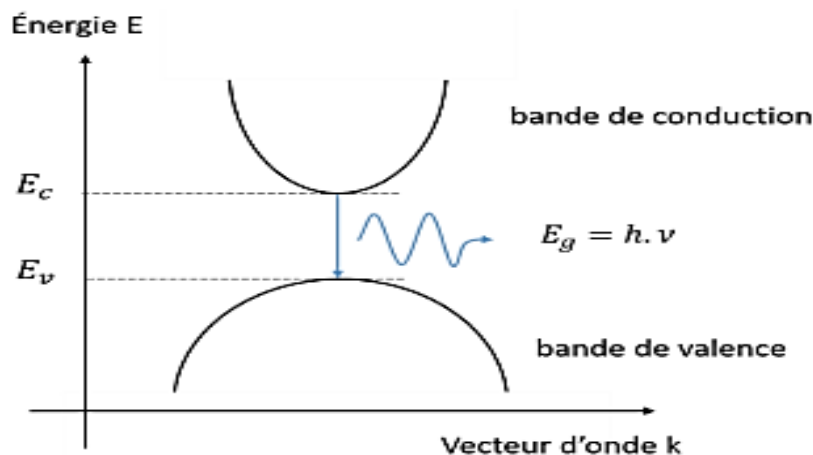


Figure I.4 : Structure énergétique d'un semi-conducteur à gap direct [13].

La jonction PN présentée auparavant a pour but d'injecter les électrons vers la région P et les trous vers la région N, créant ainsi les conditions de l'émission spontanée. En effet, la probabilité qu'un électron se recombine avec un trou est proportionnelle au produit de la concentration d'électrons et de trous. On définit alors le taux de recombinaison radiative par :

$$R_{rad} = B.n.p \quad (I.14)$$

B est appelé coefficient de recombinaison biomoléculaire. Il possède des valeurs typiques de l'ordre de 10^{-11} à $10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les semi-conducteurs III-V à gap direct [14].

I.2.5 Recombinaison Auger

La recombinaison Auger est une recombinaison faisant intervenir trois particules. Lorsqu'un électron (ou un trou) quitte la bande de conduction (ou de valence) pour se recombinaison avec un trou (ou un électron) de la bande de valence (ou de conduction), l'énergie est transférée à un tiers porteur (électron ou trou) qui se thermalise ensuite par l'intermédiaire d'un phonon. Ce type de recombinaison se produit surtout dans les régions fortement dopées. Le taux de recombinaison est alors donné par :

$$R_{Auger} = (A_n n + A_p p)(np - n_i^2) \quad (I-15)$$

A_n et A_p sont les coefficients Auger pour les électrons et les trous.

I.2.6 Recombinaison Shockley Read- Hall- SRH.

Dans ce mécanisme, la recombinaison ne se fait pas par transition directe d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence mais par l'intermédiaire d'un centre de recombinaison dont le niveau d'énergie est situé dans la bande interdite. Nous le décrirons ici avec un seul centre de recombinaison monovalent c'est-à-dire un défaut ne pouvant avoir que deux états de charge. On écrit alors le taux de recombinaison SRH :

$$R_{SRH} = \frac{C_n C_p N_R (np - n_i^2)}{C_n (n + n_i e^{-(E_i - E_R)/kT}) + C_p (p + n_i e^{(E_i - E_R)/kT})} \quad (I-16)$$

N_R est la concentration des centres recombinants d'énergie E_R ; E_i est le niveau d'énergie intrinsèque ; C_n et C_p sont les probabilités de capture des électrons et des trous. La durée de vie SRH des porteurs est donnée par la relation :

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n_0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p_0}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad (I-17)$$

Où, n_0 et p_0 sont respectivement, les concentrations d'électrons et de trous à l'équilibre,

I.3 Matériaux utilisés

I.3.1 Le Nitrure de gallium-indium

Le Nitrure de gallium-indium (InGaN , $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) est un semi-conducteur III-V composé de nitrure de gallium (GaN) et de nitrure d'indium (InN). C'est un composé à gap direct, dont la bande interdite peut varier théoriquement entre 0,67 et 3,4 eV, en fonction du ratio In/Ga. Ce ratio ne varie cependant en pratique qu'entre 0,02/0,98 et 0,3/0,7 (voir figure I.5).

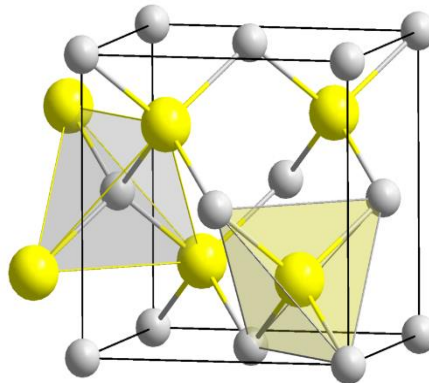


Figure I.5 : Nitrure de gallium-indium

Le nitrure d'indium et de gallium est la couche émettrice de lumière dans les LED bleues et vertes modernes qui est souvent implantée sur une couche tampon de GaN sur un substrat transparent comme, par exemple, le saphir ou le carbure de silicium. Il a une capacité thermique élevée et sa sensibilité aux rayonnements ionisants est faible (comme les autres nitrures du groupe III), ce qui en fait également un matériau potentiellement approprié pour les dispositifs solaires photovoltaïques, en particulier pour les panneaux de satellites.

I.3 .2 Présentation du matériau ZnGeN₂

Le ZnGeN₂ est un semi-conducteur de type II-IV-N₂ qui présente de fortes ressemblances avec le GaN (III-N) [15]. Il s'obtient par construction lorsque l'on remplace l'élément III (Ga) alternativement par un élément II (Zn) puis par un élément IV (Ge), ses voisins de gauche et de droite dans le tableau périodique. Le ZnGeN₂ a donc une structure pseudo-wurtzite proche de celle du GaN (voir figure I.6). Le désaccord de paramètre de maille a entre le ZnGeN₂ et le GaN est inférieur à 1%. Sa maille est constituée de l'arrangement de tétraèdres formés par un atome de zinc ou de germanium au centre, et par 4 atomes d'azote aux extrémités

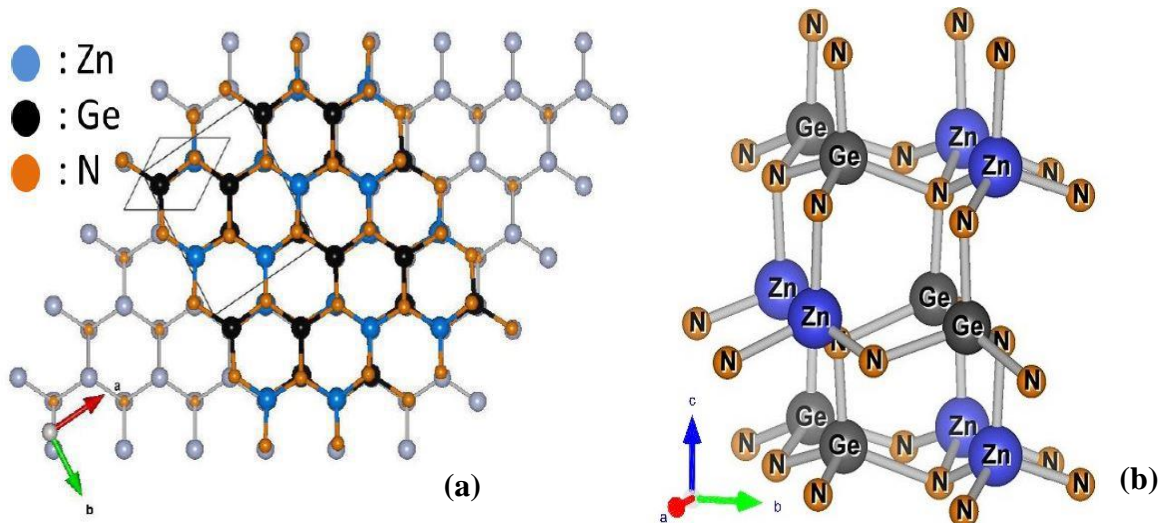


Figure I.6 : (a) : Vue du dessus schématique de l'interface GaN - ZnGeN₂. (b) : Représentation schématique de la maille de ZnGeN₂. [15].

Nous pouvons différencier deux cas de figure suivante concernant la structure cristalline. Si le sous-réseau formé des atomes de zinc et de germanium est parfaitement ordonné, c'est-à-dire qu'il y a toujours alternativement un atome de zinc, puis un atome de germanium, la maille est orthorhombique, comme on peut le voir sur la figure I.7 (a). Si, en revanche, le discernement entre le zinc et le germanium n'est pas possible, la maille est hexagonale, telle que représentée sur le schéma en figure I.7 (b). La nature de la structure cristalline est donc dépendante de l'ordre du sous-réseau cationique.

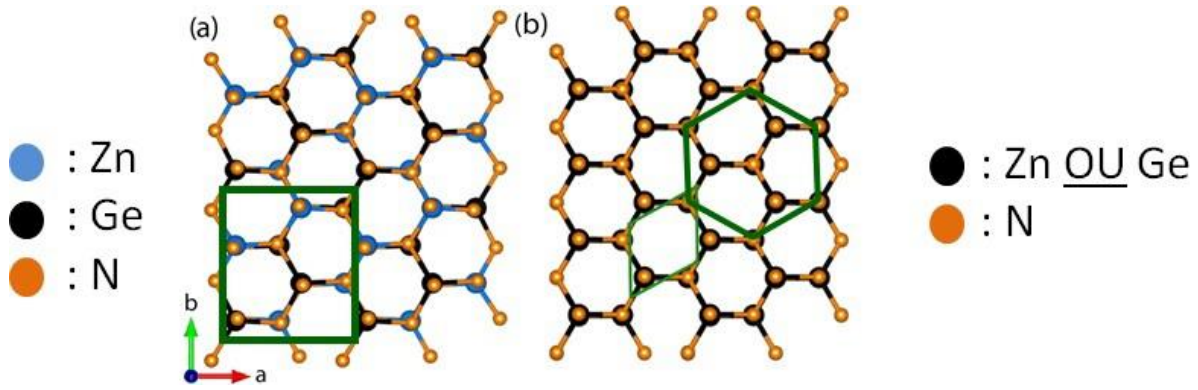


Figure I.7 : Représentation schématique (a) d'un sous-réseau ordonné (maille orthorhombique) et (b) d'un sous-réseau désordonné (maille hexagonale) du cristal ZnGeN₂ (schéma partiellement issu de [17]).

Le ZnGeN₂ n'a pas uniquement un paramètre de maille proche de celui du GaN, mais également une bande interdite directe autour de 3 eV, voir **Figure I.8**. Cette figure représente les familles de semi-conducteurs III-N et Zn-IV-N₂ dont font partie le ZnSiN₂, le ZnGeN₂ et le ZnSnN₂. Le ZnSiN₂ a une grande bande interdite indirecte [18] tandis que le ZnSnN₂ est intéressant pour les applications photovoltaïques grâce à sa faible bande interdite directe et sa densité de porteurs très élevée [19, 20].

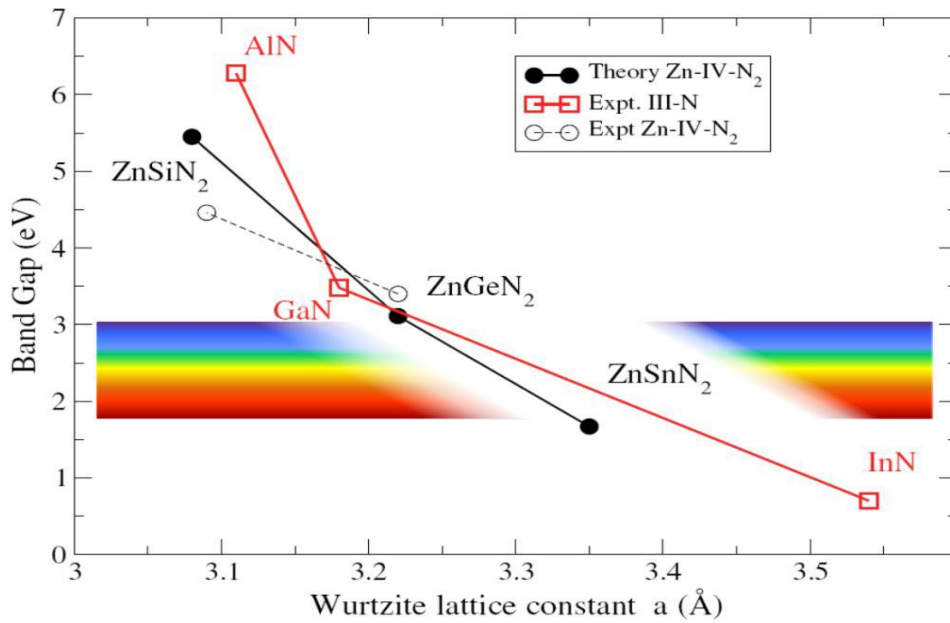


Figure I.8 : Évolution des paramètres de maille et bandes interdites pour les familles III-N et Zn-IV-N₂. Graphe issu de [21], modifié.

De la même manière que pour l'alliage InGaN, il est possible d'étudier l'alliage Zn(Sn,Ge)N₂. Les premières études expérimentales de cet alliage indiquent qu'il peut être élaboré sans séparation de phase, contrairement au système In-GaN. En effet, la grande différence de paramètre de maille entre le GaN et le InN mène rapidement à de la ségrégation [22–24]. De plus, la formation de l'alliage ZnSn_xGe_{1-x}N₂ est facilitée par une enthalpie de formation moins élevée que celle de l'In_xGa_{1-x}N (voir **Figure I.9**). L'élaboration de cet alliage Zn(Sn,Ge)N₂ permet ainsi l'élaboration d'un matériau semi-conducteur dont les propriétés sont modulables [25]. L'ajustement du paramètre de maille et de la bande interdite est d'un grand intérêt pour la conception et l'optimisation des dispositifs de type diode.

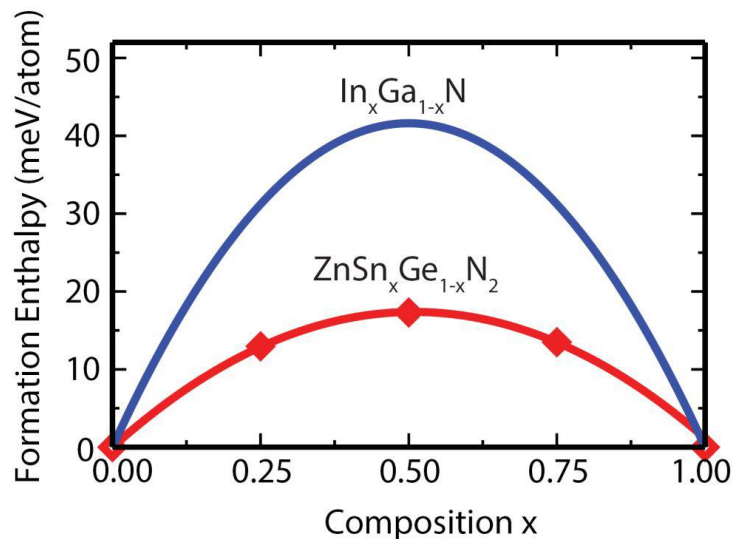


Figure I.9 Enthalpie de formation calculée pour les alliages In_xGa_{1-x}N et ZnSn_xGe_{1-x}N₂ [25].

I.4 Hétérostructures et puits quantiques

Une hétérostructure est une structure constituée de la juxtaposition de matériaux semi-conducteurs à paramètres de maille semblables mais à bandes interdites différentes. De façon générale, on distingue trois types d'hétérostructures en fonction des offsets de bandes de valence (BV) et de conduction (BC) (voir **Figure I.10**). Le prix Nobel en Physique fut décerné à ce sujet en 2000 à Zhores I. Alferov et Herbert Kroemer pour le développement d'hétérostructures semi-conductrices pour l'électronique rapide et l'optoélectronique [26].

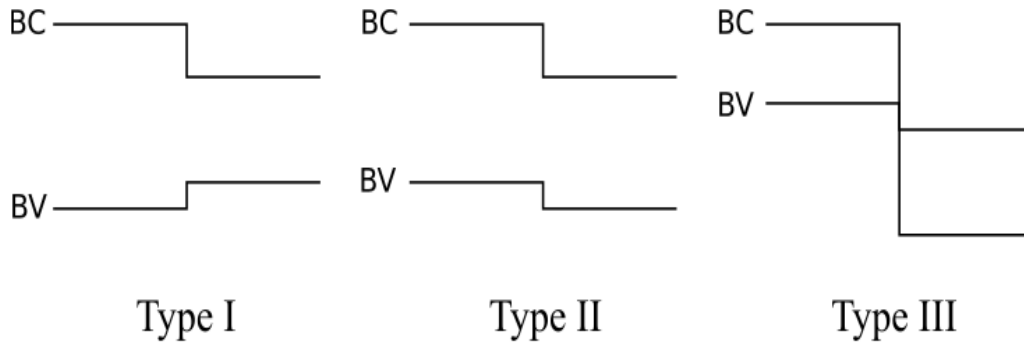


Figure I.10 : Schéma représentatif des trois différents types d'hétérostructures à la jonction entre deux matériaux.

Les différents types d'hétérostructures permettent d'imaginer des architectures de puits quantiques variées. Ces structures sont de l'ordre de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur et sont constituées de la croissance successive de couches ultra-minces des différents matériaux. La figure I.11 représente d'une part une jonction p-n classique, composée d'une homojonction d'un matériau dopé p et du même matériau dopé n, et d'autre part une double hétérostructure de type I avec une zone active constituée d'un matériau différent.

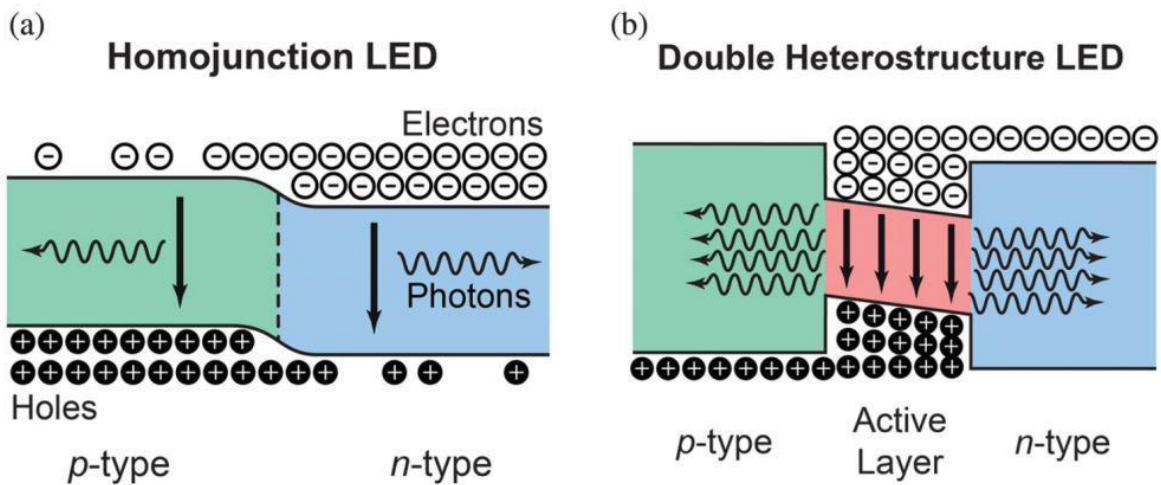


Figure I.11 : Représentation schématique des électrons et trous (a) dans une homojonction et (b) dans une hétérostructure. Schémas issus de [26].

Dans cette zone active, les électrons et trous sont piégés, d'où le nom de puits quantique. Les fonctions d'onde de l'électron ψ_e et du trou ψ_h ont ainsi un taux de recouvrement important (voir **Figure I.12**) et favorisent de cette manière les recombinaisons radiatives. Le taux d'émission spontanée de photons de cette LED à hétérostructure est beaucoup plus élevé que celui d'une simple LED à homojonction.

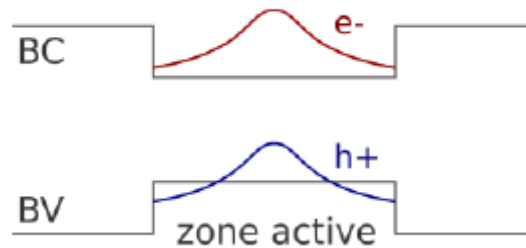


Figure I.12 : Représentation schématique des fonctions d'onde des électrons (en rouge) et des trous (en bleu) dans la zone active d'un puits quantique.

Dans le cas des LEDs à base de GaN, l'alliage InGaN constitue le puits quantique. Ces deux matériaux présentent des désaccords de paramètres de maille : pour une concentration d'indium de 15% (émission de la LED dans le bleu [27]), le désaccord de maille (parallèle au plan) entre la couche d'InGaN et de GaN est de 1.5%. Pour accéder à des longueurs d'onde d'émission verte ou rouge, il est nécessaire d'incorporer plus de 25% d'indium dans le puits quantique [27]. Il est aujourd'hui bien connu que l'efficacité des LEDs nitrures chute drastiquement du bleu au rouge. Cette chute est connue sous le nom de green gap. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette perte d'efficacité :

— Les alliages InGaN riches en indium ont une mauvaise qualité cristalline qui se répercute sur l'efficacité de la LED. L'incorporation d'indium dans le GaN est en effet difficile car il y a une faible miscibilité [28]. Ceci est dû d'une part à la différence de taille entre les atomes de gallium (rayon covalent de 126 pm) et d'indium (rayon covalent de 144 pm) et à la faible énergie de liaison entre l'indium et l'azote. D'autre part, l'intégration d'indium fait apparaître des défauts ponctuels et structuraux (inhomogénéité de composition, formation de clusters) [29, 30].

— L'absence de centre de symétrie dans les mailles de type wurtzite fait apparaître dans ces matériaux une polarisation spontanée ainsi qu'une polarisation piézoélectrique sous l'effet d'une contrainte [31]. Le champ électrique issu de cette polarisation modifie la forme des bandes d'énergie dans figure I.13 à gauche. Leur recouvrement est plus faible et le taux de recombinaisons radiatives diminue.

Ce même champ électrique est également à l'origine d'un décalage de la longueur d'onde d'émission du puits quantique. Ce phénomène est qualifié d'effet Stark confiné quantique (QCSE, quantum confined Stark effect [32]). Il représente la limitation la plus importante des LEDs polaires émettant dans le vert et dans le rouge, car c'est en augmentant la teneur en indium que les contraintes et le champ électrique interne s'amplifient.

Une des solutions pour dépasser ce green gap est donc de réduire l'effet piézoélectrique dans le puits (et donc améliorer le taux de recouvrement) en utilisant la croissance sur des plans non-polaires ou semi-polaires [31]. Ceci pourrait atténuer l'effet Stark et augmenter à nouveau le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous (voir **Figure I.13**). Les substrats potentiels manquent cependant à la réalisation de tels dispositifs car ils sont à ce jour trop chers et de mauvaise qualité [31, 33]. Ainsi, la plupart des LEDs GaN/InGaN sont aujourd'hui fabriquées selon le plan polaire c {0001} [34] et représentent à ce jour la technologie la plus avancée des LEDs émettant dans le bleu et vert.

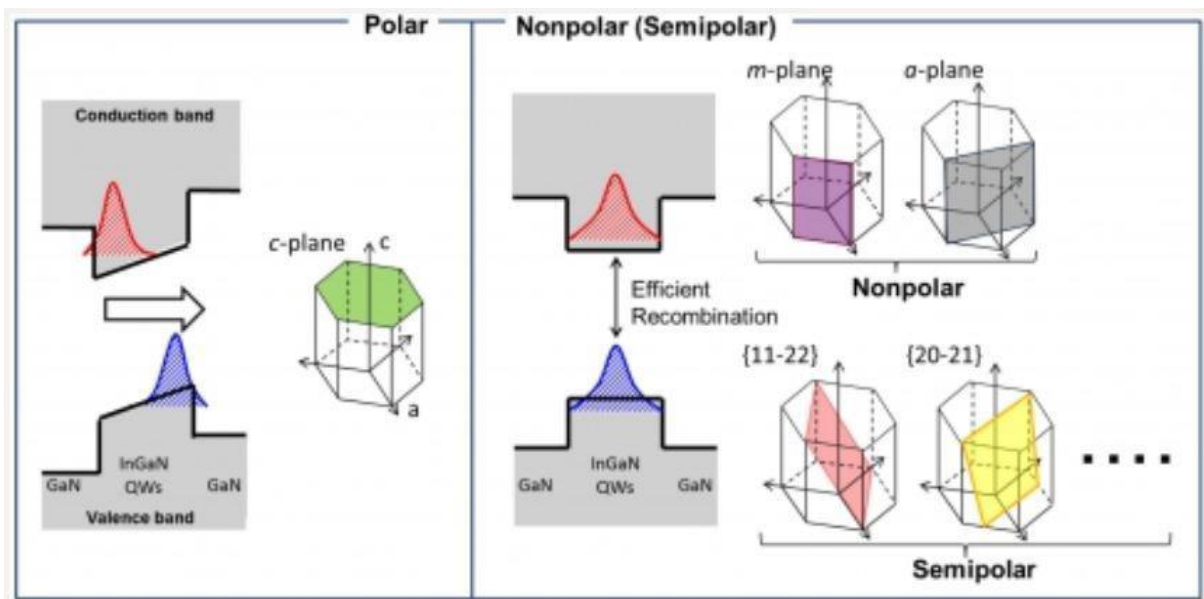


Figure I.13 : Représentation schématique des bandes d'énergie d'un puits quantique élaboré sur plan polaire (à gauche) et sur plan non-polaire ou semi-polaire (à droite). ψ_e et ψ_h se recouvrent mieux dans la configuration non-polaire ou semi-polaire, la recombinaison radiative est favorisée. Schéma issu de [34].

Une approche différente est de travailler sur la structure interne du puits quantique, on parle d'ingénierie des puits quantiques. Elle vise à améliorer le taux de recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous, permettant ainsi l'augmentation de l'émission spontanée du dispositif. L'insertion de nouveaux matériaux dans l'hétérostructure est une des voies possibles. Le dopage du ZnGeN₂ et du ZnSnN₂ n'étant pas encore maîtrisé à ce jour, il n'est pas possible d'élaborer des jonctions p-n avec ces matériaux. Des études théoriques sont cependant proposées à ce jour pour intégrer ces matériaux (non dopés) dans des structures existantes, comme par exemple dans les zones actives de LEDs nitrures à base de puits quantiques

GaN/InGaN. Dès 1998, alors que très peu d'études concernant le ZnGeN₂ étaient publiées, Van de Walle [36] déposa un brevet (US006121639A) sur des dispositifs optoélectroniques émettant dans le bleu ou bleu-vert à base d'une hétérostructure de GaN-ZnGeN₂-GaN [35]. Van de Walle considérait alors une double hétérostructure GaN-ZnGeN₂-GaN de type I (voir **Figure I.14**). Or, il a été démontré en 2013 par Punya et al. [37, 38] Que cette hétérostructure est de type II, comme l'indiquent les calculs d'alignements de bande entre le GaN, le ZnGeN₂ et le ZnSnN₂ (voir **Figure I.15**).

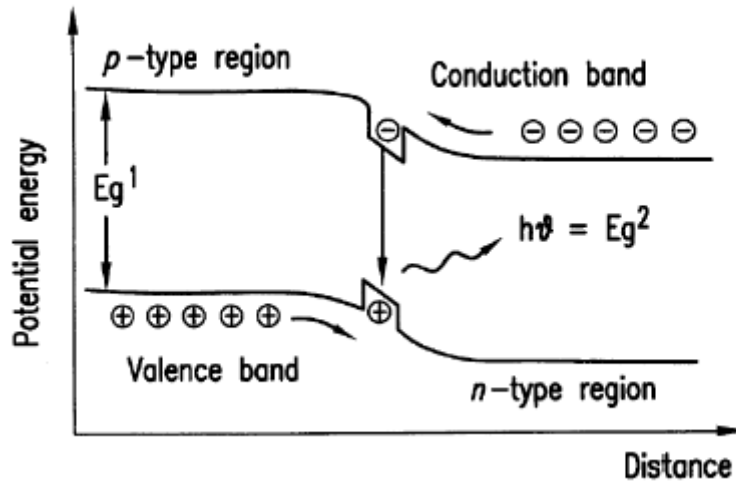


Figure I.14 : Schéma de bandes de l'hétérostructure GaN-ZnGeN₂-GaN supposée de type I présentée dans le brevet US006121639A [36].

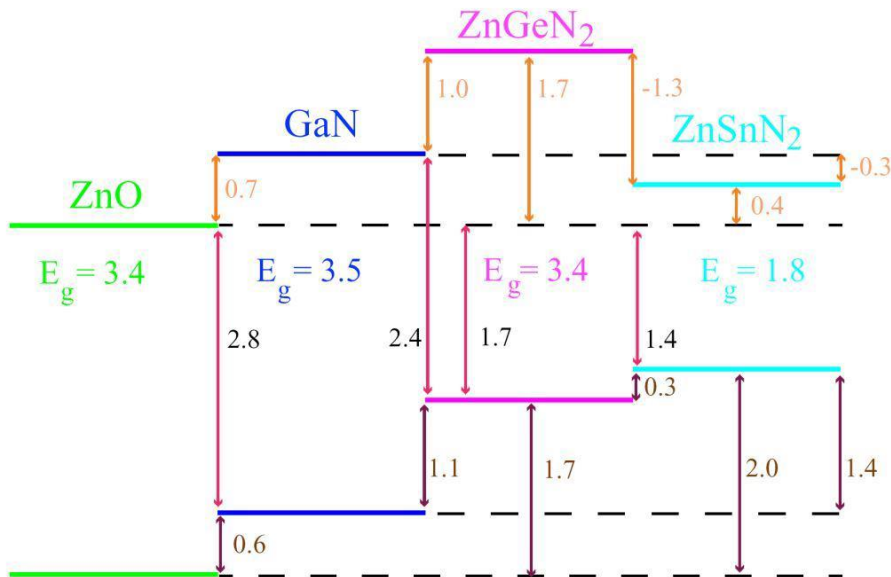


Figure I.15 : Alignement de bande calculé pour les semi-conducteurs ZnO, GaN, ZnGeN₂ et ZnSnN₂ [38].

De nombreuses études théoriques et simulations concernant le ZnGeN₂ ont depuis été publiées [18, 21, 37, 39–55] et indiquent que ce matériau présente du potentiel pour le photovoltaïque [37], mais est particulièrement prometteur dans la recherche d'optimisation de l'efficacité de LEDs [53, 54]. En effet, puisqu'il possède des paramètres cristallins et une bande interdite très proches du GaN, c'est un candidat idéal pour son intégration dans des structures à puits quantique de type GaN/InGaN conventionnelles. Un tel exemple se trouve en figure I.16.

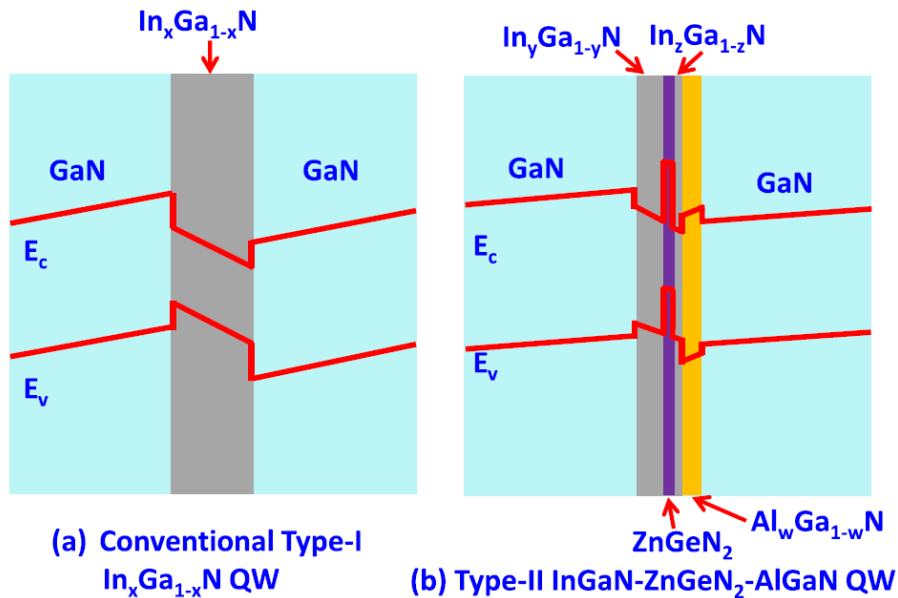


Figure I.16 : Représentation schématique d'une structure à puits quantique conventionnelle GaN-InGaN-GaN (a) et d'une structure GaN-InGaN-ZnGeN₂-AlGaN-GaN (b). La couche d'AlGaN sert à compenser les contraintes. Schéma issu de [54].

Chapitre II : Les LED

II.1 Introduction:

Une LED est un dispositif optoélectronique capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique. Une diode électroluminescente ne laisse passer le courant électrique que dans un seul sens et produit un rayonnement monochromatique ou polychromatique non cohérent à partir de la conversion d'énergie électrique lorsqu'un courant la traverse. En raison de leur rendement lumineux, les LED pourraient représenter 75% du marché de l'éclairage domestique et automobile. Elles sont aussi utilisées dans la construction des écrans plats de télévision : pour le rétro éclairage des écrans à cristaux liquides ou comme source d'illumination principale dans les télévisions à OLED.

II.2.Définition:

La LED est assez proche des diodes électroniques classiques. Ainsi elle nécessite des techniques de conception technologiques et des matériaux semi-conducteurs identiques. Son comportement, pouvant être tantôt isolant, tantôt conducteur électrique s'explique par la théorie des bandes d'énergie. Ce comportement sera influencé par la topologie employée, le taux de dopage du semi-conducteur et des dimensions mises en œuvre.

En première approche, une LED peut être définie comme un composant électronique constitué par la juxtaposition de deux matériaux semi-conducteurs. Cette association se comporte ensuite comme la jonction P-N d'une diode. Pour cela, et encore une fois comme pour une diode, l'un des matériaux doit être dopé fortement en porteurs positifs, reproduisant ainsi la zone P, et le second en porteurs négatifs, reproduisant la zone N. L'association des deux donne donc une jonction PN telle que décrite dans la Figure II.1. [55]

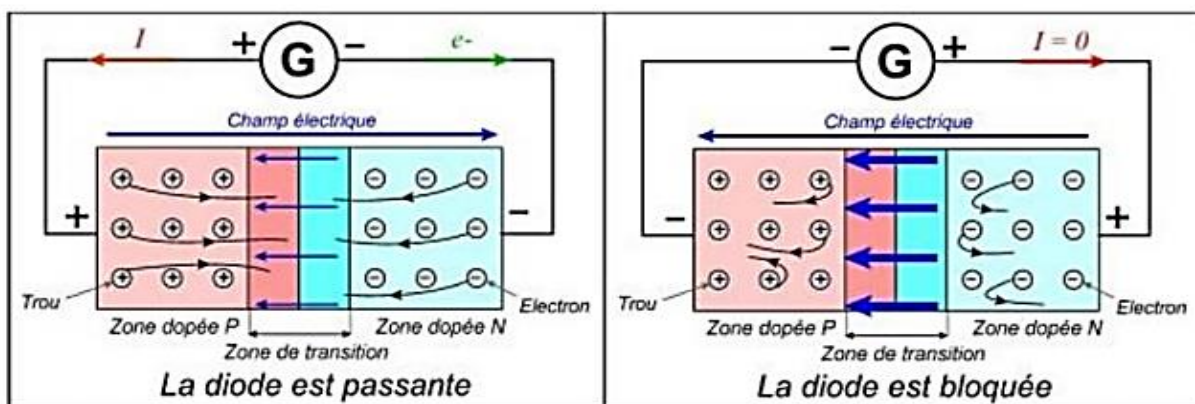


Figure II.1 : Jonction PN d'une diode [55].

II.3. Principe de fonctionnement:

Lorsqu'une jonction P-N est polarisée dans le sens direct, les électrons, qui sont majoritaires dans la région de type N, sont injectés dans la région de type P où ils se recombinent avec les trous. Inversement pour les trous. La structure de base d'une diode électroluminescente, est une jonction P-N réalisée à partir de semi-conducteurs dans lesquels les recombinaisons des porteurs excédentaires sont essentiellement radiatives. La structure type d'une diode électroluminescente et son principe de fonctionnement sont représentés sur la Figure II.2 [56]

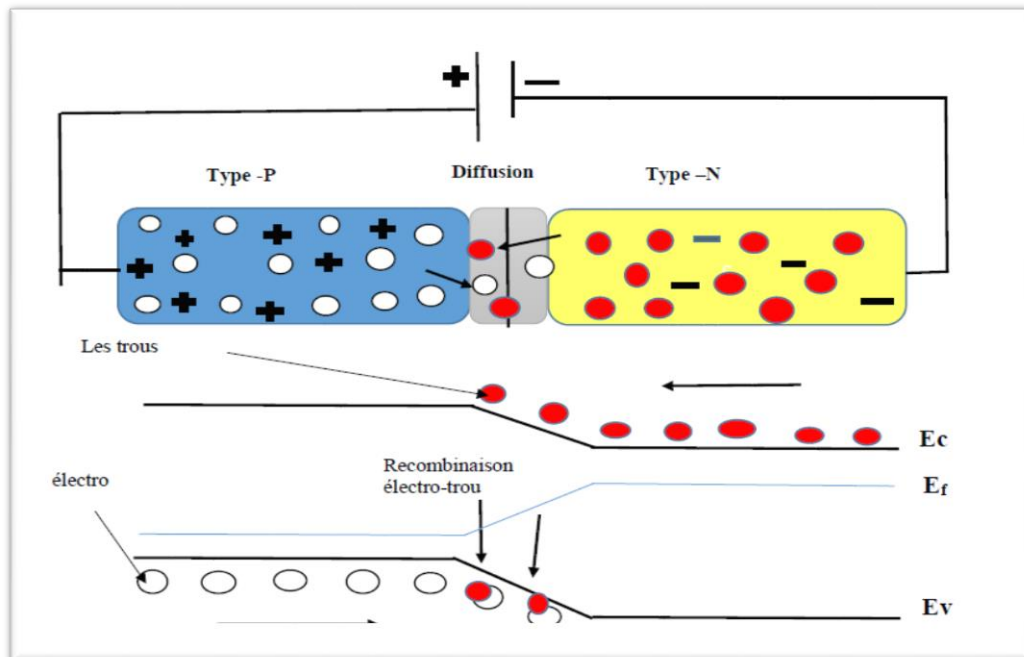


Figure II.2 : Principe de fonctionnement de LED [57].

Les recombinaisons des porteurs excédentaires se manifestent dans trois régions différentes qui sont d'une part la zone de charge d'espace, et d'autre part les régions neutres N et P. Dans chacune de ces dernières, la zone émettrice est limitée à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. La zone de charge d'espace joue quant à elle un rôle mineur dans la mesure où elle est pratiquement inexistante en raison du fait que la jonction est fortement polarisée dans le sens direct. C'est lors de la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur qu'il y a émission d'un photon. En effet, la transition d'un électron entre la bande de conduction et la bande de valence peut se faire avec la conservation du vecteur d'onde d'un photon. Dans une transition émissive, l'énergie du photon créée est donnée par la différence des niveaux d'énergie avant (E_i) et après (E_f) la transition [57].

$$h\nu = E_i - E_f \text{ (eV)}$$

II.1

La face émettrice de la LED est la zone P car c'est la plus radiative du fait qu'elle contient la zone de recombinaison.

II.4. Structure de base et fonctionnement:

La diode électroluminescente LED est une diode à jonction P-N réalisée sur un matériau semi-conducteur, fortement dopé, à recombinaisons radiatives. Une structure type de la diode électroluminescente est illustrée sur la Figure II.3 La LED émet un rayonnement incohérent issu d'émissions spontanées de photons [55]. Les LEDs sont structurées pour assurer que la plupart des recombinaisons aient lieu sur la surface par deux façons.

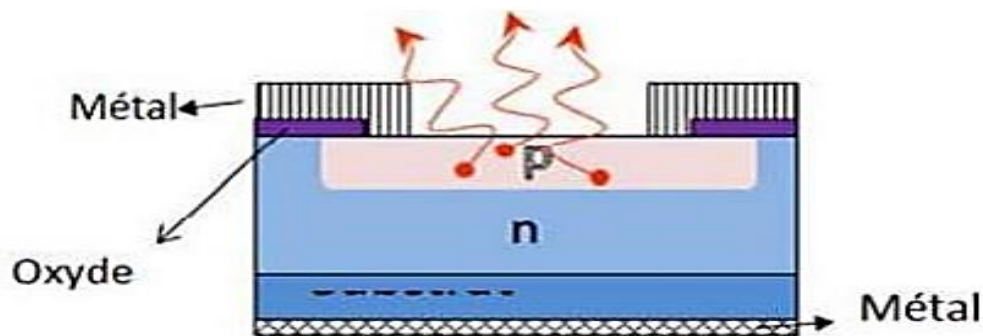


Figure II.3 : Structure de base d'une diode électroluminescente LED [55].

- En augmentant la concentration de dopage du substrat, de sorte que la plupart des porteurs de charge libres minoritaires (les électrons) se déplaçant vers le haut, se recombinent et émettent de la lumière à la surface.
- En augmentant la longueur de diffusion :

$$L = \sqrt{D\tau} \quad \text{II.2}$$

Où D est le coefficient de diffusion. et τ est la durée de vie.

Mais quand elle est augmentée au-delà d'une longueur critique il y a une possibilité de réabsorption des photons dans le dispositif.

La LED doit être structurée de telle sorte que les photons générés par le dispositif soient émis sans être absorbés. Une solution consiste à rendre la couche P sur la partie supérieure assez mince, pour créer une couche d'appauvrissement (Figure II.3). Il existe différentes façons de structurer le dôme pour l'efficacité d'émission.

Les LED sont généralement construits sur un substrat de type N, avec une électrode attachée à la couche type P déposée sur sa surface. Des substrats de type P, moins fréquents, se produisent aussi. Beaucoup de LEDs commerciales, en particulier GaN/InGaN, utilisent également des substrats en saphir [59].

La diode électroluminescente fonctionne sous polarisation directe. Lorsque la tension d'alimentation est assez importante, la LED doit être protégée par une résistance pour limiter le courant qui la traverse à des valeurs inférieures à l'intensité maximale de courant tolérée. Ainsi, l'alimentation de la LED se fait plutôt en courant qu'en tension, et ceci à travers la résistance, présentée dans le circuit de la figure II.4, ce qui permet de fixer ou limiter la valeur du courant ainsi que celle de la puissance lumineuse émise. Le courant qui travers la jonction est donné par l'expression [54].

$$I = I_s \left(e^{\frac{V_d}{KT}} - 1 \right) \quad \text{II.3}$$

I_s : le courant de saturation de la diode,

K : la constante de Boltzmann,

T : la Température,

V_d : la tension aux bornes de la diode.

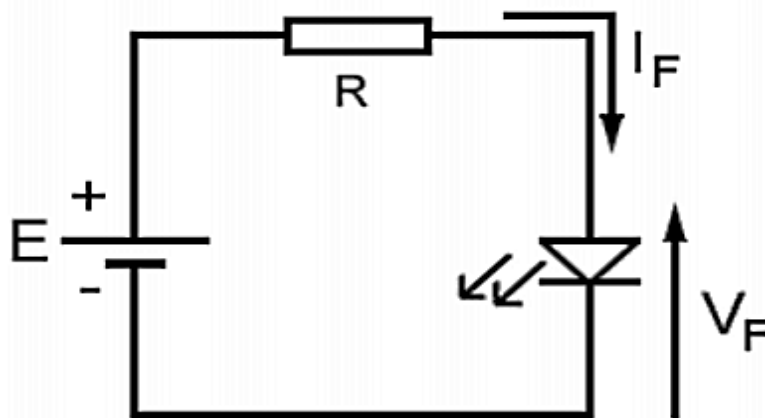


Figure II.4 : Circuit de polarisation de la LED.

II.5. Différents types des LEDs:

II.5.1 LED à homojonction:

Les homojonctions (Figure II.5) sont constituées d'un même matériau mais de dopage différent pour former une jonction PN. On peut rappeler qu'un semi-conducteur de type (p) est fabriqué en dopant un semi-conducteur intrinsèque avec des impuretés de types accepteurs ; tandis qu'un type (n) est fabriqué en dopant avec des impuretés de types donneuses. La recombinaison des porteurs est prépondérante dans la zone p : les trous ont une mobilité très inférieure à celle des électrons et se traduit par la présence d'un plus grand nombre d'électrons (porteurs minoritaires) dans la zone p que de trous (porteurs minoritaires) dans la zone n. La luminescence est donc plus importante du côté p, c'est la raison pour laquelle les LEDs sont fabriquées avec la zone p proche de la surface émettrice.

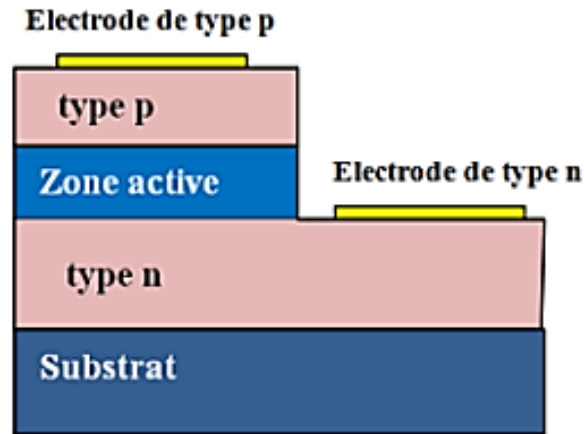


Figure II.5 : Schéma de principe d'une LED à homojonction.

II.5.2 LED à hétérojonction:

Elle se forme au contact de deux matériaux semi-conducteurs ayant des valeurs de gaps différentes (Figure II.6). Dans ce cas la barrière d'énergie dépend du gap, de l'affinité électronique et de la concentration des dopants des deux semi-conducteurs [60].

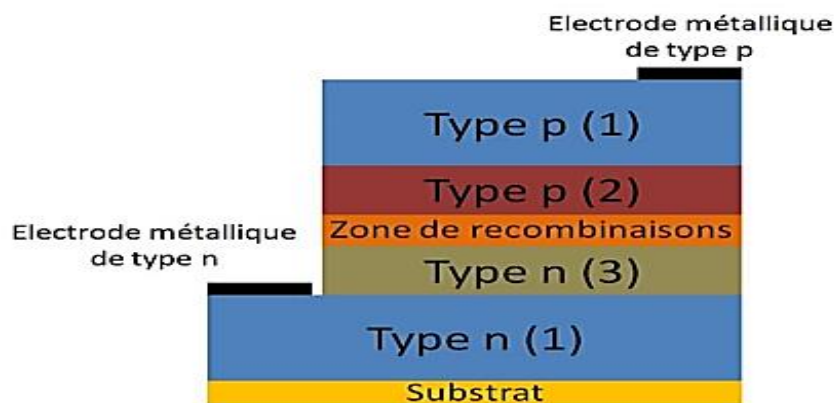


Figure II.6 : Schéma de principe d'une hétérojonction PN [60].

II.5.3 LED à puits quantique :

Les LEDs à puits quantique sont obtenus en faisant croître une couche d'un matériau semi-conducteur A (typiquement quelques dizaines de nanomètres) entre deux couches d'un autre matériau semi-conducteur B, représenté dans la figure II.7. Ce dernier présente un gap d'énergie supérieur à celui du matériau A. La discontinuité entre les bandes d'énergie dans les deux matériaux crée une barrière de potentiel qui confine les porteurs dans le puits quantique [61].

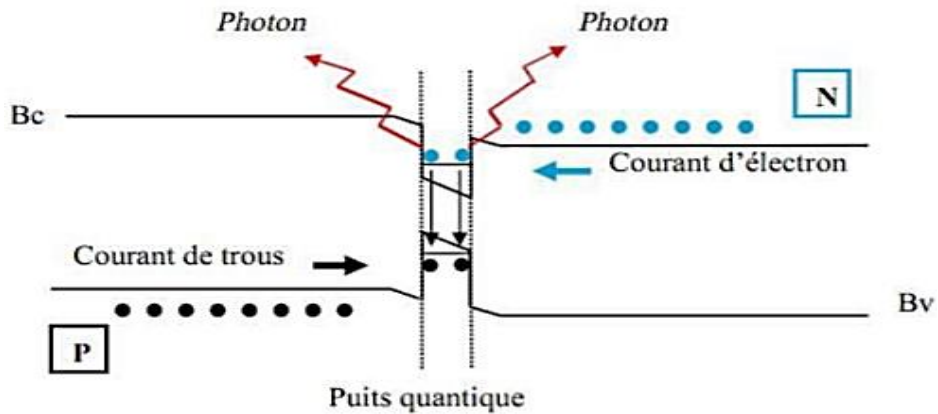


Figure II.7 : Schéma de principe d'un puits quantique PN.

II.6. Classement selon la puissance:

II.6.1 LED de faible puissance

Depuis 1970, les LEDs de faible puissance sont présentes dans notre quotidien. Elles jouent le rôle de voyants lumineux sur divers appareils. Elles ne sont pas élaborées pour les flux lumineux sur divers appareils. Elles ne sont pas élaborées pour les puissances élevées et les flux lumineux pour les applications d'éclairage. La figure II.8 représente le schéma d'une LED de faible puissance [62].

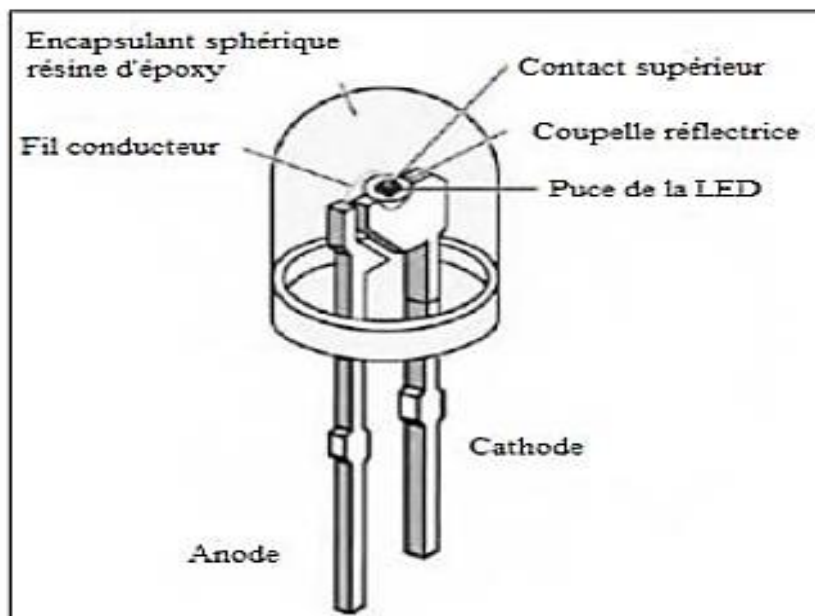


Figure II.8 : Schéma d'une LED de faible puissance [62].

II.6.2 LED de forte puissance :

Les applications actuelles des LEDs de forte puissance sont très répandues car elles trouvent un vaste domaine d'utilisation ; par exemple pour l'éclairage, on utilise des lampes à plusieurs LED de forte puissance. Le principe de base de ces LEDs est pratiquement identique à celui des LEDs à faible puissance, la seule différence reste au niveau de la puce (prévoir un système pour évacuer la chaleur) (Figure II.9).

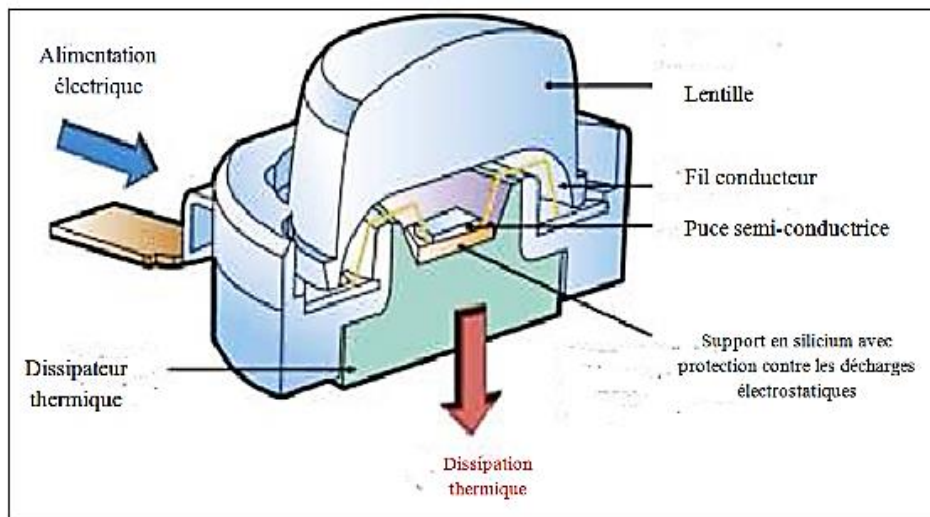


Figure II.9 : Schéma d'une LED de forte puissance [62].

II.7 Les LED blanches

En réalité il n'existe pas de LED "blanche" proprement dite. On peut les obtenir de plusieurs façons différentes : Une des techniques consiste à réunir 3 LED (rouge, verte et bleu) ensemble (Figure II.10). La lumière résultante est blanche, son spectre couvre la gamme de longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm. Les caractéristiques colorimétriques de la lumière produite sont fonction de la proportion relative de rayonnement des trois composantes.

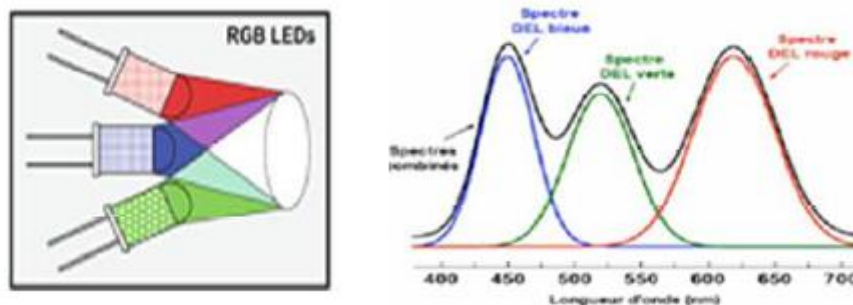


Figure II.10 : LED blanche obtenue par l'association de LED rouge, verte et bleue.

La seconde technologie appliquée à ce genre de LED est spéciale. Elle consiste à fabriquer la LED en utilisant un matériau électroluminescent émettant de courtes longueurs d'onde (généralement dans le bleu comme dans le cas d'hétérojonctions GaN/InGaN) en association avec un matériau phosphorescent qui absorbe une partie ou la totalité de la lumière émise par la LED et réémet une radiation de plus longue longueur d'onde (jaune) le tous donnant une lumière de couleur "blanche" (**Figure II.11**).

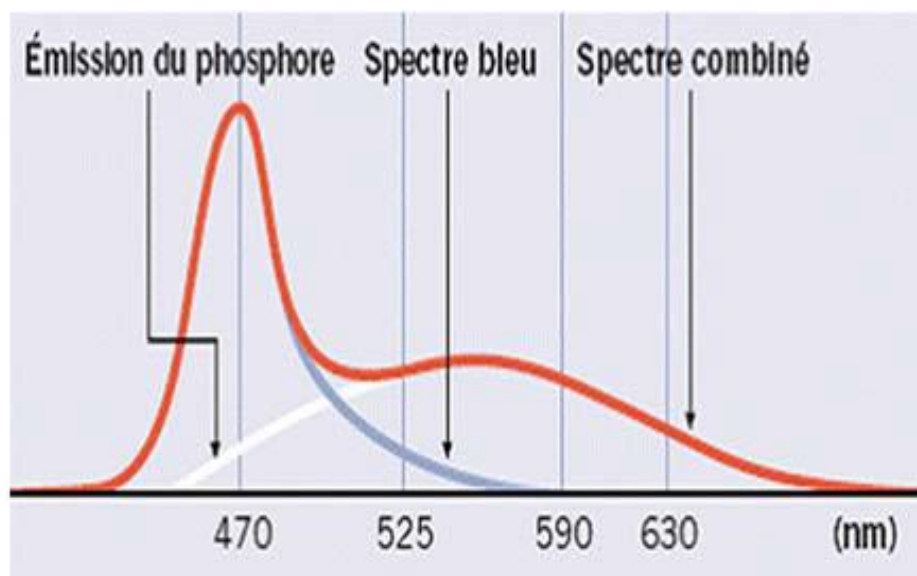


Figure II.11 : Spectre d'émission de la LED blanche issue d'une LED bleue recouverte d'une couche de phosphore, [63]

II.8 Couleur des Diodes électroluminescentes

La couleur de la lumière d'une diode électroluminescente peut être produite de différentes manières :

- couleur due à la nature du semi-conducteur : la longueur d'onde émise correspond directement au gap du matériau utilisé ;
- coloration modifiée par le capot de la diode (émission bleue ou UV + revêtement à base de luminophores) ;
- coloration par plusieurs émissions de longueur d'onde différentes (diodes électroluminescentes polychromatiques). Elles permettent notamment de proposer une vaste gamme de couleurs.

Voici quelques colorations en fonction du semi-conducteur utilisé dans le Tableau II.1 :

Tableau II.1 : Diodes électroluminescentes à différentes couleurs [64].

Couleur	Longueur d'onde (nm)	Tension de seuil (V)	Semi-conducteur utilisé
Infrarouge	$\lambda > 760$	$\Delta V < 1,63$	Arséniure d'aluminium-gallium (AlGaAs)
Rouge	$610 < \lambda < 760$	$1,63 < \Delta V < 2,03$	Arséniure d'aluminium-gallium (AlGaAs) Phospho-arséniure de gallium (GaAsP)
Orange	$590 < \lambda < 610$	$2,03 < \Delta V < 2,10$	Phospho-arséniure de gallium (GaAsP)
Jaune	$570 < \lambda < 590$	$2,10 < \Delta V < 2,18$	Phospho-arséniure de gallium (GaAsP)
Vert	$500 < \lambda < 570$	$2,18 < \Delta V < 2,48$	Phosphure de gallium (GaP)
Bleu	$450 < \lambda < 500$	$2,48 < \Delta V < 2,76$	Séléniure de zink (ZnSe) nitrure de gallium-indium (InGaN) carbure de silicium (SiC)
Violet	$400 < \lambda < 450$	$2,76 < \Delta V < 3,1$	
Ultraviolet	$\lambda < 400$	$\Delta V > 3,1$	Diamant © Nitrure d'aluminium (AlN) Nitrure d'aluminium-gallium (AlGaN)
Blanc	Chaude à froide	$\Delta V = 3,5$	

II.9. Le spectre d'émission de la LED

La lumière émise d'une LED étant principalement due à des recombinaisons spontanées, sa caractéristique spectrale (intensité émise – longueur d'onde), illustrée sur la **Figure II.12** est continue. Elle est de type sensiblement gaussien et relativement large (l'émission de la LED n'est pas rigoureusement monochromatique).

- Le maximum d'intensité correspond à des photons d'énergie :

$$h\nu_{pic} = E_g + KT \quad II.1$$

Ce qui correspond à une longueur d'onde au sommet λ_{pic} :

$$\lambda_{pic}(\mu m) = \frac{c}{\nu_{pic}} = \frac{1.24}{h\nu_{pic}}(eV) \quad II.2$$

La largeur à mi-hauteur en énergie $\Delta\lambda$ est de l'ordre de $1.8 KT$, ce qui correspond à une largeur à mi-hauteur, sur la caractéristique (Intensité-longueur d'onde), de :

$$\Delta\lambda = 1.45 \cdot \lambda_{pic}^2 \cdot K \cdot T \quad II.3$$

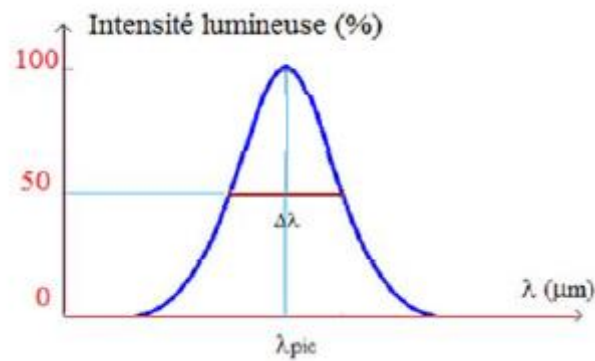


Figure II.12 : Spectre d'émission d'une diode électroluminescente.

II.10 Rendements de la diode électroluminescente

Outre la longueur d'onde λ du rayonnement et sa largeur spectrale, un paramètre essentiel dans le fonctionnement de la LED est son rendement de puissance η ou rendement global qui représente son efficacité énergétique.

Les photons générés au niveau de la jonction sont émis dans toutes les directions, mais seule une fraction peut émerger en dehors de la surface et peut donc être utile. On définit alors le rendement de puissance de la LED par :

Le rendement global de la LED est calculé à partir de ses différents rendements qui sont :

$$\eta = \frac{\text{Puissance optique émise de la LED}}{\text{Puissance électrique fournie à la LED}}$$

➤ Green Gap

Le Green Gap est entre 500nm et 600nm l'efficacité des LED à base de nitrures ou de phosphures est très faible. La chute de l'efficacité des LED à base de phosphures est majoritairement due à leur gap indirect. Le cas des LED à base de nitrures a été largement étudié [38]. La faible valeur de l'EQE peut être imputée à la mauvaise qualité cristalline de la zone active due à la forte concentration d'indium et à la température de croissance plus faible pour les LED vertes mais également aux phénomènes de contrainte et de polarisation présents au sein des hétérostructures.

L'électroluminescence dans la gamme visible est obtenue à l'aide des matériaux III-N pour les hautes énergies et avec des matériaux III-P pour les basses énergies. D'excellents rendements ont été obtenus dans les zones bleues et rouges du spectre : la réalisation de puits quantiques planaires d'InGaN a permis d'atteindre une efficacité quantique externe EQE de 80% à 430 nm

[4], tandis que les LEDs à base de matériaux III-P ont atteint un rendement à la prise (WPE) d'environ 50% pour une émission à 660 nm, revendiqué par OSRAM.

L'émission de lumière blanche et la réalisation d'écrans RGB font cependant face au phénomène appelé le « green gap », traduisant le manque de LEDs efficaces dans la gamme verte-jaune-orange, entre 530 nm et 590 nm. Concernant les matériaux III-N, l'hétéroépitaxie de structures InGaN/GaN est d'autant plus difficile que le taux d'In est élevé, du fait du large désaccord de maille entre les deux matériaux. Les LEDs III-N voient ainsi leur IQE (efficacité quantique interne) chuter lorsque le taux d'In augmente, ce qui se traduit par une baisse d'efficacité des LEDs III-N lorsque l'énergie du gap diminue [6], [7].

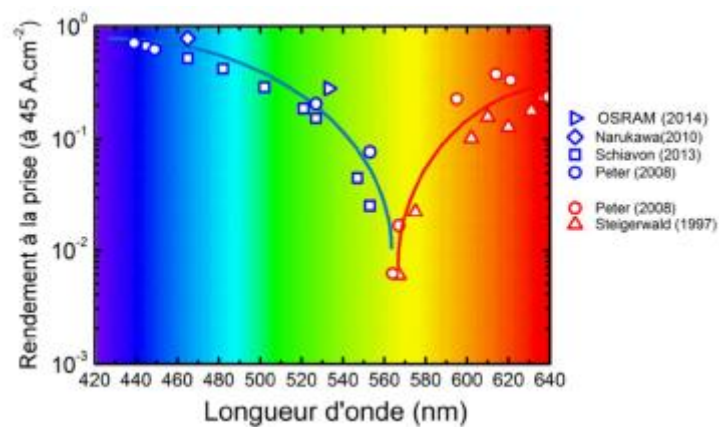


Figure I-13 : Rendement à la prise Wall-Plug Efficiency (WPE) de LEDs visibles III-N (symboles bleus) et III-P (symboles rouges) en fonction de leur longueur d'onde d'émission [8].

Une solution commerciale permettant d'émettre dans l'ensemble du spectre visible s'appuie sur l'utilisation de convertisseurs de couleur, tels les phosphores ou les boîtes quantiques. Ceci consiste à placer sur la LED un matériau absorbant une partie de l'émission de la LED, souvent dans le bleu ou l'UV, et émettant des photons d'énergie inférieure. La combinaison d'une LED bleue et d'un phosphore jaune constitue par exemple la base de la technologie des LEDs blanches commerciales.

II.11 Le phénomène de “droop”

Le phénomène de droop dans les diodes électroluminescentes GaN/InGaN provient de l'excitation du processus Auger et a été démontré expérimentalement par J. Iveland et al [65]. La présence d'un débordement d'électrons dans les LED à base d'InGaN a été démontrée en détectant une luminescence à courte longueur d'onde à des niveaux de courant élevés. Les auteurs ont noté qu'outre le processus de débordement traditionnel, la recombinaison Auger

peut contribuer au débordement de porteurs. En fait, les électrons générés par Auger ont une probabilité significative de s'échapper au-dessus de l'EBL (electron blocking layer) et d'atteindre le puits quantique supplémentaire situé du côté p, comme le montre la **Figure II.14** [66].

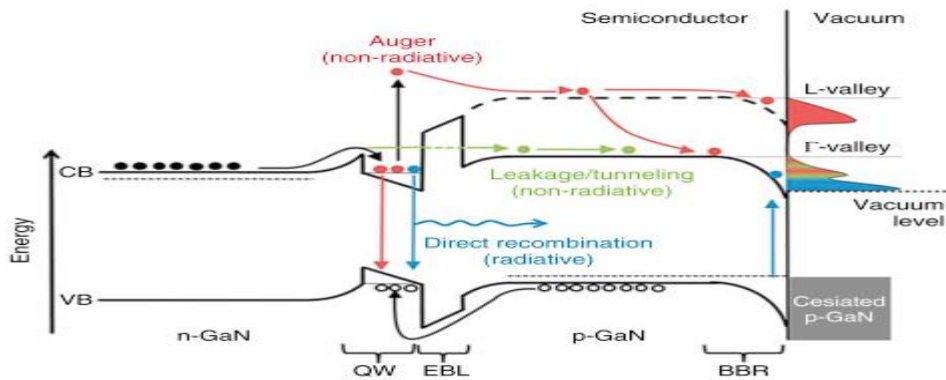


Figure II.14 : La vue schématique de la structure de bande de la LED GaInN/GaN sous polarisation positive a été reproduite à partir de [66].

II.12. Technique de fabrication

Une représentation schématique du bâti de pulvérisation qui a servi à l'élaboration des échantillons se trouve en **Figure II.15**. Il s'agit d'une enceinte au vide limite de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} mbar et qui offre la possibilité de charger/décharger les échantillons sans remise à l'air grâce à son introduction. Les cathodes sont en configuration confocale. La cible de zinc est montée sur une cathode connectée à un générateur de courant continu MAXIMTM 1000 de la marque MeiVac, celle de germanium à un générateur de courant en radiofréquence R301 de SEREN Industrial Power Systems. L'enceinte possède une arrivée d'argon ALPHAGAZTM 2 et une arrivée d'azote ALPHAGAZTM 2. La pression du gaz dans l'enceinte est fixée par la position d'une vanne tiroir de VAT située en amont du groupe de pompage. Cette position est contrôlée par le logiciel d'utilisation de la machine, et est soit ajustée automatiquement avec une pression de consigne, soit renseignée manuellement. Le porte-substrat est rotatif (de l'ordre de la trentaine de tours par minute), chauffant (jusqu'à 600°C) et peut être polarisé (en radiofréquence jusqu'à 300 W). En dehors des points mentionnés ci-dessus, les croissances se font de la même manière que sur tout autre bâti de pulvérisation. La mise sous tension du système entraîne une décharge plasma. Les atomes du gaz s'ionisent et viennent frapper les cathodes en pulvérisant la cible. Les atomes éjectés de la cible viennent ensuite se condenser

sur le substrat pour former la couche mince. La présence de gaz réactif, dans notre cas l'azote, permet de former le nitrure (dépôt en mode réactif).

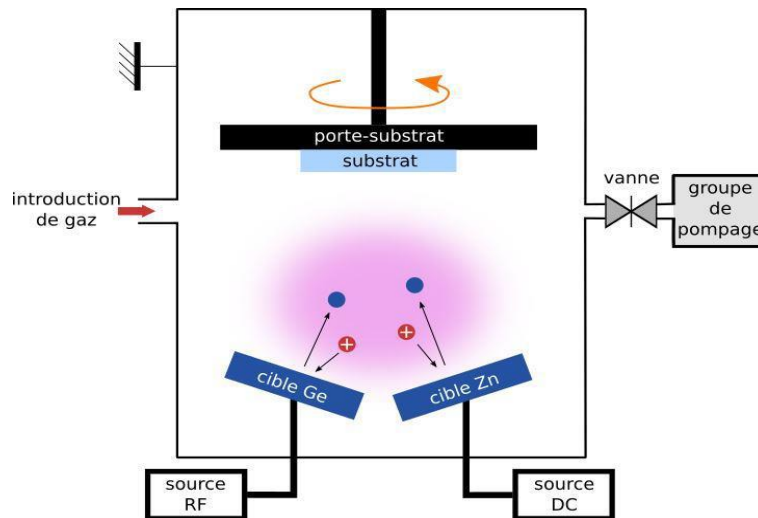


Figure II.15 : Représentation schématique de l'enceinte de pulvérisation cathodique. Les cathodes sont en configuration confocale vers le porte-substrat.

Les différents types de substrats utilisés pour le dépôt de ZnGeN₂ et les analyses subséquentes dans vos recherches. Voici un résumé des informations que vous avez fournies :

1. **Substrats de verre :** Principalement utilisés pour les mesures électriques et la spectroscopie optique en transmission.
2. **Substrats de saphir (Al₂O₃ monocristallin, orienté c, poli double face) :**
 - Utilisés pour la spectroscopie optique en transmission.
 - Particulièrement adaptés à la diffraction des rayons X car les pics de diffraction du saphir ne se superposent pas à ceux du ZnGeN₂.
3. **Substrats de silicium poli double face :**
 - Utilisés pour les analyses de spectroscopie infrarouge en transmission.
 - Le silicium est transparent dans l'infrarouge, ce qui est nécessaire pour ces analyses.
4. **Substrats de GaN (couches de GaN orientées c déposées sur saphir) :**
 - Utilisés spécifiquement pour l'analyse de l'interface entre le ZnGeN₂ et le GaN.
 - Un traitement à l'acide fluorhydrique (HF) est effectué pour enlever la couche d'oxyde natif des substrats de GaN.

Chaque type de substrat est choisi en fonction des méthodes d'analyse envisagées pour optimiser la mesure des propriétés du ZnGeN₂ et des interfaces étudiées.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet du nombre de puits quantiques et de la fraction molaire d'In sur les propriétés électroniques et optiques de la structure QWs de type II combinant InGaN et ZnGeN₂. Pour simuler les effets à l'échelle nanométrique dans les QW et leur impact sur les performances de LED, nous avons utilisé le logiciel de simulation SILVACO. SILVACO/TCAD utilise la méthode k.p auto-cohérente à 6 bandes. Cette méthode prend en compte l'effet de la déformation, le champ de polarisation, les statistiques de Fermi, la dérive des porteurs, la polarisation intégrée et l'émission thermo-ionique aux hétéro-interfaces, ainsi que la recombinaison spontanée qui est liée aux défauts des porteurs Schrockley-Read-Hall (SRH) dans le calcul de la structure de bande.

III.2. Le logiciel

Le logiciel utilisé pour les simulations de LED est ATLAS, développé par la société SILVACO (Silicon Valley Corporation). SILVACO est une société américaine basée à Santa Clara en Californie. Fondée en 1984, elle est aujourd'hui le principal fournisseur de logiciels de simulation par éléments finis et de conception assistée par ordinateur pour les technologies de l'électronique TCAD (Technology Computer Aided Design). ATLAS est spécialement conçu pour la modélisation 2D et 3D de composants basés sur la physique des semi-conducteurs. En utilisant la méthode des éléments finis, le logiciel crée un maillage couvrant toute la structure étudiée et résout numériquement les équations de base des semi-conducteurs par itération en chaque point de ce maillage. En incluant les propriétés électriques, optiques et thermiques des matériaux constitutifs, nous pouvons alors déterminer les caractéristiques optoélectroniques des structures à la fois internes (concentration des porteurs, diagramme de bande) et externes (émission spontanée, courbes I(V), efficacité quantique,...).

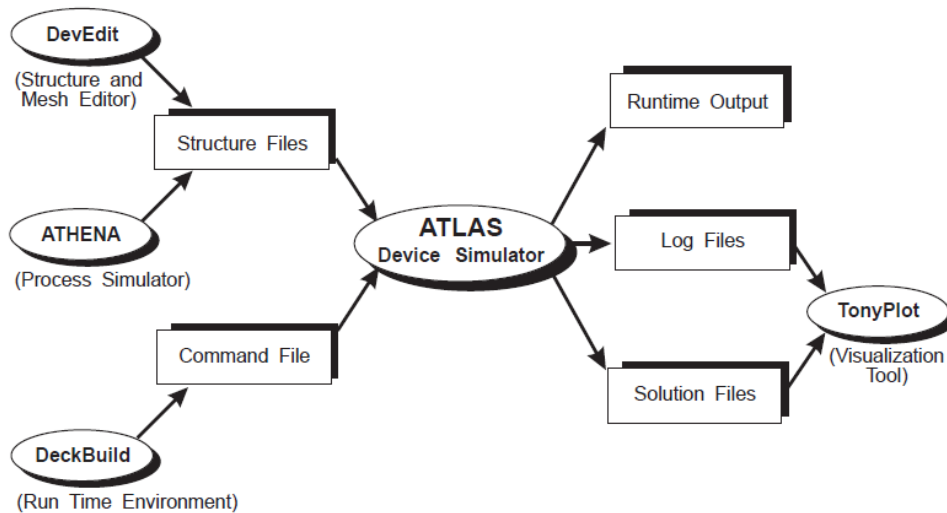


Figure III.1 – Description des entrées et des sorties dans Silvaco Atlas

Le schéma III.1 décrit les entrées et les sorties du logiciel pour la simulation de LEDs. Les fichiers d'entrée contiennent la structure à simuler. Dans la plupart des cas, il y a deux entrées distinctes : la première entrée est un fichier .tex contenant les commandes à exécuter (DeckBuild) et la seconde est un fichier structure contenant la structure à simuler (DevEdit et ATHENA). Dans le cas des LED epitaxiées 2D (sans process), la structure est simple à décrire et il est possible de la créer directement dans l'environnement DeckBuild. Il n'y a donc qu'un seul fichier d'entrée.

ATLAS produit trois sorties distinctes :

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

Les parties principales du programme dans Deckbuild sont représentées sur la figure III.2, l'ordre de chaque déclaration ayant son importance. La première étape consiste en la spécification de la structure simulée. Nous fixons le maillage, l'épaisseur et le dopage des différentes couches. Les électrodes sont également spécifiées (matériaux, position, résistivité). La deuxième étape consiste à définir les matériaux constituant chaque couche. ATLAS possède une bibliothèque regroupant des matériaux prédéfinis mais il permet aussi à l'utilisateur d'en créer de nouveaux si besoin. Il est ensuite nécessaire de définir les modèles utilisés pour la description des phénomènes physiques présents dans les LED. A ce stade nous pouvons

également définir les comportements aux interfaces (effet tunnel, recombinaisons de surface,...). Il faut ensuite spécifier la méthode de résolution de la structure qui comprend entre autres la résolution par itération de l'équation de Schrödinger-Poisson dans les puits quantiques. La dernière étape consiste à appliquer une tension à la structure et à étudier sa réponse en courant. Il est ensuite possible de calculer les valeurs prises par différents paramètres et les afficher dans le logiciel de tracés Tonyplot.

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

Figure III.2 – Architecture générale d'un programme de simulation des dispositifs optoélectroniques dans Silvaco Atlas

III.2. 1. Prise en compte des effets quantiques

Afin de déterminer les états d'énergie liés des puits quantiques nous introduisons le modèle du puits quantique parabolique. La résolution de l'équation de Schrödinger donne une description quantique des états d'énergie liés dans le puits quantique. Les masses effectives et les paramètres de bandes découlent alors du modèle k-p 6 bandes pour les matériaux de type Wurtzite contraints, initialement développé par Chuang et Chang [66], et incrémenté dans le code de simulation **Figure III.3**.

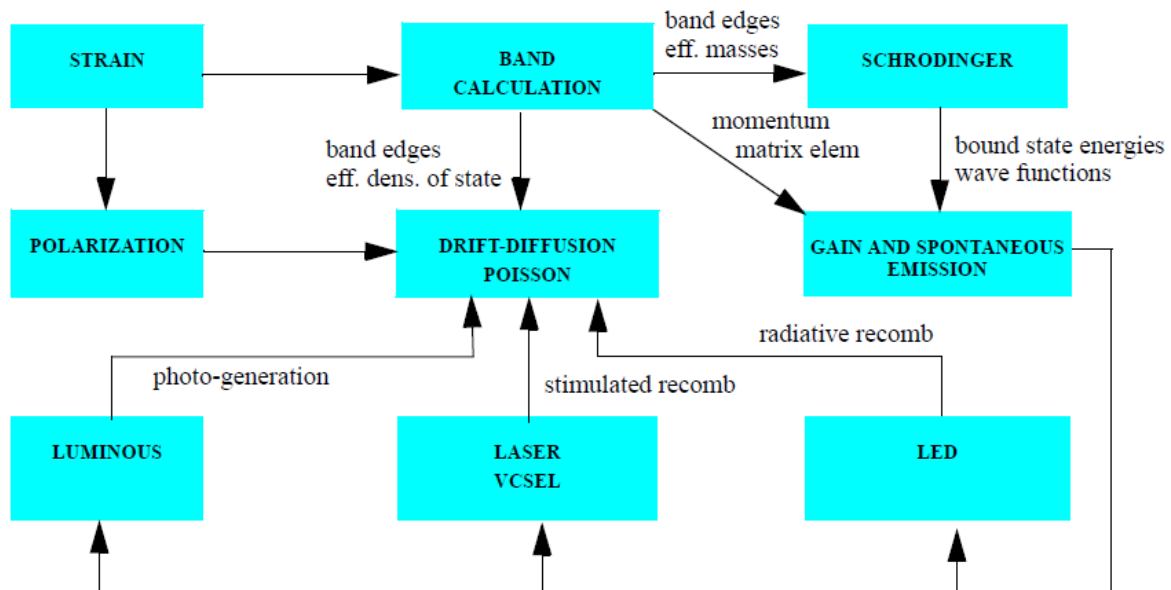


Figure III.3 – Principe de simulation des dispositifs optoélectroniques dans Silvaco Atlas

III.2. 2. Définition du puits quantique

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

En physique du solide, la théorie $k \cdot p$ est basée sur la théorie des perturbations de la mécanique quantique. C'est une méthode empirique pour calculer la structure de bande et les propriétés des solides cristallins, appliquée dans le contexte du modèle de Lüttinger-Kohn [67,68] et du modèle de Kane [69].

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

III.3.Représentation de structure simulée

Dans cette étude, nous avons utilisé deux modèles des LEDs avec une taille rectangulaire de $200 \times 200 \mu\text{m}$. Le premier est une LED conventionnelle émettant de la lumière bleue, dont l'architecture est illustrée sur la **Figure III.4.a**, et la deuxième de même structure que le

premier, avec des couches de ZnGeN2 de 1 nm d'épaisseur insérées à l'intérieur des puits quantiques, comme le montre la **Figure III.4.b**.

La LED conventionnelle est consisté d'une couche p-GaN 200 nm d'épaisseur (10^{19} cm^{-3}), suivie d'une couche bloquante (EBL) pour réduire la recombinaison électron-trou du côté p-AlGaN avec 15 % d'aluminium et 45 nm d'épaisseur (10^{19} cm^{-3}), Celle-ci est suivie par celle d'une zone active composée de 2 puits quantiques d'InGaN à 20% d'indium (3 nm d'épaisseur), séparés par des couches non dopées de barrières GaN 6 nm d'épaisseur, et enfin une couche de n-GaN de $3\mu\text{m}$ d'épaisseur (10^{18} cm^{-3}). La variation de l'énergie d'InxGa1-xN avec la fraction molaire d'indium et les paramètres de matériau à utiliser pour la structure proposée sont présentés dans les deux équations suivantes et dans les tableaux **III. 1**.

Le gap d'énergie d'InxGa1-xN a été évalué à partir de GaN et InN selon la loi de Vegard :

$$E_g(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}) = xE_g(\text{InN}) + (1 - x)E_g(\text{GaN}) - 1.43x(1 - x) \quad (\text{III. 1})$$

La loi de Varshni calcule la variation du gap d'énergie en fonction de la température :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\delta T^2}{\gamma + T} \quad (\text{III. 2})$$

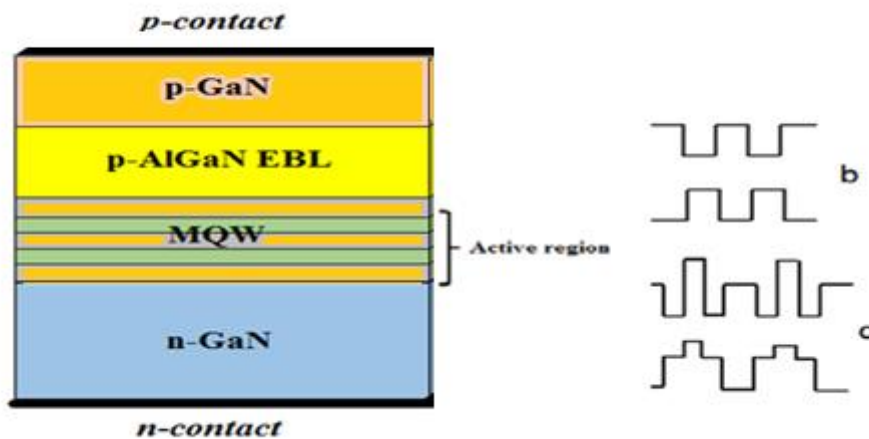


Figure III.4. Diagramme schématique de la structure de LED étudiée avec 2-QWs dans la région active pour (a) GaN-InGaN-GaN de type I et (b) GaN-InGaN-ZnGeN2-InGaN-GaN de type II.

Tableau III. 1 : Paramètres des matériaux utilisés dans la simulation. [58]

Paramètres	In _{0.2} Ga _{0.8} N	GaN	ZnGeN ₂
E _g (0) (eV)	2.64	3.42	3
γ(eV/k)	6.6 x10 ⁻⁴	9.9 x10 ⁻⁴	/
δ (k)	755	830	/
Durée de vie des trous τ _p (s)	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹
Durée de vie des électrons τ _n (s)	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹	10 ⁻⁹
coefficient Auger des électrons AUG _n (s)	10 ⁻³⁴	10 ⁻³⁴	10 ⁻³⁴
coefficient Auger des trous AUG _p (s)	10 ⁻³⁴	10 ⁻³⁴	10 ⁻³⁴
Constant taux de Recombinaison Radiative COPT(s)	1.1 x10 ⁻⁸	1.1 x10 ⁻⁸	1.1 x10 ⁻⁸
Recombinaison des électrons Shockley-Read-Hall SRH. τ _n (s)	2x10 ⁻⁷	2x10 ⁻⁷	2x10 ⁻⁷
Recombinaison des trous Shockley-Read-Hall SRH.τ _p (s)	2x10 ⁻⁷	2x10 ⁻⁷	2x10 ⁻⁷

III.4.Aspect de simulation

- Mesh

Le programme met une grille sur la structure, où il joue un rôle important pour obtenir une bonne simulation, qui est un ensemble de lignes horizontales et verticales. Dans notre étude, nous utilisons une grille bidimensionnelle et donc seuls les arguments x et y sont définis. Nous avons utilisé le maillage représenté sur la figure (III.5).Après l'opération du maillage, vient l'étape de définition des régions. Ces dernières déterminent les différentes couches formant la diode électroluminescente. Le Tableau III. 2 **représente** les **modèles** implémentés utilisés dans notre étude.

Tableau III. 2 : Modèles implémentés dans la simulation de la LED. [70]

Modèle	Description
Fermi	Active les statistiques de Fermi-Dirac
Srh	Spécifie la recombinaison SRH en utilisant des durées de vie fixes.
Auger	Spécifie que le taux de recombinaison Auger est considéré
Optr	Selecte le modèle de la recombinaison optique.
k.p	Active l'utilisation du modèle k.p pour les masses effectives et les énergies des bords de bandes pour la simulation drift-diffusion.
wz.three	Est spécifiée pour le modèle multi band k.p .
Incompl	Active l'ionisation incomplète des impuretés dans les statistiques de Fermi-Dirac.
ni.fermi	Implique les effets des statistiques de Fermi dans le calcul de la concentration intrinsèque pour l'expression de la recombinaison SRH
Qwell	Spécifie que INTTRAP est utilisé uniquement à l'interface avec une région QWELL, il est seulement actif dans le modèle Capture-Escape

Spont	Active le modèle de la recombinaison spontanée
Lorentz	Active l'élargissement du gain de Lorentz
capt.srh	Active la recombinaison SRH confinée quantiquement pour le modèle well.capt
capt.auger	Active la recombinaison Auger confinée quantiquement pour le modèle well.capt
well.capt	Active le modèle capture-escape du puits quantique à travers l'émission de phonon multiple.
well.inplane	Active dans le plan -2D le transport drift-diffusion des porteurs pour modèle capture-escape du puits quantique.
well.selfcon	Active l'auto-consistance de la charge pour le modèle capture- escape en assurant que les bords des bandes, vus par les porteurs de charge en 'bulk', sont modifiés pour supprimer les puits dans les régions QWELL et la densité de porteurs liée est ajoutée à l'équation de Poisson.

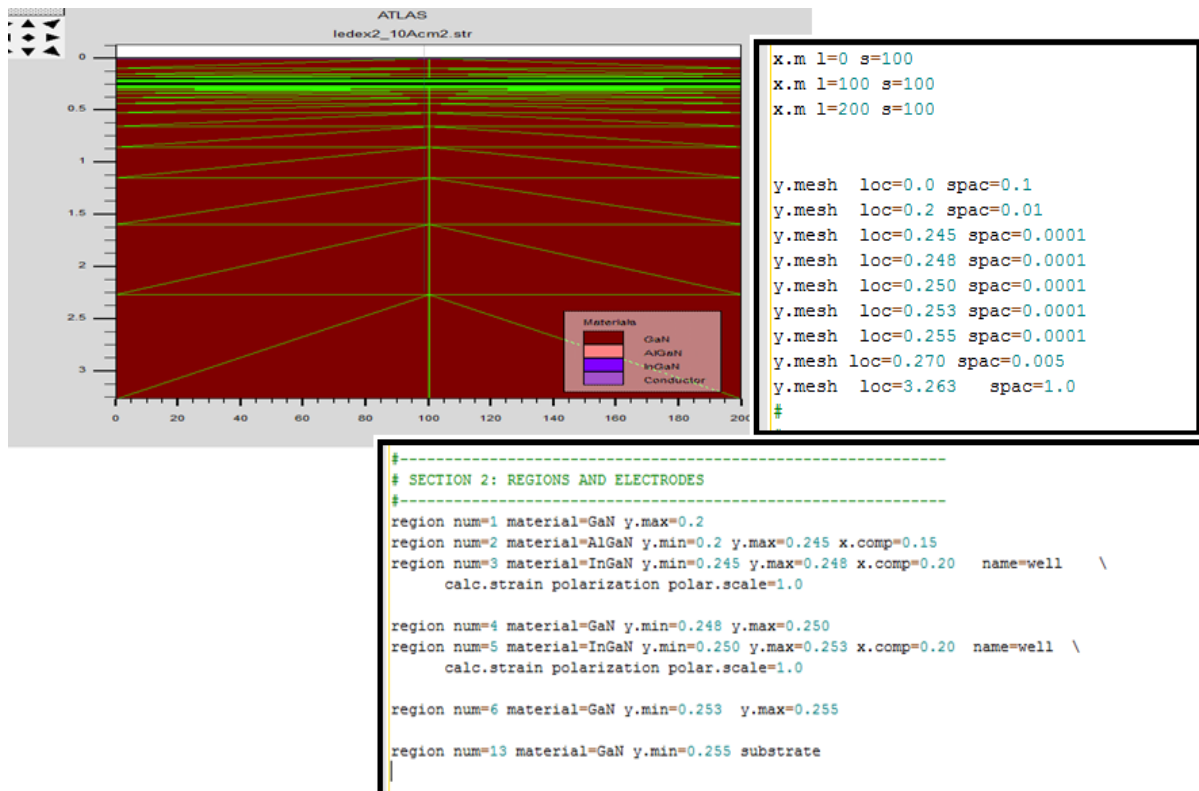


Figure III.5. Maillage de la structure de la LED et discrétisation de ses régions.

- **Tonyplot**

La Figure III.6 représente le schéma de la structure LED à deux puits quantique (sans et avec couche ZnGeN₂) et sa structure des bandes d'énergie à l'équilibre thermique respectivement, pour une densité de courant égale à 10 A/cm² d'une.

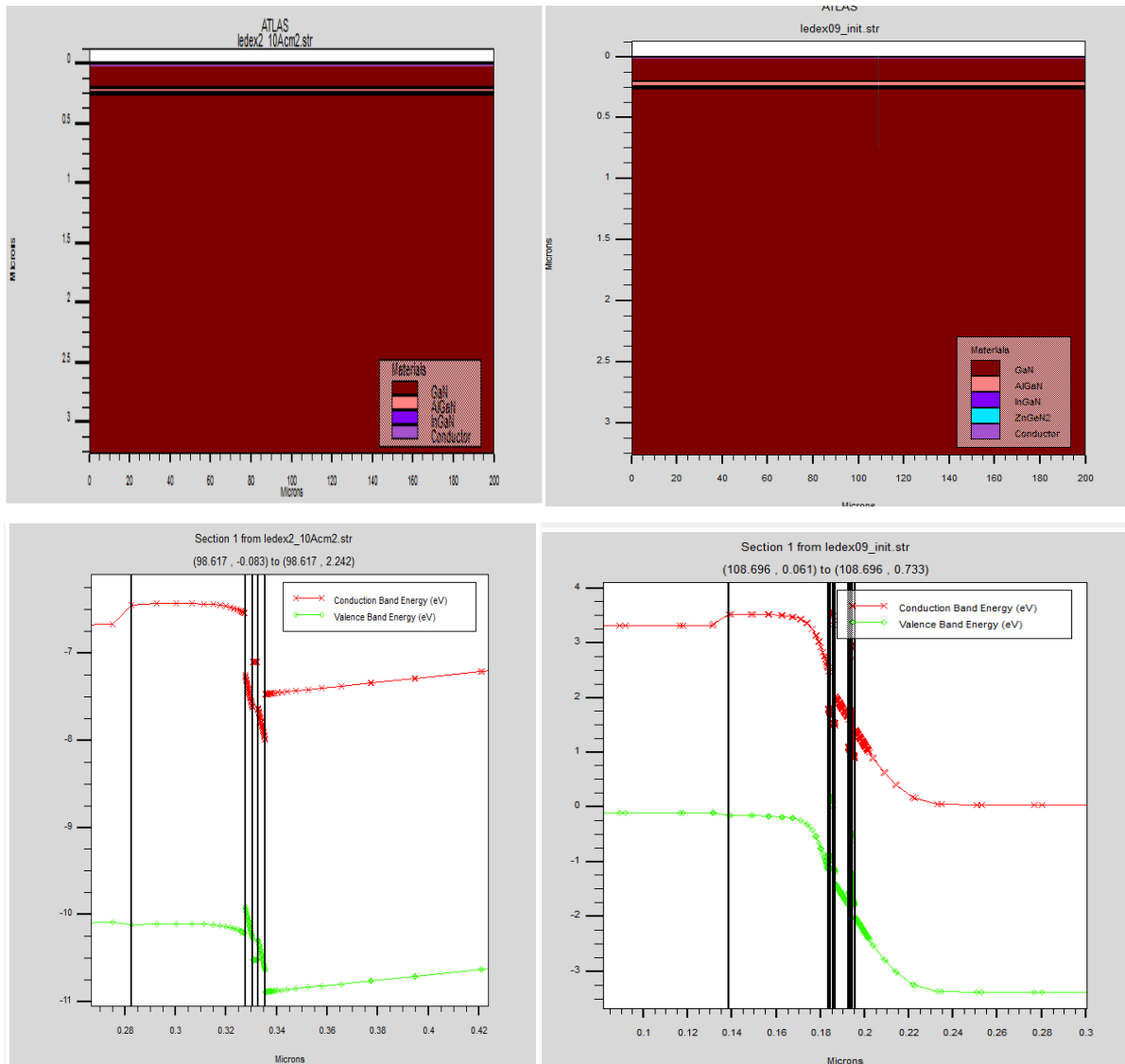


Figure III.6 : Structure de la LED (sans et avec une couche ZnGeN₂ insérée dans les deux puits) et son diagramme de bande à un courant d'injection de 10A/cm².

III.5. Résultats et discussions

III.5.1 Structure de bande d'énergie

La Figure III.7 montre les structures des bandes d'énergies, pour la LED GaN/In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN de type I (Figure III.7(a)) et pour la LED QW In_{0.2}Ga_{0.8}N/ZnGeN₂/In_{0.2}Ga_{0.8}N de type II (Figure III.7(b)) à un courant d'injection de 40 A/cm².

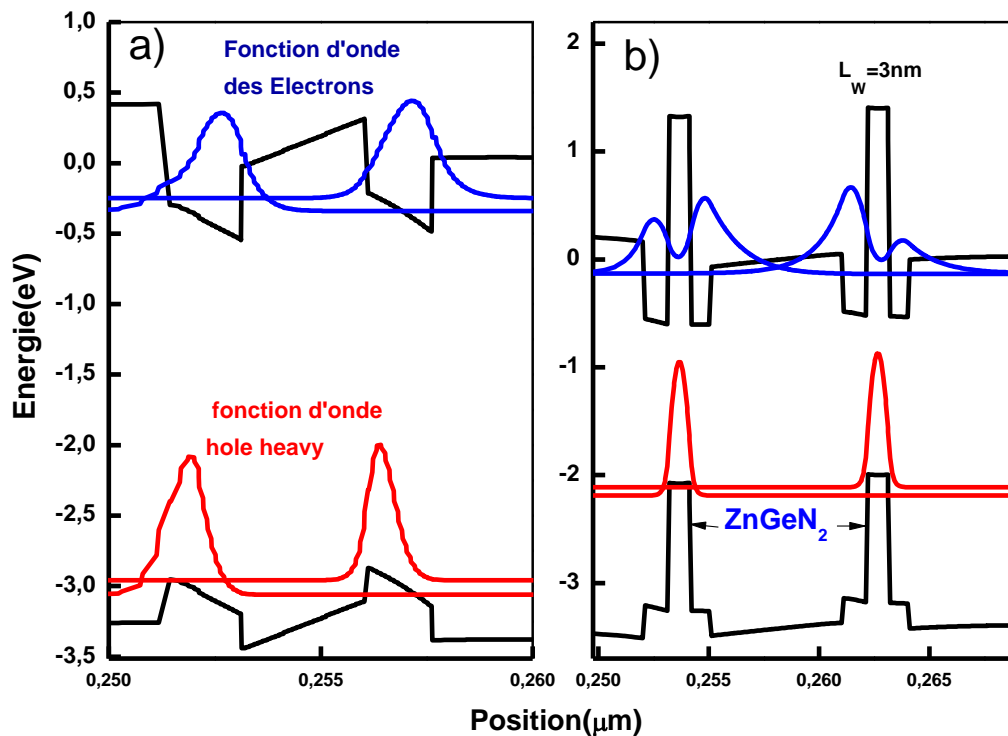


Figure III.7. Les structures des bandes d'énergies (a) les QWs GaN/In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN de type I, (b) les QW In_{0.2}Ga_{0.8}N/ZnGeN₂/In_{0.2}Ga_{0.8}N de type II à 40 A/cm².

Les fonctions d'onde de la première sous-bande de conduction ($e1$) et de la première sous-bande de valence ($hh1$) sont également représentées respectivement par des lignes bleues et rouges.

Les fonctions d'onde des électrons (ψ_{e1}) et des trous (ψ_{hh1}) dans les deux puits quantiques sont également présentées ; $1e$ correspond au premier niveau excité de la bande de conduction et $1hh$ aux niveaux excités de la bande de valence des trous lourds. La largeur du puits de la structure QW de type I et de type II est fixée à $L_w = 3$ nm. Les transitions E_{e1-hh1} entre les niveaux d'énergie $1e$ et $1hh$ sont responsables de formation des pics d'émission spontanée. Ainsi, la position du pic d'émission spontanée est entièrement déterminée par la position des niveaux d'énergie $1e$ et $1hh$ et cela explique le changement du pic d'émission spontanée lors de l'insertion de la couche de ZnGeN₂ car cela entraînera un décalage significatif des niveaux d'énergie et un décalage dans l'émission spontanée de la LED. De plus, il existe un recouvrement entre les fonctions d'onde des électrons et les fonctions d'onde de trous dans les deux puits, ce qui entraînera une augmentation de la recombinaison radiative (**Figure III.8**)

Dans le paragraphe suivant, une comparaison a été faite entre l'émission spontanée des deux structures de type I et de type II.

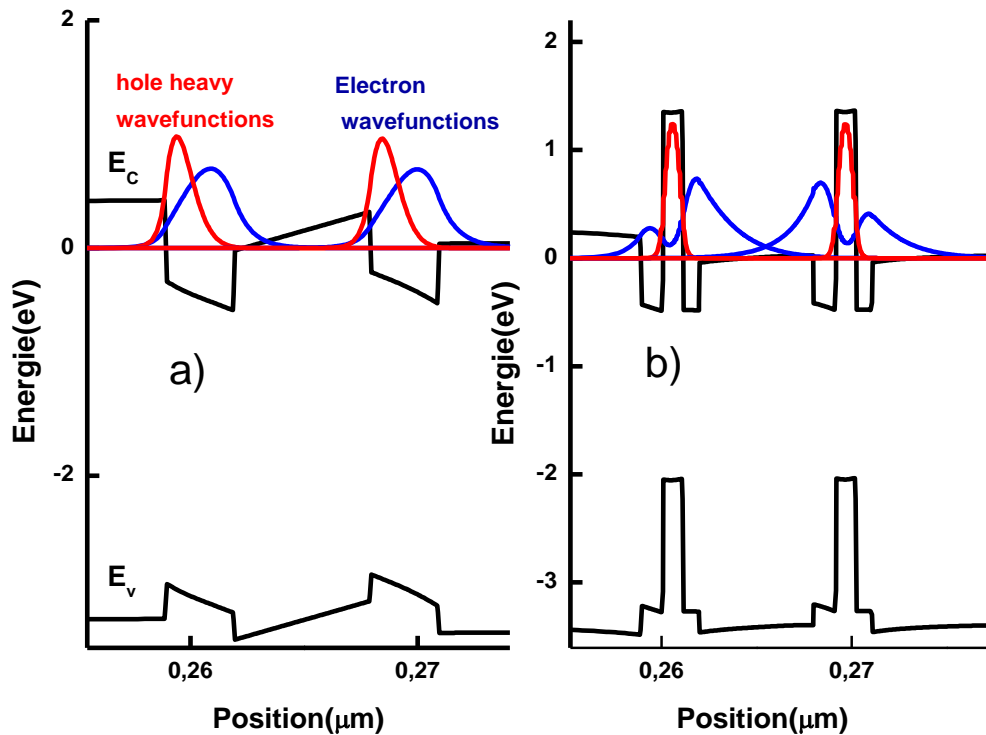


Figure III.8 Le recouvrement entre les fonctions d'onde des électrons et les fonctions d'onde de trous des deux structures de type I et de type II.

III.5.2. Comparaison de l'émission spontanée pour la structure LED conventionnelle de type I et la LED In_{0.2}Ga_{0.8}N/ZnGeN₂/In_{0.2}Ga_{0.8}N QWs de la LED type II.

La **Figure III.9** compare l'émission spontanée de la LED standard QW GaN/In_{0.2}Ga_{0.8}N/GaN de type I avec celle de la LED MQW In_{0.2}Ga_{0.8}N/ZnGeN₂/In_{0.2}Ga_{0.8}N de type II en fonction de différentes densités de courant 10, 20 et 40 A/cm². La **Figure III.9** montre une amélioration significative des pics d'émission spontanée des LED QW de type II par rapport à la structure LED QW conventionnelle de type I.

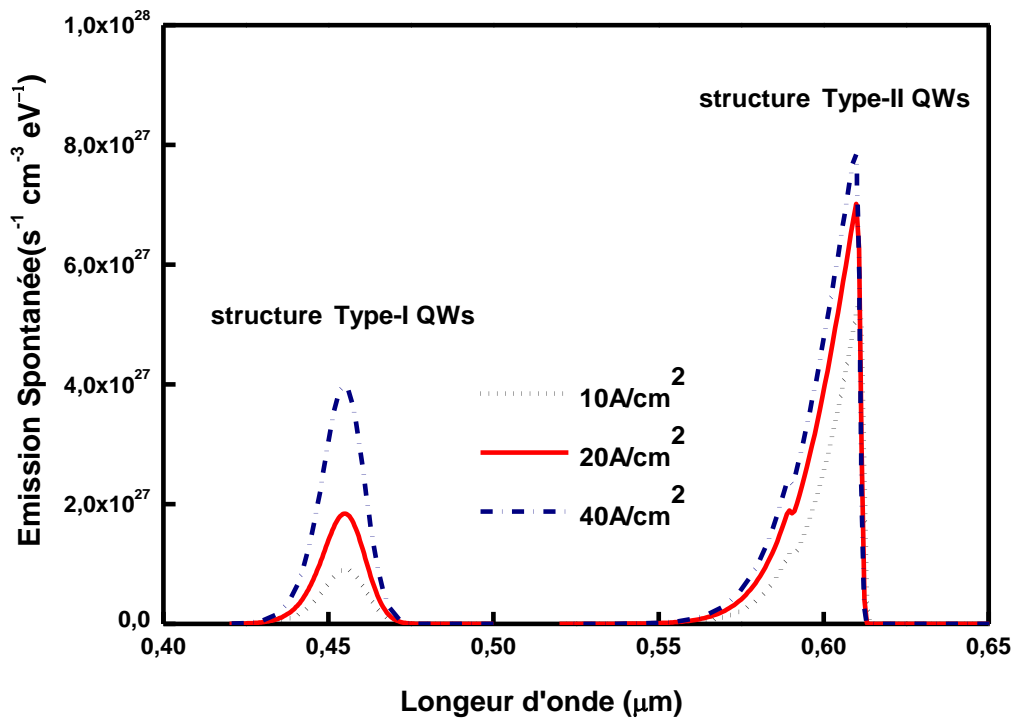


Figure III.9 : Spectres d'émission spontanée en fonction de la longueur d'onde pour les structures LED QW de type I et de type II pour différentes densités de courant d'injection.

Comme le montre la **Figure III.9**, l'introduction d'une couche de ZnGeN₂ dans la LED InGaN-QW étend la longueur d'onde du bleu $\lambda = 455 \text{ nm}$ au rouge $\lambda = 609 \text{ nm}$.

III.5.3. Effet de la densité de courant d'injection sur l'émission spontanée de la structure LED In_{0.2}Ga_{0.8}N/ZnGeN₂ QWs de type II.

Nous avons étudié l'effet de la densité de courant d'injection sur l'émission spontanée de la structure LED QWs In_{0.2}Ga_{0.8}N/ZnGeN₂/In_{0.2}Ga_{0.8}N de type II. La **Figure III.10** montre l'effet de la densité de courant d'injection sur les bandes de conduction et de valence. Il y a un changement négligeable dans les bandes de conduction et de valence aux densités de courant de 10, 20 et 40 A/cm², alors qu'à 60, 80 et 100 A/cm² on observe un changement significatif, ce qui conduit à impact direct sur les niveaux d'énergie, les longueurs d'onde et l'émission spontanée. Les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau **III.3** et la **Figure III.11**.

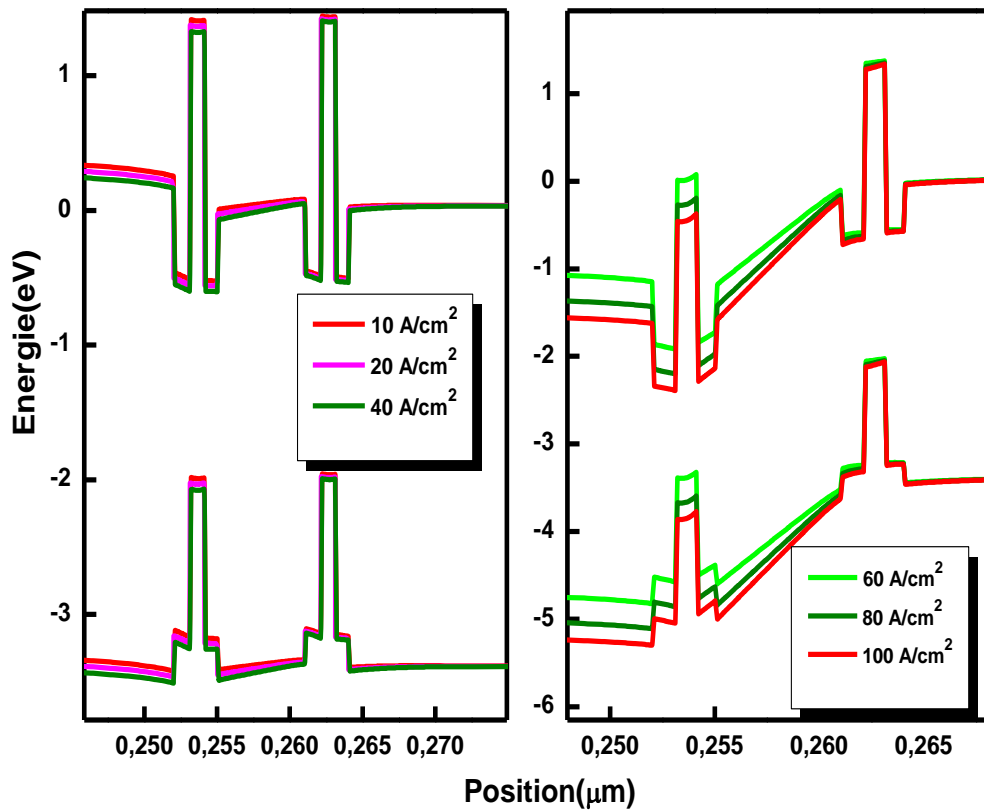


Figure III.10 : Profils d'énergie potentielle de la structure de LED QW In_{0.2}Ga_{0.8}N/ZnGeN₂/In_{0.2}Ga_{0.8}N de type II en fonction de la densité de courant d'injection.

Tableau III.3 Effet de la densité de courant d'injection sur les longueurs d'onde et l'émission spontanée de la structure LED QWs de type II In_{0.2}Ga_{0.8}N/ZnGeN₂/In_{0.2}Ga_{0.8}N.

Courant d'injection (A/cm ²)	Énergie (eV)	λ(nm)	L'émission spontanée (s ⁻¹ cm ⁻³ eV ⁻¹)
10	2.032	610	5.30 x10 ²⁷
20	2.032	610	7.10 x10 ²⁷
40	2.032	611	7.86 x10 ²⁷
60	1.962	632	2.02 x10 ²⁷
80	1.937	640	2.21 x10 ²⁷
100	1.919	646	2.53 x10 ²⁷

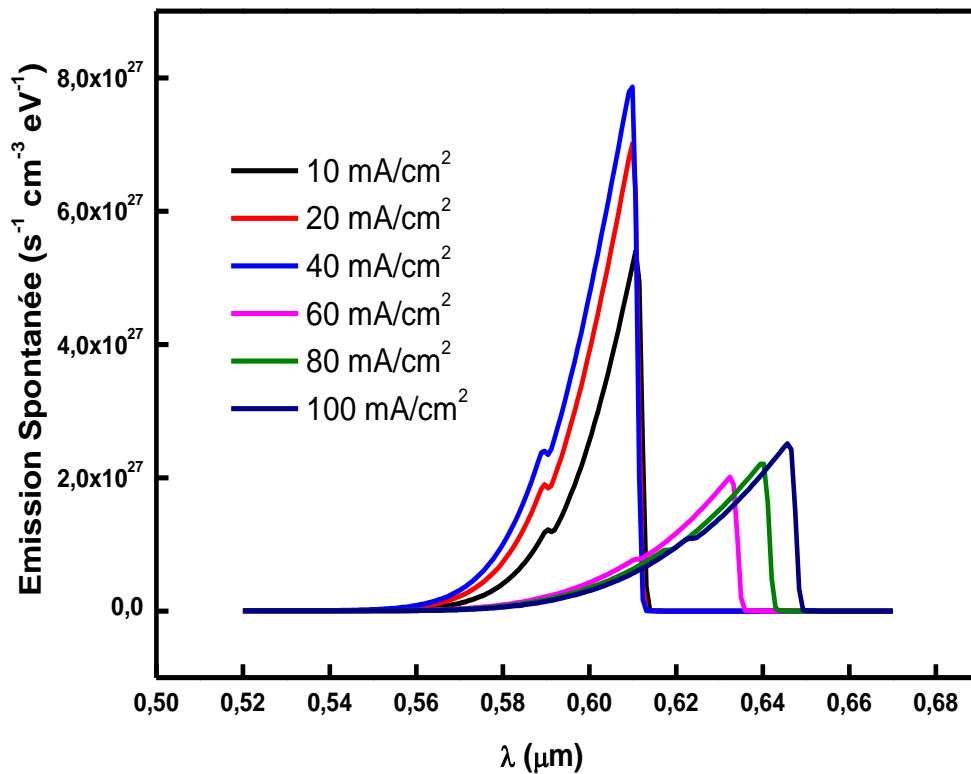


Figure III.11 : Spectres d'émission spontanée de la structure LED QWS $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{ZnGeN}_2/\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ de type II en fonction de la densité de courant d'injection.

La Figure III.12 illustre les pics d'émission spontanée en fonction de la densité de courant pour la structure QW $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ de type II, avec une variation de la fraction molaire d'indium de $x = 0,16$ à $0,20$. Une observation importante est que les pics d'émission spontanée sont beaucoup plus prononcés pour les fractions molaires d'indium plus faibles, en fonction de la densité de courant. Cependant, pour la structure LED QWs $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ de type II ($x = 0,2$), les pics d'émission spontanée sont plus petits par rapport aux structures QWs avec une fraction molaire d'indium égale à $0,16$ et $0,18$.

Pour la fraction molaire $x = 0,2$, la valeur maximale observée à 40 A cm^{-2} est de $7,86 \times 10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. Au-delà de cette valeur, on observe une diminution des pics d'émission spontanée, ce qui peut être attribué à des modifications dans la bande de la conduction et la bande de valence, entraînant ainsi des changements dans les niveaux d'énergie et l'émission spontanée.

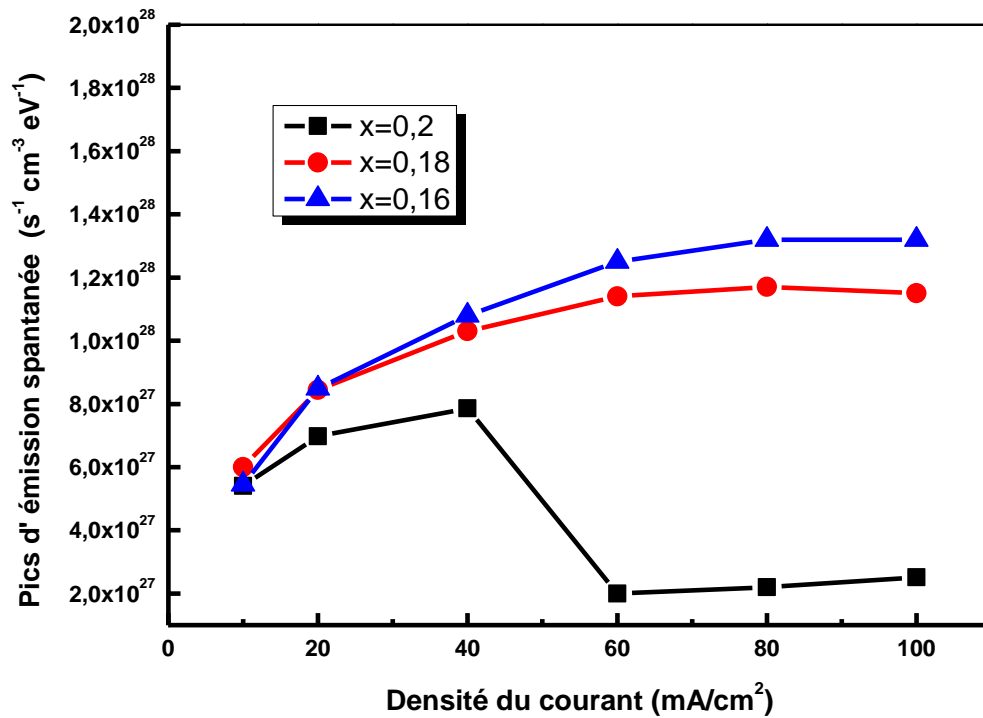


Figure III.12 Pics d'émission spontanée de la structure LED $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II en fonction de la densité de courant avec des fractions molaires d'Indium : $x=0,16$, $0,18$ et $0,20$.

La prochaine étape consiste à étudier les effets de la fraction molaire d'In et le nombre de puits quantiques, sur les propriétés optiques et électriques pour atteindre les performances des LEDs simulées.

III.5.4. Effet de la fraction molaire (x) d'indium sur les caractéristiques électriques et optiques de la structure LED $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ QWs de type II.

La densité de courant d'injection en fonction de la tension directe pour différentes fractions molaires d'In est simulée dans les deux puits quantiques, comme illustré sur la **Figure III.13**. Dans la structure de LED $\text{InGaN}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II, le courant anodique diminue lorsque la fraction In-molaire augmente dans les puits quantiques. La meilleure densité de courant est de $115,98 \text{ A/cm}^2$ pour $x=0,16$. Dans la **Figure III.14.a**, on observe un léger impact sur l'efficacité quantique externe (EQE) et la puissance de sortie de lumière à des courants d'injection plus faibles, semble que sous des densités de courant d'injection plus élevées, la diminution de l'efficacité augmente à mesure que la fraction molaire d'indium dans les deux puits augmente. Cela suggère qu'à des niveaux de courant plus élevés, les performances du dispositif sont plus sensibles à la variation de la fraction molaire d'indium. Comme le montre clairement la figure **Figure III.14.a**. Ainsi, à 40 A/cm^2 , les puissances de sortie lumineuses des structures sont respectivement égales à $15,46 \text{ mW}$, $15,16 \text{ mW}$ et $14,24 \text{ mW}$ illustrées sur la **Figure III.14.b**. Quant à l'émission spontanée, on peut le voir sur la **Figure III.15**, une augmentation de la fraction molaire dans les deux puits entraîne un élargissement des longueurs d'onde avec une diminution du pic d'émission spontanée.

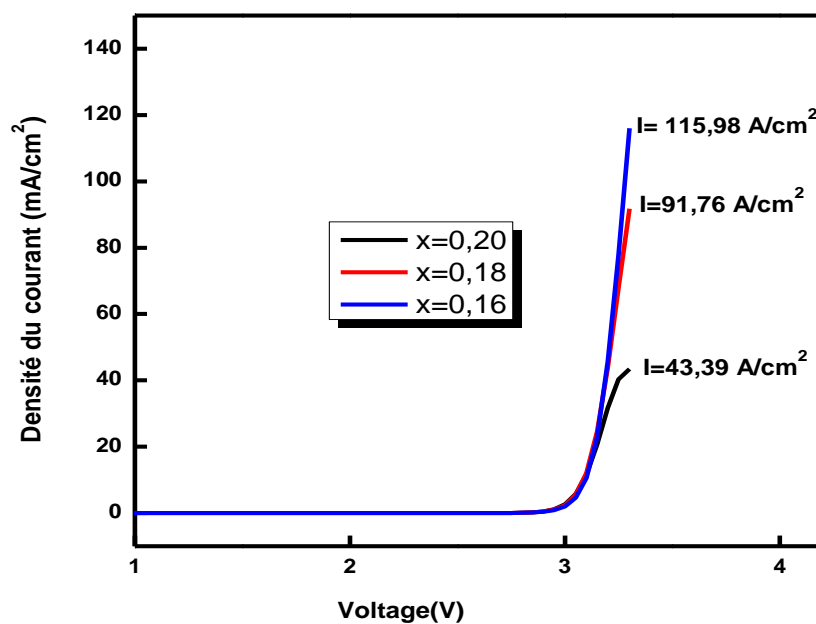


Figure III.13 : Densité de courant d'injection en fonction de la tension pour la structure de LED type II $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs en fonction de diverses fractions molaires x d'In.

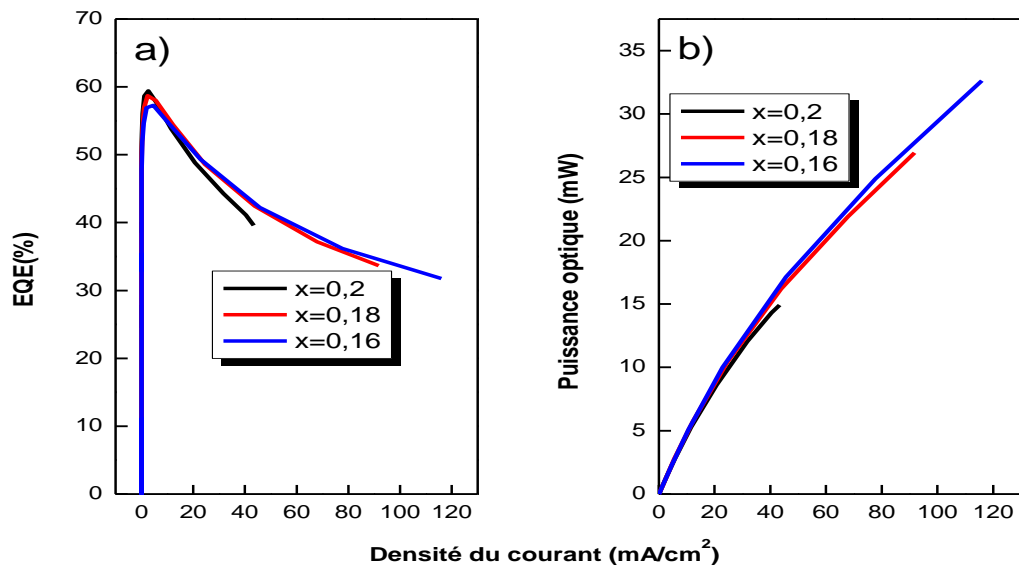


Figure III.14 : Efficacité quantique externe et puissance de sortie lumineuse de la structure LED $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II en fonction de diverses fractions molaires x d'In.

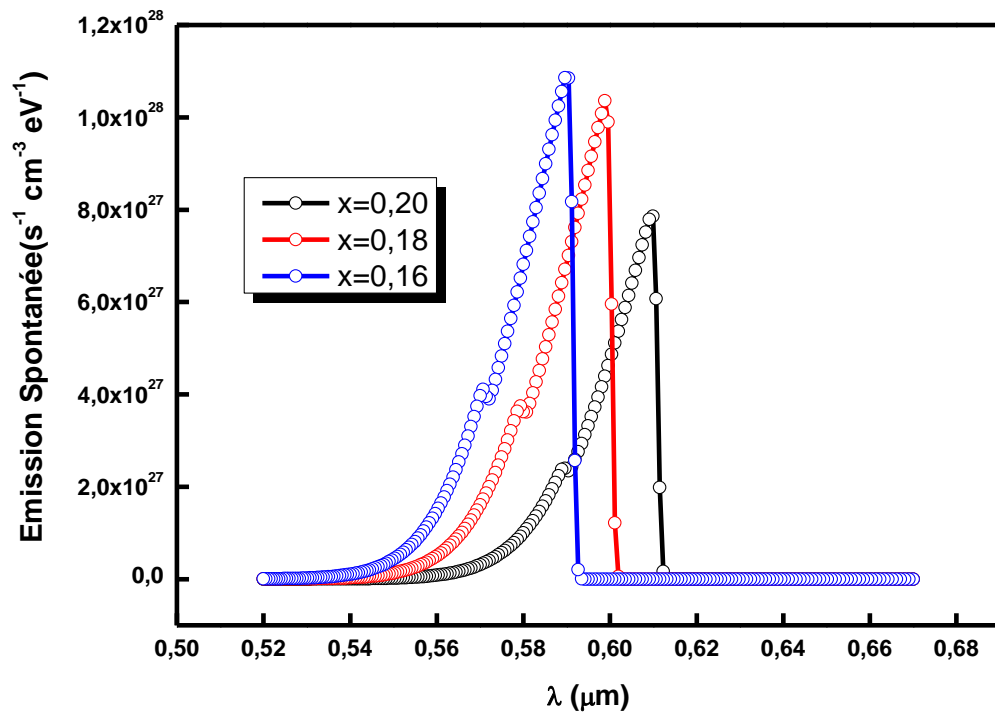


Figure III.15 : Spectres d'émission spontanée de la structure LED $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II en fonction de diverses fractions molaires x d'In.

III.5.5. Effet du nombre de puits quantiques sur les caractéristiques optiques et électriques de la structure de la LED $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II.

Les concentrations des électrons et des trous dans la région active de la LED type II 2-4-6 QWs $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ simulée et le diagramme des bandes d'énergie de la structure 6-QW de type II de la LED sont illustrés dans les **figures III.16. a, b et c**, respectivement. Sous une densité de courant d'injection de 40 A/cm^2 . Lorsque le nombre de puits quantiques (QW) augmente de 2 à 6, les résultats suggèrent que les électrons et les trous sont répartis plus uniformément et sont plus concentrés dans les puits quantiques. Cette concentration accrue est associée à des concentrations d'électrons différentes dans chaque puits, ce qui peut se traduire par l'observation de deux pics distincts de part et d'autre de la couche de ZnGeN_2 . De plus, la concentration des trous et leur distribution semblent également augmenter dans les régions de ZnGeN_2 avec l'augmentation du nombre de puits quantiques.

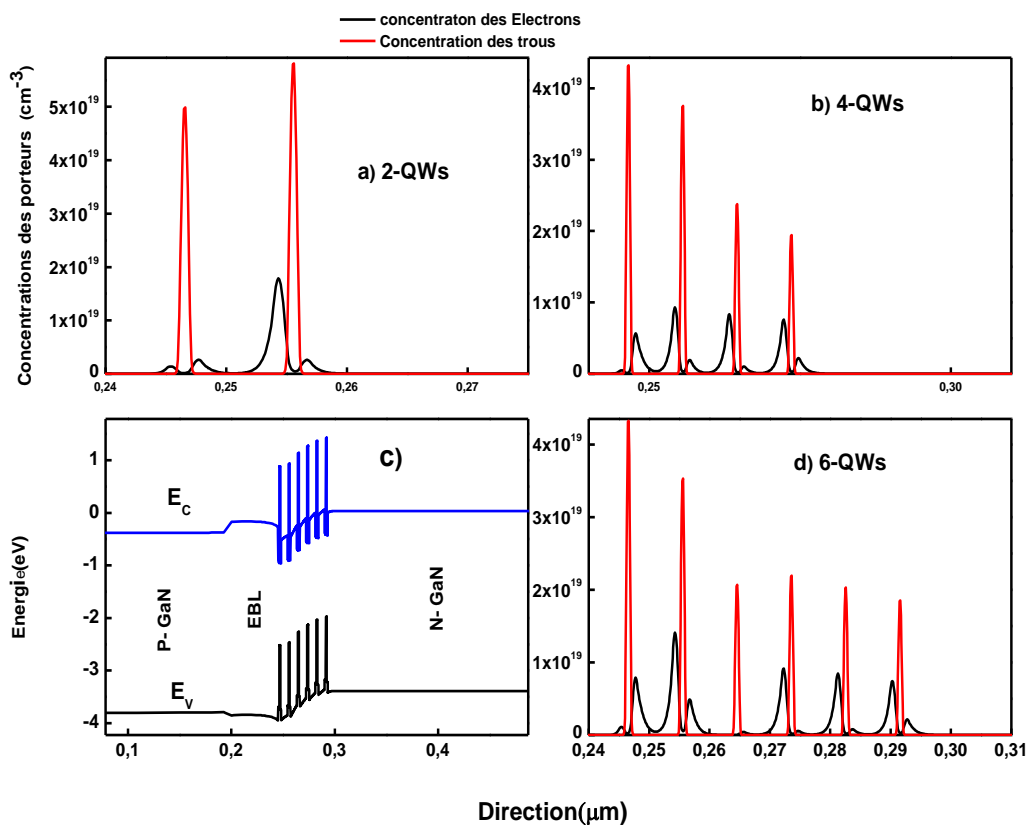


Figure III.16: Les concentrations d'électrons et des trous dans les régions actives de la structure LED $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QW de type II, (a) 2-QWs, (b) 4-QWs, (d) 6-QWs et (c) le diagramme des bandes d'énergie de la structure 6-QWs de type II sous densité de courant d'injection 40 A/cm^2 .

La **Figure III.17** montre les résultats simulés de la densité de courant d'injection en fonction de la tension directe pour la structure de LED QW $\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ de type II qui montrent une tendance intéressante. Ils indiquent que la tension directe nécessaire pour atteindre une densité de courant de 40 A/cm^2 diminue à mesure que le nombre de puits quantiques dans la structure de la LED diminue. Lorsque le nombre de puits quantiques diminue de six à quatre et deux, respectivement, la tension directe à 40 A/cm^2 diminue de $3,7 \text{ V}$ à $3,19 \text{ V}$.

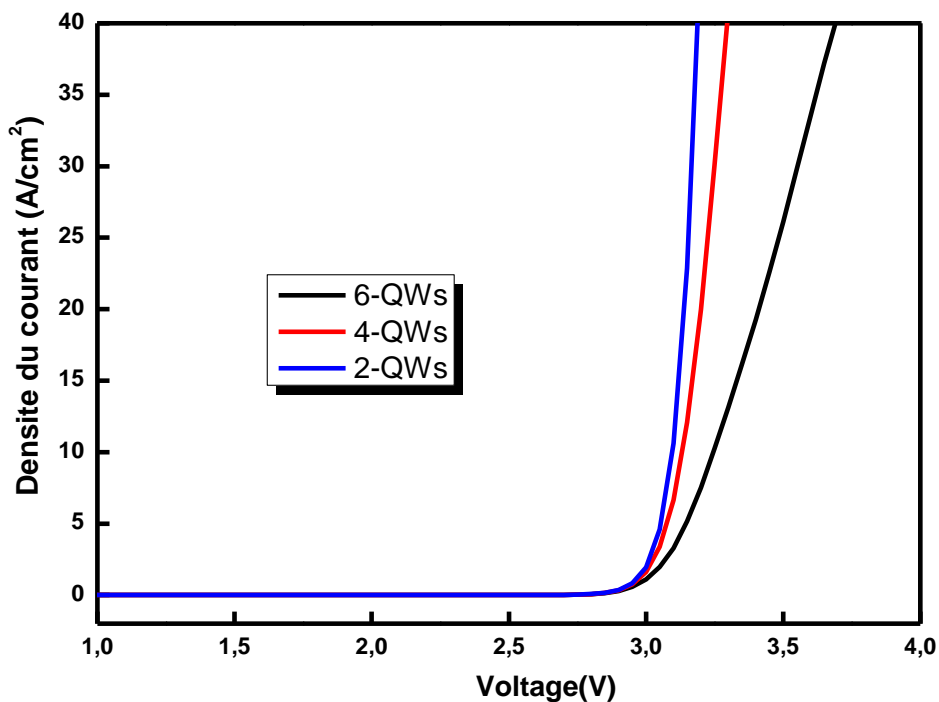


Figure III.17: Densité de courant d'injection en fonction de la tension directe de la structure LED QW $\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{0,84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ de type II en fonction du nombre des QWs.

Pour déterminer les effets du nombre des puits quantiques (QWs) sur la puissance optique et l'efficacité des LED, dans cette partie, tous les paramètres, y compris la durée de vie SRH (Shockley-Read-Hall), sont initialement maintenus constants. La **Figure III.17** présente l'efficacité quantique externe (EQE) simulée et la puissance de sortie lumineuse en fonction de la densité de courant croissante pour des LED avec différents nombres de puits quantiques. Les résultats indiquent qu'avec une augmentation du nombre des QWs, il y a une amélioration à la fois de l'EQE et de la puissance de sortie lumineuse. Plus spécifiquement, dans la **Figure III.17.b**, la puissance de sortie optique simulée des LED avec 2, 4 et 6 QWs est mesurée. À une

densité de courant de 40 A/cm², la puissance de sortie pour les LED avec 2, 4 et 6 QWs est enregistrée respectivement à 15,46, 16,86 et 17,30 mW. Cela montre une augmentation de 10,70 % de la puissance de sortie optique numérique lorsque le nombre de QW augmente de 2 à 6.

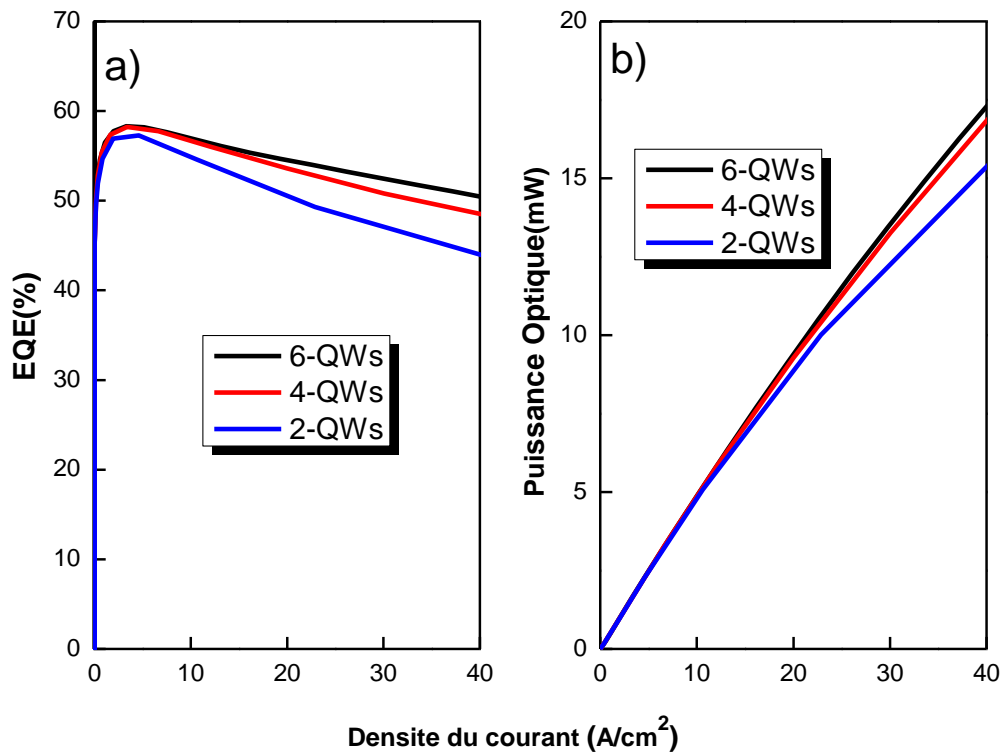


Figure III.18 : Efficacité quantique externe et puissance de sortie lumineuse de la structure LED QW In_{0.16}Ga_{0.84}N/ZnGeN₂ de type II en fonction du nombre de QWs.

Lorsque le nombre des QWs augmente, nous pouvons voir sur la Figure III.18 a. b que cette amélioration devient plus apparente à des niveaux de densité de courant plus élevés. Parallèlement, la perte d'efficacité, également appelée droop, diminue avec l'augmentation du nombre de QWs. Pour expliquer ce changement dans l'EQE, on a calculé les taux de recombinaison radiative (Shockley-Read-Hall et Auger) à une densité de courant de 40 A/cm² et nous les présenterons dans les Figures III.19 a, b et c. Ces figures montrent que tous les taux sont répartis de manière plus significative dans la structure de LED avec 2 puits quantiques. La concentration de ces taux est plus élevée dans le deuxième puits et légèrement plus faible dans le premier puits. Pour la structure à quatre puits quantiques, les taux de recombinaison radiative, de Shockley-Read-Hall et d'Auger se déplacent vers les deux premiers QWs et restent constants

pour les deux derniers puits quantiques. Cette redistribution des taux de recombinaison radiative peut contribuer à la réduction de la perte d'efficacité observée avec l'augmentation du nombre de puits quantiques

Il semble que dans la dernière structure, composée de 6 puits quantiques (6-QW), les taux de recombinaison radiative, de Shockley-Read-Hall (SRH) et d'Auger sont également répartis entre les six puits, comme illustré clairement dans les figures III 19a, b et c. Cette répartition uniforme des taux de recombinaison entre les différents puits quantiques est importante pour assurer une efficacité élevée et uniforme dans toute la structure de la LED.

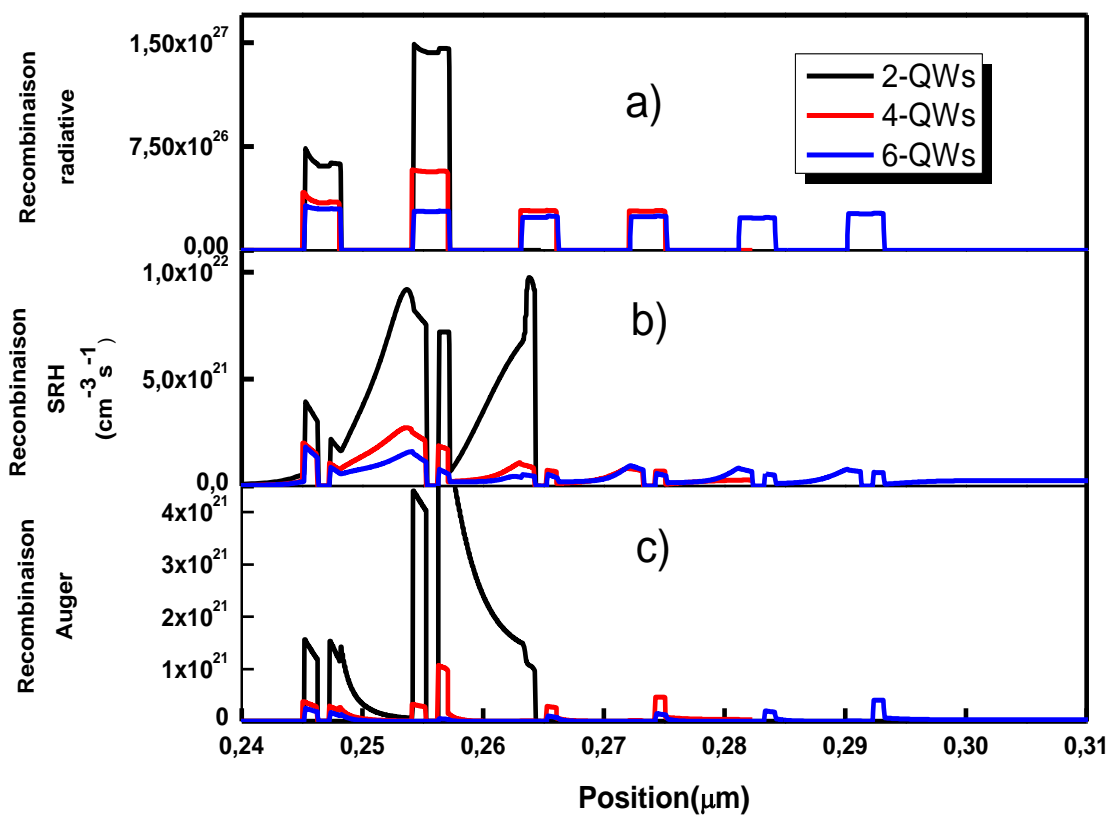


Figure III.19 : Les taux de (a) recombinaison radiative, (b) SRH et (c) Auger à un courant d'injection de 40 A/cm^2 dans la structure LED $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{N}/\text{ZnGeN}_2$ QWs de type II.

La structure 2-QWs de type II $\text{InGaN}/\text{ZnGeN}_2$ présente une perte d'efficacité significative par rapport aux structures 4-QWs de type II et 6-QWs de type II à des densités de courant injectées élevées. Cette diminution d'efficacité est attribuée à une valeur plus élevée de la recombinaison

Auger due au couplage électron-phonon. Ce phénomène résulte de l'excitation de la recombinaison Auger, comme démontré expérimentalement par J. Iveland et al. [65].

La **Figure III.20** et le **Tableau III.4** montrent l'effet de l'augmentation du nombre de puits dans la zone active sur la longueur d'onde et l'émission spontanée. En augmentant le nombre de puits, la longueur d'onde s'étend de $\lambda = 589$ nm à $\lambda = 598$ nm, ce changement s'accompagne d'une diminution du pic d'émission spontanée.

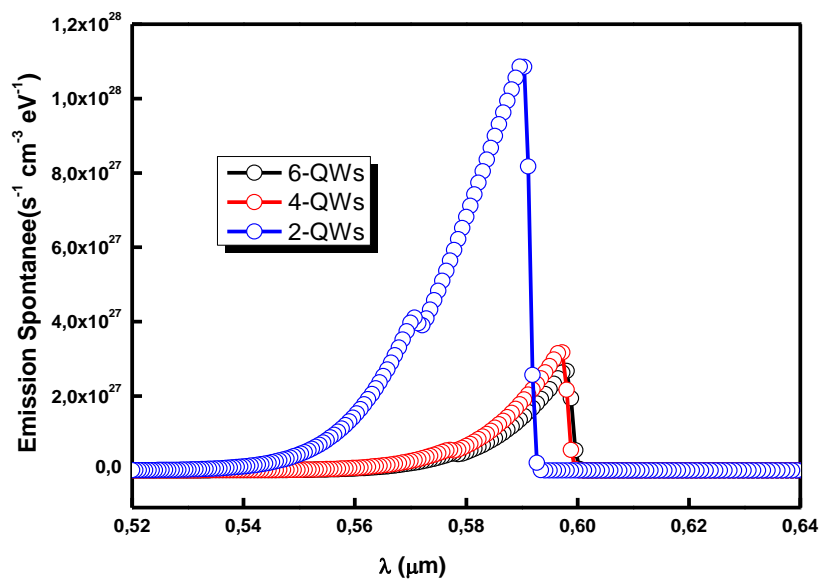


Figure III.20 : Émission spontanée pour la structure LED In_{0.16}Ga_{0.84}N /ZnGeN₂ QWs de type II en fonction du nombre des QWs.

Tableau III.4 : L'effet du nombre des puits quantique sur l'émission spontanée pour la structure LED In_{0.16}Ga_{0.84}N /ZnGeN₂ QWs de type II.

Nombre des puits	Énergie (eV)	λ(nm)	Émission spontanée (s ⁻¹ cm ⁻³ eV ⁻¹)
2-QWs	2.105	589	1.08 x10 ²⁸
4-QWs	2.080	596	3.21 x10 ²⁷
6-QWs	2.073	598	2.73 x10 ²⁷

III.6. Conclusion

Les propriétés électroniques et optiques de la structure de la LED InGaN/ZnGeN₂-QW de type II ont été étudiées à l'aide du simulateur Silvaco TCAD. L'insertion des couches de ZnGeN₂ dans les puits quantiques InGaN/GaN permet de confiner fortement la fonction d'onde de trou en raison du grand décalage de bande de valence, favorisant ainsi un chevauchement optimal de la fonction d'onde électron-trou dans la région active. Le décalage de la bande de conduction entre InGaN et ZnGeN₂ crée des pics très distincts des deux côtés de la couche de ZnGeN₂ qui affectent les niveaux d'énergie et le chevauchement des fonctions d'onde électron-trou. En conséquence, la longueur d'onde et l'intensité maximale de l'émission spontanée s'améliorent par rapport aux LEDs InGaN QW conventionnelles. Dans ce travail, nous avons discuté de l'effet de la fraction molaire d'In dans les puits de type II, où nous avons trouvé un léger effet sur les caractéristiques optiques et électriques avec une extension de la longueur d'onde. De plus, nous avons observé que l'utilisation d'une forte teneur en indium ($x = 0,2$) dans la structure LED InGaN/ZnGeN₂-QWs de type II pour une densité de courant d'injection supérieure à 40 mA cm^{-2} conduit à une modification significative des profils d'énergie potentielle, qui se reflète à la fois dans les longueurs d'onde et dans l'émission spontanée, car elle étend l'émission dans des régions avec des longueurs d'onde plus longues. Enfin, l'utilisation de MQWs de type II InGaN/ZnGeN₂-QW dans les dispositifs LED a été discutée. Par conséquent, nous proposons cette dernière comme moyen efficace pour augmenter la longueur d'onde d'émission des LEDs, en conservant une faible concentration d'indium dans les puits ($x=0,16$).

Les nitrures d'éléments III, et l'InGaN en particulier, présentent plusieurs défis significatifs. L'InGaN, en particulier, rencontre des obstacles majeurs qui limitent son utilisation dans les dispositifs à semi-conducteurs, tels que les LEDs et les diodes laser. Tout d'abord, la rareté et le coût élevé des matières premières comme l'indium et le gallium peuvent restreindre la disponibilité et augmenter les prix sur le marché. Cela peut poser des défis économiques pour l'industrie, surtout à grande échelle. De plus, les préoccupations environnementales liées à l'indium ajoutent une couche de complexité. En tant que métal lourd potentiellement toxique, son utilisation soulève des questions sur la gestion des déchets et les impacts environnementaux tout au long du cycle de vie des dispositifs. En ce qui concerne les performances des LEDs à base d'InGaN, le phénomène du "green gap" constitue un défi majeur. Cette chute d'efficacité avec l'augmentation de la longueur d'onde d'émission est souvent attribuée à la difficulté d'incorporer efficacement l'indium dans la structure cristalline du GaN, ainsi qu'aux contraintes de compression entre les couches d'InGaN. Cette limitation technologique peut limiter les applications des LEDs dans certaines gammes de longueurs d'onde, ce qui nécessite des solutions alternatives ou des améliorations dans la conception des dispositifs.

Dans l'ensemble, bien que les nitrures d'éléments III offrent des avantages considérables en termes de performances optoélectroniques, leur utilisation est encore entravée par ces défis importants, nécessitant des efforts continus de recherche et de développement pour surmonter ces obstacles et exploiter pleinement leur potentiel. Effectivement, les matériaux Zn-IV-N₂ offrent un potentiel intéressant comme alternatives aux matériaux du groupe III-V, tels que les nitrures d'éléments III, comme l'InGaN. Les semiconducteurs Zn-IV-N₂, où IV peut être du silicium (Si), du germanium (Ge) ou de l'étain (Sn), présentent plusieurs avantages significatifs. Tout d'abord, ces matériaux sont composés d'éléments abondants, non toxiques et peu coûteux, en particulier le zinc et l'étain. Cette abondance relative offre une stabilité d'approvisionnement sur le marché et réduit les préoccupations liées à la rareté des matières premières, contrairement à l'indium et aux galliums utilisés dans les nitrures d'éléments III.

Pour les performances optiques des LEDs, ce type de structure de couche quantique de type II offre plusieurs avantages par rapport aux structures conventionnelles à base de nitrures d'éléments III, telles que les LED InGaN/GaN de type I. Tout d'abord, en exploitant le décalage de bande de valence important entre l'InGaN et le ZnGeN₂, les couches de ZnGeN₂ permettent un confinement efficace des trous, ce qui améliore la séparation électron-trou et réduit les pertes

de recombinaison non radiatives. Cela peut conduire à une augmentation de l'efficacité quantique interne des LEDs, ce qui se traduit par une émission de lumière plus efficace.

De plus, la présence de pics distincts dans le profil de la bande de conduction entre l'InGaN et le ZnGeN₂ peut favoriser une meilleure injection de porteurs dans la région active de la LED, améliorant ainsi l'efficacité globale du dispositif.

En outre, les propriétés de confinement des trous dans les couches de ZnGeN₂ peuvent réduire les effets de la polarisation de spin et les effets de quantum-confined Stark, qui sont des limitations courantes dans les LEDs InGaN/GaN conventionnelles.

En combinant ces avantages, les LEDs à structure de couche quantique de type II InGaN/ZnGeN₂ présentent un fort potentiel pour améliorer les performances des LEDs à semi-conducteurs, en particulier dans le domaine des émissions de lumière bleue et verte où les défis technologiques sont les plus importants. Cependant, malgré les avantages potentiels de cette approche, des défis de fabrication et de conception doivent encore être surmontés pour réaliser des dispositifs commercialement viables.

Références

- [1] Velpula RT, Jain B, Bui HQT, Shakiba FM, Jude J, Tumuna M, et al. Improving carrier transport in AlGa_N deep-ultraviolet light-emitting diodes using a strip-in-a-barrier structure. *Appl Opt.* 2020;59(17):5276-81.
- [2] Jain B, Velpula RT, Bui HQT, Nguyen HD, Lenka TR, Nguyen TK, et al. High performance electron blocking layer-free InGa_N/Ga_N nanowire white-light-emitting diodes. *Opt Express.* 2020;28(1):665-75.
- [3] Chen Y, Haller C, Liu W, Karpov SY, Carlin JF, Grandjean N. Ga_N buffer growth temperature and efficiency of InGa_N/Ga_N quantum wells: The critical role of nitrogen vacancies at the Ga_N surface. *Appl Phys Lett.* 2021;118(11).
- [4] Araki T, Saito Y, Yamaguchi T, Kurouchi M, Nanishi Y, Naoi H. Radio frequency-molecular beam epitaxial growth of In_N epitaxial films on (0001) sapphire and their properties. *J Vac Sci Technol B.* 2004;22(4):2139-43.
- [5] Gruart M. Elaboration et propriétés de nanofils à base d'InGa_N pour la réalisation de micro et nanoLEDs [Doctoral dissertation]. Université Grenoble Alpes; 2020.
- [6] Brunner D, Angerer H, Bustarret E, Freudenberg F, Höpler R, Dimitrov R, et al. Optical constants of epitaxial AlGa_N films and their temperature dependence. *J Appl Phys.* 1997;82(10):5090-6.
- [7] Zhou Q, Xu M, Wang H. Internal quantum efficiency improvement of InGa_N/Ga_N multiple quantum well green light-emitting diodes. *Opto-Electron Rev.* 2016;24(1):1-9.
- [8] Han L, Kash K, Zhao H. Designs of blue and green light-emitting diodes based on type-II InGa_N-ZnGe_{N2} quantum wells. *J Appl Phys.* 2016;120(10).
- [9] Hyot B, Rollès M, Miska P. Design of Efficient Type-II ZnGe_{N2}/In_{0.16}Ga_{0.84}N Quantum Well-Based Red LEDs. *Phys Status Solidi RRL.* 2019;13(8):1900170.
- [10] Karim MR, Noesges BA, Jayatunga BHD, Zhu M, Hwang J, Lambrecht WR, et al. Experimental determination of the valence band offsets of ZnGe_{N2} and (ZnGe)_{0.94}Ga_{0.12}N₂ with Ga_N. *J Phys D Appl Phys.* 2021;54(24):245102.
- [11] Tellekamp MB, Miller MK, Rice AD, Tamboli AC. Heteroepitaxial ZnGe_{N2} on AlN: Growth, Structure, and Optical Properties. *Cryst Growth Des.* 2016;22(2):1270-5.
- [12] Servagent N. Capteurs à semi-conducteurs et applications. *Physique des semiconducteurs: Fondamentaux.* Cours de l'école des Mines de Nantes. 2007.
- [13] Zisis G, de Logivière X. Diodes électroluminescentes LED pour l'éclairage-Panorama et tendances technologiques. 2011.
- [14] Schubert EF. *Light-emitting diodes.* 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press; 2006.

Références

- [15] Larson WL, Maruska HP, Stevenson DA. Synthesis and Properties of ZnGeN₂. *J Electrochem Soc.* 1974;121(12):1673-4.
- [16] Momma K, Izumi F. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystallogr.* 2011;44(6):1272-6. doi:10.1107/S0021889811038970.
- [17] Feldberg N, Aldous JD, Linhart WM, Phillips LJ, Durose K, Stampe PA, et al. Growth, disorder, and physical properties of ZnSnN₂. *Appl Phys Lett.* 2013;103(4):042109. doi:10.1063/1.4816438.
- [18] Lambrecht WRL, Punya A. Heterovalent ternary II-IV-N₂ compounds: perspectives for a new class of wide-band-gap nitrides. In: Gil B, editor. *III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices.* 2013. p. 519-85.
- [19] Alnjiman F. ZnSnN₂ thin films for photovoltaic applications [dissertation]. Université de Lorraine; 2018.
- [20] Alnjiman F, Dilberto S, Ghanbaja J, Haye E, Kassavetis S, Patsalas P, et al. Chemical environment and functional properties of highly crystalline ZnSnN₂ thin films deposited by reactive sputtering at room temperature. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2018;182:30-6. doi:10.1016/j.solmat.2018.02.037.
- [21] Punya A, Paudel TR, Lambrecht WRL. Electronic and lattice dynamical properties of II-IV-N₂ semiconductors. *Phys Status Solidi C.* 2011;8(7-8):2492-9. doi:10.1002/pssc.201001147.
- [22] El-Masry NA, Piner EL, Liu SX, Bedair SM. Phase separation in InGaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett.* 1998;72(1):40-2. doi:10.1063/1.120639.
- [23] Duboz J-Y. Matériaux semi-conducteurs à grand gap III-V à base de GaN. *Techniques de l'ingénieur.* 1999.
- [24] Even A, Laval G, Ledoux O, Ferret P, Sotta D, Guiot E, et al. Enhanced In incorporation in full InGaN heterostructure grown on relaxed InGaN pseudo-substrate. *Appl Phys Lett.* 2017;110(26):262103. doi:10.1063/1.4989998.
- [25] Narang P, Chen S, Coronel NC, Gul S, Yano J, Wang L-W, et al. Bandgap Tunability in Zn(Sn,Ge)N₂ Semiconductor Alloys. *Adv Mater.* 2014;26(8):1235-41. doi:10.1002/adma.201304473.
- [26] Nobelprize.org. The Nobel Prize in Physics 2000. [cité le 31 mai 2024]. Disponible sur: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2000/
- [27] Wu J, Walukiewicz W, Yu KM, Ager JW, Haller EE, Lu H, et al. Small band gap bowing in In_{1-x}Ga_xN alloys. *Appl Phys Lett.* 2002;80(25):4741-3. doi:10.1063/1.1489481.
- [28] Ho I-H, Stringfellow GB. Solid phase immiscibility in GaInN. *Appl Phys Lett.* 1996;69(18):2701-3. doi:10.1063/1.117683.

Références

- [29] Detchprohm T, Zhu M, Li Y, Zhao L, You S, Wetzel C, et al. Wavelength-stable cyan and green light emitting diodes on nonpolar m-plane GaN bulk substrates. *Appl Phys Lett*. 2010;96(5):051101. doi:10.1063/1.3299257.
- [30] Takeguchi M, McCartney MR, Smith DJ. Mapping In concentration, strain, and internal electric field in InGaN/GaN quantum well structure. *Appl Phys Lett*. 2004;84(12):2103-5. doi:10.1063/1.1689400.
- [31] Schwarz UT, Kneissl M. Nitride emitters go nonpolar. *Phys Status Solidi RRL*. 2007;1(3). doi:10.1002/pssr.200750018.
- [32] Takeuchi T, Sota S, Katsuragawa M, Komori M, Takeuchi H, Amano H, et al. Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in GaInN Strained Quantum Wells. *Jpn J Appl Phys*. 1997;36(Part 2, No. 4A). doi:10.1143/jjap.36.1382.
- [33] Wernicke T, Ploch S, Hoffmann V, Knauer A, Weyers M, Kneissl M. Surface morphology of homoepitaxial GaN grown on non- and semipolar GaN substrates. *Phys Status Solidi B*. 2011;248(3):574-7. doi:10.1002/pssb.201046346.
- [34] Yamane K. Scaling Semi-Polar Substrates. [cité le 31 mai 2024]. Disponible sur: <https://www.compoundsemiconductor.net/article/91897-scaling-semi-polar-substrates.html>
- [35] Hartmann J, Waag A, Avramescu A, Strassburg M. Leuchtende Türme - Dreidimensionale LEDs sorgen für hocheffiziente Beleuchtung. *Physik Journal*. 2016;15(11).
- [36] Van de Walle CG. Optoelectronic devices based on ZnGeN₂ integrated with group III-V nitrides. United States Patent N_6121639. 2000.
- [37] Punya A, Lambrecht WRL. Band offsets between ZnGeN₂, GaN, ZnO, and ZnSnN₂ and their potential impact for solar cells. *Phys Rev B*. 2013;88:075302. doi:10.1103/PhysRevB.88.075302.
- [38] Jaroenjittichai AP, Lyu S, Lambrecht WRL. Erratum: Band offsets between ZnGeN₂, GaN, ZnO, and ZnSnN₂ and their potential impact for solar cells [*Phys Rev B* 88, 075302 (2013)]. *Phys Rev B*. 2017;96:079907. doi:10.1103/PhysRevB.96.079907.
- [39] Limpijumnong S, Rashkeev SN, Lambrecht WRL. Electronic Structure and Optical Properties of ZnGeN₂. *MRS Internet J Nitride Semicond Res*. 1999;4S1.11.
- [40] Lambrecht WRL, Alldredge E, Kim K. Structure and phonons of ZnGeN₂. *Phys Rev B*. 2005;72:155202. doi:10.1103/PhysRevB.72.155202.
- [41] Paudel TR, Lambrecht WRL. First-principles study of phonons and related ground-state properties and spectra in Zn-IV-N₂ compounds. *Phys Rev B*. 2008;78:115204. doi:10.1103/PhysRevB.78.115204
- [42] Paudel TR, Lambrecht WRL. Erratum: First-principles study of phonons and related ground-state properties and spectra in Zn-IV-N₂ compounds [*Phys Rev B* 78, 115204 (2008)]. *Phys Rev B*. 2013;87:039901. doi:10.1103/PhysRevB.87.039901.

Références

- [43] Paudel TR, Lambrecht WRL. First-principles calculations of elasticity, polarization-related properties, and nonlinear optical coefficients in Zn-IV-N₂ compounds. *Phys Rev B*. 2009;79:245205. doi:10.1103/PhysRevB.79.245205.
- [44] Punya A, Lambrecht WRL, Van Schilfgaarde M. Quasiparticle band structure of Zn-IV-N₂ compounds. *Phys Rev B*. 2011;84:165204. doi:10.1103/PhysRevB.84.165204.
- [45] Punya A. Quasiparticle self-consistent GW band structures of III-N, II-IV-N₂ semiconductors and band offsets [dissertation]. Case Western Reserve University; 2013.
- [46] Hagemann M, Bhandari C, Lambrecht WRL. Vibrational modes in the Pmc21 structure of ZnGeN₂. *Solid State Commun*. 2016;233:46-9. doi:10.1016/j.ssc.2016.02.013.
- [47] Skachkov D, Jaroenjittichai AP, Huang L-Y, Lambrecht WRL. Native point defects and doping in ZnGeN₂. *Phys Rev B*. 2016;93:155202. doi:10.1103/PhysRevB.93.155202.
- [48] Shaposhnikov VL, Krivosheeva AV, Arnaud d'Avitaya F, Lazzari J-L, Borisenko VE. Structural, electronic and optical properties of II-IV-N₂ compounds (II = Be, Zn; IV = Si, Ge). *Phys Status Solidi B*. 2008;245(1):142-8. doi:10.1002/pspb.200743400.
- [49] Rufinus J. Magnetic properties of M-doped (M=Mn, Cr, or V) ZnSiN₂. *J Appl Phys*. 2009;105(7):07C509. doi:10.1063/1.3553938.
- [50] Rufinus J. Ab-initio calculation of magnetic properties of Gd-doped ZnGeN₂. *J Appl Phys*. 2011;109(7):07C315. doi:10.1063/1.3553938.
- [51] Yildirim H. Donor binding energies in a GaN/ZnGeN₂ quantum well. *Superlattices Microstruct*. 2017. doi:10.1016/j.spmi.2017.07.008.
- [52] Adamski NL, Zhu Z, Wickramaratne D, Van de Walle CG. Hybrid functional study of native point defects and impurities in ZnGeN₂. *J Appl Phys*. 2017;122(19):195701. doi:10.1063/1.4999790.
- [53] Streubel KP, Jeon H, Tu L-W, Strassburg M, editors. High-efficiency green light-emitting diodes based on InGaN-ZnGeN₂ type-II quantum wells. *Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XVII*. SPIE; 2014. doi:10.1117/12.2038756.
- [54] Han L, Kash K, Zhao H. Designs of blue and green light-emitting diodes based on type-II InGaN-ZnGeN₂ quantum wells. *J Appl Phys*. 2016;120(10):103102. doi:10.1063/1.4962280.
- [55] Mechai F. Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition MX₂ (M = W, Mo; X = S, Se) [mémoire de magister]. Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou; 2016.
- [56] Catalano C. Couplage entre les lasers solides émettant dans le bleu et les luminophores jaunes pour l'obtention de la lumière blanche pour l'éclairage [thèse de doctorat]. GEET; 2020.
- [57] Barroso A. Optimisation des systèmes d'éclairage des bâtiments de l'université Paul Sabatier basé sur un réseau novateur de type bus continu/basse tension [thèse de doctorat]. UT3 Paul Sabatier; 2017.

Références

- [58] Mathieu H. Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques. Paris: Dunod; 2009.
- [59] Samah M. Etude et simulation des caractéristiques électriques de diode électroluminescente (LED) [mémoire de master]. Université Mohammed Khider Biskra; 2016.
- [60] Pousset N. Caractérisation du rendu des couleurs des nouvelles sources: les diodes électroluminescentes [thèse de doctorat]. Paris; 2009.
- [61] Bouaraba F. Etude d'une LED à base d'InGaN pour l'émission de la lumière blanche [mémoire de magister]. Université Mouloud Mammeri; 2012.
- [62] Baillet R. Méthodologie d'analyse de défaillance pour l'évaluation de la fiabilité de diodes électroluminescentes GaN [thèse de doctorat]. Université de Bordeaux; 2011.
- [63] Couleur blanche des LED [Internet]. Disponible sur: http://www.ledfr.net/couleur_blanche_led.htm
- [64] Massol L. LED blanches: les différentes technologies [archive]. Led Engineering Development [PDF]. 14 novembre 2015.
- [65] Iveland J, Martinelli L, Peretti J, Speck JS, Weisbuch C. Direct measurement of Auger electrons emitted from a semiconductor light-emitting diode under electrical injection: Identification of the dominant mechanism for efficiency droop. Phys Rev Lett. 2013;110(17):177406. doi:10.1103/PhysRevLett.110.177406.
- [66] Wu YR, Huang CY, Zhao Y, Speck J. Nitride Semiconductor Light-Emitting Diodes. In: Materials, Technologies, and Applications. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials; 2018. p. 273-95.
- [67] Luttinger JM, Kohn W. Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields. Phys Rev. 1955;97(4):869-83.
- [68] Luttinger J. Quantum Theory of Cyclotron Resonance in Semiconductors: General Theory. Phys Rev. 1956;102(4):1030-41.
- [69] Kane EO. Band structure of indium antimonide. J Phys Chem Solids. 1957;1(4):249-61.
- [70] Silvaco International. ATLAS User's Manual: Device Simulation Software. Santa Clara: Silvaco International; 2015.



Département des Sciences de la matière

قسم علوم المادة

Filière: Physique

شعبة: الفيزياء

تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)



أنا الممضي أسفله،

السيدة: بن دياب هيام

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء تخصص: فيزياء الجسيمات عالية الطاقة

الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 206866478... الصادرة بتاريخ: 2021/07/25

المسجل بكلية: العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة. قسم: علوم المادة

والمكلف بإنجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الفيزياء

عنوانها: Analyse numérique de l'effet de la couche ZnGa₂N₂ sur les diodes électroluminescentes LED à base de InGa_{0.5}N/GaN

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2021/12/27

إمضاء المعني بالأمر